

C₆₀-聚甲基丙烯酸甲酯复合膜的结构、 光学和电荷转移特性

麻华丽 李英兰[†] 杨保华 王 锋

(北京理工大学理学院物理系, 北京 100081)

(2004 年 9 月 22 日收到, 2004 年 11 月 15 日收到修改稿)

描述了通过溶胶-凝胶法制备的 C₆₀-PMMA 复合膜的结构、紫外-可见吸收特性、Raman 散射特性和红外吸收特性. 通过对 C₆₀ 紫外-可见吸收光谱, Raman 散射谱和红外吸收谱的实验和理论分析, 研究了 C₆₀ 与 PMMA 之间的电荷转移.

关键词: 溶胶-凝胶法, C₆₀-PMMA 复合膜, 电荷转移

PACC: 6855, 3470

1. 引 言

自富勒烯 C₆₀ 的发现及大量合成以来^[1,2], 固体 C₆₀ 及富勒烯-高分子复合材料以其独特的结构、性质及所表现出的优良机械、化学和热稳定性, 一直成为科学家们关注的焦点^[3-6]. C₆₀ 分子具有高的电子亲和势^[7], 容易成为电子受体, 而作为光学塑性的高分子化合物-聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 不仅具有较高的透光率和较小的光学色散, 而且拥有大量非局域 π 电子, 可以起到电子给体作用. 因此, 在 PMMA 中掺入适量的 C₆₀ 能够形成具有独特性质的共轭电荷转移体系. 但这方面的研究报道很少, 为了探讨 C₆₀ 与 PMMA 之间的电荷转移, 我们通过溶胶-凝胶法制备了 C₆₀-PMMA 复合膜, 并通过对 C₆₀ 紫外-可见吸收光谱, Raman 散射谱和红外吸收谱的实验和理论分析, 研究了 C₆₀ 与 PMMA 之间的电荷转移.

2. C₆₀-PMMA 复合膜的制备

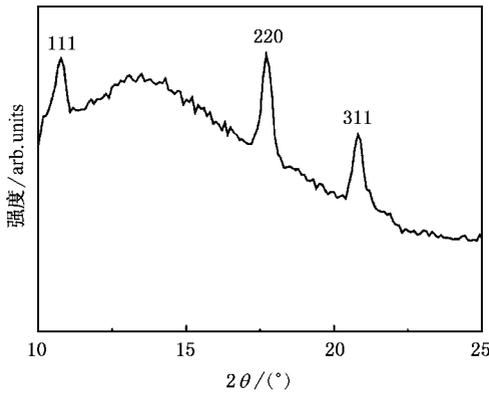
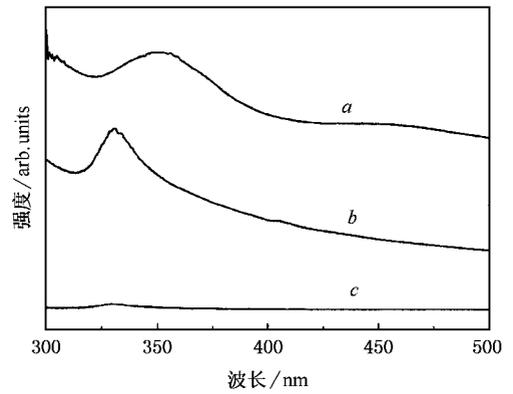
实验中所用的原料为超纯高分子量的 PMMA 粒料与纯度为 99.5% 的 C₆₀ 固体粉. 将 C₆₀ 固体粉与 PMMA 粒料按 10:100 重量比分别溶解于合适的分析纯甲苯和苯溶剂中形成各自的饱和溶液, 并混合

制成溶胶. 用 $\varphi = 0.1\%$ 的氢氟酸清洗硅片, 然后用去离子水, 丙酮超声波清洗, 放入烘箱内烘干. 将溶胶滴在 Si(100) 衬底上, 用 KW-4 型台式匀胶机干燥, 可以制备 C₆₀ 含量一定的复合膜. 整个制备过程中均在室温下进行. 用同样方法制备纯 C₆₀ 和 PMMA 膜. 高温真空退火是在真空度为 1.064×10^{-3} Pa 的真空炉内完成的, 退火温度为 200°C, 保温时间 8 h, 升降温速度均为 2 °C/min. 温度由 SHTMADEN 仪控制, 控温精度为 ± 0.5 °C.

3. C₆₀-PMMA 复合膜的结构

复合膜的 XRD 谱是在西门子 D5005 型掠角 x-ray 衍射仪上测量, 使用 Cu 靶 K _{α 1} 辐射线, 波长 $\lambda = 0.154$ nm, 入射角为 1°. 如图 1 所示, 2θ 分别在 10.82°、17.68° 和 20.76° 处出现窄的衍射峰, 这些衍射峰均可用 C₆₀ 晶体的面心立方 (FCC) 结构指标化, 其密勒指数分别对应于 (111) (220) (311)^[8,9]. 也即是 C₆₀ 分子在温度为 200°C 的 PMMA 中强烈的聚集形成晶化颗粒. 为了更一步搞清楚 C₆₀-PMMA 复合膜中 C₆₀ 形态, 我们对 C₆₀-PMMA 复合膜进行了 TEM 分析如文献 10 所示, 在未退火处理的样品中 C₆₀ 是无序结构的团聚状. 样品经 473 K 真空退火后, 分散在 PMMA 中的 C₆₀ 颗粒以面心立方结构形式存在.

[†]E-mail: YLLI@2911.net

图1 C₆₀-PMMA 复合膜的 XRD 谱图2 C₆₀-PMMA 复合膜的紫外吸收谱,其中曲线 *a* C₆₀-PMMA 复合膜,曲线 *b* 纯 C₆₀,曲线 *c* 纯 PMMA

4. 复合膜的特性

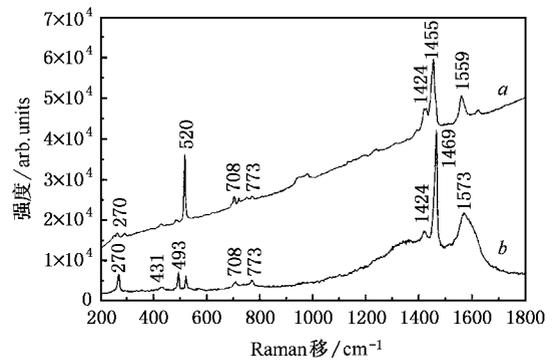
4.1. C₆₀-PMMA 复合膜吸收特性

图2曲线 *a*, *b*, *c* 分别是 C₆₀-PMMA 复合膜、纯 C₆₀ 和 PMMA 的紫外-可见吸收谱,在同一波长范围内,PMMA 无紫外吸收峰,复合膜的吸收峰在 355 nm 相对 330 nm 处 C₆₀ 特征吸收峰中心位置发生明显“红移”宽化.事实上,C₆₀ 特征吸收峰宽化的一方面原因是由于 PMMA 与 C₆₀ 之间电荷转移,C₆₀ 的对称性降低所致^[11],而 C₆₀ 在紫外区域的吸收峰“红移”是由于 C₆₀ 在紫外区域的吸收为 $\pi - \pi^*$ 的电子跃迁,这种跃迁中激发态的极性要强于基态,受到周围富电子的 PMMA 的偶极作用后, π^* 能级的下降程度要大于 π 能级的下降程度,结果造成 C₆₀ 在紫外区域的吸收峰“红移”.这种电荷转移现象在复合膜的 Raman 散射和红外吸收实验中进一步得到证实.

4.2. C₆₀-PMMA 复合膜 Raman 散射特性

图3是 C₆₀-PMMA 复合膜与纯 C₆₀ 膜经 473 K 真空退火 6 小时的 Raman 谱,从图中可以看出,纯 C₆₀ 薄膜在 1469 cm⁻¹ 处有一强 Raman 散射峰,这是 C₆₀ 的 A_g(2) 振动膜,为 C₆₀ 分子的主要特征峰.我们还注意到,在 520 cm⁻¹ 有一强 Raman 散射谱峰,与 Si(100) 衬底的晶态 Raman 峰非常一致,表明了实验及测试的可靠性. C₆₀-PMMA 复合膜的 Raman 散射谱峰与纯 C₆₀ 膜的 Raman 散射谱峰所不同的是: A_g(2) 峰从 1469 cm⁻¹ 移动到了 1455 cm⁻¹ 位置. A_g(2) 振动

模式对应的 Raman 散射谱峰向低频移动,表明在 C₆₀-PMMA 复合膜中存在着软化的振动模式,来自于 PMMA 与 C₆₀ 之间的电荷转移,在碱金属和 C₆₀ 掺杂的 C₆₀ 膜中也观察到类似的现象^[12,13].

图3 Raman 谱,其中曲线 *a* C₆₀-PMMA 复合膜,曲线 *b* 纯 C₆₀ 膜

为了进一步说明存在电荷转移时 C₆₀ 的 Raman 散射峰“红移”,理论模拟上给 C₆₀ 带上一定的负电荷,通过 Gaussian98 计算软件分别算出 C₆₀ 分子与带有负电荷的 C₆₀ 散射峰如图4,其中曲线 *a* 代表中性 C₆₀ 分子,曲线 *b* 和 *c* 分别表示带有 2 个和 3 个单位负电荷的 C₆₀ 分子.

从图中可看出,C₆₀ 分子最强的振动模式也出现了明显的“红移”,另外带有电荷 C₆₀ 的振动模式比中性 C₆₀ 增多,这是由于 PMMA 与 C₆₀ 相互作用使 C₆₀ 对称性降低所致^[13].

4.3. C₆₀-PMMA 复合膜的红外特性

图5是 C₆₀-PMMA 复合膜和纯 PMMA 的红外吸收谱,从图上可看到在低频段 525 cm⁻¹ 和 576 cm⁻¹

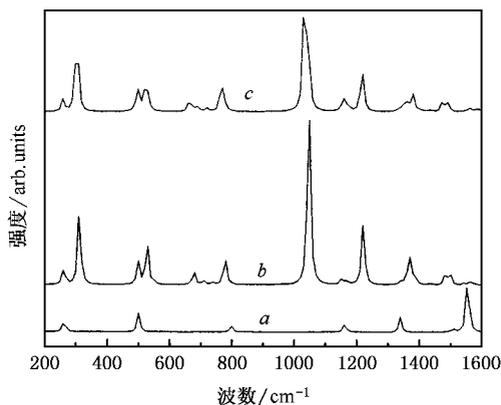


图4 Raman 模拟谱,其中曲线 a C_{60} ;曲线 b C_{60}^{-2} ;曲线 c C_{60}^{-3}

处有两个较强的红外吸收峰,这是 C_{60} 的特征吸收峰,而 C_{60} 的另两个在高频段特征峰 1148 cm^{-1} 和 1428 cm^{-1} 并没有出现,但在此区域复合膜的红外吸收谱相对 PMMA 的吸收谱有较明显的“红移”宽化,这是 C_{60} 和 PMMA 之间存在电荷转移,使得 C_{60} 的这两个红外高频振动模式软化,相应的红外吸收峰“红移”。为了进一步说明存在电荷转移时 C_{60} 的红外振动频率出现“红移”,理论模拟上同样给 C_{60} 带上一定的电荷,通过 Gaussian98 计算软件分别算出 C_{60} 分子与带有电荷的 C_{60} 红外振动频率。

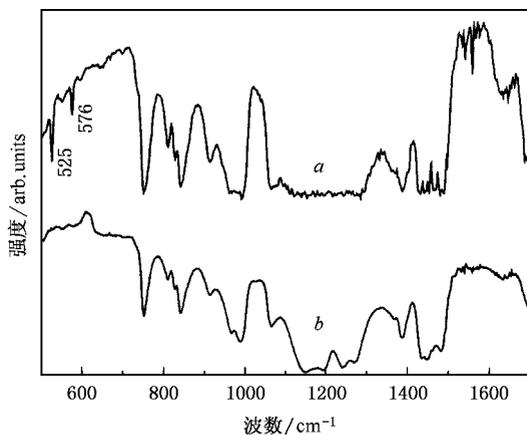


图5 C_{60} -PMMA 复合膜的红外谱,其中曲线 a C_{60} -PMMA;曲线 b PMMA

图6是 C_{60} 分子和带有负电荷 C_{60} (C_{60}^{-} , C_{60}^{-2}) 的红外振动频率图,从图中可以看出,在高频段,带有一个单位负电荷的 C_{60} (C_{60}^{-}) 的红外吸收峰相对 C_{60} 分子的红外吸收峰明显向低频方向移动,在低频段, C_{60}^{-} 的红外振动频率曲线与 C_{60} 分子的红外振动频率曲线相似,这与在低频段 C_{60} -PMMA 复合膜中 C_{60} 分子的另两个特征峰几乎没有变化相符合,图中带有两个单位负电荷的 C_{60} (C_{60}^{-2}) 的红外吸收曲线 c 与带有一个单位负电荷的 C_{60} (C_{60}^{-}) 红外吸收曲线 b 相比,相对曲线 a 有几乎相同的变化趋势,从而进一步说明 C_{60} 和 PMMA 之间存在电荷转移,并且这种电荷转移效应对 C_{60} 分子的高频振动模式影响较大,使其振动模式软化。

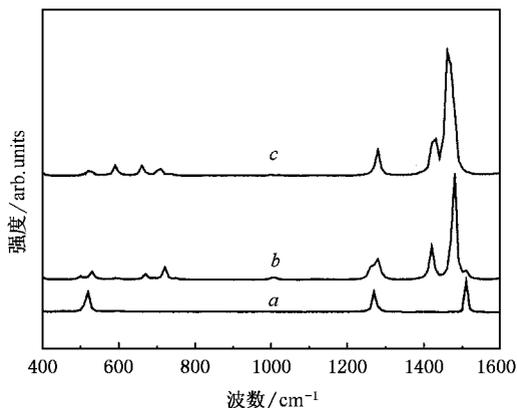


图6 C_{60} -PMMA 复合膜的红外模拟谱,其中曲线 a C_{60} ;曲线 b C_{60}^{-1} ;曲线 c C_{60}^{-2}

5. 结 论

采用溶胶-凝胶法制备的 C_{60} -PMMA 复合膜,常温下 C_{60} 呈无序的团絮状,经高温真空退火后, C_{60} 呈规则的几何形体,通过对 C_{60} 紫外-可见吸收光谱、Raman 散射谱和红外吸收谱的研究,发现了 C_{60} 与 PMMA 之间的电荷转移效应,并在理论模拟上给以验证。

[1] Kroto H W et al 1985 *Nature* **318** 162

[2] Krätscher W et al 1990 *Nature* **347** 354

[3] Rice M J and Gartstein Y N 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10764

[4] Wang Y 1992 *Nature* **356** 585

[5] Wang D Z et al 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1413

[6] Wang G M et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 544 (in Chinese) [王恭明等 2000 物理学报 **49** 544]

[7] Zhou T, Jehoulet L and Bard A J 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 11004

[8] Heiney P A et al 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2911

- [9] Zhou W Y *et al* 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 470 (in Chinese] 周维亚等 1996 *物理学报* **45** 470]
- [10] Li Y L *et al* 2002 *Journal of Inorganic Materials* **17** 167 (in Chinese] 李英兰等 2002 *无机材料学报* **17** 167]
- [11] Wang Y and Cheng Lap-Tak 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 153
- [12] Wang K A *et al* 1992 , *Phys. Rev. B* **45** 1955
- [13] Zhou P *et al* 1992 *Phys. Rev. B.* **46** 2595

Structural and optical properties and charge transfer study for C_{60} -PMMA composite films

Ma Hua-Li Li Ying-Lan[†] Yang Bao-Hua Wang Feng

(*Department of Applied Physics , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China*)

(Received 22 September 2004 ; revised manuscript received 15 November 2004)

Abstract

C_{60} -PMMA composite films were prepared by the sol-gel method , and the structure , Uv-Vis absorption , Raman scattering , IR absorption of the films were studied. The charge-transfer effect was studied between C_{60} and PMMA by analyzing their Uv-Vis absorption spectra , Raman scattering spectra , IR absorption spectra.

Keywords : sol-gel method , C_{60} -PMMA composite films , charge transfer effect

PACC : 6855 , 3470

[†]E-mail : YLLI@2911.net