酞菁铜掺杂 TiO2 微腔的光谱特性和精细结构

刘成林^{1,2},张新夷²,钟菊花³,朱以华³,贺 博⁴,韦世强⁴

1. 盐城师范学院物理系, 江苏盐城 224002

2. 复旦大学同步辐射研究中心,上海 200433

3. 华东理工大学理学院,上海 200237

4. 中国科技大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029

摘 要 化学方法合成了酞菁铜(CuPc)掺杂 TiO₂ 微腔,用傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱研究了其的光谱 特性,用 X射线吸收精细结构(XAFS)谱分析了其的精细结构。结果显示,TiO₂ 微腔被 CuPc 掺杂后,CuPc 和 TiO₂ 之间发生了相互作用,使红外光谱出现了 900.76 cm⁻¹的振动吸收峰;同时,在3 392.75 cm⁻¹的 OH 振动和 2 848.83 cm⁻¹的 CH 振动发生了"红移";酞菁大环平面的 C—C 或 C—N 振动、苯环上 C—H 面 内和 C—N 面外的弯曲振动也有一定的峰位移动和强度变化。在拉曼光谱图上,CuPc 掺杂 TiO₂ 微腔中出现 的 403.4,592.1和 679.1 cm⁻¹的 TiO₂ 的特征振动峰,但它们发生了波数移动,而在 1 586.8 和 1 525.6 cm⁻¹出现的振动峰说明 CuPc 和 TiO₂ 形成了复合体,这些变化与酞菁铜的大环分子结构的平面取向有关。 在 XAFS 上,CuPc 掺杂 TiO₂ 微腔中的 Ti 呈现四面体 TiO₄ 的结构形式,TiO₂ 的内层的中间距离和表面结 构发生了变化。

关键词 CuPc 掺杂 TiO₂ 微腔; 红外光谱; Raman 光谱; XAFS **中图分类号**: O484.4; O612.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)10-1966-04

引 言

7

有机半导体材料作为一种新颖光电材料正日益受到人们 的重视。酞菁类化合物作为典型的有机半导体,因其含有平 面大环共轭结构而具有优异的热稳定性和化学稳定性,在光 催化、医学、传感器、光电等方面得到了广泛的研究和应 用^[1,2]。另外,酞菁类材料作为一种光存储材料可以取代无 机硅材料的研究也是当前信息材料研究的一个新领域[3]。但 有机材料也有一些致命的缺点,如作为光电材料时载流子迁 移率低,薄膜的均匀性和质量较差,因而使其应用受到很大 限制。TiO2 是一种应用前景广阔的无机半导体材料,具有优 异的光学、电学、半导体及催化性能,使其成为光催化、光 致变色显示器、太阳能电池、传感器等研究的热点^[4,5]。由 于纳米 TiO2 尺寸小, 大部分原子暴露在微粒表面使表面原 子配位不足、活性位置增加、有较高的催化活性、但它也存 在着分散不均匀、易团聚、难回收的缺点[6]。有机-无机的复 合不仅能够克服有机、无机材料的缺点,而且使复合材料具 有一些特异性能,在实际应用中引起人们的广泛关注^[7,8]。 本文用层层包裹的方法将酞菁铜(CuPc)通过化学键或其他 相互作用掺杂到微腔 TiO₂ 中形成纳米尺度的结构,并且用 Raman, IR 光谱和 X 射线吸收精细结构(XAFS)进行了光谱 和微观结构的表征。

1 实验方法

酞菁铜掺杂微腔 TiO₂ 颗粒的合成过程为^[9]:(1)称取 40.84g钛酸四丁酯溶入47.8mL的三乙醇胺中,溶液立即 变黄,同时放热,混合均匀后,将14.58g十六烷基三甲基 溴化铵和1.44g氢氧化钠加入到上述混合溶液中,在70 下搅拌至均相;(2)将1.5g铜酞菁加入到20mL无水乙醇 和160mL去离子水的混合溶液中,搅拌均匀;在剧烈搅拌 下,将(2)溶液缓慢地滴加到(1)溶液中,然后在室温下搅拌 陈化12h。抽滤洗涤直到没有溴离子存在,在100 下烘干 得到浅蓝色粉末即为实验所需的样品。

红外光谱用 TENSOR 27 FTIR (BRUKER Optik Asia Pacific Ltd),室温下采用 KBr 压片测试; Raman 实验在 LRZ-1型拉曼光谱仪上进行,使用氩离子激光器的 514 nm 谱线作为激发光源,激光输出功率近 50 mW;样品的 XAFS

收稿日期: 2006-06-28,修订日期: 2006-09-26 基金项目: 盐城师范学院专项基金项目资助 作者简介: 刘成林, 1964 年生, 盐城师范学院物理系副教授 e-mail: liuch @fudan. edu. cn 测试用 Ti K边吸收,在国家同步辐射实验室(中国科技大学)的 EXAFS 实验站测定,采用双晶 Si (111)单色器,储存 环能量 800 MeV,电流约为 100~150 mA,荧光法采集 Ti K 边 XAFS 数据,采用国家同步辐射实验室编写的 Nsrlxafs 2.0程序进行数据处理。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱

红外光谱作为测量振动谱线的最重要的工具可用于酞菁 及其金属配合物的分子取向、晶体结构等信息的检测 中^[10,11]。图1(a)和(b)分别为酞菁铜和酞菁铜掺杂TiO2微 腔的傅里叶变换红外光谱。对于酞菁铜[图1(a)], 3 412.04 cm⁻¹是OH基团伸缩振动的吸收峰, 2 918.26 和 2 858.47 cm⁻¹是 CH 形成的非对称伸缩和对称伸缩吸收双峰。在 1 606. 69, 1 471. 67, 1 396. 45, 1 336. 65, 1 249. 86 和 1 043. 48 cm⁻¹处的吸收峰归功于酞菁大环的平面 C--C 或 C---N伸缩振动。另外,苯环上 C----H 面内弯曲振动峰 1 220. 93, 1 122. 56 和 1 089. 77 cm⁻¹, 苯环上C-N面外弯 曲振动产生的吸收峰 881.46,821.67,742.59 和 702.08 cm⁻¹以及由铜离子与周围吡咯环上4个氮原子键合产生的 振动吸收峰 947.04 cm⁻¹都比较明显地出现在红外光谱中。 对于酞菁铜掺杂的 TiO_2 微腔[图 1(b)], OH 基团伸缩振动 的吸收峰在 3 392.75 cm⁻¹, CH 的对称伸缩吸收峰在 2 848. 83 cm⁻¹,都有一定的红移,而 CH 的非对称伸缩吸收 峰仍在 2 918. 26 cm⁻¹。 酞菁大环平面上的 C ----C 或 C ----N 伸 缩振动、苯环上 C-H 面内弯曲振动以及苯环上 C-N 面外 的弯曲振动吸收峰都有不同程度的移动和强度的变化。另 外,1651.28 cm⁻¹是 H — O — H 链之间的弯曲振动的吸收 675.08 cm⁻¹出现的峰为 Ti --O --Ti 伸缩振动峰, 460.98 cm⁻¹为 Ti —O 键的红外吸收区域,这些都说明 TiO₂ 的存在 和 TiO_2 与 CuPc 发生了相互作用。



Fig 1 FTIR spectra of copper phthalocyanine (a) and copper phthalocyanine doped TiO₂ microcavities (b)

2.2 Raman 光谱

图 2 是 CuPc 掺杂 TiO2 微腔的 Raman 光谱。在 Raman 光谱中,低波数范围内可以看到一些明显的振动峰,如 403.4,592.1,679.1 cm⁻¹,这与锐钛矿是对应的。由此可以 判定, CuPc 掺杂后的 TiO2 主要为锐钛型的 TiO2, 但样品的 Raman 峰与文献[12]相比有不同程度的偏移。在 592.1 cm⁻¹ 的散射峰也非常微弱,表明微腔 TiO2 的整体晶化程度比较 低,基本上处于初始晶化状态。因而只能观察到很宽的 Raman 散射带。酞菁铜掺杂 TiO2 微腔的 Raman 光谱中有两个 明显的谱峰, 位于 1 586.8 和 1 525.6 cm⁻¹处, 可是纯 CuPc 的 Raman 光谱中来自 CuPc 的大环骨架伸缩振动和与中心金 属离子成键的吡咯 C-N 伸缩振动在 1 579 和 1 507 cm⁻¹处, 这些变化是由于掺杂而导致 TiO2 与 CuPc 之间产生一定的 相互作用引起的。CuPc 掺杂 TiO2 微腔的 Raman 光谱中出 现的各谱峰位置与纯的酞菁铜相比均有不同程度的位移,表 明酞菁铜掺杂 TiO2 不是简单地与 CuPc 混合, 而是在 TiO2 和 CuPc 之间生成了电荷转移较小、结构比较松散的分子间 电荷转移的复合体。CuPc 掺杂 TiO2 微腔中 Raman 振动谱 线波数增大的原因,可能是酞菁铜的大环分子结构在薄膜层 中更倾向于平面取向,从而增强了复合物中的电荷转移程 度。这一倾向也有利于光电性能的改善。



Fig 2 Raman spectrum of copper phthalocyanine doped TiO₂ microcavities



Fig. 3 Normalized Kedge absorption spectrum of copper phthalocyanine doped TiO₂ microcavities (Inset: XANES spectrum of Ti Kedge)

2.3 XAFS 结果

图 3 为 CuPc 掺杂 TiO₂ 微腔的归一化 Ti 原子 K边吸收 谱, 图中插图为 Ti-K边的 X 射线吸收精细结构(XANES) 谱。对于固体 TiO₂ 来说,在近边通常有三个峰,分别属于八 面体场中 $1s \rightarrow 3d$ 的电子跃迁中的 $1s \rightarrow 1_{fig}$, $1s \rightarrow 2_{fig}$ 和 $1s \rightarrow 3e_g$ 跃迁,而样品仅有一个明显的峰,对应于 $1s \rightarrow 2_{fig}$ 和 $1s \rightarrow 3e_g$ 跃迁,而样品仅有一个明显的峰,对应于 $1s \rightarrow 2_{fig}$ 的 电子跃迁,说明八面体 TiO₆ 的结构已经被扭曲,呈现出类 似锐钛矿型 TiO₂ 的 K边结构。但边后低能侧的振荡峰比较 显著,这些振荡与电子向较高的 p 态转移有关,依赖于从内 层 Ti 原子到 0.3~0.8 nm 的中间范围的结构。同时,CuPc 的掺杂导致 TiO₂ 结构的扭曲使这些峰发生了宽化,而且峰 的强度也发生了变化,说明 CuPc 的掺杂改变了中间距离和 TiO₂ 的表面结构。与锐钛矿型 TiO₂ 标准样品相比^[13],样品 的局域结构也存在着一定的差异。因此,CuPc 掺杂 TiO₂ 微 腔中的 Ti 原子呈四面体 TiO₄ 结构形式。

1968

图 4 为样品的傅里叶变换的径向结构函数(RSF)谱。可 以看出, CuPc 掺杂 TiO₂ 微腔的振荡振幅比较大,减弱比较 快,精细结构也明显减少。由于微腔 TiO₂ 粒径的减小和掺 杂的影响,其无序性增强。微腔 TiO₂ 样品的第一壳层 Ti—O 键的键长有所增长。这可能是由于微腔 TiO2 中的 Ti 表面存 在 Ti —OH 键, 第二壳层 Ti —Ti 键受到表面 Ti —OH 键的 影响而收缩, 使键长缩短。虽然各壳层的键长表现出不同的 变化规律, 但各壳层的配位数却均呈增大的趋势。



Fig 4 Radial spectrum function spectrum of copper phthalocyanine doped TiO₂ microcavities

参考文献

- [1] Chen L L, Li W L, Wei H Z, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 1788.
- [2] Michal Wojdyla, Beate Derkowska, Waclaw Bata, et al. Optical Materials, 2006, 28: 1000.
- [3] GAO Zhao-yang, ZHANG Xu, ZHENG Dai-shun, et al (郜朝阳, 张 旭, 郑代顺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光 谱分析), 2004, 24(4): 502.
- [4] Nguyen The Vinh, Lee Hynn Cheol, Yang O Bong, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 967.
- [5] LIU Cheng-lin, ZHONGJu-hua, LI Yuan-guang, et al(刘成林, 钟菊花, 李远光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1947.
- [6] LIU Cheng-lin, LI Yuan guang, ZHON GJu hua, et al (刘成林,李远光,钟菊花,等). Function Material (功能材料), 1999, 30(2): 223.
- [7] Lin Li, Minoru Mizuhata, Akihiko Kajinami, et al. Synthetic Metals, 2004, 146: 17.
- [8] Wayne M Campbell, Anthony K Burrell, David L Officer, et al. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248: 1363.
- [9] Di K, Zhu Y H, Yang X L, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 294: 499.
- [10] Haiyan Li, Carl P Tripp. Langmuir, 2005, 21: 2585.
- [11] DING Hamming, ZHANG Yin, CHEN Werrqi, et al (丁旱明,张 引,陈文启,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱 分析), 1997, 17(2): 73.
- [12] Lei Miao, Sakae Tanemura, Shoichi Toh, et al. J. Crystal Growth, 2004, 264: 246.
- [13] Wagemaker M, Lutzenkirchen Hechi D, Keil P, et al. Physica B, 2003, 336: 118.

Spectrum Characterization and Fine Structure of Copper Phthalocyanine-Doped TiO₂ Microcavities

LIU Cheng-lin^{1,2}, ZHANG Xin-yi², ZHONG Ju-hua³, ZHU Yi-hua³, HE Bo⁴, WEI Shi-qiang⁴

- 1. Physics Department of Yancheng Teachers 'College, Yancheng 224002, China
- 2. Synchrotron Radiation Research Center, Fudan University, Shanghai 200433, China
- 3. Science School of East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China
- 4. National Synchrotron Radiation Lab, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

Abstract Copper phthalocyanine-doped TiO₂ microcavities were fabricated by chemistry method. Their spectrum characterization was studied by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, and their fine structure was analyzed by X-ray absorption fine structure (XAFS). The results show that there is interaction of copper phthalocyanine (CuPc) and TiO₂ microcavities after TiO₂ microcavities was doped with CuPc. For example, there is absorption at 900. 76 cm⁻¹ in FTIR spectra, and

the "red shift "of both OH vibration at 3 392. 75 cm⁻¹ and CH vibration at 2 848. 83 cm⁻¹. There exist definite peak shifts and intensity changes in infrared absorption in the C—C or C—N vibration in the planar phthalocyanine ring, the winding vibration of C—H inside and C—N outside plane of benzene ring. In Raman spectrum, there are 403. 4, 592. 1 and 679. 1 cm⁻¹ characterized peaks of TiO₂ in CuPc doped TiO₂ microcavities, but their wave-numbers show shifts to anatase TiO₂. The vibration peaks at 1 586. 8 and 1 525. 6 cm⁻¹ show that there exists the composite material of CuPc and TiO₂. These changes are related to the plane tropism of the molecule structure of copper phthalocyanine. XAFS showed tetrahedron TiO₄ structure of Ti in TiO₂ microcavities doped with copper phthalocyanine, and the changes of inner " medial distances " and the surface structure of TiO₂ microcavities.

Keywords CuPc-doped TiO₂ microcavities; FTIR; Raman spectrum; XAFS

(Received Jun. 28, 2006; accepted Sep. 26, 2006)

《光谱学与光谱分析》2008年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981年创刊,国内统一刊号: CN 11-2200/O4,国际标准刊号: ISSN 1000-0593,CODEN 码: GYGFED,国内外公开发行,大16开本,208页,月刊;是中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版,每期售价30.00元,全年360元;国内邮发代码82-68,国外发行代码M905。刊登主要内容:激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商 检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的 师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊,中国科协优秀科技期刊,中国科协择优支持基础 性、高科技学术期刊,中国科技论文统计源刊,"中国科学引文数据库","中国物理文摘","中国学术期刊 文摘",同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, ,MEDL INE 等文献机构收录。根据国家科技部 信息研究所发布信息,中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国 内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅,若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址:北京市海淀区学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社

邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx @vip. sina.com; 修改稿专用邮箱: mengzh1018 @vip. sina.com

网址: http://www.gpxygpfx.com