

钒氧酞菁多晶薄膜的稳态光电压特性研究

吴迎娟 潘永乐 陈凌冰 赵有源 沈元华 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)

沈淑引

(中国科学院北京感光化学研究所, 北京 100101)

黄德音

(上海交通大学应用化学系, 上海 200030)

摘 要 报道了 Al/VOPc/ITO 夹心结构在稳态连续光照射下的光电压作用谱。稳态光电压作用谱不仅依赖于照射光的波长, 而且依赖于 VOPc(钒氧酞菁)多晶薄膜的堆积方式。对 VOPc 在相 I、相 II、及 α 型三种堆积方式下的稳态光电压波长响应进行了研究, 并对其内在机制进行了初步探讨。

关键词 钒氧酞菁多晶薄膜, 稳态光电压, 波长响应。

1 引 言

金属酞菁(MPc)材料具有优良的电导、光电导和可观的三阶光学非线性特性, 响应速度快, 其性能稳定, 无毒, 价格低廉而且容易制备, 在有机光电子器件的研究中具有潜在的应用前景, 因而引起了人们的极大兴趣。近年来, 已有不少有关这些材料制备和特性方面的研究工作发表。钒氧酞菁(VOPc)多晶薄膜的研究工作主要是在材料的制备生长、结构测定等方面, 对其光电压、光电导等特性方面的研究还很少。

一般地, 酞菁以不同晶体堆积结构的多晶形式存在。它们的光电压特性不仅依赖于中心金属, 而且依赖于它们的堆积方式^[1, 2]。VOPc 的分子结构如图 1 所示。据报道, VOPc 已被发现主要以三种稳定堆积方式存在^[2]。VOPc 具备哪种堆积方式主要取决于制备条件和它赖以生长的基板。为了深入了解材料的结构、性质和机制, 本文在室温基板、加热基板、在室温基板沉积后再充以氮气的条件下, 成功地制备了三种堆积形式的 VOPc 多晶膜, 研究了它们在稳态连续光

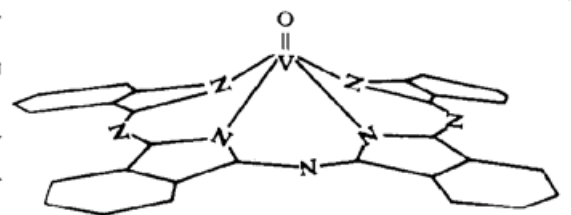


Fig. 1 Molecular structure of VOPc

照射下的光电压性质，并对其内在机制作了初步探讨。以期为进一步研究金属酞菁材料的光电特性和内在机制提供新的依据。

2 样品的制备和测试方法

VOPc 薄膜的制备过程如下。提纯由上海交通大学提供的 VOPc 粉末和确认纯度；在光学玻璃上镀一层 ITO 薄膜作为基板；然后在 ITO 基板上用真空镀膜方式蒸镀 VOPc，蒸镀时，基板温度保持在室温或加热到 160℃，从而得到不同的堆积方式。为了观测其相变，在 VOPc

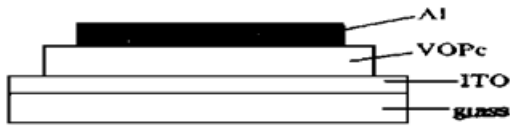


Fig. 2 Schematic diagram of the Al/VOPc/ITO sandwich cell

镀完后，立即在真空镀膜室内充以氮气，让 VOPc 膜在氮气环境中保留 50 个小时。蒸镀时，真空度优于 1.3×10^{-3} Pa，温度设为 370℃，蒸发速率约为 10 nm/min。VOPc 膜厚在 (200~ 300) nm 之间。样品面积约为 5 mm × 7 mm。VOPc 镀完后，再镀 Al 层。电极分别从 Al 层和 ITO 基板上引出。相应的 Al/VOPc/ITO 夹心结构如图 2 所示。

结构如图 2 所示。

以 Cu 的 K α 线(0.15406 nm) 作为单色 X 射线源，用 D/MAX-RB X 射线衍射仪分析 VOPc 的多晶堆积结构。角度扫描速度为 1°/min. 自动采样步长 0.02°。接收缝宽、发散缝宽和扫描缝宽分别为 0.3 mm、0.5 mm 和 0.8 mm。

Al/VOPc/ITO 夹心结构在稳态连续光照射下的光电压作用谱由调制锁相技术测得，其实验装置如图 3 所示。采用 25 W 的卤素钨灯产生连续白光。光束通过光强调制后，导入单色仪(Jabin-Yvon HR-1500)后由 ITO 电极照射到样品上。样品的吸收光谱和光电压作用谱均在常温下测试。

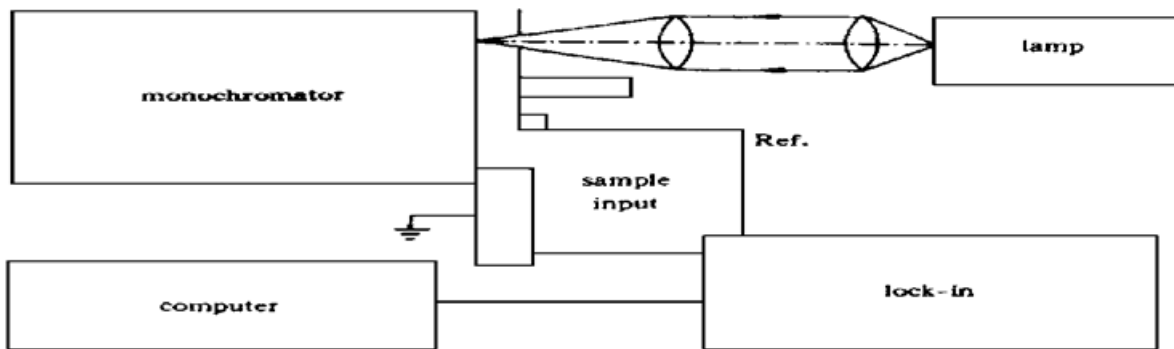


Fig. 3 Experimental arrangement for the steady-state photovoltaic action spectrum in Al/VOPc/ITO sandwich cell

3 结果和讨论

由 X 射线衍射谱分析表明，在室温条件下镀成的 VOPc 薄膜的堆积结构属于相 II，即三斜晶系；在加热的基板上所形成的 VOPc 薄膜的堆积结构属于相 I，即单斜晶系；而在室温条件下镀膜，继而充以氮气的 VOPc 薄膜的堆积结构属于 α 型，它与相 I 和相 II 相比更接近无定形结构^[2]。

图 4、图 5、图 6 为在稳态连续光照射下三种堆积方法的 Al/VOPc/ITO 材料的光电压作

用谱(实线表示)及其相应的吸收光谱(虚线表示)。光电压值是在 ITO 电极接地的条件下 Al 电极的电压值。三种堆积方式的吸收光谱具有类似的结构,两个主要的吸收带出现在 400 nm 和 700 nm 附近,这是由于酞菁共轭大环上 π 电子的两个单态-单态跃迁,它们分别属于 Q 带和 Soret 带^[3](图中未示出位于 400 nm 的 Soret 带)。

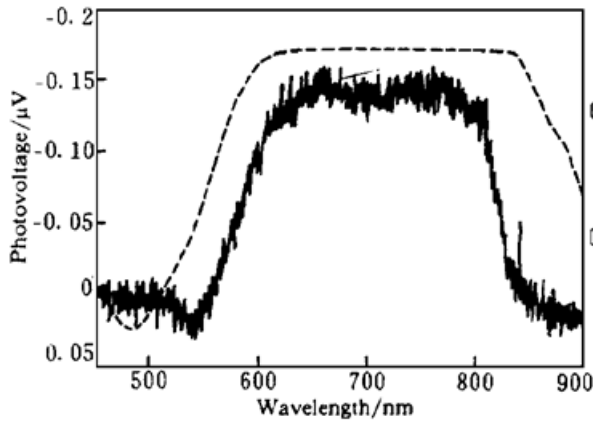


Fig. 4 The steady-state photovoltaic action spectrum (solid line), with the optical absorption spectrum (dashed line), of Al/VOPc (phase I)/ITO sandwich cell

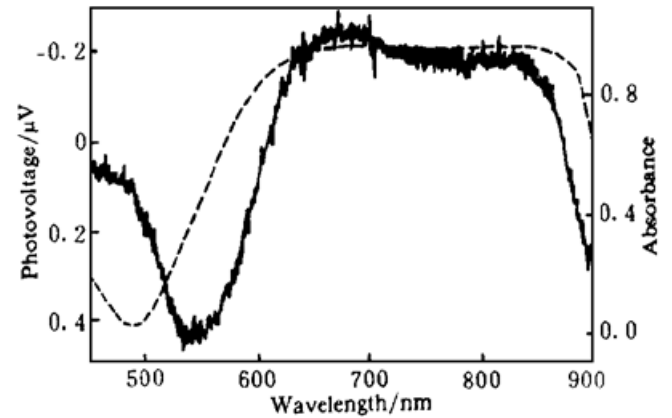


Fig. 5 The steady-state photovoltaic action spectrum (solid line), with the optical absorption spectrum (dashed line), of Al/VOPc (phase II)/ITO sandwich cell

从图 4、图 5、图 6 可以看出,三种堆积方式的 VOPc 的光电压作用谱和吸收光谱的变化趋势比较接近,这表明光生载流子主要是通过 Frenkel 激子产生的^[4]。Frenkel 激子的强度正比于光的吸收,激子通过碰撞、电离、热作用等方式解离成光生载流子,正负载流子在 Schottky 势垒场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与其相应的吸收谱的变化趋势接近。

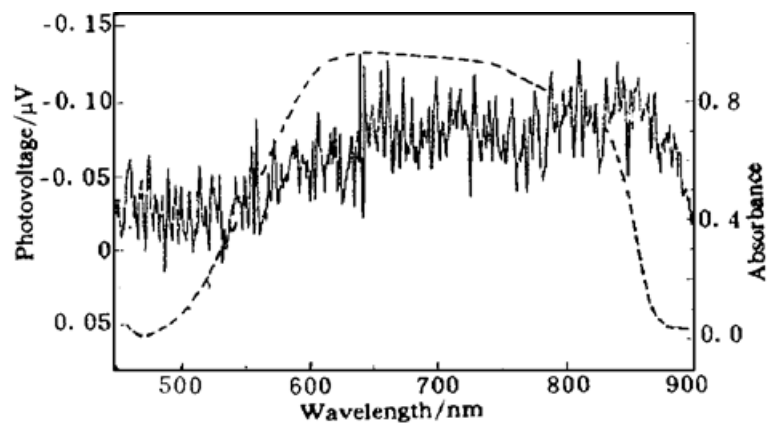


Fig. 6 The steady-state photovoltaic action spectrum (solid line), with the optical absorption spectrum (dashed line), of Al/VOPc (α -form)/ITO sandwich cell

从图 4 可以看出,在 600 nm~800 nm 的波长区,光电压与吸收近似成正比;

而在波长为 540 nm 处,光电压出现了与 600 nm~800 nm 区域光生电压极性相反的一个较强的峰,此处对应的吸收却很弱。同样的情况也出现图 5 和图 6 中。在图 5 中,在 640 nm~840 nm 的波长区,光电压与吸收近似成正比;在波长为 540 nm 处,吸收较弱,光电压却出现一个强峰。由于堆积结构的不同,图 6 中的这种现象没有图 4 和图 5 明显,但是仍然可以看出,在波长为 640 nm~840 nm 的区域,光电压与吸收也满足近似正比关系;波长为 540 nm 时,光电压出现一个不太明显的峰,对应的吸收较弱。按上述激子理论模型^[4],光生电压正比 Frenkel 激子强度,而 Frenkel 激子强度与光的吸收是成正比的,因而光生电压的变化趋势应该随其吸收变化。上述这种现象与之并不完全对应。可见,光生载流子的产生还有其它的物理机制。

这种物理现象可以通过束缚电子-空穴对模型来得到与实验结果较为吻合的解释^[5]。在自由载流子态和激发态之间有一个中间步骤,即束缚电子-空穴对的形成。束缚电子-空穴对的形成依赖于外界提供的能量,如外加电场和温度等。吸收光子的能量可以促进电子-空穴对的形成,导致空间电荷密度的增加。空间电荷密度的增加继而减弱了自由载流子的寿命。所以在波长较短处,吸收光强度的增加限定了光生电压的增加。再加上 Al 电极与 VOPc 接触面为阻塞(Blocking Contact)接触^[5, 6],所以由于表面效应和气体吸附使表面复合中心增多,当表面复合速率大于体内复合速率时,强吸收光在表面层产生的载流子复合快,对光电压作用的贡献小,弱吸收光透入体内,它所产生的载流子复合慢,对光电压作用的贡献大,所以导致光电压与吸收强度不成正比。

从图 4~ 图 6 可以看出,处于相 II 晶体堆积结构的 VOPc 的光电压作用谱的峰峰值最大,大约为 0.0007 mV;处于相 I 晶体堆积结构的 VOPc 的光电压作用谱的峰峰值较弱,大约为 0.0002 mV;处于 α 型晶体堆积结构的 VOPc 的光电压作用谱的峰峰值最弱,其峰峰值在 0.0001 mV 内。由此可见,光电压作用强度不仅与光的波长有关系,而且还依赖于晶体堆积结构。Saito 曾用电荷转移激子(Charge Transfer Exciton, 简称 CT 激子)模型^[1]解释了他在研究 TiOPc 的不同晶体堆积结构中的电荷转移特征时所遇到的类似现象。电荷转移态是由荧光态所产生的中间态。这一过程通常是由外场诱导的荧光淬灭过程。电荷转移态已经在实验中得到发现。这个中间态有助于形成自由载流子。通常认为电荷转移相互作用的强度,也就是说激子态的性质,依赖于晶体的堆积结构,随之产生的光生电压也依赖于晶体的堆积结构。但是晶体的堆积结构如何影响电荷转移特征,现在还远未弄清。Saito 认为电荷转移激子在光生载流子的产生过程中起重要作用。他根据实验结果得出了一个重要的结论,即在激发态中,电荷转移特征的强度依次为相 II、相 I、无定形。从本文的实验结果发现 VOPc 也具有这一相同性质,这可能是源于 VOPc 与 TiOPc 的相近结构和性质。因而光电压作用的强度也依次为相 II、相 I、 α 型。

当然,晶体的堆积结构如何决定电荷转移特征,这一物理机制还有待进一步研究。但是,对 α 型 VOPc 的光电压作用较弱这一现象,也可以认为是由于 N₂ 分子的影响。Campbell^[3]在研究 NO₂ 对 PbPc 的光学特性影响中指出 NO₂ 在晶体中的作用相当于受主杂质。类似地, α 型 VOPc 是在室温镀膜、继而充以氮气的条件下形成的。N₂ 吸附在晶体上,使得 VOPc 分子的电荷分布发生改变,继而影响到 VOPc 分子的电偶极矩的变化,导致激子激发率下降。这就使得 α 型 VOPc 的光生载流子的生成效率下降,其光电压作用比相 I 和相 II 要有所减弱。这个结果与电荷转移激子态模型导出的结果相符合。

结 论 本文报道了 Al/VOPc/ITO 夹心结构在稳态连续光照射下的光电压作用光谱。对处于相 I、相 II 和 α 型三种晶体堆积结构的 VOPc 薄膜的稳态光电压作用光谱进行了分析研究。稳态光电压作用光谱和其对应的吸收光谱的变化趋势较为接近,在 Q 吸收带的区域,光电压的大小与光的吸收强度成正比,但在吸收较弱的 540 nm 区域附近,光电压的大小不与光的吸收强度成正比。光电压作用光谱不但与入射光的波长有关,而且还依赖于晶体堆积结构。VOPc II 相的光电压作用最强, I 相次之, α 型最弱,对于光电池作用来讲,处于相 II 的 VOPc 具有更为广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi *et al.*, Photocarrier generation processes of phthalocynines studied by photocurrent and electroabsorption measurements. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(30) : 8026~ 8031
- [2] Y. L. Pan, Y. J. Wu, L. B. Chen *et al.*, Structure and spectroscopic characterization of polycrystalline vanadyl phthalocyanine (VOPc) films fabricated by vacuum deposition. *Appl. Phys. (A)*, 1998, **66**(5) : 569~ 573
- [3] 陈凌冰, A. Wagiki, T. Auzawa *et al.*, SnPc 多晶薄膜的结构、光谱与线性二相色研究. 物理学报, 1996, **45**(1) : 146~ 152
- [4] A. K. Ghosh, T. Feng, Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(12) : 5982~ 5989
- [5] A. S. Riad, S. M. Khalil, S. Darwish, Effect of temperature on photo conduction and low frequency capacitance measurements on β -CuPc photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 1994, **249**(2) : 219~ 223
- [6] 刘同明, α I-酞菁铜蒸发膜的光电导作用谱. 感光科学与光化学, 1989, (1) : 42~ 45
- [7] D. Campbell, R. A. collins, Spectral response of monoclinic and triclinic lead phthalocyanine to nitrogen dioxide. *Thin Solid Films*, 1995, **261**(10) : 311~ 316

Steady-State Photovoltaic Response of the Organic Polycrystalline Vanadyl Phthalocynine Film

Wu Yingjuan Pan Yongle Chen Lingbing Zhao Youyuan
Shen Yuanhua Li Fuming

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

Shen Shuying

(Beijing Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Huang Deying

(Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(Received 28 March 1997; revised 22 January 1998)

Abstract The steady-state photovoltaic action spectra of the Al/VOPc/ITO sandwich cells illuminated by steady-state incident light are reported. The steady-state photovoltaic action spectra depend not only on the wavelength of the incident light but also on the crystal forms. The spectral response of the steady-state photovoltage of VOPc in phase I, phase II and α -form respectively has been studied, and the mechanism is briefly discussed.

Key words polycrystalline vanadyl phthalocyanine (VOPc) film, steady-state photovoltage, spectral response.