

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

热处理对 P3HT 与 PCBM 共混体系光电性能的影响

於黄忠^{1,2,*} 彭俊彪²¹ 华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640;² 华南理工大学高分子光电材料及器件研究所, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要: 从紫外-可见光谱(UV-Vis)、光致发光谱(PL)、X射线衍射(XRD)图及太阳能电池性能等方面, 分析了热处理对聚噻吩 P3HT(poly(3-hexylthiophene))与 C₆₀ 的衍生物 PCBM([6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester)共混体系光电性能的影响. 紫外可见光谱表明, 热处理使 P3HT:PCBM 共混体系所成膜的吸收峰增强并红移. 光致发光谱及 X-射线衍射图表明, 热处理使其光谱峰及衍射峰增强. 以 P3HT 为电子给体材料, PCBM为电子受体材料, 制成了共混体系太阳能电池. 热处理使得器件性能大幅度提高. 其热处理光电池在 100 mW·cm⁻² 强度光照下, 开路电压 V_{oc} 为 0.55 V, 短路电流密度 J_{sc} 为 9.87 mA·cm⁻², 填充因子 F_F 为 60.1%, 能量转换效率 η 为 3.26%.

关键词: 热处理; 聚合物; 光电性能; 共混体系

中图分类号: O644

Annealing Treatment Effect on Photoelectric Properties of P3HT:PCBM Blend System

YU Huang-Zhong^{1,2,*} PENG Jun-Biao²

(¹School of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China; ²Key Laboratory of Specially Functional Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: The effect of annealing treatment on the photoelectric properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT):[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) was analyzed by UV-Vis absorption spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, X-ray diffraction, and solar cell performance. The UV-Vis absorption peaks of P3HT:PCBM thin film showed enhancement and a red-shift after thermal annealing. PL and XRD peak intensities increased by annealing treatment. A solar cell based on the blend of P3HT:PCBM was fabricated, and the device performance was significantly improved by thermal annealing. For devices heat-treated at 130 °C, open circuit voltage of 0.55 V, short circuit current density of 9.87 mA·cm⁻², fill factor of 60.1% and power conversion efficiency (PCE) of 3.26% were achieved under 100 mW·cm⁻² air-mass 1.5 solar simulator illumination.

Key Words: Annealing treatment; Polymer; Photoelectric properties; Blend system

20 世纪 90 年代, 有机共混体系中光诱导电荷转移现象的发现及本体异质结构的建立, 使得有机太阳能电池性能大幅度提高, 有机共混体系的太阳能电池得到了人们广泛的研究^[1-6]. 在众多有机材料中, P3HT 由于具有高的空穴迁移率(10⁻⁴ to 10⁻² cm²·V⁻¹·

s⁻¹), 及良好的环境稳定性. 作为太阳能电池材料, 受到人们的广泛关注^[7-9]. PCBM 由于具有较好的电子传输能力及较高的电子亲和势, 是优良的太阳能电池受体材料. 人们研究了不同的处理方式对 P3HT:PCBM 共混体系性能的影响^[7,9-11]. 本文探讨了热

Received: January 14, 2008; Revised: February 25, 2008; Published on Web: March 17, 2008.

*Corresponding author. Email: hzhyu@scut.edu.cn; Tel: +8620-87110469.

国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB613405), 国家自然科学基金(90201023)及华南理工大学自然科学基金(E5040910)资助

处理对 P3HT:PCBM 光电性能的影响, 分析了其性能变化的物理机制.

1 实验过程

1.1 原料

实验选取用的 P3HT 购自美国 Aldrich 公司, 没有进一步提纯; PCBM 由本实验室自制合成. PCBM 是 C_{60} 的衍生物, 是在 C_{60} 的球形键上再接一长支链. 由于长支链的存在, 使得 PCBM 的溶解性比 C_{60} 好, 也增加了 P3HT 与 PCBM 之间的互溶性, 易于形成良好的互穿网络结构, 它们的结构如图 1 所示.

1.2 膜及器件的制备

1.2.1 溶液的制备

先将 P3HT 与 PCBM 都按 2% 分别溶于氯苯溶液中, 常温搅拌 8 h 后, 将溶解的 P3HT 与 PCBM 溶液按质量比 1:0.8 共混, 再搅拌几小时.

1.2.2 高分子固体薄膜及光电池的制备工艺

将 P3HT:PCBM 共混溶液, 滴加干净玻璃片上, 甩膜 100 nm 厚, 待其干燥后, 将其部分片 130 °C 热处理 5 min, 制成紫外可见光谱及荧光光谱测试片. 太阳能电池工艺较为复杂, 即在超净室中分别用去离子水, 丙酮, 洗液洗涤, 再用去离子水, 异丙醇超声 ITO 玻璃各 10 min, 放入烘箱 80 °C 烘干, 然后将 ITO 表面氧等离子体处理, 并在 ITO 表面旋涂一层 40 nm 厚的 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulphonic acid)), 放入 80 °C 真空烘箱中烘干, 再将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 放入充氮气手套箱中, 旋涂 100 nm 厚的有机活性层, 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 的气压下, 分别蒸镀 1 nm 厚的 LiF 和 100 nm 厚 Al 电极, 器件的结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al.

1.2.3 性能测试仪器

所用仪器为紫外可见分光光度计 (HP8453, Hewlett Packard Company, USA); 光致荧光光谱仪 (Instaspec 4CC, Oriel Company, USA); AM1.5 的模拟太阳光源 (100 W 氙灯, Oriel Company, USA) 及光电池器件的 $I-V$ 特性测试仪 (236 电压-电流源, Keithley Company, USA).

2 结果与讨论

图 2 为热处理前、后的 P3HT:PCBM 共混体系膜的紫外可见光谱图. 从图 2 中可以看出 130 °C 热处理共混膜的吸收峰分别在 335、511、552 和 600

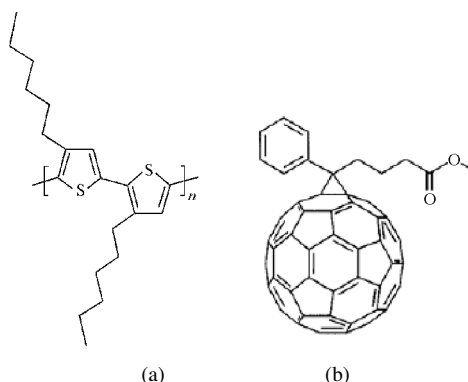


图 1 P3HT (a) 和 PCBM (b) 化学结构

Fig.1 Chemical structures of P3HT (a) and PCBM (b)

nm, 其中 335 nm 为 PCBM 的吸收峰, 511、552 和 600 nm 对应于 P3HT 的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰^[12-14]. 从图 2 中可知, 热处理使得 P3HT 吸收峰红移并增强, 肩峰特别明显. 这是由于在未经热处理的 P3HT:PCBM 共混体系中, PCBM 掺入 P3HT 分子链中, 使得 P3HT 处于无序状态. 130 °C 的热处理, 使得 P3HT 和 PCBM 各自聚集, 这样使 P3HT 与 PCBM 共混体系中 P3HT 更加有序排列, 共轭长度增长. 同时也增加了 P3HT 分子链间的相互作用, 产生了更多共轭 π 电子, 也降低了 P3HT 体系中 $\pi-\pi^*$ 间的带隙, 增大了 $\pi-\pi^*$ 间的光学跃迁^[12]. 这样的热处理使得 P3HT 吸收光强增大并红移, 有利于太阳能电池性能的提高.

光致发光是共混膜在某一频率光的激发下, 形成光生激子, 光生激子再复合发出光的现象. 光致光谱强度的高低说明活性层中的光生激子分离程度. 图 3 为热处理前、后的 P3HT:PCBM 共混体系膜的光致发光谱 (PL) 图. 从图 3 中可以得知, 热处理后 PL 峰明显增大, 说明热处理使得共混体系膜中 P3HT 有序性程度增加, 分子共轭长度增大. 此时共混体系中光生激子没有被分离, 而是再复合发光. 未经热处理的 P3HT:PCBM 共混膜的 PL 峰较低, 说明在给

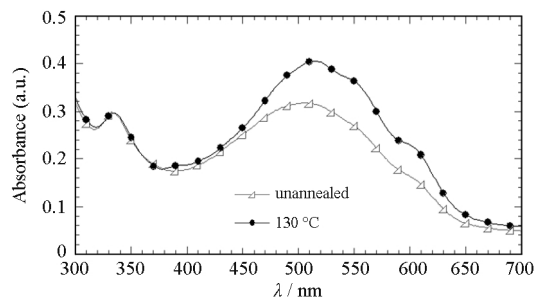


图 2 热处理前后 P3HT:PCBM 薄膜的紫外可见吸收光谱
Fig.2 UV-Vis absorption spectra of P3HT:PCBM thin films before and after annealing treatment

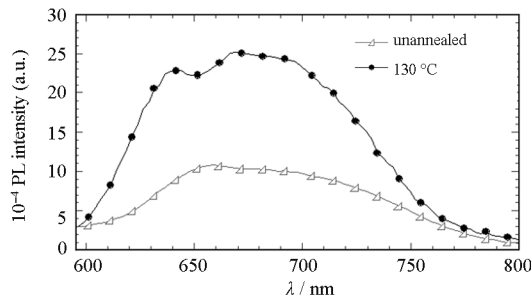


图3 热处理前后 P3HT:PCBM 薄膜的光致发光谱
Fig.3 PL spectra of P3HT:PCBM thin films before and after annealing treatment

体材料 P3HT 与受体材料 PCBM 之间发生了荧光猝灭, 光生激子在共混体系中被分离成电子与空穴在各自的互穿网络内传输。

图 4 为 P3HT:PCBM 共混体系膜热处理和未经热处理的 X 射线衍射(XRD)曲线, 从图 4 中可知, 未经热处理的 XRD 曲线没有衍射峰, 说明此时 P3HT:PCBM 共混体系处于无序状态. 热处理后在 $2\theta \cong 5.3^\circ$ 处有一衍射峰。

由 Bragg 定律, $2d\sin\theta = k\lambda$ (此处, 入射光波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, $k=1$ 为衍射峰的级数) 计算出其对应的晶格常数 $d \cong 1.62 \text{ nm}$, 1.62 nm 对应于 P3HT 分子有序排列后, 两主链之间长度^[15,16]. 这说明热处理提高了 P3HT:PCBM 膜的结晶度, 以及载流子的迁移及传输。

图 5 为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al 结构的太阳能电池的光导及暗导曲线. 从图 5 的暗导曲线可知, 热处理前后器件在反向偏压时, 电流密度相差不大, 说明器件在热处理前后的并联电阻变化不大. 但器件在正向偏压时, 热处理太阳能电池电流密度增加明显, 这说明此时器件具有较小的串联电阻. 从光导图中可知, 热处器件开路电压减小. 表 1 为

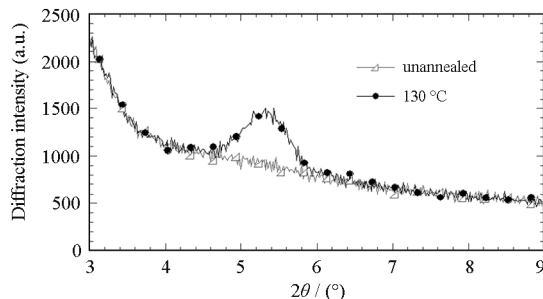


图4 热处理前后 P3HT:PCBM 薄膜的 X 射线衍射曲线
Fig.4 X-ray diffraction patterns of P3HT:PCBM thin film before and after annealing treatment

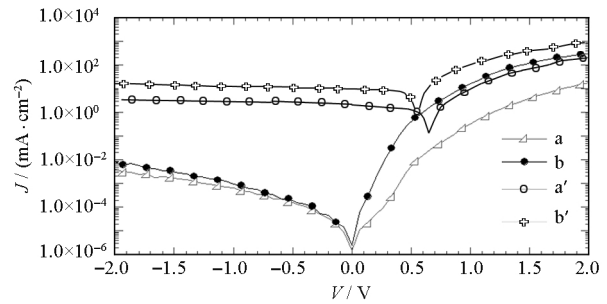


图5 热处理前后 P3HT:PCBM 器件的光导(a', b')、暗导(a, b) $J-V$ 曲线

Fig.5 Illuminated and dark $J-V$ characteristics of P3HT:PCBM device before and after annealing treatment

a) unannealed-dark, a') unannealed light, b) 130 °C-dark, b') 130 °C-light

表 1 热处理前、后 P3HT:PCBM 器件的性能
Table 1 Summary of device performance of P3HT:PCBM thin films before and after annealing treatment

$T/^\circ\text{C}$	V_{oc}/V	$I_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$F_f(\%)$	$\eta(\%)$
unannealed	0.65	2.43	42.5	0.67
130	0.55	9.87	60.1	3.26

器件热处理前、后性能数据, 从表 1 可知, 未经热处理太阳能电池, 开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})、填充因子(F_f)及能量转换效率(η)分别是 0.65 V、2.43 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、42.5%及 0.67%. 130 °C 热处理后器件性能大幅度提高, 短路电流(I_{sc})、填充因子(F_f)及能量转换效率(η)分别为 9.87 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、60.1%及 3.26%. 但热处理使太阳能电池开路电压变小. 在 P3HT:PCBM 共混体系中, 由于给体材料(donor, D)P3HT 与受体材料(acceptor, A)PCBM 互溶, 形成微小的互穿网络结构. 在 D/A 界面处, 不同材料具有不同的电子亲和势. 光生激子扩散至 D/A 界面处会分离成电子与空穴, 被分离的电子与空穴分别在各自的互穿网络中传输至电极. 这种互穿网络结构不但有利于光生激子的分离, 更有利于电荷的传输. 热处理使 P3HT 及 PCBM 各自聚集, P3HT 分子排列更加有序, 从而有利于电荷的传输, 故器件串联电阻减少, 加上热处理增大了光的吸收, 器件的短路电流增大, 填充因子升高. 器件的开路电压主要由 P3HT 的 HOMO 能级与 PCBM 的 LUMO 能级差决定^[17-19]. 热处理使得 P3HT 的 HOMO 能级升高, 从而使得器件的开路电压下降^[14,20].

3 结论

分析了热处理对 P3HT:PCBM 共混体系光电性

能的改变. 紫外可见光谱、X 射线衍射谱、光致发光谱都说明了, 热处理可以提高共混体系中 P3HT 的有序排列程度, 从而提高电荷的传输. 采用热处理方式大幅度提高了 P3HT:PCBM 体系的太阳能电池性能, 活性层吸收光强的增加及电荷传输能力的增大是器件性能提高的根本原因.

References

- 1 Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J. *Science*, **1992**, **258**: 1474
- 2 Yu, G.; Gao, J. *Science*, **1995**, **270**: 1789
- 3 Yu, H. Z.; Peng, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(10): 1637 [於黄忠, 彭俊彪. 物理化学学报, **2007**, **23**(10): 1637]
- 4 Shi, Q. M.; Hou, Y. B.; Lu, J.; Jin, H.; Li, Y. B. *Chin. Phys. Lett.*, **2006**, **23**: 950
- 5 Yu, H. Z.; Peng, J. B. *Progress in Chemistry*, **2007**, **19**: 1689 [於黄忠, 彭俊彪. 化学进展, **2007**, **19**: 1689]
- 6 Zhou, Q. M.; Hou, Q.; Zheng, L. P.; Deng, X. Y.; Yu, G.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**: 1653
- 7 Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**: 1617
- 8 Alem, S.; Bettignies, R. D. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**: 2178
- 9 Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.*, **2005**, **4**: 864
- 10 Zhao, Y.; Xie, Z. Y.; Qu, Y.; Geng, Y. H.; Wang, L. X. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **90**: 043504
- 11 Reyes, M. R.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: 083506
- 12 Shrotriya, V.; Ouyang, J.; Ricky, O.; Tseng, R. J.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **411**: 138
- 13 Chirvase, D.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V. *Nanotechnology*, **2004**, **15**: 1317
- 14 Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**: 233
- 15 Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stuhn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**: 1193
- 16 Zhokhavets, U.; Erb, T.; Hoppe, H.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films*, **2006**, **496**: 679
- 17 Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, **11**: 374
- 18 Yu, H. Z.; Peng, J. B. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2007**, **28**: 2358 [於黄忠, 彭俊彪. 高等化学学报, **2007**, **28**: 2358]
- 19 Zhou, Y.; Li, Y. C.; Zhong, H. Z.; Hou, J. H.; Ding, Y. Q.; Yang, C. H.; Li, Y. F. *Nanotechnology*, **2006**, **17**: 4041
- 20 Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G. W.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**: 1636