文章编号:1007-2780(2014)05-0692-05

厚度依赖的 Poly (3-hexylthiophene) 光伏器件中的磁场效应

马 超,胡煜峰*,李剑焘,侯延冰,娄志东,邓振波
(北京交通大学 理学院 光电子技术研究所,北京 10044)

摘要:对 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)光伏器件产生正、负向磁场效应的原因进行了研究。制作了不同活性层厚度的光伏器件,光电流的磁场效应对厚度的依赖非常明显:在活性层厚度为 44 nm 时,有 2.8%的正效应;当活性层厚度提高为 105 nm 时,磁场效应变为负值(−5.2%)。为了研究产生这种效应的原因,制备了 1-(3-methyloxycarbonyl)propyl-1-phenyl [6,6] C61(PCBM)与 P3HT 共混的器件。在共混器件中,磁场效应随着 PCBM 比例的提升而逐渐下降直至湮灭且磁场效应不再随活性层厚度发生变化。磁场效应的产生源于磁场可以调控单线态和三线态激子的比例,进而调节单线态激子主导的激子分离作用和三线态激子主导的激子-电荷分离作用。实验结果显示出在纯 P3HT 光伏器件中,当 PCBM 加入到活性层中时,大量激子在给受体界面处分离成为自由载流子,单线态和三线态激子都可以高效地通过激子分离使光电流增强,激子比例不再影响光电流大小,所以磁场效应逐渐消失且对活性层厚度失去依赖。

关 键 词:磁阻效应;激子分离;激子-电荷作用;系间窜越
中图分类号:TN43 **文献标识码**:A **doi**:10.3788/YJYXS20142905.0692

Thickness dependent magnetic field effects in poly (3-hexylthiophene) photovoltaic cells

MA Chao, HU Yu-feng*, LI Jian-tao, HOU Yan-bing, LOU Zhi-dong, DENG Zhen-bo

(*Key Laboratory of Luminescence and Optical Information*, *School of Science*, *Beijing JiaoTong University*, *Beijing* 100044, *China*)

Abstract: The positive and negative magnetoresistance in poly(3-hexylthiophene) (P3HT) photovoltaic cells are demonstrated by adjusting the thickness of the P3HT layer. It is found that the magnetoresistance of the photocurrent is thickness dependent in P3HT devices: the measured magnetoresis-tance in 44 nm-thick P3HT devices is 2.8% while a sign change could be observed in 105 nm-thick P3HT devices (−5.2%). We fabricated the 1-(3-methyloxycarbonyl)propyl-1-phenyl [6,6] C61(PCBM) and P3HT blended films with different proportions and the resulting devices exhibit the gradually decreased magnetoresistance with increasing the PCBM ratio. The magnetic field could change the ratio of the singlets and triplets, then affect the exciton-dissociation and exciton-charge reaction. When the PCBM is blended, the excitons dissociate into free carriers at accept-donor interfaces effectively, the ratio of the singlets and triplets would not affect the photocurrent any more, since they both can be

收稿日期:2014-03-18;**修订日期**:2014-04-26.
基金项目:国家自然科学基金(No. 61377028)
* 通信联系人,E-mail:yfhu@bjtu.edu.cn

contribute to the photocurrent by dissociation.

Key words: magnetoresistance; excitons Dissociation; exciton-charge reaction; hyperfine intersystem crossing

1　引　　言

有机半导体材料在制作大面积、柔性器件时有明显的优势，故其在制作光电器件方面的潜力逐渐显现。然而，相比无机材料，它依然存在寿命较短、效率较低等劣势，所以对其内部物理机理和工作方式的研究显得尤为迫切。磁场效应(Magnetic-Field Effects，MFE)提供了一种用以研究有机半导体材料电荷传输和激发态过程的新型的实验手段。磁场效应定义为外加磁场诱导的电致发光[1]、注入电流[2]、光致发光[3-4]、光电流的变化，其大小可表示为：

$$\mathrm{MFE}=\frac{\Delta S(B)}{S_0}=\frac{S_B-S_0}{S_0}\times 100\%,$$

式中：$S(B)$和 S_0 分别为有磁场和磁场的信号。目前磁场效应的研究中，总体呈现出实验超前于理论现状，对于它的工作机制的争论颇多。Hu 在 poly(3-methylthiophene)(P3HT)光伏器件中发现外加磁场可以增强光电流(<10 mT)(1 T=133.322 Pa)，也可以减少光电流(<10 mT)[5]，他们把结果归因于激子分离和激子-电荷作用的竞争。Lee 等在 P3HT 光伏器件中观察到了由磁场效应引入的约为−4.0%光电流变化[7]，他们认为这种负的磁场效应是三线态激子的湮灭而引起的。

我们认为某些不易控制的外界因素导致了实验结果纷繁复杂，如器件的表面温度、光源光强、活性层的厚度、载流子迁移率[6]等，都可能对实验结果造成影响。在本文工作中，我们研究了活性层厚度为 44 nm 到 105 nm 的 P3HT 光伏器件对磁场的响应发现：当活性层厚度为 44 ～93 nm 时，光电流随着磁场的加入而增加；当活性层厚度增加到 105 nm 时，磁场效应变为负向。在原理讨论中，我们会结合 P3HT/PCBM 共混器件的磁场效应，揭示激子分离和激子-电荷作用在这种厚度依赖的磁场效应中的作用。

2　实　　验

实验采用器件结构为 ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(20 nm)/P3HT(x nm)/Al(100 nm)。ITO 依次经过去离子水、丙酮、酒精的超声清洗后，做臭氧处理以期提高功函数。在大气和室温下，在 ITO 表面旋涂 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) oxidized with poly (4-styrenesulfonate)(PEDOT：PSS)作为空穴传输层，然后在 150 ℃下烘烤 15 min。之后的工作将在手套箱中进行，活性层中的材料都以氯苯为溶剂，旋涂之后，以 80 ℃烘烤 10 min。膜厚为 100 nm 的 Al 电极在高真空度(～10^{-5} Pa)下以蒸镀的方式沉积而成。为了减小光化学作用可能引入的干扰，在器件制备完成之后，用玻璃及紫外固化胶将器件的有效区域封住，避免与空气的接触。在测试中，器件用光学平台固定，放置在电磁铁中间。磁场方向与器件平行，磁场的强度被特斯拉计实时监测。Keithley 2612 用以测试器件偏压以及电流。在本文的所有实验中，我们只关注器件零偏压下的光电流随磁场的变化。

3　结果与讨论

3.1　活性层厚度对 P3HT 器件磁场效应的影响

图 1 给出了不同厚度的 P3HT 光伏器件光电流对磁场的响应：在厚度为 44 nm 的器件中，光电流随着磁场的增加而变大。在 300 mT 下，

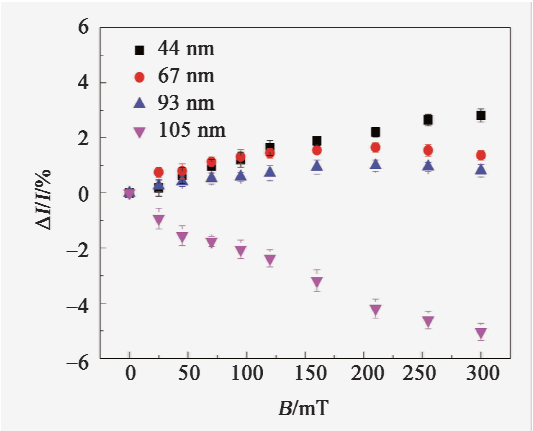


图 1　不同厚度的 P3HT 器件中的磁场效应

Fig. 1　Percentage change in the photocurrent through the ITO/PEDOT：PSS/P3HT(x nm)/Al devices with different thickness respectively

有 2.8%的磁场效应并且没有饱和的趋势；而对于活性层厚度为 67 nm 和 93 nm 的器件，其变化规律相似，光电流的增加在 150 mT 处达到饱和。将这 3 条变化曲线对比可以得出，随着活性层厚度的增加，磁场效应的数值在逐渐减少，效应的曲线也从在测量磁场范围内线性增长(44 nm)变为在低场变大而高场饱和(67 nm 和 93 nm)。当活性层厚度进一步(>105 nm)增加时，磁场效应变为负向。器件中光电流的大小如表 1 所示。

表 1 不同厚度 P3HT 器件中的光电流大小

Tab. 1 Photocurrent magnitude of P3HT devices with different P3HT film thickness

P3HT 厚度/nm	光电流/(mA·cm^{-2})
44	-1.16×10^{-2}
67	-5.83×10^{-3}
93	-4.76×10^{-3}
110	-3.56×10^{-3}

为了解释这种厚度依赖的光电流磁场效应，先要了解光伏电池的工作的 3 个步骤：光吸收形成激发态，激发态扩散和解离，电荷传输和收集。激发态主要分为两类，分子内激发态(激子，excitons)以及分子间激发态(极化子，polarons)。由于激发态中的电子和空穴具有自旋反平行和自旋平行的取向，从而可以分别形成单线态(自旋反平行)和三线态(自旋平行)激发态。它们可以分别通过激发态-分离[8]和激子-电荷作用[9]对生成光电产生贡献。相比于三线态激发态，单线态激发态结合能较低，更容易分离[10]，而较长的寿命使得三线态激发态与物理电荷接触时间较多，从而在激子-电荷作用中扮演重要角色。

根据自旋选择定律[11]，光激发产生的激发态应全部为单线态。超精细作用引导的系间窜越(hyperfine intersystem crossing，ISC)使单线态和三线态之间的转化成为可能[1,12]。在极化子对中，电子和空穴距离较远，交换能较小使得单线态极化子对和三线态极化子对，能级简并，转化可以在它们之间进行。由于光激发产生的全部是单线态，超精细作用将会在单线态转化为三线态的方向上进行[13]。当外部磁场的大小大于内部的自旋交换作用时(spin-orbital coupling)，外加磁场引入的塞曼分裂使能级简并解除，系间窜越只能在和之间进行，效率大大降低，单线态得到积累，激子分离作用增加从而引入正的磁场效应。

表 1 给出了 P3HT 器件光电流随厚度的变化关系，在 P3HT 厚度为 105 nm 时，随着磁场增加光电流变小，这是由于系间窜越使三线态激发态减少导致激子-电荷作用减弱，而增多的单线态激发态由于活性层厚度较厚，较短的寿命使其扩散变得困难，激子分离作用被完全抑制，不能对光电流产生贡献，磁场效应体现为因三线态不断减少的负效应，这时光电流应该主要由三线态激发态贡献[14]。将厚度分别为 105 nm 与 44 nm 器件中的光电流对比，由于三线态激发态产生的电流较小，在较薄的器件中，单线态主导激子分离作用是主要贡献者。膜厚的增长，不仅带来了更多缺陷和陷阱限制激发态分离，更是使激发态扩散距离变长，造成电极收集困难。所以，在膜厚为 44 nm 至 93 nm 时，器件光电流的磁场效应体现为随着膜厚的增加，磁场效应的数值逐渐降低。

3.2 P3HT/PCBM 共混器件中的磁场效应

为了寻找直接的实验证据证明磁场效应与激发态有关，我们在活性层中引入了受体材料 PCBM。图 2 给出了结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT：PCBM(1：x%)/Al 光伏器件中的光电流磁场效应随 PCBM:P3HT 重量共混比例的变化关系。磁场效应随着 PCBM 共混浓度的提升而逐渐下降，当 PCBM 浓度为 10%时，磁场效应湮灭。从表 2 中可以看到由于 PCBM 加入，光电流明显提升，这是因为 P3HT 与 PCBM 给受体界面使得激发态解离率大大提升[15]。由于三线态

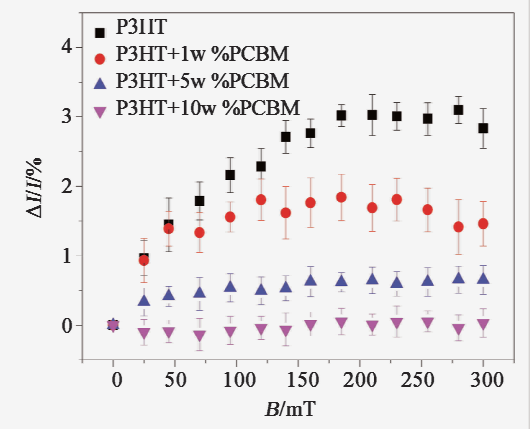


图 2 PCBM：P3HT 以重量比共混的器件中光电流的磁场效应

Fig. 2 MFEs of the PCBM/P3HT blended devices

和单线态都可以通过激子分离对光电流做出贡献，所以激发态之间的比例不再是影响光电流的主要因素，光电流不会再对磁场做出相应。当然，PCBM 增大了光电流，按照公式势必会将磁场效应有所减小，但是我们也应注意到在图 1 中磁场效应并没有因为活性层厚度增加造成的光电流下降而变大，相反，活性层变厚使单线态激子扩散距离变长造成电机收集困难，磁场效应相应减小。所以，光电流的减小或者增大并不应该看作为磁场效应的影响因素。

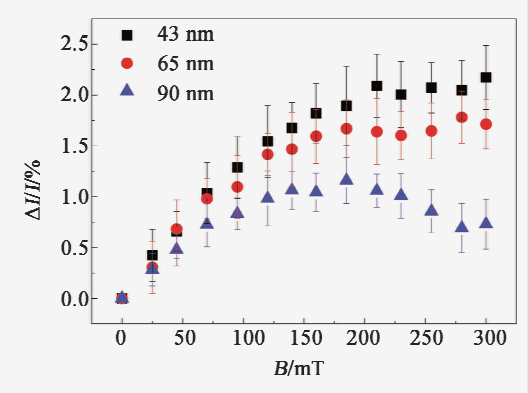
表 2　P3HT/P3CBM 共混器件的光电流

Tab. 2　Short-circuit current of the blended devices in Fig. 2

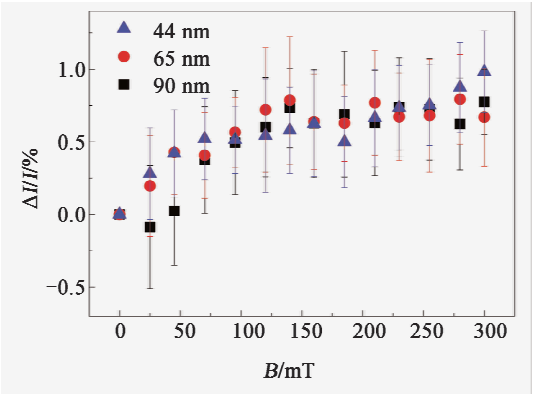
P3HT:PCBM(1:x %)	I_{sc}/(mA·cm^{-2})
1∶0%	-1.6×10^{-5}
1∶1%	-1.3×10^{-5}
1∶ 5%	-4.5×10^{-5}
1∶10%	-1.3×10^{-4}

3.3　纯 P3HT 器件与 P3HT/PCBM 共混器件中磁场效应对厚度的依赖性对比

为进一步证明单线态主导的激发态分离作用导致了正向的磁场效应，我们制备了两组器件，它们的厚度分布都相同，分别为 44 nm、65 nm、90 nm，区别是一组活性层为纯 P3HT 而另一组为 P3HT/PCBM 共混。从图 3(a)中可以看出，在 P3HT 器件中，光电流的磁场效应随着活性层厚度增加而下降。当 PCBM 加入时(图 3(b))，磁场效应下降为 0.7%左右且不同厚度的器件显示出了对磁场相同的响应曲线，磁场效应与厚度的关系消失了。由于 PCBM 受体的加入，给受体界面随机地分布在活性层当中，使得单线态激子可以在给受体界面处分离，较短的扩散长度和活性层的厚度不再成为限制单线态激发态分离的因素，器件仍然可以对磁场做出响应，但是磁场对活性层厚度的依赖关系消失。



(a)P3HT



(b)P3HT/PCBM

图 3　光电流的磁场效应随活性层厚度的变化关系

Fig. 3　Doping effects on MFEs thickness

4　结　　论

通过变化 P3HT 光伏器件中的一些外部条件，我们实现了在同一材料的器件中分别观测到了正向、负向的磁场效应，并采用激子模型给予其有据有理的推测及证明。实验表明，在无磁性材料的有机半导体器件中，激发态分离作用和激子-电荷作用是产生正负磁场效应的主要原因。单线态和三线态对光电流的贡献方式不同，而外加磁场调控激发态比例进而改变器件中的光电流大小。当 PCBM 加入活性层时，P3HT 与 PCBM 组成给受体界面，单线态和三线态以激发态分离的形式对光电流做出贡献，激发态比例不再成为影响光电流变化的因素。在纯 P3HT 器件中，活性层厚度越厚，单线态主导的激发态分离作用对光电流的贡献越小，体现为磁场效应随着厚度增加而变小。在共混器件中，由于给受体界面的引入，活性层厚度不再成为限制单线态激发态分离的主要因素，磁场效应对厚度依赖关系消失。

参 考 文 献：

[1] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, *et al*. Magnetic field effects on emission and current in Alq3-based electroluminescent diodes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 380(5-6): 710-715.

[2] Mermer O, Veeraraghavan G, Francis T L, *et al*. Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices [J]. *Solid State Communications*, 2005, 134(9): 631-636.

[3] Merrifield R E, Ern V. Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1968, 21(9): 609-611.

[4] Merrifield R E. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(9): 4318-4319.

[5] Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(14-15): 1500-1516.

[6] 朱键卓，杜会静，苏子生. 载流子迁移率对有机太阳能电池性能影响的模拟研究[J]. 发光学报, 2013, 34(4): 463-468.
Zhu J Z, Du H J, Su Z S, *et al*. Simulation study on influence of the carrier mobility on the performances of organic solar cells [J]. *Chin. J. Lumin*, 2013, 34(4): 463-468. (in Chinese)

[7] Tsung H L, Tzung F G, Huang J C, *et al*. Modulations of photoinduced magnetoconductance for polymer diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(15): 153303-153303-3.

[8] Hoppea H, Sariciftci N S. Organic solar cells: An overview [J]. *J. Mater. Res*, 2004, 19(7): 1925.

[9] Shao Y, Yang Y. Efficient organic heterojunction photovoltaic cells based on triplet materials [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(23): 2841-2844.

[10] Wohlgenannt M, Vardeny Z V. Spin-dependent exciton formation rates in π-conjugated materials [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(3): R83.

[11] Khler A, Beljonne D. The singlet-triplet exchange energy in conjugated polymers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(1): 11-18.

[12] Hu B, He L. Magneto-optical studies of international photovoltaic processin organic solar cells [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, 4: 3.

[13] Iwasaki Y, Asahi M, Matsumura M, *et al*. Fractions of singlet and triplet excitons generated in organic light-emitting devices based on a polyphenylenevinylene derivative [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 195209.

[14] Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(12): 985-991.

[15] Kraabel B, Hummelen J C, Vacar D, *et al*. Subpicosecond photoinduced electron transfer from conjugated polymers to functionalized fullerenes [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(11): 4267-4273.

作者简介：马超(1988－)，男，山东济南人，硕士研究生，主要从事聚合物半导体中的磁场效应方面的研究。E-mail: upchaodaren@126.com