

·研究简报·

## 茈二酰亚胺/聚噻吩复合膜的光电性能研究\*

周峰<sup>1</sup> 封伟<sup>1,2</sup> 焉学佳<sup>1</sup> 王晓工<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

(<sup>2</sup> 天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

**关键词** 茈二酰亚胺, 聚噻吩, 光伏器件, 光电性能

在有机光电材料领域,光稳定性好、光谱吸收范围宽、光电转换效率高的材料是研究工作者不断追求的目标.近年来,导电聚合物研究的不断进展使得开发低成本太阳能电池成为可能<sup>[1]</sup>.共轭导电高分子材料由于在一定程度上同时具有聚合物的柔韧性和可加工性、以及无机半导体特性或金属导电性,因而具有巨大的潜在商业应用价值.但是,导电聚合物由于光生激子分离困难和载流子迁移率低,往往光电转化效率较低<sup>[2]</sup>.为了增大光生激子的分离,一种很有效的方法就是将电子受体材料掺入导电聚合物中,为激子的分离提供界面和载流子传输的通道<sup>[3~5]</sup>.

1986年Tang首先使用 $N,N'$ -二苯并咪唑-3,4,9,10-茈四羧酸二酰亚胺作为n型半导体材料,以铜酞菁作为p型半导体材料制备了双层p-n结光伏电池,其光电转换效率达到1%<sup>[6]</sup>.此后,关于茈二酰亚胺衍生物在分子电子器件和有机光伏器件领域应用的研究引起了广泛关注,并不断取得进展<sup>[7,8]</sup>.

本文将具有较好溶解性的 $N,N'$ -二正十二烷基-3,4,9,10-茈四羧酸二酰亚胺(PDI)作为电子受体材料引入导电聚合物聚(3-己基噻吩)(PHT)中,将PDI的化学稳定性和光稳定性与PHT的导电性和可加工性结合起来.通过紫外-可见光光谱、光致发光谱和电流-电压曲线的表征,证明了加入PDI的复合材料的光伏性能明显提高.

### 1 单体和聚合物的合成

以吡啶作溶剂,将茈四酸酐和正十二烷基胺在110℃溶液中搅拌反应24h.产物经硝基苯重结晶,得到 $N,N'$ -二正十二烷基-3,4,9,10-茈四羧酸

二酰亚胺(PDI)<sup>[9]</sup>.聚(3-己基噻吩)(PHT)的合成参照文献[10,11]的方法.

### 2 样品制备和测量

将ITO导电玻璃用0.25cm宽胶带掩膜后置于浓盐酸中,10min后取出,并用水洗涤干净.再用乙醇和丙酮的混合液(体积比1:2)在超声波中清洗30min,真空烘干,待用.

将一定量的PHT溶于氯仿溶剂中,配成浓度为0.05mmol/mL的溶液,分成3份.将PDI按照与PHT的重量百分比0,5%和10%分别溶解到已经配好的PHT氯仿溶剂中,超声震荡30min,然后将它们分别在匀胶机上旋涂制备薄膜.旋转速度为低速400r/min,时间5s;高速1000r/min,时间30s.在石英基片上旋涂得到的薄膜用于光学吸收和光致发光的测量,在上述ITO导电玻璃基片上旋涂得到的薄膜用于制备光伏器件.制得的薄膜厚度约为0.1~0.2μm.然后在掩膜保护下于真空蒸镀机上蒸镀铝电极.最后用导电石墨胶与导线铜丝连接.

匀胶机为中科院微电子所制造.吸收光谱测定采用Agilent 8453 UV-Vis吸收光谱测量仪;荧光光谱测定采用东芝F-4500荧光分光光度计.电流-电压( $I-V$ )曲线采用Keithley 236源测量单元测量.光电性能测定以500W氙灯作为紫外-可见光源,采用滤波片得到532nm和633nm波长的单色光,光透过率均为70%.

### 3 UV-Vis吸收光谱与荧光猝灭现象

图1为PHT和PDI的UV-Vis吸收光谱曲线和它们的化学分子结构式.可以看到PDI的吸收主要在450~650nm之间.而PHT在可见光区的

\* 2004-06-08 收稿,2004-11-01 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 60307001);\*\* 通讯联系人

吸收集中在 350 ~ 600 nm, 最大吸收位置在 480 nm 附近. 二者的复合将会使材料在整个可见光范围有较强吸收.

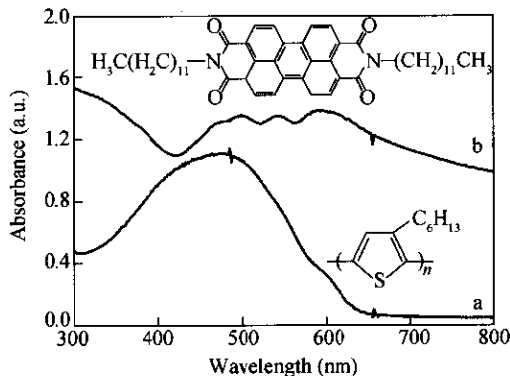


Fig. 1 Absorption spectra and the chemical structure of PHT (a) and PDI (b)

图 2 给出了 PHT/PDI 复合膜的 UV-Vis 吸收光谱与 PL 光致发光谱. 可以看到复合膜在可见光区的吸收强度随着 PDI 含量的增加而增加. 由于 PDI 的含量相对较少, 且 PDI 与 PHT 的吸收峰位非常相近, 因此从图 2(b) 可以看到复合膜的吸收强度略有增加. 图 2(c) 在 550 nm 和 600 nm 左右可以看到明显的 PDI 特征吸收峰, 说明随着 PDI 含量的增加, PDI 对吸收峰强度加大的贡献会更明显.

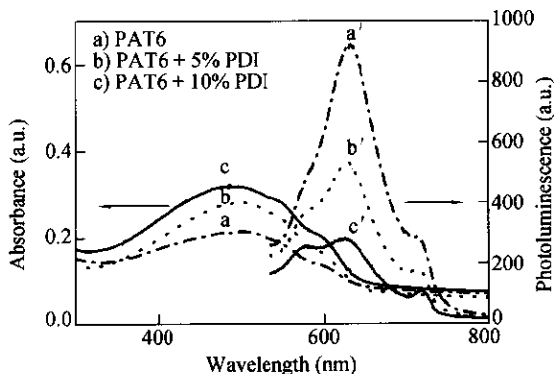


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of PHT (a), PHT + 5% PDI (b) and PHT + 10% PDI (c) and the corresponding photoluminescence spectra

光致发光是指材料通过从  $S_1$  激发态回复到  $S_0$  基态而发出荧光. 如果聚合物复合物中激子分离发生比其荧光辐射过程快的话, 就可以观察到光致发光猝灭现象<sup>[10]</sup>. 从图 2 可以观察到不同掺杂比例复合膜的荧光光谱, 激发波长 480 nm. 曲线 a'、b' 和 c' 分别对应复合体 PDI 含量为 0、5% 和

10% 的光致发光谱线. 随着 PDI 含量的增加, 光致发光效率明显降低, 这是因为光生激子在发出荧光之前已经在 PHT/PDI 界面发生有效分离, 导致光生激子产生荧光的比例减小, 因此发光效率下降. 这说明掺杂 PDI 这种电子受体材料可以有效地增加激子分离, 减少空穴和电子对的复合, 从而提高光电转化效率.

#### 4 PHT/PDI 复合体单层光伏器件性能

图 3 是 PHT 膜在不同波长光照下的  $I-V$  曲线. 当光照波长为 633 nm 时, 开路电压  $U_{oc} = 62$  mV, 短路电流  $I_{sc} = 6.24 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>. 当光照波长为 532 nm 时, 开路电压  $U_{oc} = 248$  mV, 短路电流  $I_{sc} = 2.29 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>. 随光照的波长不同, 开路电压和短路电流发生了数量级的改变, 这是因为在 PHT 膜的紫外-可见光吸收的最大吸收波长在 500 nm 左右, 在 532 nm 的吸收明显大于在 633 nm 处吸收. 同时可以看出, PHT 膜的开路电压和短路电流都很低, 光电转化效率很低. 主要原因是由于光生激子不易发生分离, 且在向两个电极运动的过程中很容易发生复合.

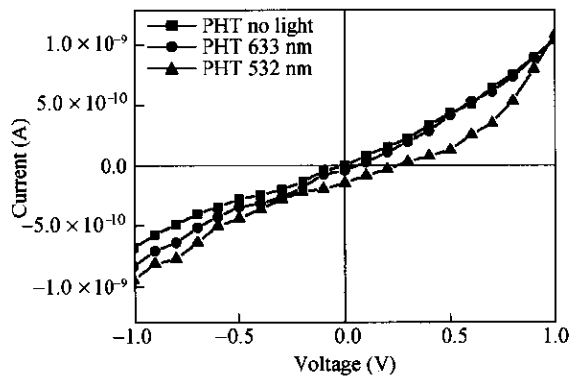


Fig. 3 The current-voltage characteristics of PHT device

图 4 是掺杂 5% PDI 后, PHT/PDI 复合膜在不同波长光照下的  $I-V$  曲线. 当光照波长为 633 nm 时, 开路电压  $U_{oc} = 147$  mV, 短路电流  $I_{sc} = 3.06 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>. 当光照波长为 532 nm 时, 开路电压  $U_{oc} = 315$  mV, 短路电流  $I_{sc} = 1.31 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. 和 PHT 膜一样, 波长 532 nm 比波长 633 nm 的短路电流明显高出很多, 这是因为复合材料器件对 532 nm 波长的光吸收强度更大. 和 PHT 膜的短路电流相比, 掺杂以后的器件的短路电流高出一个数量级, 开路电压增加大约 100 mV. 这说明电子传输材料 PDI 的掺入不但增强了对光的吸收, 而且提供了光生激子分离界面和载流子传输的通道,

PDI 分子的共轭结构以及分子间的重叠,提高了载流子的传输效果,增加了载流子到达器件两端电极的几率,因此提高了光电转化效率.当提高 PDI 含量为 10% 时,开路电压和短路电流都略有增长,用光照波长为 633 nm 时,开路电压  $U_{oc} = 0.191$  V,短路电流  $I_{sc} = 1.33 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. 而用光照波长为 532 nm 时,开路电压  $U_{oc} = 0.35$  V,短路电流  $I_{sc} = 2.96 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. 和前面两种聚合物膜数据不同的是,波长 532 nm 的光照与波长 633 nm 光照产生的短路电流相比变化不是很大,仍是同一个数量级.这是因为随着 PDI 含量的增大,复合器件对 633 nm 波长的光吸收也变得更强烈.开路电压和短路电流的继续增大说明,随着 PDI 含量的增大,器件光电转化效果更好.增大的 PDI 与聚噻吩复合膜之间必然存在微观形态的最优化,由于 PDI 的溶解性不良,复合膜中 PDI 量的增多势必造成微观导电“孤岛”的存在,这对器件电荷传输是不利的.

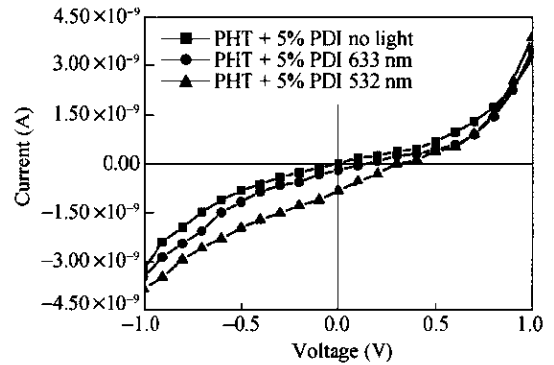


Fig. 4 The current-voltage characteristics of PHT + 5% PDI device

上述实验结果表明,花衍生物 PDI 的掺入提高了复合体对可见光的吸收,为激子分离提供了界面,并为载流子的传输提供了通道,使得器件光伏性能明显增强.但花衍生物 PDI 加入的最佳比例仍需要进一步系统实验来最后确定.优化的该类复合材料器件在有机光伏电池领域将具有潜在应用价值.

## REFERENCES

- 1 Halls J J M, Friend R H. *Synth Met*, 1997, 85 (1-3): 1307 ~ 1308
- 2 Bozano L, Carter S A, Scott J C, Malliaras G G, Brock P J. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 1132 ~ 1134
- 3 Yoshino K, Yin X H, Morita S, Kawai T, Zakhidov A A. *Solid State Commun*, 1993, 85: 85 ~ 87
- 4 Morita S, Zakhidov A A, Yoshino K. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: L873 ~ L874
- 5 Sariciftci N S, Braun D, Zhang C, Srdanov V I, Heeger A J, Wudl F. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 585 ~ 587
- 6 Tang C W. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(2): 183 ~ 185
- 7 Feng W, Fujii A, Lee S, Wu H, Yoshino K. *J Appl Phys*, 2000, 88: 7120 ~ 7123
- 8 Feng W, Fujii A, Lee S, Wu H, Yoshino K. *Synth Met*, 2001, 121: 1595 ~ 1596
- 9 Struijk C W, Sieval A B, Dakhorst J E J, Sudholter E J J. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 11057 ~ 11066
- 10 Pham C V, Mark H B, Zimmer H. *Synth Commun*, 1986, 16: 697 ~ 704
- 11 Sugimoto R, Takeda S, Gu H B, Yoshino K. *Chem Express*, 1986, 1: 870 ~ 872

## PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF PHT/PDI COMPOSITE FILMS

ZHOU Feng<sup>1</sup>, FENG Wei<sup>1,2</sup>, YAN Xuejia<sup>1</sup>, WANG Xiaogong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Polymer Research Institute, Department of Chemical Engineering and School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Photovoltaic properties of blend composites, composed of *N, N'*-didodecyl-3, 4, 9, 10-*perylene*-biscarboximide (PDI) and a soluble conductive polymer poly(3-hexylthiophene) (PHT), are reported. PDI can form the interpenetrating network structure with PHT chains, as evidenced in the UV-Vis spectrum. The investigation of the photoluminescence (PL) spectra revealed that PL of PHT was quenched when it was blended with PDI. The photovoltaic devices using PHT as both the sensitizer and hole conductor, and PDI films as the electron conductor were prepared to estimate the photovoltaic performance of the blend films. An improvement of conversion efficiency in the blending cells compared with that of the pure PHT cells was observed. Spectral properties and current-voltage (*I-V*) characteristics of the PHT/PDI composite films showed that the *perylene* diimide dopant can improve the photovoltaic performance of PHT films significantly through the increase of visible light absorption, exciton dissociation, diffusion and transportation.

**Key words** *Perylene* diimide, Polythiophene, Photovoltaic device, Photoelectric properties