

文章编号: 1000-324X(2002)01-0167-05

## C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜的纳米结构研究

李英兰<sup>1</sup>, 陈光华<sup>2</sup>, 邹云娟<sup>2</sup>, 王 波<sup>2</sup>, 严 辉<sup>2</sup>

(1. 兰州大学物理科学与技术学院, 甘肃兰州 730000; 2. 北京工业大学材料学院, 北京 100022)

**摘 要:** 采用化学有机沉积法, 在 Si(100)、KBr 压片及微栅衬底上分别制备了 C<sub>60</sub>/PMMA 重量比不同的 C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜. 红外光谱分析表明, C<sub>60</sub> 分子已均匀地分布在 C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜中. 利用 X 射线衍射 (XRD) 谱和透射电子显微镜 (TEM) 研究了该复合膜的结构, 结果显示原来均匀分布在 PMMA 中的 C<sub>60</sub> 分子经过扩散趋向于形成非晶或晶化的 C<sub>60</sub> 颗粒. 经过退火, 以面心立方结构单晶形式存在的 C<sub>60</sub> 颗粒的尺寸为 30~100nm, 且以规则的几何形体分散在 PMMA 连续相中. 玻耳兹曼能量分布规律能够较好地解释, 提高 C<sub>60</sub> 含量或退火温度, 晶化 C<sub>60</sub> 颗粒尺寸增大的现象.

**关 键 词:** 纳米结构; C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜

**中图分类号:** TB 43 **文献标识码:** A

### 1 引言

自富勒烯 C<sub>60</sub> 的发现及大量合成成功以来<sup>[1,2]</sup>, C<sub>60</sub> 固体及富勒烯-高分子复合材料以其独特的结构、性质及所表现出的优良的机械、化学和热稳定性, 一直成为科学家们关注的焦点<sup>[3~5]</sup>. C<sub>60</sub> 分子具有高的电子亲和势, 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 (电子, 可以起到电子给体作用. 因此, 在 PMMA 中掺入适量的 C<sub>60</sub> 能够形成具有光限幅现象和极强光致发光的共轭电荷转移体系<sup>[6~8]</sup>. 众所周知, 颗粒尺寸是影响纳米材料物化性能的重要因素, 对颗粒尺寸分布的测量几乎成了研究纳米材料重要的表征和研究手段. 然而, 在以往的报道中, 我们还未曾发现有人对 C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜 C<sub>60</sub> 纳米颗粒形态及微观结构进行深入研究. 本文通过改变 C<sub>60</sub>/PMMA 的比例, 在 Si(100)、KBr 压片及微栅衬底上制备出组分不同的 C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜. 利用 XRD 及 TEM 研究了复合膜中 C<sub>60</sub> 颗粒的纳米结构及该结构与 C<sub>60</sub> 含量的关系, 通过对该复合膜进行高温退火处理, 进一步研究了高温退火处理对复合膜中 C<sub>60</sub> 颗粒结构的影响.

### 2 实验方法

实验中所用的原料为超纯超高分子量 PMMA 粒料与纯度为 99.9% 的 C<sub>60</sub> 固体粉. 其中 C<sub>60</sub> 粉末购于河南濮阳天安企业集团公司. 按 1:100, 5:100, 10:100 和 20:100 重量比称重. 取一

收稿日期: 2001-01-16, 收到修改稿日期: 2001-03-26

作者简介: 李英兰 (1964-), 女, 博士研究生, 讲师. 通讯联系人: 陈光华

种比例的  $C_{60}$  固体粉和 PMMA 粒料, 分别溶解于分析纯甲苯和苯溶剂中形成各自饱和溶液, 并混合制成溶胶. 将溶胶滴在 Si(100)、KBr 压片及微栅衬底上, 用 KW-4 型台式匀胶机干燥, 制备  $C_{60}$  含量一定的复合膜, 整个制备过程均在室温下进行. 用同样方法与工艺流程制备了纯 PMMA 膜作为对比研究. 高温真空退火是在真空度为  $1.064 \times 10^{-3} \text{Pa}$  的真空炉内完成的, 退火温度为 473K, 保温时间 8h, 升降温速度均为 2K/min. 温度由 SHTMADEN 仪控制, 控温精度为  $\pm 0.5 \text{K}$ . 复合膜的红外光谱是在 Xian-chinetek FTIR 1020 型傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪上完成, 在西门子 D5005 型 X-ray 衍射仪测量样品的 XRD 谱, 并用透射电子显微镜 (TEM)H-800 观察复合膜的结构.

### 3 结果和讨论

图 1 是  $C_{60}$ -PMMA 复合膜的红外吸收谱, 其中  $C_{60}$ /PMMA 的重量比 20:100(其它比例样品的红外吸收谱与图 1 相似), 从图上可看到, 在  $525$  和  $576 \text{cm}^{-1}$  处有两个较强的红外吸收峰, 这是  $C_{60}$  的特征吸收峰, 而  $C_{60}$  的另两个特征峰  $1428$  和  $1184 \text{cm}^{-1}$  并没有出现, 这是由于被 PMMA 在该区间的强吸收峰所覆盖. 红外吸收光谱结果表明,  $C_{60}$  在沉积过程中分子结构未被破坏.

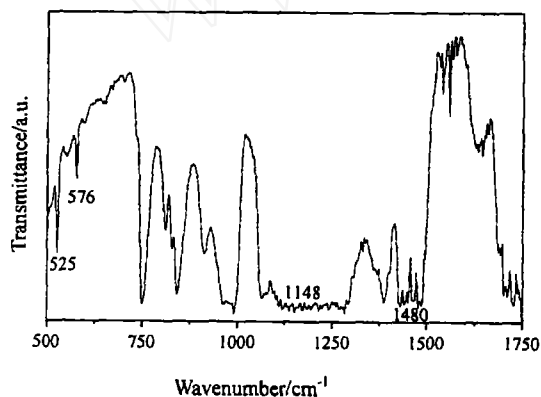


图 1  $C_{60}$ -PMMA 复合膜的红外吸收谱  
Fig. 1 FTIR Spectrum for as-prepared  $C_{60}$ /PMMA film

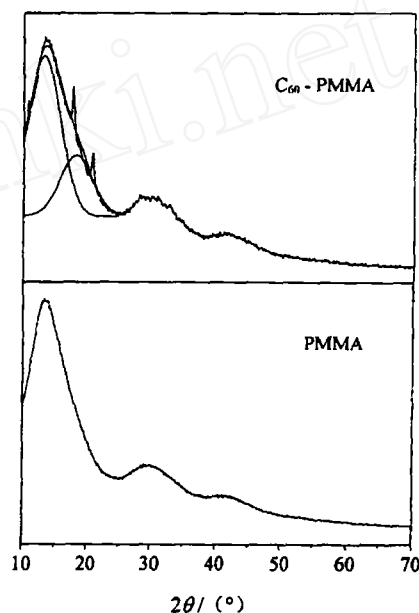


图 2  $C_{60}$ :PMMA=20:100 复合膜及纯 PMMA 膜的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of  $C_{60}$ :PMMA=20:100 and pure PMMA films

图 2 曲线分别是图 1 样品和纯 PMMA 膜的 XRD 谱. 可以看出 PMMA 膜  $2\theta$  分别在  $13.2^\circ$ 、 $29.7^\circ$  和  $42.2^\circ$  处存在三个宽衍射峰, 对应 PMMA 非晶状态的结构. 而  $C_{60}$ -PMMA 样品中除了 PMMA 所具有三个宽的非晶峰外, 还有  $2\theta$  分别在  $10.82^\circ$ 、 $17.68^\circ$ 、 $20.76^\circ$  处出现窄的衍射峰, 这些衍射峰均可用  $C_{60}$  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)<sup>[9]</sup>. 此外, 样品的  $13.2^\circ$  处宽非晶峰形状与纯 PMMA 不同, 通过  $2\theta$  在  $10 \sim 25^\circ$  范围内 Gaussian 曲线拟合能够确认, 左侧的宽峰起源于 PMMA, 右侧的宽峰与  $C_{60}$  的 (220) 衍射峰对应. 根据  $C_{60}$  衍射峰的半峰宽和 Scherrer 公式  $d = 0.85\lambda / B_{1/2} \cos\theta$  ( $B_{1/2}$  为半峰宽,  $\theta$  为衍射角), 计算得到  $C_{60}$  颗粒的平均尺寸为 1.76nm. 依据图 2 的结果可以表

明复合膜中存在非晶和晶化状态的 C<sub>60</sub> 颗粒. 为了给出 C<sub>60</sub> 颗粒尺寸与 C<sub>60</sub> 含量和温度的关系, 还进一步测量了不同 C<sub>60</sub> 含量及高温退火后复合膜样品的 XRD 谱, 其结果由图 3 给出.

由图 3 中可以看出, 增加 C<sub>60</sub> 的含量窄的衍射峰的信号 (见图 3(c) 的 \* 标记) 逐步增加, 直到最大比例的 C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜, 同时还伴随出现了很强的窄的 C<sub>60</sub>(111)、C<sub>60</sub>(222) 衍射峰, 衍射峰变窄的行为表明在复合膜中存在晶化的 C<sub>60</sub> 颗粒. 由窄的 C<sub>60</sub>(220) 衍射峰计算得到, 晶化 C<sub>60</sub> 颗粒在 10/100 的样品中为 7.85nm, 在 20/100 的样品为 11.4nm, 说明增加 C<sub>60</sub> 含量, 晶化的 C<sub>60</sub> 颗粒急剧长大. 而从 Gaussian 曲线拟和后较宽的 C<sub>60</sub>(220) 衍射非晶峰计算得到非晶 C<sub>60</sub> 颗粒尺寸在 1% 样品中为 1.57nm, 在 5% 样品中为 1.70nm, 在 10% 样品中为 1.76nm, 在 20% 样品中为 1.51nm. 由此得出, C<sub>60</sub>-PMMA 复合膜中存在非晶状态的 C<sub>60</sub> 颗粒, 其尺寸与 C<sub>60</sub> 的含量无明显关系; 晶化 C<sub>60</sub> 颗粒的尺寸与 C<sub>60</sub> 的含量有关, 并随之增大而增大. 该结果表明, 原来均匀分布在 PMMA 中的 C<sub>60</sub> 分子经过扩散趋向于形成非晶或晶化的 C<sub>60</sub> 颗粒, 随 C<sub>60</sub> 含量的增加, 晶化颗粒的尺寸也增大. 事实上由文献 [10] 分析表明, 原来均匀分布在 PMMA 中的 C<sub>60</sub> 分子服从一定温度下的 Boltzmann 的能量分布. 在较低温度下一部分具有低动能的 C<sub>60</sub> 分子相互混乱地聚合导致了非晶的 C<sub>60</sub> 颗粒, 其平均尺寸取决于表面能和体积能的平衡; 另一部分具有较高动能的 C<sub>60</sub> 分子在聚合过程中通过间隙式扩散越过 PMMA 势垒形成了稳定的排列有序的 C<sub>60</sub> 籽晶, 并随 C<sub>60</sub> 含量的增大, 具有较高动能的 C<sub>60</sub> 分子数目会随之增加, 从而进一步导致 C<sub>60</sub> 籽晶的生长, 使得晶化 C<sub>60</sub> 颗粒的尺寸不断增大.

图 3(e) 是 (d) 样品在高真空 473K 退火后 XRD 的结果, 与合成状态 (d) 曲线比较, 经过高温真空退火处理后, C<sub>60</sub> 窄的衍射峰的信号更加增强, 宽的非晶峰消失仅存在 PMMA 的非晶峰, C<sub>60</sub> 晶化颗粒尺寸从退火前的 11.4nm 增加到退火后的 26.1nm. 显然, C<sub>60</sub> 颗粒的晶化程度经高温真空退火处理后明显地提高, 颗粒尺寸随着温度升高而增大.

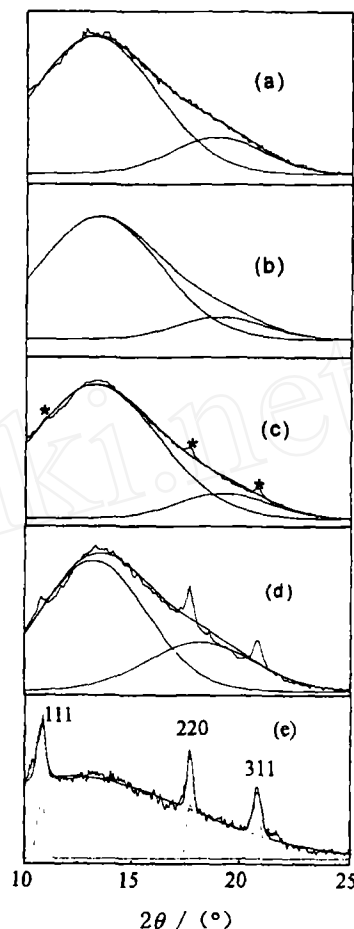


图 3 C<sub>60</sub>-PMMA 的 XRD 谱图. (a), (b), (c), (d) 为未退火样品, C<sub>60</sub>/PMMA 分别是: 1/100, 5/100, 10/100, 20/100; (e) 为 (d) 样品经 473K 退火

Fig. 3 X-ray diffraction patterns with Gaussian fittings for as-prepared C<sub>60</sub>/PMMA films with weight ratios C<sub>60</sub> to PMMA of (a) 1:100, (b) 5:100, (c) 10:100 and (d) 20:100, respectively (e): for the sample of (d) annealed at 473K

图 4 是  $C_{60}$  含量为 10%  $C_{60}$ -PMMA 复合膜的 (a) 室温状态的 TEM 形貌, (b) 473K 高真空退火后的 TEM 形貌, (c) 是 (b) 中 A 区域电子衍射花样. 因为 (b) 中 A、B、C 的电子

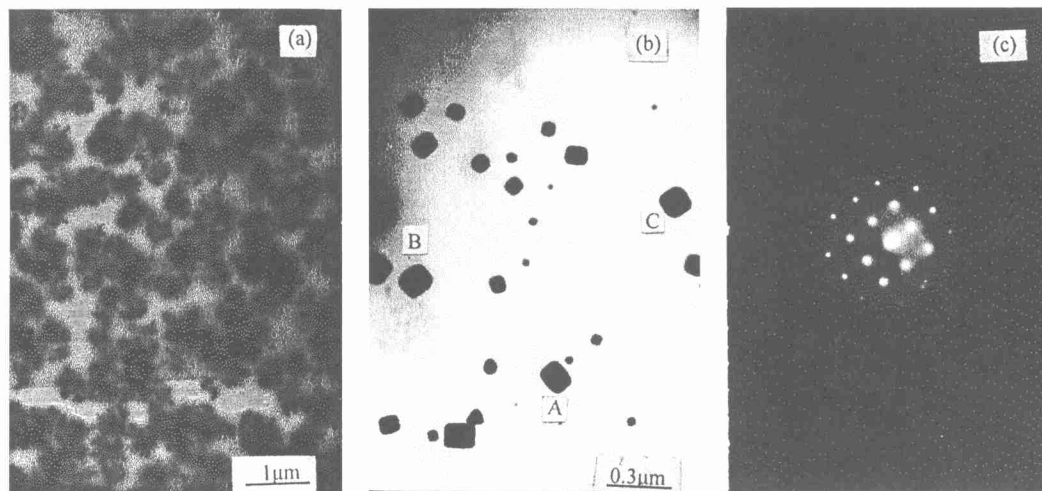


图 4  $C_{60}$ -PMMA(10/100) 复合膜的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM image for  $C_{60}$ /PMMA=10:100 films

(a) As-prepared; (b) Annealed at 473K; (c) The ED pattern of the A area in (b)

衍射图基本相同, 这里只选了 A 示出. 由图 4(b) 可观察到分散在 PMMA 连续相中  $C_{60}$  颗粒, 粒径为 30~100nm 左右, 且呈规则的几何形体, 颗粒形状多为四边形或六边形, 这表明复合膜中  $C_{60}$  的聚集是三维生长的, 容易发育成饱满的多面体, 并且有保持每个面都是平整的趋势, 这种形状是纯  $C_{60}$  结晶的热力学稳定形状. 因此,  $C_{60}$  颗粒晶化程度强烈依赖于退火温度. 实际上, 在未退火处理的图 4(a) 中没有观察到纳米级  $C_{60}$  颗粒, 与图 3(e) 的结果相吻合. 图 4(c) 为 [211] 晶带轴的选区电子衍射花样, 指出  $C_{60}$  颗粒以面心立方结构单晶形式存在. 由此得出,  $C_{60}$  颗粒的晶化程度不仅依赖于复合膜中  $C_{60}$  的含量, 而且也依赖于退火温度的高低,  $C_{60}$  颗粒的晶化程度正比于退火温度. 高温真空退火处理对  $C_{60}$  颗粒晶化程度的影响, 可以归结为两个方面: 其一是  $C_{60}$  分子中具有较高动能的分子数目的增加, 有利于  $C_{60}$  籽晶的发育与生长; 其二是高温能够改变 PMMA 的状态, 因为 PMMA 的熔点为 473K, 所以熔融状态的 PMMA 更有利于分子的扩散, 并减少扩散过程中能量损失. 用高分辨率透射电子显微镜很容易观察到纳米级  $C_{60}$  颗粒的微观结构以及相界面分离情况. 由于富勒稀-高分子复合材料的熔点较纯  $C_{60}$  膜的低, 如何选定合适的加速电压, 将是对  $C_{60}$  颗粒的亚结构进行直接观察的关键所在, 目前仍在进行相关的工作.

#### 4 结论

在 Si(100)、KBr 压片及微栅衬底上, 分别制备了  $C_{60}$ -PMMA 复合膜. 该复合膜的红外光谱测试证实了  $C_{60}$  分子的掺入, 且  $C_{60}$  分子在 PMMA 中保持笼形结构不变. 利用 XRD 及 TEM 研究了该复合膜的结构. 结果表明, 原来均匀分布在 PMMA 中的  $C_{60}$  分子经过扩散趋向于形成非晶或晶化的  $C_{60}$  颗粒, 非晶  $C_{60}$  颗粒的尺寸与  $C_{60}$  含量关系不明显. 随  $C_{60}$  含量的增加, 晶化的  $C_{60}$  颗粒尺寸也随之增大. 随退火温度的升高, 晶化  $C_{60}$  颗粒尺寸增

大. TEM 观察到纳米级 C<sub>60</sub> 颗粒分散在 PMMA 连续相中, 且呈规则的几何形体. 选区电子衍射表明 C<sub>60</sub> 在该复合膜中以面心立方结构的单晶形式存在.

### 参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brin S C, *et al.* *Nature*, 1985, **318**: 162-163.
- [2] Krätscher W, Lamb L, Fostiropoulos D K, *et al.* *Nature*, 1990, **347**: 354-358.
- [3] Rice M J, Gartstein Y N. *Phys. Rev.*, 1996, **B53**: 10764-10768.
- [4] Wang Y. *Nature*, 1992, **356**(3): 585-587.
- [5] Wang D Z, Jian Z, Zhang Q J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**: 1413-1415.
- [6] Kost A, Tutt L, Klein M B, *et al.* *Opt. Lett.*, 1993, **18**(5): 334-336.
- [7] Ma G B, Yang Y H, Chen G H. *Mater. Lett.*, 1998, **34**: 377-382.
- [8] Mitch M G, Chase S J, Lannin J S. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 883-887.
- [9] Heiney P A, Fischer J E, Romanow W J. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**: 2911-2914.
- [10] Chen G H, Ma G B. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25): 3294-3296.

## Nano-Structural Studies on C<sub>60</sub>/PMMA Composite Films

LI Ying-Lan<sup>1</sup>, CHEN Guang-Hua<sup>2</sup>, ZOU Yun-Juan<sup>2</sup>, WANG Bo<sup>2</sup>, YAN Hui<sup>2</sup>

(1. College of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

**Abstract:** C<sub>60</sub>-polymethyl methacrylate (PMMA) composite films were prepared by the chemical organic deposition method with the different weight ratios C<sub>60</sub> to PMMA. The measurements of Fourier transform infrared (FTIR) spectra for the as-prepared films show that C<sub>60</sub> molecules are embedded into PMMA. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) were employed to study the structures of the films. The measurement results suggest that C<sub>60</sub> molecules in the films tend to aggregate each other and to form some tiny C<sub>60</sub> crystallites due to the increase in the C<sub>60</sub> content. TEM observation shows that regular C<sub>60</sub> crystallites of about 30~100nm are distributed homogeneously in the PMMA film. The selective area diffraction indicates that the crystallized particles in the films are single crystal ones with fcc structure. The theory of Boltzmann distribution well explains the phenomenon that C<sub>60</sub> crystallite size increases with increasing C<sub>60</sub> content or annealed at enhanced temperature.

**Key words** nano-structure ; C<sub>60</sub>-PMMA