

有机聚合物 P3HT/PCBM 薄膜的同步辐射掠入射 X 射线衍射

杨迎国^{1,2} 郑官豪杰^{1,2} 季庚午^{1,2} 冯尚蕾^{1,2} 李晓龙¹ 高兴宇¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 张江园区 上海 201204)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

摘要 以聚己基噻吩 (poly(3-hexyl-thiophene), P3HT) 为电子给体材料和富勒烯的衍生物 ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester, PCBM) 为电子受体材料的有机光伏器件, 其活性层中 P3HT 的结构有序性是制约器件光电转换性能的重要因素。本文采用同步辐射掠入射 X 射线衍射 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD) 方法, 研究有机聚合物 P3HT/PCBM 薄膜经过不同的温度退火后 P3HT 在薄膜中不同深度处的微结构变化。一维面外 GIXRD 实验结果表明: 退火处理使大量的 PCBM 分子扩散至薄膜表层, 从而增大了薄膜表层 P3HT 分子 edge-on 结构的层间距和改善了晶粒倾斜程度; 退火处理使得薄膜内部 P3HT 分子 edge-on 结构结晶性和有序性得到明显改善。然而, 退火处理并没有明显增加薄膜表层和薄膜/衬底界面处的 P3HT 分子 edge-on 结构的结晶性。二维 GIXRD 实验结果表明: 退火处理可以明显增加薄膜中 P3HT 分子 edge-on 结构结晶性、有序性以及晶粒取向的广泛分布; 退火处理也使薄膜沿面内方向出现了结晶性较好的 face-on 结构。以上结果揭示出退火处理有利于薄膜表面、内部以及薄膜/衬底界面处形成更多且更有序的微相异质节和二维电荷传输通道, 大大增强光生激子的分离效率和载流子沿 P3HT 分子链的迁移速率, 这对理解退火处理提高 P3HT/PCBM 薄膜光伏器件的光电转换性能具有重要意义。

关键词 同步辐射掠入射 X 射线衍射, P3HT/PCBM 薄膜, Edge-on 结构, Face-on 结构

中图分类号 TL54⁺4

近年来, 以聚己基噻吩 (poly(3-hexyl-thiophene), P3HT) 为电子给体材料和富勒烯的衍生物 ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester, PCBM) 为电子受体材料的有机体异质结薄膜太阳能电池逐渐成为人们研究的热点之一。因为它不仅节能环保, 而且易于制备、成本较低^[1-4]。然而, 这类器件的光电转换效率仍旧不高, 在最好的情况下, 其转换效率才达到 5%–6%^[5-7]。通常来说, 有机薄膜太阳能电池 (Organic Solar Cells, OSCs) 的光电转换效率 η 不仅与器件的光学吸收有关, 而且也与主动层的微结构形貌密切相关。这些关系可用式(1)简单说明^[8]:

$$\eta = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC} \quad (1)$$

式中, η_A 为器件的吸收效率, 主要决定光生激子的数目, 依赖于 OSCs 各层薄膜的厚度和器件的光学吸收范围; η_{ED} 为载流子的扩散效率, 主要依赖于 OSCs 中各层薄膜有机材料的电荷传输速率和结构

特点; η_{CT} 为激子对 (电子-空穴对) 的解离效率, 主要取决于活性层材料的能级偏离程度和不同材料间界面偶极作用的强弱, 也密切依赖于电子给体材料 P3HT 和电子受体材料 PCBM 的微相分离情况等; η_{CC} 为载流子的传输和电极界面处的收集效率, 它会受到电极-薄膜-电极 (金属-半导体-金属) 接触势垒的影响, 也会受到电极材料的类型、粗糙度等因素的影响^[9-15]。

由式(1)看出, 绝大多数因素都或多或少地与器件有机层 (尤其与主动层 P3HT/PCBM) 的结构有序性和界面形貌有关, 因此主动层具有良好的界面形貌和微结构是改善 OSCs 性能的重要因素之一。众所周知, 在 OSCs 器件中, 主动层 P3HT/PCBM 有序性越好, 其光电转换性能越高^[16-20]。因而, 为了有效调控主动层 P3HT/PCBM 的微结构和相分离, 研究人员报道了很多实验手段, 比如热退火处理、溶液退火处理、改变共混体系给受体材料的掺

国家自然科学基金项目(11175239、11205235)资助

第一作者: 杨迎国, 男, 2009年毕业于聊城大学, 现为在读硕士研究生, 主要从事有机薄膜光伏器件的制备、表征以及性能测试研究

通讯作者: 高兴宇, E-mail: gaopingyu@sinap.ac.cn

收稿日期: 2013-11-05, 修回日期: 2013-12-11

杂比例及化学修饰主动层材料等^[19-29]。对有机聚合物薄膜进行热退火处理是目前改善薄膜微结构和形貌的有力手段, 目前所报道的 P3HT/PCBM 薄膜的最佳退火温度一般为 140 °C^[6,17-18,20]。Jonathon 等^[17]在 140 °C 下对 P3HT/PCBM 薄膜器件进行了热退火处理 20 min, 这使得器件的光电转换效率从 1.2% 增加到 2.9%。他们采用掠入射 X 射线衍射(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD)和小角中子衍射的方法揭示了这一光电转换效率增加的主要原因: (1) 退火处理大大改善了 P3HT 分子在 P3HT/PCBM 薄膜中的有序性, 使 P3HT 的 edge-on 结构的晶粒尺寸从 9 nm 增加到 16 nm, 形成了更多且更有序的二维超分子结构; (2) 退火处理促进了 PCBM 分子的分散, 使得 P3HT 与 PCBM 形成了良好的互穿网络, 极大地改善了 P3HT 与 PCBM 的微相分离情况, 使得混合体系内建立了更多且更有序的微相异质节, 有效地提高了激子对的分离几率和载流子的传输速率。

然而, 绝大多数研究报告中 GIXRD 的入射角一般固定某一掠入射角(如 0.20° 或 0.30°)^[9,17-18,20], 这种情况下 X 射线穿透了所有聚合物有机层和衬底表面, 这些衍射结果所揭示的是有机薄膜内 P3HT 自组装情况的平均微结构信息, 并不能够真实地反映薄膜不同区域的局域微结构信息。薄膜的表面、内部及界面的微结构特点是很多薄膜器件的工作基础, 会对薄膜的性能产生重要影响, 而目前很少有人明确揭示 P3HT/PCBM 有机薄膜表层、内层以及界面处 P3HT 分子的 edge-on 和 face-on 的微结构特点, 这两种结构对沿 P3HT 分子主链方向和分子链间 π - π 堆砌方向载流子传输情况影响很大^[20]。因而, 采用同步辐射 GIXRD 方法, 通过改变 X 射线与薄膜表面的夹角来改变 X 射线的探测深度, 研究退火处理前后这类聚合物薄膜中不同深度处的 P3HT 分子自组装情况是十分必要的。这是因为薄膜不同深度处的 P3HT 分子自组装情况, 既关系到 P3HT 的结晶性^[29]和分子链的取向^[28]情况, 也关系到 P3HT/PCBM 混合薄膜中不同薄层区域的微相异质节的分布情况, 它是决定光生激子的分离效率和局域载流子传输速率的重要因素^[16-17,21,25]。这些因素的改善将会使聚合物薄膜中形成更多且更有序的微相异质节和二维电荷传输通道, 从而将十分有助于提高诸如有机太阳能电池、有机半导体晶体管等光伏器件的光电转换效率^[20-29]。因此, 我们对共混薄膜 P3HT/PCBM 做了不同温度的退火, 并采用同步辐射 GIXRD 研究了每种退火温度下薄膜中不同深度处 P3HT 分子的微结构特点。

1 实验

1.1 实验材料

制备有机薄膜所使用的材料 P3HT 购自 Sigma, 数均分子量 $M_n=30\ 000$, 规整度(Regioregularity, RR)为 95%; PCBM (纯度 99%) 购自荷兰 Solenne B.V 公司, 实验中并未对上述材料作进一步的纯化处理。实验中所使用的所有化学试剂均购自国药集团, 且未做进一步纯化处理。

1.2 有机薄膜制备

1.2.1 溶液配制

各取 20 mg 的 P3HT 和 PCBM 固体粉末同时溶于 2 mL 的 1,2-氯苯中, 配成总质量分数为 20 mg·mL⁻¹ 的溶液, 并在手套箱中搅拌 24 h 以上, 以便 PCBM 与 P3HT 充分混合, 均匀地分散于 P3HT 聚合物分子网络中。

1.2.2 薄膜制备

将 ITO 导电玻璃先后放在乙醇、石油醚、乙醇中超声清洗 20 min, 随后用去离子水洗去其表面的乙醇, 最后放置在烘烤箱内恒温 150 °C 下烘烤 30 min; 在 ITO 导电玻璃表面旋涂(2 000 r/min, 60 s) P3HT/PCBM 溶液, 制备主动层 P3HT/PCBM 薄膜, 并放置在手套箱中晾干, 用表面轮廓仪测得的薄膜厚度约为 80 nm。

1.2.3 退火处理

将制备好的薄膜置于真空烘箱中, 分别在 30 °C、80 °C、140 °C 下退火处理 20 min, 退火处理完成后放置在手套箱中 10 h 以上。

1.3 测试方法

薄膜的厚度由美国生产的 Alpha-500 表面轮廓仪测试。GIXRD 测试是在上海同步辐射装置衍射站 BL14B1 上完成的。BL14B1 为弯铁束线, 储存环的能量为 3.5 GeV, X 射线的波长 $\lambda=0.124$ nm。一维面外 GIXRD 信号使用 NaI 点探测器收集, 测试步长为 0.02°, 采集时间 0.5 s, 测量范围为 1°-31°, 掠入射角的变化范围是 0.1°-0.30°。二维 GIXRD 也在上海同步辐射衍射站测得, 采用 Mar345 面探测器收集二维衍射图, 掠入射角度为 0.3°, 曝光时间为 60 s。为了消除波长的影响, GIXRD 图谱的坐标采用衍射矢量 $q(q=4\pi\sin\theta/\lambda)$ 。衍射实验都是在室温和空气中测量, GIXRD 的测量实验如图 1(a)^[18], 其中 θ_N 、 I_N 、 I_{OP} 和 I_P 分别代表 X 射线入射角、入射强度、面外方向的衍射强度以及面内方向的衍射强度; 图 1(b)为 P3HT 分子沿垂直于薄膜表面

(edge-on)和平行于薄膜表面(face-on)两个方向的自组装结构示意图^[24],其中 a 的理论值约为 1.61 nm, b 的理论值约为 0.38 nm.实验中 X 射线对样品的穿透深度是通过改变 X 射线的掠入射角来完成的,实验中不同入射角的 X 射线探测到的主要区域如图

1(c)所示.薄膜发生全反射的临界角为 α_c 约为 0.15°,当掠入射角 $\alpha < \alpha_c$ 时,样品法线方向上的衰减长度 $\lambda_L = \lambda / 2\pi(\alpha_c^2 - \alpha^2)^{1/2}$,而当掠入射角 $\alpha > \alpha_c$ 时,样品法线方向上的衰减长度 $\lambda_L = \sin\alpha / 2\mu$,式中 μ 为样品的吸收系数^[30-32].

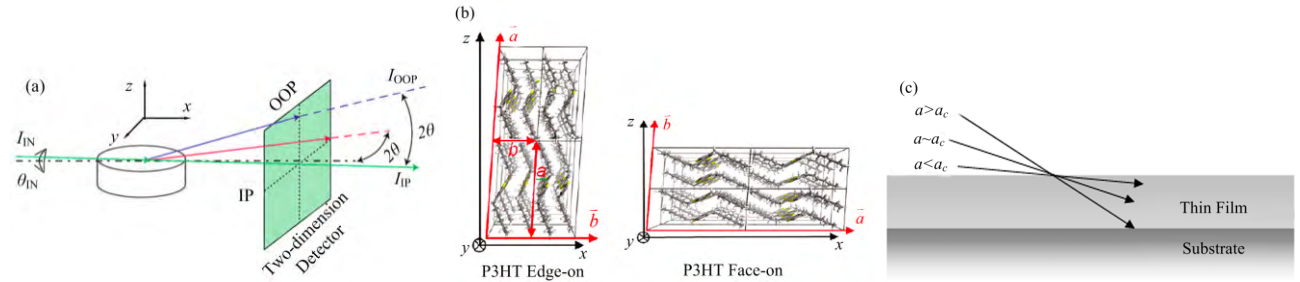


图 1 掠入射 X 射线衍射的测量结构示意图(a)、P3HT 分子自组装可能的两种超分子结构取向 face-on 和 edge-on 的示意图(b)和不同掠入射角下的 X 射线所探测到的 P3HT/PCBM 薄膜样品区域(c)

Fig.1 GIXRD experimental setup (a), two types of self-organized microstructure of P3HT (edge-on and face-on) (b) and penetration of X-ray in the P3HT/PCBM thin films at different incidence angles (c).

2 结果分析与讨论

图 2(a)–(e)分别为采用不同掠入射角度($\theta_{IN}=0.10^\circ$ 、 0.14° 、 0.17° 、 0.20° 和 0.30°)测量 P3HT/PCBM 薄膜经不同温度退火处理后(30°C 、 80°C 和 140°C)的一维 GIXRD 图谱.从不同掠入射角度对应的 X 射线的理论穿透深度 λ_L 以及考虑到薄膜 80 nm 的厚

度得到,图 2(a)和(b)探测到的主要是薄膜的表层微结构信息,图 2(c)和(d)主要探测到薄膜的表层和内层的结构信息,而图 2(e)所得到的结构信息则为整个薄膜表层、内层和界面三个区域的平均.采用一个高斯函数拟合图 2 中的(100)衍射峰得到表征薄膜中 P3HT 分子 edge-on 的(100)晶面的结构参数^[29].

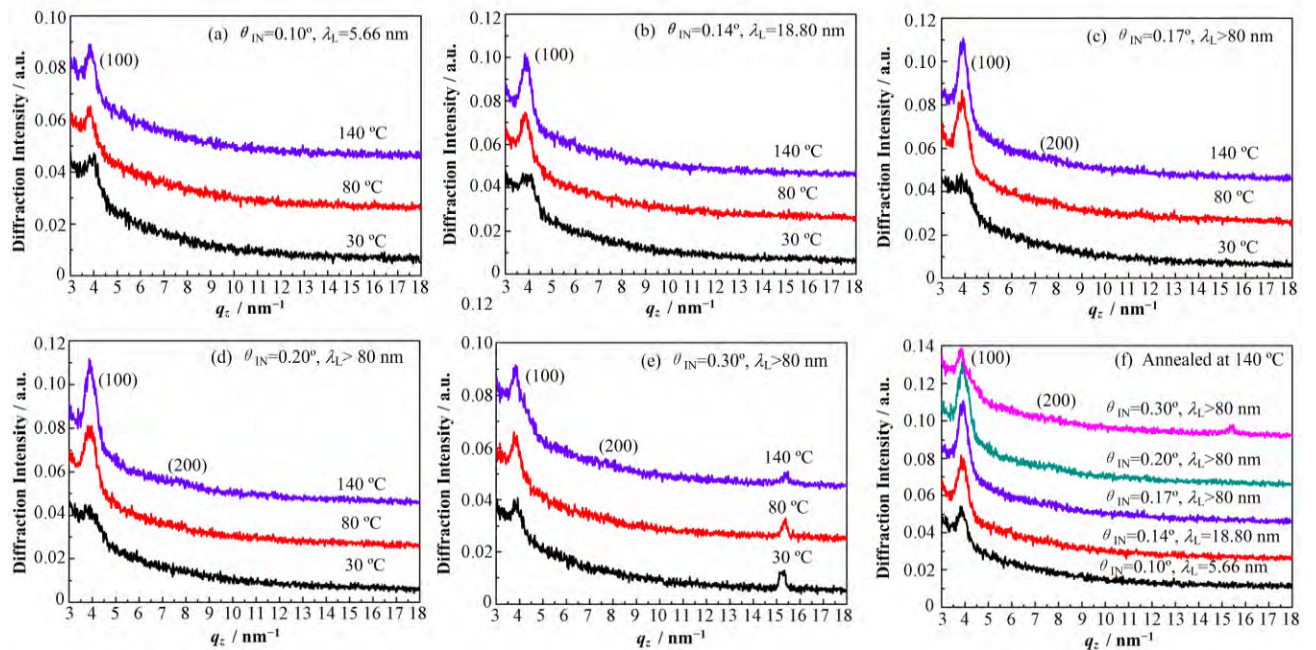


图 2 P3HT/PCBM 薄膜不同入射角度在三个不同退火温度下 GIXRD 结果((a)–(e))和 P3HT/PCBM 薄膜在 140°C 退火温度处理后不同入射角度 GIXRD 结果(f)

Fig.2 GIXRD results measured at five different incidence angles with thin films annealed at three temperatures ((a)–(e)) and those measured with the thin film annealed at 140°C (f).

图 3(a)–(c)分别报告了薄膜中 P3HT 分子 edge-on 结构的(100)晶面相对峰面积(Relative area)、晶面间距 a 以及晶粒尺寸 L 随退火温度和探测深度

的变化情况.其中,图 3(a)中 Relative area 为在 $T^\circ\text{C}$ 温度退火薄膜 P3HT(100)衍射峰强度 $\text{area}(T)$ 与同一入射角度 30°C 退火处理薄膜 P3HT(100)衍射峰强

度 $\text{area}(30)$ 的比值, 这样不仅更好地反映同一 X 射线入射角度下经历不同退火温度的薄膜中 P3HT(100)衍射峰强度的相对变化, 而且也很好避免了因为入射角度不同而导致的 X 射线有效测量体积不同而带来的影响; 图 3(b)中晶面间距 a 由布拉格方程 $2a\sin\theta=\lambda$ 算出^[20]; 图 3(c)报道的晶粒尺寸

L 由谢乐公式 $L=0.89\lambda/(\Delta\cos\theta)$ 算出^[17]。下面根据 P3HT/PCBM 薄膜的 GIXRD 实验结果, 分别讨论薄膜在不同温度退火后不同区域的微结构变化情况, 并对最佳退火温度(140 °C)处理的薄膜各层区域的微结构特点加以阐述。

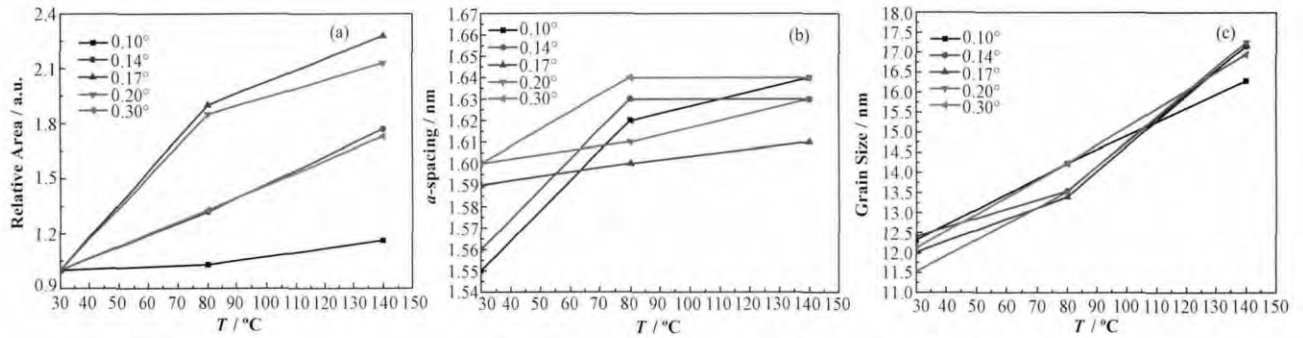


图 3 有机薄膜 P3HT/PCBM 中 P3HT 分子的 edge-on 结构的相关衍射参数随退火温度和探测深度的变化 (a)、(b)和(c)分别为 P3HT 分子的 edge-on 结构的(100)衍射峰相对峰面积、晶面间距及晶粒尺寸随退火温度和探测深度的变化
Fig.3 Structural parameters of P3HT in P3HT/PCBM thin films deduced from the GIXRD. (a), (b) and (c) are relative area, a -space and grain size of the edge-on structures of P3HT at different annealing temperatures and probing depths, respectively.

从图 2(a)–(e)看出, 三种退火温度处理后 P3HT/PCBM 薄膜在 $q_z=3.8 \text{ nm}^{-1}$ 附近均出现了较强的衍射峰, 对应于 P3HT 分子 edge-on 结构的(100)晶面, 如图 1(b)左图所示。图 2(e)和(f)中 $q_z=15.4 \text{ nm}^{-1}$ 附近的衍射峰来自于衬底材料。实验中并未探测到如文献[20]中所提到的 PCBM 的明显衍射峰, 这表明在本实验中的 P3HT/PCBM 薄膜中 PCBM 并未结晶, 其主要原因可能是 P3HT 分子的侧链和纳米晶粒干扰了 PCBM 的结晶^[20]。图 2(a)–(e)中的(100)相对衍射峰面积、晶面间距以及晶粒尺寸随退火温度和探测深度的变化情况, 可通过图 3 加以仔细讨论。

图 3 中各组数据的相对误差在 5% 以内。由图 3(a)清楚看出, 薄膜经退火后 P3HT 分子 edge-on 结构的结晶相对相含量在薄膜不同深度处都随温度增加, 且在同一 X 射线探测深度下退火温度为 140 °C 时相对相含量变化最大, 这很大程度上反映了薄膜结构整体的改善, 导致更多 P3HT 分子具有 edge-on 结构。同时, 由图 3(a)也看出不同深度的改善程度有着显著差别: 与其他掠入射角度相比, 掠入射角为 0.1° 的 Relative area 改变比较小, 这反映了退火处理使薄膜结晶性在表面改善比较有限; 而随入射角增加到 0.17°, Relative area 随退火温度增加程度大幅提升, 反映了薄膜内部的 P3HT 分子 edge-on 结构随退火温度的增加而大幅增加; 进一步增加入射角到 0.2°, Relative area 随退火温度增加未再次提高, 甚至有减缓趋势, 而入射角进一步增加到 0.3°,

Relative area 随退火温度的增加与入射角为 0.14° 时的变化趋势相当。考虑到掠入射角度增大探测深度进一步增大, 薄膜和衬底的界面处贡献逐渐增大, 然而 Relative area 随退火温度变化并没有保持与薄膜内部同样的增加幅度, 这表明位于薄膜和衬底界面处的 P3HT 分子 edge-on 结构随退火温度并未像薄膜中间一样大幅增加。这些结果与文献[17]、[20]、[23]、[24]、[27]等探测到 P3HT 和 PCBM 的垂直相分布情况相吻合, 即退火处理增强了 P3HT 分子的蠕动本领、PCBM 分子的扩散能力和团聚能力, 使得有更多的 PCBM 分子扩散到薄膜表层或团聚为尺寸较大的 PCBM 颗粒^[25], 这将会导致薄膜内部 PCBM 含量少的区域增加^[29], 从而有利于薄膜内部的 P3HT 分子自组装成为更多或更有序的 edge-on 结构。

由图 3(b)可以看出, 常温(30 °C)时薄膜表层 edge-on 结构的晶面间距略小于薄膜内部情况, 这表明薄膜表层 P3HT 晶粒中的 PCBM 含量略低于内层情况^[33], 这也间接地反映了文献[23]中所描述的退火处理前 P3HT 和 PCBM 的含量随深度的变化。同时, 薄膜经 140 °C 退火处理明显增加了其表层(掠入射角为 0.10° 和 0.14°) edge-on 结构的晶面间距, P3HT 分子主链间距从 1.55 nm 增加到 1.64 nm, 最终与内层和界面处层间距相当, 而内层和界面层的晶面间距变化幅度较小。产生这一现象的原因可能来自: 纯的 P3HT 分子 edge-on 结构的晶面间距为

1.55 nm^[24]，而当有 PCBM 分子扩散至 P3HT 分子层之间时，PCBM 与 P3HT 分子层间的相互作用变强^[26]，引起其 edge-on 结构的晶面间距增大为 1.64 nm。这表明退火处理使更多的 PCBM 分子扩散至薄膜表层 P3HT 的晶粒中形成良好的互穿网络结构^[19,24,26]，从而有利于形成更多的微相异质节，也有利于增加 P3HT 分子 edge-on 结构的层间距和改善晶粒的倾斜程度^[24,33]，这一结果与文献[24]采用 GIXRD 和掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS)探测到的 P3HT 的晶粒分布与取向和 PCBM 的分布情况相吻合。

从图 3(c)可以看出，退火处理使整个薄膜的晶粒尺寸几乎呈现相同的生长规律，但薄膜内层晶粒尺寸增加较明显，140 °C 退火处理使 P3HT 的晶粒尺寸由 11.2 nm 增加到 17.26 nm。这表明退火处理使 P3HT 分子 edge-on 结构的晶粒变大，并且薄膜内层 P3HT 的晶粒尺寸增大更加明显，这说明 P3HT 在薄膜内部形成更有序的 edge-on 结构^[17,25]。

综上所述，薄膜内部特别是经 140 °C 退火处理后 P3HT 分子 edge-on 结构显著改善，因而图 2(c)–(e) 中 $q_z=7.6 \text{ nm}^{-1}$ 附近甚至出现了 P3HT 分子 edge-on

结构更高级次的(200)衍射峰^[18]。这些不同深度处得到的不同结构信息也说明采用不同掠入射角度进行一维 GIXRD 表征的必要性，大多数文献^[9,17–18,20]采用的 X 射线掠入射 0.30°或 0.20°，这一角度下 GIXRD 测量只是给出了整个薄膜的平均微结构信息，并不能详细地揭示出薄膜微结构参数随薄膜深度的变化情况。如图 2(f)所示，随着 X 射线与薄膜表面的夹角的变化，140 °C 退火处理薄膜的衍射谱表现出明显不同的结果。因此，采用同步辐射 GIXRD 方法，通过改变 X 射线与薄膜表面的夹角来改变 X 射线的探测深度，研究退火处理前后这类聚合物薄膜中不同深度处的 P3HT 分子自组装情况是十分必要的。

为了更全面地表征 P3HT/PCBM 薄膜中 P3HT 微结构的取向情况，用二维 GIXRD 对薄膜的平均微结构信息进行了表征，实验结果如图 4 所示。图 4(a)和(b)分别为 30 °C 和 140 °C 退火处理的薄膜样品的二维 GIXRD 图谱，其中(100)、(200)以及(300)分别对应 P3HT 分子的 edge-on 结构的一级、二级以及三级衍射峰，其余的衍射环均来自于衬底。

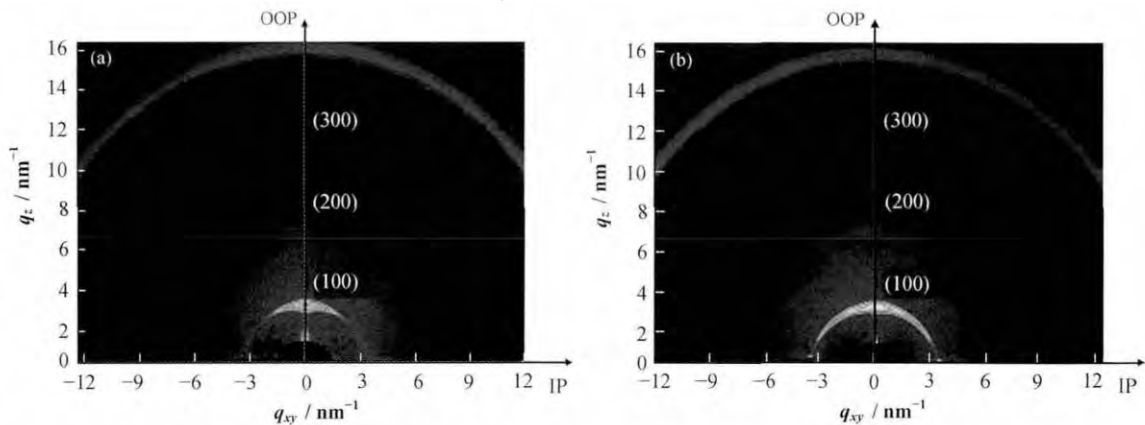


图 4 P3HT/PCBM 薄膜在不同退火温度下同一深度范围内的 P3HT 的二维 GIXRD 微结构信息对比 (a) 30 °C, (b) 140 °C

Fig.4 Edge-on and face-on microstructures of P3HT in these thin films annealed at two different temperatures, respectively. (a) 30 °C, (b) 140 °C

结果表明两种薄膜沿着面外方向(OOP)在 $q_z=3.8 \text{ nm}^{-1}$ 处均出现了明显的衍射峰，经 140 °C 退火处理的薄膜在 $q_z=7.6 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_z=11.4 \text{ nm}^{-1}$ 附近处出现了相对比较明显的(200)和(300)衍射峰。这表明 P3HT 分子沿垂直于衬底方向的自组装微结构有序性增加和结晶性变好或其晶粒数目增加^[18]，从而提高载流子沿 P3HT 分子主链方向传输速率。由于(200)和(300)衍射峰的强度较弱，因此图 2 中的图谱并不能够清晰地表现出这一结果。另外，在面内方向(IP)两薄膜也均出现了相对比较明显的(100)衍

射峰，并且退火处理薄膜样品的衍射峰强度明显变大，这表明 140 °C 退火处理后薄膜中出现了含量相对多且更有序的 face-on 结构^[9,18,24,34]，如图 1(b)右图所示，从而可以提高载流子沿 P3HT 分子链间 π - π 堆砌方向的传输速率。经过对图 4(a)和(b)所示的(100)衍射环沿方位角方向和径向积分分析表明^[18]，退火处理后(100)衍射环强度变大、径向宽度变小、方位角方向宽度变大，这意味着 P3HT 的 edge-on 结构的晶粒变多、晶粒尺寸变大、晶粒取向分布随机性增加^[16,21,25]，即文献[16]和[25]中所描述的

P3HT 晶粒在薄膜内部出现了尺寸变大、文献[16]中所描述的 P3HT 晶粒取向的广泛分布（即薄膜中不仅具有 edge-on 结构和 face-on 结构的 P3HT 晶粒变多，而且还出现了大量沿其他方向倾斜生长的 P3HT 晶粒）。薄膜中这些结构（edge-on、face-on 和倾斜晶粒）的出现既可以促进载流子沿 P3HT 分子主链有效地传输，也可以促使载流子沿 P3HT 分子链间 π - π 堆砌方向有效地传输，这将会使得 P3HT/PCBM 薄膜内部形成很好的二维电荷传输通道^[34]。因此，晶粒取向的多样性将有利于薄膜内部建立二维电荷传输通道和提高其空穴传输速率^[16]；同时，P3HT 的 edge-on 结构的晶粒变多、晶粒尺寸变大、晶粒取向分布随机性增加以及较强的 face-on 结构的出现，也间接反映了薄膜中 P3HT 与 PCBM 分子形成了更多且更有序的微相异质节界面和二维电荷传输通道，从而可以大大提高薄膜的导电性和光生激子的分离效率^[17-26]。

3 结语

使用同步辐射 GIXRD 方法研究了有机聚合物 P3HT/PCBM 薄膜经历不同温度的退火处理后，P3HT 在 P3HT/PCBM 薄膜中不同深度处的微结构特点。同步辐射 GIXRD 探测到了一些相对深入的实验结果：(1) 退火处理主要使薄膜中 PCBM 分子扩散能力变大，从而增大了薄膜表层 P3HT 分子 edge-on 结构的层间距和改善了其晶粒倾斜程度。相对于表面和界面处，退火处理使薄膜内部 edge-on 结构的结晶性和有序性增加更加明显；(2) 退火处理使 P3HT/PCBM 薄膜也出现了结晶性较好且相对有序的 face-on 结构，同时退火处理也增加了薄膜中 edge-on 结构晶粒取向分布的广泛性。这些结果表明，退火处理可以改善薄膜表层的 PCBM 分子在 P3HT 晶粒中的分布，可以大大增加薄膜内部的 P3HT 的结晶性和有序性，从而有利于薄膜表面、界面以及特别是内部形成更多且更有序的微相异质节界面和二维电荷传输通道，增强光生激子的分离效率和载流子沿 P3HT 分子链间和面间的迁移速率，这对理解退火处理提高 P3HT/PCBM 薄膜光伏器件的光电转换性能具有重要意义。

致谢 本工作同步辐射掠入射 X 射线衍射在上海同步辐射装置 BL14B1 衍射光束线站完成，感谢线站工作人员在实验中给予的帮助。

参考文献

- 1 Kim J Y, Lee K, Coates N E, *et al.* Efficient Tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing[J]. *Science*, 2007, **317**: 222-225
- 2 Hoppe H, Sariciftci N H. Organic solar cells: an overview[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, **19**(7): 1924-1945
- 3 Lenes M, Wetzelaer A H, Kooistra F B, *et al.* Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2008, **20**: 2116-2119
- 4 Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nature Materials*, 2010, **9**: 205-213
- 5 Li G, Shrotriya V, Yao Y, *et al.* Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blends - route towards high efficiency polymer solar cells[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, **17**: 3126-3140
- 6 Kim Y K, Choulis S A, Nelson J, *et al.* Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**: 063502
- 7 Yu G, Gao J, Hummelen J C, *et al.* Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. *Science*, 1995, **270**: 1789-1791
- 8 Zhang C F, Tong S W, Jiang C Y, *et al.* Efficient multilayer organic solar cells using the optical interference peak[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **93**: 043307
- 9 Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(7): 3693-3723
- 10 Schilinsky P, Waldauf C, Bradec C J. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**: 3885-3887
- 11 Friend R H, Gymer R W, Holmes A, *et al.* Electroluminescence in conjugated polymers[J]. *Nature*, 1999, **397**: 121-128
- 12 Gilles D, Karen F, Markus C S, *et al.* Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**: 054516
- 13 Wang X J, Person E, Delgado J L, *et al.* Infrared

- photocurrent spectral response from plastic solar cell with low-band-gap polyfluorene and fullerene derivative[J]. Applied Physics Letters, 2004, **85**: 5081–5083
- 14 Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. Plastic solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2001, **11**(1): 15–26
- 15 Waldauf C, Morana M, Denk P, *et al.* Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact[J]. Applied Physics Letters, 2006, **89**: 233517
- 16 Benjamin S H, Monamie S, Klein M F, *et al.* Moving through the phase diagram: morphology formation in solution cast polymer-fullerene blend films for organic solar cells[J]. Nano Letters, 2011, **5**(11): 8579–8590
- 17 Jonathon W K, Aaron P R, Michael E M. Nanoparticle agglomeration in polymer-based solar cells[J]. Physical Review Letters, 2010, **105**: 168701
- 18 Kim Y K, Cook S, Stelois A C, *et al.* A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells[J]. Nature Materials, 2006, **5**: 197–203
- 19 Li G, Yang Y, Huang J, *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. Nature Materials, 2005, **4**: 864–868
- 20 Tobas E, Uladzimir Z, Gobsch G, *et al.* Correlation between structure and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2005, **15**: 1193–1196
- 21 Chan S H, Lai C S, Chen H L, *et al.* Highly efficient P3HT: C60 solar cell free of annealing process[J]. Macromolecules, 2011, **44**: 8886–8891
- 22 Ma W L, Yang C Y, Gong X, *et al.* Thermally stable, efficiency polymer solar cells with nanoscale control of interpenetrating network morphology[J]. Advanced Functional Materials, 2005, **15**: 1617–1622
- 23 Mariano C Q, Toby F, Agostinelli T, *et al.* Morphology evolution *via* self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer: fullerene solar cell blends[J]. Nature Materials, 2008, **7**: 158–164
- 24 Lilliu S, Agostinelli T, Pires E, *et al.* Dynamics of crystallization and disorder during annealing of P3HT/PCBM bulk heterojunctions[J]. Macromolecules, 2011, **44**: 2725–2734
- 25 Liao H C, Tsao C S, Lin T H, *et al.* Nanoparticle-tuned self-organization of a bulk heterojunction hybrid solar cell with enhanced performance[J]. Nano Letters, 2012, **6**: 1657–1666
- 26 Mayer A C, Michael F T, Shawn R S, *et al.* Bimolecular crystals of fullerenes in conjugated polymers and the implications of molecular mixing for solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2009, **19**: 1173–1179
- 27 Xu Z, Chen L M, Yang Y, *et al.* Vertical phase separation in poly(3-hexylthiophene): fullerene derivative blends and its advantage for inverted structure solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2009, **19**: 1227–1234
- 28 Samant M G, Brown H R, Russell T P, *et al.* NEXAFS studies on the surface orientation of buffed polyimides[J]. Macromolecules, 1996, **29**: 8334–8342
- 29 Uladzimir Z, Tobias E, Gerhard G, *et al.* Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells[J]. Chemical Physics Letters, 2012, **418**: 347–350
- 30 孙柏, 康朝阳, 李锐鹏, 等. ZnO/ α -Al₂O₃ 界面结构的掠入射 X 射线衍射研究[J]. 核技术, 2009, **32**(7): 492–496
- SUN Bai, KANG Chaoyang, LI Ruipeng, *et al.* Study on ZnO/ α -Al₂O₃ interface structure by X-ray grazing incident diffraction[J]. Nuclear Techniques, 2009, **32**(7): 492–496
- 31 田雪雁, 赵谡玲, 徐征, 等. 高分子有机场效应晶体管中半导体薄膜结晶行为及微观机构变化的研究[J]. 物理学报, 2011, **60**(2): 027201
- TIAN Xueyan, ZHAO Shuling, XU Zheng, *et al.* Crystallization and microstructure change of semiconductor active thin layer in polymer organic field-effect transistors[J]. Acta Physica Sinica, 2011, **60**(2): 027201
- 32 Mario Birkholz. Thin film analysis by X-ray scattering[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006: 59–60
- 33 Mayer A C, Michael F T, Shawn R S, *et al.* Bimolecular crystals of fullerenes in conjugated polymers and the implications of molecular mixing for solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2009, **19**: 1173–1179
- 34 Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, *et al.* Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers[J]. Nature, 1999, **401**: 685–688

P3HT/PCBM polymer thin films studied by synchrotron-based grazing incidence X-ray diffraction

YANG Yingguo^{1,2} ZHENGGUAN Haojie^{1,2} JI Gengwu^{1,2}
FENG Shanglei^{1,2} LI Xiaolong¹ GAO Xingyu¹

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Zhangjiang Campus, Shanghai 201204, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Background: The microstructures of P3HT (poly(3-hexyl-thiophene)) in P3HT/PCBM ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester) thin films play a key role in governing the performance of organic solar cells (OSCs) based on these films. **Purpose:** We aim to study the self-organization of P3HT in the P3HT/PCBM thin films annealed at different temperatures. **Methods:** Using different incidence angles, information about the microstructures of P3HT at different depths in these films was obtained by synchrotron based grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). **Results:** It is shown that the crystalline structure of P3HT has been substantially improved by thermal annealing. One dimensional GIXRD clearly indicates that P3HT edge-on structures in the inner layers have been improved with their number increased in comparison with those at the surface and the interface layers. In addition, thermal annealing also helps the formation of P3HT face-on structures in the films, as evidenced by 2 dimensional GIXRD. **Conclusion:** The improved structures in these films lead to more charge transport channels formed to improve the carrier mobility, which in turn helps the improvement of OSCs. Thus, the present GIXRD results will improve the understanding of annealing effects at different depths of the P3HT/PCBM thin films for enhanced OSCs devices.

Key words Grazing incidence X-ray diffraction, P3HT/PCBM thin film, Edge-on structure, Face-on structure
CLC TL54⁺4