

溶剂退火和热退火双重优化对 P3HT:PCBM 活性层形貌和性能的影响

阿拉塔, 宁 君, 阿日木申, 张天臣, 松 林

(内蒙古师范大学 内蒙古功能材料物理与化学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘 要: 采用旋涂法制备了聚 3-己基噻吩(P3HT)和富勒烯衍生物【6,6】-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)的共混薄膜,通过调控制备过程中活性层的旋涂时间及热退火温度,研究了溶剂退火结合热退火的双重优化对活性层形貌和性能的影响.利用紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱、原子力显微镜(AFM 轻敲模式)和 X 射线衍射光谱(XRD)等测试手段,分别对 P3HT:PCBM 活性层的形貌和性能进行了表征,结果表明,该制备方法可以有效地改善 P3HT:PCBM 活性层的形貌和性能.

关键词: P3HT:PCBM 薄膜; 光吸收; 微观形貌

中图分类号: TB 332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-8735(2015)06-0772-04

聚合物太阳能电池具有重量轻、制造成本低,可根据应用目的制作成各种形状和大小,可实现大面积柔性太阳能电池等优点,与其相关的研究开发受到广泛的关注.目前,在聚合物太阳能电池研究中普遍采用的结构为体异质结结构,其特点是由给体和受体共混形成的活性层夹在正负电极之间.体异质结聚合物太阳能电池活性层的微纳米结构是决定电池性能的重要因素之一^[1-3],理想的体异质结结构是给体和受体相分离形成互穿网络,相对于面异质结该结构可以有效地扩大给受体界面,从而提高激子的解离效率,有利于分离后的电子和空穴向两电极传输.大量研究表明,聚合物太阳能电池制备过程中的热退火^[1-4]和溶剂退火^[5-6]处理对控制活性层的形貌和提高光电转换效率有一定影响.

热退火是将共混薄膜活性层在加热台上进行加热处理,使活性层内给体和受体得到进一步有序排列.溶剂退火是在活性层制备过程中,通过调控溶剂挥发的速率,有效地控制活性层中给体和受体的有序排列程度.热退火和溶剂退火都是通过调控活性层微观形貌,从而提高其光电性能的重要手段.溶剂退火的一种重要方式就是在不影响活性层厚度的前提下,缩短旋涂活性层薄膜的时间,使旋涂形成的薄膜中保持一定量的残余溶剂,从而使给体和受体在溶剂缓慢挥发的过程中结晶生长形成有序度较高的薄膜^[7-8].本文以聚 3-己基噻吩(P3HT)为给体,以富勒烯衍生物【6,6】-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)为受体,研究溶剂退火和热退火双重优化对活性层微观形貌及性能的影响.

1 实验

1.1 原料与试剂

聚 3-己基噻吩(P3HT)和富勒烯衍生物【6,6】-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)均购自 Sigma Aldrich 公司,没有进一步提纯.图 1 为 P3HT 和 PCBM 的分子结构.

1.2 P3HT:PCBM 共混薄膜的制备

室温下,将 P3HT 和 PCBM 按质量比 1.0:0.8 溶于有机溶剂邻二氯苯(浓度为 30.6 mg/mL)中制备成混合溶液.将配好的混合溶液在磁力搅拌机上搅拌 24 h,以充分溶解.

ITO 导电玻璃依次用玻璃清洗剂稀释溶液、异丙醇和丙酮各超声清洗 20 min,再用超纯水超声清洗

收稿日期: 2015-04-13

基金项目: 内蒙古自治区重大基础研究开放课题; 内蒙古师范大学引进人才启动资金项目(2013YJRC002)

作者简介: 阿拉塔(1972-),女(蒙古族),内蒙古乌兰察布市人,内蒙古师范大学讲师,博士,主要从事聚合物太阳能电池研究

通信作者: 宁 君(1983-),男(蒙古族),内蒙古科右中旗人,内蒙古师范大学讲师,博士,主要从事聚合物太阳能电池和纳米光子学研究.

3—5 次. 清洗干净的 ITO 导电玻璃在异丙醇蒸汽上晾干后, 放入 100 °C 的烘箱烘干 30 min, 最后将 ITO 导电玻璃放入 UV-O₃ 表面清洁仪清洁 30 min.

将制备好的 P3HT:PCBM 混合溶液用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤后旋涂在 ITO 导电玻璃上, 转速为 1000 r/min, 旋涂时间分别为 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 s, 接着在有盖的培养皿里放置 20 h(室温空气中).

将载有 P3HT:PCBM 共混薄膜的 ITO 导电玻璃置于热台上进行热退火处理, 退火时间为 20 min, 热台温度分别为 100, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 °C.

1.3 样品的形貌和性能表征

P3HT:PCBM 共混薄膜的膜厚由 ET 3000 型表面轮廓仪(日本 KOSAKA)测试, 紫外—可见吸收光谱用 UV-2550 型紫外—可见光光谱仪(日本岛津公司)测量. 共混薄膜的表面形貌用本原系列原子力显微镜在轻敲模式下表征, 用 PW 1830 型 X 射线衍射仪(荷兰飞利浦公司)表征薄膜的晶体结构.

2 结果与讨论

表 1 是 P3HT/PCBM 薄膜的旋涂时间、溶剂退火时间及薄膜厚度. 表 1 中膜厚测试结果显示, 当旋涂时间为 20 s 时, 共混薄膜的厚度为 142 nm, 旋涂时间在 30~90 s 时, 膜厚没有显著的变化, 厚度为 (109±5) nm. 同时, 测量了薄膜的溶剂退火时间, 即薄膜的颜色由刚开始的橘黄色(液态)缓慢变成紫色(固态)所需的时间. 由表 1 中薄膜旋涂时间及溶剂退火时间可知, 旋涂时间大于 30 s 时, 膜厚不再发生显著的变化, 而旋涂时间的延长只是在很大程度上加快了溶剂的挥发速率. 因此, 缩短旋涂时间有利于加长溶剂挥发的时间, 使 P3HT 和 PCBM 分子能够在溶剂缓慢挥发过程中慢慢结晶.

表 1 P3HT/PCBM 薄膜的旋涂时间、溶剂退火时间及薄膜厚度

Tab. 1 Spin-coating time, solvent annealing time and film thickness of P3HT/PCBM films

旋涂时间/s	溶剂退火时间/s	薄膜厚度/nm	旋涂时间/s	溶剂退火时间/s	薄膜厚度/nm
20	1320	142	60	30	107
30	740	113	70	20	109
40	220	113	80	10	110
50	80	109	90	5	108

2.1 P3HT:PCBM 共混薄膜的 X 射线衍射

为了进一步分析溶剂退火和热退火双重优化对 P3HT:PCBM 活性层形貌的影响, 测量了 X 射线衍射光谱. 图 2 是旋涂时间分别为 30 s 和 90 s, 以及 30 s 条件下得到的薄膜进一步在 120 °C 和 150 °C 下热退火处理 20 min 后, 共混薄膜的 X 射线衍射光谱图. 由图 2 可见, P3HT:PCBM 共混薄膜在 $2\theta=5.7$ 附近出现了衍射峰, 对应 P3HT(100)晶面(即沿烷基侧链方向)的衍射^[9-10], 此衍射峰主要来源于共混薄膜中 P3HT 的结晶相. P3HT 在(100)方向上的衍射峰强度随着旋涂时间的减小而增大, 旋涂时间为 30 s 的薄膜在 150 °C 热退火处理后衍射峰最强. 衍射峰的强度能够反映 P3HT 的结晶程度, 而结晶度

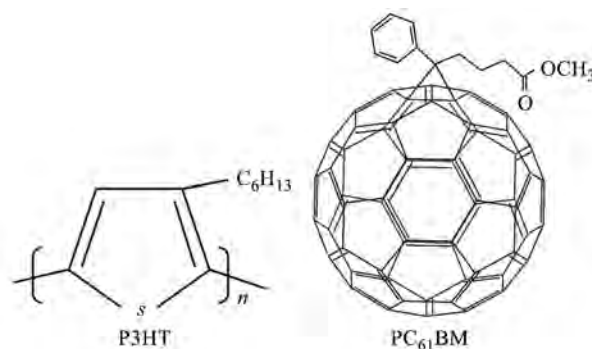


图 1 分子结构示意图

Fig. 1 Chemical structures of P3HT and PC₆₁BM

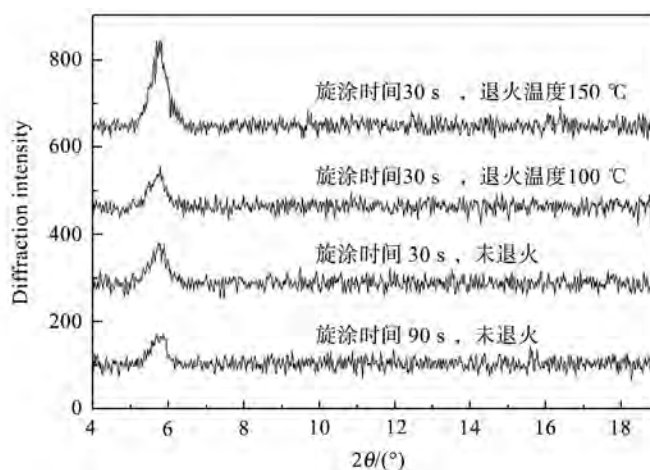


图 2 P3HT:PCBM 共混薄膜的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of P3HT:PCBM blend films

的增加可提高 P3HT 的光吸收及电子和空穴的迁移率. 可见, 结合溶剂退火与热退火的双重优化可以改善 P3HT/PCBM 聚合物太阳能电池的光电性能.

2.2 P3HT:PCBM 共混薄膜的原子力表面图

为了进一步分析溶剂退火和热退火双重优化对 P3HT:PCBM 共混薄膜形貌的影响, 测量了原子力表面图. 薄膜中 P3HT 分子的有序结晶将导致活性层表面的粗糙度增加^[11], 因而可从活性层表面粗糙度推断内部有序结晶的程度^[12]. 表面粗糙度可以用均方根(RMS)来表示, 薄膜表面的 RMS 值越大, 表明表面粗糙度越大, P3HT 的有序结晶度越高. 图 3 是旋涂时间为 30 s 和 90 s, 以及 30 s 的薄膜分别在 100 °C 和 150 °C 下热退火处理 20 min 后, 共混薄膜的 AFM 表面形貌图. 通过测试, 得到 RMS 值分别为 8.52, 6.3, 7.46, 10.3 nm. AFM 测试结果表明, 共混薄膜的结晶度随着旋涂时间的增大而减小, 退火温度为 150 °C 时共混薄膜的粗糙度最大, 说明 150 °C 的热退火处理进一步提高了共混薄膜的结晶度. 另外, 原子力表面形貌图的测试结果与紫外-可见光吸收光谱和 X 射线衍射测试结果也很好地相吻合. 旋涂时间为 30 s 的条件下, 经过 150 °C 热处理后得到的薄膜具有较高的结晶度和良好的相分离结构.

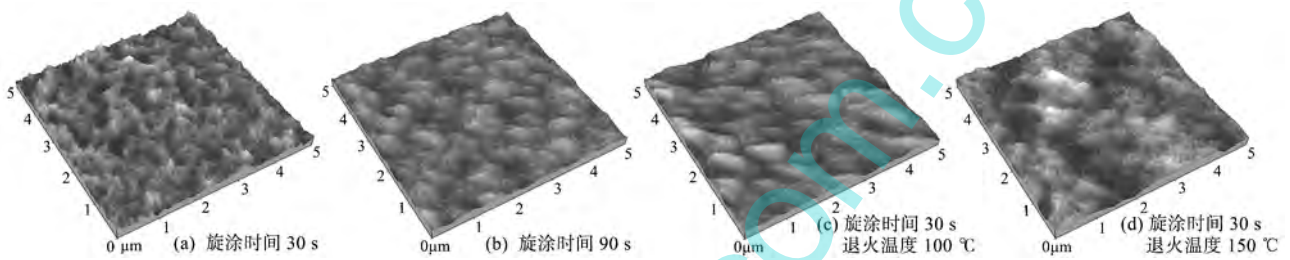


图 3 P3HT:PCBM 共混薄膜的原子力表面图

Fig. 3 AFM topography images of the surface of P3HT:PCBM blend films

2.3 P3HT:PCBM 共混薄膜的可见光吸收光谱图

图 4 是不同旋涂时间下制备的 P3HT/PCBM 薄膜的紫外-可见吸收光谱图. 从吸收光谱可以看出, P3HT/PCBM 薄膜吸收光谱强度随着旋涂时间的减小(即溶剂退火时间的增加)而增大, 其中位于 518 nm、560 nm 和 610 nm 处吸收峰的增强, 这主要是由于 P3HT 分子的聚集和有序结晶程度的增加所导致^[13-15], 说明溶剂退火有效地提高了 P3HT 分子的结晶度. 当旋涂时间为 20 s 时, 所制备的薄膜吸收光谱明显强于其他薄膜, 这是因为共混薄膜的厚度显著地厚于其他薄膜.

在厚度相同的薄膜中, 选择吸收光谱最强的旋涂时间为 30 s 时制备的薄膜实施热退火处理, 图 5 为经过不同温度热退火处理后 P3HT/PCBM 薄膜的吸收光谱. 由图 5 可见, 吸收峰的强度随着退火温度的升高先增强后减弱, 退火温度为 150 °C 时, 薄膜的吸收光谱最强.

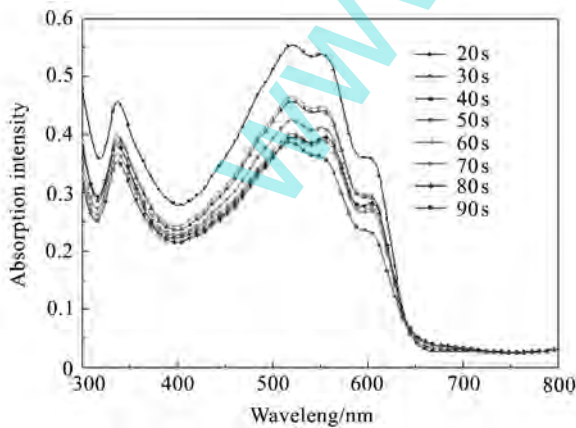


图 4 不同旋涂时间时 P3HT:PCBM 薄膜的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of P3HT:PCBM films with different spin-coating time

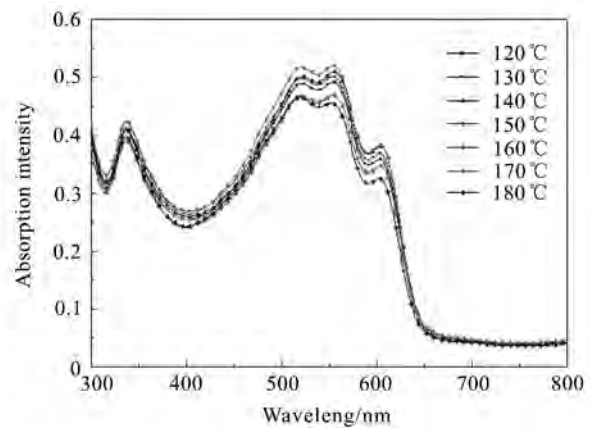


图 5 不同退火温度时 P3HT:PCBM 薄膜的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of P3HT:PCBM films after thermal annealing at different temperatures

3 小结

本文研究了 P3HT:PCBM 共混薄膜制备过程中溶剂退火及热退火对 P3HT:PCBM 活性层的内部微结构及性能的影响。结果表明,通过调控旋涂时间(即溶剂退火处理)可以有效地提高 P3HT:PCBM 共混薄膜的结晶度和光吸收。转速为 1000 r/min 时,旋涂时间为 30 s 时制备的共混薄膜性能最佳。对优化的共混薄膜再进行热退火处理,可以进一步改善其性能,当退火温度为 150 °C 时,共混薄膜的性能最佳。可见,溶剂退火和热退火双重优化可以有效地改善聚合物太阳能电池活性层的形貌及性能,同时也为提高聚合物太阳能电池的光电转换效率提供了有效的方法。

参考文献:

- [1] Yong fang Li. Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells; Towards Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption [J]. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 723-733.
- [2] Vishal Shrotriya, Jianyong Ouyang, et al. Absorption spectra modification in poly (3-hexylthiophene): methanofullerene blend thin films [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 411: 138-143.
- [3] Jeffrey Peet, Michelle L, Senatore, et al. The role of processing in the fabrication and optimization of plastic solar cells [J]. *Adv Mater*, 2009, 21(14-15): 1521-1527.
- [4] Li G, Shrotriya V, Yao Yet al. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene) [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98: 043704.
- [5] Dhanaiaa Kekuda, Jen-Hsien Huang, et al. Modulation of donor-acceptor interface through thermal treatment for efficient bilayer organic solar cells [J]. *Phys Chem C*, 2010, 245: 2764-2768.
- [6] G Li, Y Yao, H Yang, V Shrotriya, et al. "Solvent annealing", effect in polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene) and methanofullerenes [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(10): 1636-1644.
- [7] Chen X, Yang J, et al. Towards high efficiency solution processable inverted bulk heterojunction polymer solar cells using modified indium tin oxide cathode [J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(12): 518-521.
- [8] Chen X, Yang J, et al. Ionic liquid-functionalized carbon nanoparticles-modified cathode for efficiency enhancement in polymer solar cells Applied [J]. *Physics Letters*, 2009, 95: 133305.
- [9] Erb T, Zhokhavets U, Gobsch G, et al. Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells [J]. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(7): 1193-1196.
- [10] Kittchungchit V, Hori T, et al. Effect of solvent vapor treatment on photovoltaic properties of conducting polymer/C₆₀ interpenetrating heterojunction structured organic solar cell [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(2): 518-521.
- [11] Shrotriya V, Yao Y Li G, et al. Effect of self-organization in polymer/fullerene bulk heterojunctions on solar cell performance [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 063505.
- [12] Xu M, Peng J B, et al. Effect of casting process of polymer active layer on performances of polymer cells [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59: 2131.
- [13] Gang Li, Vishal Shrotriya, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nat Mater*, 2005(4): 864-868.
- [14] Yan Yao, Jianhui Hou, et al. Effects of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(12): 1783-1789.
- [15] Feng Z H, Hou Y B, Shi Q M, et al. Effect of slow-solvent-vapour treatment on performance of polymer photovoltaic devices [J]. *Chin Phys B*, 2010, 19: 098601.

(下转第 779 页)

参考文献:

- [1] 陆廷济, 胡德敬, 陈铭南, 等. 物理实验教程 [M]. 上海: 同济大学出版社, 2000.
- [2] 马宁生, 何晓明, 刘柏春, 等. 远程磁力拉伸杨氏模量测定仪的研制 [C]// 2008 年全国高等学校物理基础课程教育学术研讨会论文集, 2008: 477-479.
- [3] 赵敏, 刘柏春, 陈铭南. 使用 PSD 位置敏感传感器测量固体材料的杨氏模量 [J]. 物理实验, 2008, 28(11): 31-33.
- [4] 王简朴. 基于 Visual Basic 6.0 的数据采集处理系统及应用 [J]. 工业控制计算机, 2005, 18(7): 3-4.

Design and Implementation of Digitized Young's Modulus Experimental Instruments

ZHANG Yue-ning¹, MA Ning-sheng²

(1. College of Computer and Information Engineering, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

2. Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The digitized Young's modulus measuring experimental instruments are designed via applying the magnet tensile controller to provide continuous variable tension, and the position sensitive device to acquire positions, providing prerequisites for remote-controlling of the whole experiment, enriching the methods of laboratory teaching.

Key words: Young's modulus; digitization; remote-control experiment

【责任编辑 陈汉忠】

(上接第 775 页)

Effect of Sol-Therm Dual Optimization on the Performance and Morphology of P3HT:PCBM Active Layer

Alata Hexig, NING Jun, Argamjaa, ZHANG Tian-chen, SONG Lin

(Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials,
Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: The morphology of active layer of polymer solar cells strongly depend on preparation conditions. A Spin coating method was used to prepare P3HT/PCBM active layer. The effect of solvent annealing and thermal annealing dual optimization on the performance and morphology of active layer is studied by adjusting the spin-coating time and annealing temperature in the preparation process. The morphology and performance of the P3HT:PCBM active layer were characterized by UV-Vis spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) analyses. The results showed that Our preparation method can effectively improve the morphology and performance of P3HT:PCBM active layer.

Key words: P3HT:PCBM film; optical absorption; morphology

【责任编辑 陈汉忠】