

茈四酸二酰亚胺的光电导性能研究

彭康¹, 夏都灵¹, 黄子强²

(1. 电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054; 2. 电子科技大学光电信息学院 成都 610054)

【摘要】采用光电灵敏度计算电荷放大增益的计算方法,研究了茈四酸二酰亚胺的光电导性能。结果表明茈四酸二酰亚胺具有很高的电荷放大增益,在正偏压17 V时,增益高达 10^3 倍。分析实验所测的光电流与电压的关系,发现此关系能很好地符合场效应发射公式,这表明茈四酸二酰亚胺的电荷放大增益主要是由隧道击穿效应所引起的。

关键词 茈四酸二酰亚胺; 光伏安特性; 光电灵敏度; 电荷放大增益
中图分类号 O472.8 **文献标识码** A

Study on Photoconductivity of N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Diimide

PENG Kang¹, XIA Du-ling¹, HUANG Zi-qiang²

(1. School of Microelectronics and Solid-State Electronics, UEST of China Chengdu 610054;

2. School of Opto-Electronic Information, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract In order to measuring photocurrent-voltage characteristics, sandwich-type cells were fabricated by the vacuum evaporation technique. The cells were investigated recording in situ current-voltage(I-V) characteristics and photoelectric sensitivity. The obtained charge intensification effect of DiMe-PTCDI under a bias voltage of 17 V is 10^3 times. Furthermore, the photocurrent-voltage characteristics obey fowler-nordheim equation, which indicates charge intensification effect by tunneling injection process.

Key words N,N'-dimethylperlene-3,4,9,10-dicarboximide; photocurrent-voltage characteristics; photoelectric sensitivity; charge intensification effect

自从在1913年合成了茈四酸二酰亚胺类化合物以来,茈酰胺类染料以其优越的染色性能、稳定性和耐光牢度,一直广泛应用于染料和涂料工业。然而,从上世纪60年代以来,随着对有机化合物的光电、电光性能研究的广泛展开,人们对茈四酸二酰亚胺类化合物进行研究并发现该化合物在光电、电光性质及发光性质等方面十分显著,并已应用在光学开关、电致发光器件和太阳能转换器等领域,但在电荷放大增益方面的研究较少^[1-3]。本文主要对N,N'-二甲基-3,4,9,10-茈四酸二酰亚胺(以下称茈酰胺)的光电特性进行研究。

1 研究内容

茈酰胺为稠环共轭体系的有机化合物,对称结构 C_{2h} 。该材料可作为n型半导体材料,在可见光范围有很强的光吸收能力和光敏性,是优良的光电材料。本文的研究使用自主合成的茈酰胺,采用真空蒸发镀膜技术制备ITO/DiMe-PTCDI/Au的单层夹心结构器件,并测定了其紫外可见光吸收光谱。茈酰胺在可见光450~600 nm范围有很宽且强的特征吸收带,因此茈酰胺光电特性研究选用该范围内的光波长。

电荷放大效应的研究,目前普遍采用一个自由载流子的寿命 Γ 与该载流子在光电导探测器两极间的有效渡越时间 t 之比来计算电荷放大增益,但该方法测量麻烦且对实验仪器要求较高。参考了文献[1]等用光电灵敏度法研究 α -Si:H中的电荷放大效应,该方法简便且对测量仪器要求不高,因此采用光电灵敏度法研究茈酰胺的电荷放大效应。实验测量了570 nm波长下光电灵敏度,茈酰胺具有很高的光电灵敏度,在17 V正偏压下,茈酰胺的光电灵敏度高达 $1.67 \times 10^6 \mu A \cdot lm^{-1}$ 。这个结果比预期值高出近 10^3 倍,即茈酰胺的电荷放大增益高达 10^3 倍,表明茈酰胺材料具有很高的电荷放大增益,是一种良好的光电倍增材料。此外,研究了茈酰胺

收稿日期: 2004-09-28

作者简介: 彭康(1972-),男,硕士生,主要从事有机光电材料方面的研究。

光伏安曲线,发现苝酰胺的光电流与电压的关系与Fowler-Nordheim公式相吻合,并由此提出苝酰胺电荷放大增益的机理。

2 实验方法

苝酰胺的制备以3,4,9,10-苝四酸酐为主要材料,与一甲胺反应合成。苝酰胺的光电特性测试采用单层夹心式结构,具体结构如图1a所示。在真空度为 1×10^{-3} Pa下,用真空蒸发镀膜技术在洁净的ITO玻璃基片上依次蒸镀苝酰胺层、Au层,构成ITO/DiMe-PTCDI/Au的单层夹心式结构。苝酰胺层、Au层厚度分别控制在500 nm、20 nm左右。苝酰胺膜及其溶液电子吸收光谱的测定使用WFZ800-D3A紫外-可见分光光度计。光伏安特性测试的光源选用12 V, 30 W钨丝灯,光照度的测量使用ST-86L照度计。

3 结果与讨论

3.1 光吸收特性

苝酰胺的主要吸收谱位于可见光区。通过在洁净的玻璃基片上蒸镀一层苝酰胺薄膜,如图2所示,得到不受溶剂干扰的紫外-可见光吸收光谱。从图中可见苝酰胺在可见光范围内吸收带很宽,从450~600 nm有强的吸收带,涵盖了可见光的大部分区段。此外在波长为468、486、574 nm分别有3个吸收峰,其中最大吸收峰在 $\lambda_{\max}=486$ nm。3个吸收峰强度之间差别很小,其跃迁类型主要由中心苝核决定。这3个吸收峰都属于电子能级跃迁 $[B_{2u}\pi \rightarrow \pi^*]$,只不过振动态不同。

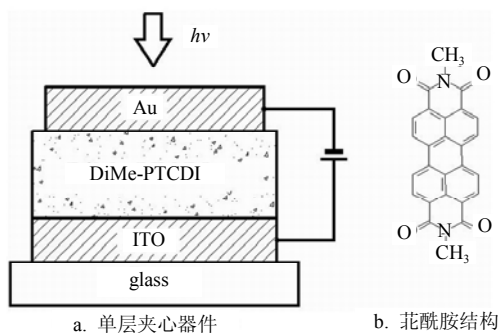


图1 苝酰胺结构和单层器件结构

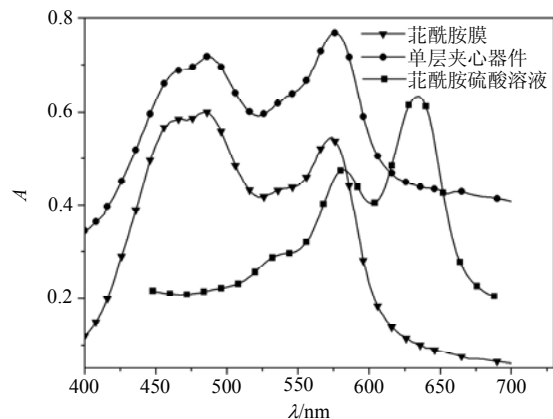


图2 紫外-可见光吸收光谱

对单层夹心式结构苝酰胺器件作了紫外-可见光光谱,结果如图2所示。从图中可知,同苝酰胺薄膜的吸收谱相比,几个特征吸收峰未发生偏移,但吸收强度变大并且在574 nm处变成最大吸收峰。分析原因,可能由于金层在可见区特别是550~600 nm区间反射入射光,降低了器件对该区间的光透过率,导致测量结果偏大。由此说明苝酰胺夹心器件的透明金层在满足作电极前提下,尽可能的薄,以减小入射光损失。

3.2 光电特性

单层苝酰胺器件在无光照时为暗态,如果给器件外加电压,通过的电流为暗电流;有光照时为亮态,此时如果给器件外加电压,通过的电流为亮电流。光电流密度 i_{photo} 的确定是以正偏置电压和特定波长光照射下所得亮电流密度值与未光照时所得暗电流密度值的差值。

根据光电灵敏度计算电荷放大效应的方法,电荷放大增益 G 等于测量的光电灵敏度与假定最大量子效率为1计算的光电灵敏度之比,即:

$$G = \frac{S_{p(V)}}{S_{pe}}$$

苝酰胺的光电灵敏度为:

$$S_{p(V)} = \frac{10^4 i_{p(V)}}{F} \quad (1)$$

而预期的光电灵敏度为:

$$S_p = \frac{\sigma_{\max} \int_0^{\infty} R_{(\lambda)} W_{(\lambda)} d\lambda}{\left\{ 680 \int_0^{\infty} y_{(\lambda)} W_{(\lambda)} d\lambda \right\}} \quad (2)$$

式中 $W_{(\lambda)}$ 和 $y_{(\lambda)}$ 分别是标准光源和人眼的相对光谱响应为已知。 σ_{\max} 是辐射灵敏度 $\sigma_{(\lambda)}$ 的最大值为:

$$\sigma_{(\lambda)} = \frac{10^6 y_{(\lambda)} \lambda}{12\ 395} \quad (3)$$

图3是茈酰胺夹心器件的光伏安曲线图。测试光波长为570 nm, 光照度4.38 lx, 垂直金层照射。如图3所示, 当偏置电压达到4 V以后, 产生光电流, 随着偏置电压的上升, 光电流密度快速上升。

将所测的光电流密度 i_{photo} 代入式(1)计算得到光电灵敏度, 并由此绘制出光电灵敏度与偏置电压的关系图, 如图4所示。由图4可知, 当偏压达17 V时光电灵敏度达到 $1.67 \times 10^6 \mu\text{A} \cdot \text{lm}^{-1}$ 。假定最大量子效率 $Y_{(m)}=1$, 则 $\sigma_{\max}=4.6 \times 10^5 \mu\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$, 再假定 $R_{(\lambda)}$ 也按最大100%算, 代入光电灵敏度的计算式(2), 得到光电灵敏度预期值, 为 $1.7 \times 10^3 \mu\text{A} \cdot \text{lm}^{-1}$ 。实测光电灵敏度比预期值高出近 10^3 倍, 也就是茈酰胺的电荷放大增益高达 10^3 , 这就是说1个光子在茈酰胺中可以产生并达到阳极的电子数为 10^3 个, 这表明该材料具有很高的电荷放大增益。

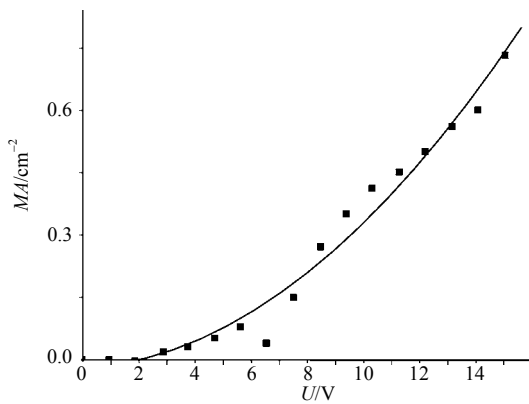


图3 光伏安特性曲线

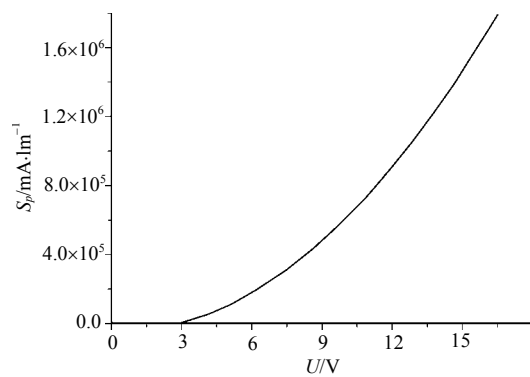


图4 S_p - V 曲线

3.3 Fowler-Nordheim效应

电荷放大增益包含范围比较广泛, 包括线性范围的光电导增益, 又包括非线性范围, 如雪崩倍增和隧道击穿等。由图3所示茈酰胺的伏安曲线可以明显看出是非线性的, 因此光电导增益不是产生茈酰胺电荷放大增益的主要因素。而雪崩倍增通常是在反偏压的作用下产生的, 因此考虑茈酰胺电荷放大增益可能为隧道击穿效应所导致的。根据场发射效应Fowler-Nordheim:

$$I_{(E)} = A_{\text{off}} \frac{e^3}{8\pi h \phi} \left(\frac{E}{S} \right) \exp \left(\frac{-8\pi \sqrt{2m_{\text{off}}} \phi^{3/2} S}{3he E} \right) \quad (4)$$

式中 I 为电流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), ϕ 为表面功函数 (eV), E 为电场强度 ($\text{Vc} \cdot \text{m}^{-1}$), 在其他条件不变的情况下, 隧穿电流密度只受电场 E 的影响。根据伏安曲线数据代入式(4)绘制Fowler-Nordheim曲线, 以 $1/V$ 为 x 轴, 以 $\ln(1/V^2)$ 为 y 轴, F - N 曲线如图5所示。曲线呈现相当好的线性关系, 表明茈酰胺的电荷放大增益确实是由隧道击穿效应引起的。

有机材料的分子结构和无机半导体材料相比有很大的差别, 无机半导体物理经过几十年的发展, 形成相当成熟的理论体系; 而有机材料研究时间很短, 对于有机物材料在光照下的电荷放大增益机理, 还没有建立一套独立的比较完整的理论。文献[4]等人对茈酰胺膜与金膜界面进行了研究, 发现了有机/金属界面存在空穴陷阱并能捕获空穴形成高电场, 同时参考无机材料有关光生电子、空穴的机理, 结合本实验已证明茈酰胺的电荷放大增益主要是由隧道击穿效应引起, 由此可利用图6有机/金属界面能态图对茈酰胺电荷放大增益机理进行简单假设^[6]。电荷放大增益过程可大致分成4个步骤(金层和ITO层间存在着较大的偏压):

- (1) 一个光子激发产生一个电子空穴对；
- (2) 光生电子在高电场中很快漂移到阳极；
- (3) 而光生空穴由于迁移率低，移动缓慢，容易被有机/金属界面的空穴陷阱俘获，形成正空间电荷中心。随着光生空穴的不断积累，在有机/金属界面产生一个新的高电场；
- (4) 根据Fowler-Nordheim隧穿效应，在有机/金属界面产生的高电场作用下，金层的电子隧穿注入蒽酰胺层，加速了金层电子的注入速度，导致光电流密度增大，从而产生电荷放大增益。

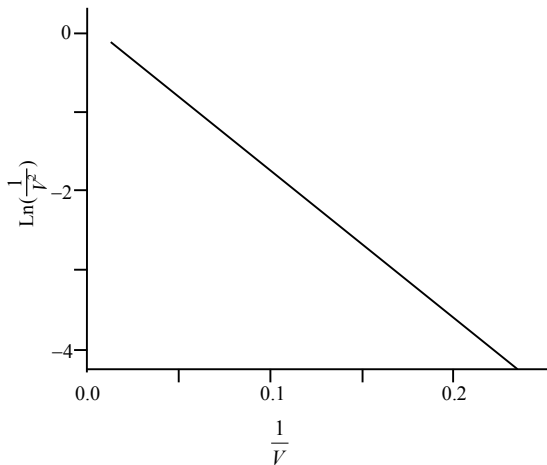


图5 F-N曲线

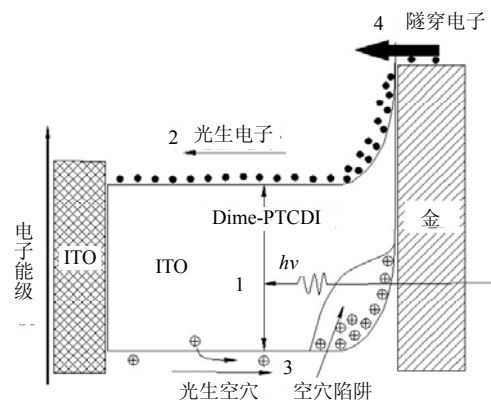


图6 有机/金属界面能态图

4 结论

对N,N'-二甲基-3,4,9,10-蒽四酸二酰亚胺固体膜及单层夹心器件的紫-外可见光吸收光谱的测定，发现在可见区具有宽且强的吸收带(450~600 nm)，说明蒽酰胺在可见光区具有很强的光吸收。通过对蒽酰胺单层夹心器件的光灵敏度的测量，结果蒽酰胺材料在正偏压17 V时，其光电灵敏度高达 $1.67 \times 10^6 \mu\text{A}\cdot\text{lm}^{-1}$ ，比假定最大量子效率为1时计算的光电灵敏度预期值高近 10^3 倍，即蒽酰胺的电荷放大增益达 10^3 倍，这表明该材料具有很好的光电灵敏度，是一种优异的光电材料。此外，实验测得的光伏安曲线很好地符合Fowler-Nordheim公式，说明蒽酰胺的电荷放大增益主要是由隧道击穿效应所引起的。

参 考 文 献

- [1] Wasielewski M R, Goszrola D, Svec W A. Ultrafast optical switching : two-pulse response of an electron donor- acceptordonor supermolecule[J]. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 253: 289-294.
- [2] Katsume T, Hiramoto M, Yokoyama M. High photon conversion in a light transducer combining combining organic electro-luminescent diode with photorespon- sive organic pigment film[J]. Appl. Phys. Lett, 1994, 64 (19) : 2 546-2 550.
- [3] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. Appl Phys. Lett, 1986, 48 : 183-187.
- [4] 海宇涵, 海 灏, 奚中和, 等. 用光电灵敏度法研究 α -Si:H中的电荷放大增益[J]. 电子科学学刊, 1999, 21(5): 686-690.

编 辑 孙晓丹