

超小碳纳米管的高效率光致可见发光^{*}

李兆明¹ 郭建东¹ 杨春雷¹ 白明¹ 刘惠军¹ 李国栋¹
王恩哥² 陈子亭¹ 汤子康¹ 葛惟昆¹ 肖旭东^{1,†}

(1 香港科技大学物理系 香港)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 镶嵌在分子筛骨架中的 4 Å 直径的单壁碳纳米管可发出高效的、位于可见光区的光致发光。发光谱呈较宽的线形,其效率约为 1%—5%。无论是对激发光的响应,还是发光强度都有很强的偏振依赖特性。结合其吸收光谱、拉曼光谱以及电子能带结构的理论计算,作者讨论了 4 Å 碳纳米管的发光机制,并给出了合理的解释。

关键词 碳纳米管,光致发光谱,吸收光谱,电子能带

Efficient visible photoluminescence from ultrasmall carbon nanotubes

Z. M. Li¹ Jiandong Guo¹ Chunlei Yang¹ Ming Bai¹ H. J. Liu¹ G. D. Li¹
E. G. Wang² C. T. Chan¹ Z. K. Tang¹ W. K. Ge¹ Xudong Xiao^{1,†}

(1 Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

(2 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract We have found strong visible photoluminescence from 0.4 nm diameter carbon nanotubes embedded in the ordered channels of a zeolite crystal matrix. The broad luminescence band is emitted with an efficiency of 1—5%. Strong polarization dependence is observed for both the excitation and emission, indicating a preferential optical dipole along the axis of the nanotubes. Through correlation with the absorption and Raman spectra, we identify the (3 3) and (4 2) tubes to be responsible for the peaks at ~2.6 eV and ~1.7 eV, respectively.

Key words carbon nanotubes, photoluminescence, optical absorption, electronic band structure

1 引言

碳纳米管自 20 世纪 90 年代初被发现以来引起了全世界的研究热潮。单壁碳纳米管的结构可以看出是由一层六角网格状碳原子(石墨片)卷曲而成的无缝圆柱。对于不同的卷曲方向(螺旋性),碳纳米管可以是金属或者半导体。这种独特的电子特性使碳纳米管可能在未来的微电子器件工业中一显身手。

碳纳米管不同于常规材料的结构、性能和光谱学特征,是目前基础研究的重要课题。在光致发光方面,所有有关报道都集中在半导体碳纳米管中的直

接带隙跃迁导致的辐射发光上^[1-3],即被激发到导带的电子直接跃迁到价带和与空穴复合,放出光子。直接带隙的半导体发光一般具有较高的效率,而间接带隙材料的发光效率就低一些。香港科技大学物理系在近期的实验中发现,间接带隙的半导体碳纳米管,甚至金属碳纳米管,亦可发出高效率的、位于可见光区的光致发光^[4]。下面我们先简要介绍发出可见光的超小碳纳米管,再给出其光致发光谱及发光机制的讨论。

* 2004-07-28 收到

† 通讯联系人, E-mail: phxudong@ust.hk

2 直径 4 Å 的碳纳米管

2000年,香港科技大学报道了直径只有 4 Å 的单壁碳纳米管阵列.这种超小碳纳米管排列在沸石分子筛中的平行孔道中.在后续的工作中,4 Å 碳纳米管的电学输运特性、偏振拉曼光谱、吸收光谱的偏振特性等测量结果相继发表,提供了对纳米管结构实验上的有力支持.特别引人注目的是,当温度降到 15 K 以下时,这种超小碳纳米管表现出一维超导特性^[6].

用作碳纳米管载体的分子筛是微孔磷酸铝 AlPO_4-5 .如图 1 中左上的示意图,磷酸铝晶体呈细长的六角棱形结构,尺寸不一.我们实验中所用的晶体一般截面的直径约为 $100\ \mu\text{m}$,长度约为 $400\ \mu\text{m}$.沿晶体的轴向 c ,有按六角结构平行排列的开放一维孔道阵列.孔道的内直径为 $0.73\ \mu\text{m}$,相邻孔道的中心间距为 $1.37\ \mu\text{m}$.在晶体生长的过程中,大量 TPA 分子被包裹在晶体的孔道中,成为下一步热解法生长碳纳米管的前趋物.在真空中将晶体加热至 $560\ ^\circ\text{C}$,孔道中的 TPA 分子即碳化分解,转化为单壁碳纳米管.纳米管的形成对 AlPO_4-5 晶体的质量要求很高.

用盐酸溶掉微孔磷酸铝骨架后,透射电子显微镜的照片显示单壁碳纳米管的管径约为 4 Å 左右^[7].理论上 4 Å 已经接近碳纳米管直径的极限,因为此时石墨片极度卷曲,能量上很不稳定(即所谓的卷曲效应).更细的管($\sim 3\ \text{Å}$)也有报道,但产物稀少,目前尚不能有效地操纵和测量^[8,9].而镶嵌在分子筛晶体中的 4 Å 碳纳米管阵列管径单一,彼此分离,严格定向平行排列,为我们提供了很好的机会去研究超小管径碳纳米管的独特性质.由于晶体磷酸铝 AlPO_4-5 是透明且绝缘的,我们无需担心其对碳纳米管光学和电学性质的干扰.

含有碳纳米管的磷酸铝晶体的一个重要特性是晶体整体对透射光有很明显的偏振吸收特性.碳纳米管对电场振动平行于晶体轴向的光的吸收比对电场振动垂直的光强很多.这一特点符合碳纳米管的一维结构,也被当作检验样品质量的重要标志.

直径为 4 Å 的碳纳米管只有三种,即 $(5\ 0)$ ($4, 2$)和 $(3\ 3)$,括号里的整数是碳纳米管螺旋性的复数表示.在测量光致发光的过程中,我们发现两类不同的样品:一类包含所有三种可能的碳纳米管结构(第一类);另一类主要含 $(5\ 0)$ 和 $(3\ 3)$ 管(第二

类).这两类样品有着明显不同的吸收光谱和拉曼光谱,所以易于分辨.

3 光致发光

在远场测量中,我们选择波长为 488 nm 的氩离子激光作激发光源,用凸透镜收集与入射方向成 10° 的出射光.图 1 左上角是远场测量的激发光与出射光的偏振方向示意图.在近场测量中,激光耦合到镀膜光纤内,耦合光通过锥形探针小孔照到样品上,光斑大小约为 $1\ \mu\text{m}$.发射光由一个传统的长工作距离物镜收集.进行光谱测量前,对整个光谱系统的响应作了校正.波长用高压汞灯作标准,而波长的强度响应,则用已知标准光谱的石英-卤钨灯作标准.分别测量了加入不同滤波片的系统响应,用来根据需要对不同实验设置下取得的光谱数据进行校正.事实上,由于生长碳管过程所经过的热处理,晶体不可避免地会出现断裂、台阶等缺陷.由于近场光学显微镜可以有选择地激发很小的区域,所以能够有效地选择或者避开缺陷的位置.

图 1(a)是一条典型的用 488 nm 激光激发的第一类碳纳米管所得的室温发光谱线.光谱收集范围为 530—1500 nm.光谱呈较宽的线形,其中心峰位约为 730 nm ($1.70\ \text{eV}$).对于不同的样品,总体的发光效率在 1%—5% 之间浮动.图 1(f)还给出了入射光偏振方向平行于碳纳米管的吸收光谱.吸收光谱有 3 个吸收峰,分别位于近红外区 $1.4\ \text{eV}$ 、可见光区 $2.1\ \text{eV}$ 和紫外区 $3.0\ \text{eV}$ (图中没有显示).发光谱明显地低于可见光区的吸收峰.通过改变激发光功率 (0.02 — $1.6\ \text{mW}$),在 80 倍的范围内,我们发现发光的强度和线形相对于激发光功率呈线性关系.为了排除其他组分对光致发光谱可能的贡献,我们还对下列代表生长碳纳米管过程不同阶段所涉及的样品进行了光致发光测量:孔道中包含无序碳(可以把晶体加热至 $400\ ^\circ\text{C}$ 得到)的 AlPO_4-5 晶体,孔道中包含前驱物 TPA 的 AlPO_4-5 晶体、纯 AlPO_4-5 晶体和石墨晶体.上述几个样品的发光光谱分别对应于图 1 中的曲线 (b), (c), (d), 和 (e).很显然,无论从强度上还是从发光峰位置,这些样品的光谱与碳纳米管的样品有着本质的不同.特别是纯 AlPO_4-5 和石墨晶体基本没有能够测到发光.所以得出结论:图 1 曲线 (a) 是单壁碳纳米管本征的光致发光光谱.

对于第二类样品,用 488 nm 激光激发, $1.7\ \text{eV}$

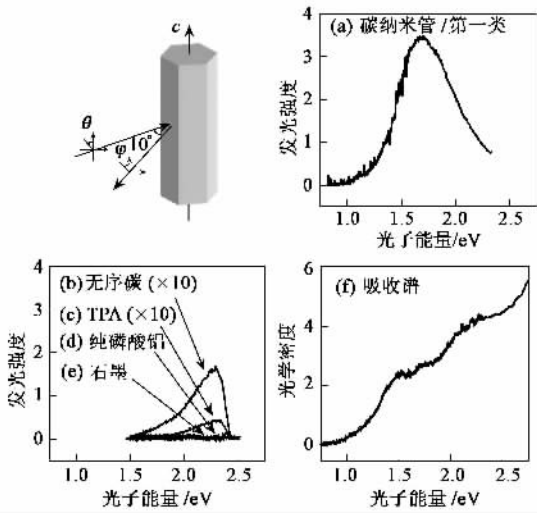


图1 在488 nm 激光激发下 (a) 第一类碳纳米管样品 (b) 生成无定型碳的分子筛晶体 (c) 装有 TPA 分子的分子筛晶体; (d) 纯净的分子筛晶体 (e) 石墨晶体的室温光致发光光谱 (f) 第一类碳纳米管样品的吸收光谱

的发光峰完全消失了;用 325 nm 激光激发,可探测到中心位于 2.6 eV 的发光谱,如图 2 所示.对于第一类样品,若用高功率的 325 nm 激光激发,则既可以探测到 1.7 eV 的发光峰,也可以探测到 2.6 eV 的发光峰.我们知道,在吸收光谱中 2.1 eV 的吸收峰完全是由于(4,2)管的存在,而 1.4 eV 和 3.0 eV 的吸收峰则分别源于(5,0)和(3,3)管.而第二类样品在 2.1 eV 没有吸收(见图 2),表明其只含有(5,0)和(3,3)管.测量拉曼光谱中的呼吸声子模也证实了这个结论.呼吸声子模是一维管状结构独有的声子振动模式,整个管子一张一翕,像是在呼吸一样.二维石墨片和三维金刚石中不存在这样的呼吸模式.如图 2(c) 所示的拉曼测量结果,第一类样品有(4,2)管的呼吸声子模,而第二类样品没有.所以,1.7 eV 的发光峰一定来自(4,2)管,而 2.6 eV 的发光峰一定来自(3,3)管.之所以排除(5,0)管的贡献,是因为物理规律要求物质的发光能量一般要低于其吸收能量.

我们还测量了激发光和发出光的偏振依赖特性.如图 3(a) 所示,当激发光的偏振方向从平行逐渐变化到垂直(即 θ 从 0° 变化到 90°) 时,样品的发光表现出明显的各向异性.相对于 $\theta = 0^\circ$ 的纵向激发, $\theta = 90^\circ$ 的横向激发的发光强度(积分后)只剩下 $1/5$. 发光强度随 θ 的变化规律可以由 $\cos^2\theta$ 来很好地拟合.图 3(b) 是始终保持纵向激发时,发光强度在不同偏振方向 φ 上的分布.平行于晶体的发光分量是垂直分量的 10 倍.以上数据表明,碳纳米管

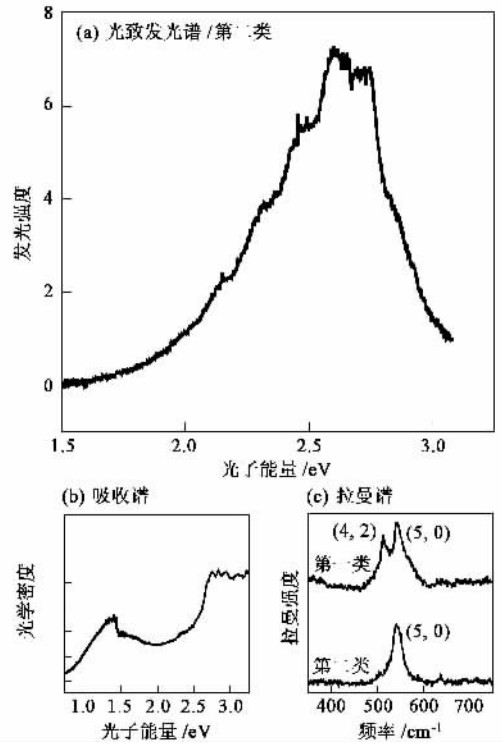


图2 (a) 325 nm 激光激发的第二类碳纳米管样品光致发光光谱 (b) 第二类碳纳米管样品的吸收光谱 (c) 两类样品的呼吸声子模

对激发光的吸收具有显著的各向异性,对与样品轴向平行方向振动的激发光的吸收最强;其发光也有明显的偏振效应,发光的振动最强方向沿样品轴向.这些现象与碳纳米管本身的一维结构和在磷酸铝晶体中的平行排列相符合.

缺陷或其他杂质发光中心产生的光致发光难以有如此明显的偏振吸收和发射.对于孔道中包含 TPA 或无序碳的 $AlPO_4 - 5$ 晶体,不但发光的强度弱,峰位不同,而且偏振依赖也不明显:当激发光(发出光)的偏振方向从平行变到垂直时,发光强度只下降了 20%(10%).

4 发光机理的讨论

运用第一原理方法,我们计算了(5,0)、(4,2)和(3,3)管的电子结构.电子如果想从费米面下的价带跃迁到费米面上的导带,必须遵循由群论方法所得的电子跃迁的选择定则.对于图 4(a) 所示的(3,3)管的电子结构图,只有从粗黑虚线标识的价带到粗黑线标识的导带是可能的电子跃迁,此跃迁需要吸收 2.8 eV 的能量.注意到(3,3)管是金属,因

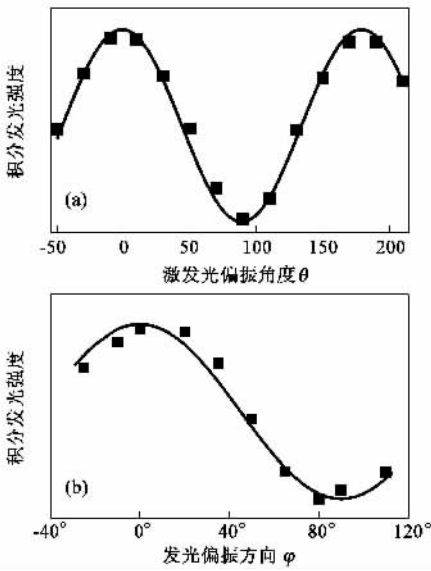


图3 (a)发光强度随不同激发光偏振角度 θ 的变化 (b) 保持纵向激发时发光强度在不同偏振方向 φ 上的分布

为有两条电子能带在费米面相交. 对于三维的金属来说, 电子从价带跃迁到导带之后, 再通过和声子相互作用, 弛豫到价带, 这个过程不会放出光子, 亦即没有发光. 所以三维的金属的发光效率极低. 但是, 对于一维结构的金属碳管来说, 情况就很不同了. 在 (3, 3) 管中, 电子弛豫的通道非常有限, 只有如图 4(a) 中的小圆圈所示的两个电子能带相交点, 这样, 非辐射跃迁的几率就大大降低了. 所以仍有大量电子通过辐射跃迁的方式发光. 由于 Stokes 位移 (3, 3) 管的发光峰的能量为 2.6 eV, 比吸收峰的能量要低.

(4, 2) 管发出的 1.7 eV 的发光峰较难解释. 如

图 4(b) 所示 (4, 2) 管是有间接带隙的半导体, 电子吸收 2.1 eV 的能量从价带跃迁到导带, 之后将弛豫到导带底, 与弛豫到价带顶的空穴符合, 与之伴随的辐射发光的能量约为 0.2 eV, 这与实验观测到的 1.7 eV 的发光峰不符. 所以必须引入新的机制来描述. 一个很大的可能性是在碳纳米管中, 少量的碳原子被氮原子所取代. 我们做这样的假设是由于用来制备超小碳管的前驱物 TPA 和 $(CH_3CH_2CH_2)_3N$ 均含有相当数量的氮成分. 另外, 含有超小碳管的晶体的 X 射线光电子放射谱表明, 约有 2% 的氮以三键的形式存在. 若假设每个 (4, 2) 管的原胞中有一个碳原子被氮原子取代, 则氮的含量为 1.8%. 图 4(c) 是氮掺杂后的 (4, 2) 管的电子结构图. 氮的引入抬高了费米面, 使之与一条能带相交. 这样氮掺杂后的 (4, 2) 管就成了一维金属. 氮的引入还破坏了 (4, 2) 管原有的对称性, 原来相交的电子能带互相排斥, 形成了许多很小的带隙. 在三维结构中, 这种能带的互相排斥对电子性质不会有明显的影响. 然而在一维金属中, 效果就非常明显了, 具体体现在图 4(c) 中, 价带的空穴和导带的电子失去了弛豫的通道, 它们只能以辐射发光的形式复合, 发出的光子能量正好为 1.7 eV.

需要强调的是, 在计算电子能带结构时, 每一个 (4, 2) 的原胞都是位于对等位置的碳原子被取代, 形成的是非常理想的有序结构. 在实测的样品中, 氮原子的取代应该是杂乱无序的. 但我们可以断定, 从对称性的破坏而导致能带间的排斥角度讲, 效果是一样的. 需要强调的是, 氮的引入更多的是为了从电子、空穴复合的角度解释 1.7 eV 的发光峰. 目前, 我们还无法从微观上直接得到碳原子被氮原子取代的证据, 此外, 也不排除其他缺陷导致辐射发光的可能性. 以后还有很多工作要做.

5 结束语

本文采用远场和近场光谱方法首次观察到平行排列于 $AlPO_4 - 5$ 晶体孔道中的直径为 4 Å 的单壁碳纳米管的光致发光现象. 我们对其光致发光的性质, 包括样品的发光强度、发光的各向异性和在不同激发波长、不同激发功率下的光谱变化以及不同样品之间的发光区别, 进行了细致的实验研究. 结合对单壁碳纳米管能级结构的理论计算结果, 对单壁碳纳米管发光光谱作出了与实验结果相符合的解释.

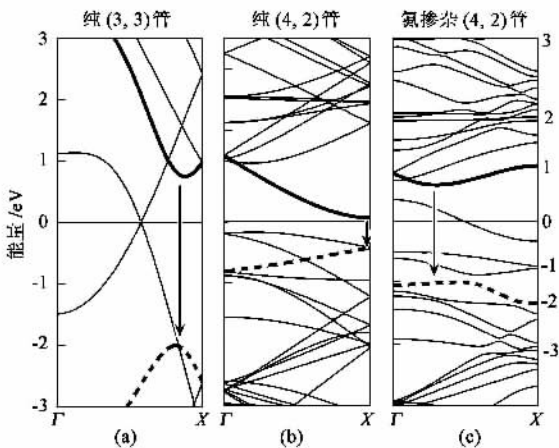


图4 (a)纯(3, 3)管的电子能带图 (b)纯(4, 2)管的电子能带图 (c)氮掺杂后的(4, 2)管的电子能带图(粗黑线标出的导带和粗黑虚线标出的价带之间的电子跃迁是允许的)

参 考 文 献

- [1] O'Connell M J *et al.* Science 2002 ,297 593
 [2] Balhilo S M *et al.* Science ,2002 298 2361
 [3] Lefebvre J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2003 90 217401
 [4] Guo J D *et al.* Phys. Rev. Lett. 2004 ,93 :017402

- [5] Tang Z K *et al.* New J. Phys. 2003 ,5 :146
 [6] Tang Z K *et al.* Science 2001 ,292 2462
 [7] Wang N *et al.* Nature 2000 ,408 :50
 [8] Peng L -M *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2000 85 3249
 [9] Zhao X *et al.* Phys. Rev. Lett. 2004 ,92 :125502

封 面 说 明

今年是法国物理学家路易·德布罗意(1892—1987)提出实物粒子波粒二象性80周年。1923年年底,德布罗意吸取了法国物理学家布里渊关于环绕原子核运动的电子会在以太中激发出一种相位波和只有电子轨道适当时才能形成稳定的驻波的想法,去掉以太概念,直接把波动概念赋予电子本身,一个运动粒子相应一个正弦波,波长 $\lambda = h/p$, p 是粒子的动量, h 是普朗克常量,这个式子后来称为德布罗意关系式。只有电子轨道的周长等于整数个波长即 $2\pi r = n\lambda$ (r 是轨道半径)时,才能形成驻波,对应于原子的定态。他由此推出了玻尔量子化条件。1924年,他在他的博士学位论文中更明确了这些观念。德布罗意的假说表明,静止质量不为零的实物粒子也有波动性,波粒二象性是微观粒子的普遍性质。1926年,薛定谔据此建立了波动力学。在德布罗意博士论文的答辩会上,有人曾问有没有实验方法验证这一观念,德布罗意回答说,通过电子在晶体上的衍射,应当能够观察到这种假想的波的效应。果然,1927年,美国的戴维森和英国的G. P. 汤姆生各自通过电子衍射实验证实了电子的波动性。1929

年,在提出波粒二象性5年后,德布罗意被授予诺贝尔物理学奖,戴维森和G. P. 汤姆生也分享了1937年的诺贝尔物理学奖。

封面左上角的德布罗意肖像邮票是马尔代夫1995年发行的,纪念诺贝尔立遗嘱设立诺贝尔奖100周年。其下方是法国1994年发行的欧罗巴邮票。欧罗巴邮票是欧盟国家为促进欧洲团结共同发行的,每年一套。1994年的欧罗巴邮票的主题是科学发现,法国发行这张邮票纪念德布罗意发现物质波70周年。画面是德布罗意关系式和波的图样。封面右下角是尼加拉瓜1971年发行的“改变世界面貌的10个公式”中的一张,这套邮票全套共10枚,每张邮票上一个公式,画面是这个公式的应用。这张邮票上有德布罗意关系式和电子衍射图,作为其应用的则是电子显微镜。封面左下角是罗马尼亚1999年发行的千年纪邮票,上面有电子显微镜的发明人鲁斯卡和电子显微镜的光路图。戴维森和汤姆生肖像的邮票是几内亚于2001年为纪念诺贝尔奖颁发百年发行的诺贝尔奖得主邮票中的两枚。注意邮票中汤姆生的名字拼错了,多了一个字母p,变成了汤普生。

(北京大学物理学院 秦克诚)

· 书评和书讯 ·

科学出版社物理类新书推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
数学物理方程及其近似方法	程建春	¥58.00	2004年8月	O-1952
物理学家用微分几何	侯伯元, 侯伯宇	¥98.00	2004年8月	O-1976
甚短距离光传输技术	陈弘达, 左超	¥35.00	2004年10月	O-2056
随机振动的虚拟激励法	林家浩, 张亚辉	¥45.00	2004年9月	O-1889
准晶物理学	王仁卉	¥45.00	2004年8月	O-1802
非平衡凝固新型金属材料	陈光, 傅恒志	¥42.00	2004年8月	O-2027
递归人工神经网络定性分析和综合	张化光	¥39.00	2004年7月	TP-2424
金属陶瓷薄膜及其在光电子技术中的应用	孙大明, 孙兆奇	¥56.00	2004年7月	O-1942
火灾风险评估方法学	范维澄等	¥80.00	2004年6月	X-0114
岩石力学	谢和平, 陈忠辉	¥54.00	2004年5月	O-1944
医用加速器	顾本广等	¥110.00	2003年10月	R-1192
软X射线与极紫外辐射的原理和应用	张杰	¥59.00	2003年9月	O-1682
现代压电学(上中下)	张福学	¥99.00	2003年5月	
拉曼布里渊散射——原理及应用	程光照	¥48.00	2003年5月	O-1301
应用力学对偶体系	钟万勰	¥42.00	2003年3月	O-1542
广义相对论和引力场理论	胡宁	¥15.00	2003年3月	O-1157
激光的衍射及热作用计算	李俊昌	¥34.00	2003年3月	O-1553
粉末衍射法测定晶体结构	梁敬魁	¥68.00	2003年4月	O-1697

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书。如果您有出版意向,请和我们联系。凡购书者均免邮费,请按以下方式和我们联系:

电 话:010-64017957 64033515 电子邮件:mlhukai@yahoo.com.cn 或 dpyan@cspg.net

通讯地址:北京东黄城根北街16号 科学出版社 邮政编码:100717 联系人:胡凯 鄢德平

欢迎访问科学出版社网址 <http://www.sciencep.com>