

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

(高效率小分子太陽能電池之分子結構設計與研究)

**(The Design and Synthesis of Solution-Processed Small Molecules for High
Efficiency Organic Solar Cells)**

計畫編號：1042001INER014

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：韋光華

聯絡電話：03-5731871

E-mail address：khwei@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：查厚錦

報告日期：104 年 11 月 26 日

目 錄

目 錄.....	i
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、 計畫緣起與目的	4
貳、 研究方法與過程	5
一、 合成不同長度側鍊之小分子.....	5
二、 材料性質分析與光電效應量測.....	6
參、 主要發現與結論	7
一、 不同側鍊之小分子能階特性及結晶性	7
(一)、 溶解度及溫度性質	7
(二)、 吸光性質與分子能階.....	10
(三)、 小分子堆疊型態分析.....	12
(四)、小分子光伏特性.....	16
二、 與PCBM混摻後之小分子結晶性.....	18
(一)、 穿透式電子顯微鏡分析.....	18
(二)、 小分子堆疊型態分析.....	19
肆、參考文獻.....	22

中文摘要

在本研究中，我們合成一系列可以溶液製程的小分子，分別使用 2,2'-bithiophene(BTh), terthiophene (TTh),和 thiobarbituric acid (TB) 單元作為核心， π 架橋，及末端單元，但依據核心碳鍊長度的不同，分為 TBTThBTh-H，TBTThBTh-C4，TBTThBTh-C8，TBTThBTh-C12，並研究此系列小分子的堆疊和塊狀異質接面的關聯性質以及光伏特性，且發現在薄膜中的堆疊與碳鍊長度具相關性。我們使用掠角 X-光分析作為層狀堆疊觀察的驗證，而在延長碳鍊後的效率結果依碳鍊遞增呈鋸齒狀排列，使 TBTThBTh-H 和 TBTThBTh-C8 有較高的效率表現。使用掠角 X-光分析觀察塊狀異質接面的堆疊，發現小分子上的碳鍊長度對結晶性有顯著影響，若有較均值的碳鍊或較短的碳鍊，會有較佳的分子間作用力，致使結晶性較佳。

關鍵字:碳鍊長度、小分子太陽能電池、結晶性小分子、掠角 X-光分析

Abstract

In this study we synthesized a series of solution-processable small molecules comprising 2,20-bithiophene(BTh), terthiophene (TTh), and thiobarbituric acid (TB) units as the central core, p-conjugated spacer, and acceptor end-capping moieties, respectively, but with alkyl side-chains of different lengths presented from their central BTh units (TBTThBTh-H, TBTThBTh-C4, TBTThBTh-C8, TBTThBTh-C12). We then investigated the structure–property relationships of these compounds in terms of their packing behaviors and bulk heterojunction (BHJ) photovoltaic properties. And we found that the packing of these molecules in neat films is critically dependent of their side-chain lengths, as evidenced by the variations in their lamellar structures determined with grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS). The power conversion efficiencies (PCEs) of the photovoltaic BHJ devices comprising these small molecules and PC61BM exhibited zigzag-shaped variations with respect to the alkyl side-chain lengths, with the PCE of devices incorporating TBTThBTh-H and TBTThBTh-C8 being higher than those of devices incorporating TBTThBTh-C4 and TBTThBTh-C12. Using GIWAXS to probe the molecular packing in the BHJ active layers, we found that the alkyl chain lengths of the small molecules had a large impact on the formation of crystallites in the BHJ films; the molecules with more uniform and shorter alkyl side-chain lengths provide stronger intermolecular interactions, being more favorable for the crystallization of these molecules.

Keywords: alkyl chain length, crystalline conjugated small molecules, small molecule solar cells, GIWAXS

作者及所屬單位

類別	姓名	所屬單位	現任職務
主持人	韋光華	國立交通大學材料系	教授
研究人員	林瑜哲	國立交通大學材料系	博士生
研究人員	林熙貴	國立交通大學材料系	博士生

壹、計畫緣起與目的

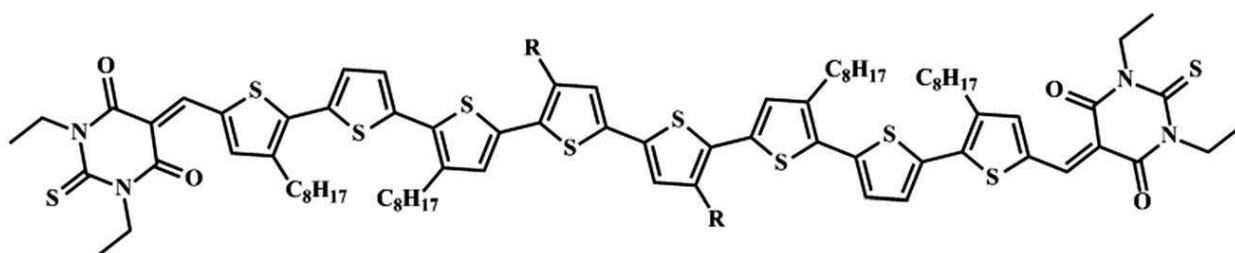
溶液製程的有機太陽能科技在近年來已成為未來替代能源中的主要發展方向，因其具有低成本及可大量印刷的特性，並有發展於可撓性基板¹⁻³的潛力。而其中，由 P 型的共軛高分子或小分子以及 N 型的傅勒烯衍生物所構成的塊狀異質介面的結構在此系統中已成為不可或缺的主動層技術，因為此技術在元件製程中使主動層有較佳的異質接觸面積並能產生較高的能量轉換效率，而在此層中也可透過調整分子結構⁴⁻⁹，表面形貌，結晶性以達較高效率。

在 P 型的材料中，小分子具有較易確定之結構，容易純化，以及較易均質之特性，在近年來也有能達到 9% 之效率表現¹⁰，與高分子的 11% 效率表現已有相當之潛力¹¹，在這類的高效率小分子的結構特性中，通常具有較高之結晶特性以及在主動層中之較高相分離，但是在大多數的小分子結構中，多會因為特殊官能基的受限而無法形成較高的結晶性以及控制與 PCBM 的互溶性，且未有充足之側鍊工程研究，故在本計畫中，我們以 TBTThBTh 之一系列小分子進行側鍊工程與系統性的分析，並比較不同側鍊小分子之分子堆疊，溶解度，及光電特性，以期提升小分子效率及突破目前瓶頸。

貳、研究方法與過程

一、合成不同長度側鍊之小分子

於此計畫中，我們使用四種含不同側鍊之推電子基團作為核心，以 terthiophene(TTh)單元作為 π 共軛架橋，並使用 thiobarbituric acid(TB)之拉電子基團作為末端單元，依四種不同支側鍊特性改變溶解度，並進而影響整體小分子之特性¹²。



TBTThBTh-H : R = H

TBTThBTh-C8 : R = C₈H₁₇

TBTThBTh-C4 : R = C₄H₉

TBTThBTh-C12 : R = C₁₂H₂₅

圖一：小分子 TBTThBTh 之分子結構

二、 材料性質分析與光電效應量測

本實驗以示差掃描量熱儀量測小分子之溫度性質，紫外光-可見光光譜儀測量小分子在可見光區的吸收，再利用循環伏安法測量小分子的軌域能階，同時，我們也利用同步輻射光源對小分子薄膜進行結晶性的分析。在光電效應部分，我們以小分子為 P 型材料，碳球衍生物(PC₆₁BM 及 PC₇₁BM)為 N 型材料，製備太陽能電池的主動層。整體電池元件結構以 ITO 導電玻璃為陽極，在其上方塗布 PSDOT:PSS 為電動傳輸層，厚度約 20nm，之後再塗布上由高分子和 PC71BM 製成的主動層，最後利用熱蒸鍍法鍍上鈣當作電子傳輸層與鋁當做陰極。光電效率的量測，在標準光源 AM1.5 下進行量測。同時我們也利用 SCLC 法測量各高分子在元件狀態下的電洞遷移率。

參、 主要發現與結論

一、 不同側鍊之小分子能階特性及結晶性

(一)、 溶解度及溫度性質

所有小分子皆用氣仿量測溶解度，並可以發現溶解度順序為：

TBTThBTh-C12 > TBTThBTh-C8 > TBTThBTh-C4 >

TBTThBTh-H，其中側鍊之碳鏈越長者越容易有高溶解度，且皆不溶於鄰二氯苯及氯苯，表一為各小分子之溶點與結晶溫度，可以看出依照下列趨勢遞減：

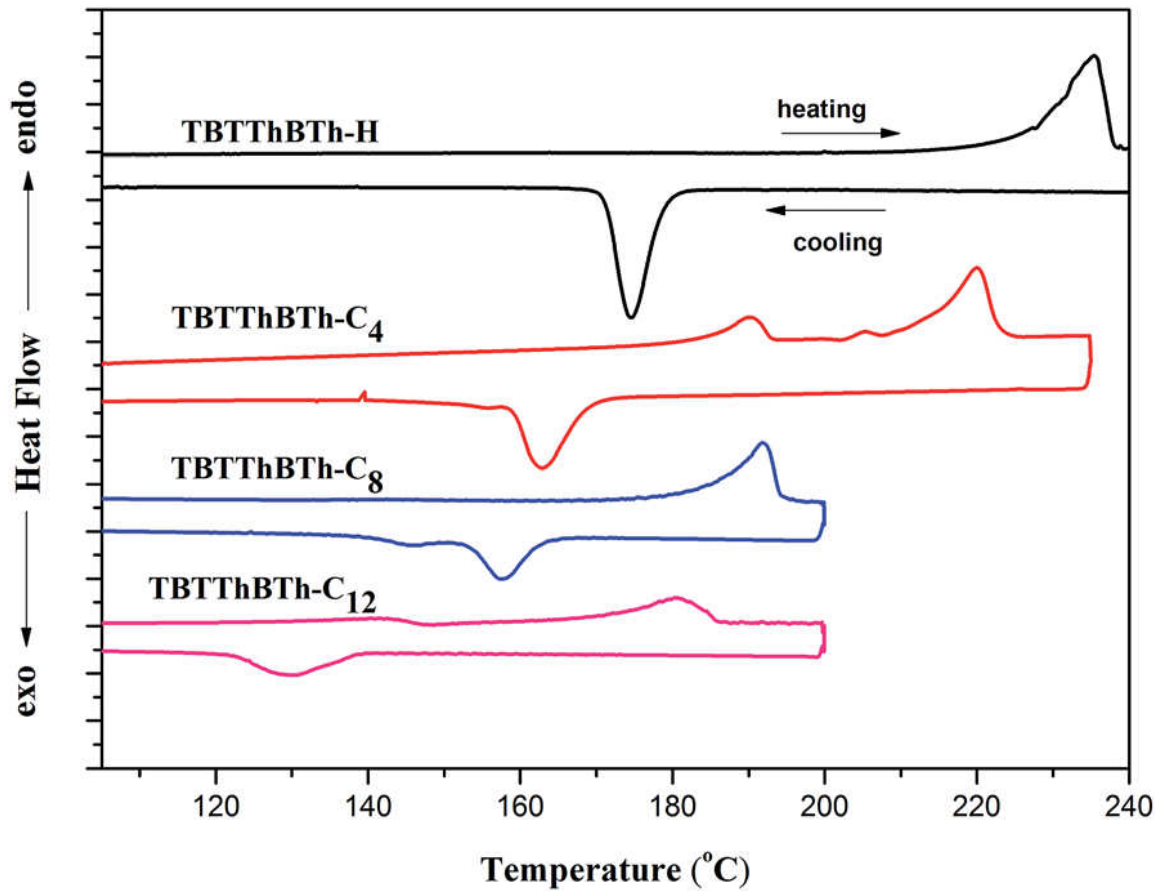
TBTThBTh-H > TBTThBTh-C4 >

TBTThBTh-C8 > TBTThBTh-C12，代表當碳鏈增長時，相轉移溫度

會下降，而在示差掃描量熱儀的量測中也可發現越長碳鏈之小分子有波峰變寬廣的現象，我們認為此現象是因為延伸的碳鏈在固態中打亂了分子的排列，讓分子間的能量降低所致。

Molecule	Phase transition temperature		Solubility in CHCl₃ (mg mL⁻¹)
	<i>T_m</i> [°C]	<i>T_c</i> [°C]	
TBTThBTh-H	227	174	6.3
TBTThBTh-C4	182, 203, 208	157, 169	10.2
TBTThBTh-C8	181	149,163	12.5
TBTThBTh-C12	119,163	139	14.6

表一：小分子之相轉移溫度及溶解度

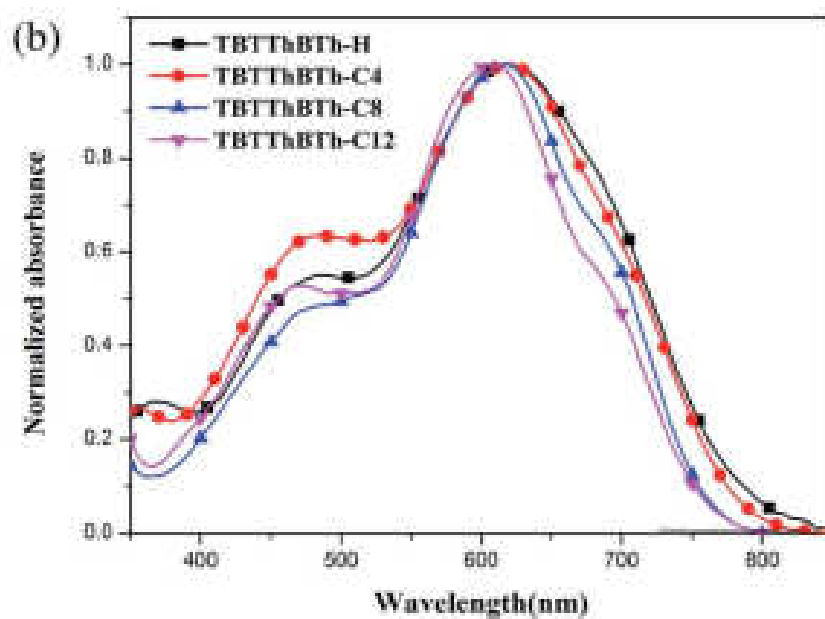
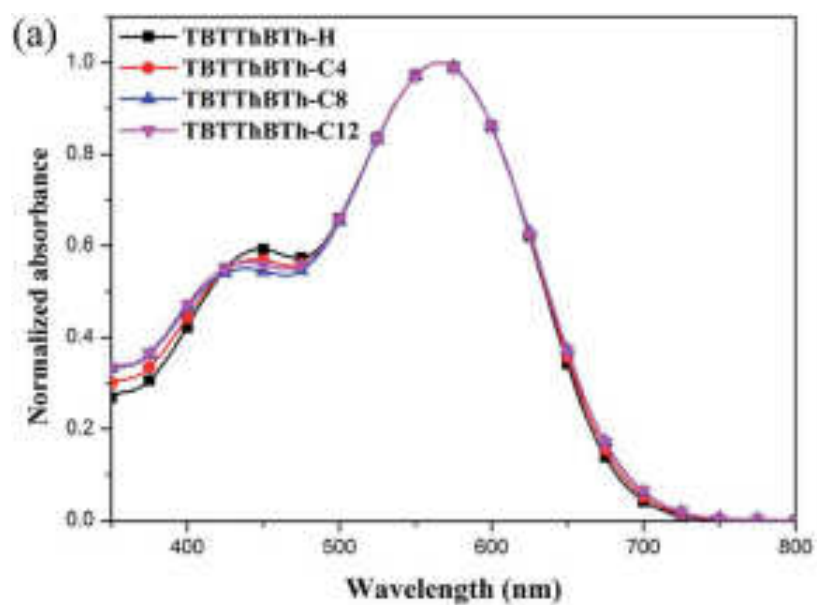


圖二：小分子之示差掃描熱量圖

(二)、吸光性質與分子能階

圖三為小分子在氯仿溶液中與薄膜形態下的紫光-可見光吸收圖譜，在溶液中的吸收波峰約在 445nm 和 565nm。在形成薄膜後產生紅位移是因為在固態薄膜中分子間作用力較強。而在溶液與薄膜的比較中，碳鏈越長的小分子在兩者間的差異越小，我們認為可能是因為越長的碳鏈會讓小分子間的 π - π 作用力減弱，或是破壞小分子之共平面性所致。我們也使用了循環伏安法量測分子能階的 HOMO 值，表二為小分子之光學與電學能階性質，在 HOMO 值的落差並不大，也就是說在更動碳鍊長度之後並不會影響小分子的分子能階。

圖



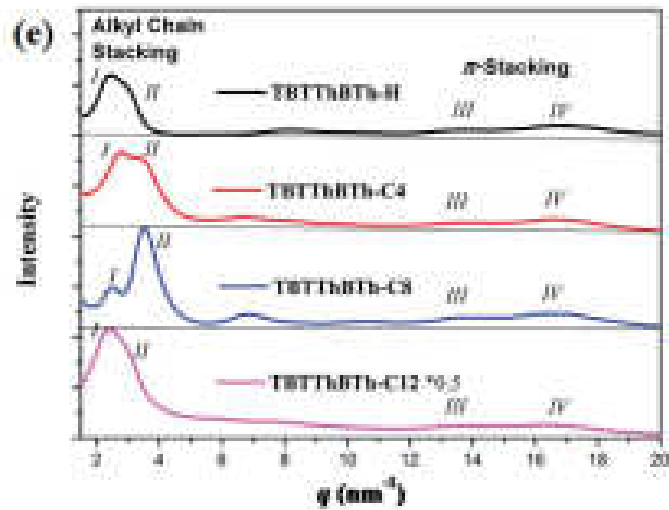
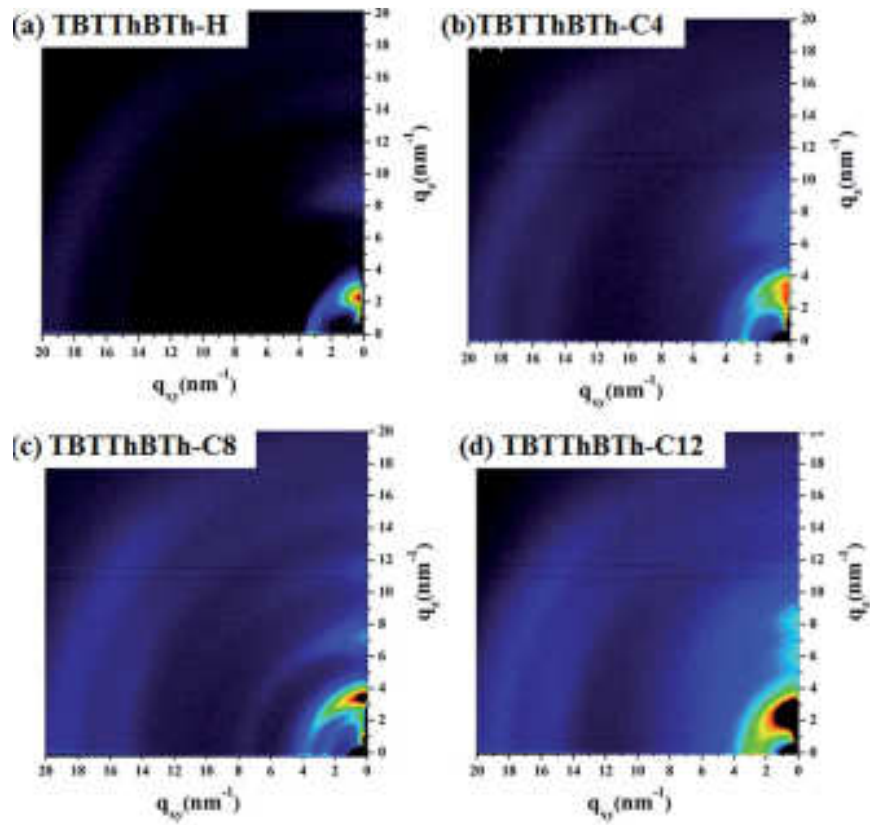
圖三：小分子在(a)氯仿溶液中與
(b)薄膜形態下的紫光-可見光吸收圖譜

表二：小分子之光學與電學能階性質

Molecule	Optical Properties			Energy levels ^[d]		
	Solution	Film		E_g^{opt} [eV] ^[c]	HOMO	LUMO
	λ_{max} [nm]	λ_{max} [nm]	λ_{onset} [nm]		[eV]	[eV]
TB3tBT-H^[f]	447,565	483,620	781	1.54	-5.12	-3.59
TB3tBT-C4	445,565	476,620	779	1.59	-5.15	-3.63
TB3tBT-C8	455,565	474,616	768	1.61	-5.20	-3.54
TB3tBT-C12	445,565	468,606	765	1.62	-5.20	-3.62

(三)、小分子堆疊型態分析

我們利用 GIWAXS 對小分子薄膜進行不同碳鍊長度的結晶性分析，圖四為各小分子薄膜的二維掠角散射圖(2D-GIWAXS)與一維繞射圖，在低 q 值區域($2-5\text{nm}^{-1}$)，TBTThBTh-C4 和 TBTThBTh-C8 都有兩個繞射峰，但 TBTThBTh-H 和 TBTThBTh-C12 都是呈現一個寬廣波峰包著兩個小波峰，和垂直面的一維繞射圖相比亦可佐證。表三所示為各小分子之 d -spacing，其中若分子呈現層狀堆疊 (lamellar)，會有兩種不能歸類於同一組平面的排列所致的兩種 d 值，而這兩個波峰是來自於兩種不同的(100)平面。而從不同的 d -spacing 可以發現，TBTThBTh-C4 和 TBTThBTh-C8 有較低的值，代表此二小分子較容易有併指狀的層狀堆疊，其中又以 TBTThBTh-C8 最易形成此結構，雖然我們認為有最長碳鍊的 TBTThBTh-C12 會有最大的 d 值，但在結果反映上 TBTThBTh-H 反而也有最高之 d 值，我們推測是因為碳鍊最短的 TBTThBTh-H 有較弱的疏水能力，致使碳鍊與碳鍊間的自組裝效應較難以發生。故我們推測併指狀的層狀堆疊需要分子間的疏水性作用力以形成。



圖四：各小分子薄膜的二維掠角散射圖(2D-GIWAXS)與一維繞射圖

	<i>d</i> -spacing (Å) of (100)		<i>d</i> -spacing (Å) of (010)	
	<i>Peak I</i>	<i>Peak II</i>	<i>Peak III</i>	<i>Peak IV</i>
TBTThBTh-H	26.2	20.9	4.7	3.7
TBTThBTh-C4	23.3	18.0	4.6	3.7
TBTThBTh-C8	25.1	18.0	4.6	3.8
TBTThBTh-C12	26.2	20.9	4.5	3.7

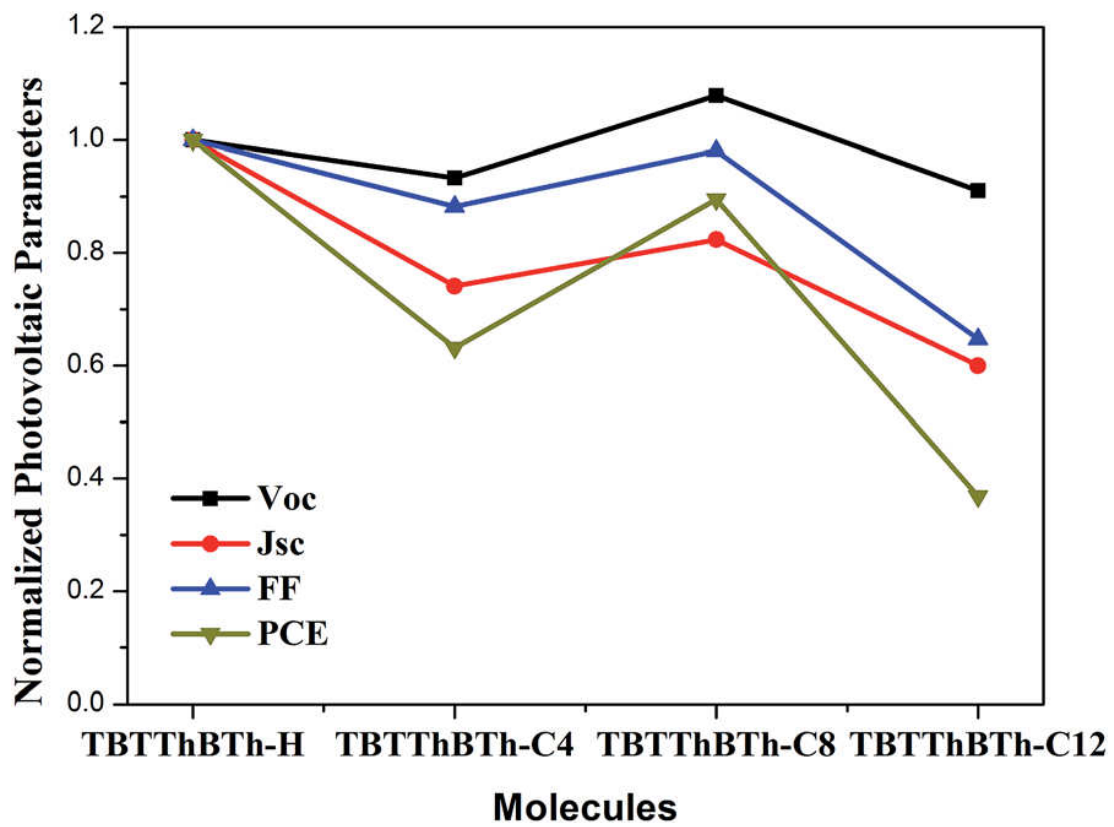
表三：各小分子之 *d*-spacing

(四)、小分子光伏特性

我們使用正式結構之元件以評估各小分子之光電特性，表四為 20 個元件的平均效率及性質，其中以 TBTThBTh-H 呈現最高之效率，圖五則為不同小分子的效率比較，雖然整體效率隨碳鏈提升而下降，但可以看出 TBTThBTh-C8 有相對較佳值，但對詳細碳鏈影響效率之參數仍未確定。

Small molecule	Fullerene	Annealing (temp., time)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
TBTThBTh-H	PC ₆₁ BM	150 °C, 15 min	0.89	8.3	50	3.7
	PC ₇₁ BM		0.89	9.4	51	4.3
TBTThBTh-C4	PC ₆₁ BM	120 °C, 10 min	0.83	6.3	45	2.4
TBTThBTh-C8	PC ₆₁ BM	120 °C, 10 min	0.95	7.0	48	3.2
TBTThBTh-C12	PC ₆₁ BM	100 °C, 10 min	0.81	5.1	33	1.4

表四:各小分子經退火之各 20 個元件的平均效率及性質

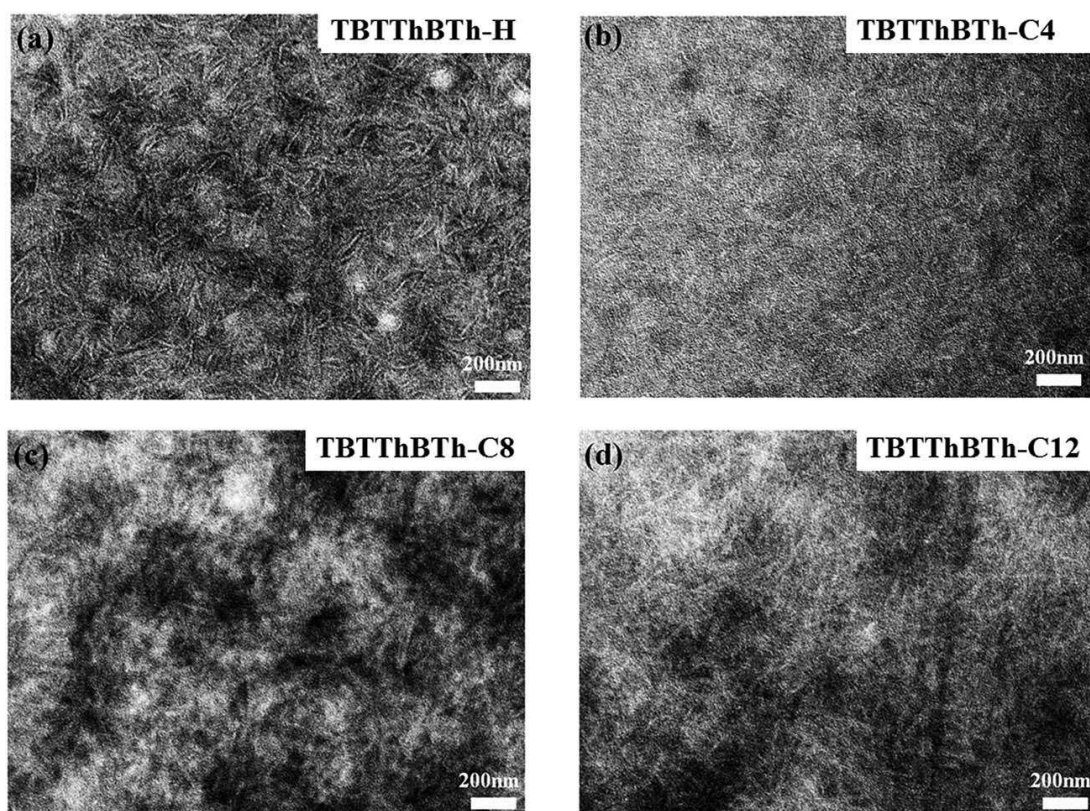


圖五:不同小分子的效率比較

二、 與 PCBM 混摻後之小分子結晶性

(一)、 穿透式電子顯微鏡分析

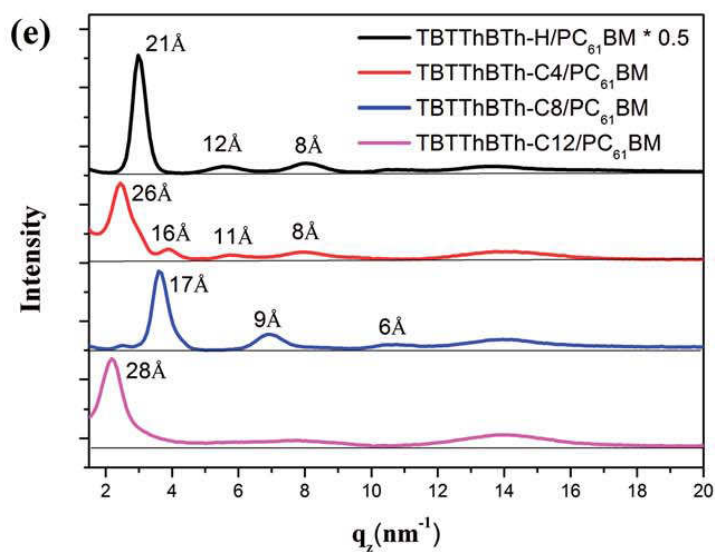
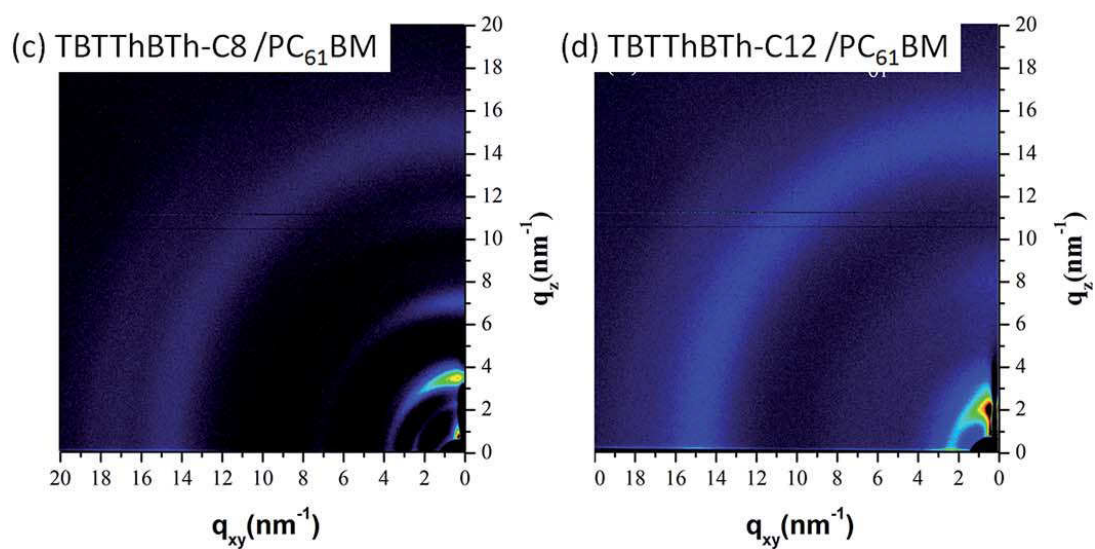
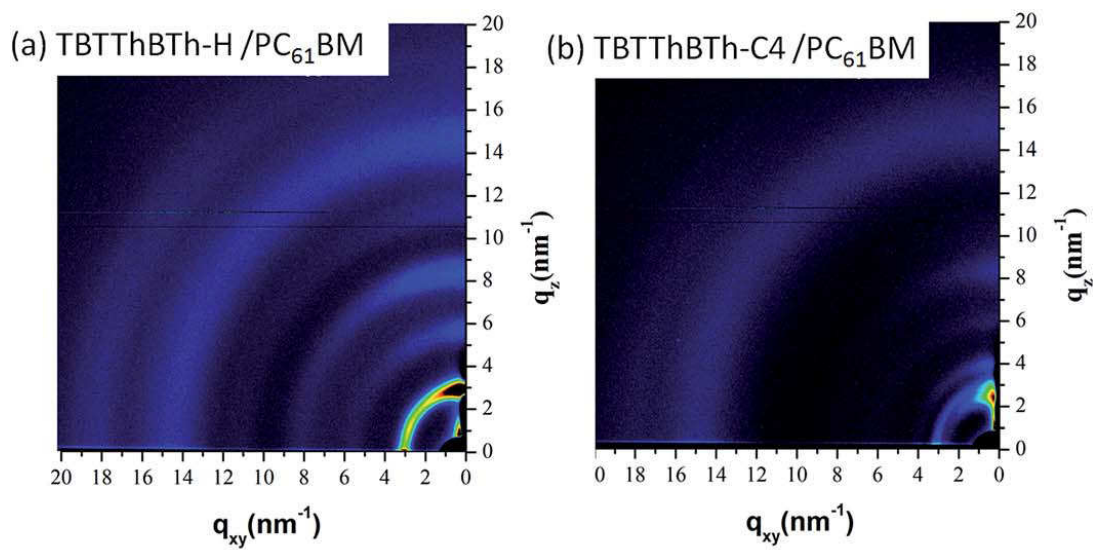
我們使用穿透式電子顯微鏡分析，如圖六所示，所有經退火的薄膜皆有棒狀形貌，且與 PCBM 有良好混摻特性，故可證明經退火後能對分離激子與傳輸電荷有幫助，進而對效率有提升作用，我們也發現當碳鏈增長，PCBM 與小分子之間的相分離變得更加困難之趨勢，TBTThBTh-C8 和 TBTThBTh-C12 有較大之團聚效應，造成異質接觸面積下降而讓電流與填充因子下降，此研究也與先前延伸碳鏈會造成與 PCBM 互溶性下降之結果相符。



圖六: 穿透式電子顯微鏡分析

(二)、小分子堆疊型態分析

如圖七，經由 2D-GIWAXS 分析，與 PCBM 混摻後皆有垂直於平面之訊號，代表小分子在與 PCBM 混摻後傾向以面向上方式排列，但是 TBTThBTh-H 卻呈現非固定方向結晶之環狀訊號，而此狀況不利於電荷傳輸。我們發現只有 TBTThBTh-C12 在 X 光繞射中的訊號較無結晶狀，並進一步使用 Scherrer equation 計算 crystallite correlation lengths (CCL)，於表五所示，其中可發現較明顯的 CCL 的趨勢為 $CCL(\text{TBTThBTh-H}) > CCL(\text{TBTThBTh-C8}) > CCL(\text{TBTThBTh-C4}) > CCL(\text{TBTThBTh-12})$ ，和電流值與填充因子相符，故我們推測當碳鏈長較一致與較短的碳鏈會有較大的 CCL 值，也代表具有較大的分子間作用力。另一方面，圖七中的一維繞射分析也顯示 q 值在 $2-12\text{nm}^{-1}$ 處時，TBTThBTh-H 與 TBTThBTh-C8 呈現第二種波峰的層狀排列，而 TBTThBTh-C4 與 TBTThBTh-C12 則呈現第一種波峰之層狀排列。



表五:一維平行基板 X 光繞射之主波峰半高寬及結晶關聯長度

Molecules	FWHM(nm^{-1})	CCL (nm)
TBTThBTh-H	0.47	12.03
TBTThBTh-C4	0.66	8.44
TBTThBTh-C8	0.54	10.56
TBTThBTh-C12	0.80	7.01

肆、參考文獻

- [1] G. Li, R. Zhu and Y. Yang, *Nat. Photonics*, 2012, 6, 153–161.
- [2] Y.-W. Su, S.-C. Lan and K.-H. Wei, *Mater. Today*, 2012, 15, 554–562.
- [3] N. Espinosa, M. Hösel, M. Jørgensen and F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 855–866.
- [4] H. Zhou, L. Yang and W. You, *Macromolecules*, 2012, 45, 607–632.
- [5] K. C. Li, Y. C. Hsu, J. T. S. Lin, C. C. Yang, K. H. Wei and H. C. Lin, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2009, 47, 2073–2092.
- [6] J.-M. Jiang, H.-C. Chen, H.-K. Lin, C.-M. Yu, S.-C. Lan, C.-M. Liu and K.-H. Wei, *Polym. Chem.*, 2013, 4, 5321–5328.
- [7] Y. Wu, Z. Li, W. Ma, Y. Huang, L. Huo, X. Guo, M. Zhang, H. Ade and J. Hou, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 3449–3455.
- [8] W. Lee, G.-H. Kim, S. Ko, S. Yum, S. Hwang, S. Cho, Y. Shin, J. Y. Kim and H. Y. Woo, *Macromolecules*, 2014, 47, 1604–1612.
- [9] S.-C. Lan, P.-A. Yang, M.-J. Zhu, C.-M. Yu, J.-M. Jiang and K.-H. Wei, *Polym. Chem.*, 2013, 4, 1132–1140.

- [10] B. Kan, Q. Zhang, M. Li, X. Wan, W. Ni, G. Long, Y. Wang, X. Yang, H. Feng and Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15529–15532.
- [11] J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Q. Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li and J.-X. Tang, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 1035–1041.
- [12] N. Hu, R. Shao, C. Zhu, Y. Shen, C. Park, E. Korblova, C. Guerra, J. A. Rego, A. Hexemer, N. A. Clark and D. M. Walba, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1869–1874.