

聚乙烯咔唑/ C_{60} 组合薄膜光诱导电荷转移性质研究*

王恭明 钱士雄 徐建华 王文军 刘 秀 陆兴泽 李富铭

(复旦大学物理系, 上海 200433)

(1999 年 4 月 15 日收到; 1999 年 9 月 13 日收到修改稿)

采用物理喷束淀积技术, 制备了聚乙烯咔唑(PVK)与富勒烯 C_{60} 的组合薄膜系列, 通过测量这些组合膜和纯膜的稳态和瞬态光生电压, 研究了组合膜光诱导电荷转移性质. 发现 PVK/ C_{60} 双层组合膜的光生电压比纯 PVK 薄膜和 PVK 与 C_{60} 均匀混合膜有 5 个数量级的增强, 比纯 C_{60} 薄膜也有大于一个数量级的增强. 实验结果证明: 在光激发下, 组合膜中两种分子间发生了快速的电子转移, 并在 PVK/ C_{60} 界面处产生有效的电荷分离, 导致 PVK/ C_{60} 双层组合膜光生电压的显著增强. 并通过与 ITO/ C_{60} /Al 结构的瞬态光生电压响应的比较, 表明了高聚物与 C_{60} 之间发生了更快的分子间的电荷转移过程.

PACC: 7240; 8630J

1 引 言

高聚物和富勒烯 C_{60} 之间的电荷转移过程会对该组合体系的电学和光学性质带来很大的影响, 电荷转移产生的分离电荷态, 阻止了以前于单独体系中的复合, 会产生光电导增强和光生伏打效应^[1-3]. 聚合物材料的电子结构有利于光诱导分子间电荷转移的发生, 已证明这种机制的电子转移速率大于 $10^{12}/s$ ^[4]. 因此用组合聚合物材料制备的光电探测器件, 具有高灵敏度以及快速响应(亚皮秒)的潜在优势. 一般纯高聚物材料光电池的能量转换效率仅为 $(10^{-2}-10^{-3})\%$ ^[5,6]. 显然这样的效率没有实用价值. 利用共轭高聚物 PPV 及其衍生物(电子给体)与富勒烯 C_{60} (电子受体)组合的异质结薄膜的量子效率, 据报道已达到 9% 电子/光子^[2], 能量转换效率达到 2.9%^[1]. 高聚物 Poly(N-vinylcarbazole)(PVK), 是一种典型的光电导聚合物, 其单元结构如图 1 所示.

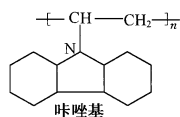


图 1 PVK 分子结构示意图

PVK 虽然不是共轭性高聚物, 但其碳氢主链上悬挂有咔唑基团, 使得 PVK 具有优良的给电子能力^[7]. 在 PVK 中加入较弱的受主, 如 DCNP (dicyanobenzene), 就可以观察到光电导的增强^[8]. 当加入较强的受主时, 会产生电荷转移络合物^[9]. 富勒烯 C_{60} 分子具有很高的电子亲合势, 约 2.65 eV, 是强电子受体, 最多可以得到 6 个电子^[10], 因此研究 PVK/ C_{60} 电荷转移体系的光电特性, 对于其中光生电荷、电荷传输、注入、弛豫复合等过程的理解, 探索有机固体中接触和界面的作用, 具有重要的意义.

本文研究了 PVK/ C_{60} 组合膜体系稳态和瞬态的光生伏打效应, 观察到 PVK/ C_{60} 双层结构组合膜的光生电压比纯 PVK 薄膜和 PVK 与 C_{60} 均匀混合膜等有显著的增强, 证明了 PVK 与 C_{60} 双层结构界面上发生的光诱导的分子间电荷转移是产生光生伏打效应增强的主要原因. 通过测量 PVK/ C_{60} 异质结的瞬态光生伏打响应, 证明了 PVK/ C_{60} 分子间光诱导电荷转移是一种快速的电荷分离机制.

2 实 验

PVK/ C_{60} 组合薄膜系列样品是利用物理喷束淀积(PJD)技术^[11]制备的. PJD 实验装置如图 2 所示. 在真空系统中, 将 PVK 和 C_{60} 材料分别在两舟中加热到 350 °C 和 450 °C, 使之蒸发, 然后用惰性气体携

* 国家自然科学基金(批准号: 69687004 和 19834030)资助的课题.

带 PVK 和 C₆₀ 蒸汽以喷束形式射向 ITO 导电玻璃基片, 使 PVK 和 C₆₀ 在 ITO 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, 可得到不同厚分的分层组合膜. 制备混合膜时样品架约每秒转一周, 成膜速度小于 1 nm/s, 使得 PVK 分子与 C₆₀ 分子均匀混合. 在分层膜中 PVK 分子和 C₆₀ 分子只在界面处紧密接触. 制备了 PVK 与 C₆₀ 双层和多层的组合膜, PVK 与 C₆₀ 的均匀混合膜, 以及纯 PVK 和纯 C₆₀ 的薄膜, 膜厚均在 1 μm 左右. 然后在薄膜上真空蒸发铝电极, 再分别从铝电极和 ITO 基片上引出导线, 构成了光电池的原型.

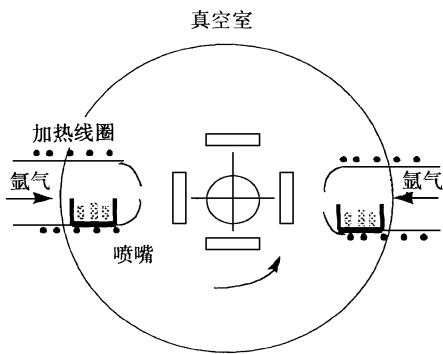


图 2 PJD 实验装置

测量了 5 种结构光电池的稳态和瞬态光生伏打响应. 稳态响应的激发光是由一台功率为 3 mW、波长为 633 nm、具有稳定输出的 He-Ne 激光器提供, 功率密度约为 50 mW/cm², 激发光透过 ITO 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 Nd:YAG 激光器的倍频输出: 波长为 532 nm、重复频率为 10 Hz、单脉冲能量为 1.5 mJ、脉宽为 20 ns. 照射到样品上的峰值功率密度约为 6 MW/cm². 光生电压信号直接由一台 175 MHz 的存储示波器显示记录. 测量中 ITO 导电玻璃基片接地, 铝电极与测量仪器连接.

3 结果与讨论

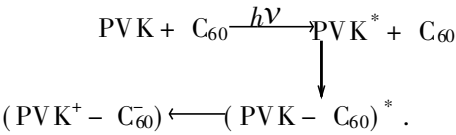
测量的 5 种组合膜和纯膜的膜层数、膜厚以及稳态和瞬态光生电压的大小如表 1 所示. 通过比较, 可见 PVK/C₆₀ 双层组合膜结构的光生电压比均匀混合 (PVK+ C₆₀) 膜和纯 PVK 膜等有显著的增强, 比纯 C₆₀ 膜也有一个数量级的增强.

表 1 PVK/C₆₀组合膜的光伏效应

光电池结构	层数	膜厚 /μm	稳态光电压 /μV	瞬态光电压 /mV
ITO/PVK/C ₆₀ /Al	2	1.3	5.7×10 ³	52
ITO/(PVK/C ₆₀) ₁₀ /Al	10	1.7	1.4	5.4
ITO/(PVK+ C ₆₀)/Al	1	1.0	6×10 ⁻²	1.7
ITO/C ₆₀ /Al	1	1.8	1.5×10 ²	9
ITO/PVK/Al	1	0.8	3×10 ⁻²	~ 0

稳态光电电压的测量中激发光强为 50 mW/cm², V_{oc}= 5.7 mV, I_{sc}= 2×10⁻⁶ A/cm², V_{oc}和 I_{sc}分别为该异质结光电池的开路电压和短路电流. 计算得稳态光生伏打的量子效率约为 0.5%.

组合膜中含电子丰富的 PVK 分子与有强的受电子能力的 C₆₀ 分子之间光激发电荷转移的过程可表示为^[4]



上式表示组合材料中的 PVK 分子被光激发与 C₆₀ 分子生成激发态络合物, 并产生电荷转移, 形成正负离子对. 在 PVK 与 C₆₀ 均匀混合膜体内, 正负离子对有多种离解机制, 主要有热电离、光致电离、碰撞电离等^[12], 但这些离解的载流子在到达电极前, 会因各种弛豫通道成对复合而损失, 只有在 PVK/C₆₀ 分层膜的界面, 这两种材料不同的电子亲和力和电离势使光激发生成的离子对被有效地解离, 造成宏观的电荷电离. 由于高聚物与 C₆₀ 分子间光诱导的电子转移速率远大于其他的复合机制, 因此光生载流子的量子产额很高, 造成 PVK/C₆₀ 双层异质结光生电压显著增强.

在分层组合膜的光电池中, 除了 PVK/C₆₀ 界面外, 还有两个电极界面. 为了证明 PVK/C₆₀ 异质结面对产生增强的光电压起主要作用, 测量了 ITO/PVK/C₆₀/Al 和 ITO/C₆₀/PVK/Al 两种双层组合膜 (它们的差别仅仅是 PVK 和 C₆₀ 的淀积顺序相反) 瞬态光生伏打响应, 测量中 ITO 导电玻璃接地, 结果如图 3(a) 和 (b) 所示, 响应的光生电压的极性也发生了反转. 说明了 PVK 和 C₆₀ 界面发生的光诱导电荷转移是产生增强光生伏打效应的主要机制, 同时也解释了多层组合膜结构 (ITO/(PVK/C₆₀)₁₀/Al) 的光生电压, 由于相邻异质结面电荷分离的极性反向, 彼此相互抵消, 使光生电压信号变得很弱.

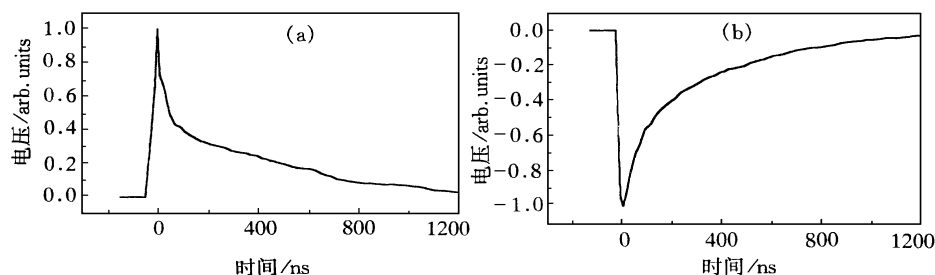


图3 (a) ITO/PVK/C₆₀/Al 和(b) ITO/C₆₀/PVK/Al 异质结光电池的瞬态光生伏打响应

用纳秒时间分辨的光电探测系统,观察到双层组合膜瞬态光生伏打响应的光电信号上升沿与激发光脉冲重合,说明 PVK/C₆₀分子间光诱导电荷转移是一种快速的电荷分离机制.关于纯 C₆₀薄膜的光生伏打响应已有较为广泛的研究^[13, 14],已证明 C₆₀光电池的光生伏打效应发生在 C₆₀和铝电极的界面^[15, 16].图4是 ITO/C₆₀/Al 光电池的瞬态光生伏打响应.在光激发下 C₆₀/Al 界面处产生了一个正向光电压,与组合双层 PVK/C₆₀结构的光生伏打响应比较,显示了 PVK-C₆₀分子之间通过激发态络合物的电子转移速度快于 C₆₀与金属铝之间的电子转移速度.发现双层组合膜样品的瞬态光生伏打响应可以很好地用双指数函数进行拟合,对图 3(a) 进行拟合的结果表明,双层组合膜的瞬态光生伏打响应有两部分界面的贡献,快的是 PVK/C₆₀界面,对应的时间常数为 20 ns.慢的是 C₆₀/Al 界面,对应的时间常数为 480 ns,与图4的响应时间基本一致.

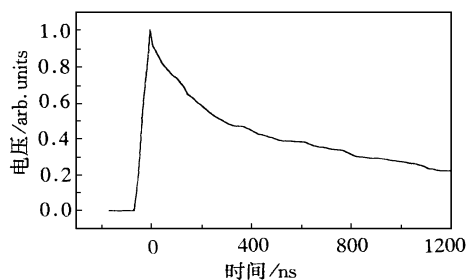


图4 ITO/C₆₀/Al 光电池的瞬态光生伏打响应

4 结 论

采用 PJD 方法制备了 PVK 与富勒烯 C₆₀的分层组合和均匀混合膜.与传统的溶液涂覆用膜技术相比,PJD 技术特别适合难溶聚合物分层膜的制备.但目前固定的喷束淀积形式使大面积的成膜均匀性

较差,因此 PJD 的装置还需加以改进.

对高聚物 PVK 与富勒烯 C₆₀的几种组合膜以及纯膜光生伏打效应的研究很好地证明了:由于 PVK 分子与 C₆₀分子的电子亲合势存在较大差别,在组合膜中 PVK 和 C₆₀分别起了电子给体和受体的作用,PVK 与 C₆₀分子间发生了光诱导的电荷转移,在分层膜的界面,由于这两种材料具有不同的电子亲合势,造成光生电荷的分离.这种超快的电荷转移机制,使获得高的量子转换效率成为可能,从而导致 PVK/C₆₀双层结构的光生电压显著地增强.

- [1] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen *et al.*, *Science*, **270**(1995), 1789.
- [2] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 3120.
- [3] M. J. Rice, Y. N. Gartstein, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 10764.
- [4] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger *et al.*, *Science*, **258**(1992), 1474.
- [5] R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**(1994), 1379.
- [6] G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 1540.
- [7] H. Sakai, A. Itaya, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 5351.
- [8] A. Itaya, H. Sakai, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **138**(1987), 231.
- [9] M. Yokoyama, S. Shimokihara, A. Matsuhara *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 724.
- [10] F. Zhou, L. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(1992), 11004.
- [11] D. Wang, G. Ke, S. Qian, *Chin. Phys. Lett.*, **12**(1995), 717.
- [12] K. Kubo, T. Morizumi, *Jpn. Appl. Phys.*, **19**(1980), 1683.
- [13] B. Miller, J. M. Rosamilia, G. Dabbagh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(1991), 6291.
- [14] H. Yonehara, C. Pac, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 575.
- [15] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 664.
- [16] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 585.

STUDY ON THE PROPERTIES OF PVK/ C_{60} COMPOSITE FILMS WITH PHOTOINDUCED CHARGE TRANSFER^{*}

WANG GONG-MING QIAN SHI-XIONG XU JIAN-HUA WANG WEN-JUN

LIU XIU LU XING-ZE LI FU-MING

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 15 April 1999; revised manuscript received 13 September 1999)

ABSTRACT

We report the photovoltaic response of composite films formed with poly(N-vinylcarbazole) (PVK) and fullerene C_{60} by using the physical jet deposition technique. The steady and transient photovoltage (PV) data were obtained for five kinds of photocells formed between ITO and aluminum electrodes. We found the PV signal of PVK/ C_{60} two-layer composite structure is enhanced by five orders of magnitude compared with those of single layer of pure PVK and its mixed (with C_{60}) films. The experiments demonstrated that the significant enhancement of PV signal of two-layer composite films is attributed to the efficient charge separation at the interface of PVK/ C_{60} , which results from photoinduced electron transfer from PVK to C_{60} . Transient PV response of two-layer PVK/ C_{60} film shows that the photoinduced electron transfer between PVK and C_{60} molecules is a very fast mechanism of charge separation.

PACC: 7240; 8630J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69687004 and 19834030).