

退火温度对高分子薄膜中掺杂小分子的结晶和光谱学响应特性的影响

尹 名, 张新平*, 刘红梅

北京工业大学微纳信息光子技术研究所, 应用数理学院, 北京 100124

摘要 研究了小分子材料茈(EPPTC)在高分子材料聚芴衍生物(F8BT)薄膜中的结晶特性随温度的变化规律, 以及由此引起的两种材料构成的异质结中激发复合体荧光发射特性的变化。实验结果表明, 退火温度的升高会加强小分子与高分子材料在固体薄膜中的相分离。而小分子相在析出过程中, 会在分子间作用力诱导下发生 $\pi-\pi$ 团聚而结晶。晶体的尺度在达到小分子材料相变温度之前基本上随温度升高而增大。这一过程将破坏异质结结构, 减小小分子与高分子间的接触面积, 从而降低激发复合体的形成及其荧光发射强度。同时, 由高分子向小分子发生的能量转移过程被显著减弱, 而小分子晶相的荧光发射成分提高。这对于调控有机半导体异质结结构, 进而改善光伏器件性能具有重要意义。

关键词 小分子掺杂; 高分子半导体材料; 退火温度; 相分离; 激发复合体; 结晶

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-3078-05

引言

有机半导体异质结结构^[1-4]的构造和光物理及光电子特性研究对于太阳能电池器件^[5-8]的开发具有非常重要的意义。利用有机半导体材料的共混体系构造体相异质结结构^[9, 10]是光伏器件和太阳能电池器件通常采用的结构形式。混合物中的两种分子充分接触, 获得最大程度的异质结表面积, 对于在界面处产生大量光生激子并进一步离解成电荷非常有利。但是, 体相异质结在大幅度增加界面面积, 提高激子离解概率的同时, 也由于精细的相分离特性大大缩短了激子和电荷的传输距离, 同时也会增加缺陷态和激子复合的概率, 导致大量电荷无法达到电极生成光致电压或光生电流。这实际上没有达到异质结结构预期的提高光伏器件光电转换效率的目的。因此, 需要优化有机半导体混合材料中两种分子的相分离特性, 从而在提高异质结表面积和增加电荷传输距离两种机制之间寻求一种平衡态, 以优化光伏或太阳能电池器件的转换效率^[11, 12], 获得最佳的异质结匹配形式。另外, 在有机半导体材料混合物中, 由于两种分子的能态结构不同, 会产生能量转移和激发复合体^[13-17]的物理机制。因此, 可以通过对激发复合体等机制的表征和调控, 有效地理解和优化异质结结构, 从而指导太阳能电池器件的设计和构造。本工作利用小分子半导体材料茈(EPPTC)掺杂到高分子半导体

材料聚芴的衍生物(F8BT)中构造了体相异质结结构, 具体研究了退火工艺对两种有机半导体分子相分离特性的影响, 以及由此导致的混合物薄膜光物理学特性的变化。特别的, 基于其分子的平面型结构, EPPTC分子在与F8BT分子发生相分离从固体薄膜中析出的同时, 会由于分子间的作用发生面对面地堆砌, 即分子间强烈的 π 键作用导致分子的结晶析出。晶相的产生显著调制了异质结结构和激发复合体的形成机制, 也会显著增强电荷在其中的传输特性。通过稳态和瞬态光谱学分析, 结合相分离与小分子晶相结构的表征, 较深刻分析了利用退火工艺实现对这种特殊体相异质结结构的调控机制, 获得由此优化相应光伏器件性能的思路。

1 实验部分

1.1 材料

实验所采用的高分子材料 Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)(F8BT)和小分子材料 N,N'-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide)(EPPTC)的化学结构如图1所示, 其吸收和荧光发射光谱如图1(c)所示。可以看到, F8BT的吸收峰分别位于320和460 nm, 而发射光谱的峰值波长约为535 nm。EPPTC的吸收峰位于495和542 nm, 而荧光发射峰位于612 nm。F8BT的发射光谱和EPPTC的吸收光谱有很大的重叠, 这就使得体系中的F8BT

收稿日期: 2012-04-23, 修订日期: 2012-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(111074018)和高等学校博士学科点专项项目(20091103110012)资助

作者简介: 尹 名, 1985年生, 北京工业大学微纳信息光子技术研究所应用数理学院硕士研究生 e-mail: yin0891@bjut.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhangxinping@bjut.edu.cn

与 EPPTC 间存在着强烈的能量转移特性, 其中 F8BT 是能

量给体, 而 EPPTC 是能量受体^[18]。

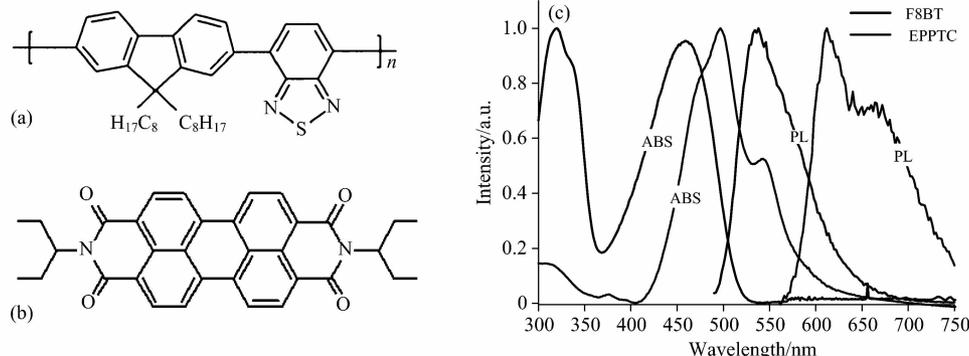


Fig. 1 Chemical structure and spectroscopic properties of F8BT and EPPTC; (a) Chemical structure of F8BT; (b) Chemical structure of EPPTC; (c) Absorption (ABS) and photoluminescence (PL) spectra of F8BT and EPPTC

根据图 2 所示的能级图, F8BT 的 HOMO(highest occupied molecular orbital)和 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)分别为 -5.9 eV 和 -3.5 eV^[19], 而 EPPTC 的 HOMO 和 LUMO 分别为 -5.32 和 -3.29 eV^[20]。本研究的两种有机半导体共混体系中激发复合体就是在 F8BT 的激发态(LUMO)和 EPPTC 的基态(HOMO)间形成, 故相应激发复合体的荧光发射光谱大约位于 $1.8 \sim 1.9$ eV ($650 \sim 680$ nm)。这与实验测得的结果基本一致。

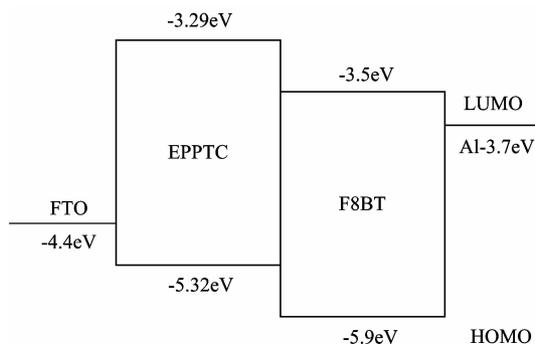


Fig. 2 Energy levels (HOMO and LUMO) of F8BT and EPPTC

1.2 样品制备

样品制备过程中, 采用尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 厚度 2 mm , 表面镀有厚度约为 200 nm 的掺氟 SnO_2 的导电玻璃 (FTO) 作为基底。首先将基片材料用 TFD-7、去离子水依次反复清洗, 而后将其在 120°C 条件下烘干备用。将 F8BT 和

EPPTC 按质量比 $1:1$ 进行混合, 以氯仿作为溶剂, 配置浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合溶液。将溶液在避光, 60°C 条件下静置 1 h , 使其充分溶解。然后以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速将混合溶液旋涂到基片上, 旋涂时间 30 s 。

最后将其置于不同的温度下进行退火处理, 退火时间为 20 min 。至此完成样品的制备。

1.3 测试方法

测试中我们使用 Agilent Technology 公司的 8453 UV-Visible Spectroscopy System 测定薄膜样品的吸收光谱。使用 Edinburgh 公司的 FLS920 时间相关单光子技术系统测定稳态和瞬态荧光发射光谱。使用 WITec 公司的 alpha300S 近场光学显微镜测定薄膜样品的原子力显微 (AFM (atomic force microscope)) 图像。

2 结果与讨论

图 3 为共混体系经过不同温度退火后的原子力显微图像。从图中可以看到: 在室温下, 共混体系中相分离并不明显 [图 3(a)], EPPTC 均匀分散在 F8BT 中, 仅观察到薄膜结构的轻缓起伏 ($< 5 \text{ nm}$); 而当退火温度上升到 90°C 时, EPPTC 从薄膜结构中结晶析出 [图 3(b)], 但此时 EPPTC 晶体形状不规则且边界并不十分清晰, 其平均长度约为 $250 \sim 350 \text{ nm}$ 左右。此时, 晶相 EPPTC 呈浮凸形式嵌在分子薄膜中, 其调制深度已达 23 nm 。当退火温度上升到 150°C 时, 共混体系中的 EPPTC 与 F8BT 相分离并显著结晶析出,

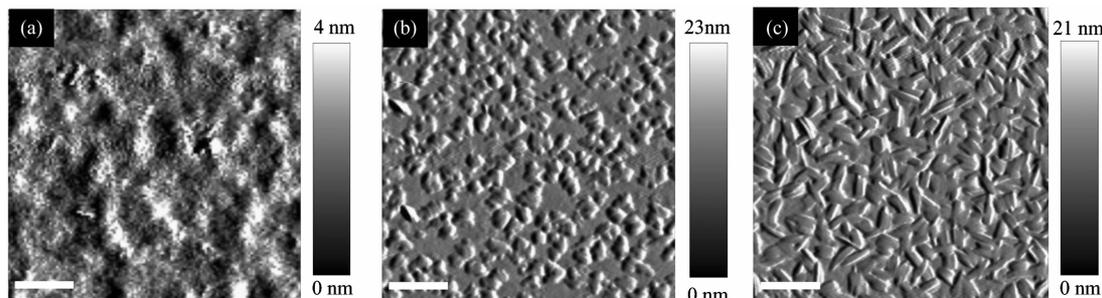


Fig. 3 AFM images of samples annealed at different temperatures

(a) Room temperature; (b) 90°C ; (c) 150°C . The scale bar shows $1 \mu\text{m}$ length

且晶相边缘变得清晰。图中显示, 这些晶体不规则排列在薄膜结构表面, 其长度达到 500~750 nm。但是, 由于这些晶体块状或棒状结构的密排, 使得其相对调制深度反而减小, 从 23 nm 降至 21 nm 以下。

图 4 为经过不同退火温度处理后共混体系薄膜的归一化吸收光谱。共混体系薄膜在室温下的吸收光谱显示多个峰值, 最高峰位于 460 nm。该光谱是 F8BT 和 EPPTC 分子吸收叠加的结果。同时, 在室温条件下在 490 和 540 nm 处也有两个吸收峰。为了便于比较, 图 4 中的虚线给出了 EPPTC 稀溶液的吸收光谱, 基本可看作是 EPPTC 单分子吸收光谱。因此混合薄膜在 490 和 540 nm 处的吸收峰是由体系中的 EPPTC 成分引起的。

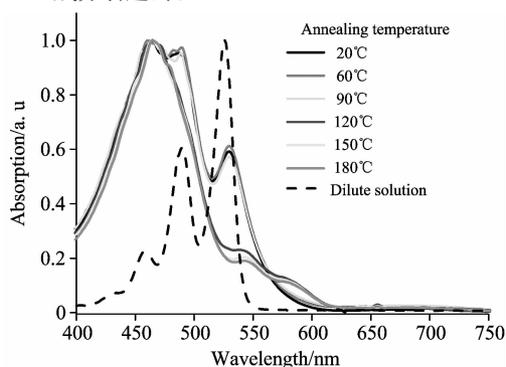


Fig. 4 Absorption spectra of samples annealed at different temperatures

随着退火温度的提高, 混和物薄膜的吸收光谱发生了明显的变化。首先, 共混体系位于 460 nm 的吸收峰没有因为温度的变化产生变动。这表明, 这一吸收峰基本是 F8BT 吸收光谱的主要特征, 这和图 1(c) 的测试结果基本吻合。当退火温度在 120 °C 以上时, 位于 490 和 540 nm 的吸收峰的幅度均发生显著的降低。而同时, 在 590 nm 附近出现了一个新的吸收峰。这一演变过程非常形象而确凿地证实了 EPPTC 分子相在退火过程中与 F8BT 相分离并发生结晶的过程。室温下, EPPTC 分子均匀分散在 F8BT 薄膜中, 分子间作用弱, 其吸收光谱接近于单分子吸收光谱, 即由与稀溶液相近的多个吸收峰(图中虚线)组成。随着退火温度的升高到 120 °C 以上, EPPTC 分子由于相分离析出后, 分子间作用力使其集聚并通过 $\pi-\pi$ 键作用形成晶相。这样分子间作用的增强将降低分子吸收的强度, 同时展宽其吸收光谱, 而单分子吸收特性显著减弱, 导致吸收峰结构不明显, 形成一个以 460 nm 吸收为峰值的吸收光谱。

值得注意的是 590 nm 附近出现了一个较弱但明显可见的吸收峰。该光谱结构是 EPPTC 晶体结构的典型特征, 这是由 H 型集聚的 EPPTC 分子在晶体中发生倾斜导致的缺陷态诱发的分裂能级的吸收^[21-23]。这也同时证明了, 120 °C 以上的退火温度将导致 EPPTC 晶相的形成。

图 5 给出了混合物薄膜在不同温度下退火后在 470 nm 激光激发下的荧光发射光谱。该激发波长实际上可同时激发混合物中的两种分子而有利于研究其中的激发复合体的光谱学响应特性。可以清楚看到, 室温下或 90 °C 以下温度退火

后, 发射光谱是峰值位于 660 nm 附近的宽带光谱。这个光谱实际上是 EPPTC 与 F8BT 分子间形成的激发复合体的发射光谱, 这与 1.1 节中两种分子的能级分布符合很好。这也证明, 温度低于 90 °C 时, 相分离很弱, EPPTC 分子基本不发生结晶而均匀掺杂在 F8BT 分子薄膜中, 故能够形成均匀的体相异质结结构, 进而观察到主体的激发复合体发射光谱。这也体现了与图 4 中的吸收光谱很好的一致性关系。

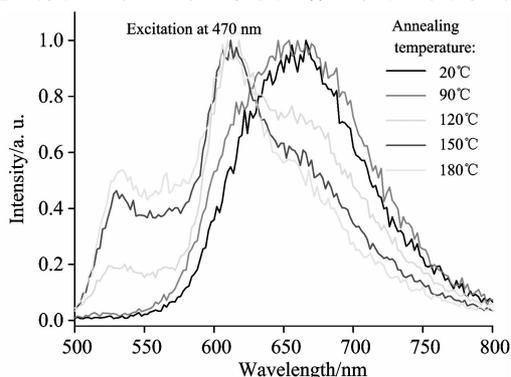


Fig. 5 Photoluminescence spectra of the blend film annealed at different temperatures with an excitation wavelength of 470 nm

当退火温度超过 120 °C 时, 激发复合体在 660 nm 以上的发射显著降低, 而 F8BT 分子在峰值位于 535 nm 处的发射和 EPPTC 在峰值位于 612 nm 处的发射逐渐显现并成为荧光发射光谱的主体成分。这清楚地表明了, 当退火温度超过 120 °C 时, EPPTC 和 F8BT 分子发生显著的相分离, 同时 EPPTC 分子析出并结晶, 这样 EPPTC 与 F8BT 间的异质结结构被破坏, 激发复合体的荧光发射减弱并近乎消失, 而 F8BT 和 EPPTC 的本征发射逐渐显著并成为混合物薄膜 PL 光谱的主体成分。

根据图 1(c) 所示的两种分子的荧光发射光谱, F8BT 的发射波长短于 650 nm。因此, 波长大于 650 nm 的发射基本为 EPPTC 分子和混合物薄膜中的激发复合体发射。这样可以通过对波长大于 650 nm 的荧光发射动态过程的测试区分激发复合体和 EPPTC 分子及其集聚态的发射, 从而验证 EPPTC 分子析出结晶的过程。

图 6 给出了不同温度下混合物薄膜在 670 nm 处荧光发射的动态演变过程。由于图中的动态过程实际上是 EPPTC 分子的本征发射、晶体的荧光发射和激发复合体的发射三种过程叠加的结果。为了获得激发复合体的荧光发射寿命, 并将其与 EPPTC 分子的本征发射和晶相的发射区分开来, 采用已有研究结果 24 中 EPPTC 分子本征发射的寿命 ($\tau_1 = 0.82$ ns), 晶相发射寿命 ($\tau_2 = 3.43$ ns), 以及激发复合体的荧光发射寿命 ($\tau_3 = 17$ ns)^[18] 对图 6 中的动态演变过程进行拟合。拟合结果表明, 室温下三种寿命所占比例 (τ_1, τ_2, τ_3) 分别为 5.15%, 46%, 48.11%。当温度上升到 120 和 180 °C 时, 这组比例关系分别变为: 14.87%, 48.92%, 36.2% 和 17%, 44%, 38.9%。显然, 在室温下, 激发复合体的发射占据混合物发射光谱接近 50% 的能量, 而当温度上升到 120 °C 以上时, 激发复合体发射所占比例显著降低, 而晶相发射占

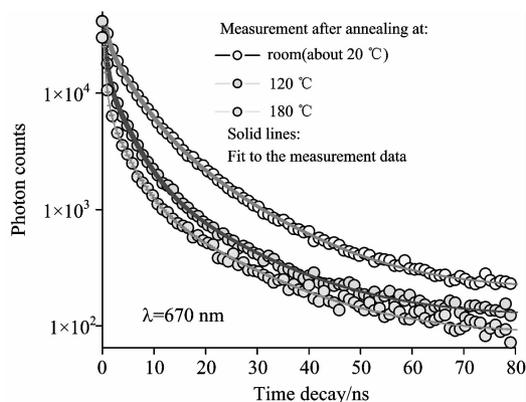


Fig. 6 Dynamics of the emission at 670 nm with the blend film annealed at different temperatures

据混合物发射的主体。同时由于 EPPTC 从混合物薄膜中析出, 分子本征发射显著增强, 由室温下 5.15% 的比例增强到 14% 以上。这很好地验证了我们上述机理分析, 且与图 5 所示稳态光谱学特性吻合很好, 充分证明了退火过程对混合分子间相分离特性和 EPPTC 分子结晶析出特性的作用。

3 结 论

研究了不同温度下退火过程对 F8BT : EPPTC 混合物薄膜的相分离特性, EPPTC 分子的结晶析出特性, 以及由此导致的混合物薄膜表面形貌、光谱学响应特性的变化规律。结果表明, 通过有效控制退火温度, 可以调节小分子 EPPTC 在 F8BT 薄膜中掺杂形式, 从而优化异质结结构的匹配方式, 改善有机太阳能电池器件制备工艺, 为提高有机太阳能电池器件性能提供有效途径。

References

- [1] Wang Y M, Wei W, Liu X. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 98; 129.
- [2] Lane P A, Rostalski J, Giebeler C S. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2000, 63; 3.
- [3] Sariciftci N S, Braun D, Zhang C. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62; 585.
- [4] Sharma G D, Mikroyannidis J A, Sharma S S. *Dyes Pigments*, 2012, 94(2); 320.
- [5] Avasthi S, Lee S, Loo Y L. *Adv. Mater.*, 2011, 23(48); 5762.
- [6] Spanggaard H, Krebs F C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, 83; 125.
- [7] Lombardo C, Ooi Z E, Danielson E. *Org. Ele.*, 2012, 13(7); 1185.
- [8] ZHUO Zu-liang, ZHANG Fu-jun, XU Xiao-wei, et al(卓祖亮, 张福俊, 许晓伟, 等). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2011, 27(4); 875.
- [9] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B. *Nature*, 1999, 397; 121.
- [10] Snaith H J, Arias A C, Morteani A C. *Nano Lett.*, 2002, 2; 1353.
- [11] Kim D H, Jeon Y P, Lee S H. *Org. Ele.*, 2012, 13(6); 1068.
- [12] Carsten B, Szarko J M, Son H J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(50); 20468.
- [13] Dou F, Zhang X P. *Chin. Phys. Lett.*, 2011, 28(9); 097802(1-4).
- [14] Keivanidis P E, Kamm V, Dyer-Smith C. *Adv. Mater.*, 2010, 22(45); 5183.
- [15] Morteani A C, Dooht A S, Kim J S. *Adv. Mater.*, 2003, 15; 1708.
- [16] Chappell J, Lidzey D G, Jukes P C. *Nat. Mater.*, 2003, 2; 616.
- [17] Morteani A C, Friend R H, Silva C. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 391; 81.
- [18] LIU Ning, ZHANG Xin-ping, DOU Fei(刘宁, 张新平, 窦菲). *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2012, 61(2); 027201.
- [19] Mastato S, Hiromi M, Katsuhiko F. *Org. Ele.*, 2009, 10; 834.
- [20] Mackenzie J D, Friend R H, Moons E, et al. *Science*, 2001, 293; 1119.
- [21] Zhang X P, Sun B Q. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111; 10881.
- [22] Kang J, Kaczmarek O, Liebscher J. *Int. J. Polym. Sci.*, 2010, 264781.
- [23] Chaudhuri D, Li D, Che Y. *Nano Lett.*, 2011, 11; 488.
- [24] Provencher F, Laprade J, Côté M. *Phys. Stat. Sol.*, 2009, 96; 6.

Effect of Annealing Temperature on the Crystallization and Spectroscopic Response of a Small-Molecule Semiconductor Doped in Polymer Film

YIN Ming, ZHANG Xin-ping*, LIU Hong-mei

Institute of Information Photonics Technology and College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract The crystallization properties of the perylene (EPPTC) molecules doped in the solid film of the derivative of polyfluorene (F8BT) at different annealing temperatures, as well as the consequently induced spectroscopic response of the exciplex emission in the heterojunction structures, were studied in the present paper. Experimental results showed that the phase separation between the small and the polymer molecules in the blend film is enhanced with increasing the annealing temperature, which leads to the crystallization of the EPPTC molecules due to the strong $\pi-\pi$ stacking. The size of the crystal phase increases with increasing the annealing temperature. However, this process weakens the mechanisms of the heterojunction configuration, thus, the total interfacial area between the small and the polymer molecules and the amount of exciplex are reduced significantly in the blend film. Meanwhile, the energy transfer from the polymer to the small molecules is also reduced. As a result, the emission from the exciplex becomes weaker with increasing the annealing temperature, whereas the stronger emission from the polymer molecules and from the crystal phase of the small molecules can be observed. These experimental results are very important for understanding and tailoring the organic heterojunction structures. Furthermore, this provides photophysics for improving the performance of photovoltaic or solar cell devices.

Keywords Small-molecular doping; Polymer semiconductors; Annealing temperature; Phase separation; Exciplex; Crystallization

(Received Apr. 23, 2012; accepted Aug. 12, 2012)

* Corresponding author