

doi: 10.3788/gzxb20144305.0531003

RR-P3HT 和 PCBM 混合薄膜中的长寿命 光激发态研究

沙春芳

(盐城师范学院 物理科学与电子技术学院, 江苏 盐城 224000)

摘 要:用连续波光致吸收光谱研究了 3-己基取代聚噻吩和富勒烯混合薄膜中的长寿命离域极化子和局域化极化子,不同泵浦光强度下和不同样品温度下依赖于调制频率的光致吸收信号,结果表明:在毫秒时间级离域极化子和局域化极化子均显示出受缺陷态影响的分散的双分子复合过程;离域极化子和局域化极化子的复合是热活化过程,在激光强度近似为一个太阳常量时,离域极化子和局域化极化子复合的热活化能分别是 25 meV 和 13 meV.

关键词:聚合物太阳能电池;光致吸收;极化子;RR-P3HT;PCBM

中图分类号:TM914.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)05-0531003-6

Long Lived Photoexcitation in RR-P3HT and PCBM Blended Films

SHA Chun-fang

(School of Physical Science and Electronic Technology, Yancheng Teachers University, Yancheng, Jiangsu 224002, China)

Abstract: Continuous wave photoinduced absorption spectroscopy was used to investigate long lived Delocalized Polaron (DP) and Localized Polaron (LP) in the blend of regio-regular poly (3-hexylthiophene) (RR-P3HT) and [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric acid Methyl ester (PCBM). From the modulation frequency dependence of PIA signals at various pump intensities and sample temperatures, in millisecond time regime both LP and DP exhibited dispersive bimolecular recombination which was limited by the trap states and could be activated thermally; the activation energy for recombination of DP and LP is 25 meV and 13 meV with laser intensity similar to one sun illumination, respectively.

Key words: Polymer solar cell; Photoinduced absorption; Polarons; RR-P3HT; PCBM

OCIS Codes: 310.6860; 250.2080; 350.6050; 310.6188

0 引言

有机太阳能电池具有低成本、超薄、质量轻、制作工艺简单、可制备大面积柔性器件等突出优点,是当今新材料和新能源领域最富活力的研究前沿之一.体异质结 π -共轭聚合物有机光伏电池有效地实现激子扩散到电荷分离界面,使能量转换效率增加.瞬态和连续波光致吸收光谱广泛用于研究 π -共轭聚合物和富勒烯衍生物混合薄膜的光致激发特性^[1-2].其中长寿命光激发态的复合及其衰减动力学与材料中的无序、不均质性、缺陷和陷阱有关,对有机光伏电池的性能有重要影

响^[3].然而,毫秒时间级的光激发态的复合过程仍然有争议,尤其是 3-己基取代聚噻吩(Regio-Regular Poly (3-Hexylthiophene),RR-P3HT)和富勒烯(6,6-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester,PCBM)混合薄膜,争议主要是光激发态的复合是双分子复合、还是单分子复合,以及样品温度对复合过程的影响.

由于 RR-P3HT 中存在自组装形成的垂直于薄膜衬底的二维片状结构^[4],所以 RR-P3HT/PCBM 混合薄膜中存在两种极化子:二维片状结构中沿 π 堆积方向的链间离域极化子(Delocalized Polaron,DP)和一维骨架中的链内局域极化子(Localized Polaron,LP).这

基金项目:国家自然科学基金(No. 61006014)资助

第一作者:沙春芳(1973-),女,讲师,硕士,主要研究方向为有机光电材料和器件. Email:shachunfang@126.com

收稿日期:2013-08-13;录用日期:2013-10-12

<http://www.photon.ac.cn>

两种极化子的复合动力学比较复杂,是非线性和分散的。

本文搭建了一套光致发光、光致吸收光谱测试系统,通过 Labview 编程实现了对系统的计算机自动控制和数据采集.利用该光谱测试系统,使用连续波光致吸收光谱测量方法对 RR-P3HT/PCBM 混合薄膜进行了光谱测量,研究了不同泵浦光强度下、不同样品温度下混合薄膜中的长寿命光激发态,得出了长寿命光激发态的平均寿命与激发强度及样品温度的关系。

1 实验

1.1 实验材料

用共轭聚合物 RR-P3HT(能隙为 2 eV)为电子给体材料,PCBM 为电子受体材料,制备混合薄膜. RR-P3HT 和 PCBM 购自台湾 Lumtec 公司.到目前为止,RR-P3HT/PCBM 混合薄膜是最有效的有机光伏电池的活性层材料之一. P3HT 和 PCBM 的化学结构如图 1 所示。

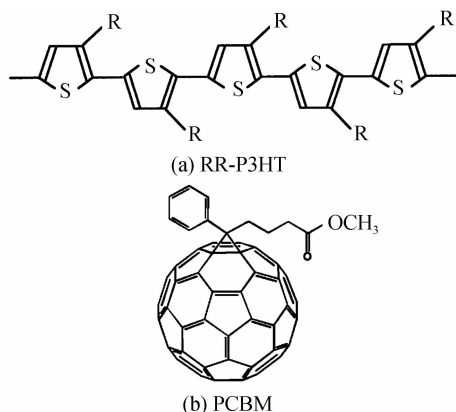


图 1 RR-P3HT 和 PCBM 的化学结构

Fig.1 Chemical structures of RR-P3HT and PCBM

1.2 混合薄膜的制备

将 15 mg 的 RR-P3HT 和 12.5 mg 的 PCBM 混合溶于 1 mL 有机溶剂甲苯中,其中 RR-P3HT:PCBM 的质量比为 1.2 : 1,这一质量混合比在有机光伏电池应用中能量转换效率最优.再将混合溶液放置在磁力搅拌器上加热 40℃ 同时加入磁振子匀速搅拌数十小时至溶液均匀.将配置好的溶液均匀地滴在洁净干燥的玻璃基底上制成薄膜样品.点滴方式制备薄膜,增加了链间相互作用和聚集态形成,用点滴方式可形成较厚的薄膜,实验中薄膜厚度为微米级.在泵浦光 447 nm 处,薄膜的光密度大于 2,薄膜的透过率小于 1%,接近完全吸收.制备的薄膜样品呈暗红色。

测量前把薄膜样品放在低温恒温器中进行后期热退火处理,退火温度控制在 425 K,处理 30 min.退火可以促进点滴后残余溶剂的蒸发使有机层内形成较为有序分子结构,使聚合物完成自组装,促进 RR-

P3HT、PCBM 之间形成相分离的互穿网络结构,使薄膜具有更好的表面形貌,增加光生极化子.用显微镜观察的薄膜退火前后的照片如图 2 所示,图 2(b)中能观察到自组装微晶域。

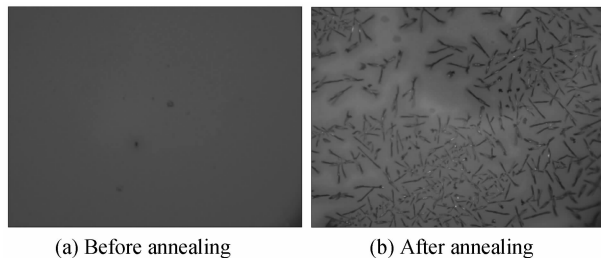


图 2 退火前和退火后 RR-P3HT/PCBM 混合薄膜的显微照片

Fig.2 Micrograph of RR-P3HT/PCBM blended films before annealing and after annealing

1.3 光致吸收光谱的测量

1.3.1 光致吸收光谱测量原理

光致吸收是研究由激发态引起吸收的变化.光致吸收光谱能揭示光激发态的信息.用光致吸收方法研究 π -共轭聚合物的光致激发,已进行了大量的实验和理论研究工作^[5-8].其原理是基于泵浦-探测技术,如图 3 所示,首先用一束泵浦光激发样品,使部分样品被激发到激发态,激发态和基态粒子布居数相对于没有泵浦光时都发生了变化.然后,让一束宽谱探测光通过样品,此时由于各态粒子布居数的变化,使得样品对探测光的吸收相对于无泵浦光时也发生了变化,用相同的实验装置分别测量有泵浦光和无泵浦光时通过样品的透射光,可以得到光致吸收光谱.本质上是通过使用探测光探测样品在有泵浦光照和暗态情况下其吸收光谱的差异。

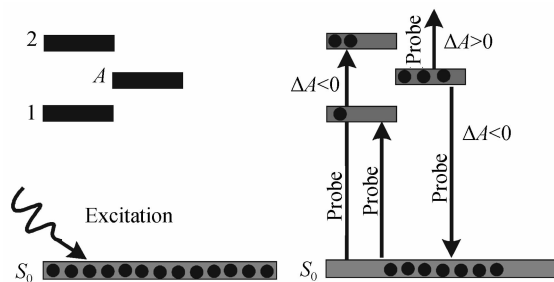


图 3 光致吸收原理

Fig.3 Schematic diagram of photoinduced absorption

泵浦光打到样品前与打到样品后透射光的变化 ΔT 非常小,可以使用锁相技术探测.泵浦光经参考信号调制, ΔT 也经同一参考信号调制,用锁相放大器探测 ΔT ,通过测量 ΔT 和 T 并且扫描不同波长的探测光强度,可得到 $\Delta T/T$ 的光谱,即光致吸收(PhotoInduced Absorption, PIA)光谱。

1.3.2 光致吸收光谱测量系统

图 4 为光致吸收光谱测量光路图.用一个标准的

连续波光致吸收光谱测量装置获得稳态调制光谱. 泵浦光由 447 nm 二极管激光器产生, 探测光由卤钨灯产生. 泵浦光和探测光重叠在低温恒温器中的样品上, 样品的温度在 77~500 K 范围内调整. 透过样品的探测光 T 通过单色仪分解后用硅光电二极管检测. 用锁相放大器(SR830)探测透过样品的探测光的变化 ΔT . 薄膜样品在 425 K 温度下退火 30 min, 在真空环境中进

行光谱测量. 在固定探测光波长的调制频率依赖性实验中, 泵浦光的调制频率从 5 Hz 增加到 30 kHz, 为避免额外探测光的影响(尤其在较低的调制频率下^[9]), 测量 DP 带的调制频率依赖性实验中, 在样品前放置一个带通滤光片(700±5 nm); 测量 LP 带的调制频率依赖性实验中, 在样品前放置一个长通滤光片(>900 nm). 图 5 为光致吸收光谱测量系统.

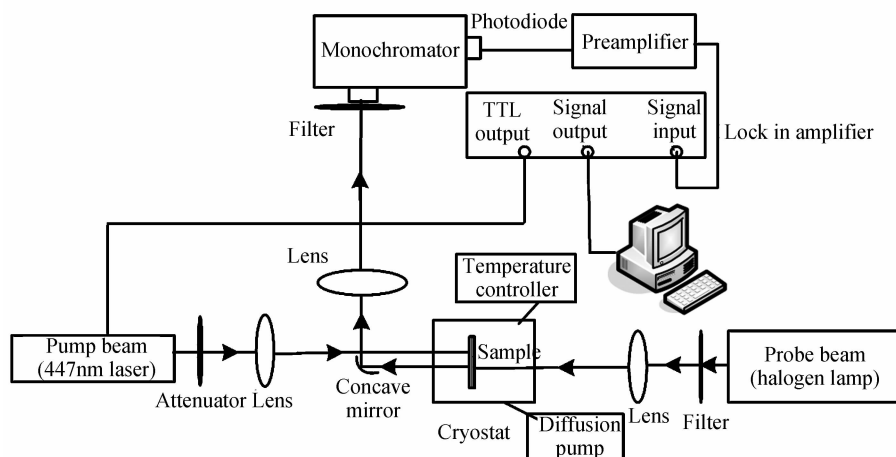


图 4 光致吸收光谱测量光路

Fig. 4 Optical pathway diagram of Photoinduced absorption spectroscopy measurement

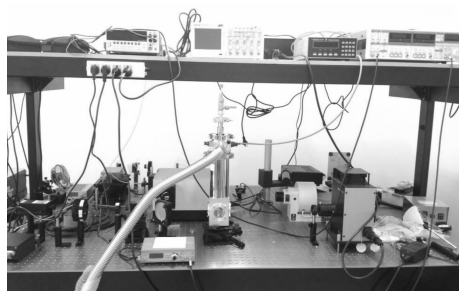


图 5 光致吸收光谱测试系统

Fig. 5 Measurement system of photoinduced absorption spectroscopy

2 结果与讨论

2.1 RR-P3HT/PCBM 混合薄膜的光致吸收光谱

图 6 为低温 77 K、泵浦光强度为 300 mW/cm²、不同泵浦光调制频率下测量的混合薄膜的准稳态 PIA 光谱. 图中无符号线表示同相信号(in-phase), 圆形符号线表示正交信号(out-of-phase). 两个光谱中都包括两个强带: 700 nm 处的 DP 带和 1 000 nm 处的 LP 带. LP 带与被限制在聚合物链内的局域极化子有关, DP 带与层状结构的链间离域极化子有关. 在图 6(b)中, 当泵浦光调制在 20 kHz 时, LP 带的同相信号消失, 只剩下一个较小的正交信号带; 而 DP 带的同相信号和正交信号仍然清晰地存在.

为了证明图 6 中观察到的现象, 在不同的泵浦光强度下测量了 ΔT 与调制频率 f 的依赖关系如图 7. 图

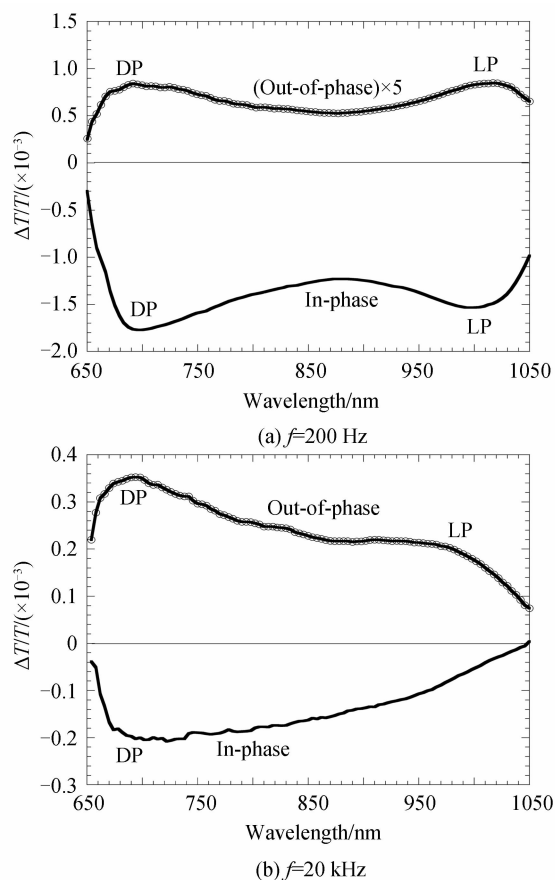


图 6 混合薄膜的光致吸收光谱

Fig. 6 Photoinduced absorption spectroscopy of blended films

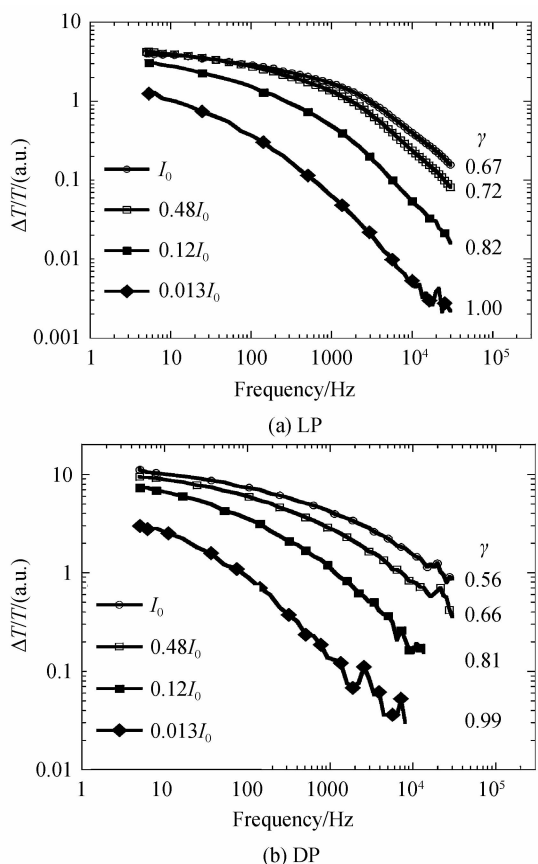


图7 DP和LP在不同泵浦光强度下PIA信号与调制频率的依赖关系

Fig. 7 Modulation frequency dependence of PIA signal of DP and LP at various pump intensity respectively 7中 I_0 为 200 mW/cm^2 , 分散参量 γ 用于描述寿命的分散程度. 对 DP 带和 LP 带在同一泵浦光激发强度下, 随着调制频率增大, ΔT 均在减小. 这是由于如果光激发态的寿命比泵浦光的调制信号的周期长, 那么在一个泵浦光周期内, 光激发态不能完全衰减, 所以 ΔT 信号较小, 因此 PIA 信号在调制频率增大时会减小.

2.2 长寿命光激发态的平均寿命与激发强度的关系

PIA 信号 ($\Delta T/T$) 与激发强度的依赖关系通常用来确定复合机制. 理想情况下, PIA 信号与 I^n 的关系有两种特殊的情况: 对于双分子复合, PIA 信号与 $I^{0.5}$ 成正比; 对于单分子复合, PIA 信号与 I 成正比^[10]. 然而, 在大多数聚合物薄膜中存在无序、不均匀性、杂质和陷阱, 使这种简单关系变得复杂化. 当激发强度较高时, 与饱和的陷阱相关的光激发态 PIA 信号与激发强度表现为亚线性依赖, 但其动力学可能仍然是单分子复合^[11]; 另一方面, 当激发强度相对较低时, 双分子复合的 PIA 信号与激发强度可能表现为线性依赖^[12]. 所以该方法并不能弄清楚 DP 和 LP 的复合机制.

为了澄清 DP 带和 LP 带的复合机制, 本文通过拟合总的 PIA 信号 $R = (\text{in-phase}^2 + \text{out-phase}^2)^{0.5}$ 与色散复合方程

$$-\frac{\Delta T}{T} = \frac{(\Delta T/T)_0}{1 + (\omega\tau)^\gamma} \quad (1)$$

得到平均寿命 τ ^[13]. 其中 $(\Delta T/T)_0$ 表示在零频率时的稳态响应, ω 为泵浦光的调制角频率, τ 为平均寿命, γ 为分散参量用于描述寿命的分散程度, γ 值不大于 1, 如果 γ 值接近于 1 表明寿命的分布较为狭窄^[10], 较小的 γ 值对应于寿命分布更广泛, 这可能是由于载流子的多重的俘获和去俘获的过程^[14-16]所致.

从图 7 可以看出分散参量 γ 是泵浦强度 I 的函数. 随着泵浦强度从 I_0 降低到 $0.013I_0$, DP 带的 γ 值从 0.56 增加到 0.99, LP 带的 γ 值从 0.67 增加到 1. 结果表明, 较高的泵浦强度填充更多的陷阱态, 因此导致较为广泛的寿命分布^[13,16].

根据拟合出来的平均寿命 τ , 作出 τ 与 I 的关系如图 8. DP(LP) 的平均寿命 τ 随着泵浦强度 I 的增加而减小, DP 和 LP 的关系分别为: $\tau \sim I^{-0.5}$ 、 $\tau \sim I^{-0.54}$. 根据平均寿命 τ 与泵浦强度 I 的关系及分散参量 γ 与泵浦强度 I 的关系, 表明毫秒时间级的 DP 和 LP 的复合过程为受限的双分子复合^[10,12].

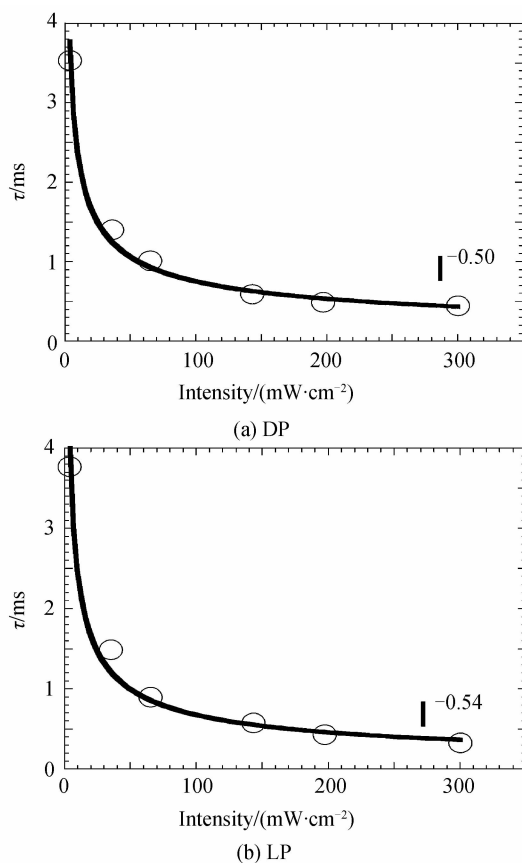


图8 在低温 77 K 下各种泵浦强度下测量的 RR-P3HT/PCBM 薄膜中 DP 和 LP 的寿命

Fig. 8 Lifetimes of DP and LP in RR-P3HT/PCBM film measured at 77 K at various pump intensities

2.3 长寿命光激发态的平均寿命与样品温度的关系

为进一步阐明 RR-P3HT/PCBM 混合薄膜中电荷复合机制, 图 9 测量了不同样品温度下 ($77 \sim 300 \text{ K}$),

$\Delta T/T$ 与调制频率 f 的依赖关系. 实验中泵浦光的强度固定为 150 mW/cm^2 , 接近于一个太阳常量. 随温度的降低, DP 和 LP 的 ΔT 信号均变大. 结果表明 LP 带和 DP 带的复合都是一个热活化的过程.

在不同泵浦光调制频率下, DP 的 $\Delta T/T$ 与温度的关系如图 9(a) 的插图所示. 尽管在较大的温度范围内, LP 带和 DP 带与温度的依赖关系可能不同^[17], 但实验中, $\Delta T/T$ 可以很好地拟合为 $T^{-\beta}$, 不同的调制频率 f 对应不同的指数 β . 对图 9(a) 的插图做一个变换, 得到 LP 和 DP 的指数 β 与调制频率 f 的关系如图 9(b) 的插图所示. 两个 β 都单调减小, 随着调制频率增加, DP 的 β 减小更快, 这证实了 LP 和 DP 是不同的光激发态.

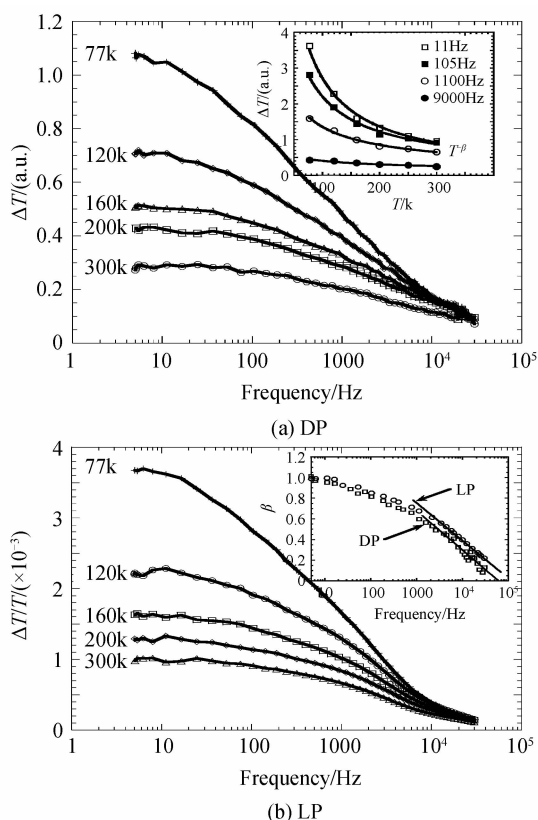


图 9 DP 和 LP 在各种温度下 PIA 信号与调制频率的依赖关系

Fig. 9 Modulation frequency dependence of PIA signals of DP and LP at various temperatures (inset of (a) is PIA signal of DP vs. temperature, inset of (b) is the parameter β vs. the pump modulation frequency for DP and LP)

使用式(1), 对图 9 进行拟合, 得到 LP 带和 DP 带的平均寿命随温度的变化关系如图 10 所示. 利用式(2)^[11]

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \nu \exp(-\Delta/k_B T) \quad (2)$$

可以得到 DP 和 LP 的活化能. 在式(2)中: Δ 为活化能, k_B 为玻尔兹曼常量, τ_0 为参量、取无穷大, ν 为参量、对 DP 和 LP 分别取 95 ms^{-1} 、 26 ms^{-1} . 利用式(2)对图 10 中的符号点数据进行曲线拟合, 由曲线拟合得

到 DP 的 $\Delta = 25 \text{ meV}$, LP 的 $\Delta = 13 \text{ meV}$.

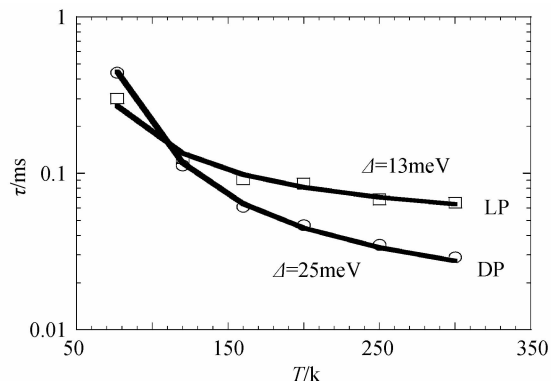


图 10 不同温度下 DP 和 LP 的寿命

Fig. 10 Lifetimes of DP and LP at various temperatures

与 LP 相比, DP 有一个较低的能级^[18], DP 与 PCBM 上的负极化子复合需要更多活化能. 最近, Neugebauer 等^[19]测量 RR-P3HT/PCBM 混合薄膜的基于深能级电流瞬态光谱, 发现受限的载流子转变为电流的活化能大约为 $30 \sim 160 \text{ meV}$. 与 LP 相比, DP 转变为电流需要较小的活化能^[12]. 受限的 DP 需要较小的活化能形成电流, 较大的活化能用于复合, 室温下 DP 输运到电极部分与复合部分的分支比将比 LP 的大, DP 对产生电流有更大的贡献. 已有文献证明 LP 对 OPV 性能贡献更少^[20].

3 结论

本文用连续波光致吸收光谱研究了 RR-P3HT/PCBM 混合薄膜在不同泵浦光强度下、不同温度下的长寿命离域极化子和局域化极化子. 研究表明: DP 和 LP 的复合均显示出分散的双分子复合, 是受缺陷态影响的过程; DP 和 LP 的复合是热活化过程. 在激光强度近似为一个太阳常量时, DP 和 LP 复合的热活化能分别是 25 meV 和 13 meV . 室温下在复合之前, 被俘获的 DP 比 LP 对产生电流有更大的贡献, 因此设计聚合物分子具有较少的一维特性(即较少的 LP)可以提高有机太阳能电池性能. 研究结果加深了对 RR-P3HT 和 PCBM 间光电转换的认识和理解, 为提高有机太阳能电池性能提供理论基础.

参考文献

- [1] KOBAYASHI T, KINOSHITA K, NAGASE T, *et al.* Continuous-wave photoinduced absorption studies in polythiophene and fullerene blended thin films[J]. *Physical Review B*, 2011, **83**(3): 035305-1-035305-7.
- [2] CABANILLAS-GONZALEZ J, GRANCINI G, LANZANI G. Pump-probe spectroscopy in organic semiconductors: monitoring fundamental processes of relevance in optoelectronics[J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(46): 5468-5485.
- [3] MARSH R A, HODGKISS J M, ALBERT-SEIFRISD S, *et al.* Effect of annealing on P3HT: PCBM charge transfer and nanoscale morphology probed by ultrafast spectroscopy[J].

- Nano Letters*, 2010, **10**(3): 923-930.
- [4] ÖSTERBACKA R, AN C P, JIANG Xiao-mei, *et al.* Two-dimensional electronic excitations in self-assembled conjugated polymer nanocrystals[J]. *Science*, 2000, **287** (5454): 839-842.
- [5] ORENSTEIN J, VARDENY Z, BAKER G L, *et al.* Mechanism for photogeneration of charge carriers in polyacetylene[J]. *Physical Review B*, 1984, **30**(2): 786-794.
- [6] VARDENY Z, EHRENFREUND E, BRAFMAN O, *et al.* Photogeneration of confined soliton pairs (bipolarons) in polythiophene[J]. *Physical Review Letters*, 1986, **56** (6): 671-674.
- [7] WOHLGENANNT M, GRAUPNER W, LEISING G, *et al.* Photogeneration and recombination processes of neutral and charged excitations in films of a ladder-type poly (paraphenylene)[J]. *Physical Review B*, 1999, **60**(8): 5321.
- [8] ROE M G, GINDER J M, WIGEN P E, *et al.* Photoexcitation of polarons and molecular excitons in emeraldine base[J]. *Physical Review Letters*, 1988, **60**(26): 2789-2792.
- [9] NELSON J. Diffusion-limited recombination in polymer-fullerene blends and its influence on photocurrent collection [J]. *Physical Review B*, 2003, **67**(15): 155209.
- [10] EPSHTEIN O, EICHEN Y, EHRENFREUND E, *et al.* Linear and nonlinear photoexcitation dynamics in π -conjugated polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(4): 46804.
- [11] LANE P A, WEI X, VARDENY Z V, *et al.* V Spin signature of photoexcitations in sexithiophene[J]. *Synthetic Metals*, 1996, **76**(1): 57-60.
- [12] GUO J, OHKITA H, YOKOYA S, *et al.* Bimodal polarons and hole transport in poly (3-hexylthiophene): fullerene blend films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(28): 9631-9637.
- [13] HEINEMANN M D, VON M K, ZUTZ F, *et al.* Photo-induced charge transfer and relaxation of persistent charge carriers in polymer/nanocrystal composites for applications in hybrid solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(23): 3788-3795.
- [14] CARACH C, RIISNESS I, GORDON M J. Raman and low temperature photoluminescence spectroscopy of polymer disorder in bulk heterojunction solar cell films[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(8): 083302-1-083302-5.
- [15] CLARKE T M, JAMIESON F C, DURRANT J R. Transient absorption studies of bimolecular recombination dynamics in polythiophene/fullerene blend films [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(49): 20934-20941.
- [16] NOGUEIRA A F, MONTANARI I, NELSON J, *et al.* Charge recombination in conjugated polymer/fullerene blended films studied by transient absorption spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(7): 1567-1573.
- [17] WESTERLING M, ÖSTERBACKA R, STUBB H. Recombination of long-lived photoexcitations in regioregular polyalkylthiophenes[J]. *Physical Review B*, 2002, **66**(16): 165220.
- [18] GARTSTEIN Y N, ZAKHIDOV A A. Interchain polaron complexes in conducting polymers: Optical transitions and reactions[J]. *Synthetic Metals*, 1989, **28**(3): D501-D506.
- [19] NEUGEBAUER S, RAUH J, DEIBEL C, *et al.* Investigation of electronic trap states in organic photovoltaic materials by current-based deep level transient spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **100** (26): 263304-1-263304-4.
- [20] FERGUSON A J, KOPIDAKIS N, SHAHEEN S E, *et al.* Dark carriers, trapping, and activation control of carrier recombination in neat P3HT and P3HT: PCBM blends[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115** (46): 23134-23148.