

文章编号 : 0253-2239(2002)02-0223-03

电荷转移金属 [60] 富勒烯盐的光电性质^{*}

刘 秀 郭立俊 王文军 姜永强 王恭明

(复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 用物理喷束淀积技术制备了过渡金属 [60] 富勒烯盐 $C_{60}Ni$ 薄膜, 研究了 $Al/C_{60}Ni/ITO$ 光电池的光伏效应和正反向电学特性并与 $Al/C_{60}/ITO$ 膜进行了比较。用界面偶极电场解释了 $Al/C_{60}Ni$ 界面光伏效应和整流效应的增强, 表明在该样品中发生的从 Ni 原子到 C_{60} 的电子转移使 $Al/C_{60}Ni$ 界面偶极电场增强。

关键词: 金属 [60] 富勒烯盐; 光伏效应; 界面偶极电场

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

1 引 言

1985 年 Kroto 等发现了碳的第三种同素异构体 [60] 富勒烯 (C_{60}) 后, C_{60} 的研究发展很迅速。金属富勒烯衍生物可能成为性能良好的导体、超导体及光电子材料, 根据键合方式它们可分成三类: 一类为 C_{60} 金属有机衍生物; 一类为 C_{60} 金属包容物; 还有一类为 C_{60} 金属掺杂物又称金属富勒烯盐, 本文研究的 $C_{60}Ni$ 就属于这类。

研究表明以 C_{60} 为基质的电荷转移复合物是一类有前途的光电子材料, 发生分子内电荷转移的条件是分子具备电子给体和受体^[2]。我们认为过渡金属特别是后过渡金属 (Ni, Pa, Pt) 富 d 电子, 是一种理想的电子给体, 而 C_{60} 因具有缺电子烯烃的性质, 因而是理想的电子受体。另外, 富勒烯碱金属盐在空气中很不稳定使它们在实际应用中受到一定的限制, 而过渡金属 Ni, Pa, Pt 等富勒烯衍生物却是一种空气稳定的化合物, 且不溶于一般的有机溶剂如甲苯、苯、二硫化碳、四氢呋喃、氯仿等。

研究发现制备在铝 (Al) 电极上的固态 C_{60} 膜具有典型的类似半导体的光生伏打效应^[3,4], $Al/C_{60}/ITO$ (氧化铟锡) 导电玻璃结构在无光照射下也表现出明显的整流效应^[5]。本文研究后过渡金属富勒烯盐 $C_{60}Ni$ 固态膜的稳态和瞬态光生伏打效应以及 $Al/C_{60}Ni/ITO$ 结构的整流效应。与 C_{60} 膜相比,

$C_{60}Ni$ 膜的光生伏打效应和光整流效应都有明显的增强, 瞬态光生伏打效应还表明 $Al/C_{60}Ni$ 界面光诱导电荷分离的速度快于 Al/C_{60} 界面。这说明在 [60] 富勒烯过渡金属盐的合成中, 金属 d 电子向 C_{60} 分子的转移会增强 $Al/C_{60}Ni$ 界面上的内建电场从而提高了光生伏打效应的量子效率。

2 实 验

固态的 C_{60} 膜和 $C_{60}Ni$ 膜是使用物理喷束淀积技术制备的^[6]。物理喷束淀积装置图参见文献 [7]: 在低真空腔内设有二个钨舟, 舟内可放置 C_{60} 或 $C_{60}Ni$ 粉末状材料, 加热到 450 °C 使之蒸发, 然后用惰性气体携带 C_{60} 或 $C_{60}Ni$ 蒸气以喷束形式射向氧化铟锡导电玻璃基片, 使 C_{60} 或 $C_{60}Ni$ 在基片上淀积成膜。导电玻璃基片固定在样品架上, 通过调节输运气流、加热温度和样品架的转动方式可得到不同厚度的薄膜, 本文中制备的 C_{60} 和 $C_{60}Ni$ 膜的厚度均在 1 μm 左右。然后在薄膜上真空蒸发上铝电极, 再分别从铝电极和氧化铟锡玻璃片上引出导线构成光电池的原型。本文使用武汉大学三维碳笼材料有限公司生产的 C_{60} , 纯度高于 99.9 %。过渡金属盐 $C_{60}Ni$ 由本校化学系按文献 [8] 的方法合成, 产物是一种空气稳定的红棕色粉末。

我们分别测量了 C_{60} 膜和 $C_{60}Ni$ 膜组成的光电池的稳态和瞬态光生伏打响应以及它们的正反向电学特性。稳态响应的激发光取自 Ar^+ 离子激光器的 457 nm 和 514.5 nm 以及 He-Ne 激光器的 633 nm 波长光, 光强稳定在 0.1 W/cm² 的量级。激发光透

^{*} 国家自然科学基金 (19834030、69687004) 和上海市应用物理中心资助课题。

E-mail: gmwang@fudan.edu.cn

收稿日期 2000-09-30; 收到修改稿日期 2001-01-27

过氧化铟锡导电玻璃射入光电池。稳态的光生电压信号由 EG&G5409 锁相放大器检出。瞬态光生伏打响应的激发光是一台调 Q 的 YAG 激光器的倍频输出, 波长 532 nm, 重复率 10 Hz, 单脉冲能量 1 mJ, 宽度为 20 ns。光生电压信号由一台 175 MHz 的存储示波器显示记录, 测量中氧化铟锡导电玻璃片接地, 铝电极与测量仪器连接。

3 结果与讨论

测量的 2 组 C_{60} 膜和 $C_{60}Ni$ 膜稳态光生电压与激发光波长的关系如图 1 所示, 在 457 nm 处, $C_{60}Ni$ 膜的光生电压比 C_{60} 膜有明显的增强 (2.5 倍左右), 但在 514.5 nm 和 633 nm 处, 二者差别很小。

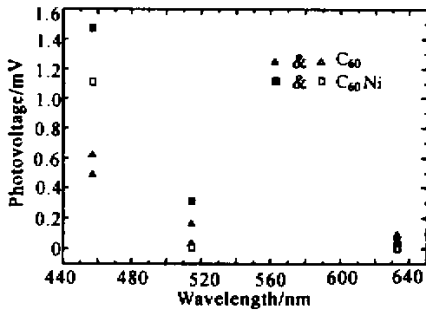


Fig. 1 The photovoltage of both C_{60} devices and $C_{60}Ni$ devices pumped under varied wavelengths (457 nm, 514.5 nm and 632.8 nm). Two groups of data are compared

图 2 是 C_{60} 膜和 $C_{60}Ni$ 膜的瞬态光生伏打响应。从得到负的电压信号说明光激发时 C_{60} (或 $C_{60}Ni$) 中产生的电子-空穴对被 Al/C_{60} (或 $C_{60}Ni$) 界面的内建电场分离, 发生电子从 C_{60} (或 $C_{60}Ni$) 向 Al 电极的流动。这一结果与通常我们认为在金属和有机层之间没有相互作用不同, 在 Al/C_{60} 和 $Al/C_{60}Ni$ 体系的界面处存在一定的相互作用, 即界面处会发生电

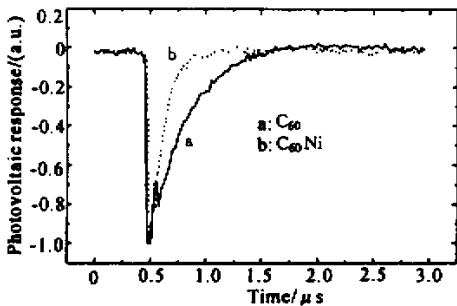


Fig. 2 The transient PV response of $C_{60}Ni$ device (dash line) is compared with that of C_{60} device (solid line)

荷转移, 但因为 C_{60} (或 $C_{60}Ni$) 中基本上没有自由电荷, 因此界面处的电荷转移只发生在原子层的尺度, 故在 Al/C_{60} (或 $Al/C_{60}Ni$) 的界面形成了偶极电荷层, 这一内建的偶极电场对 C_{60} 膜的光生伏打效应起了关键的作用。界面偶极矩的大小取决于 C_{60} 和 $C_{60}Ni$ 的电负性与金属 Al 电负性的差别。实验结果初步说明 C_{60} 金属 Ni 掺杂衍生物的电负性增大使 Al 电极上有更多的电子在界面处转移到 $C_{60}Ni$ 上, 导致界面电偶极矩密度变大, 即 $Al/C_{60}Ni$ 的界面偶极电场比 Al/C_{60} 大。图 2 中, $C_{60}Ni$ 膜的瞬态光生伏打响应比 C_{60} 膜快了近 1 倍, 也说明了 $Al/C_{60}Ni$ 界面内建偶极电场的增强。

为了证明 Al/C_{60} (或 $C_{60}Ni$) 界面偶极电场的存在以及它们强度的差别, 测量了这两个光电池的正反向电学特性, 即整流效应。实验中规定光电池的铝电极接电源, 氧化铟锡导电玻璃接地为正向电流。光电池在正反接时分别加上 0~2 V 的电压, 使用微电流计测量流过光电池的电流。图 3 分别为无光照下 C_{60} 和 $C_{60}Ni$ 光电池的正反向电学特性, 说明在 C_{60} 和 $C_{60}Ni$ 膜与 Al 电极的界面确实存在一个偶极电场, 其方向从 Al 电极指向 C_{60} 或 $C_{60}Ni$ 膜表面。从测得的这两个光电池的整流比 (图 4), 可知 $Al/C_{60}Ni$ 的界面偶极电场比 Al/C_{60} 的强。这就解释了为什么 $C_{60}Ni$ 膜光电池的光伏效应比 C_{60} 膜明显增强, 并且在瞬态的光伏效应中表现出较快的电荷转移速度。由于在 C_{60} 和 $C_{60}Ni$ 膜中没有自由载流子, 不能形成象金属/无机半导体界面一样的空间电荷区, 因此界面偶极电场势垒比金属/无机半导体界面上形成的肖特基势垒弱, 而且界面偶极矩的尺度只有一个原子层的厚度, 在界面处能够参与光生伏打和光电导效应的光激发电子-空穴对较少, 所以

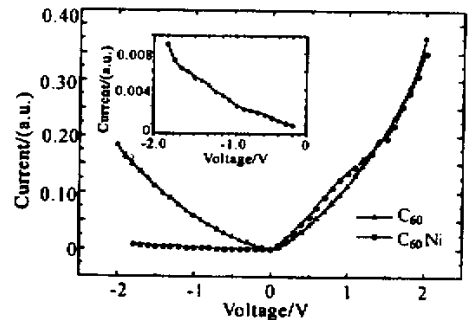


Fig. 3 Current-voltage characteristic of $C_{60}Ni$ and the C_{60} devices in the dark; The negative voltaic characteristic of $C_{60}Ni$ device is shown in the insert

这类材料的光生电压的效率较低。但是超薄的界面偶极电场的存在以及 C_{60} Ni 膜低的介电常数有可能在快速的光电探测器上获得应用。

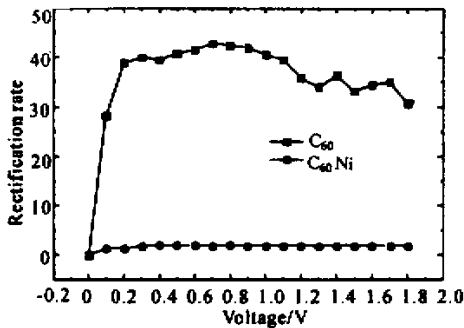


Fig. 4 The rectification ratio of both C_{60} Ni and C_{60} film devices

结论 采用了物理喷束淀积方法制备 C_{60} 和过渡金属 C_{60} 盐 (C_{60} Ni) 固态膜。物理喷束淀积制膜技术特别适合制备难溶的 C_{60} 金属衍生物和高聚物薄膜以及分层复合膜,但目前固定的喷束淀积形式使较大面积的成膜均匀性较差,物理喷束淀积的装置还需加以改进。对由 C_{60} 膜和 C_{60} Ni 膜组成的光电池的正反向电学特性及光伏效应的测量表明 C_{60} 和 C_{60} Ni 与 Al 电极的界面上存在偶极电场,它起源于两种材料电负性的差异。由于在后过渡金属富勒烯盐 C_{60} Ni 中 Ni 原子向 C_{60} 的电子转移,额外的电子进入 C_{60} 空间对称性为 t_{1u} 的低空分子轨道使 C_{60} 的偶极矩增大,与 Al 电极接触的界面偶极电场也随之增大,导致 C_{60} Ni 光电池更明显的正反向电学特性以及光伏效应的增强。

在 514.5 nm 和 633 nm 光波长处 C_{60} Ni 膜的光生电压并未明显增强,初步可归因于此波段光的量子效率较低,以至没有足够的光激发电子-空穴对参与电荷分离产生光伏效应。

参 考 文 献

- [1] Taylor R, Walton D R M. The chemistry of fullerenes. *Nature*, 1993, **363** (6431) :685~693
- [2] Li Jun, Feng Jikang, Sun Chiachung *et al.*. Calculations on the electronic structure and nonlinear second-order optical susceptibility of the C_{60} /aniline charge-transfer complex. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98** :8636~8640
- [3] Sariciftci N S, Braun D, Zhang C *et al.*. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62** (6) :585~587
- [4] Lee C H, Yu G, Moses D *et al.*. Nonlinear transient photovoltaic response in Al/ C_{60} /Au devices: Control of polarity with optical bias. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (6) :664~666
- [5] Yonehara H, Pac C. Dark and photoconductivity behavior of C_{60} thin films sandwiched with metal electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61** (5) :575~576
- [6] Wang D, Ke G, Qian S. Photoluminescence study of C_{70} film manufactured by physical jet deposition. *Chin. Phys. Lett.*, 1995, **12** (12) :717~719
- [7] Wang Gongming, Qian Shixiong, Xu Jianhua *et al.*. Study on the properties of PVK/ C_{60} composite films with photoinduced charge transfer. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49** (3) :544~547 (in Chinese)
- [8] Wu Mingfei, Wei Xianwen, Qi Ling *et al.*. A new method for facile and selective generation of C_{60}^- and C_{60}^{2-} in aqueous caustic/THF (or DMSO). *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37** (41) :7409~7412

Photoelectric Characteristics of Charge-Transferring Metal Doped [60] Fullerenes

Liu Xiu Guo Lijun Wang Wenjun Jiang Yongqiang Wang Gongming

(The Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 30 September 2000; revised 27 January 2001)

Abstract: Physical jet deposition (PJD) method was used to form the C_{60} Ni films, one of the transition metal fullerenes films, which were made into the Al/ C_{60} Ni/ITO (indium tin oxide) layered structure photovoltaic cells. The photovoltaic effect and the forward and backward current-voltage characteristic of the cells were investigated and compared with the Al/ C_{60} /ITO films. The enhancement of photovoltaic effect and rectification of Al/ C_{60} Ni interface was observed. It indicates the buildup of interface electrical dipolar field on the Al/ C_{60} Ni interface, which was caused by the charge transfer from Ni atoms to C_{60} molecules in the samples.

Key words: metal doped [60] fullerenes; photovoltaic effect; interface electrical dipolar field