

空气对 C₆₀ 薄膜拉曼谱的影响*

戴 明 蒋红兵 郑家骝

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室复旦大学分部, 上海 200433)

摘 要 采用拉曼光谱方法和光学二次谐波方法, 观察蒸镀在石英玻璃上的 C₆₀ 薄膜在空气中的变化, 根据实验中观察的 C₆₀ 薄膜 1469 cm⁻¹ 拉曼谱的演变情况, 结合二次谐波的测量结果, 初步推断 C₆₀ 分子发生了聚合反应和氧化反应。

关键词 C₆₀ 薄膜, 拉曼光谱。

1 引 言

C₆₀ 及其它富勒碳分子的发现^[1] 引发了人们对这类由碳原子组成的化合物的广泛兴趣, 人们利用各种手段对其特性进行了深入研究, 室温下, 固体 C₆₀ 为面心立方结构(fcc), C₆₀ 分子间以范德瓦尔斯力相互作用^[2, 3]。由于 C₆₀ 分子具有奇妙的类大 π 电子特性, 预期会有很强的非线性光学系数, 且在分子间掺入其它一些元素后, 固体材料还具有超导特性, 因而在新材料方面的应用前景倍受重视。

1991 年, Bethume 等首次观察到 C₆₀ 的十条拉曼谱线^[4], 最强峰在 1469 cm⁻¹ 处, 振动模式为有 A_g 对称性的五边形收缩模(pentagonal pinch mode), 这一结果与理论计算结论相吻合。此后, 人们还研究了各种条件下 C₆₀ 的拉曼谱, 拉曼谱已成为研究 C₆₀ 的主要手段之一。

由于 C₆₀ 的稳定性一直是感兴趣的问题, 本文利用拉曼光谱对放置在空气中的 C₆₀ 薄膜进行了观察, 发现镀成的样品放置在空气中一段时间后(约四十五天), 1469 cm⁻¹ 峰强度下降且低波数端有明显的非对称性展宽, 分析发现, 展宽的原因是 1460 cm⁻¹ 附近出现新峰。根据 Rao 等^[5] 关于 C₆₀ 光聚合的报道, C₆₀ 分子发生聚合后, 拉曼谱上会出现波数 1460 cm⁻¹ 的新峰。作者还发现, 样品在空气中放置三个月后, 这些峰基本消失, 其下降以至消失的主要机理归因于 C₆₀ 与空气里的氧气发生了缓慢的氧化反应。此外还利用二次谐波强度的变化, 从另外一个角度观测了 C₆₀ 膜在空气中的这一演变过程。

2 实 验

实验用 C₆₀ 粉末向北京大学购买, 纯度优于 99%, 薄膜样品在真空中蒸镀而成。基片为圆形石英玻璃片, 镀膜前在玻璃铬酸中浸泡约 12 小时后, 再使用分析纯丙酮和乙醇进行超声清

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 5 月 2 日; 收到修改稿日期: 1996 年 8 月 13 日

洗,镀膜时,真空度保持在 1.3×10^{-4} Pa 以上, C_{60} 粉末放置在钼舟之中,钼舟温度 400°C 左右。镀成的 C_{60} 膜在石英玻璃片上呈黄褐色,厚度约 150 nm,有很好的光洁度。镀成的样品分成两个对照组,一组置于空气中,室温约 $0\sim 20^\circ\text{C}$,空气的相对湿度约 $60\sim 70\%$;另外一组避光保存在真空干燥容器里。每隔一定的时间,对两组样品的 1469 cm^{-1} 附近拉曼谱和透射二次谐波信号作测量。拉曼光谱的测量使用 SPEX1403 型拉曼光谱仪,激发光源为氩离子连续激光器,波长为 514.5 nm ,照射到样品上的功率为 10 mW 。二次谐波用波长为 $1.064\text{ }\mu\text{m}$ 、调 Q YAG 激光器产生,脉冲重复率 10 Hz ,脉宽约 10 ns ,照射在样品上的光斑直径约 1 mm ,为避免膜损伤,单个脉冲能量为 0.3 mJ 左右。透射的二次谐波信号经滤光片和干涉滤波片后,由光电倍增管接收,并由 Boxcar 积分器处理,记录在 X-Y 记录仪上。

3 结果与讨论

图 1 至图 3 为测得的放置在空气里的同一块样品三个不同时期在 1469 cm^{-1} 附近的拉曼谱。图 1 是样品刚镀成时测得的拉曼谱,由于信号较强这里仅取了一次测量的结果,图中特征峰 1469 cm^{-1} 有很好的对称性,说明在蒸镀过程中 C_{60} 的结构未被破坏。图 2 是样品放置 45 天后的拉曼谱,为提高信噪比取了三次测量的平均,特征峰 1469 cm^{-1} 强度下降且在 1460 cm^{-1} 附近有明显展宽。图 3 为样品放置三个月后五次测量的平均结果,此时 1469 cm^{-1} 峰和 1460 cm^{-1} 已基本消失。而对同一批镀成的放置在真空中的对照样品测量发现,和空气中的样品比较,对照样品的拉曼谱变化不明显,各个时期的拉曼谱都与图 1 相似,表明在真空中样品没有发生变化。

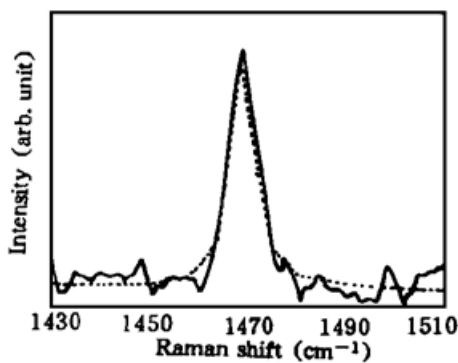


Fig. 1 Raman spectra in the vicinity of the pentagonal pinch mode of a fresh C_{60} film deposited in vacuum. The experimental curve (solid line) was taken from one measurement. The dashed curve is the Lorentzian line-shape fitting

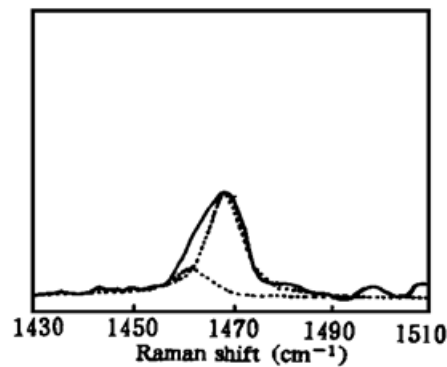


Fig. 2 Raman spectra in the vicinity of line 1469 cm^{-1} of the same C_{60} film exposed in the air for about 45 days. The experimental curve (solid line) was taken from the average of three measurements. The dashed curves are the Lorentzian lineshape fitting

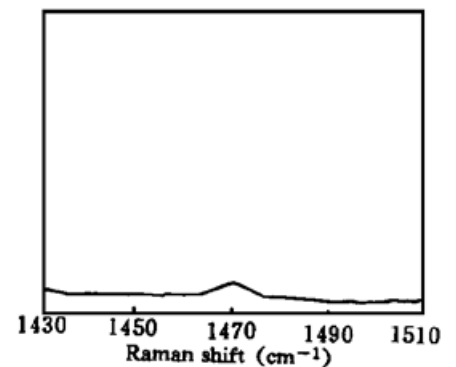


Fig. 3 Raman spectra in the vicinity of line 1469 cm^{-1} of the same C_{60} film exposed to air for about three months. The experimental curve was taken from the average of five measurements

Duclos 等首先观察到 C_{60} 1458 cm^{-1} 拉曼峰,他们认为 1458 cm^{-1} 应为 C_{60} 的特征峰,氧的存在使 1458 cm^{-1} 蓝移至 1469 cm^{-1} ^[6]。此后有人进一步研究发现,无论是在真空中还是在氧气里用较低功率的探测光, C_{60} 拉曼特征峰都在 1469 cm^{-1} ,而在强光下探测, C_{60} 晶体发生光

诱导相变使 1469 cm^{-1} 红移至 1458 cm^{-1} ^[7]。最近, Rao 的报道证实, 文献[6, 7]并未对 1458 cm^{-1} 的出现给出正确的解释。Rao 等对真空中经较强紫外光或可见光照射后的 C₆₀进行了仔细研究, 认为两个或多个 C₆₀分子构成了双聚物或多聚物, Rao 把这一现象称之为光聚合, 聚合后的 C₆₀拉曼谱在 1460 cm^{-1} 处出现新峰^[5]。Rao 的报道使 C₆₀拉曼特征峰处于 1469 cm^{-1} 成为公认的事实, 并由此对本实验得到的图 2 拉曼谱非对称性展览的解释提供了较合理的依据: 样品没有完全隔断光线的进入, C₆₀分子也有聚合迹象, 聚合物的 1460 cm^{-1} 峰出现使图 2 中 C₆₀特征峰 1469 cm^{-1} 出现了展览, 在图 2 中 1469 cm^{-1} 峰左侧位置形成小肩。

注意到图 2 中 1469 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 并存以及信号强度的分布, 可以认为, 薄膜中大部分分子为 C₆₀单体, 仅有少部分 C₆₀分子参与了聚合。因为样品没有经强光直接照射, 因此拉曼谱上会同时出现 1469 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 且 1460 cm^{-1} 处仅表现为小肩。而文献[5]中 C₆₀膜是在真空中经紫外光长时间照射, 聚合反应比较彻底, 拉曼谱上只出现 1460 cm^{-1} , 此时 1469 cm^{-1} 已完全消失。由于 C₆₀分子聚合产物有多聚物和单聚物, 对聚合以及 1460 cm^{-1} 产生的机理, 目前还不能给出完美的解释。但有理论计算表明^[8], C₆₀分子六边形一条边上两个碳原子与另一 C₆₀相应的两个原子组成共价双键, 形如“哑铃”, 是一种稳定的低能结构。最近, 又有 C₆₀聚合物在加热^[9]或高强度光照射下^[10]光解成 C₆₀单体分子^[10]的报道, 隧道扫描显微镜的观察也证实光解的产物为面心立方 C₆₀晶体^[11]。可以预计, 这方面的研究工作尚待进一步深入。

C₆₀分子由于特有的足球型结构^[11], 即使在纯氧中分子也被认为是很稳定的, 有些研究人员观察到, 在 C₆₀薄膜掺杂氧, 对拉曼谱没有实质影响^[7, 12]。α 粒子散射实验表明, 真空中镀成的 C₆₀膜, 放置在纯氧中几十小时, 氧分子也只是分布在膜的近表面, 微弱光线的照射, 只会使氧渗透到薄膜内部^[7], 所以一般认为氧不能使 C₆₀发生实质性的变化。但是, 根据本实验观察到的结果。C₆₀分子并不如过去人们认为的那样稳定, 薄膜样品放置在空气中拉曼谱 1469 cm^{-1} 峰有缓慢下降趋势, 三个月后特征峰 1469 cm^{-1} 基本消失(图 3)。对此结果解释为: C₆₀分子会与空气里的氧分子发生了缓慢的氧化反应, 而氧化后的分子不再以足球状 C₆₀分子结构存在, 薄膜中 C₆₀分子数量随氧化逐渐减少在拉曼谱上体现为 1469 cm^{-1} 强度下降乃至最终消失。文献[7, 12]中没有观察到该效应可能是由于 C₆₀样品与氧接触时间较短, 缓慢氧化反应不能立即在拉曼谱上体现出来。与图 2 相比, 图 3 中 1460 cm^{-1} 峰也随 1469 cm^{-1} 一起消失, 这说明 C₆₀聚合物也参与了氧化。就是说, 样品中 C₆₀分子聚合和氧化过程是同时发生的。对聚合物分子而言有两种效应, 一方面 C₆₀分子聚合会使聚合物分子数量增多, 而另一方面聚合物参与氧化又使聚合物分子数量减少, 最终导致 1460 cm^{-1} 峰消失。这或许可说明文献[7]中认为的“氧的存在阻碍 C₆₀分子的聚合”的论断。最近有人用光电子发射谱, 观察纯氧中受较强紫外光照射后的 C₆₀膜, 也认为聚合后的 C₆₀膜发生氧化反应^[13]。此外, 文献[14]还作了一定条件下 C₆₀薄膜在水蒸气中发生氧化反应的报道。需要提及的是, 对氧化的生成物, 有两种观点: 一种认为 C₆₀会失去十个碳原子生成所谓富勒碳-50 (C₅₀)^[14], 也有人认为产生无定形碳^[15]。本实验对氧化的机理及生成物, 也不能给出一个确切的答案, 有待于进一步探讨。

实验过程中, 还观察了不同时期样品的二次谐波信号并发现了明显的区别。在样品刚镀成以及放置空气中三个月后(对应于图 1, 图 3), 没有观察到二次谐波信号; 而在样品放置 45

天前后的一段时间,二次谐波信号很强,估计与中间一段时间 C₆₀膜膜中生成的聚合物数量较多有关。C₆₀很强的二阶非线性响应一直引起人们的兴趣, Wang 等发现 C₆₀二次谐波信号强度与膜厚平方成正比^[16],说明二次谐波主要来源于体效应,表面对二次谐波的贡献非常小。由于 C₆₀分子是中心对称的,因而偶极近似下二阶非线性的产生是禁戒的。人们认为 C₆₀二次谐波主要来源于电四极矩和磁偶极矩的贡献。对本文的实验结果,结合上述拉曼测量结果,认为在样品刚镀成时,虽然 C₆₀有较强的二阶非线性响应,但探测仪器,并没有能测量到二次谐波信号。但对放置四十五天前后的样品用同样的装置测到了很强的二次谐波信号。主要原因可能是 C₆₀分子参与聚合后分子对称性降低,分子内 π 键的连接增强了电四极矩和磁偶极矩对二次谐波的贡献,使这时样品信号大大增强,而对放置三个月的样品, C₆₀聚合物也参与了氧化,分子间连接起来的 π 键氧化断裂,而且随着 C₆₀分子的氧化, π 键随氧化一起消失,这一过程会使电四极矩和磁偶极矩对二阶非线性响应的贡献大大减小,这时又不能再测量到二次谐波信号。最近,作者在超高真空中利用紫外光照射 C₆₀诱导 C₆₀分子发生聚合,并用锁模激光器提高二次谐波探测灵敏度,发现聚合后的 C₆₀样品二次谐波信号增强了一个数量级左右,聚合新峰 1460 cm⁻¹有极大增强,进一步的实验目前正在进行之中。

结 论 首次观察了空气中 C₆₀薄膜拉曼谱和二次谐波信号的变化: C₆₀在空气里放置较长时间,会发生缓慢的氧化反应,氧化的最终结果在拉曼谱上表现为特征峰 1469 cm⁻¹强度下降并消失。同时,在自然环境的光照下, C₆₀分子会产生聚合,使 C₆₀拉曼谱特征峰 1469 cm⁻¹低波数端非对称展宽,出现 1460 cm⁻¹小肩。而且,聚合的 C₆₀也参与了氧化反应,使 1460 cm⁻¹峰亦最终消失。二次谐波中期的增强和最终消失进一步证实了 C₆₀聚合和氧化演变过程。此外,二次谐波的测量还表明聚合使 C₆₀二阶非线性响应大大增强。作者认为: C₆₀的这种衰变无论是在研究其本身特性还是在应用方面都是值得人们关注的,应进行更多更深入的研究。

感谢重点实验室任忠民博士在样品镀膜和复旦大学测试中心姚文华老师在拉曼谱测试过程中给予的大力帮助!

参 考 文 献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien *et al.*, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature (London)*, 1985, **318**(14) : 162~ 163
- [2] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie *et al.*, Orientational ordering transition in solid C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**(22) : 2991~ 2914
- [3] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie *et al.*, Reply to 'Comment on 'Orientational ordering transition in solid C₆₀'. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(11) : 1467~ 1468
- [4] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tong *et al.*, Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C₆₀ and C₇₀ fullerene clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **179**(1, 2) : 181~ 186
The vibrational Raman spectra of purified solid films of C₆₀ and C₇₀. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **174**(3, 4) : 219~ 222
- [5] A. M. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang *et al.*, Photoinduced polymerization of solid C₆₀ films. *Science*, 1993, **259**(12) : 955~ 957
- [6] S. J. Duclos, R. C. Haddon, S. H. Alarum *et al.*, The influence of oxygen on the Raman spectrum of C₆₀ films. *Solid State Commun.*, 1991, **80**(7) : 481~ 484

- [7] Ping Zhou, A. M. Rao, Kai-An Wang *et al.*, Photoassisted structural transition and oxygen diffusion in solid C₆₀ films. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(23) : 2871~ 2873
- [8] Madhu Menou, K. R. Sabbaswamy, Majid Sawtarie, Structure and properties of C₆₀ dimers by generalized tight-binding molecular dynamics. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **49**(19) : 13966~ 13969
- [9] Ying Wang, J. M. Holden, Xiang-xin Bi *et al.*, Thermal decomposition of polymeric C₆₀. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **217**(4) : 413~ 417
- [10] L. Akselrod, H. J. Byrne, C. Thomsen *et al.*, Reversible photochemical processes in fullerenes. A Raman study. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **215**(1, 2, 3) : 131~ 136
- [11] Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman *et al.*, Electron stimulated polymerization of solid C₆₀. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(5) : 577~ 579
- [12] S. R. Flom, F. J. Bartoli, H. W. Sarkas *et al.*, Resonant nonlinear optical properties and excited-state dynamics of pristine, oxygen-doped, and photopolymerized C₆₀ in the solid state. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **51**(7) : 11376~ 11381
- [13] A. Ito, T. Morikawa, T. Takahashi, Photo-induced polymerization and oxidation of C₆₀ observed by photoelectron spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **211**(4, 5) : 333~ 336
- [14] W. A. Kalsbeck, H. H. Thorp, Electrochemical reduction of fullerenes in the presence of O₂ and H₂O: polyoxygen adducts and fragmentation of the C₆₀ framework. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **314**(14) : 336~ 370
- [15] G. H. Kroll, P. J. Benning, Y. Chen *et al.*, Interaction of O₂ with C₆₀: photon-induced oxidation. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**(2, 3) : 112~ 116
- [16] X. K. Wang, T. G. Zhang, W. P. Lin *et al.*, Large second-harmonic response of C₆₀ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(7) : 810~ 812

The Influence of Air on the Raman Spectrum of C₆₀ Films

Dai Ming Jiang Hongbing Zheng Jiabiao

(Department of Physics, Fudan University, State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Fudan Branch, Shanghai 200433)

(Received 2 May 1996; revised 13 August 1996)

Abstract The changes of Raman spectrum and optical second-harmonic generation of C₆₀ films deposited on quartz glass substrate by exposing to the air are studied. According to the experimental results, we suggest that C₆₀ molecules in the air undergo polymerization and oxidation.

Key words C₆₀ films, Raman spectra.