

·研究简报·

锌酞菁掺杂C₆₀在InP电极上的光电性能研究^①

詹梦雄* 余荣清 郑标练 程大典 郑兰荪

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

C₆₀球烯是具有高度对称性的全碳原子簇,它既是电子受体,又是电子给体,表现出特有的光物理与光化学性能^[1,2].近十多年来众多的研究者对具有电子给体和电子受体的共轭 π 电子体系化合物在光照下的行为进行了深入研究^[3],认为用它作为有机光电子功能材料具有十分广阔的前景.随着人们对球烯研究的不断深入,尤其是宏观量球烯的合成与分离已日趋完善,以球烯为基础的有机光电材料必将越来越受到重视.

金属酞菁化合物由于拥有众多 π 电子的共轭体系,具有良好的光敏、半导体等性能,是较好的有机光电材料^[4,5].但在可见光区,其光敏性仍不够强,本文以ZnPc掺杂C₆₀探索其光电性能,以期提高其光敏性.同类研究尚未见文献报道.

1 实验

1.1 材料制备

1)ZnPc、C₆₀的合成:ZnPc按文献[6]合成、提纯,并由光谱鉴定.C₆₀采用惰性气氛下的石墨电弧法合成并经Al₂O₃柱色谱分离提纯而得.两者的光谱鉴定均用日本岛津UV-240型分光光度计,所得的吸收峰位置与文献报道相符.

2)电极制备:将P型InP单晶片的背面以金属In作欧姆接触,正面用无水乙醇洗净.然后采用旋转挥发法在P型InP单晶电极表面分别修饰一层ZnPc和掺杂C₆₀的ZnPc(C₆₀与ZnPc的摩尔比为1:10)的有机薄层,薄层厚度约5 μ m,从而形成ZnPc-InP和ZnPc(doping C₆₀)-InP两种复合电极.

1.2 性能测试

上述复合电极光谱响应曲线是在日本岛津UV-240型分光光度计的积分球上以标准的白色MgO粉末作参比进行测定的.

光电性能测试采用单室三电极体系的光电化学电池.以ZnPc-InP或ZnPc(doping C₆₀)-InP作研究电极(电极面积0.8 cm²),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt片(4 cm²)为辅助电极,卤钨灯为测试光源,电极表面感光强度为0.04 W/cm².电压测定用PZ8型直流数字电压表,电流

① 本文1995-01-26收到,1995-04-25收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

测量用C₄₁μA型微安表,使用伏安分析及记录仪纪录光电池的光伏响应曲线.光电化学电池的装置参见文献[5].

2 结果与讨论

2.1 ZnPc(doping C₆₀)-InP 复合电极的光谱响应和光伏响应性能

图1为InP(P型)单晶基底、ZnPc-InP和ZnPc(doping C₆₀)-InP在250~850 nm区间的光谱响应情况.从图可见,InP基底在450~850 nm之间有较大吸收但较为平坦,在InP单晶表面修饰ZnPc有机薄层后光谱吸收有所增大,尤其是在450~650 nm之间出现较大的吸收峰,这就扩展了光谱响应的区间.与未掺杂C₆₀的ZnPc相比,掺杂后的吸收区间与吸收强度都进一步增大,而且吸收峰位置有所移动并有新的肩峰出现,这表明C₆₀与ZnPc分子之间存在着一定的相互作用,它们可能以分子间弱的相互作用力结合成超

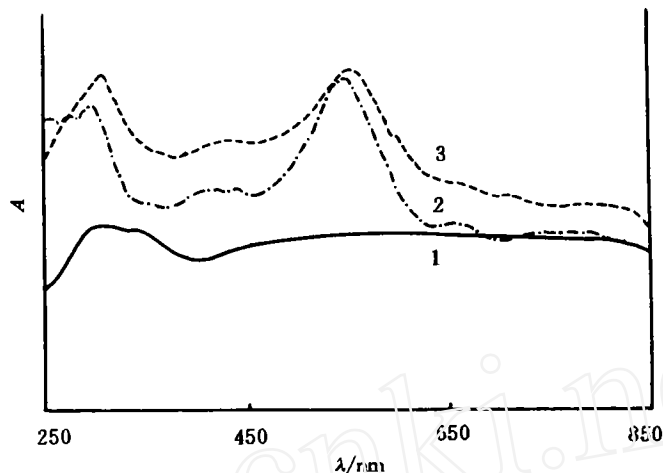


图1 InP、ZnPc-InP和ZnPc(doping C₆₀)-InP的光谱响应曲线

1. InP; 2. ZnPc-InP; 3. ZnPc(doping C₆₀)-InP

Fig. 1 Curves for spectrum response of InP, ZnPc-InP and ZnPc(doping C₆₀)-InP

分子化合物.显然掺杂C₆₀的ZnPc提高了对紫外可见光的吸收效率,改善了对光谱的响应能力.

图2为ZnPc-InP和ZnPc(doping C₆₀)-InP两种复合电极在I₂/I₃⁻介质电对中的光伏响应曲线.由图可见,掺杂C₆₀后光电极的开路光电压V_{oc}和短路光电流I_{sc}有了显著提高,并且响应迅速,稳定性能良好.由于ZnPc是平面型的分子构型,且中心金属Zn²⁺具有d¹⁰电子构型,与酞菁大环配体络合形成富电子的共轭大π键;而C₆₀则为球形共轭键,呈缺电子性质^[7].为此ZnPc掺杂C₆₀后于光照时将有利于光生载流子的形成与迁移.因为C₆₀将成为电荷受主,而ZnPc则为施主,产生空穴,导致载流子浓度的增大,使光伏效应增强.

2.2 不同介质电对对光电极光伏性能的影响

在四种介质电对(I₂, 0.001 mol·L⁻¹/KI, 0.1 mol·L⁻¹; BQ, 2.5×10⁻³ mol·L⁻¹/H₂Q, 2.5×10⁻³ mol·L⁻¹; O₂/H₂O, 0.1 mol·L⁻¹ KCl; K₃[Fe(CN)₆], 0.01 mol·L⁻¹/K₄[Fe(CN)₆], 0.1 mol·L⁻¹)中分别考察了ZnPc-InP和ZnPc(doping C₆₀)-InP复合电极的光伏效应,其结果如表1所示.

由表可见,采用不同的介质电对,对两种复合电极的光伏效应均产生较大的影响.对于ZnPc-InP光电极而言,其开路光电压V_{oc}值有如下变化规律: I₂/I₃⁻ > BQ/H₂Q > Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ > O₂/H₂O; 而对于ZnPc(doping C₆₀)-InP则有所不同: I₂/I₃⁻ > BQ/H₂Q > O₂/H₂O > Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻.这主要是由于E_r(O/R)(复合电极与溶液接触并达到平衡时的费米能级)和

表1 在四种氧化还原电对中不同电极的光伏效应数值

Tab. 1 Photovoltaic effect data for various electrodes in four redox couples

电极	I_2/I_3^-		BQ/H ₂ Q		O ₂ /H ₂ O		$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	
	V_{oc}/V	$I_{sc}/\mu A$	V_{oc}/V	$I_{sc}/\mu A$	V_{oc}/V	$I_{sc}/\mu A$	V_{oc}/V	$I_{sc}/\mu A$
InP	0.033	1.1	0.068	0.85	0.101	0.033	0.262	0.05
ZnPc-InP	0.606	0.5	0.524	1.20	0.164	0.40	0.423	1.60
ZnPc(doping C ₆₀)-InP	0.631	1.50	0.587	2.00	0.550	0.30	0.468	0.20

E_f^* (光照后复合电极的准费米能级)的高低不同所引起的. 比较在四种介质电对中光电极的光伏效应值可知, I_2/I_3^- 是最佳的介质电对.

同时表1数值显示, 与未掺杂C₆₀相比, 掺杂后光电极在四种介质电对中的 V_{oc} 数值均向正电位方向增大, 其中在O₂/H₂O 介质电对中移动最大, 达到0.386 V, 其余三者也均在几十毫伏, 这对改善光电池性能是有益的. 此外, 就短路光电流 I_{sc} 而言, 在不同介质电对中则具有不同的规律, 其中在 I_2/I_3^- 、BQ/H₂Q 两者中增大, 而在O₂/H₂O 中改变不大, 但在 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 中则变小. 在 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 中 I_{sc} 减小的原因可能是, 电极表面与介质溶液所形成界面的电阻较大, 也即半导体电极与介质电对的匹配关系较差, 导致电子或空穴不易从电极表面移向溶液, 故光电流减小.

2.3 复合电极的抗光腐蚀能力

实验表明, ZnPc(doping C₆₀)-InP 在各种介质电对中均能稳定存在, 经反复实验后没有可看到的光腐蚀现象, 不但表面完整且经光谱鉴定并不变质. 因此, 在ZnPc有机薄层中掺杂C₆₀分子, 不但增大对紫外、可见光谱区间光的利用效率, 提高其光电转换能力, 同时还能较大地增强抗光腐蚀能力, 对InP表面起有效的保护作用, 可基本上消除在光电化学电池中光对InP单晶表面的严重腐蚀现象, 初步解决单独采用InP单晶作为光电极所遇到的棘手问题.

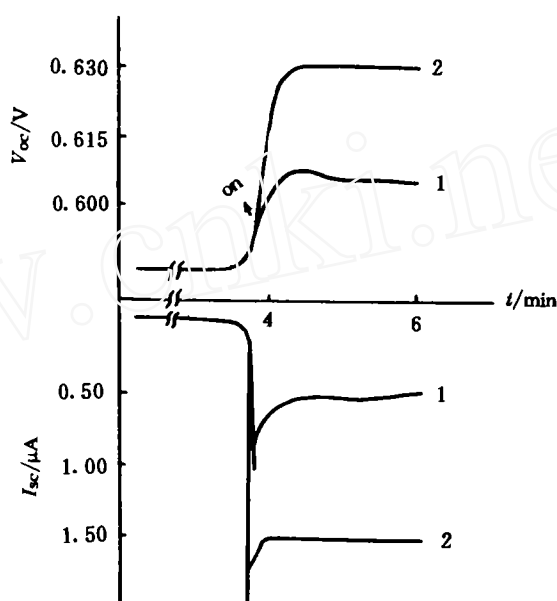


图2 I_2/I_3^- 介质电对中ZnPc-InP和ZnPc(doping C₆₀)-InP电极的光伏响应曲线

1. ZnPc-InP; 2. ZnPc(doping C₆₀)-InP

Fig. 2 The photovoltaic response curves for electrodes of ZnPc-InP and ZnPc(doping C₆₀)-InP in I_2/I_3^- couple

Photoelectric Property for Zinc Phthalocyanine of Doping C₆₀ on InP Electrode

Zhan Mengxiong Yu Rongqing Zhen Biaolian

Cheng Dadian Zheng Lansun

(Dept. of Chem., Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The curves of spectral and photovoltaic responses to zinc phthalocyanine of doping C₆₀ were determined. The photovoltaic property for zinc phthalocyanine of doping C₆₀ were investigated on the InP single crystal in the photoelectrochemical cell. The results have shown that: 1) The photovoltaic effect and the intensities of the spectral response and of the photovoltaic response for ZnPc of doping C₆₀ were greater than those of ZnPc; 2) I₂/I₃⁻ had better redox couple in the cells.

Key words C₆₀, Zinc phthalocyanine, Photoelectric property

References

- 1 Arbogast J W et al. Photophysical properties of C₆₀. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(1):11~12
- 2 Diedrich R et al. Beyond C₆₀: The higher fullerenes. *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25(3):119~126
- 3 Loufty R O. Fluorescence probe for polymer free-volume. *Pure Appl. Chem.*, 1986, 58(9):1239~1248
- 4 Kuninbu K et al. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 32(1):67~95
- 5 陈再鸿等. 金属酞菁配合物的光伏效应, 厦门大学学报(自然科学版), 1987, 26(5):599~604
- 6 詹梦雄等. 金属酞菁配合物的热稳定性, 厦门大学学报(自然科学版), 1986, 25(2):192~198
- 7 Stinchcombe J et al. Buckminsterfulleride salts: Synthesis, EPR, and the Jahn-Teller postortion of C₆₀⁻. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(12):5 212~5 217