

文章编号: 0465-7942(2009)05-0001-04

## 基于杂原子三角烯和咔唑星形树枝状化合物的 光限幅和光伏特性研究

张华强<sup>1</sup>, 刘智波<sup>2</sup>, 田建国<sup>2</sup>, 陈永胜<sup>1</sup>

(1. 南开大学 高分子化学研究所, 天津 300071;

2. 南开大学 泰达应用物理学院弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部重点实验室, 天津 300457)

**摘要:** 采用  $z$ -扫描测试技术研究两代树枝状化合物(G1 和 G2)的光限幅特性. 结果表明, G1 的光限幅效应比 G2 好, 是一种有应用前景的光限幅材料. 用真空沉积和溶液旋转涂膜的方法, 制备了结构为 ITO/PEDOT : PSS/G1/PCBM/LiF/Al 和 ITO/PEDOT : PSS/G2 : PCBM(1%)/LiF/Al 的有机异质结光伏器件. 在 100 mW/cm<sup>2</sup> 光强照射下, G1 和 G2 具有相近的光伏性质, 相应的能量转化效率为 0.012%.

**关键词:** 树枝状化合物; 光限幅; 光伏器件

**中图分类号:** O631.2

**文献标识码:** A

### 0 引言

现代激光技术的发展, 尤其是近年来激光在军事上的广泛应用, 使得对激光有防护作用的光限幅器件及其材料的研究成为当前研究热点之一. 自 1967 年 Leite 等<sup>[1]</sup>首次观察到光限幅现象至上世纪 90 年代以前, 主要以半导体材料研究为主体, 是光限幅材料的发现和理论发展阶段; 上世纪 90 年代后, 含大  $\pi$  共轭体系的有机聚合物由于具有大的三阶非线性光学系数、快的响应速度、高的激光损伤阈值、易于分子设计、易于成型加工等显著特点而引起人们广泛的兴趣<sup>[2]</sup>. 然而, 树枝状化合物作为一种特殊的高分子, 其光限幅性能的报道却相对较少<sup>[3]</sup>. 同时, 树枝状化合物在有机光伏电池领域也具有潜在的应用价值<sup>[4]</sup>. 基于此, 本文研究了以咔唑为给体枝, 杂原子三角烯(A)为受体核的两代星形树枝状化合物 G1 和 G2(图 1)的光限幅特性, 并测定了以 G1 和 G2 为活性层的光伏器件的性能.

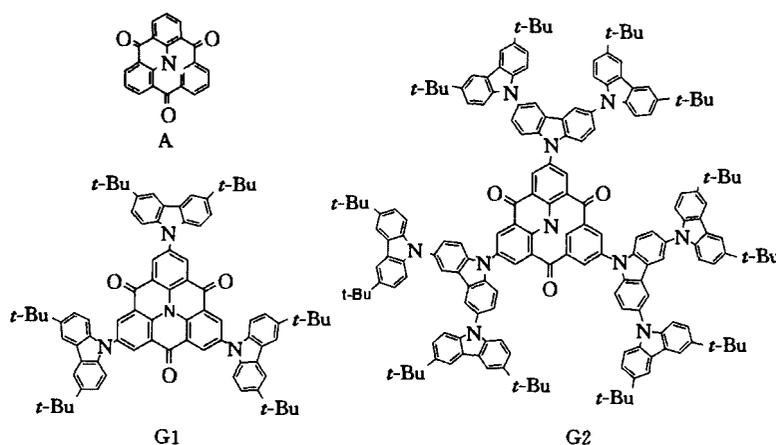


图 1 化合物 G1, G2 和 A 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structures of dendrimers G1 and G2, heterotriangulene A

收稿日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(20774047)

作者简介: 张华强(1981—), 男, 四川郫县人, 博士研究生.

## 1 实验部分

实验所需的两代树枝状化合物(G1 和 G2)是由咪唑和杂原子三角烯,通过铜催化的 Ullmann 偶联反应制得<sup>[5]</sup>.

将 G1 和 G2 分别溶于甲苯中,得到 0.5 mg/mL 的溶液.我们采用开孔  $z$ -扫描测试其光限幅特性.光源为 Nd:YAG 激光器,线性偏振光,高斯模式分布,波长 532 nm,脉宽 5 ns.脉冲分成两部分:反射脉冲用作参比,用透射脉冲照射样品,聚焦镜焦距 25 cm,脉冲能量 23  $\mu$ J,样品放在脉冲光斑半径为 30  $\mu$ m 的焦点上,由两个能量检测器(Molelectron J3S-10)同时检测反射脉冲与透射脉冲能量.样品池厚度为 1 mm.样品线性透过率  $T_0$  为 75%,溶剂(甲苯)在所使用的光强范围内没有非线性光学效应.采用能量检测器记录样品由焦点左侧( $z=0$  mm)向焦点( $z=50$  mm)及焦点右侧( $z=100$  mm)移动过程中不同位置  $z$  处的透射能量.

图 2 为光伏器件的结构图.其中 G1 和 G2 作为电子给体,1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-<sup>[6,6]</sup>C61(PCBM)作为电子受体,poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)作为缓冲层.先将 PEDOT:PSS 水溶液在 1 500 r/min 条件下旋转涂膜在阳极 ITO 表面上,在 45  $^{\circ}$ C 下干燥后备用.器件 G1 的制作:采用真空沉积的方式,在  $3 \times 10^{-4}$  Pa 条件下,将 G1 和 PCBM 依次沉积到上述缓冲层(PEDOT:PSS)上.器件 G2 的制作:将含有 1% PCBM 的 G2(1 mg/mL)的甲苯溶液用旋转涂膜的方式,在 1 000 r/min 条件下旋涂到上述缓冲层(PEDOT:PSS)上.然后将 LiF 和 Al 电极在  $3 \times 10^{-4}$  Pa 条件下分别蒸镀到 G1 和 G2 活性层上.薄膜厚度由石英振荡片监控,有效面积为 8 mm<sup>2</sup>.

Al-LiF	Al-LiF
PCBM(50 nm)	G2:PCBM(100 nm)
G1(50nm)	PEDOT:PSS(30 nm)
PEDOT:PSS(30 nm)	ITO
ITO	Glass
Glass	

图 2 基于 G1 和 G2 光伏器件的结构图

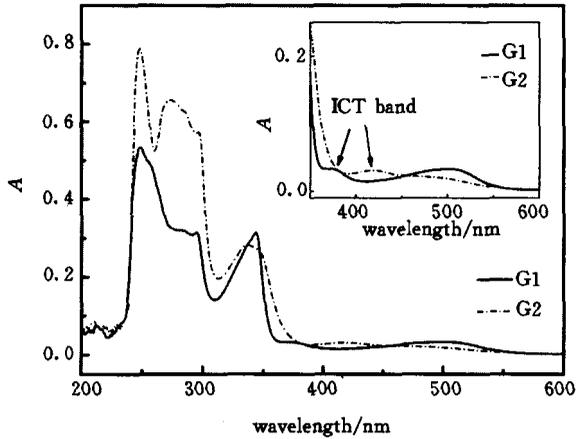
Fig. 2 The device configurations of the solar cells based on G1 and G2

## 2 结果与讨论

G1 和 G2 溶液的吸收光谱如图 3 所示,可以看出这两个化合物在紫外区有很强的吸收峰.和文献[6]中咪唑-邻菲咯啉化合物类似,G1 和 G2 在 370 nm 和 420 nm 处产生的弱吸收带归属为由咪唑树枝到杂原子三角烯(A)核的分子内电子转移(ICT)跃迁,表明 G1 和 G2 为分子内给受体异质结化合物.

开孔  $z$ -扫描测试结果(图 4)表明,G1 和 G2 的归一化透过率( $T/T_0$ )表现出相似的变化规律,即:当样品在远离焦点处时, $T/T_0$  保持为 1 不变,为线性光学区域;当样品向焦点( $z=50$  mm)逐渐靠近时, $T/T_0$  渐渐降低,进入非线性光学区域.这种谷型  $z$ -扫描曲线表明所测试样品具有由非线性吸收引起的光限幅效应.对于  $z$ -扫描结果而言,G1 的吸收谷较深, $T/T_0$  达到 0.77,光限幅效应较强;而 G2 的吸收谷较浅, $T/T_0$  只有 0.96,几乎没有光限幅效应.

G1 和 G2 具有相似的化学结构,但是 G1 的光限幅性能明显优于 G2.考虑到这两个树枝状化合物具有共价键相连的电子给体-受体结构,跟 G1 相比,化合物 G2 咪唑氧化中心和拉电子杂原子三角烯核(A)的距离较大,因此 G2 发生分子内电子转移的效率较低.因此我们认为,由电子给体咪唑到电子受体杂原子三角烯(A)的分子内电子转移,是产生光限幅效应最主要的原因<sup>[7]</sup>.



G1:  $2.6 \times 10^{-6}$  mol/L; G2:  $2.4 \times 10^{-6}$  mol/L

图 3 G1 和 G2 在氯仿溶液中的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of G1 and G2 in degassed chloroform

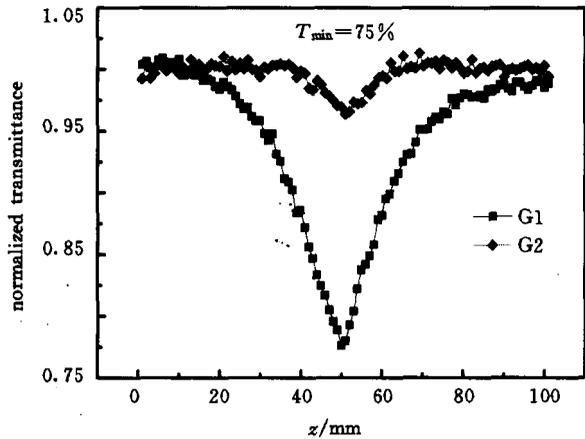


图 4 G1 和 G2 的开孔 z-扫描实验曲线

Fig. 4 Open aperture z-scan results of G1 and G2 with same linear transmittance of 75% to 7.2 ns, 532 nm optical pulses

在光电器件的应用中,G1 和 G2 的分子内给受体异质结特性,有利于载流子传输过程中正负电荷的分离,进而提高器件的性能<sup>[8]</sup>.我们将 G1 和 G2 与受体 PCBM 掺杂,制备有机太阳能电池,并对 G1 和 G2 的光伏性质进行了研究.图 5 显示了 G1 和 G2 光伏器件在黑暗状态下和在白光照射下(AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)的电流-电压(I-V)曲线.从图中我们可以看出,对于器件 G1 其开路电压(V<sub>oc</sub>)和短路电流(I<sub>sc</sub>)分别为 0.20 V 和 0.26 mA/cm<sup>2</sup>.

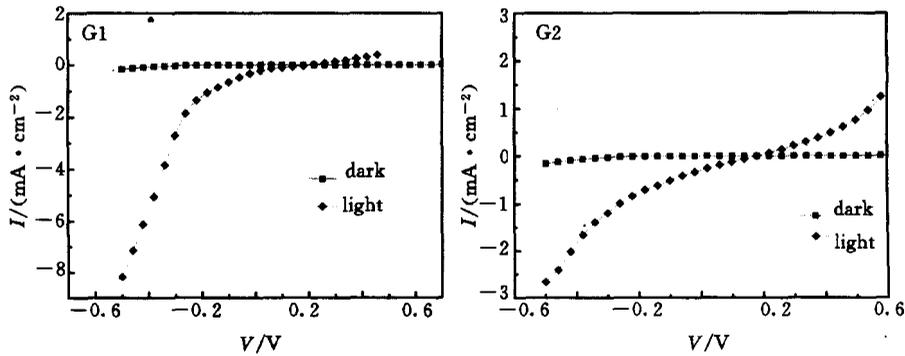


图 5 基于 G1 和 G2 光伏器件的电流-电压曲线

Fig. 5 I-V curves of the solar cells as a linear plot based on G1 and G2 in the dark and under the illumination of AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>

填充因子:

$$FF = V_{\max} I_{\max} / I_{sc} V_{oc}$$

能量转化效率:

$$\eta = \frac{FF \times I_{sc} (A/cm^2) \times V_{oc} (V)}{P_{in} (W/cm^2)}$$

依上式可以算出 G1 的  $FF=0.23, \eta=0.012\%$ .

对于器件 G2 的结果如下:开路电压(V<sub>oc</sub>)和短路电流(I<sub>sc</sub>)分别为 0.18 V 和 0.29 mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=0.24, \eta=0.0125\%$ .

与聚合物相比,其能量转化效率还比较低,这可能与其对可见光的吸收率不高有关.但是这个结果对于小分子化合物来说,为一般的能量转化效率<sup>[9]</sup>.我们认为正是其分子内电子转移所导致的正负电荷分

离,使光能的转化效率有所提高.

### 3 结 论

研究了具有分子内给受体结构的树枝状化合物 G1 和 G2 在甲苯溶液中的光限幅特性和其作为活性层的光伏特性. 结果表明, G1 的光限幅效应较 G2 强. 在  $100 \text{ mW/cm}^2$  光强照射下, G1 和 G2 具有相近的光伏性质, 能量转化效率为  $0.012\%$ .

### 参 考 文 献

- 1 Leite R C C, Porto S P S, Damen T C. The thermal lens effect as a power-limiting device[J]. *Appl Phys Lett*, 1967, 10 (3): 100–101.
- 2 徐洪耀, 周剑平, 光善仪, 等. 聚合物光限幅材料的研究[J]. *功能材料*, 2006, 9 (37): 1 362–1 365.
- 3 Cho M J, Choi D H, Sullivan P A, et al. Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers [J]. *Prog Polym Sci*, 2008, 33: 1 013–1 058.
- 4 Lo S C, Burn P L. Development of dendrimers; macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells[J]. *Chem Rev*, 2007, 107 (4): 1 097–1 116.
- 5 Zhang H Q, Wang S M, Li Y Q, et al. Synthesis, characterization, and electroluminescent properties of star shaped donor-acceptor dendrimers with carbazole dendrons as peripheral branches and heterotriangulene as central core[J]. *Tetrahedron*, 2009, 65 (23): 4 455–4 463.
- 6 McClenaghan N D, Passalacqua R, Loiseau F, et al. Ruthenium( I ) dendrimers containing carbazole-based chromophores as branches[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 (18): 5 356–5 365.
- 7 Wu W, Zhang S, Li Y, et al. PVK-modified single-walled carbon nanotubes with effective photoinduced electron transfer[J]. *Macromolecules* 2003, 36 (17): 6 286–6 288.
- 8 Alyaev Y G, Komolov A S, Smirnov M V. Photoelectron processes in heterojunctions based on organic films[J]. *Technical Phys Lett*, 2008, 34 (6): 522–524.
- 9 Mao J, Liu Q, Lv X, et al. A water-soluble hybrid material of single-walled carbon nanotubes with an amphiphilic poly(phenyleneethynylene): preparation, characterization, and photovoltaic properties[J]. *J Nanoscience Nanotechnology*, 2007, 7 (8): 2 709–2 718.

## Optical Limiting and Photovoltaic Performances of Star Shaped Dendrimers Based on Heterotriangulene and Carbazoles

Zhang Huaqiang<sup>1</sup>, Liu Zhibo<sup>2</sup>, Tian Jianguo<sup>2</sup>, Chen Yongsheng<sup>1</sup>

( 1. *Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;*

2. *The Key Laboratory of Advanced Technique and Fabrication For Weak-light Nonlinear Photonics Materials of TEDA Applied Physical School, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300457, China* )

**Abstract:** Optical limiting (OL) performances of two dendrimers (G1 and G2) were studied by z-scan measurement. The results show that G1 has the better OL effect compared to G2 and is considered to be a potential OL material. Organic heterostructure photovoltaic devices with configurations of ITO/PEDOT : PSS/G1/PCBM/LiF/Al and ITO/PEDOT : PSS/G2 : PCBM (1%)/LiF/Al were fabricated by the methods of vacuum deposition and spin coating. Both devices with G1 and G2 show the similar photovoltaic performance with a power conversion efficiency of  $0.012\%$  under the illumination of AM1.5,  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

**Key words:** dendrimer; optical limiting; photovoltaic