

# 酞菁锡(SnPc)多晶薄膜的光电压特性研究\*

潘永乐 陈凌冰 王 艳 赵有源 李富铭

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

和食敦彦 山下正文 田辛敏治

(日本东京理科大学工学部物理学系)

**摘 要** 报道了 Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 夹心结构的瞬态光电压随入射光强度和波长变化的演变特性和稳态连续光照射下的光电压作用光谱。稳态光电压作用光谱和其对应吸收光谱的变化趋势非常接近; 而瞬态光电压的大小、极性和响应时间则共同取决于入射光的强度和波长。其中瞬态光电压的正峰部分(相对于 ITO 电极)只在较强的光照射下才出现, 而且其响应时间也总是慢于同一条件下出现的负电压峰。文中对该现象的内在机制作了初步的探讨。

**关键词** 酞菁锡多晶薄膜, 瞬态光电压。

## 1 引 言

金属酞菁(MPc)等有机功能材料具有优良的光电导、光电压和很大的光学非线性特性, 其性能稳定, 无毒, 价格低廉而且容易制备, 在光电成象、光存储材料、化学传感器甚至微电子器件的研制中有着诱人的应用前景<sup>[1]</sup>, 近年来引起了人们的极大兴趣。金属酞菁所具有的这些光电功能除了与酞菁分子的大  $\pi$  共轭电子结构有关外, 还与其中心的金属以及晶体的堆砌方式密切相关<sup>[2]</sup>。但其内在机制还远未弄清。现已有大量有关这些材料的制备、表征和性能测试方面的文献, 如最近的 CuPc<sup>[3-5]</sup>, NiPc<sup>[5]</sup>, CoPc<sup>[5]</sup>, FePc<sup>[5]</sup>, LiPc<sup>[6]</sup>, PbPc<sup>[7]</sup> 和 SnPc<sup>[8]</sup> 材料中的光电导、光电压现象的报道。据作者所知, 金属酞菁材料中的瞬态光电导、光电压性能以及有关 SnPc 材料的研究还很少, 因而本文报道了 Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 夹心结构的瞬态光电压特性和稳态连续光照射下的光电压作用光谱。非常有趣的是其光电压的极性会随入射光强的改变而改变; 其光电压的响应时间不但与入射光强有关, 同时还受入射光波长的影响。

## 2 材料制备和实验测试

本工作除样品的制备是在日本进行外, 其它工作均在复旦大学完成。样品由市售的 SnPc 粉末提纯和确认纯度后采用真空镀膜方法制成。基板材料为市售的异向光学玻璃。它是在光

\* 国家自然科学基金和上海市博士后基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 11 月 22 日; 收到修改稿日期: 1996 年 1 月 25 日

学玻璃上面蒸镀一层 ITO(Indium-Tin-Oxide) 薄膜, 然后再覆盖一层聚酰亚胺(Polyimide) 薄膜, 并在其上定向磨擦产生极细的凹槽从而形成特定的异向轴而制得。这些异向轴是为了使 SnPc 分子在基板上按特定的取向沉积和堆砌而准备的。制备 Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 夹心结构时, 先是在异向玻璃 ITO 基板上蒸镀 SnPc, 然后再蒸镀一层铝膜, 电极分别从 ITO 和 Al 膜上引出。蒸膜时真空度高于  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa, 温度设为  $350^\circ\text{C}$ , 蒸发速率约为  $5 \text{ nm/min}$ , 成膜厚度约为  $150 \text{ nm}$ , 其由石英晶体振荡器实时监测和控制。样品面积为  $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 。相应的样品结构示意图于图 1。

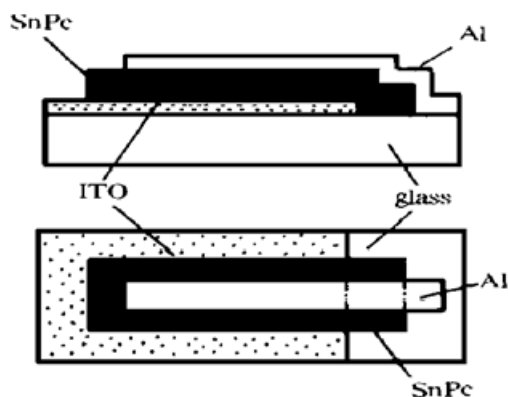


Fig. 1 Schematic diagram of the Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO sandwich cell

吸收光谱采用岛津 UV-3000 分光光度计测得。测量时其相应基板作为参比片并将基板的吸收从结果中自动扣除。SnPc 多晶薄膜和 SnPc 粉末在氯仿溶液中的吸收光谱以前曾作过研究, 其主要由基态到第一单重激发态(Q) 和第二单态激发态(Soret) 的两吸收带组成。其中 Soret 带位于  $350 \text{ nm}$  附近, 而 Q 带则分裂成了两个峰, 主峰位于  $710 \text{ nm}$  处, 次峰落在  $890 \text{ nm}$  附近(如图 4 中虚线所示)。X 射线衍射谱表明上述条件下制备的 SnPc 薄膜为  $\alpha$  型单斜晶态结构, 其整流特性呈现 P 型半导体的特征<sup>[8]</sup>。

Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 材料在稳态连续光照射下的光电压作用谱由通常的调制锁相技术测得(如图 2 所示)。连续白光源是一个  $25 \text{ W}$  的卤素钨灯。光束用  $1 \text{ kHz}$  的频率进行光强调制, 通过一单色仪(Jobin-Yvon HR-1500) 后由 ITO 电极照射在样品上。光强低于  $0.01 \text{ mW}$ 。产生的光电压信号由锁相放大器接收处理后由计算机记录。Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 材料的瞬态光电压结果则是由一台 YAG 脉冲激光器(Quantel Datachrom-5000) 作光源, 一台数值存储示波器(LeCROY 9400A) 记录的(如图 3 所示)。激光脉冲宽度为  $12 \text{ ns}$ , 脉冲频率设为  $10 \text{ Hz}$ , 基频光  $1.06 \text{ mm}$  和倍频光  $532 \text{ nm}$  的输出都被用来作为激发光源。样品的 Al 和 ITO 电极分别与存储示波器的信号输入端和外壳相连。信号由  $50 \text{ W}$  电阻档输入记录, 分辨率为  $2 \text{ ns}$ 。

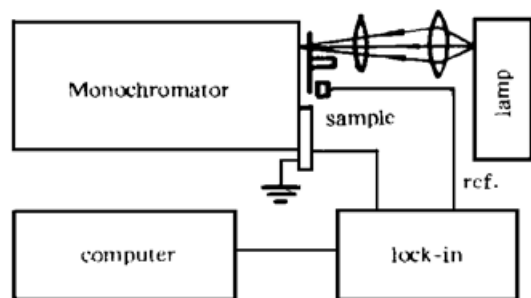


Fig. 2 Experimental setup for the measurement of steady-state photovoltaic action spectrum in Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO sandwich cell

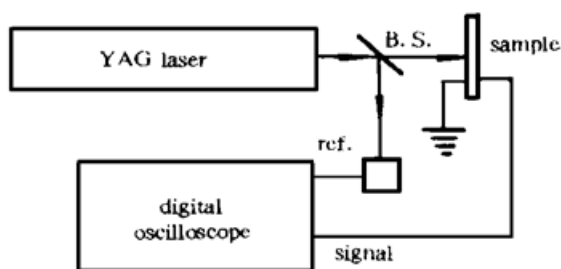


Fig. 3 Experimental setup for the measurement of transient photovoltaic response in Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO sandwich cell

### 3 结果和讨论

图 4 给出了 Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 材料在稳态连续光照射下的光电压作用光谱(实线) 和其相应的吸收光谱(虚线)。从图中可见两者的变化趋势非常接近。这样的现象已在很多 MPc 材料中观测到。可由激子模型来作简单的解释(如文献[9])。在该模型中, 各个波长处产生的夫兰

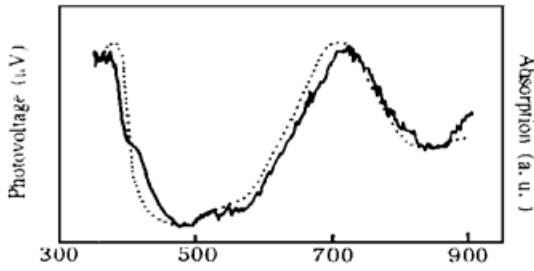


Fig. 4 The CW photovoltaic action spectrum (solid line), together with the optical absorption spectrum (dotted line), of Al/α-SnPc/ITO sandwich cell

克(Frenkel)激子的强度正比于光的吸收,这些激子通过逐步热化、自电离或相互碰撞等途径解离成自由载流子,正、负载流子在肖脱基(Schottky)势垒场的作用下彼此分离从而产生光电压,因而不同波长光照射下的光电压作用谱的形状完全正比于吸收光谱。

图 5 和图 6 分别给出了 Al/α-SnPc/ITO 材料在 532 nm 和 1.06 μm 脉冲激光照射下的瞬态光电压响应特性曲线。光照射到样品上的时间设定为  $t = 0$ 。从图中可见,当入射光较弱时,Al/α-SnPc/ITO 产生一个负的瞬态电压(曲线 a)。当入射光加强时,该瞬态负电压的峰值急速增大并达到一个极大值;在该过程中,负电压

峰响应渐渐加快,而且还在较晚的时间处出现了一个正的瞬态电压峰(曲线 a, b, c 所示)。当入射光进一步加强时,负电压峰值反而开始渐渐减小,而正电压峰值则急剧增强。对 532 nm 和 1.06 μm 的照射光而言,该转折光强分别为 2.2 mJ 和 5.1 mJ。当入射光更强时,负电压峰进一步减小甚至消失(如图 5 中曲线 e 和 f 所示),正电压峰则渐渐增强而趋于饱和(曲线 d 至 f)。当交换材料与示波器相连的两电极(即改为 Al 电极与存储示波器的外壳相连,而 ITO 电极与信号输入端相连)时,观测到的结果除瞬态电压的极性恰相反外,其它完全相同。在这些照射光渐渐加强的整个过程中,正、负瞬态电压峰响应时间都经历了一个急剧加快而后渐渐趋向于各自稳定值的过程。为了更好地分析 Al/α-SnPc/ITO 材料在 532 nm 和 1.06 μm 脉冲激光照射下的瞬态光电压响应特性,在图 7 和图 8 中还分别给出了正、负瞬态电压峰的峰值和响应时间随入射光强的变化曲线。两图中的 c、a 和 d、b 曲线分别表示正、负瞬态电压峰在 532 nm 和 1.06 μm 的激光照射下随入射光强的改变情况。图 7 和图 8 更清晰地反映了 Al/α-SnPc/ITO 材料的瞬态光电压的演变特性。

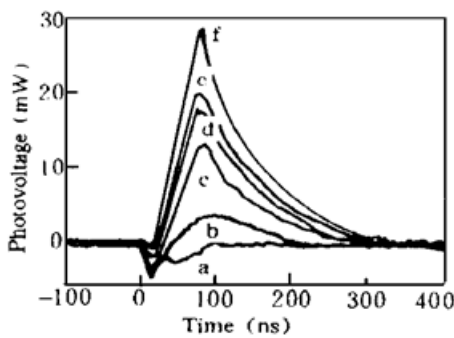


Fig. 5 The transient photovoltaic response of the Al/α-SnPc/ITO sandwich cell under illumination of 532 nm pulse laser at various light intensity. From curves a to f, the corresponding light intensities are: 0.3 mJ, 1.2 mJ, 2.1 mJ, 3.5 mJ, 8.0 mJ, 20.0 mJ

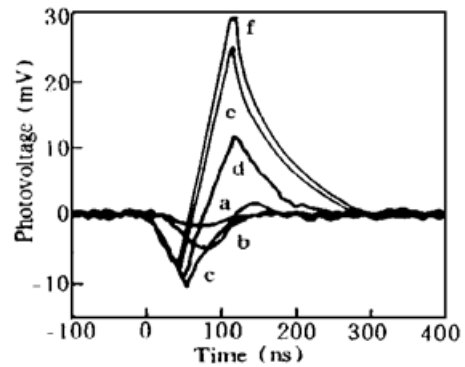


Fig. 6 The transient photovoltaic response of the Al/α-SnPc/ITO sandwich cell under illumination of 1.06 μm pulse laser at various light intensity. From curves a to f, the corresponding light intensities are: 1.0 mJ, 3.5 mJ, 5.2 mJ, 10.0 mJ, 27.0 mJ, 44.0 mJ

产生上述瞬态光电压现象的内在机制还远未弄清。Moses<sup>[10]</sup>和 Lee 等人<sup>[11]</sup>曾分别在 Au/α-Se/Au 和 Al/C<sub>60</sub>/Au 夹心结构中观察到了类似的瞬态光电压的极性随入射光强变化的现象。

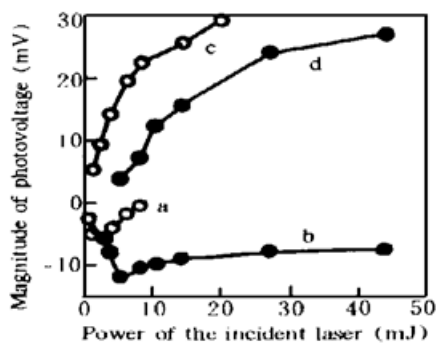


Fig. 7 The magnitudes of the positive and negative transient photovoltaic peaks vary with intensity and wavelength of the incident light. Curves a, c is corresponding to the 532 nm laser, Curves b, d is corresponding to the 1.06  $\mu\text{m}$  laser

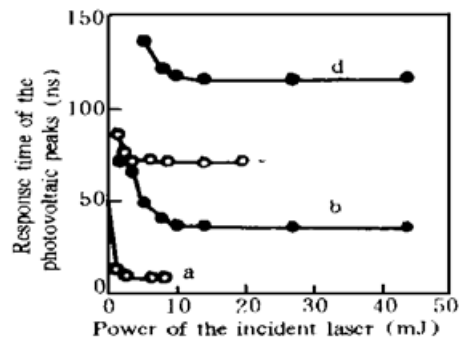


Fig. 8 The response times of the positive and negative transient photovoltaic peaks vary with intensity and wavelength of the incident light. Curves a, c is corresponding to the 532 nm laser, Curves b, d is corresponding to the 1.06  $\mu\text{m}$  laser

Lee 推测其瞬态电压可能源于 Al/C<sub>60</sub>两表面复杂的内建电势(built-in potential), 该电势的极性取决于入射光的强度, 并且在特定的光强条件下改变极性<sup>[11]</sup>。Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 材料所呈现的瞬态光电压现象相对更为复杂, 因而有必要对光电压的产生机理再作一简单的概述。

在形成 Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 样品的过程中, 当电极(Al 或 ITO)与 SnPc 薄膜接触时, 电子将由电极一端进入 P 型半导体 SnPc 内直至两种材料的费米(Fermi)能级持平(化学势平衡), 从而在两材料的接触面间形成肖脱基结。对理想的肖脱基势垒, 其内建电势满足  $eV_D = \Phi_{\text{SnPc}} - \Phi_M$ <sup>[12]</sup>, 其中  $\Phi_{\text{SnPc}}$  和  $\Phi_M$  分别表示酞菁锡和电极的功函数。在光照射下, SnPc 分子吸收光子后跃迁至 Frenkel 激子态, 通过逐步热化、自电离至导带, 解离成自由载流子, 也可通过激子——激子的相互碰撞, 激子与缺陷和杂质中心的相互碰撞, 或再吸收一个额外的光子而电离等多种途径形成自由载流子。这些自由载流子在材料界面的内建电势的作用下彼此分离, 正、负载流子分别迁移至界面的两侧从而形成材料体内部为正、金属端为负的有一定大小的电势差, 也即光生电压。Frenkel 激子除解离成载流子外, 还以发射荧光、无辐射跃迁和复合等多种途径迅速回到原来的基态。因而激子具有一定的寿命, 只能扩散 10 nm 左右的长度。只有离势垒区小于扩散长度范围内的激子解离所产生的载流子才对光电压有贡献。理想状态下, 被饱和强光所照射的样品与电极在界面间形成的电压应接近  $V_D$ 。但由于材料与电极之间难以达到电化学平衡, 因此光生电压(尤其是瞬态光电压)不能简单地只由接触面两侧材料间的功函数确定, 其值总是小于内建电势的值。Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 材料在光照射下吸收光子跃迁到激子态, 这些激子在 Al/SnPc 和 SnPc/ITO 两界面附近解离成自由载流子, 然后在内建电势的作用下彼此分离, 并分别在两界面处形成互为反向的瞬态光电压。在不同光强照射下, 材料在两个界面附近吸收光子数目和光生电压效率的差异, 极有可能导致两界面形成的瞬态光电压的大小关系彼此发生转变, 从而使得该材料在弱光照射下, 两者叠加而形成的总表观瞬态光电压为负; 而在强光照射下形成的总表观瞬态光电压则是正峰占主导地位。正瞬态光电压峰的响应相应要慢些, 则可能是由于其在形成时需经历更多的物理过程。相应机理还有待进一步的探讨。与 532 nm 激光照射下产生的光电压相比, Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 材料在相同强度的 1.06  $\mu\text{m}$  激光照射下产生的瞬态光电压的强度要低一些(图 7); 时间响应也要慢一些(图 8)。原因是 SnPc 分子在 1.06  $\mu\text{m}$  处光子能量要相对小些, 吸收一个光子后只能跃迁至极

低的夫兰克激子态, 因而需更多步的热化、自电离等过程才能解离成自由载流子所致。

**结 论** 本文报道了 Al/ $\alpha$ -SnPc/ITO 夹心结构的瞬态光电压特性和稳态连续光照射下的光电压作用光谱。稳态光电压作用光谱和其对应的吸收光谱非常接近; 瞬态光电压的大小、极性和响应时间不但与入射光的强度有关, 同时还受入射光波长的制约。瞬态光电压的正、负峰的出现被认为是 SnPc/ITO 和 Al/SnPc 两界面所产生的光电压的竞争结果。瞬态正电压峰的产生可能包含了更多的光吸收和相关物理过程, 其时间响应也相应慢一些。有关的推论还需进一步的实验证实, 如各个有关过程的寿命测定等。

### 参 考 文 献

- [1] J. Simon, J. J. Andre', *Molecular Semiconductor*, J. M. Lehn ed. Springer-Verlag, New York, 1985: 1~ 18
- [2] Y. Kanemitsu, A. Yamamoto, H. Funada *et al.*, Photocarrier generation in metal-free phthalocyanines: Effect of the stacking habit of molecules on the photogeneration efficiency. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69** (14): 7333~ 7335
- [3] A. S. Riad, S. M. Khalil, S. Darwish, Effect of temperature on photoconduction and low frequency capacitance measurements on b-CuPc photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 1994, **249**(2): 219~ 223
- [4] S. Toshiro, S. Wade, K. Toshiyuki *et al.*, Photocarrier generation process of phthalocyanines studied by photocurrent and electroabsorption measurements. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(30): 8026~ 8031
- [5] R. Jansen, F. Beck, Electrochemical characterization and transformation of redox states at the surface of metallophthalocyanines. *Electrochimica Acta.*, 1994, **39**(7): 921~ 931
- [6] Wachtel, J. C. Wittmann, B. Lotz *et al.*, Anisotropic spin transport in oriented lithium phthalocyanine thin films. *Thin Solid Films*, 1994, **250**(2): 219~ 231
- [7] A. K. Abass, A. Krier, R. A. Collins, The influence of iodine on the electrical properties of lead phthalocyanine (PbPc) interdigital planar gas sensors. *Physica Status Solidi A*, 1994, **142**(2): 435~ 442
- [8] 陈凌冰, A. Wagiki, T. Anzawa *et al.*, SnPc 多晶薄膜的结构光谱和线性二向性研究. *物理学报*, 1996, **45**(1): 146~ 152
- [9] A. K. Ghosh, T. Feng, Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(12): 5982~ 5989
- [10] D. Moses, Transient photoconductivity of a-Se measured by the time-of-flight and stripline-switch techniques. *Philos. Mag.*, 1992, **B66**(1): 1~ 14
- [11] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses *et al.*, Nonlinear transient photovoltaic response in Al/C60/Au devices: Control of polarity with optical bias. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(6): 663~ 666
- [12] F. Fan, L. R. Faulkner, Photovoltaic effects of metal-free and zinc phthalocyanines. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**(7): 3334~ 3349

## Photovoltaic Effects in Organic Polycrystalline Tin-Phthalocyanine (SnPc) Film

Pan Yongle    Chen Lingbing    Wang Yan    Zhao Youyuan    Li Fuming  
(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,  
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

A. Wagiki    M. Yamashita    T. Tako  
*Department of Physics, Faculty of Science and Engineering, Science University of Tokyo, Japan)*  
(Received 22 November 1995; revised 25 January 1996)

**Abstract** The transient photovoltaic properties in the nanosecond region as the function of intensities and wavelenghtes of incident light, as well as the spectral dependence of the CW photovoltaic response in Al/a-SnPc/ITO sandwich cell have been reported. The CW photovoltaic action spectrum is similar to the absorption spectrum. The magnitude, polarity and response time of the transient photovoltage are found to be dependent on the intensity and wavelength of the incident light. The mechanism for this transient photovoltaic effects is briefly discussed.

**Key words** procrystalline tin-phthalocyanine (SnPc) film, transient photovoltage.