

Chapter 1

有机导电聚合物太阳能电池材料介绍

1.1 有机导电聚合物的研究进展

有机导电聚合物在通过掺杂等手段处理后，会使其导电性能介于半导体与导体之间。它既有传统的聚合物所具备的柔韧性、机械性和功能结构易于控制等特性，同时拥有不逊于金属的导电性。[1] 有机导电聚合物可以分为两大类，共轭聚合物与复合型聚合物。如果聚合物本身拥有或经过掺杂处理后具有导电性，这类聚合物称为共轭聚合物；如果聚合物本身无法通过简单的掺杂等手段使其具有导电性，这类聚合物称为复合型聚合物。复合型聚合物在一定方式下通过加入导电材料复合而成。[2-4]

有机导电聚合物链一般由单双键交替组成了一种共轭体系，这种共轭体系称为 π 体系。这种体系下的电子可以在聚合物链上运动而使得该聚合物具备了导电性。虽然 π 电子的存在为聚合物的导电性提供了基础，但正如前文提到过的一样，并非所有聚合物都拥有易导电的特性。这还需要从能带结构来给予解释：如果在聚合物链中，派尔斯不稳定性会使得导带与价带之间的能隙比较大，导致 π 电子通过简单的激发并达到导带的几率非常低。因此，在室温常压等条件下，导带中的电子占据就会很少，所以电导率会变得非常低，没有表现出可观的导电性。如果通过氧化反应使得聚合物链失去电子（或者通过还原反应使得聚合物链得到电子），聚合物链的能隙中间就会出现新的载流子：激子，极化子或者双极化子；从而使得聚合物链产生导电性。[5-6] 除了对聚合物进行氧化还原反应激发新的载流子使其导电以外，A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 等在 1977 年发现，聚乙炔中掺杂碘后其导电性提高了几个甚至几十个数量级。这一发现不仅让这三位科学家共同获得了 2000 年诺贝尔化学奖 [7-9]，而且使得有

机导电聚合物得到了空前的关注，并逐渐使其发展为一个新型的交叉学科领域。在随后的研究中发现，除了聚乙炔具备掺杂后的强导电性，还有非常多的具有共轭 π 体系的有机聚合物在掺杂后获得了良好的导电性，例如聚对苯，聚对苯撑乙烯，聚噻吩等。

有机导电聚合物优良的导电性以及特殊的光学特性使其本身在自然科学领域中成为理想的应用材料。有机导电聚合物的常见应用有：聚合物发光二极管 (Polymer Light Emitting Diodes), 聚合物太阳能电池 (Polymer Solar Cell), 和聚合物场效应管 (Organic Field-Effect Transistor)。

聚合物发光二极管的研究可以追溯到 20 世纪 50 年代。A. Bernanose 以及其合作者通过对吡啶橙类物质加电压后发现了电致发光现象。[10-13] 1960 到 1963 年，Martin Pope 以及其在 New York University 的合作者发现了空穴被注入到了有机晶体蒽 (Anthracene Crystal) 的现象，并对电子与空穴的注入接触做了解释。[14-16] 在此期间，他们还首次从有机晶体蒽中观察到了通电引起的发光现象。[17] 1965 年，加拿大科学家 W. Helfrich 和 W.G. Schneider 第一次实现了有机单晶蒽中的双注入重合的电致发光。[18] 最早的聚合物薄膜电致发光器件是由英国科学家 Roger Partridge 在 1975 年制成的，其结果发表于 1983 年。[19-22] 就在不久后的 1987 年，Eastman Kodak 公司的 Ching W. Tang 与 Steven Van Slyke 共同制备了首个聚合物发光二极管。[23] 这标志了现代聚合物发光二极管研究领域的开始。在随后的 1990 年，剑桥大学卡文迪许实验室 (Cavendish Laboratory) 的 J.H. Burroughes 等人报道了首个较高效率的有机发光二极管，他们的材料是基于聚对亚苯基亚乙烯基 - poly(p-phenylene vinylene)。[24] 他们制备的器件在直流驱动偏压小于 14V 的时候有蓝绿色光输出，其量子效率达到了 0.05%。为了提高有机物发光的量子效率，1988 年 Baldo 等人让单重态激子 (singlet exciton) 激子与三重态激子 (triplet exciton) 同时参与能量的传递，从而使得其内部能量的传输效率提高到 90%。[25] 1999 年，Yong Cao 等人通过在共轭聚合物中掺杂改善电子传输材料的基团，使得量子效率增加到 50%。[26]

聚合物太阳能电池的研究也可以追溯到上世纪 50 年代，已经有巨大的努力投入到了制备更高效的有机太阳能电池的研究中去。D. Kearns 等利用有机小分子材料镁酞菁制成最早的有机太阳能电池 [27-29]。到了上世纪 70 年代，随着多种共轭聚合物薄膜材料的成功合成，如聚乙炔薄膜，为制备高分子太阳能电池的提供了新型候选材料 [30-32]，从而制成了最早的共轭聚合物光电转换材料的聚乙炔薄膜太阳能电池 [33]。早期有机太阳能电池被设计成三明治结构，即两个金属电极中间夹着一层有机活性层 [34]。通过不同功函数的两个金属电极形成的内电场，拆分光致激子。然而，仅仅依靠利用上述的

器件中两个电极上不同功函数形成的内电场拆分激子极为不易 [35-38]。为了克服上述困难, Tang 等在 1986 年率先使用共轭聚合物材料 PV 和铜酞菁制成聚合物异质结, 通过异质结拆分光致激子, 将光电转换效率提高到 1% 左右 [39]。这类材料也被称为共轭聚合物异质结光电转换材料。1992 年, Sariciftci 等人在共轭聚合物与富勒烯的连接处观察到了一种极度高效的电荷超快转移现象。[40] 在这一现象的启发下, 人们研制出了聚合物与富勒烯为材料的双层体异质结太阳能电池。[41-44]

有机导电聚合物场效应管的研究起源于日本科学家赤松、井口在 1954 年的一个研究工作。他们在芳香族碳水化合物薄膜中掺入氯后, 发现该薄膜具有导电性, 其电导率大致为 0.1 S/cm。[45] 1986 年, Tsumura 等人用聚噻吩为材料研制出了世界上第一个有机场效应管。[46] 因为有机聚合物场效应管的载流子迁移率低的原因, 人们把有机场效应管的研究方向转移到了有机小分子上面。其中, Garnier 用 $\alpha - 6T$ 为工作原料制备出的场效应管, 其载流子迁移率比之前高出了 10^3 个数量级。[47] 有机小分子高性能场效应管与无机材料硅为基础的场效应管在载流子迁移率以及开关电流方面非常接近。但有机场效应管的制作成本更低, 制作工艺简单, 使得其应用前景非常被看好。

可以看到, 有机材料为基础的各种设备在业界的应用会越来越广。而有机导电聚合物材料的研究更是其中最为重要的课题之一。本文将主要关注点放在了共轭聚合物材料导电性质的探究上, 对有机太阳能电池中激子的形成过程, 弛豫过程, 以及以极化子为代表的载流子输运过程进行细致的计算, 分析, 对有机聚合物太阳能电池的研究中出现的一些问题做出的解释。

1.2 体异质结有机太阳能电池的工作原理

有机太阳能电池究竟是如何将光能转化成了电能? 这个过程通常分为四个步骤: (1) 在外外界光场的作用下, 来自光激发层的处于基态的电子吸收光子的能量而被激发到能带中的导带层, 同时在价带中会留出一个空位, 这个空位成为空穴, 空穴带有正电荷。如果在此时撤去光场的作用, 那么这个电子空穴对会因为静电场的相互作用而使得被激发的电子重新回到基态。正是由于光场的作用与静电场的作用的叠加, 使得电子空穴对可以一直保持存在并有可能因为弛豫现象而形成一个能量稳定的电子空穴对状态, 这个状态称为激子态。[48] (2) 在聚合物链中的激子会扩散到电子给体与电子受体的接触层。(3) 在接触层, 激子会被解离成为独立的电子与空穴。电子进入受体, 空穴保留在给体。该电子在聚合物中会形成一种称为极化子的准粒子。极化子受到物质内部电场

的作用下发生运动，形成载流子。(4) 载流子在经过输运后会到达电极而为电池完成一个充电的过程。此过程中，载流子本身是一个带有负电荷的极化子，我们成为负极化子。因此，有机导电聚合物太阳能电池的与原理可以概括为四个步骤：激子的形成，激子的扩散，激子的分离，和载流子的输运。

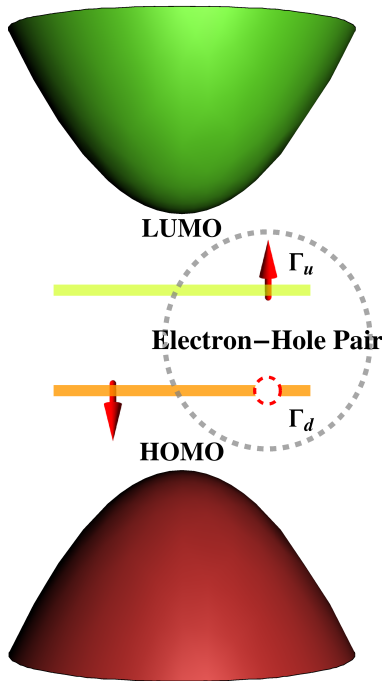


Figure 1.1: 在能带结构中，光激发下电子受激跃迁形成的激子态

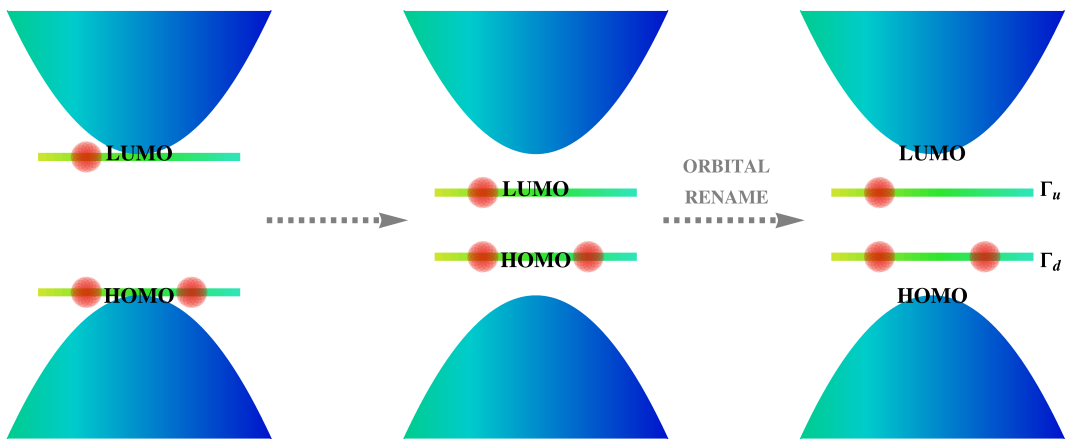


Figure 1.2: 在能带结构中，电子注入聚合物引起的能带变化并形成的负极化子

为了得到更高效率的有机太阳能电池，以上的四个步骤中的每一个都值得去研究。在自发辐射已以及非辐射跃迁的条件下，激子会在扩散的过程中衰减。因此，对于减少

激子的衰减的数量，现现在科学家们采用了减少激子扩散距离的做法。体异质结太阳能电池的结构被认为是很好的减少了激子扩散的距离。如图 1 所示的是理想情况下的有机体异质结太阳能电池的结构。[49,50] 给体与受体之间有非常理想的充分融合，但是这种组织良好的体异质结结构在纳米尺度下却很难成型。因此，一般来说，现实工艺下的结果是近一维形态的聚合物受体材料被溶解在给体材料的体系当中形成的。现实中的体异质结太阳能电池的结构如图 2。正是由于这种结构，体异质结随机地充满了太阳能电池电极之间的空间，这样的形态使得充满这个空间中的被外界光强激发的激子可以再形成后实现极高几率的分离，因为激子在形成的地方很有可能就是受体与给体的接触面而使得激子分离前的扩散距离非常短，降低了激子扩散中途衰减的可能性。实验中，在等规性 P3HT (RR-P3HT) 与 PCBM 相分离混合薄膜中可以发现，大部分激子如前文所述一般被分解成为自由运动的极化子。[51] 在混合薄膜的界面处除了产生带有电荷的极化子，相比较与激子的数量来说，超快光谱测量还发现一种极化子对的产生。[52] 导致对于共轭聚合物中的载流子而言，似乎存在着一种带有双倍电荷的载流子，例如双极化子。在 2011 年，通过拉曼光谱，人们在寡聚噻吩二价阳离子中观察到了双极化子转换成为极化子对的现象。[53] 因此，在激子分离后产生的准粒子中，扮演着载流子角色的实际上是极化子。

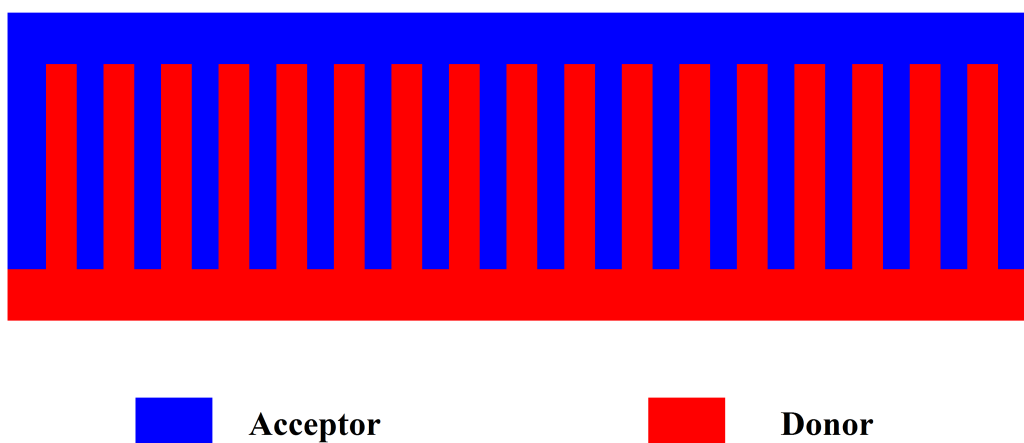


Figure 1.3: 理想情况下的有机体异质结太阳能电池的结构

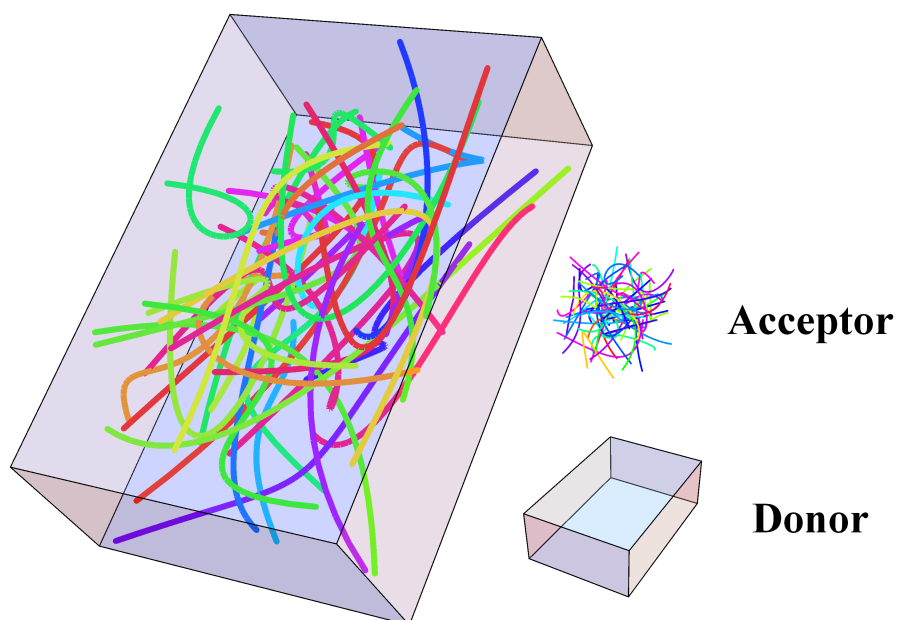


Figure 1.4: 现实情况下的有机体异质结太阳能电池的结构

1.3 探究思路

1.3.1 激子形成的研究思路

对于有机异质结太阳能电池而的探究而言，本文将关注其原理中的四个环节里的两个环节：激子的形成过程与载流子的输运过程。在实验中，人们在 MEH-PPV 或者 P3HT 的薄膜以及溶液里进行了超快辐射研究发现，激子的自局域过程是一个小于 100 飞秒超快过程。[54,55] 但是，与自局域过程相比而言，激子的形成却是一个相对较为缓慢的过程，大致在 1 皮秒，即 1000 飞秒左右。在体异质结太阳能电池中，激子的局域与形成都发生在给体材料与受体材料的界面处。在光激发的条件下，基态电子被激发而形成能带中的电子空穴对，同时因为电子与声子的相互作用而在聚合物链中形成局域的激子雏形，但如果在此时，这个电子空穴对就已经发生了分离，那么激子的形成对于产生载流子而言，并非是一个充分条件。更严格的说，其实只要电子空穴对形成，就已经

为产生载流子提供了条件。为了在理论上区分激子局域与激子形成，我们将重点研究激子形成的整个过程。同样在实验中观察到的去极化，光谱红移以及振动结构等现象，可以得到激子的形成过程中涉及到与较低能态的声子或者与聚合物链的产生相互作用，这种聚合物链间以及聚合物链内的相互作用被认为是一种弛豫过程。因此，我们猜测正是这个弛豫过程造成了电子空穴对形成与激子形成的不同步。因此，探究的问题转化成为了我们需要对弛豫过程做出动力学描述，并且明确地区分出它与光激发形成的自局域动力学过程的差别，尤其是在对太阳能电池的探究上。

在方法上，尽管聚合物链位型在外界光激发下的含时变化可以由传统的分子动力学过程来计算。但是，在考虑聚合物链的位型明显变化前，我们必须描述出电子空穴对的超快形成过程。而这个过程涉及到电子受激跃迁导致的电子能带占据数（电子在分子轨道上的占据数）变化，而聚合物链体系又是一个电子与声子相互作用明显的体系。并非可以由简单的考虑分子的动力学来计算。本文将为解决这个理论上的不足提供计算方案。这一方案的依据是在 2009 年，Devizis 等人提出的电子跃迁偶极矩很可能在与电子声子耦合下的聚合物链运动有直接的关系。[56] 因此，作为电子跃迁直接原因的外界光强将会被引入分子动力学，从而为探究激子形成的过程提供了一套方案。

1.3.2 光激发下载流子运动的研究思路

对于实际的有机聚合物体异质结太阳能电池而言，激子分离产生的载流子会沿着聚合物链运动。与理想形态的有机体异质结太阳能电池相比，更为物质分布随机的实际太阳能电池中的载流子输运距离更长，尽管这样的设计大大缩减了激子扩散的长度。这也意味着，一维情况下聚合物中载流子的运动对于揭示体异质结太阳能电池的效率将变得非常重要。

作为聚合物链上载流子输运的决定因素，在实验中已经观察到了载流子输运受两个因素的影响：一个是在聚合物链中由于分子线极化导致的单体之间的电荷转移积分；另一个是由减少能量无序引起。[57] 但除此以外，还有没有同样关键的因素对载流子的跃迁起影响？我们考虑这样一个情形：一个正在工作的太阳能电池就势必会暴露在外界光强的作用下，在太阳能电池中的聚合物链上作运动的载流子将会受到外界光激发的作用。加之聚合物链的长度比较长，那么在载流子输运的过程中，载流子极有可能吸收外界光子的能量而被激发。对于受激发载流子运动对聚合物太阳能电池的影响在最近考虑了 P3HT/PC60BM NPs 中光激发导致的 NP/电介质界面处电子深度自局域的实验中得到

了支持。[58] 不仅如此，这个实验中还报道了一种机制，即光激发条件下的载流子被再激发而形成了一个更深的聚合物链晶格畸变。由此，我们可以看到，一维情况下的一个载流子在外界光激发的条件下是如何运动的课题对于研究有机体异质结阳能的工作效率至关重要。在方法上，我们将同样考虑含时电子受外界光激发引起的跃迁过程，并结合传统的分子动力学方法，旨在深化外界光激发下的载流子在有机光伏器件，尤其是体异质结太阳能电池中的运动规律，即载流子的深度自陷效应为有机聚合物太阳能电池的研究提供了一个研究纬度。

Chapter 2

有机共轭聚合物的理论模型与动力学方法

2.1 有机共轭聚合物的 Su Schrieffer Heeger 模型

有机共轭聚合物的典型模型是由聚合物分子单体以及 π 电子所组成，其总能量包括单体的能量和电子的能量两个部分。如果有 H 代表整个聚合物链体系的总能量， H_l 和 H_e 代表单体部分的哈密顿量和电子部分的哈密顿量，那么有机共轭聚合物链的哈密顿量可以表示为这两个部分能量之和

$$H = H_l + H_e \quad (2.1)$$

2.2 有机共轭聚合物的动力学理论

2.3 电子间相互作用 **Hatree Fock** 近似

2.4 有机共轭聚合物中电子跃迁的偶极矩计算

3. 有机导电聚合物中的激子形成

4. 有机导电聚合物中的载流子输运

参考文献

1. 孙鑫. 高聚物中的孤子和极化子 [M], 四川教育出版社, 1988:1-115.
2. V.K. Sachdev, R. Kumar, A. Singh, et al. *Proc. ICSMT*. **1996**, 104-109.
3. C. Hotta, *Physica. B*, **2003**(329), 1164-1165.
4. N. Dupuis, V.M. Yakovenko, *Physica. B*, **1999**(259), 1013-1014.
5. R.E. Peierls, "Quantum Theory of Solids" (Oxford University Press, London 1955)
6. Z. Wang, C.Q. Wu, X. Sun, *Chinese Phys. Lett.*, **(1985)**, 141
7. H.L.E.J. Shirakawa, A.G. MacDiarmid and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 578-580.
8. 诸平, 张文根, 白川英树与导电聚合物发现力学纪学, **(2003)**, 18(1): 60-62.
9. J. Lippe, R. Holze, *synth. met.* **(1991)**, 43(2): 2927-2936.
10. A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **(1953)**, 50, 64.
11. A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **(1953)**, 50, 261.
12. A. Bernanose, *J. Chim. Phys.* **(1955)**, 52, 396.
13. A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **(1955)**, 52, 509.

14. H. Kallmann, M. Pope, Bulk Conductivity in Organic Crystals, *Nature*. 186 (**1960**) 31–33. doi:10.1038/186031a0.
15. M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*. 38 (**1963**) 2042. doi:10.1063/1.1733929.
16. H. Kallmann, M. Pope, Positive Hole Injection into Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*. 32 (1960) 300. doi:10.1063/1.1700925.
17. P. Mark, W. Helfrich, Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals, *Journal of Applied Physics*. 33 (1962) 205. doi:10.1063/1.1728487.
18. W. Helfrich, W. Schneider, Recombination Radiation in Anthracene Crystals, *Physical Review Letters*. 14 (1965) 229–231. doi:10.1103/PhysRevLett.14.229.
19. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 733.
20. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 739.
21. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 748.
22. R. Partridge, *Polymer* (**1983**), 24 (6): 755.
23. C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Applied Physics Letters* (**1987**), 51 (12): 913.
24. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, et al., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*. 347 (**1990**) 539–541. doi:10.1038/347539a0.
25. M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, *Nature*, (**1988**), 395(10): 151-154.
26. Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, *Nature*, (**1999**), 397(6718): 414-417.
27. D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, (**1958**), 29: 950-951.
28. H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.*, (**1959**), 30: 585-586.
29. A.K. Ghosh *et al*, *J. Appl. Phys.*, (**1974**), 45: 230-236.
30. H. Shirakawa *et al*, *Synthetic Metal*, (**1980**), 1: 175-184
31. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, *Chem Commun*, (**1977**), 39: 1098-1101.
32. C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr, Y.W. Park, *Phys. Rev. Lett.* (**1977**), 39: 1098-1101.

33. B.R. Weinberger *et al*, *Synth. Metals.*, **(1982)**, 4: 187-197.
34. A. Haugeneder *et al*, *Phys. Rev. B.*, **(1999)**, 59: 15346-15351.
35. T. Stubinger, W. Brutting, *J. Appl. Phys.*, **(2001)**, 90: 3632-3641.
36. M. Theander *et al*, *Phys. Rev. B.*, **(2000)**, 61: 12957-12963.
37. E.S. Maniloff, V.I. Klimov, D.W. McBranch, *Phys. Rev. B.*, **(1997)**, 56: 1876-1881.
38. D. Vacar, E.S. Maniloff, D.W. McBranch, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B.*, **(1997)**, 56: 4573-4577.
39. C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett*, **(1986)**, 48: 183-185.
40. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science*, **(1992)**, 258: 1474–1476.
41. L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B.*, **(1993)**, 47: 13835–13842.
42. C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B.*, **(1993)**, 48, 15425–15433.
43. S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **(1992)**, 82: 249–252.
44. S. Morita, S. Kiyomatsu, X. H. Yin, A. A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **(1993)**, 74: 2860–2865.
45. S.M. Zhang, *Sem. Opto*, **(2003)**, 24:84.
46. A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **(1986)**, 49:1210.
47. G. Horowitz, *Adv. Mat.*, **(1996)**, 8:242.
48. W.Y. Liang, Excitons, *Physics Education*. **(1970)** 5: 226–228. doi:10.1088/0031-9120/5/4/003.
49. C. Y. Yang and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **(1996)**, 83: 85–88.
50. M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, **(2013)**, 38: 1929– 1940.
51. J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2010)**, 132: 6154–6164.

52. R. Tautz, E. D. Como, C. Wiebeler, G. Soavi, I. Dumsch, N. Frohlich, G. Grancini, S. Allard, U. Scherf, G. Cerullo, S. Schumacher and Jochen Feldmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2013)**, 135: 4282–4290.
53. S. R. Gonzalez, Y. Ie, Y. Aso, J. T. L. Navarrete and J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2011)**, 133: 16350–16353.
54. Banerji, N.; Cowan, S.; Heeger, A. J. Exciton Formation, Relaxation, and Decay in PCDTBT. *J. Am. Chem. Soc.*, **(2010)**, 132: 17459–17470.
55. Banerji, N.; Cowan, S.; Vauthey, E.; Heeger, A. J. Ultrafast Relaxation of the Poly(3-hexylthiophene) Emission Spectrum. *J. Phys. Chem. C*, **(2011)**, 115: 9726–9739.
56. Devižis, A.; Serbenta, A.; Meerholz, K.; Hertel, D.; Gulbinas, V. Excited State Relaxation in Poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole) Films. *J. Chem. Phys.*, **(2009)**, 131: 104902/1–7.
57. A. A. Kocherzhenko, S. Patwardhan, F. C. Grozema, H. L. Anderson and L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2009)**, 131: 5522–5529.
58. Z. Hu and A. J. Gesquiere, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2011)**, 133: 20850–20856.