

MEH-PPV/CdSe 纳米复合器件的光电导特性的研究

唐爱伟, 滕 枫*, 高银浩, 靳 辉, 梁春军, 徐 征, 王永生

北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

摘 要 以 CdO 和 Se 粉作为前驱物, 在 TOPO/TOP 有机体系中制备了 CdSe 纳米晶, 将其与聚合物 MEH-PPV 复合制备了复合光电导器件, 研究了它的光电导特性, 并将其与单层 MEH-PPV 光电导器件的特性进行了比较。结果发现纳米复合光电导器件的光电流响应光谱的 2 个峰的位置基本上与 MEH-PPV 和 CdSe 纳米晶的吸收峰的位置相对应, 这说明 CdSe 纳米晶和聚合物 MEH-PPV 的吸收对光电流都有贡献, 主要是由于 CdSe 纳米晶和 MEH-PPV 界面处的激子离化和电荷转移造成的。而且复合器件的光电流较单层有所增强, 且 MEH-PPV 器件光谱的响应范围更宽。

主题词 光电导; MEH-PPV/CdSe; 纳米复合器件

中图分类号: TN383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)12-2169-04

引 言

近年来, 光电导已经成为研究光激发机制一种重要的研究手段, 有机光电导材料由于其巨大的商业应用价值早在 1906 年就引起了科学家的兴趣。尽管有机光电导材料与无机光电导材料相比较有着独特的优点, 如原料成本低, 聚合物材料可任意剪裁, 空穴迁移率大于电子迁移率等, 但是实验结果显示, 单层的有机光电导器件的发展前景并不乐观^[1, 2]。近年来, 有机无机复合光电导器件的研究受到了国内外科学工作者的广泛关注, 并取得了一定的研究成果。随着半导体纳米晶的制备技术和性质研究的突破, 将半导体纳米晶与有机聚合物复合应用于光电导器件推动了人们对纳米晶/聚合物复合器件的激发态过程的研究^[3, 4]。半导体纳米晶的比表面积大, 而且由于量子尺寸效应导致其吸收光谱的峰位可在可见光区内进行调节, 因此 CdS, CdSe 等半导体纳米晶是非常理想的用于电荷分离的材料。将半导体纳米晶与有机(聚合物)材料进行复合, 制备有机无机复合光电导器件是非常重要的一个应用领域^[3-8]。这种光电导器件的发展是构建施主-受主异质结的器件结构。在 2 种材料的界面处要求存在着由于电子亲合能和离化能之差形成的静电力, 这就要求聚合物分子的电子亲合势和离化能比纳米晶要大, 这样才会形成内建电场, 从而驱使电荷分离。如果势能差大于激子束缚能, 这些局域内电场会很强并使光生激子解离。其中

许多聚合物的 HOMO 能级都能提供与 Cd 的硫属化物相匹配的能级, 例如 MEH-PPV(见图 1(a)所示)等。作为新型的光电导器件, 纳米晶/聚合物复合器件吸引了众多研究者从事相关的工作。本文采用 Peng 等^[9]的合成方法, 在 TOPO/TOP 有机体系中, 以 CdO 和 Se 粉作为前驱物制备了 CdSe 纳米晶, 并将其与聚合物 MEH-PPV 复合制备了纳米复合光电导器件, 通过稳态光电流响应光谱、吸收光谱以及电流电压曲线等研究手段研究了器件的电荷转移和离化过程。

1 实验部分

1.1 CdSe 纳米晶的制备

CdSe 纳米晶的制备按照文献[9]的方法进行: 将一定质量的月桂酸和 CdO 放入圆底烧瓶中, 于磁力搅拌下通入高纯氮气, 将反应物加热到 150 °C 使 CdO 充分溶解, 然后向反应混合溶液中加入 TOPO, 快速升温至 300 °C, 将溶解了 Se 粉的 TOP 溶液慢慢加入到反应混合物中, 在磁力搅拌下反应 60 min 左右, 然后将磁力搅拌加热装置移走使溶液冷却到 30 °C 左右, 向反应混合物中加无水甲醇使 CdSe 纳米晶完全沉淀, 将纳米晶溶液放在离心机中以 3 000 r·min⁻¹ 的速度下离心 5 min。离心后的 CdSe 纳米晶用无水甲醇洗涤 3 次, 放在烘箱中进行干燥, 最后将干燥的 CdSe 纳米晶溶解于氯仿溶液中。TOPO 包覆的 CdSe 纳米晶的结构示意图如

收稿日期: 2005-09-08, 修订日期: 2005-12-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2003CB314707), 国家自然科学基金项目(90301004, 10434030, 60406005)和北京市科技新星计划项目(2004B10)资助

作者简介: 唐爱伟, 1981 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 * 通讯联系人

图 1(b) 所示。

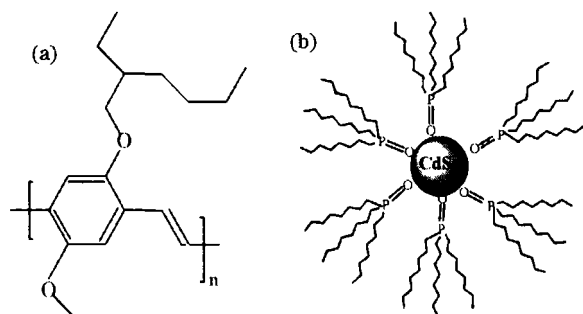


Fig 1 The structure of MEH-PPV (a) and TOPO capped CdSe nanocrystal (b)

1.2 器件的制备

首先称取一定质量的 MEH-PPV, 将其加入到一定量的氯仿溶液, 使 MEH-PPV 充分溶解, 配置成 $6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 MEH-PPV 氯仿溶液。然后将其与一定量的 CdSe 纳米晶的氯仿溶液混合均匀, 使 MEH-PPV 的质量分数为 40%。

制备了 MEH-PPV 单层光电导器件和 MEH-PPV/CdSe 纳米晶复合光电导器件, 其结构分别如下。

ITO/MEH-PPV/Al, ITO/MEH-PPV/CdSe/Al

其中, ITO 导电玻璃的电阻为 $60 \Omega/\square$ 左右 ($\square$ 表示导电玻璃的方框电阻), 在可见光以及近紫外范围内具有非常好的透明性(透过率为 85%)。在制备器件前, 导电玻璃首先经过超声, 然后用去离子水及无水乙醇清洗干净, 红外灯下烘干。MEH-PPV/CdSe 纳米晶复合膜用旋涂的方法旋涂到干净的 ITO 导电玻璃上, 旋涂的转速为 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 复合膜的厚度大约为 120 nm。电极 Al(200 nm) 是用热蒸发的方法蒸镀到复合膜上的。单层器件的制备方法与纳米复合器件基本相同。

纳米复合光电导器件的结构和光电导的测量电路如图 2 所示。光源采用美国 Spex 公司生产的 Fluolog 3 型光谱仪的 Xe 灯, ITO 为正极, Al 为负极, 光从半透明的 ITO 玻璃方向入射; Keithley 为所用电源的型号, 此电源作为供电用。

2 结果与讨论

MEH-PPV/CdSe 纳米晶复合光电导器件在 500 nm Xe 灯照射下和黑暗处的电流电压曲线如图 3 所示。可以看出, 纳米复合光电导器件的光电流和暗电流均随着电压的增加而有所增强^[5], 图 3 插图中给出了单层 MEH-PPV 光电导器件在 500 nm Xe 灯照射下和黑暗处的电流电压曲线。通过比较可以看出, 纳米复合器件的光电流比单层器件有很大提高, 而且光电流相对于暗电流的增加幅度更大, 这主要是由于 CdSe 纳米晶具有更好的电子传输特性, 在光照下对聚合物 MEH-PPV 具有敏化作用, 从而使得光电流增加更快^[10]。

图 4 给出了单层 MEH-PPV 光电导器件和纳米复合光电导器件的光电流响应光谱以及 MEH-PPV 和 CdSe 纳米晶的吸收光谱。从图中可以看出, 与单层 MEH-PPV 光电导器件的光电流响应光谱相比较, 纳米晶/聚合物复合光电导器

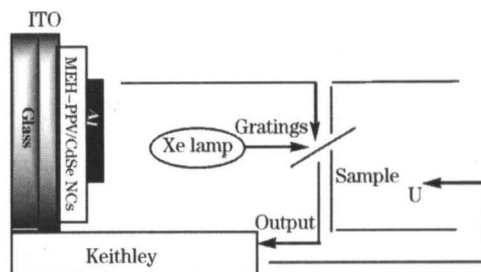


Fig 2 Schematics of nanocomposite device and electric circuit used for I - V and photocurrent action measurement

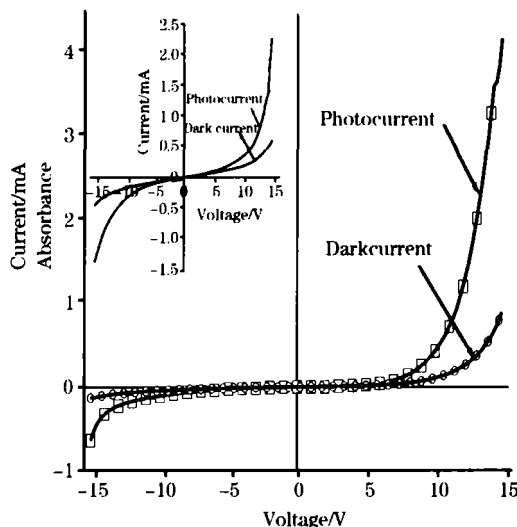


Fig 3 Current voltage curve for a device containing 60(wt%) CdSe and 40(wt%) MEH-PPV in the dark and under illumination at 500 nm. The inset shows the current voltage curve for a pure MEH-PPV device

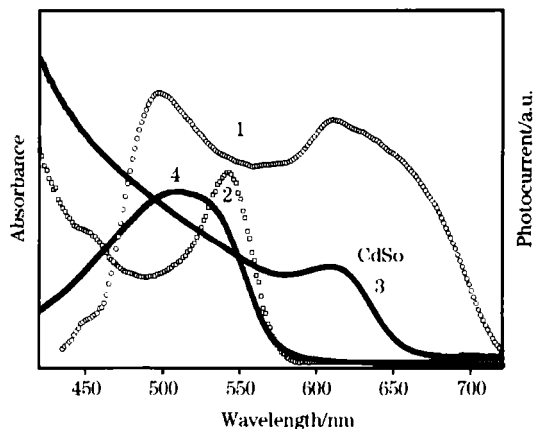


Fig 4 Photocurrent action spectra of a pure MEH-PPV device and a nanocomposite device. Absorption spectra of MEH-PPV and CdSe nanocrystals are also shown

1: MEH-PPV/CdSe PC; 2: MEH-PPV PC;

3: CdSe Abs; 4: MEH-PPV Abs

件的光电流响应光谱延伸到长波长处, 而且在复合光电导器件的光电流响应光谱中有 2 个峰值, 分别位于 500 和 612

nm, 这与 MEH-PPV 和 CdSe 纳米晶的吸收峰基本上相对应, 以上现象说明当纳米晶/聚合物复合光电导器件吸收光子之后, 在有机无机界面处可以产生电荷分离, 分离的结果就是电子聚集于 CdSe 纳米晶的导带底, 而空穴则会聚集于 MEH-PPV 的价带顶。从图中还可以看出, 在单层 MEH-PPV 光电导器件中, 光电流的峰值所对应的波长并不在 MEH-PPV 的最大吸收波长处, 而是在其吸收边的附近, 这与电子传输过程发生在 Al 电极有关。更为重要的是纳米晶/聚合物复合光电导器件的光电流响应光谱覆盖了 400~700 nm 的范围, 这与典型的太阳能光的范围基本一致。这就给我们以启示, 纳米晶/聚合物复合光电导器件也许可以应用到太阳能电池上。

为了研究 MEH-PPV/CdSe 纳米晶/聚合物复合器件的光电导机制, 图 5 给出了 MEH-PPV/CdSe 纳米晶复合光电导器件有机无机界面处的激子离化和电荷传输过程。图 5 表示了纳米复合光电导器件中的聚合物吸收光子后, 使得电子从聚合物转移到 CdSe 纳米晶上, 而空穴从 CdSe 纳米晶转移到聚合物 MEH-PPV 上, 这样就造成了电荷分离。但是如果纳米晶的能带大于聚合物, 则这种过程就不容易发生, 然而电子却很容易从纳米晶转移到聚合物上。总之, 由于 CdSe 纳米晶的 LUMO 较 MEH-PPV 低, 光激发电子很容易从 MEH-PPV 转移到 CdSe 纳米晶的表面上^[3]。

图 6 给出了纳米晶/聚合物复合光电导器件的能级示意图, 其中, ITO 和 Al 电极的功函数, 以及 MEH-PPV 和

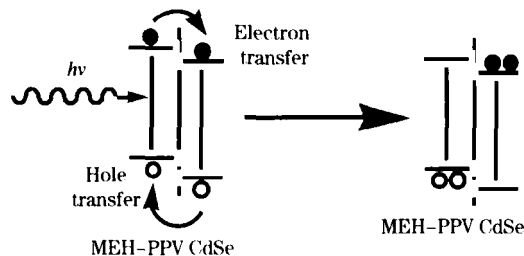


Fig 5 The schematic illustration of the exciton and charge transfer and exciton dissociation in the composite device

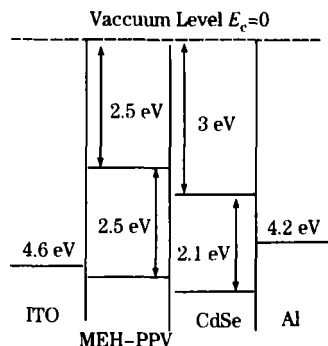


Fig 6 Energy level diagram for the composite device

CdSe 纳米晶的电子亲合势与离化势均来源于文献[3, 10-12], 从图中可以看出, MEH-PPV 的价带高于 CdSe 纳米晶, 光生空穴可以从 CdSe 纳米晶转移到 MEH-PPV 分子中, 由于 CdSe 纳米晶的导带低于 MEH-PPV, 因此光激发电子可以很容易从 MEH-PPV 转移到 CdSe 纳米晶的表面, 造成了电子和空穴的分离。因此可以推断出, 这种界面电荷的转移和分离可以减慢激子的复合速率, 使得器件的光电导率增加。

3 结 论

在有机体系 TOPO/TOP 中制备了 CdSe 纳米晶, 将其与 MEH-PPV 复合应用于光电导复合器件, 研究了其光电导特性。与单层 MEH-PPV 光电导器件相比较, 纳米复合光电导器件大大扩展了光电流响应范围并提高了光电流强度, 这主要是光生空穴从 CdSe 纳米晶转移到聚合物 MEH-PPV 造成的。对 MEH-PPV/CdSe 纳米晶的复合光电导器件的激子离化和电荷转移过程进行了讨论, 说明了纳米复合光电导器件界面处的电荷转移明显增加了器件的光电流, 提高了器件的光电导能力。

文中所用的一些材料名称归纳如下: MEH-PPV 为聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-对苯乙烯], TOPO 为三正辛基氧膦, TOP 为三正辛基膦, ITO 为氧化铟锡。

参 考 文 献

- [1] Sariciftci N S. Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model. London: World Scientific, 1997. 37.
- [2] JIN Hui, TENG Feng, LIU Junfeng, et al (靳 辉, 滕 枫, 刘俊峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 918.
- [3] Greenham N C, Peng X, Alivisatos A P. Phys. Rev. B, 1996, 54: 17628.
- [4] Huynh W U, Peng X, Alivisatos A P. Adv. Mater., 1999, 11: 923.
- [5] McDonald S A, Cyr P C, Levina L, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 2089.
- [6] Winiarz J G, Zhang L M, Lal M, et al. Chem. Phys., 1999, 245: 17.
- [7] Wang Y, Herron N. J. Luminescence., 1996, 70: 48.
- [8] Wang S H, Yang S H, Yang C L, et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 11853.
- [9] Peng Z A, Peng X G. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 183.
- [10] Sharma Shailendra Sharma G D, Roy M S. J. Mater. Sci.: Mater in Electronics, 2004, 15: 69.
- [11] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Nature, 1994, 370: 354.
- [12] Coe S, Woo W K, Bawendi M. Nature, 2002, 420: 800.

Investigation on the Photoconductive Properties of MEH PPV/ CdSe Nanocomposite Devices

TANG Ai wei, TENG Feng*, GAO Yin hao, JIN Hui, LIANG Chun jun, XU Zheng, WANG Yong sheng

Institute of Optoelectronic Technology and Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract Photoconductive properties of the composite devices made up of cadmium selenide nanocrystals and polymer poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene] (MEH-PPV) were investigated. The photocurrent action spectrum for a nanocomposite device corresponded to the absorption of MEH-PPV and CdSe nanocrystals, indicating that the absorption of the CdSe nanocrystals and MEH-PPV contributed to the photocurrent. The photocurrent was attributed to the exciton dissociation and charge transfer between the interface of CdSe nanocrystals and MEH-PPV. The photocurrent action spectra of the nanocomposite device was wider than that of the pure MEH-PPV device, and the photocurrent was enhanced in comparison with the pure MEH-PPV device due to the introduction of CdSe nanocrystals.

Keywords Photoconductivity; MEH-PPV/ CdSe; Nanocomposite devices

* Corresponding author

(Received Sep. 8, 2005; accepted Dec. 26, 2005)

《光谱学与光谱分析》2007 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYG FED, 国内外公开发行, 大 16 开本, 208 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 30.00 元, 全年 360 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, PЖ, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告 (广告经营许可证号: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社

邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: mengzh1018@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygpfx.com>