

共振增强拉曼光谱技术在单壁碳纳米管表征中的应用

张莹莹^a 张锦^{*,b}

^a清华大学 微纳米力学与多学科交叉创新研究中心 北京 100084)

^b北京大学纳米化学研究中心 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 共振增强拉曼光谱技术是表征和研究单壁碳纳米管(SWNTs)的有力工具,它既能用于 SWNTs 的几何结构表征,又能反映 SWNTs 的电子态密度信息.特别指出的是,由于共振拉曼效应,它能够灵敏地检测单根 SWNT 的局域信息.本文首先概述了 SWNTs 拉曼光谱的 RBM 峰、G 峰、D 峰和 G' 峰的特征和应用,然后综述了共振增强拉曼光谱在 SWNTs 的结构表征、形变测量、缺陷测量和温度测量中的应用和进展,最后讨论了共振拉曼光谱在 SWNTs 表征方面所面临的机会和挑战.

关键词 单壁碳纳米管;共振增强拉曼光谱;形变;缺陷;温度效应

Application of Resonance Raman Spectroscopy in the Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes

Zhang, Yingying^a Zhang, Jin^{*,b}

^a Center for Nano and Micro Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084)

^b Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Resonance enhanced Raman spectroscopy is a simple, quick, non-destructive and powerful tool for the characterization of single-walled carbon nanotubes (SWNTs). Raman spectroscopy can be used to obtain information about both the geometry structure and the electronic density of states of SWNTs, including isolated individual SWNTs. In this review, the characteristics of the main Raman active modes of SWNTs, including radial breath mode (RBM), G-band, D-band and G'-band were stated, and the application of Raman spectroscopy in the characterization of the diameter and chirality of SWNTs, strained SWNTs, defects and doping in SWNTs, and the temperature-dependence of the structures of SWNTs were summarized. The diameter of SWNTs can be calculated from the frequency of RBM (ω_{RBM}), according to an equation which is slightly varied with the type of SWNT samples. Furthermore, by combining the Raman resonance condition, ω_{RBM} and Kataura plot, both information of electronic conducting properties, electron transition energy, and (n, m) of SWNTs could be obtained. With application of uniaxial strain, the D-band, G-band and G'-band of SWNTs shift due to the change of C—C distance, according to which the strain applied on SWNTs can be measured. At the same time, the Raman resonance intensity varies, which is attributed to the influence of uniaxial strain on the electronic structure of SWNTs. Raman spectroscopy can also be used to characterize radial deformation of SWNTs. It is found that the variation of frequency and intensity of RBM with the application of radial deformation shows dependence on the diameter and chirality of SWNTs. Theoretically, G-band will change under bending deformation, while experimental verification is still in needs due to difficulties of bend deformation of SWNTs in experiments. Besides, Raman spectra of SWNTs can be used to monitor the temperature of SWNTs due to the sensensitivity of Raman spectra to photon properties. The Raman spectra of SWNTs upshift with the increase of temperature and the Raman resonance intensity varies with the change of temperature. Interestingly, the temperature coefficient of ω_{RBM} was found to be diameter- and chirality-dependent, while that of ω_{G} did not show such effects. The intensity of Raman D-band of SWNTs varies with the concentration of defects in SWNTs, according to which the defects in SWNTs can be conveniently characterized. Besides, for doped SWNTs, shift of frequency and variations of intensity of both G-band and G'-band were observed, indicating the change of atomic structure and electron density of state of SWNTs. Due to the high resolution of micro-Raman spectroscopy, it is also a convenient tool to study of inter-molecular junctions in individual SWNTs. In the end of this review, the challenges and opportunities for the further application of Raman spectroscopy in the characterization of SWNTs were discussed.

Keywords single-walled carbon nanotube; resonance enhanced Raman spectroscopy; strain; defects; temperature-dependence

* E-mail: jinzhang@pku.edu.cn

Received July 29, 2012; published October 25, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51121091, 50972001, 21203107) and the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China (No. 2011CB932601).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51121091, 50972001, 21203107)和科技部(No. 2011CB932601)资助.

管在“呼吸”一样. RBM 通常位于 $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 区域, 它的出现可以作为样品中存在单壁、双壁或三壁碳纳米管的标志, 当碳纳米管的壁数大于 3 时通常其拉曼光谱中不会出现 RBM 峰.

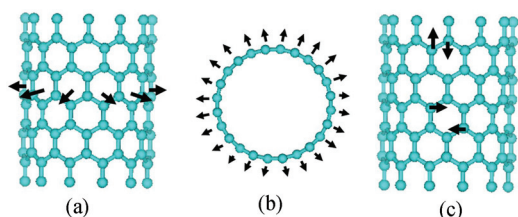


图 3 (a, b) SWNTs 环呼吸振动模的原子运动方向示意图. (c) SWNTs G 模的原子运动方向示意图

Figure 3 The direction of C-atom displacements of RBM (a, b) and G-mode (c)

RBM 能够提供 SWNTs 的重要信息, 主要包括以下几个方面: (1)利用 RBM 的频率(ω_{RBM})可以计算 SWNT 的直径(d_t); (2)通过观测 RBM 的强度随 E_{laser} 的变化或者根据 RBM 的 Stokes 和 anti-Stokes 峰高的比值来研究 SWNTs 的 E_{ii} ^[3,5]; (3)结合共振效应和 RBM 频率与直径的相关性, 可以归属 SWNTs 的 (n,m) 指数^[5]. 这些具体的应用将在本文第三部分详述.

2.3 SWNTs 的伸缩振动模(G-band)

在石墨的拉曼光谱中, G-band 起源于石墨晶胞内两个不等价的 C 原子之间的光学声子模, 与碳原子的面内切向振动有关, 它表现为一个中心在 1582 cm^{-1} 的单一的 Lorentzian 峰; 但是在 SWNTs 中, 由于径向圆周方向周期性边界条件的限制和石墨层卷曲所导致的对称性降低, G-band 发生分裂, 表现为几个峰. SWNTs 的 G-band 主要包括两个部分^[2]: 位于较高频率的 G^+ (约 1591 cm^{-1}) 和位于较低频率的 G^- (半导体管约 1570 cm^{-1} , 金属管约 1550 cm^{-1}). 图 3c 给出了 SWNTs 中与 G-band 相关的原子运动. 其中, G^+ 与沿碳纳米管轴向的 C—C 振动有关, 它的频率 ω_{G^+} 对 SWNTs 与周围掺杂物之间的电荷转移非常敏感; G^- 与沿碳纳米管径向的 C—C 振动有关, 其峰形与 SWNTs 的导电性密切相关(见图 4^[6]), 当 SWNTs 为半导体管时为 Lorentzian 峰, 当 SWNTs 为金属管时为 Breit-Wigner-Fano(BWF)峰^[7]. ω_{G^+} 基本上与 SWNTs 的直径和手性无关, 而 ω_{G^-} 则与 SWNTs 的直径(d_t)相关, 与手性角(θ)无关^[8], 对于半导体管 $\omega_{G^-} = \omega_{G^+} - 47.7/d_t^2$, 对于金属管 $\omega_{G^-} = \omega_{G^+} - 79.5/d_t^2$, 这种依赖关系是由 SWNTs 的卷曲效应引起的. 此外, 激光偏振实验表明, G^+ 与 G^- 又分别是由三个不同对称性的声子模组成^[4a,8], 其中, G^+ 与 G^- 中两个较强的峰(约 1593 cm^{-1} 和约 1567 cm^{-1}) 分别属于 A 和 E1 对称性的声子模, 较低强度的约 1526 cm^{-1} 和约 1606 cm^{-1} 属于 E2 对称性的声子模.

SWNTs 的 G-band 能够提供如下信息: (1)其峰形可以用来判断 SWNTs 属于金属管还是半导体管^[7,8]; (2)其

峰位的移动可以用来研究 SWNTs 掺杂后的电荷转移效应^[9], 研究形变 SWNTs 中的应力^[10]; (3)另外, 其峰位也能用来粗略估计 SWNTs 的直径^[8]. 这将在本文的其它部分详述.

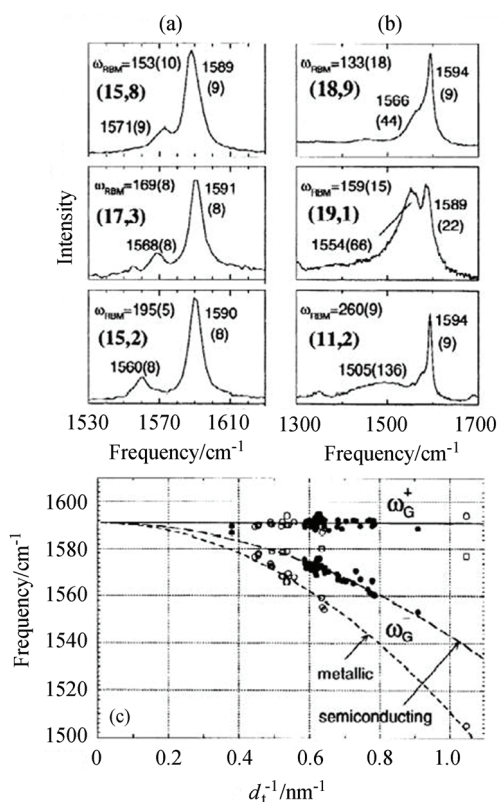


图 4 三根半导体性 SWNTs (a) 与三根金属性 SWNTs (b) 的 G 峰. 图中标注了 G^+ 和 G^- 的频率和半高峰宽(括号中). (c) ω_{G^+} 和 ω_{G^-} 与 $1/d_t$ 的关系曲线. 其中实心圆点和空心圆点分别代表半导体性和金属性 SWNTs^[6]

Figure 4 Profile of G-band spectra for three semiconducting (a) and three metallic (b) SWNTs. The frequencies for ω_{G^+} and ω_{G^-} are indicated for each nanotube along with the corresponding linewidths in parentheses. (c) Dependence on $1/d_t$ of ω_{G^+} and ω_{G^-} for both semiconducting SWNTs (solid circles) and metallic SWNTs (open circles)^[6]

2.4 SWNTs 的 D-band 和 G'-band

SWNTs 的 D-band 位于 1350 cm^{-1} 附近, 是由碳纳米管中的缺陷比如空穴、杂原子、五元环、七元环、边界的碳原子等引起的^[11], 因此 D 峰的强度反映了碳纳米管中缺陷的多少. 通常人们用 D 峰与 G 峰的强度比 ($R_{D/G}$) 来研究 SWNTs 的缺陷含量, $R_{D/G}$ 越大, SWNTs 中所含的缺陷越多. G'-band 为 D-band 的二次倍频, 位于 2700 cm^{-1} 附近, 它们的频率基本符合 $\omega_{G'} = 2\omega_D$. 但是, G'-band 的产生与石墨层的缺陷没有关系, 也就是说, G'-band 在结构完美的 SWNTs 也能观察到. 在单根 SWNTs 的共振拉曼光谱中, 除 RBM 和 G-band 外, G'-band 和 D-band 也可以具有足够的强度而被观察到.

在 sp^2 碳构成的物种中, D-band 与 G'-band 均由二次共振过程引起, 其频率线性依赖于激发能量, 随着激光能量的增大而向高频移动. 在石墨中^[6], $\partial\omega_D/\partial E_{\text{laser}} = 53$

cm^{-1}/eV , 而 $\partial\omega_{\text{G}'}/\partial E_{\text{laser}}=106 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, SWNTs 的 D-band 与 G'-band 对激光能量的依赖关系与此非常相似, 除此之外, 它们还表现了 SWNTs 独有的特征, 例如对直径和手性的依赖性. 对于某一给定的 E_{laser} , 所对应的 ω_{D} 和 $\omega_{\text{G}'}$ 位于一定的范围内, 具体的数值与 SWNTs 的直径和手性角有关^[12]. 随着直径的减小, ω_{D} 和 $\omega_{\text{G}'}$ 向低频移动; 而对于同一直径的 SWNTs, 金属性 SWNTs 的 ω_{D} 和 $\omega_{\text{G}'}$ 要比半导体性 SWNTs 的大.

在共振拉曼光谱中, G'-band 有时可以被用来判断 SWNTs 的电子能级结构特征^[4b,13]. 大多数单根 SWNT 的 G'峰表现为一个 Lorentzian 峰, 但是在某些情况下, 部分 SWNTs 的 G'峰分裂为两个峰, 例如, 当 $E_{\text{laser}}=2.41 \text{ eV}$ 时, (15,7)SWNT 的 G'峰表现为双峰, 这是因为(15,7)的 E_{44}^{S} 位于 E_{laser} 的共振窗口内, 而 E_{33}^{S} 位于 $E_{\text{laser}}-E_{\text{G}'}$ 的共振窗口内, 因此入射光子与 E_{44}^{S} 的共振和散射光子与 E_{33}^{S} 的共振分别产生了一个峰, 而 $\omega_{\text{G}'}$ 的离散性使得两个峰位有明显区别从而能观察到双峰. G'-band 的这种特征可以作为一个独立的判据辅助 RBM 用于 (n, m) 的归属.

3 共振拉曼光谱用于 SWNTs 的结构测定

3.1 SWNTs 直径的测量

直径是 SWNTs 最重要的结构参数之一, SWNTs 共振拉曼光谱的 RBM 峰可以用来非常方便地判断 SWNTs 的直径. 由于圆周方向碳原子的总质量正比于 SWNTs 的直径, ω_{RBM} 与碳纳米管的直径之间存在一个比例关系 $\omega_{\text{RBM}}(\text{cm}^{-1})=A/d_t+B$ (A, B 为常数), SWNTs 所处的环境会影响 ω_{RBM} 的大小, 因此, 对于不同的 SWNTs 样品, A, B 的具体数值略有不同, 须由实验确定^[4a]. 例如, 对于 SiO_2 或 Si 基底上分立的 SWNTs^[8], $A=248, B=0$; 对于溶液中被表面活性剂包裹的 SWNTs^[14], $A=223.5, B=12.5$; 对于 SWNTs 管束样品^[15], $A=234, B=10$. Jorio 等^[8] 综合了各方面的影响, 给出了一个更全面的公式, $\omega_{\text{RBM}}=A/d_t+B+(C+D\cos^2 3\theta)/d_t^2$, 其中 B 代表了环境的影响, C 和 D 则描述了卷曲效应的影响. 对于直径在 1~2 nm 之间的 SWNTs, 上述线性关系误差很小, 手性的影响可以忽略; 对于直径小于 1 nm 的 SWNTs, 由于石墨片中六元环的扭曲而使得计算所得到的 d_t 偏离实际值, 并且 ω_{RBM} 呈现出对手性的依赖性; 而对于直径较大的碳纳米管($d_t > 2 \text{ nm}$), RBM 的强度变弱, 而难以被观测到.

除 RBM 外, G-band, D-band 和 G'-band 的频率也与 SWNTs 的直径相关, 但是其依赖关系较弱. 其中, G-band 中较高波数部分(G^+)与较低波数部分(G^-)频率的差值可以用于粗略地估计 SWNTs 的直径^[8], 对于半导体管 $\omega_{\text{G}^-}=\omega_{\text{G}^+}-47.7/d_t^2$, 对于金属管 $\omega_{\text{G}^-}=\omega_{\text{G}^+}-79.5/d_t^2$.

3.2 SWNTs E_{ii} 的测量

共振拉曼强度取决于可以发生光学跃迁的电子态密度, 所以, 利用能量可调的激光, 通过检测同一根 SWNT 拉曼强度的变化, 可以比较准确地得到参与共振的 E_{ii} 的数值(精确度约 $\pm 3 \text{ meV}$)^[5,8]. 在这类研究中, 主要检测共振拉曼光谱中 RBM 的特征. 例如, 在 720 nm(1.722 eV)至 785 nm(1.585 eV)之间以步长 4 nm(约 9 meV)调节激光能量, 可以得到 RBM 强度相对于激光能量的变化趋势, 通过对所得到的点进行拟合, 可以得到 E_{ii} 的数值和拉曼共振窗口 γ (即共振能量范围的半高宽). 另外, 如果同时采集 Stokes 线(声子发射)和 anti-Stokes 线(声子吸收)还能进一步提高判断 E_{ii} 的精确度^[5], 如图 5 中所示, Stokes 和 anti-Stokes 共振窗口都很小($\gamma=8 \text{ meV}$)并且呈现非对称性, 这种非对称性是由 SWNTs 电子态密度谱图中奇点附近的非对称性引起的. 图 5 左上角的插图是理论计算的 Stokes 和 anti-Stokes 的共振窗口. 光学跃迁的共振过程包括入射共振($E_{\text{laser}}=E_{ii}$)和散射共振($E_{\text{laser}}=E_{ii}\pm E_{\text{ph}}$, anti-Stokes 过程为“+”号, Stokes 过程为“-”号), 由于散射共振条件的不同, Stokes 和 anti-Stokes 的共振窗口之间存在一个能量位移.

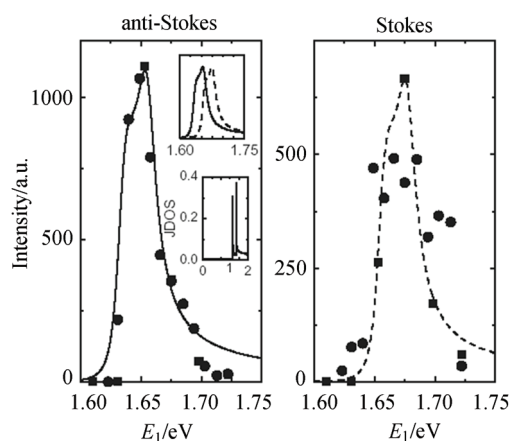


图 5 RBM 的 anti-Stokes 和 Stokes 拉曼强度相对于激光能量的变化. 所用样品为 SiO_2 表面的单根(18,0)SWNT, $\omega_{\text{RBM}}=173.6 \text{ cm}^{-1}$ ^[6]. Figure 5 Raman intensity versus laser excitation energy E_{laser} for the RBM ($\omega_{\text{RBM}}=173.6 \text{ cm}^{-1}$) peak in the anti-Stokes and Stokes Raman processes of an isolated (18,0) SWNT^[6].

此外, 利用单一能量的激光, 通过采集 Stokes 和 anti-Stokes 拉曼光谱也能计算 E_{ii} ^[8], 对于 Si 或 SiO_2 表面的 SWNTs 精确度约为 10 meV, 但是, 这种方法需要事先知道共振窗口的形状. 由于拉曼强度与 E_{ii} 之间的密切关联, 通过检测拉曼光谱的强度变化还可以很容易地检测到 SWNTs 中的异质结^[16].

3.3 SWNTs (n, m) 的归属

前面讲到, 根据 ω_{RBM} 可以确定 SWNTs 的直径, 而共振拉曼光谱的检测又需要满足共振条件 $E_{ii}\approx E_{\text{laser}}$, 根据这两点结合 Kataura plot^[17](图 6^[4]), 可以归属 SWNTs 的 (n, m) 指数.

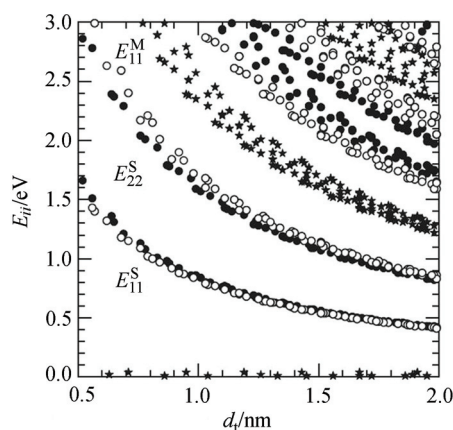


图 6 利用第一近邻紧束缚原理计算得到的所有直径在 0.5~2.0 nm 之间的 SWNTs 的 E_{ii} 值与其直径 d_t 之间的依赖关系图, 即 Kataura plot. 所用参数: 转移积分 $\gamma_0=2.9$ eV, C—C 原子间距 $a_{C-C}=1.42$ Å^[4a]

Figure 6 Calculated energy separations $E_{ii}(d_t)$ between van Hove singularities i in the 1D electronic density of states of the conduction and valence bands for all (n, m) values versus nanotube diameter $0.5 < d_t < 2.0$ nm, using a value for the carbon-carbon energy overlap integral of $\gamma_0=2.9$ eV and a nearest neighbor carbon-carbon distance $a_{C-C}=1.42$ Å^[4a]

对于分散于溶液中的 SWNTs 样品, 利用能量可调的激光可以获得它的 E_{ii} vs. ω_{RBM} 二维图, 将 ω_{RBM} 数值转换为 d_t , 然后与 Kataura plot 图案对照, 即可归属其中所含的 SWNTs 的 (n, m) 指数^[18]. 但是, 对于单根 SWNT, 由于 ω_{RBM} 与 d_t 之间具体的换算关系不是特别准确, 而且拉曼共振窗口也不是特别明确, 有时候只能给出其可能的 (n, m) 值^[8]. 从图 6 可以看出, 对于直径较小的 SWNTs 和一个确定的激发能量 E_{laser} , 符合共振条件的 SWNTs 数目很少, 所以可以比较容易地判断其 (n, m) ; 而对于直径较大的 SWNTs, 其参与共振的 E_{ii} 往往是 E_{33}^S 或 E_{44}^S , 符合共振条件的 SWNTs 数量较多, 因此仅仅根据 ω_{RBM} 和共振条件确定 (n, m) 的难度较大.

除 RBM 外, SWNTs 共振拉曼光谱中的其它特征峰 (G-band, D-band, G'-band) 可以用于辅助 (n, m) 的归属. 例如, 前面提到, 在特定条件下, 某些 SWNTs 的 G' 会出现双峰特征, 这能极大地辅助 (n, m) 指数的判定.

3.4 SWNTs 金属性/半导体性的判定

从图 6 可以看出, 对于某一确定的 E_{laser} , 如果知道了 SWNTs 的 d_t , 就可以根据 Kataura plot 判断出 i 的具体数值和 SWNTs 的导电属性, 因此, 综合考虑 ω_{RBM} , E_{laser} 和 Kataura plot, 可以判定 SWNTs 呈金属性还是半导体性.

此外, 如前所述, G-band 的特征能反映 SWNTs 的导电属性. 当 SWNTs 为半导体性时, G^+ 与 G^- 的频率较为接近, 其峰形均为 Lorentzian 峰形(见图 4a), 室温下的半高峰宽(FWHM)为 6~15 cm^{-1} ; 而当 SWNTs 为金属性时, G^+ 与 G^- 的频率差别较大, G^+ 峰仍为 Lorentzian 峰形, 但 G^- 峰呈现为很宽的 BWF 形(见图 4b)^[7]. 因此, 根据 G-band 特征也能辨别 SWNTs 的导电属性.

4 共振拉曼光谱用于 SWNTs 的形变测定

当 SWNTs 受到外力作用时, 其原子排布和几何构型会发生变化, 其 C—C 键键长、键角会随之改变, 这些变化会影响到 SWNTs 的电子态密度分布, 进而引起其电学、光学等性质的变化. 因此, 测量和研究 SWNTs 的形变对实际应用非常重要. SWNTs 中键长键角的变化会使得其拉曼振动的力常数和频率发生改变, 同时其电子态密度的变化会影响到拉曼散射的共振强度, 这使得共振拉曼光谱对 SWNTs 的形变非常敏感, 成为测定 SWNTs 形变的有力工具之一. SWNTs 的形变可分为轴向形变、径向形变、弯曲、扭转等, 下面将分别介绍共振拉曼光谱在测量这些形变中的应用.

4.1 轴向形变

轴向形变是 SWNTs 的形变研究中涉及最为广泛的一种^[19], 轴向形变伴随着晶格和价键结构的变化, 从而会引起声子性质和共振拉曼光谱的变化^[20]. SWNTs 的轴向形变可以通过共振拉曼光谱频率和强度两方面的变化加以分析.

在轴向拉伸状态下, C—C 键伸长, 振动力常数降低, 所以共振拉曼光谱的频率会向低波数移动(红移), 反之, 共振拉曼光谱的频率会向高波数移动(蓝移). Young 等^[21]通过弯曲 SWNTs/环氧树脂复合材料在 SWNTs 中引入轴向拉伸或者压缩, 并进行了原位的拉曼光谱表征, 他们发现 RBM 的频率基本不受轴向形变的影响, 而 G'-band 的频率会随着轴向拉伸形变的增大红移, 随着轴向压缩形变的增大蓝移, 平均变化率为 $(-13 \pm 3.8) cm^{-1}/\%$ 应力. 这个实验清晰地表明了拉曼光谱对轴向形变的灵敏响应, 但是由于该实验测量的是大量 SWNTs 的平均行为, 其中包含不同直径和手性的 SWNTs, 无法体现 SWNTs 的个体行为; 同时, 因为 SWNTs 被包裹在环氧树脂中, 有可能使其实际所受到的轴向应力与计算值存在差异. 因此, 研究单根孤立 SWNTs 在轴向形变时的拉曼光谱行为非常重要.

Cronin 等^[10a, 10b]利用原子力显微镜(AFM)针尖操纵的方法在 SiO_2 表面的单根 SWNT 中引入轴向拉伸形变, 并用共振拉曼光谱进行了表征(见图 7). 他们发现, 轴向拉伸使得 D-band, G-band 和 G'-band 都发生了明显红移, 对 13 根 SWNTs 的结果进行统计, 可以得到 D, G^- , G^+ , G' 的频率随拉伸应力的平均变化率分别为 -20.5 , -11.7 , -16.7 和 $-37.3 cm^{-1}/\%$ 应力. 对于不同的 SWNTs, 各振动模频率的变化率之间并无固定的关系, 例如, 在拉伸应力下, 有些 SWNTs 的 $\Delta\omega_D$ 大于 $\Delta\omega_G$, 而有些 SWNTs 的 $\Delta\omega_D$ 小于 $\Delta\omega_G$, 这大概与 D 模和 G 模不同的拉曼共振过程有关, 也反映了拉曼光谱对拉伸形变的响应可能与 SWNTs 的直径和手性相关. 与此形成对照的是, 对于不同的 SWNTs, $\Delta\omega_G$ 总是约等于 $\Delta\omega_D$ 的两倍, 这与 $\omega_G \approx 2\omega_D$ 相对应. 该实验也具有一定的局限性, 例

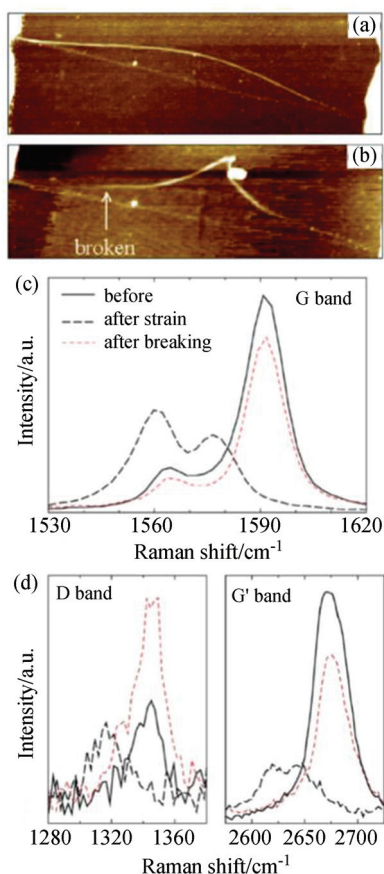


图7 (a, b)用AFM操纵的方法在一根SWNT中引入1.65%的轴向拉伸应力, (a)和(b)分别为SWNT被拉伸前后的AFM图. (c, d)该SWNT在拉伸前后和断裂后的共振拉曼光谱的G-band, D-band, G'-band图. SWNT断裂后拉曼光谱峰位复原^[10a]

Figure 7 AFM images of a SWNT that was strained by 1.65% with an AFM tip (a) before and (b) after being broken by the AFM tip. (c) G-band and (d) D and G'-band Raman spectra for the SWNT shown in (a) before and after inducing 1.65% strain, and after breaking the nanotube with the AFM tip. Data taken after the SWNT was broken shows relaxation of the Raman peaks back to their original positions^[10a]

如, 由于 SiO₂ 基底的存在和 SWNTs 可能的弯曲, 轴向应力很难分布均匀, 从而引入实验偏差.

为了避免基底的影响, 我们研究组采用悬空的单根 SWNT 作为研究对象, 研究了 7 根 SWNTs 在轴向形变时的共振拉曼光谱变化^[22]. 结果表明, 在轴向形变时, 所有 SWNTs 的 RBM 频率均未发生明显变化, 而不同 SWNTs G-band 的位移率差别很大, 在 -1.89 至 -31.02 $\text{cm}^{-1}/\%$ 应力间浮动. 同时, 对于不同的 SWNTs, 其 G^- 与 G^+ 位移率的比值不尽相同. 结合这些 SWNTs 的 (n, m) 值, 我们判断, 拉伸形变下拉曼光谱的位移率与 SWNTs 的直径和手性有关.

在轴向形变下, 除拉曼光谱的频率发生变化外, 还伴随着共振强度的变化, 这是因为轴向形变会引起 SWNTs 的电子结构变化. 与 D, G, G'-band 相比, RBM 的共振窗口小, 只有约 10 meV, 这使得 RBM 的共振强度对拉伸形变的响应最为灵敏. Young 等^[21]发现在拉伸

形变下, 不同 SWNTs 的拉曼共振强度的变化趋势存在明显区别, 与其手性密切相关, 利用这种相关性, 可以通过拉伸形变时 RBM 的强度变化对 SWNTs 的螺旋指数进行指认^[23].

综上所述, 在拉伸形变时, SWNTs 拉曼光谱的 RBM 频率通常不会表现出明显变化, 这与 RBM 位于较低频率, 其变化不明显且往往处于仪器的测量误差范围有关; D, G 和 G'-band 的频率将在拉伸应力下红移, 在压缩应力下蓝移, 其位移率与 SWNTs 的直径和手性相关. 对于 SWNTs 的集合体, 可以利用拉曼光谱根据位移量和平均位移率推算其轴向形变量; 而对于确定直径和手性的单根 SWNT, 则可根据其位移量与对应的位移率测量其轴向形变.

4.2 径向形变

2003 年, Ruoff 等^[24]利用透射电子显微镜(TEM)发现并排的两根碳纳米管会由于彼此之间的范德华力而发生径向压缩形变, 从而揭开了研究碳纳米管径向形变的序幕. Sun 等^[25]通过分子动态模拟发现, 当 SWNTs 所受的外压增大到某一数值时, 其横截面会从圆形变成椭圆形, 该临界压力与 SWNTs 直径的三次方成反比. 与轴向形变类似, 径向形变也会引起电子态密度和共振拉曼光谱的变化^[26].

研究者通过介质传递压力的方法^[26b,27]对 SWNTs 加压, 引入径向压缩形变, 并用共振拉曼光谱进行原位表征, 结果表明, RBM 和 G-band 的频率会随着压力的增大发生蓝移, 这可以理解为压力下 C—C 键的缩短和力常数的增大; 各拉曼振动模的位移率在一定的范围内波动, 暗示可能与手性有关; 此外, RBM 的共振强度随着压力的施加会发生突变或者消失, 这可能与“椭圆化”引起的六元环的扭曲有关. 在该类试验中, 人们发现, 使用不同的介质进行压力传递所得到的拉曼结果不尽相同, 可能是介质分子在 SWNTs 表面的不同吸附性质影响了拉曼光谱特征.

位于基底表面的孤立 SWNTs 被广泛用于制备各类电子器件, 事实上, 基底与 SWNTs 之间的范德华力也会使 SWNTs 发生径向形变, 即“椭圆化”. 我们研究组^[28]利用部分悬空的超长 SWNTs 体系, 详细研究了同一根 SWNT 悬空部分和位于基底部分共振拉曼光谱的区别. 图 8a 对比了同一根 SWNT 悬空和非悬空处的共振拉曼光谱, 图 8b 显示了一根 SWNT 的 RBM 频率沿轴向的变化情况, 从图中可以清晰地看到基底的存在使得拉曼光谱的强度有明显的变化, 且 ω_{RBM} 发生了蓝移. 我们统计研究了 15 根 SWNTs^[29], 发现在径向形变作用下, 不同结构 SWNTs 的拉曼光谱表现了不同的变化行为, 体现了对其直径和手性结构的依赖性; 对共振强度的分析表明, 在径向形变的作用下, SWNTs 的 E_{ii} 也发生了不同程度的变化.

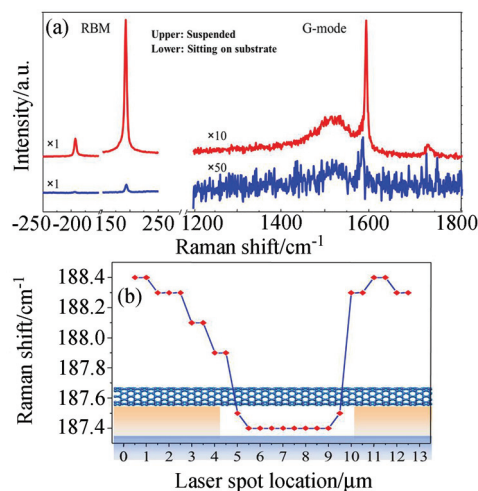


图 8 (a)同一根 SWNT 悬空与非悬空部分拉曼光谱的对比. 采集两条谱线所使用的拉曼光谱参数相同. 为了使 G 峰与 RBM 峰都能被清楚地观察, 图中对 G 峰的强度做了不同程度的放大. (b)一根 SWNT 在凹槽(宽 6 μm , 深 10 μm)附近 RBM 频率的变化. 采集位点之间的间距为 0.5 μm , 激光能量为 0.10 mW. 图中下部是凹槽所在位置的示意图^[29]
Figure 8 (a) Raman spectra from a suspended segment and from a segment sitting on substrate of an individual SWNT. All the spectra are collected with same operating parameters. The G mode intensity is multiplied by 10 (suspended) and by 50 (sitting on substrate) to display the spectra clearly in the same panel of the figure. (b) RBM frequency variation of an individual SWNT with the laser spot moving along the tube (0.5 μm per step) from the left side to the right side of a 6 μm wide trench. The laser power level used here is 0.31 mW. A schematic illustration of the trench-containing substrate is included on the bottom to show the laser spot location^[29]

4.3 弯曲形变

由于 SWNTs 具有很大的长径比, 容易发生弯曲形变. 在形变较小的时候, 应变能随着弯曲角度的增大而线性增大, 其弯曲部分外侧的 C—C 键伸长, 内侧的 C—C 键缩短, SWNTs 的截面基本保持圆形; 而当形变较大的时候, SWNTs 会发生塌陷, 出现屈曲结构^[30]. 理论研究^[31]认为, 在较小的弯曲形变下, 由于外侧 C—C 键伸长和内侧 C—C 键缩短对范霍夫奇点位置的影响相互抵消, 对 E_{ii} 的影响很小. 利用密度泛函的紧束缚理论研究表明^[32], 由于弯曲形变主要影响轴向的 C—C 键, 因此弯曲会引起 G-band 的变化, 表现为新峰出现、频率位移、峰形变化等, 但是对 RBM 的影响极小. 理论研究还表明^[32], 拉曼光谱对弯曲形变的响应与 SWNTs 的手性相关.

在实验上, 由于形变的范围很小, 一般只有几个纳米, 所以很难测量弯曲对其电子态密度分布和共振拉曼光谱的影响, 至今尚未有这方面的实验研究.

4.4 扭转形变

由于 SWNTs 的管状结构, 当在侧壁上施加转矩的时候, SWNTs 就会围绕其轴线发生转动, 如果两端固定, 那么就会在 SWNTs 中引入扭转形变.

理论研究^[33]发现, SWNTs 发生扭转形变的时候, 其直径的变化极其微小, 因此 RBM 的频率几乎不会发生

变化; 但是扭转使得部分 C—C 键伸长, 部分 C—C 键缩短, 因此 G-band 频率会表现出红移或者蓝移. 另外, 由于对称性的破坏或者键的扭转会导致出现新的拉曼活性模. 也有其他研究^[34]表明, RBM 的频率在扭转形变时会有明显变化, 且与扭转的方向有关, 即左旋和右旋对 RBM 的影响有明显区别.

我们研究组^[10c,10d]利用 AFM 针尖操纵基底表面的孤立 SWNTs, 由于基底和 SWNTs 之间的作用力, SWNTs 会在基底表面滚动, 从而在 SWNTs 中引入轴向形变的同时也引入了扭转形变(见图 9a), 通过共振拉曼光谱, 可以研究这两种形变沿 SWNTs 轴向的分布. 图 9b 是经过 AFM 操纵后的 SWNT 的形貌图, 图 9c, 9d 显示了(13, 11)SWNT 不同位置的 RBM 与 G-band 的频率变化. 从图中可以看到, ω_{RBM} 发生了蓝移, 且其位移程度以操纵点为中心形成了基本对称的“M”型, 这体现了扭转形变沿 SWNT 轴向的分布, 是摩擦力和弹性回缩力共同作用的结果; 而 ω_{G} 的变化行为则更为复杂, 体现了拉伸形变和扭转形变的共同作用. G-band 的各个拉曼活性模对扭转形变有不同的响应, 详细的分析可见文献^[10d], 在此不再赘述. 此外, 由于扭转形变带来的对称性破坏和键长变化, 扭转形变下 SWNT 的 G'-band 中出现了新峰, 而且频率会随着扭转形变的大小发生位移^[35].

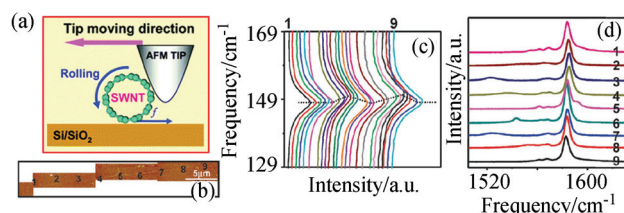


图 9 (a)通过 AFM 针尖操纵在一根 SWNT 引入扭转形变的示意图^[10c]. (b)经过 AFM 操纵后的 SWNT 的 AFM 图^[35]. (c, d) AFM 操纵后一根 SWNT 的 RBM (c)与 G-band (d)的频率随轴向的变化^[35]. 其中“1~9”对应 SWNT 轴向上的不同位置

Figure 9 (a) A schematic illustration of using AFM tip to induce torsion strain in a SWNT^[10c]. (b) Typical tapping mode AFM image of a SWNT after AFM manipulation^[35]. (c) RBM and (d) G-band spectra of (14,2) SWNT after AFM manipulation. “1~9” are the post-manipulation spectra of nine points along SWNT indicated in (b). The dashed lines indicate the M-shaped distribution of ω_{RBM} along the axis of the SWNT^[35]

与拉伸形变类似, 扭转形变也会引起 E_{ii} 的位移, 从而使 RBM 的强度发生明显变化. 实验发现, 在扭转形变时, E_{ii} 位移的方向与 SWNTs 的手性密切相关^[36], 例如, 对于半导体性 SWNTs, 对于 $q = -1 (q = (n - m) \bmod 3)$ 的 SWNTs, E_{33}^{S} 增大; 对于 $q = +1$ 的 SWNTs, E_{33}^{S} 减小; 对于金属性 SWNTs, E_{11}^{M} 总是增大.

5 共振拉曼光谱用于 SWNTs 的温度测定

SWNTs 内的电子-声子散射对温度非常敏感, 因此拉曼光谱也对温度变化有灵敏响应, 可以用作检测

SWNTs 温度的一种简便方法. 此外, 研究 SWNTs 的共振拉曼光谱与温度的依赖关系有助于了解其中的电子-声子散射关系, 解释拉曼光谱的物理本质.

5.1 拉曼光谱的温度效应研究方法

根据控温方式的不同, SWNTs 拉曼光谱的温度效应研究主要有两种方法: 一种是利用拉曼光谱检测中的激光加热效应来加热 SWNTs, 另一种是通过控温样品台对 SWNTs 的温度进行控制.

第一种方法操作比较简单, 相关研究工作也比较多^[37]. 例如, Zhang 等^[37a]用装有 He-Ne 激光的拉曼光谱系统, 在 0.20~4.0 mW 范围内调节激光功率, 测定了 SWNTs 的拉曼光谱随温度的变化. 这种方法有一定的局限性, 例如, 利用这种方法, 温度通常是根据某一拉曼振动的 Stokes 与 anti-Stokes 峰强度之比推算获得的^[37a,37c], 然而, 随着温度的变化, 参与共振的 SWNTs 的种类也会发生变化^[37b], 因此这种方法得到的温度数值并不准确, 只能用来对拉曼光谱和温度之间的关系做定性判断.

第二种方法是将碳纳米管样品置于控温样品台上, 然后在不同的温度下采集其拉曼光谱^[38]. 例如, Xie 等^[38b]可以通过液氮冷却和电阻加热的方法在 100~600 K 内控制 SWNTs 的温度, 从而得到了各个温度下的拉曼光谱. 利用这种方法能够精确推算碳纳米管的拉曼光谱与温度之间的关系, 它既适用于粉体样品^[38a], 也适用于表面上的孤立 SWNTs^[38b]. 相对于激光加热的方法, 它的操作相对复杂一些, 由于在控温台温度变化的过程中, 样品会不可避免地发生漂移, 激光点在样品上的位置就会变化, 因此, 对于粉体样品, 不同温度下所采集的光谱可能并不是来自同一部分 SWNTs, 而对于表面上的孤立 SWNTs, 则必须事先在样品上做好标记, 以在温度变化后能够重新找到所检测的 SWNTs.

5.2 粉体 SWNTs 样品的共振拉曼光谱随温度的变化

在 SWNTs 拉曼光谱的温度效应研究方面, 绝大多数工作^[37b,37c,38a,39]都以粉体 SWNTs 作为研究对象, 共振拉曼光谱对温度的响应可以从频率、FWHM、共振强度等几个特征来分析.

随着温度的升高, ω_G 和 ω_{RBM} 的频率都发生红移. 图 10a^[37c]所示的是在粉体样品上获得的 ω_G 和 ω_{RBM} 随温度的变化, 两者都随温度的升高而线性下降. SWNTs 拉曼光谱的频率随温度的降低有两个可能的来源: 一是由热膨胀引起的力常数的下降; 二是由单纯的温度效应引起的力常数的下降. 一部分研究者倾向于热膨胀的说法, 认为频率下降是由 C—C 键随温度的升高变长引起的^[37a,37c,39a,40], 其他的研究者则认为力常数的下降才是频率变化的主要原因^[39b,41].

一般来说, 拉曼光谱峰会随温度升高而宽化, 这与

拉曼散射过程中的非谐性过程、声子-声子散射、声子-电子散射等过程有关. 图 10b^[38a]所示的即是 SWNTs 管束样品的拉曼光谱峰随温度的变化, 可以明显地看到 RBM, G-band 和 G'-band 的 FWHM 值均随温度升高而增大.

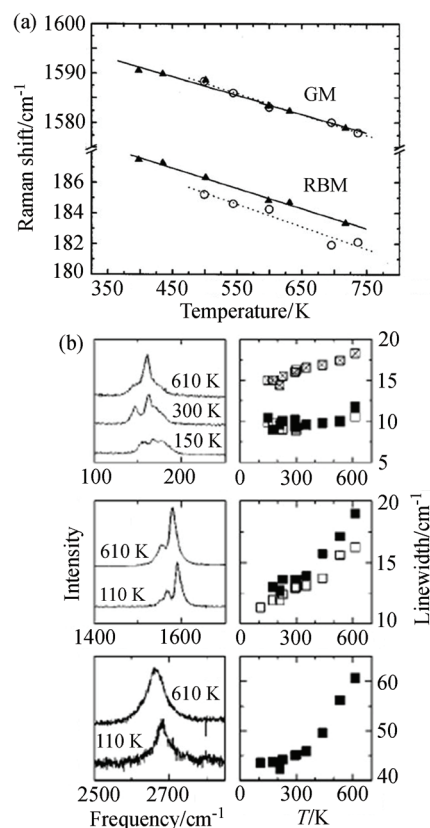


图 10 (a) SWNTs 拉曼光谱的 G-band 与 RBM 的频率随温度的变化. 其中的三角形和圆圈代表由不同加热方法所得到的数据^[37c]. (b) SWNTs 管束样品在不同温度下的拉曼光谱(左)和其峰宽随温度的变化(右)^[38a].

Figure 10 (a) Temperature dependence of the frequencies of the G-band and RBM for SWNTs heated by laser (marked by triangle and solid fitted lines) and by a heating stage (marked by open dots and dashed fitted line)^[37c]. (b) The temperature dependence of Raman spectra and corresponding linewidth of Raman peaks of SWNTs^[38a]

温度还会强烈影响 SWNTs 拉曼光谱的强度^[37b,38b,39a], 例如, Corio 等^[37b]发现不同激光功率下所采集的粉体 SWNTs 拉曼光谱中各个峰的相对强度明显不同, 同时, 不同激光功率下所得到的 RBM 的强度也明显不同, 作者认为这一方面是由于不同温度下参与共振的 SWNTs 不同, 另一方面是由于激光加热时去除了无定形碳和缺陷, 使得 SWNTs 变得完美而有较大的拉曼共振截面. 这类实验中由于多根 SWNTs 同时参与共振而无法反映出单根 SWNT 拉曼光谱随温度的本征变化.

一般来说此外, RBM 的 anti-Stokes 峰和 Stokes 峰的强度之比 (I_{AS}/I_S) 是一个与温度相关的重要参数, 可以表示为公式

$$\frac{I_{AS}}{I_S}(\text{exp.}) = \frac{|(E_{\text{laser}} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{\text{laser}} - E_{\text{ph}} - E_{ii} - i\Gamma)|^2}{|(E_{\text{laser}} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{\text{laser}} + E_{\text{ph}} - E_{ii} - i\Gamma)|^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{ph}}}{k_B T}\right)$$

假设上式中除温度(T)之外的其他参数不变,那么 I_{AS}/I_S 将随温度的升高而增大,反之,通过检测 I_{AS}/I_S 的变化,可以计算出温度的数值^[37a,37c]. 利用这个原理,用激光加热法加热 SWNTs 时,可以估算 SWNTs 的温度.

以粉体 SWNTs 作为样品研究 SWNTs 拉曼光谱的温度效应,具有如下局限性:(1)所得到的数据是大量 SWNTs 拉曼光谱的累加结果;(2)实际参与共振的 SWNTs 随着温度的变化而改变,因此,不同温度下采集的并不是同一批 SWNTs 的光谱数据;(3)SWNTs 之间的相互作用力会随温度的变化而变化,而这也引起拉曼光谱的变化. 这些因素掺杂在一起,使所得到的结果很难反映 SWNTs 拉曼光谱随温度变化的本质特征. 因此,以孤立 SWNTs 作为研究对象非常必要.

5.3 单根 SWNTs 的共振拉曼光谱随温度的变化

Zhou 等^[38b]第一个真正研究了单根 SWNT 拉曼光谱的温度效应,他们测量并分析了 SiO_2 表面上的 SWNT 在不同温度下的拉曼光谱,发现了 RBM 峰的强度随温度的变化,并由此推测了电子态密度随温度的变化;另外,他们将单根 SWNT 样品所得到的 $d\omega/dT$ 与粉体 SWNTs 样品上所得到的相应数据进行了对比,认为后者所得到的结果小于“真实”值. 但是,作者所采集的数据较少,很难确定是否具有代表意义.

与基底上的 SWNTs 相比,悬空 SWNTs 处于完全自由状态,具有更完美的结构和更本征的性质,我们研究组利用悬空的单根 SWNT,系统研究了单根 SWNT 共振拉曼光谱的温度效应^[42]. 由于悬空 SWNTs 具有很强的光学吸收能力^[43]且缺乏有效散热途径^[44],因此利用激光加热的方法可简便但非常有效地提高其温度. 图 11 所示是一个典型的实验结果. 从图中可见,随激光功率的增大, RBM 和 G^+ 均向低频移动, RBM 的 FWHM 和 I_{AS}/I_S 也发生了明显变化. 实验表明,这种变化是可逆的,说明激光加热并不会破坏 SWNTs 的本征结构. 这个结果也表明,在用拉曼光谱检测悬空 SWNTs 时,要注意排除激光加热效应的影响. 我们分析了多根 SWNTs 的激光加热效应,发现每一根 SWNT 的变化幅度差别很大,例如大直径的 SWNTs 倾向于具有大的 $\Delta\omega_{\text{RBM}}$. 这暗示着共振拉曼光谱的温度效应可能与 SWNTs 的结构之间存在某种联系,为了更直接地对该问题进行研究,我们随后采用了控温台对 SWNTs 进行加热.

将悬空 SWNTs 样品密闭于控温样品台中(如图 12a 所示),我们采集了多根悬空 SWNTs 在不同温度下的共

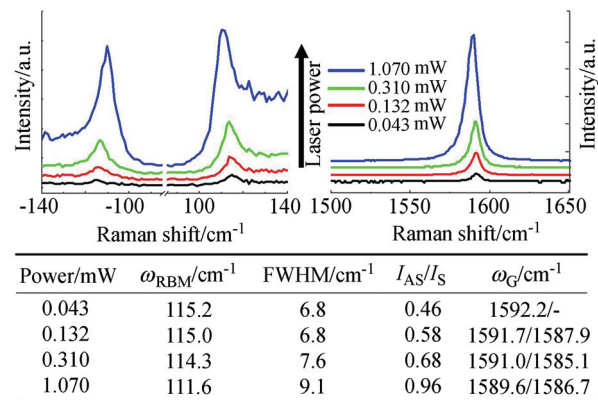


图 11 (上)一根悬空 SWNT 的拉曼光谱随激光功率的变化;(下)上图所对应的拉曼光谱数据,其中 FWHM 和 I_{AS}/I_S 特指 RBM 的数据^[42a]
Figure 11 (Top) Raman spectra of an individual suspended SWNT obtained with four different laser power levels. (Bottom) The frequency, FWHM, I_{AS}/I_S of RBM and the frequency of G-mode^[42a]

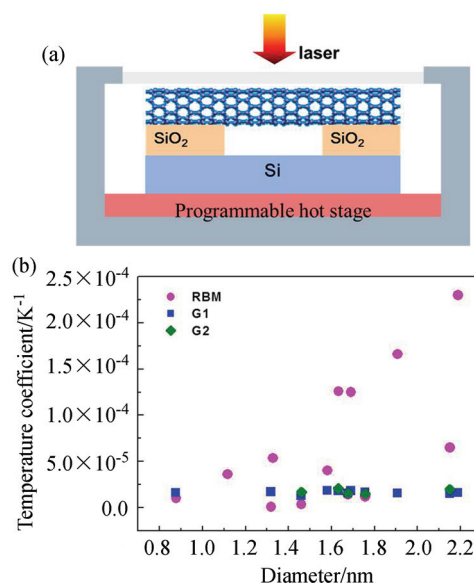


图 12 (a) 实验装置示意图: 用控温台对单根悬空 SWNT 的拉曼光谱的温度效应进行研究. (b) SWNTs 拉曼光谱的温度系数与 SWNTs 直径之间的依赖关系. 其中, 粉色圆点、蓝色方块和绿色菱形分别对应 RBM, G1, G2 (G1, G2 分别对应 G^+ , G^-)^[42b]

Figure 12 (a) Illustration showing the Raman spectra characterization of a suspended SWNT, with the sample temperature controlled by a hot stage. (b) Plot of temperature coefficients of Raman frequency vs the diameter of nanotubes. Dots: RBM. Square: G^+ . Triangle: G^- ^[42b]

振拉曼光谱^[42b],发现有些 SWNTs 的 ω_{RBM} 几乎不随温度的变化而变化,有些 SWNTs 的 ω_{RBM} 则随温度的升高而明显红移,但是它们的 ω_{G} 却都随温度的升高而红移. 我们详细研究了不同 SWNTs 的 ω_{RBM} 与 ω_{G} 的温度系数 ($\alpha = (d\omega/dT)/\omega(T=300 \text{ K})$) 与直径之间的关系,结果如图 12b 所示,不同的 SWNTs 具有类似的 α_{G} ,其数量级为 10^{-5} ,平均值为 $(-1.67 \pm 0.20) \times 10^{-5}/\text{K}$;而 α_{RBM} 却浮动较大,最小值为 $-1.06 \times 10^{-6}/\text{K}$,最大值为 $-2.30 \times 10^{-4}/\text{K}$. 从图中还可以看到, α_{RBM} 具有明显的直径依赖性,大的 α_{RBM} 值都对应了直径较大的 SWNTs. 这说明, G-band 随着温度的变化行为基本没有受到 SWNTs 卷曲

结构的影响, 而RBM则与SWNTs的直径和手性密切相关. 作为对应SWNTs圆周方向C原子集体振动的拉曼活性模, RBM的频率与 d_t 密切相关. 我们推测, 不同SWNTs的 α_{RBM} 的差别与SWNTs径向热膨胀率的不同有关. 小直径的SWNTs圆周方向的卷曲应力比较大^[41], 因此其径向膨胀比较困难, 使得 α_{RBM} 较小; 而大直径SWNTs相对容易热膨胀, 所以能够表现出较大的 α_{RBM} . 另外, 即使相似直径的SWNTs, 其 α_{RBM} 也有明显差别, 这可能与 α_{RBM} 对手性的依赖性有关, 但是, 由于对大直径的SWNTs进行 (n, m) 归属较为困难, α_{RBM} 与 θ 之间的具体关系还不能明确判断.

从上述工作中可以看出, 以单根SWNT作为研究对象, 所得到的共振拉曼光谱的温度效应体现出了与SWNTs直径和手性的相关性, 但是具体的依赖关系研究需要建立在对 (n, m) 进行明确归属的基础上, 由于目前对所有SWNTs的 (n, m) 进行明确归属还有困难, 该依赖关系还有待于更深入的研究. 此外, 上述工作也提示我们, 在研究悬空SWNTs的拉曼光谱时, 要注意避免激光加热效应的影响.

6 共振拉曼光谱用于SWNTs的缺陷测量

SWNTs中存在各种各样的缺陷, 例如杂原子、空穴、五元环-七元环等^[45], 这些缺陷或者是在制备过程中自然产生的, 或者是有目的地人为引入的, 它们能极大地影响和改变SWNTs的性质, 测量SWNTs的缺陷含量无论是对基础研究还是工业应用都非常重要. 共振拉曼光谱对于SWNTs中的缺陷非常敏感, 是表征和追踪缺陷的有力工具. 下面我们将分别介绍其在测量缺陷、掺杂和SWNTs管内分子结中的应用.

6.1 共振拉曼光谱与SWNTs中缺陷的关系

在石墨的拉曼光谱中, D-band起源于由缺陷引起的石墨层对称性的破坏, 相应地, D-band也出现在含有原子空穴、杂质或者其他破坏对称性的缺陷的 sp^2 碳材料中, 包含SWNTs. 因此, D-band的强度可以反映SWNTs中缺陷含量的多少, 人们常用D-band与G-band的强度比($R_{\text{D/G}}$)来研究SWNTs的缺陷程度^[46,47], 大的 $R_{\text{D/G}}$ 对应于高缺陷含量, 这种方法可以用于追踪同一样品经不同处理之后的缺陷含量的变化, 对于不同方法制备的SWNTs, 由于除了SWNTs管壁中的缺陷, 其他 sp^2 碳杂质的缺陷也对D-band的强度有贡献, 因此, 单纯靠 $R_{\text{D/G}}$ 不能同时指示出样品的纯度和缺陷程度. 例如, HiPco SWNTs(铁催化剂和高压一氧化碳在高温下合成的SWNTs)样品与激光法制备的SWNTs样品相比其纯度高, 但是其 $R_{\text{D/G}}$ 却大, 这说明HiPco SWNTs中含有更多缺陷. 为了能够同时检测样品的纯度和缺陷含量, 可以将G-band的强度与 $R_{\text{D/G}}$ 相结合进行表征, 对于同样质量的样品, G-band的强度越高, 说明其纯度越大^[47a,48].

6.2 SWNTs的掺杂与共振拉曼光谱

掺杂是提高半导体导电能力、改变其导电特性的常用方法, 主要原理是通过电荷转移影响被掺杂物质的电子态密度分布和费米能级(E_{F})的位置. 由于共振拉曼光谱对SWNTs晶体结构的缺陷、电子态密度分布和 E_{F} 的位置很敏感, 因此可以用来表征SWNTs的掺杂. Rao等^[49]最早用电子给体K, Rb和电子受体 Br_2 , I_2 对SWNTs进行掺杂, 并做了拉曼光谱研究, 结果如图13a所示, 卤素掺杂使得 ω_{G} 向高频移动, 碱金属掺杂则导致 ω_{G} 向低频移动, 同时RBM的频率也发生了移动甚至RBM消失, 此外, 碱金属掺杂还引起了某些中频峰(900~1200 cm^{-1})的出现. 作者认为, 化学掺杂使得 E_{F} 的位置发生了变化, 改变了SWNTs原有的电子能带结构.

除了电荷转移, 还可以用其他的原子取代SWNTs六元环结构中的C原子, 例如用B, N原子对SWNTs进行掺杂^[50], 该类方法可称为化学掺杂. 实验表明, 即使掺杂原子浓度低于X光电子能谱和电子能量散射谱的检测极限(0.05%~0.1%), 拉曼光谱的强度依然能表现出明显变化, 说明共振拉曼光谱对SWNTs的化学掺杂极其敏感. 图13b, 13c所示为B含量不同的SWNTs的共振拉曼光谱. 随着B含量的增大, D-band强度持续增加, 这说明B掺杂引起了SWNTs晶格有序性的降低; 由于C—B键弱于C—C键, G'-band向低频移动; RBM和G-band的强度则呈现出不规律的变化, 这可以归因于SWNTs掺杂后其拉曼共振条件的变化. 在另一项研究中^[50c], 作者发现在较低掺杂量时, 无论是B掺杂, 还是N掺杂都使得SWNTs的G-band向高频移动, 作者认为G-band的硬化是由减弱的科恩异常效应(Kohn anomaly)引起的, 此外, RBM的共振窗口发生了偏移, 说明掺杂改变了SWNTs的电子态密度分布. 对于N掺杂的金属性SWNTs, 人们发现其G-band的BWF模相比本征SWNTs明显增强, 由于BWF模与费米能级附近的电子态密度密切相关, 因此BWF模的增强反映了N掺杂引起的费米能级附近电子态密度的显著增加; 此

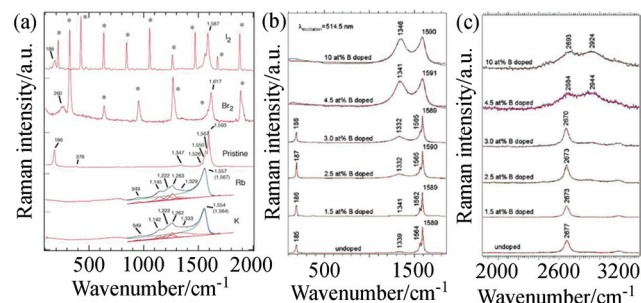


图13 (a) K, Rb, Br_2 , I_2 掺杂前后的SWNTs共振拉曼光谱^[49a]. (b, c) B掺杂SWNTs的共振拉曼光谱^[50b]

Figure 13 (a) Raman scattering spectra for pristine SWNT bundles reacted with K, Rb, Br_2 and I_2 ^[49a]. (b, c) Raman scattering spectra for B-doped SWNTs^[50b]

外, 伴随着 G-band 的变化, N-掺杂还使得 G'-band 在原有的基础上增加了一个低频峰(约 2630 cm^{-1})^[51].

SWNTs 的电子能带结构还可以通过电化学的方法进行调控^[9a,52]. 例如, Murakoshi 等^[53]用共振拉曼光谱研究了电化学电势对金基底上单根 SWNT 的调控作用, 发现拉曼光谱的强度随电化学电势的变化可以快速转变(小于 1 s), 这反映了电化学过程对 SWNTs 的掺杂和去掺杂作用. 电化学氧化使得 SWNTs 的价带被部分损耗, 而电化学还原使得 SWNTs 导带被部分填充, 电子态密度的变化使得范霍夫奇点之间的光学跃迁受到影响, 从而引起了拉曼光谱强度的变化.

6.3 共振拉曼光谱用于表征 SWNT 管内分子结

SWNT 管内分子结是指两段具有不同手性结构的 SWNTs 通过在六元环结构中出现五-七元环拓扑缺陷进行无缝连接而产生的结构^[54]. 由于 SWNTs 的电子能带结构与其直径和手性密切相关, 这种分子结会导致金属-金属、半导体-半导体、金属-半导体结结构的产生, 在制备单根 SWNT 器件(如二极管、整流器、光电器件、场发射器件等)方面具有极大的应用价值^[55]. 由于微区共振拉曼光谱能够检测和追踪 SWNT 局域部位的几何结构和电子结构变化, 灵敏且无损, 因此可以用于 SWNTs 管内分子结结构的检测.

理论上, Wu 等^[56]分析了分子结结构对 SWNT 拉曼光谱的影响, 认为五元环会导致 G-band 以外新峰的出现, 而拉曼光谱的强度可以用来计算 SWNT 管内分子结中五元环的数量; 与之对比, 七元环引起的 G-band 的变化很小而难以被观察到; 结果还表明 G-band 的宽度能够反映分子结转变区域的长短. 由于实验上观察到五元环和七元环的位置与数量非常困难, 这些结果还有待于实验验证.

实验上, Doorn 等^[57]用共振拉曼光谱追踪单根超长 SWNT, 发现并表征了其中的半导体-金属分子结, 如图 14 所示, 用拉曼光谱对一根 SWNT 局域部分进行 mapping 成像, 发现其中一段为半导体性, 另一段为金属性, 两者相接的区域小于 mapping 的步长 $0.5\text{ }\mu\text{m}$. 该工作首次表明了共振拉曼光谱是表征 SWNT 管内分子结的有力工具.

上述工作中提到的分子结是在 SWNT 制备过程中随机产生的, 不具有可控性. 随后, 我们研究组用温度阶跃化学气相沉积方法, 发现在 SWNT 生长过程中的温度突变能使其结构发生转变, 从而实现超长 SWNTs 分子结结构的可控制备^[58]. 图 15 所示为 ω_{RBM} 随单根 SWNT 轴向的位移, 明确显示了 SWNT 的直径减小(图 15a)或者增大(图 15b).

这些工作表明, 与高分辨透射电子显微镜或者扫描隧道显微镜等方法相比, 共振拉曼光谱能够快速无损地找到分子结的位置并表征出其变化前后的直径与导电特性.

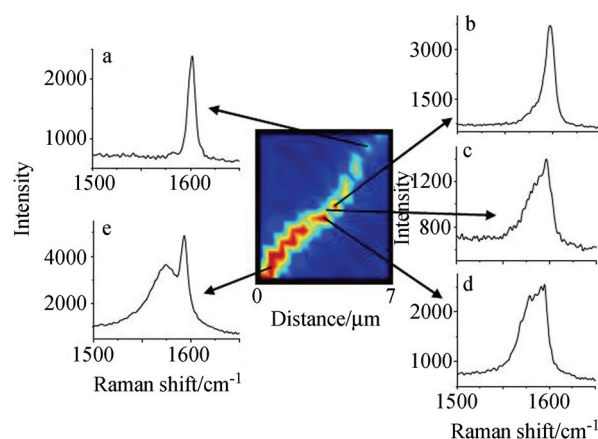


图 14 SWNT 管内分子结的拉曼光谱图. (a)该 SWNT 半导体性部分的 G-band; (b~d)该 SWNT 分子结区域的 G-band; (e)该 SWNTs 金属性部分的 G-band^[57]

Figure 14 Raman spectral image of inter-molecular junction transition in a SWNT. Image intensity is of the G-peak region integrated from $1500\sim 1650\text{ cm}^{-1}$. Individual spectra across this transition region show (a) the semiconductor region, (b)~(d) the central transition regions, and (e) the metallic region^[57]

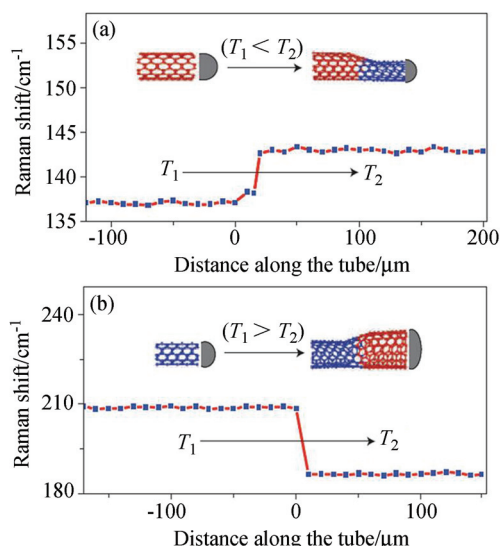


图 15 用微区共振拉曼光谱对单根 SWNT 管内分子结进行表征, 图示为拉曼光谱的 ω_{RBM} 沿 SWNTs 轴向的变化, 证明了 SWNT 直径的变化^[58]

Figure 15 The shift of the Raman RBM peak along a SWNT, showing the inter-molecular junction transition in a SWNT. Insets: Schematic diagrams of the SWNT diameter variation with temperature at the junction^[58]

7 总结与展望

本文概述了 SWNTs 的共振增强拉曼光谱特征, 并综述了其在 SWNTs 结构表征中的典型应用, 包含结构表征、形变测量、温度测量和缺陷测量. SWNTs 的拉曼光谱特征峰主要包括 RBM, G-band, D-band 和 G'-band, 其中前两者是由一次共振过程引起, 其频率不受激发能量的影响, 后两者均与二次共振过程有关, 其频率依赖于激发能量. 由于共振增强拉曼现象与 SWNTs 的电子

态密度密切相关,它不仅能够用于表征 SWNTs 的几何结构,还能够反映其电子能带结构信息. 结合拉曼光谱特征峰和共振现象,能够获得 SWNTs 的直径、导电属性和 E_{ii} 的信息,对于部分 SWNTs,还可以推断出其 (n, m) 指数. 对于形变的 SWNTs,由于其键长键角和电子态密度的变化会影响到共振拉曼散射的频率和强度,从而使得共振拉曼光谱可以对形变有灵敏的响应,本文总结了拉伸形变、径向形变、弯曲形变和扭转形变对共振拉曼光谱的影响,并概述了共振拉曼光谱在研究各类形变中的应用和进展. SWNTs 的拉曼光谱对其温度的变化也非常敏感,文中首先概述了粉体 SWNTs 样品拉曼光谱的频率、峰宽、共振强度对温度的响应,在此基础上,概述了单根 SWNTs 拉曼光谱的温度效应. SWNTs 中存在各类缺陷,缺陷的表征对 SWNTs 的基础研究和实际应用都非常重要,本文中概述了共振拉曼光谱在测量 SWNTs 的纯度、缺陷含量、掺杂特性和管内分子结方面的应用和进展. 需要指出的是,限于篇幅和作者知识的局限,我们尚不能穷尽共振拉曼光谱在 SWNTs 研究中的全部应用.

尽管共振拉曼光谱已经被发展成为表征和研究 SWNTs 的方便而强大的工具,该领域仍然存在很多机会和挑战. 例如,建立一套 (n, m) 与拉曼光谱之间的国际性标准图谱对 SWNTs 的实用化具有重要意义;具有多峰结构的 G-band 与 SWNTs 结构和性质之间的关联仍有待更深入的理解;形变 SWNTs 导致的拉曼光谱的复杂变化还需要更深入的理解;由于共振拉曼光谱空间分辨率的局限,它在研究 SWNTs 端口、缺陷位点等方面的应用还受到很大限制,需要微区共振拉曼技术的进一步发展;基于针尖增强拉曼散射现象的近场拉曼光谱技术已经被证实可以达到 12 nm 的空间分辨率,但是目前还只有少数的研究组拥有这种设备,它的推广将必然进一步扩大拉曼光谱在 SWNTs 表征中的应用;另外,基于超快激光的发展有可能发展起具有时间分辨能力的拉曼光谱技术,从而实现对 SWNTs 中电子-电子、电子-声子等物理过程的观察和研究.

作者简介



张莹莹, 2007 年在北京大学获得博士学位,之后在美国 Los Alamos 国家实验室从事博士后研究工作,自 2011 年 7 月起加入清华大学微纳力学与多学科交叉创新研究中心,任

副研究员. 她的研究涉及碳纳米材料的可控生长、碳纳米管的共振拉曼光谱、碳纳米复合材料的制备与性能研究,目前其主要研究方向为碳纳米管、石墨烯与其复合材料的可控制备与机械性能研究.



张锦, 北京大学教授、博士生导师, 2007 年国家杰出青年基金获得者, 1997 年获兰州大学博士学位, 之后在英国利兹大学从事博士后研究工作, 2000 年 5 月到北京大学工作. 主要从事碳纳米材料的控制合成、应用及其拉曼光谱学研究, 已发表 SCI 收录论文 130 余篇. 荣获 2001 年度中国化学会青年化学奖、第九届霍英东青年教师优选项目资助(2003 年)、2005 年度教育部“新世纪优秀人才资助计划”、2007 年教育部自然科学奖一等奖(第二完成人)、2008 年国家自然科学奖二等奖(第二完成人)和 2011 年全国百篇优秀博士学位论文指导教师. 现担任《化学学报》和《光散射学报》编委以及 Carbon 杂志的 Editor.

References

- [1] Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; 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. *Science* **1997**, *275*, 187.
- [2] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza, A. G.; Pimenta, M. A.; Saito, R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1070.
- [3] Souza, A. G.; Chou, S. G.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; An, L.; Liu, J.; Swan, A. K.; Unlu, M. S.; Goldberg, B. B.; Jorio, A.; Gruneis, A.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 115428.
- [4] (a) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47; (b) Saito, R.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S. *Adv. Phys.* **2011**, *60*, 413.
- [5] Souza, A. G.; Jorio, A.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Saito, R.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 241404.
- [6] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza, A. G.; Saito, R. *Carbon* **2002**, *40*, 2043.
- [7] Brown, S. D. M.; Jorio, A.; Corio, P.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Kneipp, K. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155414.
- [8] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 247.
- [9] (a) Kavan, L.; Raptap, P.; Dunsch, L.; Bronikowski, M. J.; Willis, P.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10764; (b) Gupta, S.; Hughes, M.; Windle, A. H.; Robertson, J. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 2038; (c) Stoll, M.; Rafailov, P. M.; Frenzel, W.; Thomsen, C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 625.
- [10] (a) Cronin, S. B.; Swan, A. K.; Unlu, M. S.; Goldberg, B. B.; Dresselhaus, M. S.; Tinkham, M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 167401; (b) Cronin, S. B.; Swan, A. K.; Unlu, M. S.; Goldberg, B. B.; Dresselhaus, M. S.; Tinkham, M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 035425; (c) Duan, X. J.; Son, H. B.; Gao, B.; Zhang, J.; Wu, T. J.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, M. S.; Liu, Z. F.; Kong, J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2116; (d) Gao, B.; Duan, X. J.; Zhang, J.; Wu, G.; Dong, J. M.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10789.
- [11] Dresselhaus, M. S.; Eklund, P. C. *Adv. Phys.* **2000**, *49*, 705.
- [12] Pimenta, M. A.; Jorio, A.; Brown, S. D. M.; Souza, A. G.; Dresselhaus, G.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 041401.

- [13] Souza, A. G.; Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Saito, R.; Swan, A. K.; Unlu, M. S.; Goldberg, B. B.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Pimenta, M. A. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 035404.
- [14] Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361.
- [15] Milnera, M.; Kurti, J.; Hulman, M.; Kuzmany, H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1324.
- [16] Yang, L. F.; Jiang, J.; Dong, J. M. *Mod. Phys. Lett. B* **2003**, *17*, 159.
- [17] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2555.
- [18] Fantini, C.; Jorio, A.; Souza, M.; Strano, M. S.; Dresselhaus, M. S.; Pimenta, M. A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 147406.
- [19] (a) Gao, P. Q.; Zheng, L. X.; Zhang, Q.; Yuan, S. N.; You, Y. M.; Shen, Z. X.; He, D. Y. *ACS Nano* **2010**, *4*, 992; (b) Agrawa, P. M.; Sudalayandi, B. S.; Raff, L. M.; Komanduri, R. *Comput. Mater. Sci.* **2008**, *41*, 450; (c) Dohn, S.; Kjelstrup-Hansen, J.; Madsen, D. N.; Molhave, K.; Boggild, P. *Ultramicroscopy* **2005**, *105*, 209; (d) Marquez-Lucero, A.; Gomez, J. A.; Caudillo, R.; Miki-Yoshida, M.; Jose-Yacamán, M. *Small* **2005**, *1*, 640; (e) Mori, H.; Hirai, Y.; Ogata, S.; Akita, S.; Nakayama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L1307; (f) Wei, C. Y.; Cho, K. J.; Srivastava, D. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 115407.
- [20] Li, X. W.; Jia, Y. L.; Dong, J. M.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 195439.
- [21] Lucas, M.; Young, R. J. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 085405.
- [22] Gao, B.; Jiang, L.; Ling, X.; Zhang, J.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20123.
- [23] Li, L. J.; Nicholas, R. J.; Deacon, R. S.; Shields, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1027.
- [24] Ruoff, R. S.; Tersoff, J.; Lorents, D. C.; Subramoney, S.; Chan, B. *Nature* **1993**, *364*, 514.
- [25] Sun, D. Y.; Shu, D. J.; Ji, M.; Liu, F.; Wang, M.; Gong, X. G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 165417.
- [26] (a) Capaz, R. B.; Spataru, C. D.; Tangney, P.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241*, 3352; (b) Venkateswaran, U. D.; Rao, A. M.; Richter, E.; Menon, M.; Rinzler, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 10928.
- [27] (a) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339; (b) Yao, M. G.; Wang, Z. G.; Liu, B. B.; Zou, Y. G.; Yu, S. D.; Lin, W.; Hou, Y. Y.; Pan, S. F.; Jin, M. X.; Zou, B.; Cui, T.; Zou, G. T.; Sundqvist, B. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 205411; (c) Lebedkin, S.; Arnold, K.; Kiowski, O.; Hennrich, F.; Kappes, M. M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 094109; (d) Merlen, A.; Bendiab, N.; Toulemonde, P.; Aouizerat, A.; San Miguel, A.; Sauvajol, J. L.; Montagnac, G.; Cardon, H.; Petit, P. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 35409.
- [28] Zhang, Y. Y.; Zhang, J.; Son, H. B.; Kong, J.; Liu, Z. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17156.
- [29] Zhang, Y. Y.; Son, H.; Zhang, J.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1983.
- [30] Yakobson, B. I.; Brabec, C. J.; Bernholc, J. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2511.
- [31] Yang, L.; Han, J. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 154.
- [32] Malola, S.; Hakkinen, H.; Koskinen, P. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 153409.
- [33] Wu, G.; Zhou, J.; Dong, J. M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 115411.
- [34] Chang, T. C. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 061901.
- [35] Liu, Z. F.; Zhang, J.; Gao, B. *Chem. Commun.* **2009**, 6902.
- [36] Gao, B.; Duan, X. J.; Zhang, J.; Wu, T. J.; Son, H. B.; Kong, J.; Liu, Z. F. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 750.
- [37] (a) Huang, F. M.; Yue, K. T.; Tan, P. H.; Zhang, S. L.; Shi, Z. J.; Zhou, X. H.; Gu, Z. N. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 4022; (b) Corio, P.; Santos, P. S.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 557; (c) Li, H. D.; Yue, K. T.; Lian, Z. L.; Zhan, Y.; Zhou, L. X.; Zhang, S. L.; Shi, Z. J.; Gu, Z. N.; Liu, B. B.; Yang, R. S.; Yang, H. B.; Zou, G. T.; Zhang, Y.; Iijima, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2053; (d) Tan, P. H.; Deng, Y. M.; Zhao, Q.; Cheng, W. C. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1818.
- [38] (a) Jorio, A.; Fantini, C.; Dantas, M. S. S.; Pimenta, M. A.; Souza, A. G.; Samsonidze, G. G.; Brar, V. W.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Swan, A. K.; Unlu, M. S.; Goldberg, B. B.; Saito, R. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 115411; (b) Zhou, Z. P.; Dou, X. Y.; Ci, L. J.; Song, L.; Liu, D. F.; Gao, Y.; Wang, J. X.; Liu, L. F.; Zhou, W. Y.; Xie, S. S.; Wan, D. Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1206.
- [39] (a) Zhang, Q.; Yang, D. J.; Wang, S. G.; Yoon, S. F.; Ahn, J. *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15*, S1; (b) Raravikar, N. R.; Keblinski, P.; Rao, A. M.; Dresselhaus, M. S.; Schadler, L. S.; Ajayan, P. M. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 235424.
- [40] Huong, P. V.; Cavagnat, R.; Ajayan, P. M.; Stephan, O. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 10048.
- [41] Ci, L. J.; Zhou, Z. P.; Song, L.; Yan, X. Q.; Liu, D. F.; Yuan, H. J.; Gao, Y.; Wang, J. X.; Liu, L. F.; Zhou, W. Y.; Wang, G.; Xie, S. S. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3098.
- [42] (a) Zhang, Y. Y.; Son, H.; Zhang, J.; Kong, J.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1988; (b) Zhang, Y. Y.; Xie, L. M.; Zhang, J.; Wu, Z. Y.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14031.
- [43] (a) Freitag, M.; Martin, Y.; Misewich, J. A.; Martel, R.; Avouris, P. H. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1067; (b) Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A. P.; Haddon, R. C. *Science* **2006**, *312*, 413; (c) Ajayan, P. M.; Terrones, M.; de la Guardia, A.; Huc, V.; Grobert, N.; Wei, B. Q.; Lezec, H.; Ramanath, G.; Ebbesen, T. W. *Science* **2002**, *296*, 705.
- [44] Cao, H.; Wang, Q.; Wang, D. W.; Dai, H. J. *Small* **2005**, *1*, 138.
- [45] (a) Moliver, S. S. *Fuller Nanotub Car N* **2012**, *20*, 531; (b) Mohammadi, A. K.; Amjadipoor, M. J. *Vibroeng.* **2011**, *13*, 414; (c) Moliver, S. S.; Zimagullov, R. R.; Semenov, A. L. *Tech. Phys. Lett.* **2011**, *37*, 678; (d) Xu, S. F.; Yuan, G.; Li, C.; Mimura, H. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2011**, *29*, 04E101; (e) Joshi, A. Y.; Sharma, S. C.; Harsha, S. P. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2011**, *8*, 776; (f) Nongnual, T.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4649; (g) Luo, Y. P.; Tien, L. G.; Tsai, C. H.; Lee, M. H.; Li, F. Y. *Chin. Phys. B* **2011**, *20*, 017302; (h) Lee, G. D.; Wang, C. Z.; Yoon, E.; Hwang, N. M.; Ho, K. M. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 093106; (i) Hofer, M. A.; Bandaru, P. R. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 034308; (j) Liu, P.; Zhang, Y. W. *Carbon* **2010**, *48*, 2225; (k) Aitkaliyeva, A.; McCarthy, M. C.; Martin, M.; Fu, E. G.; Nijesundera, D.; Wang, X. M.; Chu, W. K.; Jeong, H. K.; Shao, L. C. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2009**, *267*, 3443; (l) Dinadayalane, T. C.; Simeon, T. M.; Leszczynski, J. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2009**, *237*, 120; (m) Tien, L. G.; Tsai, C. H.; Li, F. Y.; Lee, M. H. *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 563; (n) Lee, G. D.; Wang, C. Z.; Yoon, E.; Hwang, N. M.; Ho, K. M. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 043104; (o) Barinov, A.; Ustunel, H.; Fabris, S.; Gregoratti, L.; Aballe, L.; Dudin, P.; Baroni, S.; Kiskinova, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 046803; (p) Zeng, H.; Hu, H. F.; Wei, J. W.; Xie, F.; Peng, P. *Acta Phys. Sin.-Ch. Ed.* **2006**, *55*, 4822; (q) Liu, H. *Phys. Lett. A* **2005**, *339*, 378.
- [46] Dillon, A. C.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Alleman, J. L.; Parilla, P. A.; Heben, M. J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1354.
- [47] (a) Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3439; (b) Irurzun, V. M.; Ruiz, M. P.; Resasco, D. E. *Carbon* **2010**, *48*, 2873.
- [48] Miyata, Y.; Mizuno, K.; Kataura, H. *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, 786763.
- [49] (a) Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Bandow, S.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Nature* **1997**, *388*, 257; (b) Rao, A. M.; Bandow, S.; Richter, E.; Eklund, P. C. *Thin Solid Films* **1998**, *331*, 141.
- [50] (a) Malcioglu, O. B.; Tasci, E.; Erkoc, A. *Physica E* **2005**, *28*, 296; (b) McGuire, K.; Gothard, N.; Gai, P. L.; Dresselhaus, M. S.; Sumanasekera, G.; Rao, A. M. *Carbon* **2005**, *43*, 219; (c) Suzuki, S.; Hibino, H. *Carbon* **2011**, *49*, 2264.
- [51] Liu, Y.; Jin, Z.; Wang, J. Y.; Cui, R. L.; Sun, H.; Peng, F.; Wei, L.; Wang, Z. X.; Liang, X. L.; Peng, L. M.; Li, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 986.
- [52] Kavan, L.; Rapt, P.; Dunsch, L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *328*, 363.
- [53] Murakoshi, K.; Okazaki, K. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3069.
- [54] Wei, D. C.; Liu, Y. Q. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2815.
- [55] (a) Lee, G. D.; Wang, C. Z.; Yu, J.; Yoon, E.; Hwang, N. M.; Ho, K. M. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 165413; (b) Wu, G.; Li, B. W. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 085424; (c) Triozon, F.; Lambin, P.; Roche, S. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 230; (d) Fa, W.; Yang, X. P.; Chen, J. W.; Dong, J. M. *Phys. Lett. A* **2004**, *323*, 122; (e) Rochefort, A.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 253; (f) Ouyang, M.; Huang, J. L.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Science* **2001**, *291*, 97; (g) Yao, Z.; Postma, H. W. C.; Balents, L.; Dekker, C. *Nature* **1999**, *402*, 273; (h) Chiu, P. W.; Roth, S. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 042107; (i) Zeng, H.; Hu, H. F.; Wei, J. W.; Wang, Z. Y. *Mod. Phys. Lett. B* **2010**, *24*, 2445; (j) Wang, R. N.; Zheng, X. H.; Song, L. L.; Zeng, Z. *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208*, 2803.
- [56] Wu, G.; Dong, J. M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 245414.
- [57] Doorn, S. K.; O'Connell, M. J.; Zheng, L. X.; Zhu, Y. T. T.; Huang, S. M.; Liu, J. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 016802.
- [58] Yao, Y. G.; Li, Q. W.; Zhang, J.; Liu, R.; Jiao, L. Y.; Zhu, Y. T.; Liu, Z. F. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 283.

(Cheng, B.)