

卟啉基杂化钙钛矿材料的研究

杨志胜^{1,3} 柯蔚芳² 王艳香¹ 黄丽群¹ 洪 筠¹

(1.景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院,景德镇 333403;

2.景德镇陶瓷大学陶瓷美术学院,景德镇 333403;

3.上饶师范学院物理与电子信息系,上饶 334001)

摘 要 有机/无机杂化钙钛矿材料是一种综合性能良好的有序复合光电材料。选择具有较大共轭的卟啉类铵盐作为杂化钙钛矿的有机组分,合成氯化锌基杂化钙钛矿 $[(C_6H_4)_2N(CH_2)_6NH_3]_2ZnCl_4(N6AHMC-ZnCl_4)$ 。发现在该杂化钙钛矿材料中,由于有机/无机协同增强作用,使得该材料在紫外光区 239nm、265nm、298nm、336nm 和 351nm 处有较强的吸收峰,在分解温度为 243℃ 条件下的失重率为 5%,具有较好的热性能。

关键词 有机/无机杂化,钙钛矿,紫外探测

Study on carbazole based hybrid perovskite material

Yang Zhisheng^{1,3} Ke Weifang² Wang Yanxiang¹ Huang Liquun¹ Hong Yun¹

(1.Department of Materials Science and Engineering,Jingdezhen Ceramic Institute,Jingdezhen

333403;2.Department of Ceramic Art,Jingdezhen Ceramic Institute,Jingdezhen 333403;

3.Department of Physics and Electronics,Shangrao Normal University,Shangrao 334001)

Abstract Organic-inorganic hybrid perovskite material are ordered high-performance photoelectric materials. Carbazole derivative amine salt with long conjugated chain was selected to synthesize $ZnCl_2$ based hybrid perovskite $[(C_6H_4)_2N(CH_2)_6NH_3]_2ZnCl_4(N6AHMC-ZnCl_4)$. The result showed that this perovskite material had strong absorption peak in the ultraviolet region located in 239nm, 265nm, 298nm, 336nm and 351nm respectively. At the decomposition temperature of 243℃, the weight loss rate of material was 5%, because of the organic/inorganic coordination enhancement absorption effect, demonstrating a promising application prospect in the ultraviolet detecting field.

Key words organic-inorganic hybrid, perovskite, ultraviolet detecting

随着微电子技术和信息技术的迅速发展,紫外光电信息探测技术的应用日益广泛,受到世界各国的关注。紫外探测器多为无机材料制得^[1-2],加工困难及造价昂贵等限制了它的大量应用。紫外光电信息功能材料的研究开发已成为紫外光电信息探测技术发展的瓶颈。

有机/无机杂化钙钛矿材料结合了无机层的高载流子迁移率、稳定性和有机组分的紫外灵敏度和易加工性能,是一种综合性能良好的有序复合光电材料,有望成为新型紫外探测器材料。

早期采用的有机材料主要是常见的直链烷基铵

盐^[3-5]或单芳环的铵盐^[6],这些材料不存在连续的 $\pi-\pi$ 共轭结构,电荷不容易在分子中传输,在杂化钙钛矿中仅起到提供低介电常数和大禁带宽度的势垒层的作用。后来将含有功能基团的有机铵盐引入到钙钛矿结构中,如偶氮苯类^[7]和噻吩类^[8]等多元芳环类、二炔类^[9]和卟啉类^[10]等衍生物,但尚未有其在紫外探测领域的报道。本研究通过分子设计,选用具有光学活性的卟啉衍生物为有机官能团,代替光学惰性的烷基或简单芳族部分,与氯化锌自组装形成的有机/无机量子阱结构,以期获得具有紫外区较强响应的材料。

基金项目:国家自然科学基金(51403090, 51863010, 51462015);国际科技合作专项(2013DFA51000);江西省教育厅青年自然科学基金(GJJ150897)

作者简介:杨志胜(1981-),男,博士,副教授,主要研究杂化太阳能电池材料及器件。

1 实验部分

1.1 原料

咪唑、1,6-二溴己烷、四丁基溴化胺、氢氧化钠、硫酸镁、苯、二氯甲烷、正己烷、石油醚、邻苯二甲酰亚胺钾、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醚、氯仿、水合肼、氯化锌,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;台式匀胶机(KW-4A 型),中科院微电子研究室;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型),德国布鲁克公司;紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis, 1240 型),日本岛津公司;元素分析仪(EA, 240C 型),美国 Perkin-Elmer 公司;荧光分光光度计(RF-540 型),日本 Shimadzu 公司。

1.3 样品的制备

1.3.1 有机铵盐 N6AHMC-HCl 的合成

称取 80mg 的四丁基溴化胺溶于氢氧化钠水溶液,将质量配合比为 1:3 的(咪唑)和(1,6-二溴己烷)溶于 6mL 苯,两者混合均匀后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃加热反应 12h,采用二氯甲烷萃取 3 次,有机层水洗后加入硫酸镁干燥。滤液减压蒸馏后经柱色谱提纯得到无色油状液体 2。将液体 2 与邻苯二甲酰亚胺钾溶于 DMF,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)85℃反应 24h,氯仿萃取后干燥蒸馏,剩余液体倒入水中析出白色固体 3,将摩尔质量配合比为 1:4 的固体 3 和水合肼溶于无水乙醇中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃反应 1h,加入浓盐酸产生白色固体,升华后得到有机铵盐 5 N6AHMC-HCl,产物元素分析结果为(括号内为理论值):C 含量 69.88%(71.39%),N 含量 9.19%(9.25%),H 含量 7.71%(7.65%)。

1.3.2 N6AHMC-ZnCl₄ 粉体与薄膜的制备

称取摩尔质量配合比为 2:1 的铵盐 N6AHMC-HCl 和氯化锌溶于适量的 DMF 中,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)100℃加热反应 1h,减压蒸馏后,经过滤、重结晶、干燥,即制得杂化钙钛矿材料[(C₆H₄)₂N(CH₂)₆NH₃]₂ZnCl₄(N6AHMC-ZnCl₄),产物元素分析结果为(括号内为理论值含量):C 含量 57.88%(58.28%),N 含量

7.44%(7.55%),H 含量 6.40%(6.25%)。

称取 0.1mmol 的 N6AHMC-ZnCl₄ 溶于 5mL 的 DMF 中,采用台式匀胶机(KW-4A 型,中科院微电子研究室)以 1000r/min 的转速旋转涂覆 30s,在清洗干净的石英衬底上得到 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜。

1.4 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型,德国布鲁克公司)对样品进行红外光谱测试。采用紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis, 1240 型,日本岛津公司)对样品的吸收光谱进行测试。采用元素分析仪(EA, 240C 型,美国 Perkin-Elmer 公司)对样品进行元素分析。采用荧光分光光度计(PL, RF-540 型,日本 Shimadzu 公司)对样品进行荧光测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

N6AHMC-ZnCl₄ 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,N6AHMC-ZnCl₄ 在 3195cm⁻¹处出现了 1 个新的峰,表明形成固体配合物后氢键强度比相应的烷基铵盐的离子键强度要弱,—NH₃⁺ 基团有序排列,每个—NH₃⁺ 基团与 3 个 Cl⁻ 形成氢键,而 Cl⁻ 同时与无机层中的 Zn²⁺ 也形成配位键,因而导致了氢键强度的降低^[11],从氢键位置的偏移情况,可以得出结论,确实形成了钙钛矿结构的有机/无机杂化材料。

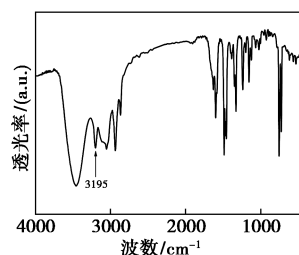
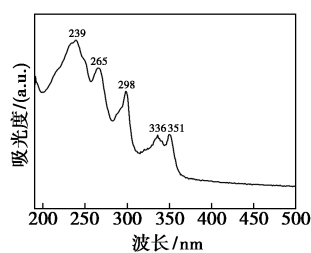


图 1 N6AHMC-ZnCl₄ 的 FT-IR 谱图

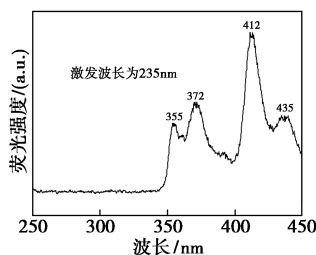
2.2 UV-Vis 分析

N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜的 UV-Vis 谱图见图 2。从图可以看出,采用有机/无机协同增强作用制得的 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜,在紫外光区增强了吸收的效果,吸收强度显著增加,在 239nm、265nm、298nm、336nm 和 351nm 处出现较强的吸收峰,有利于 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜在紫外探测领域的应用。

图 2 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜的 UV-Vis 谱图

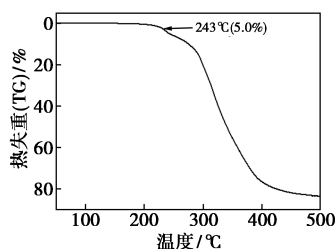
2.3 荧光强度分析

采用 235nm 的紫外光对旋涂在石英衬底上的 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜进行激发时,得到的 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜的荧光光谱见图 3。从图可以看出,N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜中的有机和无机层间产生了激子复合,提高了 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜的荧光强度。

图 3 N6AHMC-ZnCl₄ 薄膜的荧光光谱图

2.4 热性能分析

N6AHMC-ZnCl₄ 粉体的 TGA 曲线见图 4。从图可以看出,随着温度的升高,层状钙钛矿化合物 N6AHMC-ZnCl₄ 在 243℃ 前的失重率基本保持稳定,在温度为 243℃ 条件下 N6AHMC-ZnCl₄ 的失重率为 5%,随着温度的继续升高,N6AHMC-ZnCl₄ 的失重率呈增长态势,研究结果表明,N6AHMC-ZnCl₄ 的热稳定性较好,有利于器件制备与使用。

图 4 N6AHMC-ZnCl₄ 粉体的 TGA 曲线图

3 结论

通过分子设计,合成了含咪唑的有机铵盐,将其引入氯化锌基杂化钙钛矿中,制得 N6AHMC-

ZnCl₄。N6AHMC-ZnCl₄ 在紫外光区 239nm、265nm、298nm、336nm 和 351nm 处有较强的吸收峰,在分解温度为 243℃ 条件下的失重率为 5%,显示了该材料作为紫外探测材料的应用潜力。

参考文献

- [1] Peter S, Kan M. Al_xGa_{1-x}N for solar-blind UV detectors[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 231(3): 366-370.
- [2] 胡彩玲, 李俊. TiO₂ 纳米棒状结构的紫外探测性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(5): 74-76.
- [3] Vassilakopoulou A, Papadatos D, Zakouras I, et al. Excitonic many-body interactions in two-dimensional lead iodide perovskite quantum wells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692: 589-598.
- [4] 刘崧, 石高全, 陈凤恩, 等. 正十二烷基胺支撑的四碘化锡层状半导体材料的研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(11): 1185-1190.
- [5] Gan X Y, Wang O, Liu K Y, et al. Photovoltaic properties of two-dimensional (CH₃NH₃)₂Pb(SCN)₂I₂ perovskite: a combined experimental and density functional theory study [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 162: 93-102.
- [6] Mitzi D B. A layered solution crystal growth technique and the crystal structure of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbCl₄ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 145(2): 694-704.
- [7] Era M, Miyake K, Yoshida Y, et al. Orientation of azobenzene chromophore incorporated into metal halide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure[J]. Thin Solid Films, 2001, 393: 24-27.
- [8] Era M, Yoneda S, Sano T, et al. Preparation of amphiphilic poly(thiophene)s and their application for the construction of organic-inorganic superlattice[J]. Thin Solid Films, 2003, 438/439: 322-325.
- [9] Kosuge H, Okada S, Oikawa H. Polydiacetylenes in organic-inorganic hybrid systems[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2002, 377(1): 13-18.
- [10] Era M, Kobayashi T, Noto M. PbBr-based layered perovskite organic-inorganic superlattice having hole-transporting carbazole chromophore in organic layer [J]. Current Applied Physics, 2005, 5(1): 67-70.
- [11] Cheng Z Y, Gao B X, Pang M L, et al. Preparation and characterization of a novel layered perovskite-type organic/inorganic hybrid material containing silica networks[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 4705-4708.

收稿日期: 2017-07-10

修稿日期: 2018-08-30