

分子取向调控对有机太阳电池器件性能的提升

郭丰 钟天 喻康林 雷诗云 张明睿 肖标 胡黎文 王亮

Improved device performance enabled by optimized molecular orientation in organic solar cells

GUO Feng, ZHONG Tian, YU Kanglin, LEI Shiyun, ZHANG Mingrui, XIAO Biao, HU Liwen, WANG Liang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220222.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

(PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

(PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells

复合材料学报. 2017, 34(11): 2385-2391 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170228.001>

基于金属-有机骨架的锂离子电池硅负极的研究进展

Progress of silicon-based anode for lithium-ion batteries with metal-organic frameworks

复合材料学报. 2021, 38(1): 45-54 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.005>

有机-无机复合气凝胶的制备及其阻燃性能研究进展

Research progress on preparation and flame retardant properties of organic-inorganic composite aerogel

复合材料学报. 2021, 38(7): 2056-2069 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210324.002>

有机相对骨组织力学性能影响的有限元分析

Finite element analysis on the effect of organic phase on mechanical properties of bone tissue

复合材料学报. 2018, 35(1): 238-243 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170412.006>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220222.001

分子取向调控对有机太阳能电池器件性能的提升



郭丰, 钟天, 喻康林, 雷诗云, 张明睿, 肖标*, 胡黎文*, 王亮*
(江汉大学 光电材料与技术学院 光电化学材料与器件教育部重点实验室, 武汉 430056)

摘要: 活性层形貌对有机太阳能电池的器件效率有着重要的影响。调控活性层中的分子取向是优化其形貌的方式之一。本文旨在采用 Layer-by-Layer (LbL) 的方法调控有机太阳能电池活性层中分子的取向, 进而提升电池器件的效率。通过向电子受体中加入不同的添加剂实现活性层中受体分子 (Y6) 的取向调节, 优化后器件的能量转换效率达到 16.2%。利用椭圆偏振光谱和掠入射广角 X 射线散射 (GIWAXS) 技术对活性层薄膜进行了表征, 结果表明, 向受体中加入 1,8-二碘辛烷 (DIO) 作为添加剂后, 活性层中的 Y6 分子倾向水平取向, 向受体中加入氯萘 (CN) 作为添加剂后, Y6 分子倾向于垂直取向。电学和光学表征结果表明, Y6 的水平取向增加了器件内激子的分离效率, 进而提升了器件的能量转换效率。
关键词: 有机太阳能电池; 逐层沉积; 分子取向; 椭圆偏振光谱; 掠入射广角 X 射线散射; 受体分子 (Y6)
中图分类号: TM914.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-1986-09

Improved device performance enabled by optimized molecular orientation in organic solar cells

GUO Feng, ZHONG Tian, YU Kanglin, LEI Shiyun, ZHANG Mingrui, XIAO Biao*, HU Liwen*, WANG Liang*

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices (Ministry of Education), School of Optoelectronic Materials & Technology, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: The morphology of the active layer has an important influence on the device efficiency of organic solar cells. Tuning the molecular orientation in the active layer is one of the ways to optimize its morphology. This paper aims to use a Layer-by-Layer (LbL) method to regulate the orientation of molecules in the active layer of organic solar cells, thereby improving the efficiency of cell devices. By adding different additives to the electron acceptor, the orientation of acceptor molecule (Y6) in the active layer is adjusted, and the energy conversion efficiency of the optimized device reaches 16.2%. The active layer films were characterized by ellipsometry and grazing incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS). The results show that after adding 1,8-diiodooctane (DIO) as an additive to the receptor, Y6 molecules in the active layer tend to be horizontally oriented, and after adding chloronaphthalene (CN) as an additive to the receptor, Y6 molecules tend to be vertically oriented. The electrical and optical characterization results show that the horizontal orientation of Y6 increases the exciton separation efficiency, and then improves the energy conversion efficiency of the device.
Keywords: organic solar cell; Layer-by-Layer; molecular orientation; ellipsometry; GIWAXS; acceptor molecule (Y6)

收稿日期: 2021-12-01; 修回日期: 2022-01-25; 录用日期: 2022-01-30; 网络首发时间: 2022-02-23 09:09:44
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220222.001>
基金项目: 国家自然科学基金 (52103213; 21302064); 中央引导地方科技发展专项 (2019ZYD005)
通信作者: 肖标, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光电化学材料与器件 E-mail: biaoxiao@jhun.edu.cn;
胡黎文, 博士, 讲师, 研究方向为共轭光电材料的合成 E-mail: hulw@jhun.edu.cn;
王亮, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为新型光电材料的合成 E-mail: wangliang@mail.jhun.edu.cn
引用格式: 郭丰, 钟天, 喻康林, 等. 分子取向调控对有机太阳能电池器件性能的提升 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 1986-1994.
GUO Feng, ZHONG Tian, YU Kanglin, et al. Improved device performance enabled by optimized molecular orientation in organic solar cells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 1986-1994(in Chinese).

有机太阳电池作为一种新型绿色能源技术,是解决环境污染,能源危机的潜在途径之一。根据电子给体(D)和电子受体(A)之间相互作用方式的不同,有机太阳电池可分为双层异质结(Bilayer heterojunction)电池和本体异质结(BHJ, Bulk heterojunction)^[1]。早在1986年, Tang等^[2]就报道了双层异质结有机太阳电池,该器件中,活性层具有D/A双层结构,通过依次蒸发酞菁铜(CuPc)和茚的衍生物(PDI)实现D/A双层异质结的制备,这种逐层沉积给受体的方式又被成为Layer-by-Layer (LbL)法。这种通过真空逐层蒸镀方法制备的双层有机太阳电池的给受体之间接触面太小,不利于解离光生激子。1995年Yu等^[3]提出了BHJ的概念,即将D和A以物理方式共混形成PN结,进而实现了高效激子解离。自此,本体异质结有机太阳电池获得了飞速的发展^[4-11]。

近年来,采用LbL的方法制备本体异质结有机太阳电池重新引起了研究人员的关注^[12-13]。与早期采用真空热蒸发制备的方式不同,近期的研究主要采用溶液加工的方法实现给受体的依次沉积,在制备上层薄膜的过程中,溶液中的溶剂与下层薄膜发生作用,使电子给体和受体能够较好地混合,最终形成具有纳米尺度相分离的异质结。与直接将给受体混合溶液一次成膜的方法相比,加工步骤略显复杂,但这种方法具有较好的灵活性,可以更方便地调节电池的加工参数,为精细调控器件的性能提供了新的可能途径。2009年, Ayzner等^[14]通过LbL的方法制备了P3HT/PC₆₁BM太阳电池,能量转换效率(PCE)超过3.5%,接近一步旋涂法制备的有机太阳电池器件效率。2011年, Lee等^[15]用同样的方法制备了P3HT/PC₆₁BM太阳电池,并利用X射线光电子能谱(XPS)研究了活性层中给受体在垂直方向上的分布情况,结果表明,无论是退火还是未退火的器件,PC₆₁BM都会扩散到P3HT层中。2012年, Li等^[1]将P3HT作为给体材料,选取四种富勒烯作为受体材料,通过LbL的方法制备了电池器件,最高效率可以达到6.48%。2014年, Cheng等^[16]利用聚合物PBDTTT-C-T作为给体材料,PC₆₁BM作为受体材料,通过LbL的方法制备了PCE高达7.13%的器件,远高于一步沉积法制备的器件效率(4.31%),这也是当时通过LbL方法制得的器件的最高效率。近年来,通过LbL方法制备的器件已经可以达到甚至高于传统方法制备的器件的水平。2020年,

Li等^[17]将LbL加工方法用于制造高效的聚合物太阳能电池,结果表明,通过使用溶剂添加剂1,8-二碘辛烷(DIO)可以很好地调节垂直组成分布。同时,DIO可以改善活性层的结晶度,有助于获得高效的激子解离、电荷运输和抽取,最终得到优化的LbL器件的效率为16.5%,高于作为参照的体异质结太阳能电池的效率。2021年, Hu等^[18]使用三种茚酞亚胺衍生物(TBDPDI-C₅、TBDPDI-C₁₁和SdiPDI)作为受体分别以LbL和一步旋涂法制备了器件。对比研究结果表明,采用LbL方法制备的器件具有更好的电荷传输性能、较少的激子复合损失,同样,该工作也观察到采用LbL制备的活性层中存在垂直方向的相分离。此外,利用LbL制备有机太阳电池器件的方法也被应用于大面积器件的制备,并获得了高的效率^[19-20]。

逐层沉积法的一个优势是可以较好地调节分子的取向。2010年, Cheng等^[21]利用CuI来控制CuPc的分子取向,在ITO与CuPc之间引入CuI缓冲层,由于CuPc与CuI之间的强相互作用,使得最先沉积在CuI上的CuPc的取向发生变化,随后沉积的CuPc也与最先沉积的CuPc取向相同,这种取向的变化最终使得器件的性能提升了70%。2015年, Vohra等^[22]分别制备了基于相同活性层PNTz4T:PC₇₁BM的正置和倒置有机太阳电池器件,由于正置和倒置器件活性层分别旋涂在PEDOT:PSS和ZnO上,且PEDOT:PSS与ZnO的表面性质存在差异,沉积在这两种不同材料上面的分子取向不同,最终导致器件性能的差异。2019年, Zhou等^[23]用LbL的方法依次沉积了P3HT和N2200两种材料制得全聚合物太阳电池器件,通过改变实验条件得到了不同分子取向器件的性能,结果表明,当N2200分子呈现面内取向时,器件内电荷复合损失较为严重,导致了额外的能量损失,最终造成了开路电压V_{oc}的降低。该工作说明合理调控活性层中分子的取向对提升器件的能量转换效率至关重要。

以聚合物PBDB-T-2F(PM6)为给体,有机共轭小分子Y6为受体,通过LbL的方法制备了高性能有机太阳电池器件。研究结果表明,向电子受体溶液中加入不同添加剂时以LbL方式制备的光活性层薄膜中的Y6分子具有不同的取向倾向。为了探究受体分子取向对器件性能的影响,本文首先通过紫外吸收光谱对活性层的光谱性质进行了分析,随后利用椭圆偏振光谱对活性层薄膜中分

子的取向进行表征。掠入射广角 X 射线散射 (GIWAXS) 图谱证实了活性层中分子的取向情况。随后的电化学测试结果表明, 活性层中分子的取向对光生激子的分离、电荷的传输及抽取等行为有着重要的影响。

1 实验材料及方法

ITO 玻璃购自芜湖晶辉电子科技有限公司, 方块电阻位 $15 \Omega/\text{sq}$ 。PEDOT:PSS 空穴传输层购自德国贺利氏公司。PM6、Y6 和 PDINO 均购自杭州科佰特公司。氯萘 (CN) 和 DIO 均购自上海梯希爱公司。实验中所涉及的材料均未经纯化直接使用。

首先, 将预先图案化的 ITO 导电玻璃放在丙酮、去离子水和异丙醇中依次超声清洗 10~15 min, 烘干后用等离子体清洗机将 ITO 导电玻璃处理五分钟以进一步清理 ITO 表面并提升其功函数。紧接着用匀胶机在 ITO 玻璃表面旋涂一层 30 nm 厚的 PEDOT:PSS 作为空穴传输层。随后将旋涂好 PEDOT:PSS 的片子在空气中 150°C 加热处理 10 min。冷却后在手套箱中先旋涂一层电子给体 PM6, 旋涂速度为 1 600 r/min, 浓度为 12 mg/mL。静置十分钟后以 2 500 r/min 分别旋涂无添加剂、含有 0.5% CN 和含有 0.5% DIO 的电子受体溶液, 三种受体的浓度均为 9 mg/mL。电子传输层 PDINO 的厚度约为 10 nm, 同样采用旋涂工艺制备。最后将样品转移至蒸镀腔, 在不低于 10^{-4} Pa 的高真空中蒸镀 70 nm 的金属铝作为电极。

紫外-可见吸收光谱图由紫外分光光度计 (PerkinElmer lambda 1050 S) 测得, 在进行椭圆偏振测试时入射偏振光以 65° 的入射角照射样品并记录数据, 所用设备为颐光科技的 ME-L-VI 型椭偏仪。电池器件的变光强电流密度-电压曲线由太阳光模拟器 (SAN-EI, XES-40S2-CE) 在不同光强下测得, 数据利用半导体参数分析仪 (KEITHLEY, 4200A-SCS) 记录。掠入射 X 射线散射实验在实验室线站 (Xenocs, Xeuss 3.0) 上完成。

2 结果与讨论

图 1(a) 为器件的电流密度-电压曲线, 可以得到器件在不同条件下的能量转换效率 (PCE)、开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 以及短路电流密度 (J_{sc}) 等重要参数。表 1 所列不同制备条件下太阳电池器件的核心参数。由图 1(a) 和表 1 可知, 添加剂对器件各项性能参数均有重要影响。加入

CN 后器件的 V_{oc} 由 0.85 V 小幅提升至 0.86 V, FF 由 68.87% 增加到 71.62%, 而 J_{sc} 则由 $25.90 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 降低至 $24.36 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 最终, 器件的 PCE 出现了一定程度的下降 (由 15.16% 降低至 15.01%); 与加入 CN 的器件不同, 向受体中加入 0.5% 的 DIO 后, 器件的 V_{oc} 显著降低, 由 0.85 V 降低至 0.82 V, FF 由 68.87% 大幅提升至 74.80%, J_{sc} 也增长到了 $26.35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。图 1(b) 为器件在不同条件下的外量子效率 (EQE) 曲线。可知, 向 Y6 溶液中加了 CN 作为添加剂后用其制备的器件的 EQE 发生了较大幅度的降低, 这一现象在 620 nm 以后表现的尤为显著。相比之下, 加入 DIO 作为添加剂的器件的 EQE 在数值上基本保持稳定, 但响应波长范围相比于未加添加剂的器件有少量变宽。对 EQE 曲线进行积分后可以得到未加添加剂、加 CN 添加剂以及加 DIO 添加剂的器件的积分短路电流密度曲线分别为 $25.83 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $24.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $25.84 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 以上数值均与实测短路电流密度数值接近。关于器件开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 的变化, 不少研究工作已经做了较为详细的讨论^[1,24], 本文将不再赘述。

为了探究添加剂对器件性能影响的微观机制, 首先对薄膜的吸收情况进行了分析。如图 1(c) 和 1(d) 分别为纯 Y6 薄膜与采用 LbL 方式制备的 PM6:Y6 薄膜的紫外-可见吸收光谱图。由图 1(c) 可知, Y6 薄膜的吸收范围主要在 600 nm 以后, 到 850 nm 左右达到峰值。加入 CN 和 DIO 后 Y6 薄膜的最大吸收峰对应的波长分别发生了 13 nm 的蓝移和 9 nm 的红移, 表明向纯 Y6 中加入 CN 后其分子的 π - π 堆积变弱, 而 DIO 的加入有利于 Y6 分子形成更加紧密的聚集^[17]。类似的现象同样在共混膜中被观察到, 如图 1(d) 所示, CN 和 DIO 的加入使活性层峰值吸收对应的波长分别发生了 5 nm 的蓝移和 13 nm 的红移, 由于活性层中 850 nm 左右的峰值吸收主要由 Y6 贡献, 说明活性层中光谱吸收的变化主要来源于 Y6 受体分子的堆积改变。结合图 1(b) 中加入 CN 的器件 EQE 曲线在 620 nm 后 (Y6 的主要吸收区域) 明显降低这一现象可知, Y6 分子的堆积对器件性能具有重要影响。

图 2(a) 和 2(b) 分别为纯给体、纯受体以及不同条件下制备的活性层的二维掠入射 X 射线散射图及薄膜在面内和面外方向上的积分曲线图。对

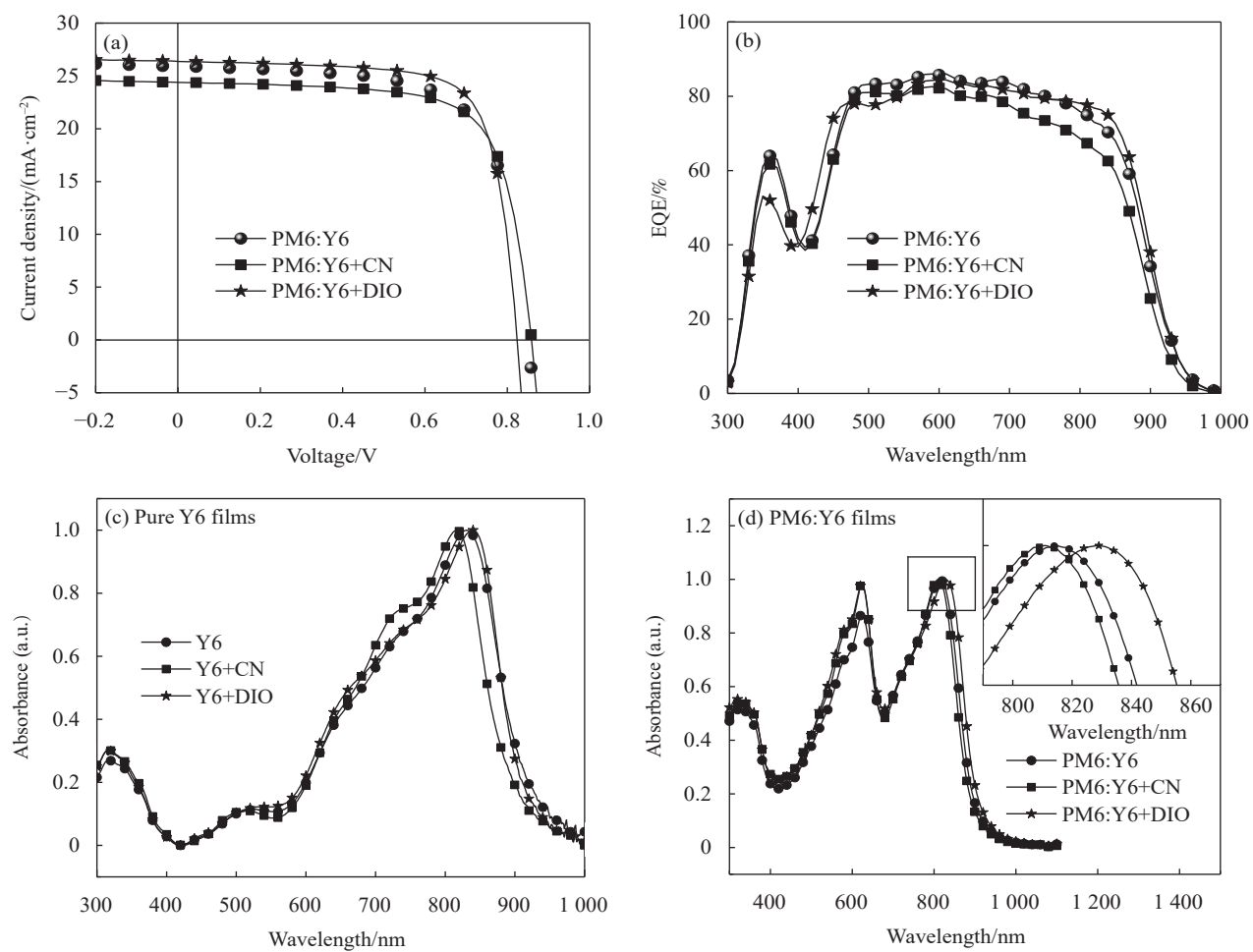


图1 (a) 器件电流密度-电压曲线图; (b) 器件的外量子效率图(EQE); (c) 受体分子(Y6)薄膜在添加不同添加剂时的紫外-可见吸收光谱图; (d) 通过 Layer-by-Layer (LbL) 方式制备的聚合物 PBDB-T-2F (PM6):Y6 薄膜的紫外-可见吸收光谱图, 插图为 (d) 图在长波峰值处的放大图

Fig. 1 (a) Current density-voltage curve of device; (b) External quantum efficiency (EQE) diagram of the device; (c) UV-vis absorption spectra of acceptor molecule (Y6) film with different additives; (d) UV-vis absorption spectra of PBDB-T-2F (PM6):Y6 films prepared by Layer-by-Layer (LbL) method, Figure (d) is a magnified view at the long wave peak

表 1 器件基本性能参数表
Table 1 Basic performance parameters of the device

	PCE/%	V_{oc}/V	FF/%	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$
PM6:Y6	15.16	0.85	68.87	25.90
PM6:Y6+CN	15.01	0.86	71.62	24.36
PM6:Y6+DIO	16.24	0.82	74.80	26.35

Notes: PCE—Power conversion efficiency; V_{oc} —Open-circuit voltage; FF—Fill factor; J_{sc} —Short-circuit current density.

于纯给体 PM6 薄膜, 无论是面内还是面外方向, 0.172 nm^{-1} 处均显示出较强的散射信号, 这一信号来源于 PM6 分子之间的 π - π 相互作用^[25]。此外, 通过公式 $d=2\pi/q$ 可得^[26], 在 0.03 nm^{-1} 和 0.032 nm^{-1} 处 PM6 薄膜有着较强的片层状散射峰, 分别对应的层间距为 2.09 nm 和 1.96 nm 。纯 Y6 薄膜的面外散射曲线在 0.177 nm 处呈现很强的散射信号, 而面内信号相对较弱, 表明纯 Y6 薄膜的分子在很大

程度上为 Edge-on 取向。在纯的 PM6 薄膜上旋涂 Y6 溶液后发现, 得到的活性层薄膜的散射曲线形状相似, 且与纯 Y6 薄膜的散射曲线更接近, 说明采用 LbL 方式制备的活性层中受体分子的取向与纯 Y6 薄膜的取向接近, 均倾向于 Edge-on 取向。随后, 采用椭圆偏振光谱法(椭偏法)对薄膜中分子的取向进行了研究。一般而言, 对于无明显取向的材料, 其水平方向的折射率(n_o)和消光

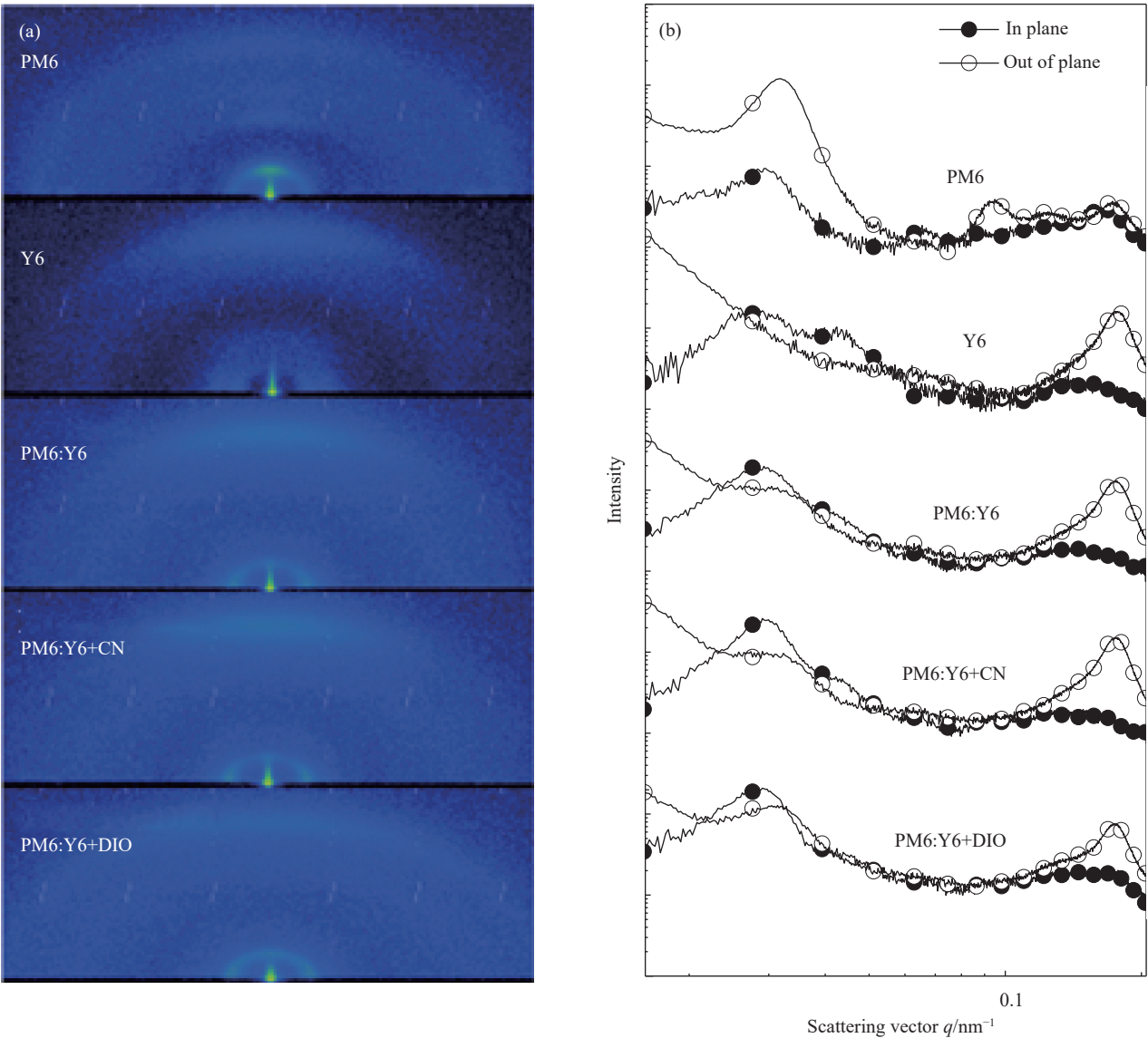


图 2 (a) 不同条件制备的薄膜的二维掠入射广角 X 射线散射图像；(b) 薄膜在面内 (In plane) 和面外 (Out of plane) 方向上的积分曲线

Fig. 2 (a) 2D grazing incidence wide-angle X-ray scattering images of films prepared under different conditions;
(b) Integral curves of the film in and out of plane directions

系数 (k_o) 应与垂直方向的折射率 (n_e) 和消光系数 (k_e) 应分别相等, 即 $n_o=n_e$, $k_o=k_e$ 。当材料中的分子堆积存在一定的空间取向时, 水平方向和垂直方向上的折射率和消光系数将会出现差异。这种方法被广泛应用于高分子材料的分子取向研究^[27-29]。图 3(a)~3(c) 为三种薄膜平行于基板方向 (o 方向) 和垂直于基板方向 (e 方向) 的折射率 (n) 和消光系数 (k) 随波长变化的关系曲线。由图可知, 三种薄膜水平方向和垂直方向上的折射率和消光系数均不相等, 说明薄膜具有各向异性。更进一步地, 由于消光系数 k 与吸收系数 α 之间的关系为 $k=(\lambda/4\pi)\alpha$, 消光系数可以表示光的吸收, 分子的

跃迁偶极矩直接影响消光系数。因此, 可以通过薄膜消光系数的各向异性和分子跃迁偶极矩的方向来确定分子在薄膜中的取向程度^[30-31]:

$$S = \frac{k_e^{\max} - k_o^{\max}}{k_e^{\max} + 2k_o^{\max}} \tag{1}$$

其中: S 是 Hermans 取向参数, 表示分子的平均取向; k_e^{\max} 和 k_o^{\max} 分别为垂直和水平方向的消光系数最大值。当取向参数 $S=-0.5$ 时, 说明分子完全水平取向; 当 $S=0$ 时, 表明分子具有随机取向 (即各向同性) 的特征; 而当 $S=1$ 时表示分子完全垂直于基板方向。

由公式 (1) 计算可知, 不含添加剂的薄膜取向

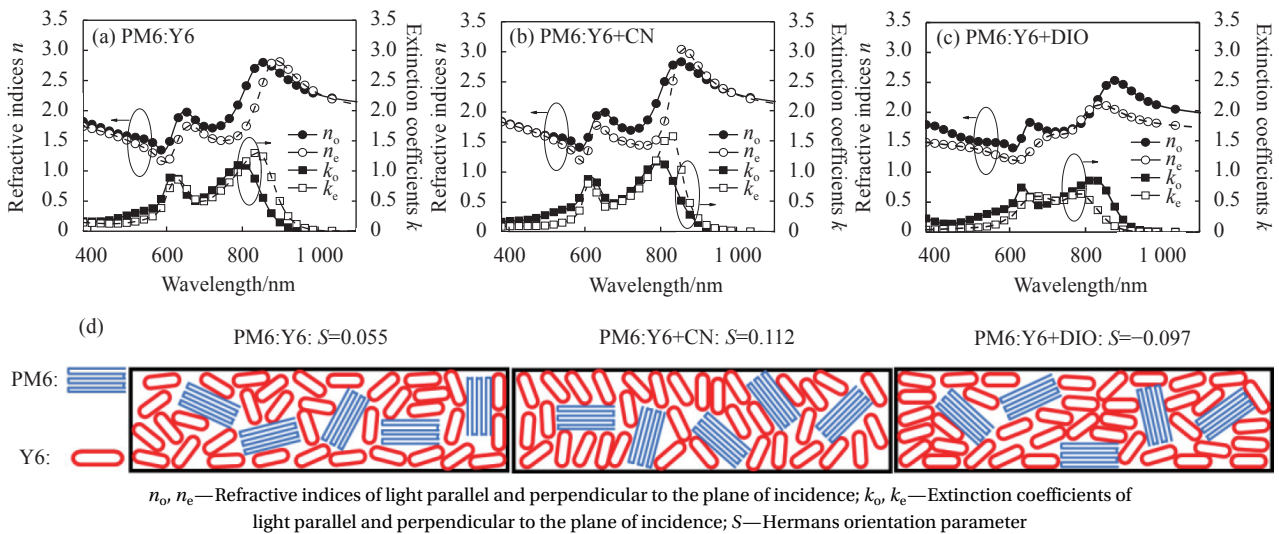


图3 PM6:Y6 (a)、PM6:Y6+CN (b)、PM6:Y6+DIO (c) 三种薄膜的 n 、 k 曲线图; (d) 三种薄膜中分子取向示意图

Fig. 3 n and k curves of PM6:Y6 (a), PM6:Y6+CN (b), PM6:Y6+DIO (c) films; (d) Schematic diagram of molecular orientation in three thin films

参数 $S=0.055$ ，接近随机取向。加入 0.5wt% 的 CN 作为添加剂后，体系的 S 提升至 0.112，表明 CN 的加入使 Y6 分子趋于垂直方向取向。与之不同的是，DIO 的加入引起了取向参数由正向负的转变 ($S=-0.097$)，说明 DIO 可以诱导 Y6 分子的水平取向。添加剂对活性层分子取向的影响示意图如图 3(d) 所示。

图 4(a) 为标准光照条件下 (AM1.5G, 100mW/cm²) 器件的光电流密度 (J_{ph})-有效电压 (V_{eff}) 图。在进行光生电流测量时，首先准确测量器件在光照时的电流密度 J_L ，然后关闭光源，测量得到暗态时的器件的暗电流密度 J_D ， J_{ph} 由公式 $J_{ph}=J_L-J_D$ 计算得到。 V_{eff} 根据公式 $V_{eff}=V_0-V$ 计算得到，其中 V_0 是当 $J_L=J_D$ 时的电压， V 是测试 $J-V$ 曲线时施加的偏压。可以看到，在较高的有效电压作用下，光生电流趋向于饱和，说明光照产生的激子在分离后基本上全部被电极所收集。有效电压小于 1 V 时，添加剂的种类对其光生电流密度的大小有着重要的影响。

一般情况下，激子的解离与电荷收集效率可以通过 $P(E,T)$ 来评估， $P(E,T)=J_{ph}/J_{sat}$ 。 $P(E,T)$ 越大，激子的解离与电荷收集效率就越高，反之， $P(E,T)$ 变小则意味着激子的解离或者电荷的收集能力变弱^[32]。由于在这三种器件中具有相同的界面层和电极，可以认为它们在电荷收集效率上并没有太大的差异，因此，低有效电压下光生电流产生差异的主要原因可以归结为激子解离的能力的强弱。具体地，向受体溶液中加入 CN 作为添

加剂后器件的光生电流减小，而 DIO 的加入则增大了光生电流密度。这一实验现象表明加入 DIO 的实验体系中激子分离效率最高，而加入 CN 则降低了激子分离效率。考虑到 Y6 分子的取向特征，认为，受体分子的水平取向使活性层中的激子更容易在给受体界面处分离，而加入 CN 后 Y6 分子倾向于垂直取向，使激子分离效率降低。

由于器件的开路电压与入射光的强度之间的关系可以用来分析器件中的载流子复合情况，在不同的光照强度下对其开路电压进行了测试。一般情况下，器件的开路电压与光强的自然对数成正比，斜率 $S=nkT/q$ ，其中 k 为玻尔兹曼常数， T 为温度， q 为电荷量， n 为介于 1 和 2 之间的理想因子；当 n 等=1 时，器件中的电荷为双分子复合 (Bimolecular recombination) 机制，当 n 为 2 时，陷阱辅助复合 (Shockley-Read-Hall recombination) 为主要复合机制^[33]。图 4(b) 为 PM6:Y6、PM6:Y6+CN、PM6:Y6+DIO 三种器件的开路电压与光强之间的关系，实线为拟合曲线。拟合结果表明，三种器件的 n 值分别为 1.09、1.12 和 1.01。相比于没有添加剂的器件，加入 CN 的器件 n 值增加，说明器件内部载流子陷阱辅助复合增加，而加入 DIO 的器件 n 值减少，接近于 1，说明器件内载流子以双分子复合为主。这一实验结果从另一个角度证明了 Y6 分子的水平取向可以减少器件中载流子的陷阱辅助复合损失。如图 4(c) 和 4(d) 分别为有效电压 $V_{eff}=1$ V 和 $V_{eff}=0.1$ V 时器件中光生电流的光强依赖性图。当 $V_{eff}=1$ V 时，器件光生电流和

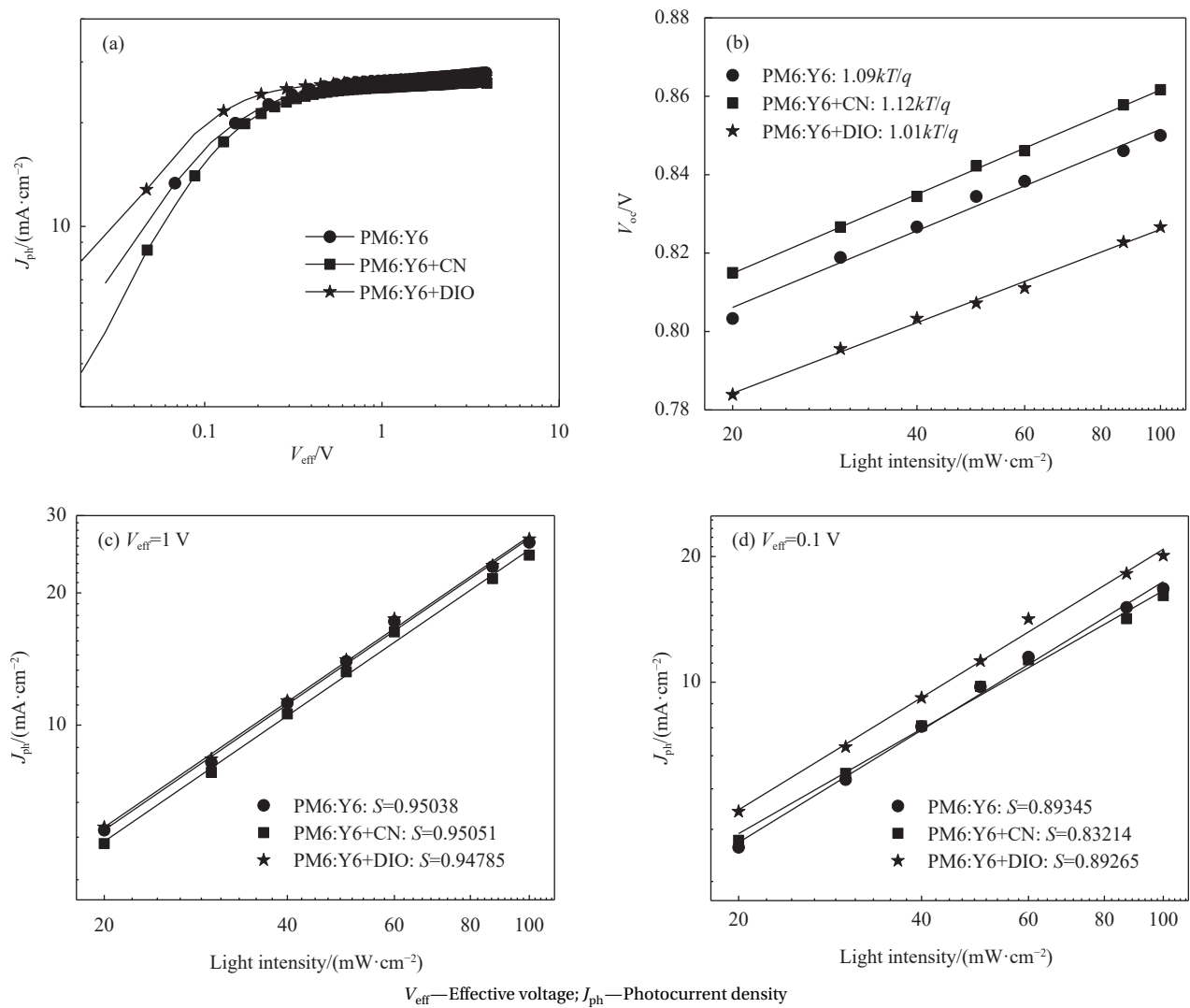


图 4 (a) 器件光生电流-有效电压图; (b) 器件的开路电压-光强关系曲线; 器件在较大有效电压 (1 V) (c) 和较小有效电压 (0.1 V) (d) 时的光生电流-光强曲线图

Fig. 4 (a) Photogenerated current-effective voltage diagram of the device; (b) Open-circuit voltage-light intensity relationship curve of the device; Photogenerated current-light intensity curves of the device at a large effective voltage (1 V) (c) and a small effective voltage (0.1 V) (d)

入射光强在双对数坐标下的曲线斜率都高达 0.95 左右, 远高于空间电荷限制时的 0.75 的斜率, 此时三种器件内部可以认为不存在空间电荷的积累^[34]。而当有效电压取较小的 $V_{eff}=0.1\text{ V}$ 时, 三种器件斜率均有所下降, 说明器件在较低的有效电压时会有空间电荷的累积。而对于加入了 CN 的器件, 其斜率降幅最明显, 为 0.83, 说明使用 CN 作为添加剂后受体分子的垂直取向使器件中的空间电荷累积变严重, 导致造成短路电流的下降和能量转换效率的降低。

3 结论

本文利用 Layer-by-Layer (LbL) 的方法制备了高效率有机太阳能电池器件。研究结果表明:

- (1) 向受体溶液中加入不同添加剂时所制备活性层的分子取向及器件的性能有着较大差异;
- (2) 氯萘 (CN) 和 1,8-二碘辛烷 (DIO) 的加入使活性层中受体的吸收光谱分别蓝移和红移, 说明活性层中 Y6 分子的堆积状态发生了改变;
- (3) GIWAXS 结果显示以 LbL 方式制备的活性层薄膜散射特征与纯 Y6 接近, Y6 分子的形貌对活性层乃至器件的性能影响较大;
- (4) 通过椭圆偏振光谱研究可知, 向受体溶液中加入 DIO 添加剂之后活性层薄膜中的 Y6 分子倾向于水平方向取向; 加入 CN 添加剂之后, Y6 分子偏向于垂直取向;
- (5) 电化学测试结果表明, Y6 受体分子的水平取

向有利于提升活性层中光生激子的解离效率并减少器件中空间电荷的累积。以上结果表明,采用LBL的方法调控有机太阳能电池活性层中分子取向的策略是一种有效的有机光伏器件制备技术。

参考文献:

- [1] LI H, WANG J. Layer-by-Layer processed high-performance polymer solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(26): 263901.
- [2] TANG C W. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. *Applied Physics Letters*, 1986, 48(2): 183-185.
- [3] 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(5243): 1789.
- [4] LIANG Y, XU Z, XIA J, et al. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%[J]. *Advance Materials*, 2010, 22(20): 135-138.
- [5] LIAO S H, JHUO H J, CHENG Y S, et al. Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance[J]. *Advance Materials*, 2013, 25(34): 4766-4771.
- [6] HE Z, XIAO B, LIU F, et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(3): 174-179.
- [7] LIN C, LIU J, HE G, et al. Non-linear viscoelastic properties of TATB-based polymer bonded explosives modified by a neutral polymeric bonding agent[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(45): 35811-35820.
- [8] ZHAO W, LI S, YAO H, et al. Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(21): 7148-7151.
- [9] CHEN D, YAO J, CHEN L, et al. Dye-incorporated polynaphthalenediimide acceptor for additive-free high-performance all-polymer solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(17): 4580-4584.
- [10] YUAN J, ZHANG Y, ZHOU L, et al. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core[J]. *Joule*, 2019, 3(4): 1140-1151.
- [11] LIU Q, JIANG Y, JIN K, et al. 18% Efficiency organic solar cells[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(4): 272-275.
- [12] CUI Y, ZHANG S, LIANG N, et al. Toward efficient polymer solar cells processed by a solution-processed Layer-by-Layer approach[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(34): 1802499.
- [13] WANG Y, ZHAN X. Layer-by-Layer processed organic solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1600414.
- [14] AYZNER A L, TASSONE C J, TOLBERT S H, et al. Reappraising the need for bulk heterojunctions in polymer-fullerene photovoltaics: The role of carrier transport in all-solution-processed P3HT/PCBM bilayer solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(46): 20050-20060.
- [15] LEE K H, SCHWENN P E, SMITH A R, et al. Morphology of all-solution-processed "bilayer" organic solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 766-770.
- [16] CHENG P, HOU J, LI Y, et al. Layer-by-Layer solution-processed low-bandgap polymer-PC₆₁BM solar cells with high efficiency[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(9): 1301349.
- [17] LI Q, WANG L M, LIU S, et al. Vertical composition distribution and crystallinity regulations enable high-performance polymer solar cells with >17% efficiency[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(11): 3637-3646.
- [18] HU M, ZHANG Y, LIU X, et al. Layer-by-Layer solution-processed organic solar cells with perylene diimides as acceptors[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(25): 29876-29884.
- [19] SUN R, WU Q, GUO J, et al. A Layer-by-Layer architecture for printable organic solar cells overcoming the scaling lag of module efficiency[J]. *Joule*, 2020, 4(2): 407-419.
- [20] REN M, ZHANG G, CHEN Z, et al. High-performance ternary organic solar cells with controllable morphology via sequential Layer-by-Layer deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 13077-13086.
- [21] CHENG C H, WANG J, DU G T, et al. Organic solar cells with remarkable enhanced efficiency by using a CuI buffer to control the molecular orientation and modify the anode[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(8): 083305.
- [22] VOHRA V, KAWASHIMA K, KAKARA T, et al. Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(6): 403-408.
- [23] ZHOU K, WU Y, LIU Y, et al. Molecular orientation of polymer acceptor dominates open-circuit voltage losses in all-polymer solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(5): 1057-1064.
- [24] LI X, DU X, ZHAO J, et al. Layer-by-Layer solution processing method for organic solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 5(1): 2000592.
- [25] PAN M A, LAU T K, TANG Y, et al. 16.7%-Efficiency ternary blended organic photovoltaic cells with PCBM as the acceptor additive to increase the open-circuit voltage and

- phase purity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(36): 20713-20722.
- [26] WIGNALL G D, LIN J S, SPOONER S. Reduction of parasitic scattering in small-angle X-ray scattering by a three-pin-hole collimating system[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1990, 23(4): 241-245.
- [27] ASPNES D E, THEETEN J B, HOTTIER F. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry[J]. *Physical Review B*, 1979, 20(8): 3292-3302.
- [28] HAJDUK B, BEDNARSKI H, TRZEBICKA B. Temperature-dependent spectroscopic ellipsometry of thin polymer films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(16): 3229-3251.
- [29] SIRARD S M, GREEN P F, JOHNSTON K P. Spectroscopic ellipsometry investigation of the swelling of poly(dimethylsiloxane) thin films with high pressure carbon dioxide[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(4): 766-772.
- [30] WOODS H J. Contribution to the physics of cellulose fibres [J]. *Nature*, 1946, 159: 519-520.
- [31] WARDIM. Structure and properties of oriented polymers [M]. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2012.
- [32] WU J L, CHEN F C, HSIAO Y S, et al. Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(2): 959-967.
- [33] KOSTER L J A, MIHAILETCHI V D, RAMAKER R, et al. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer: Fullerene solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(12): 123509.
- [34] LENES M, MORANA M, BRABEC C J, et al. Recombination-limited photocurrents in low bandgap polymer/fullerene solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(7): 1106-1111.

作者简介



肖标, 博士, 副教授, 硕士生导师, 江汉大学光电化学材料与器件教育部重点实验室。2015年6月获华南理工大学高分子化学与物理专业博士学位。主要从事聚合物太阳能电池及量子点发光二极管

相关科研工作, 主持国家自然科学基金、中国博士后科学基金、湖北省自然科学基金等课题7项。已在国际一流学术期刊上发表SCI论文30余篇, 论文引用次数超过2000次, 授权发明专利8项 (E-mail: biao Xiao@jhun.edu.cn)