

文章编号: 0253-2239(2003)02-0207-03

# C<sub>60</sub>-甲苯衍生物对酞菁铜/C<sub>60</sub>薄膜光电性能的影响\*

沈 悦 张建成 顾 峰 陈建明 夏义本  
(上海大学嘉定校区无机材料系, 上海 201800)

**摘要:** 从光电导-时间关系、瞬态光电导能谱和光诱导放电曲线(PIDC)等方面研究 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物对酞菁铜(CuPc)/C<sub>60</sub>薄膜光电性能的影响,并对其机理进行了探讨。C<sub>60</sub>-甲苯衍生物对 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/CuPc/C<sub>60</sub>多层膜的光电性能具有明显的增强效应。

**关键词:** 光电材料; C<sub>60</sub>; C<sub>60</sub>-甲苯衍生物; 酞菁铜; 光电性能

中图分类号: O631 文献标识码: A

C<sub>60</sub>独特的结构和性质使其具有重要的理论研究价值和巨大的应用潜力。由于 C<sub>60</sub>在许多有机溶剂中溶解性差,因而通过化学修饰改善其性能已成为实现 C<sub>60</sub>应用价值的关键。为此,对 C<sub>60</sub>的化学修饰产物的研究,已成为当今物理、化学和材料科学最热门的前沿课题之一<sup>[1]</sup>。目前,富勒烯的化学修饰主要集中在设计合成功能性化合物、反应方法和机理的研究<sup>[2]</sup>,对 C<sub>60</sub>的化学修饰有望合成一系列具有各类特殊性能的新物质。本文在报道了 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物的制备和光电性能的基础上,从光电导-时间关系、瞬态光电导能谱和光诱导放电曲线等方面进一步研究了 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物对酞菁铜/C<sub>60</sub>薄膜光电性能的影响,并对其机理进行探讨,获得了一定的结果。

## 1 实验方法

### 1.1 原料和试剂

用电弧放电法制备碳灰(soot),以甲苯为溶剂在脂肪抽滤器回流得 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>混合物,再经柱层析分离,得纯度为 99%的 C<sub>60</sub>。C<sub>60</sub>-甲苯衍生物的制备已另文发表<sup>[3]</sup>;其它所用试剂均为分析纯。

### 1.2 实 验

用真空镀膜法制备多种功能分离型有机光电导膜,真空度约为  $4 \times 10^{-3}$  Pa,膜的结构如图 1 所示,膜厚为 50 nm 左右。以图 2 所示的自制装置测量薄

膜的光电导-时间光谱和瞬态光电导能谱,用 Static Honestmeter Type 装置测定薄膜的光诱导放电曲线,并着重研究 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物对酞菁铜/C<sub>60</sub>薄膜光电性能的影响。

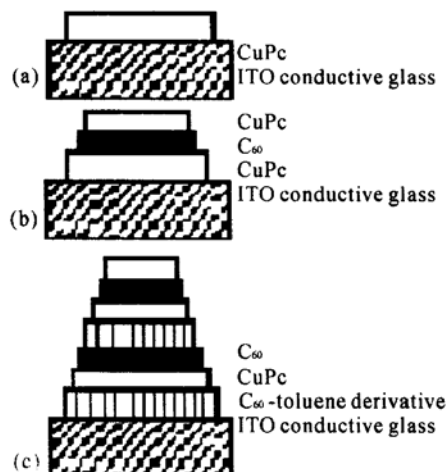


Fig. 1 Structures of organic films. (a) CuPc single film; (b) CuPc/C<sub>60</sub> double film; (c) C<sub>60</sub>-toluene derivative/CuPc/C<sub>60</sub> multilayer film

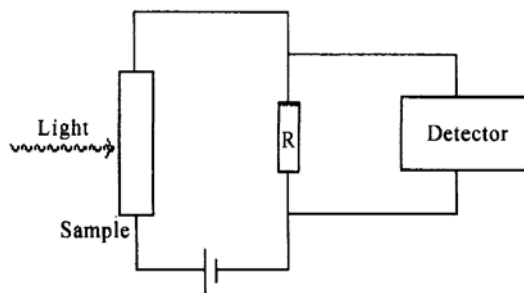


Fig. 2 Experimental setup for photoconductivity measurement

\* 上海市教委(96AJ07)资助课题。

E-mail: yuesen@china.com

收稿日期: 2001-11-01; 收到修改稿日期: 2002-04-30

## 2 结果与讨论

### 2.1 光电导-时间关系

图3为真空镀膜法制备的PcCu、C<sub>60</sub>、C<sub>60</sub>-甲苯衍生物单层、双层和多层薄膜室温光电导的测试结果,单层(曲线a)的暗电导为 $2 \times 10^{-12}$  S,双层(曲线b)的暗电导为 $2.7 \times 10^{-12}$  S,多层(曲线c)的暗电导为 $3.8 \times 10^{-12}$  S。根据图3的测试结果可知酞菁铜在室温无明显的光电导效应,C<sub>60</sub>的加入使薄膜的电导性能大大提高,然而光照瞬间变化缓慢。而C<sub>60</sub>-甲苯衍生物的加入,不仅可使薄膜的光电导性能有效提高,而且响应速度很快,在几秒内光电导增加近一个数量级。

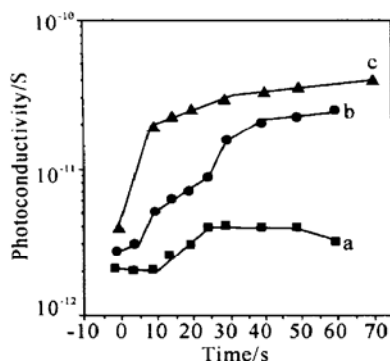


Fig. 3 The relationship between photoconductivity and illuminated time. a: CuPc single film; b: CuPc/C<sub>60</sub> double films; c: C<sub>60</sub>-toluene derivative/CuPc/C<sub>60</sub> multilayer films

## 2.2 瞬态光电导能谱

C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/酞菁铜/C<sub>60</sub>多层薄膜的瞬态光电导能谱如图4所示,波长范围为488~514.5 nm和744~820 nm,激光功率为240~250 mW。从图可见,在一定波长范围内,薄膜的光电导均随光子能量的增加而增强,并在1.55~1.75 eV有一突变,对应于酞菁铜的特征吸收。瞬态光电导能谱测量表明,C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/酞菁铜/C<sub>60</sub>多层薄膜的光电导与酞菁铜单层膜相比增加近一个数量级。

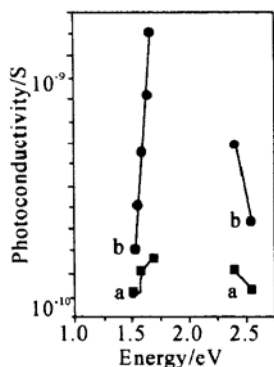


Fig. 4 Instantaneous photoconductivity spectra. a: CuPc single film; b: C<sub>60</sub>-toluene derivative/CuPc/C<sub>60</sub> multilayer films

## 2.3 光诱导放电曲线(PIDC)

将制备好的光电导膜在光导特性测试仪上测其性能,结果如图5所示。以纯的酞菁铜为光生层的单层光电导膜,其光诱导放电曲线没有明显的拐点,CuPc/C<sub>60</sub>双层膜的光诱导放电曲线只有暗电导,无明显光电导现象。C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/CuPc/C<sub>60</sub>多层膜的光诱导放电曲线虽然充电电压不高,但具有残余电压低、暗衰速率小、光衰速率大和半衰时间短的特点(见表1),表中 $V_0$ 、 $V_R$ 、 $R_d$ 、 $R_p$ 、 $\Delta V_1\%$ 、 $t_{1/2}$ 和 $t_{1/2}^{-1}$ 分别表示起始光电电压、剩余电压、暗电压衰减速率、光电电压衰减速率、曝光1 s后的电压衰减百分比、半衰减时间和半衰减时间倒数,其中半衰减时间倒数的大小与光灵敏度成正比。由数据可见复合膜呈明显的光电导特性。

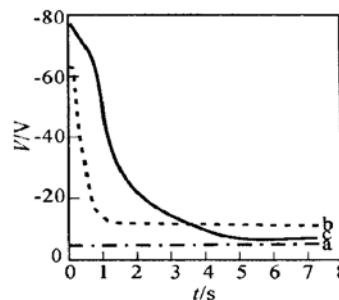


Fig. 5 Photoinduced discharge curve (PIDC). a: CuPc single film; b: CuPc/C<sub>60</sub> double films; c: C<sub>60</sub>-toluene derivative/CuPc/C<sub>60</sub> multilayer films

Table 1 Photoconductivity of films

Sample	Multilayer films	Double films
$V_0/V$	80	63
$V_R/V$	7	10
$R_d/(V/s)$	13	53
$R_p/(V/s)$	90	
$\Delta V_1\%$	64	
$t_{1/2}/s$	0.3	
$t_{1/2}^{-1}/s^{-1}$	3.3	

## 2.4 机理分析

本文根据文献资料[4~6]及实验数据,就C<sub>60</sub>-甲苯衍生物对C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/CuPc/C<sub>60</sub>多层膜的光电导增强效应作如下分析:

CuPc是一类p型半导体材料,能隙为1.64 eV左右,光吸收系数很大,约为 $10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。在光照情况下,CuPc受光激发易产生光生载流子,但是CuPc中载流子的迁移率很小,只有 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$ ,因此单层CuPc作为光电导材料并非十分理想<sup>[7,8]</sup>。

据氧化-还原电位测试,C<sub>60</sub>-甲苯衍生物氧化电位为0.46 V,还原电位为0.86 V,氧化电位小于还原

电位,是一种较理想的空穴传输材料,并由于分子的特殊结构,非定域范围较大,载流子在分子内迁移速度较快。因此,将 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物用于 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/CuPc/C<sub>60</sub>多层膜,空穴通过 CuPc/C<sub>60</sub>-甲苯衍生物界面向 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物层转移,电子通过 CuPc/C<sub>60</sub>界面向优良电子受体材料 C<sub>60</sub>层转移,导致 CuPc 受光激发产生的光生载流子的复合几率大大降低。根据电导率计算公式:

$$\sigma = nq\mu, \quad (1)$$

$$\mu = (q\tau)/m_{\text{eff}}, \quad (2)$$

$$\tau \propto 1/p, \quad (3)$$

式中  $\sigma$  为电导率,  $n$  为载流子浓度,  $q$  为载流子电荷,  $\mu$  为迁移率,  $\tau$  为寿命,  $m_{\text{eff}}$  为载流子有效质量,  $p$  为复合几率。随着复合几率  $p$  的降低,载流子的寿命  $\tau$ 、迁移率  $\mu$  和电导  $\sigma$  相应增加。

C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/CuPc/C<sub>60</sub>多层膜中电子-空穴对分离过程如图 6 简单表示。

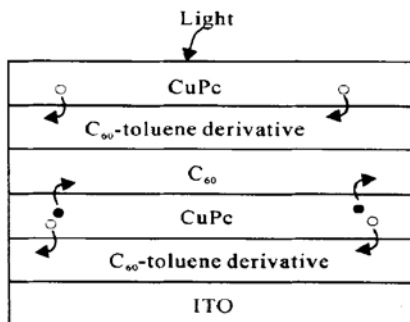


Fig. 6 The scheme illustration of the process of charge separation in C<sub>60</sub>-toluene / CuPc / C<sub>60</sub> multilayer film

**结论** 从光电导-时间关系、瞬态光电导能谱和光诱导放电曲线等方面的研究可见, C<sub>60</sub>-甲苯衍生物对 C<sub>60</sub>-甲苯衍生物/CuPc/C<sub>60</sub>多层膜的光电性能具有增强效应。C<sub>60</sub>-甲苯衍生物在光电传输过程中可起空穴传输层的作用。

### 参 考 文 献

- Huang Shaoming, Yu Xuehai. Chemical reaction and polymerization of C<sub>60</sub>. *Functional Polymer* (功能高分子学报), 1993, **6**(4): 371~ 381 (in Chinese)
- Guo Zhixing, Li Yuliang, Zhu Daoben. Advances in chemistry of the fullerenes. *Progress in Chemistry* (化学进展), 1998, **10**(1): 1~ 15 (in Chinese)
- Shen Yue, Zhang Jiancheng, Gu Feng *et al.*. Preparation and spectroscopic properties of C<sub>60</sub>-toluene derivative. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1999, **57**(9): 1034~ 1037 (in Chinese)
- Chen Hongzheng, Wang Mang, Feng Linxian *et al.*. Synthesis and Photoconductivity study of phthalocyanine polymers. I. PAA-CuPc(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *J. Appl. Poly. Sci.*, 1992, **46**(6): 1033 ~ 1036
- Wang Yi, Liu Yangang, Chen Jianguo *et al.*. Organic transport materials. *Photographic Science and Photochemistry* (感光化学与光化学), 1999, **17**(1): 73~ 84 (in Chinese)
- Qian Jiang, Qian Shixiong. Study on the physical properties of fullerene/polymer combination systems. *Physics* (物理), 1997, **26**(12): 719~ 725 (in Chinese)
- Yamamoto K, Egusa S, Sugiuchi M *et al.*. Photogeneration mechanism of charged carriers in copper phthalocyanine thin films. *Solid State Commun.*, 1993, **85**(1): 5~ 10
- Heayeon Lee, Tomoji Kawai. Photoelectric properties of copper phthalocyanine/PbTe multilayer. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(6): 3601~ 3603

## Influence of C<sub>60</sub>-Toluene Derivative on Photoelectric Properties of CuPc/C<sub>60</sub> Films

Shen Yue Zhang Jiancheng Gu Feng Chen Jianming Xia Yiben

(Department of Inorganic Material, Shanghai University, Shanghai 201800)

(Received 1 November 2001; revised 30 April 2002)

**Abstract:** The influence of C<sub>60</sub>-toluene derivative on the photoelectric properties of CuPc/C<sub>60</sub> films is studied, and the mechanism is discussed. According to the relationship of photoconductivity and illuminated time, the instantaneous photoconductivity spectra and photoinduced discharge curve (PIDC), it is found that the photoconductivity of the CuPc/C<sub>60</sub> films doped with C<sub>60</sub>-toluene derivative has increased by one order of magnitude in several seconds.

**Key words:** photoelectric material; C<sub>60</sub>; C<sub>60</sub>-toluene derivative; copper phthalocyanine (CuPc); photoelectric properties