

表面热处理研究石墨及含杂质单壁碳纳米管的 C 1s X 射线吸收谱*

买买提依明¹ 奎热西¹ 王家鸥¹ 苏润¹
吴自玉^{1;1)} 宋礼² 解思深²

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2 (中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 用表面敏感光电子能谱全电子产额模式(TEY)对石墨及含杂质单壁碳纳米管的 C 1s X 射线吸收谱进行了研究. 在高真空中表面退火处理后,石墨 C 1s X 射线吸收谱中未占据 π^* 和 σ^* 态特征峰之间的小峰消失,证实此峰不是来自于一直被认为的所谓的类自由电子态,而来自于样品表面态,即表面结构扭曲或吸附气体所引起的结构变化. 而且 π^* 和 σ^* 峰强度有明显的变化,提示着在研究不同纳米管未占据态的态密度对比研究中,原位温度处理是关键. 我们通过对含杂质不同单壁碳纳米管的态密度对比研究来说明这种处理过程的必要性.

关键词 石墨 单壁碳纳米管 X 射线吸收谱

1 引言

碳纳米管是继石墨、金刚石、和富勒稀之后又一种碳的稳定同素异构体,具有纳米尺寸直径的空心管状几何结构^[1]. 由于其独特的电子^[2]和机械^[3]特性,自从被发现^[4]以来,引起了学术界的广泛兴趣. 碳纳米管可以由其直径和手性角来标定,这两个特征可以用扫描隧道显微术^[5-7]和别的实验方法^[8]来确定. 理论^[9]和实验^[5,6]研究显示,根据这两个特征的不同,它们可以表现为金属、半导体和半金属. 这使碳纳米管在纳米电子器件方面具有广泛的应用前景^[10-14]. 当涉及到电子学应用时,X 射线吸收谱(XAS)与光电子发射谱(PES)、电子能量损失谱(EELS)、光学吸收(OA)和扫描隧道谱一起成为最合适的表征这些样品的实验方法^[15]. 在这些方法中,测得的碳纳米管的实验电子态密度(DOS)与它们的结构相关联.

从原子结构尺度来讲,碳纳米管是石墨层面按不同的手性角卷起所形成的结构^[7]. 因此,碳纳米管在上述实验方法中得到谱结构跟石墨非常相

似^[16-18]. 这就使得研究工作者的目光重新投到石墨的谱结构上. 石墨的导带分裂为 π^* 和 σ^* 态已经被许多实验方法^[19-23]和能带计算所证实^[24,25]. 理论研究估计石墨中存在与层间电子激发相对应的类自由电子态^[24,26],角分辨反光电子发射谱实验证实了这种态的存在^[27]. X 射线吸收谱研究也证实了这些类自由电子态,并推断 π^* 和 σ^* 态吸收峰之间的小峰就是来自于这些层间类自由电子态,而且用全势线性化扩展平面波能带计算来验证了此论断^[28]. 然而,用高能透射非弹性散射的高分辨吸收谱研究结果显示,这些态的位置不应该在 π^* 和 σ^* 态之间,而应该在 σ^* 态能级以上^[29],这个分歧并没有被解决. 最近在一些关于碳纳米管电子态密度的 X 射线吸收谱研究工作中,经常把出现的这个峰归结为层间类自由态^[30,31].

纳米管材料近程结构虽然跟石墨相似,但其中程和远程结构跟石墨有很大的不同. 本文中,我们对石墨进行高真空中表面温度处理来研究其 X 射线吸收谱,从而解释这个峰不能归结为类自由电子态,而应该是表面态. 通过应用这种温度处理过程

* 国家杰出青年基金和中国科学院百人计划基金资助

1) E-mail: wuzy@mail. ihep. ac. cn

于含杂质碳纳米管材料来说明,在研究纳米管材料 X 射线吸收谱结构时,原位温度处理是必不可少的,并且提供了比较理想的温度处理条件.

2 实验

C 1s X 射线吸收谱实验是在北京同步辐射实验室光电子能谱站进行的. 石墨和碳纳米管样品放在超高真空系统内. 其背底真空度为 6×10^{-10} Torr, 实验进行过程中为 2×10^{-9} Torr. 我们用的是表面敏感的全电子产额 (TEY) 模式, 入射 X 射线能量范围为 270—320 eV, 能量步长为 0.2 eV. 出射光电子产额是通过用电子计数表计样品正电荷数而得到的.

实验用的石墨为商用高定向热解石墨 (HOPG). 由于块儿大, 同步光都照射在样品上, 因此实验谱中根本没有衬底信号的贡献. 含杂质单壁碳纳米管样品是在中国科学院物理研究所制备的, 通过悬浮铁催化系统里加热分解乙炔 (C_2H_2) 获得. 实验装置由两级炉系统组成的. 二茂 (络) 铁 (ferrocene), 作为催化剂, 在第一炉里被升华, 然后被氩气和乙炔混合流带入到第二个炉子里. 单壁碳纳米管的生长温度为 800 °C. 用水冷却收集系统获取样品. 3 种不同的纳米管样品的实验制备条件基本相同, 分别标记为: SWNT1, SWNT2 和 SWNT3. SEM 能谱分析显示, 3 种样品杂质含量 (主要是铁) 分布分别为: SWNT1 > SWNT2 > SWNT3. 3 种样品粘到铝片上, 送入真空系统. 由于样品面积比较小, 把光斑打到不同的位置作了两个谱线, 作为参考. 又根据铝片大约在 260 eV 位置的特征峰, 对不同样品的谱图进行背地扣除, 而且进行了归一化处理. 典型的样品扫描电子显微术 (SEM) 结果如图 1 所示.

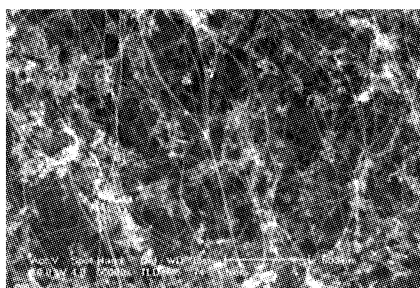


图 1 SWNT1 制备后的 SEM 图

3 结果与讨论

图 2 中谱 (a) 是高定向热解石墨 (HOPG) 的 C 1s X 射线吸收谱, 跟以前的研究报告相当吻合^[22,29]. 其中以往 X 射线吸收谱研究中^[28] 没有分辨出, 而非弹性电子散射高分辨吸收谱中^[29] 分辨出来的峰 B, 在本工作中明显的分辨出来, 说明我们实验分辨率相当高.

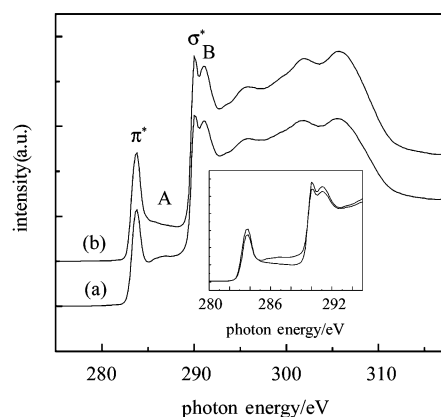


图 2 石墨 C1sX 射线吸收谱
(a) 原样; (b) 在 350 °C 退火 60 min 后的谱.
内部图为两个谱放在一起, 局部放大结果.

其中两个重要的峰, 在图中由 π^* 和 σ^* 来标记, 在很多实验方法中已经被确认. π^* 对应于布里渊区 M 和 L 点周围的 sp^2 杂化引起的导带 π 态的态密度 (DOS). σ^* 对应于布里渊区 Γ 点的导带 σ 态的态密度 (DOS). 这两个峰的电子态对称性已经很清楚地在偏振 NEXAFS 研究工作中分析过^[22]. 然而, 疑点存在于谱中所标出的 A 和 B 两个峰. Fischer 等^[28] 认为峰 A 就是来自于理论预言^[24-26] 的层间类自由电子态, 然而 Batson^[29] 的工作中没有观察到此峰, 而在 σ^* 能级上观察到了峰 B, 且通过对称性投影态密度计算推断此峰应该是层间类自由电子态而引起的. 虽然两种实验方法得到的谱图都反映导带态密度行为, Fischer 等用的同步光 X 射线吸收谱对表面敏感, 因此有可能存在表面态 (结构扭曲, 吸附气体等) 的贡献. 为了确认这种论断, 我们在超高真空中对石墨进行了热处理, 以便消除表面态的贡献. 图 2 (b) 为石墨在真空中用 350 °C 退火一个小时以后的谱图. 可以很清楚的看出, 所谓层间类自由电子态的峰 A 消失, 说明其来自于表面态. 而峰 B 基本没有变化, 这可以说明它可能就是来自于理

论计算推断的类自由电子态. 在图 2 里镶嵌的图中, 我们把两个归一化后曲线叠放一起, 并局部放大, 以便观察 π^* 和 σ^* 态密度的变化. 可以看出态密度有所变化. 这又给我们一个提示, 在碳纳米管吸收谱对比研究中, 通过温度处理来消除表面态是必要的. 为了说明这个结论, 我们对不同含杂质单壁碳纳米管进行了 X 射线吸收谱研究.

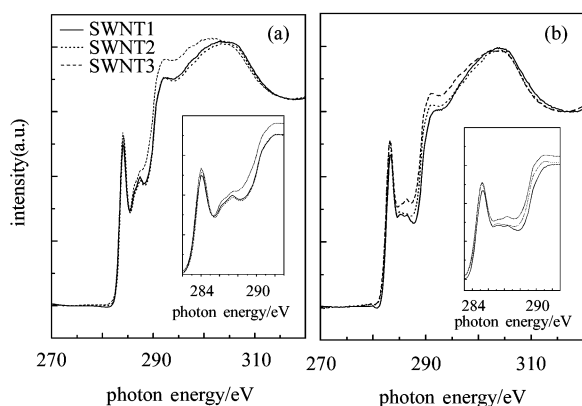


图 3 (a) 3 个碳纳米管样品未处理前的 C 1s X 射线吸收谱(镶嵌图为局部放大); (b) 3 个碳纳米管样品热处理后的 C 1s X 射线吸收谱(镶嵌图为局部放大)

图 3 中给出了 3 种杂质含量不同的碳纳米管的 C 1s X 射线吸收谱, 其中 (a) 是没有处理前的图, (b) 是在真空中在 350°C 退火 60 min 后的曲线. 谱

图跟石墨的很相似. 在 π^* 和 σ^* 中间的峰是由于样品所含的杂质或表面态引起的. 扫描电镜能谱分析显示含杂质比例 SWNT1 > SWNT2 > SWNT3. 在没有处理前的谱中态密度比较结果没有规律性, 而温度处理后的 3 种碳纳米管的 π^* 和 σ^* 态密度是依次变化的. 可以看出表面杂质相应的影响纳米管的电子态密度强度. 不过这个结果只能在对样品表面态进行适当的处理后才能得到. 因此我们认为, 在用表面敏感实验方法研究碳纳米管电子态密度变化时, 通过温度处理, 消除表面态的贡献是必不可少的. 我们认为对样品超高真空中在 (300—400°C) 温度下, 退火处理 60—100 min 是比较合理的实验条件.

4 结论

通过在真空中对石墨进行表面退火实验来证实了, 其 X 射线吸收谱中的 π^* 和 σ^* 态之间的结构来自于表面态, 而不是来自于一直被认为的所谓的类自由电子态. 而且观察到, 由于表面态的存在, π^* 和 σ^* 态密度有所改变. 从而得出, 在研究碳纳米管等材料的电子态密度时表面退火处理必不可少. 通过对含杂质不同的单壁碳纳米管进行表面处理 X 射线吸收谱实验来证实了这个结论. 我们认为超高真空中比较合理的实验条件是温度为 (300—400)°C, 时间为 60—100 min.

参考文献 (References)

- Dekker C. Phys. Today, 1999, **52**(5): 22—28
- Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press, 1998
- Nardelli M, Yakobson B, Bernholc J. Phys. Rev. Lett., 1998, **81**: 4656—4659
- Ijima S. Nature, 1991, **354**: 56—58
- Wildoer J et al. Nature, 1998, **391**: 59—63
- Odom T et al. Nature, 1998, **391**: 62—64
- Venema L C et al. Phys. Rev., 2000, **B61**: 2991—2996
- Ijima S, Ichihashi T. Nature, 1993, **363**: 603—605
- Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. Phys. Rev. Lett., 1992, **68**: 1579—1581
- de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. Science, 1995, **270**: 1179—1180
- DAI H et al. Nature, 1996, **384**: 147—150
- WONG S et al. Nature, 1998, **394**: 52—55
- Tans S, Verschueren A, Dekker, C. Nature, 1998, **393**: 49—52
- Baughman R H et al. Science, 1999, **284**: 1340—1344
- Knupfer M. Surf. Sci. Rep., 2001, **42**: 1—74
- Imamura M et al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 1994, **33**: L1016—1018
- Dravid V P et al. Science, 1993, **259**: 1601—1604
- Kuzuo R et al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 1994, **33**: L1316—1319
- Willis R F, Fitton B, Painter G S. Phys. Rev., 1974, **B9**: 1926—1937
- Kincaid B, Meixner A E, Platzman P M. Phys. Rev. Lett., 1978, **19**: 1296—1299
- Denley D et al. Phys. Rev., 1980, **B21**: 2267—2273
- Rosenberg R A, Love P J, Rehn V. Phys. Rev., 1986, **B33**: 4034—4037
- Tatar R C, Rabii S. Phys. Rev., 1982, **B25**: 4126—4141
- Holzwarth N A W, Louie S G, Rabii S. Phys. Rev., 1982, **B26**: 5382—5390
- Fisher J E, Thompson T E. Phys. Today, 1980, **31** (10): 36
- Posternak M et al. Phys. Rev. Lett., 1983, **50**: 761—764

- 27 Fauster T et al. Phys. Rev. Lett., 1983, **51**: 430—433
28 Fischer D a et al. Phys. Rev., 1991, **B44**: 1427—1429
29 Batson P E. Phys. Rev., 1993, **B48**: 2608—2610
30 Yueh C L et al. Appl. Phys. Lett., 2001, **79**: 3179—3181
31 Chiou J W et al. Appl. Phys. Lett., 2002, **81**: 4189—4191

X-Ray Absorption Spectroscopy Study of Graphite and Contaminated Single Wall Carbon Nanotubes Using Surface Annealing Treatment *

M. I. Abbas¹ K. Ibrahim¹ WANG Jia-Ou¹ SU Run WU Zi-Yu^{1;1)} SONG Li² XIE Si-Shen²

1 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

2 (Institute of Physics, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract We have investigated the C 1s X ray absorption spectra of graphite and contaminated single wall carbon nanotubes using surface sensitive photoelectron spectroscopy total electron yield mode. After annealing treatment in the ultra high vacuum system, the small feature which has been being ascribed to the so called free electron like interlayer states in between the characteristic π^* and σ^* conduction states has disappeared, confirming that the feature comes from the surface states, ie surface structural distortion and gas absorption, not from the free electron like interlayer states. Moreover, the intensity of π^* and σ^* peaks has changed considerably with this treatment, suggesting that it is necessary to treat the surface of the samples with annealing process in the comparison study of the DOS of the carbon nanotube materials. We have testified this argumentation by studying the DOS of the different samples of the contaminated single wall carbon nanotubes.

Key words graphite, single wall carbon nanotubes, X-ray absorption

* Supported by National Outstanding Youth Fund and One Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn