

聚合物 P3HT 在不同退火温度下的空穴传输特性*

尹丽琴¹⁾ 彭俊彪^{1)†}

1) (华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640)

2) (华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640)

(2008 年 10 月 31 日收到, 2008 年 11 月 22 日收到修改稿)

运用交流阻抗方法系统研究了单空穴注入型器件 ITO/PEDOT/P3HT/Ag (P3HT: poly(3-hexylthiophene)) 在多种退火温度下的电容-频率变化关系, 推算出样品中相应条件下的空穴迁移率, 发现退火温度对空穴迁移率有明显影响, 未经过退火的样品空穴迁移率为 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 数量级, 迁移率数值基本不随电场强度的改变而变化, 退火后样品的空穴迁移率有明显提高, 约为 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 数量级, 此时, 空穴迁移率受电场影响相对较大.

关键词: 空穴迁移率, 聚合物, 电容-频率特性

PACC: 7360F, 7200, 8140

1. 引 言

有机太阳能电池被认为是缓解能源危机的有力手段^[1]. 经过 20 多年的发展, 有机太阳能电池的活性层材料已经由最初的单一聚合物发展成为目前最常用的共混体系^[2,3], 即由电子给体材料和电子受体材料的共混来实现光电转换, 并且在器件制作方法上也不断改善^[4-6], 能量转换效率有了很大的提升, 这些发展无疑给有机太阳能电池的产业化提供了技术支持. 决定有机太阳能电池发展的关键因素之一是活性层材料, 目前, 聚合物 P3HT 是较常用的电子给体材料, 它具有较窄的带隙和较高的空穴载流子迁移率, 而且可以通过多种后处理实现电池性能的大幅度改善, 如采用退火处理^[5]、控制溶剂挥发速度^[7,8]等方法改善有源层薄膜结构, 实现提高空穴载流子迁移率. 例如 P3HT 和 PCBM ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester) 共混体系电池经过适当温度下的退火处理, 实现了超过 5% 的能量转换效率^[5,9], 这样, 退火处理已经成为了制备有机太阳能电池的基本工艺步骤. 研究发现^[4,9,10], 退火处理使 P3HT 的分子排列

更加规则, 在薄膜内形成的大量微晶使空穴载流子在其中的传输更加顺利, 电池的串联电阻明显减小, 填充因子得到明显提高, 同时发现吸收谱带出现红移, 吸收光谱发生展宽, 这些因素导致电池的能量转换效率得到大幅度的提高. 为了从实验上证实退火处理对空穴载流子迁移率的影响, 减少用 TOF (time of flight) 方法较难获得理想的电流波形导致的测量载流子迁移率的误差, 本文运用交流阻抗方法研究 P3HT 在多种温度下退火处理样品的空穴迁移率的变化规律, 发现退火温度对空穴迁移率影响较大, 退火处理能够显著提高空穴载流子的迁移率, 从载流子迁移率数据方面支持了退火处理能够提高电池效率的实验结果.

交流阻抗方法作为一种有效测试迁移率的手段, 在 MacDonald 提出以后被广泛的应用^[11-15]. 它的理论基础是弱信号空间电荷限制电流理论, 在保证阳极界面为欧姆接触, 同时阴极界面为电子阻挡的条件下, 对一个结构为阳极/有机薄膜材料/阴极的样品施加直流偏压 V_{dc} , 同时叠加一低幅值的频率为 f 的交流偏压 v_{ac} , 样品的复导纳可以表示为^[16]

$$Y(\Omega) = \frac{i_{ac}}{v_{ac}} = \frac{\epsilon A}{\tau_{dc} d} \left\{ \frac{\Omega^3}{2[0.75\tilde{\mu}(\Omega)]^2 \left[1 - \exp\left(\frac{-i4\Omega}{3\tilde{\mu}(\Omega)}\right) \right] + 1.5\tilde{\mu}(\Omega)\Omega - i\Omega^2} \right\} = G + i\omega C, \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(批准号: 50573024, 50433030), 国家教育部项目(批准号: 104208)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB623604)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

式中 ϵ 为有机材料的介电常数, d 和 A 分别是样品的厚度和有效面积, τ_{dc} 和 μ_{dc} 分别表示没有交流信号时载流子的平均渡越时间和迁移率, $\Omega = 2\pi f\tau_{dc} = \omega\tau_{dc}$, $\tilde{\mu}(\omega) = \mu(\omega)/\mu_{dc} = 1 + M(i\Omega)^{-\alpha}$, M 和 α 为发散常数, 体现载流子在传输过程中被缺陷散射的情况,

$$\mu_{dc} = d^2 K (V_{dc} \tau_{dc}). \quad (2)$$

运用 3 个与材料相关的参数 μ_{dc} , M , α 能够模拟出电容随着交流频率 ($C-f$) 的变化关系. 获得载流子迁移率 μ_{dc} 的方法是, 首先计算出电纳的负增量 $-\Delta B$ ($-\Delta B = -\omega(C - C_g)$), 频率 $f_r = \tau_r^{-1}$ 对应 $-\Delta B$ 的最大值, 若样品中载流子属非发散型传输, $\tau_{dc} = 0.56\tau_r$ ^[16], 若载流子传输比较发散, 比例系数 0.56 将会有 ± 0.1 的偏差. 根据 (2) 式计算出迁移率的数值 μ_{dc} .

2. 实 验

本文采用的样品结构为 ITO/PEDOT/P3HT/Ag, 由于金属 Ag 的功函数较高, 电子注入困难, 因此该结构的样品具有单空穴注入型特征. P3HT 材料从 lumtec corp 公司订购, 样品的制备过程如下: 在清洗干净的透明导电玻璃 ITO 表面以 3000 r/min 的转速旋涂 PEDOT (Baytron P4083 Bayer AG), 形成厚度为 45 nm 的薄膜, PEDOT 的引入可以降低空穴的注入势垒, 保证阳极界面为欧姆接触, 之后在空气中加热 120 °C 保持 15 min 去除 PEDOT 薄膜中的溶剂, 然后在氮气环境下将 P3HT 的溶液 (浓度 50 mg/ml, 以甲苯为溶剂) 旋涂成厚度为 4.6 μm 的薄膜, 之后在高于 3×10^{-4} Pa 的真空中以 0.2 nm/s 的速率蒸镀银电极 (厚度 60 nm). 最后将薄膜样品放在氮气手套箱中的热台上, 进行不同温度下的退火处理. 本文制备研究了如下系列样品, 样品 1: 未经退火 (以退火温度 300 K 表示); 样品 2: 退火温度 333 K; 样品 3: 退火温度 353 K; 样品 4: 退火温度 373 K; 样品 5: 退火温度 393 K; 样品 6: 退火温度 413 K; 样品 7: 退火温度 433 K, 所有样品退火时间均为 10 min. 样品的 $C-f$ 特性用 HP4192A 交流阻抗仪在室温下空气中测试, 对所有的样品测试条件均相同, 直流偏压的测试范围从 5 V 到 35 V, 叠加的交流偏压幅值为 100mV, 交流偏压的频率变化范围为 10 Hz—10 MHz.

3. 结果与讨论

为了保证测试结果的准确性, 阳极应为欧姆接触, 阴极则应限制电子的注入. 由样品的能级示意图可以看出 (图 1), 空穴注入势垒较低 (< 0.3 eV), 电子的注入势垒较高 (> 1.0 eV), 可见, 样品电流是空穴传输型的.

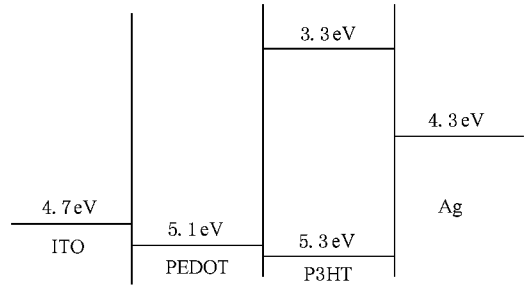


图 1 样品能级示意图

我们测量了上述 7 个样品的 $C-f$ 特性曲线, 图 2 给出了样品 3 的典型 $C-f$ 特性曲线. 在低频区域 ($f < 1$ kHz), 由于杂质和缺陷能级的影响, 空穴在样品内为跳跃式传输 (Hopping), 此时的电容远高于样品的几何电容, 但是随着频率的增加, 陷阱对电场的响应逐渐减弱, 这时, 电容值将逐渐减小; 在中频区域 (1 kHz—1 MHz), 陷阱能级基本不能跟上响应频率的变化, 电容处于无陷阱分布的状态值, 当交流信号的频率倒数 f^{-1} 与空穴的渡越时间 (τ_r) 相等时, 对应的频率为特征频率, 特征频率对应电容由低向高的变化拐点, 如图 2 箭头所示. 因交流阻抗仪所能提供的交流电压信号的最高极限频率为 10^7 Hz, 为了使特征频率 f_r 不至于太靠近仪器的最高截止频率, 我们通过配制较高浓度的 P3HT 溶液 (50 mg/ml), 并且采用较低的旋涂速度 (550 r/min), 制备了较厚的薄膜样品 (4.6 μm). 在中频区域继续提高频率, 电容将不发生明显变化, 出现电容平台, 此时电容回归到由样品的相对介电常数 (ϵ_r), 有效面积 (S) 和厚度 (d) 所决定的几何电容值 (C_g), 即 $C_g = \epsilon_0 \epsilon_r S/d$, 几何电容与所加偏压无关 (图 2). 特征频率随着所加直流偏压的增加而向高频方向移动, 说明电场越强, 空穴载流子在样品薄膜内的渡越时间越短. 在高频区域 ($f > 1$ MHz), 由于电场的变化频率太快, 电介质的极化作用减弱, 导致介电常数减小, 使样品的电容开始急剧下降, 这个下降过程与所加偏压无关.

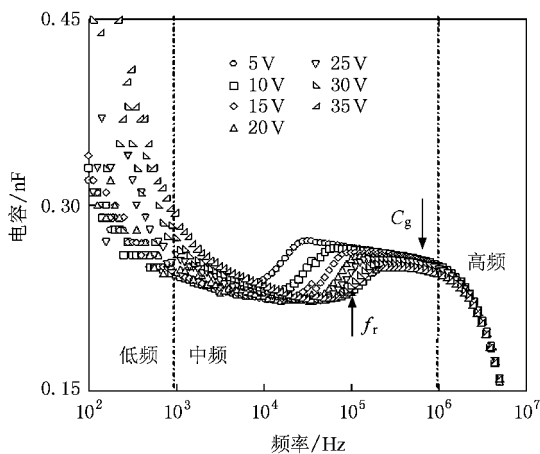


图 2 样品 3 (353 K 退火处理) 的 $C-f$ 曲线

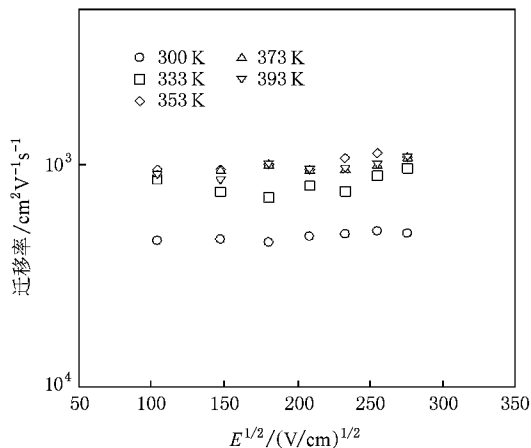


图 4 迁移率随电场强度的变化关系

为了获得空穴载流子在样品 P3HT 薄膜内的渡越时间,我们先计算出电纳的负增量,即 $-\Delta B = -2\pi f(C - C_g)$,由图 2 变换出不同直流偏压下样品 3 的电纳负增量随频率的变化关系,如图 3 所示, $-\Delta B$ 的最大值所对应的频率,即特征频率 $f_r = \tau_r^{-1}$ (如图 3 中箭头所示).利用 $\tau_{dc} = 0.56\tau_r^{[16]}$ 和关系式 (2) 得到空穴迁移率随电场强度的变化关系(图 4).

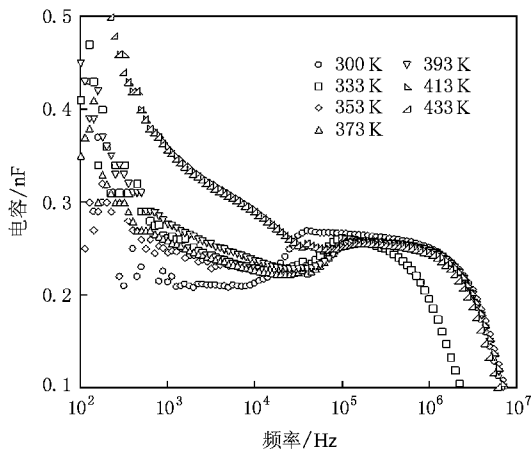


图 5 样品 1—7 在 20 V 直流偏压下的 $C-f$ 曲线

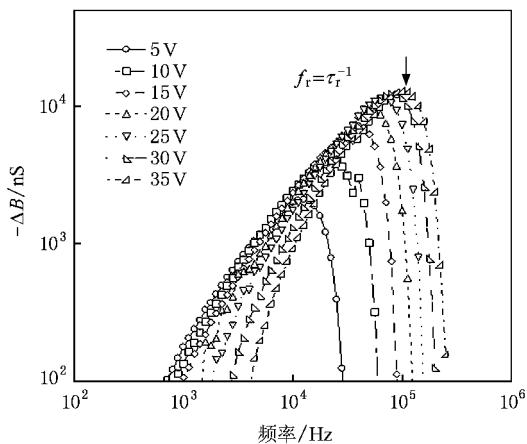


图 3 样品 3 在不同直流偏压下 $-\Delta B$ 随频率的变化关系

为研究 P3HT 空穴迁移率随温度的变化规律,我们给出了样品 1—7 的 $C-f$ 特性曲线(图 5).退火处理后的特征频率相对于常温的都有大幅度的提高,这表明 P3HT 薄膜经过退火处理空穴迁移率有了明显改善.

下面我们讨论图 4 和图 5 的物理过程.由图 4 可见,不经过退火处理的样品(样品 1)其空穴迁移率较低,数值在 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 数量级,表现出在不同电场强度下基本不变,例如电场强度为 $E = 1.09 \times 10^4$

V/cm 时,空穴迁移率 $\mu = 4.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (此结果与文献报道的结果基本一致^[17]),当电场强度增加到 $E = 6.52 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 时,迁移率 $\mu = 5.01 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,迁移率数值略有增加,可见未经退火样品的迁移率受电场的影响较小,这个结果说明 P3HT 薄膜的缺陷较少.经过退火处理之后,空穴迁移率的数值有了明显的提高,同样是在 $E = 6.52 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 的电场强度下,经过 373 K 退火处理的样品,其空穴迁移率提高到了 $\mu = 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,是未退火时的两倍,此外,空穴迁移率随电场强度的增加有明显提高,这些结果说明热处理对 P3HT 薄膜的分子排列和薄膜结构产生较大影响,研究表明这种影响来源于薄膜内出现了微晶结构^[10],这种微晶结构一方面提高了空穴迁移率,另一方面由于晶界效应导致较大载流子散射,使退火处理的样品 $C-f$ 曲线的形状较未退火处理时的出现较大差异(图 5),较大偏

离理论值^[18]。另外,图 4 显示退火温度在 353 K 到 393 K 之间时空穴迁移率变化不大,当退火温度高于 393 K 时, $C-f$ 曲线更加明显偏离理论值,此时计算的空穴迁移率误差较大。P3HT 薄膜中空穴迁移率的这种变化规律可以为以 P3HT 为电子给体材料的电池性能调控提供参考依据。

4. 结 论

我们用交流阻抗方法研究了单空穴注入型器件

(ITO/PEDOT/P3HT/Ag)在不同温度下退火处理的电容-频率特性,发现经过不同温度的退火处理,样品的空穴迁移率都有不同程度的提高,经 373 K 退火处理,在 $E = 6.52 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 的电场强度下,空穴迁移率由未经过退火处理的 $\mu = 5.01 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 提高到了 $\mu = 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,迁移率的提高是由于热处理之后 P3HT 的分子排列发生了变化,空穴迁移率的这种变化规律可以为以 P3HT 为电子给体材料的电池性能调控提供参考依据。

- [1] Yu G , Gao J , Hummelen J C , Wudl F , Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [2] Yu G , Heeger A J 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4510
- [3] Halls J J M , Walsh C A , Greenham N C , Marseglia E A , Friend R H , Moratti S C , Holmes A B 1995 *Nature* **376** 498
- [4] Padinger F , Rittberger R S , Sariciftci N S 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 85
- [5] Ma W , Yang C , Gong X , Lee K , Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [6] Kim J Y , Lee K , Coates N E , Moses D , Ngugen T Q , Dante M , Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [7] Yao Y , Hou J , Xu Z , Li G , Yang Y 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1
- [8] Chen F , Tseng H , Ko C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 103316
- [9] Marisal R R , Kyungkon Kim , Dowid L C 2005 *Appl. Phys Lett.* **87** 083506
- [10] Erb T , Zhokhavets U , Gobsch G , Raleva S , Stuhn B , Schilinsky P , Waldauf C , Brabec C J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1193
- [11] MacDonald J R 1987 *Impedance Spectroscopy* (New York , John Wiley and Sons) p2
- [12] a) Martens H C F , Brom H B , Blom P W M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12
b) Berleb S , Brutting W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 28
c) Tsang S W , Tse S C , Tong K L , Brutting W 2006 *Organic Electronics* **7** 474
d) Inigo A R , Chang C C , Fann W S , White J D , Huang Y S , Jeng U S , Sheu H S , Peng K Y , Chen S A 2005 *Adv. Mater.* **17** 1835
- [13] Huang W B , Peng J B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2974 (in Chinese) [黄文波 , 彭俊彪 2007 物理学报 **56** 2974]
- [14] Huang W B , Zeng W J , Wang L , Peng J B , 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5983 (in Chinese) [黄文波 , 曾文进 , 王 黎 , 彭俊彪 2008 物理学报 **57** 5983]
- [15] Hou Y B , Lou Z D , Yang S Y , Zhang X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1632 (in Chinese) [侯延兵 , 姜志东 , 杨盛谊 , 张秀龙 2007 物理学报 **56** 1632]
- [16] Tsang S W , So S K , Xu J B 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 013706
- [17] Ma W , Yang C , Gong X , Lee K , Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [18] Nguyen N D , Schmeits M , Loebel H P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 075307

Hole transport in polymer P3HT with different annealing temperatures^{*}

Yin Li-Qin¹⁾ Peng Jun-Biao^{1) 2) †}

1) (*Institute of Polymer Optoelectronic Material and Devices , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China*)

2) (*Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China*)

(Received 31 October 2008 ; revised manuscript received 22 November 2008)

Abstract

Hole only devices were fabricated with the structure of ITO/PEDOT/P3HT(poly(3-hexylthiophene))/Ag. The capacitance-frequency characteristics of samples annealed at different temperatures were investigated by admittance spectroscopy technique. Hole mobilities were calculated and it was found that the hole mobility could be pronouncedly influenced by annealing. The hole mobility was enhanced to the $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ order after annealing , while the hole mobility of the unannealed sample was just of $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ order. The hole mobility of the annealed sample is almost unchanged under different electric field. In contrast , the hole mobility of the annealed sample showed relatively significant change with the electric field.

Keywords : hole mobility , polymer , capacitance-frequency characteristic

PACC : 7360F , 7200 , 8140

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50573024 , 50433030) , Research Fund of National Ministry of Education (Grant No. 104208) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB623604).

[†] Corresponding author. E-mail : psjbpeng@scut.edu.cn