单晶衍射技术在有机太阳能电池受体材料中的应用

赖寒健^{1,2}, 谭璞¹, 何凤^{1*}

1. 南方科技大学理学院化学系, 深圳 518055;

2. 哈尔滨工业大学化学化工学院, 哈尔滨 150001

* 联系人, E-mail: hef@sustech.edu.cn

2021-02-15 收稿, 2021-04-08 修回, 2021-04-09 接受, 2021-05-12 网络版发表

国家自然科学基金(21975115, 51773087, 21733005)、深圳市科技创新委员会基础项目(JCYJ20180302180238419, JCYJ20190809163011543, KQJSCX20180319114442157)和广东省引进创新创业团队(2016ZT06G587)资助

摘要 有机太阳能电池器件的光电转化效率已超过18%。为了进一步推动其发展,有必要从原子层面上了解材料的堆积信息,来帮助设计和开发性能优异的受体分子。通过单晶X射线技术可观察到的分子在固态下的堆积排列方式和分子间的相互作用力,通常被用来指导设计具有预期物理化学性质的材料。本文主要讨论单晶X射线衍射技术在非富勒烯有机太阳能电池受体中的应用进展,着重强调受体材料结构设计、堆积排列和器件性能之间的关系。此外,我们发现了受体分子“三维网络堆积”的现象,对比了其在A-D-A体系和A-DAD-A体系中的不同,研究了其在氯取代、氟取代、溴取代和三氟甲基取代体系中的特性。对三维网络传输的理解可为高性能材料的设计提供指导,通过单晶分析理解和调整材料的聚集状态和分子间相互作用对开发新型受体具有重要意义。

关键词 三维网络, 单晶, 卤代, 受体, 有机太阳能电池

有机太阳能电池作为最有前途的清洁和可再生能源技术之一,受到了研究者的广泛关注。与无机薄膜太阳能电池和商用硅太阳能电池相比,有机太阳能电池具有重量轻(便于携带和保管)、柔韧性(适用于可穿戴设备)和半透明(适用于建筑一体产品)等方面的显著优点^[1-5]。在有机太阳能电池中,由给体和受体组成的活性层体相异质结结构是目前最先进的可溶液加工的电池器件结构之一^[6-10]。富勒烯类电子受体材料以其快速激发离解和各向同性电子输运能力而受到重视,近20年里设计和合成富勒烯衍生物是有机太阳能领域研究的热点^[11-14]。这个体系保持着最高可超过11%的光电转化效率,直到2015年北京大学肖卫课题组^[15]报道了一种名为ITIC(3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno-[1,2-b:5,6-b']-dithio-

phene)的非富勒烯受体。随后,由于其能级可调、光热稳定性好、与给体材料匹配的光谱吸收特性,非富勒烯受体的设计受到了极大的关注^[16-20]。因此,基于非富勒烯受体的单结有机太阳能电池器件在不到5年的时间内实现了17%以上的光电转化效率^[21-24],尤其是基于PBDB-TF^[25]/Y6^[26]活性层的器件。为了推动有机太阳能电池的发展,有必要从原子层面上了解非富勒烯受体的性质,从而设计出高性能的受体材料,比如即拥有单晶硅的窄带隙性质^[18]和富勒烯的各向同性电子传输性质^[27]。

用单晶衍射技术测定分子在固态下的堆积排列和分子间的相互作用,常被用来探索和设计具有预期物理化学性质的材料。这项技术涉及化学、药理学和材料科学等领域^[28],如有机发光晶体管^[29-33]、钙钛矿太阳能电池^[34-38]、有机场效应晶体管^[39-45]、手性催化合

引用格式: 赖寒健, 谭璞, 何凤. 单晶衍射技术在有机太阳能电池受体材料中的应用. 科学通报, 2021, 66: 3286-3298

Lai H J, Tan P, He F. The application of single crystal diffraction technique in organic solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3286-3298, doi: 10.1360/TB-2021-0178

成^[46]和分子磁体组装等^[47]。有机光电功能材料主要由共轭有机小分子或大分子组成,通过分子间相互作用形成不同的聚集态,如 $\pi\cdots\pi$ 相互作用($2\sim 10\text{ kcal mol}^{-1}$)、氢键($1\sim 40\text{ kcal mol}^{-1}$)、卤键($1\sim 42\text{ kcal mol}^{-1}$)和范德华相互作用($0.25\sim 2\text{ kcal mol}^{-1}$)等^[28],其光学、电学和磁学性质的不同引起了学术界和工业界的广泛关注。在这里,卤键被定义为,当有证据表明分子X的亲核区域和卤素原子Y相关联的亲电区域(δ -hole)之间存在静电吸引相互作用时,就会产生卤键。其中,X可以是N、O、S、Se等路易斯碱,Y可以是Cl、Br、I等原子^[28]。从单晶分析来看,如果两个原子之间的距离小于其范德华半径之和,则认为它们之间存在非共价相互作用。因此,通过单晶分析、了解和调整材料分子间相互作用和聚集状态具有重要意义。

由于有机太阳能电池中非富勒烯受体结构的复杂性,实验探索受体分子的堆积信息是一项长期繁琐的任务。早期,理论模拟计算在一定程度上用来理解有机太阳能电池中结构-性能之间的关系^[48-50],然而,在高性能的A-DAD-A(受体-给体-受体-给体-受体)型^[26]和A-D-A(受体-给体-受体)型^[15]受体中,亟须揭示非富勒烯受体的堆积方式和分子间的相互作用。因为这将有助于了解活性层中的电子传输过程,帮助设计和开发高性能的有机太阳能电池材料^[50,51]。富勒烯受体材料由于其合成复杂、能级调控难、器件稳定性差等缺点而逐渐被淘汰,但是其优异的电子传输性能是值得借鉴的。如图1(a)所示,单晶结构表明每1个富勒烯分子与

相邻的6个富勒烯分子有较强的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用,因此电子可以由1个富勒烯分子朝6个富勒烯分子进行跃迁,实现各向同性的传输性质。但是在近几年兴起的非富勒烯体系受体材料里,情况却不太一样。如图1(b)所示,以A-D-A体系的分子ITN-C9为例,电子可以通过端基的 $\pi\cdots\pi$ 堆积沿着z和y方向进行分子间的跳跃传输,然而在x方向却没有可以传输的通道,因此ITN-C9为二维线性传输分子。如何实现类似于富勒烯受体电子传输特性是值得思考的问题。本课题组^[51]的研究发现,氯原子在端基取代位置的不同会带来截然不同的分子堆积方式,同时提出了“三维网络堆积”的概念,即电子可以沿着x、y和z三个方向进行传输。如图1(c)所示,以A-DAD-A体系的分子Y6为例,分子首先在y方向上具有规整的J-聚集,在此基础上,x轴方向上有对应的一组分子通过有序的 $\pi\cdots\pi$ 堆积与y轴分子对齐形成矩形或椭圆形,因此分子在xy平面上具有了二维传输的特性。此外,与沿z轴的 $\pi\cdots\pi$ 跃迁配合,可实现更多电子跳跃传输的结点以及3个方向的电子传输特性。本文将着重介绍三维网络受体材料在有机太阳能电池中的应用,包括氟取代、氯取代和溴取代体系,对三维网络传输特性的理解会帮助我们更好地设计和合成高性能有机太阳能电池受体材料。

1 单晶衍射技术在A-D-A型受体中的应用

ITIC的出现使有机太阳能电池受体发展进入了新时代^[15]。科研人员在此基础上对A-D-A型受体进行

图1 (网络版彩色)各种分子的单晶结构。(a) 富勒烯;(b) A-D-A体系的分子ITN-C9;(c) A-DAD-A体系的分子Y6;(d) 三维网络堆积结构
Figure 1 (Color online) The crystal structures of molecules. (a) Fullerene; (b) A-D-A type ITN-C9; (c) A-DAD-A type Y6; (d) 3D network packing structure

了大量的研究,单晶X射线衍射已经成为了有效的测试方法,使得我们能够更加清晰地理解分子结构设计、堆积方式和分子性能之间的关系.而不同的卤素取代类型^[52]、卤原子数量^[53]、卤原子取代位置^[51]、中心核的类型^[53~55],以及分子整体构型等(图2)都会使分子性能具有较大差异,从而影响最终的太阳能电池器件性能.

1.1 氯取代诱导分子规整J-聚集

在前期的工作中,本课题组^[52]将五元环IDIC的核分别与氢、氟和氯取代的IC端基通过缩合反应相连合成了3种不同的非富勒烯受体,用以对比、讨论不同卤素在端基上的取代对分子构型及其性能的影响.单晶X射线衍射的测试结果表明中心核之间并没有表现出明

显的堆积,导致这种结果的原因是己基苯基侧链的位阻效应.因此3种受体分子的堆积方式应主要归结于由两个相邻端基之间的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用而形成的J-聚集,如图3(a), (c), (e)所示.值得一提的是,3种受体分子的单晶结构也有明显的不同之处.

首先,我们发现端基取代基的不同使平面性产生差异, IDIC-4H、IDIC-4F和IDIC-4Cl三个分子端基与稠环骨架间的扭转角分别为16.3°、14.9°和9.0°,尽管氯原子由于拥有更大的原子半径而存在位阻效应,但氯取代仍然使分子的平面性有所增强.这种结果归功于氯原子与硫原子的分子间相互作用形成的Cl $\cdots$ S构象锁,即氯原子的3d空轨道容纳了硫原子的孤对电子使得两者形成了非共价键的相互作用,而这种相互作用在F $\cdots$ S之间并没有明确的体现. IDIC-4Cl更高的平

图2 (网络版彩色)受体分子式结构

Figure 2 (Color online) The chemical structures of acceptors

图 3 (网络版彩色)IDIC-4F, 4Cl单晶和堆积信息^[52]. Copyright 2018, American Chemical Society

Figure 3 (Color online) The crystal structures of IDIC-4F, 4Cl and their packing information^[52]. Copyright 2018, American Chemical Society

面性增强了分子内的电荷转移和摩尔吸光系数 ($2.16 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). 其次, IDIC-4H、IDIC-4F和IDIC-4Cl相邻分子间的 $\pi \cdots \pi$ 堆积距离依次减小, 分别为3.44、3.43和3.40 Å, 进一步表明, 氯原子的引入增强了分子间的相互作用. 此外, 相邻两个IDIC-4Cl分子几乎是完全平行的, 为电子在二者之间的传输提供了合适的通道, 氢取代和氟取代的分子却因相邻分子之间以 20.8° 和 19.3° 角度堆积而一定程度上降低了电子在分子间传输的可能性. 最后, 独特的多重分子间Cl $\cdots$ S构象锁构成了IDIC-4Cl分子高度有序的J-聚集, 形成了更多更有效的电子传输通道. 正是这种高度有序的J-聚集, 解释了固态IDIC-4Cl分子较IDIC-4F独有的吸收红移现象, 即使F原子比Cl原子具有更强的电负性^[56]. 综上所述, 氯原子的引入导致了更有序的堆积和更强的分子间相互作用, 使受体分子拥有更高的电子迁移率, 意味着可以实现更好的光伏器件性能.

1.2 从一维、二维到三维的 $\pi \cdots \pi$ 堆积结构

分子的堆积方式对他们的电子传输性能有着非常重要的影响, 两个相邻分子间的 $\pi \cdots \pi$ 堆积是最有效、最重要的电子传输方式. 图4对比了从一维、二维到三维的堆积方式. 丁黎明课题组^[54]报道了一种名为 CO_7IC 的碳-氧桥受体分子, 这个分子其中心核与端基之间的扭转角度为 15.36° , 相邻分子间也存在较大的二面角(14.7°). 当移除分子中的碳-氧桥结构并在端基上进行溴取代的修饰后, 得到的ITIC分子^[53]和ITIC-2Br- γ 分子^[55]扭转角度则减小至 10.42° 和 12.50° , 相邻分子间的二面角也随之大幅度的减小到 8.7° 和 7.1° , 证明了修饰后的两种分子拥有更好的平面性. 图4(d)~(f)展示了3种分子对应的分子间 $\pi \cdots \pi$ 相互作用, CO_7IC 分子仅沿x

轴方向存在 $\pi \cdots \pi$ 相互作用, 距离为3.47 Å. 如图4(d)中红色与蓝色两分子所示, z轴方向相邻的两个分子距离为7.35 Å, 如此远距离的堆积无法满足分子间的电荷传输^[28], 因此, 在 CO_7IC 分子体系中, 只拥有沿x轴方向的一维 $\pi \cdots \pi$ 电荷传输, 堆积方式如图4(g)所示. 与 CO_7IC 分子相同, Liao等人^[57]报道的STIC分子, 也以一维堆积方式进行电荷传输. 与上述堆积方式不同, ITIC分子沿x和z轴方向都存在短距离的有效堆积, 分别为3.42和3.35 Å, 形成了一个二维的电荷传输结构, 如图4(h)所示. 当我们仅关注图4(i)中蓝色的ITIC-2Br- γ 分子网络结构时, 所呈现的电子方式与上述的ITIC分子相同, 但当图中红色网络结构出现时, 就将x和y轴方向的分子通过 $\pi \cdots \pi$ 相互作用连接起来, 使ITIC-2Br- γ 分子形成了三维网络状的电荷传输结构. 从一维、二维到三维网络结构的形成, 意味着ITIC-2Br- γ 分子拥有了更多更有效的电子传输通道, 分子在堆积结构层面具有更有序组装行为, 使其表现出了高达 $8.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的电子迁移率. 综上所述, 分子的平面性越好, 其分子堆积就越紧密有序. 另外, 通过 $\pi \cdots \pi$ 相互作用和Br $\cdots$ π 、Br $\cdots$ S等分子间非共价键相互作用, 可形成更好的沿x、y、z轴的三维网络状堆积结构.

1.3 氯取代异构化诱导的三维网络堆积

为了研究氯取代对分子堆积的影响, 利用扩散法, 选择良溶剂氯仿和不良溶剂乙醇得到了4种不同位置氯取代同分异构受体的单晶(ITIC-2Cl- δ 、ITIC-2Cl- β 、 α -ITIC-2Cl和ITIC-2Cl- γ)^[51,58], 并进行了结构解析和比较. 如图5所示, 4个受体在分子平面性、分子间相互作用、二面角和堆积方式等方面存在差异. 当氯在IC端基的取代位点由 δ 位依次向 β 和 γ 位变化时, 端基的旋转

图4 (网络版彩色)CO₇IC(a, d, g)、ITIC(b, e, h)和ITIC-2Br-γ(c, f, i)的晶体结构^[53-55]. Copyright 2020, WILEY-VCH
 Figure 4 (Color online) The crystal structures of CO₇IC (a, d, g), ITIC (b, e, h), and ITIC-2Br-γ (c, f, i)^[53-55]. Copyright 2020, WILEY-VCH

图5 (网络版彩色)ITIC-2Cl-δ(a)、ITIC-2Cl-β(b)、*a*-ITIC-2Cl(c)和ITIC-2Cl-γ(d)的单晶结构^[51,58]. Copyright 2019, Elsevier Inc; Copyright 2019, American Chemical Society
 Figure 5 (Color online) The crystal structures of ITIC-2Cl-δ (a), ITIC-2Cl-β (b), *a*-ITIC-2Cl (c), and ITIC-2Cl-γ (d)^[51,58]. Copyright 2019, Elsevier Inc; Copyright 2019, American Chemical Society

角度受到限制,与稠环骨架间形成的扭转角度逐渐减小,即相比之下ITIC-2Cl-γ拥有最高的平面性。这是由于氯在γ位取代后,使受体分子存在多重分子间相互作用力,包括Cl...π、S...O以及Cl...S等相互作用,而ITIC-2Cl-δ分子却只有微弱的Cl...S相互作用,ITIC-2Cl-β基本不含有上述所列举的相互作用。如图5(a), (c), (e), (g)所示,相邻端基间的π...π堆积距离也因氯取代位点从δ位变化至γ位自ITIC-2Cl-δ(3.48 Å)、ITIC-

2Cl-β(3.41 Å)、*a*-ITIC-2Cl(3.40 Å)减小至ITIC-2Cl-γ的3.35 Å。正是由于*a*-ITIC-2Cl和ITIC-2Cl-γ具有高的平面性、较小的二面角、更近的π...π堆积距离和多重分子间相互作用的协同存在,使二者可以形成三维网状堆积结构,而在ITIC-2Cl-δ和ITIC-2Cl-β中并不具有上述的优势,因此只有明显的二维线性堆积结构,如图5(b), (d), (f), (h)所示。值得注意的是,氯在一定位置取代后诱导形成的三维网络结构,其电子传输性质与各向同性

的富勒烯受体材料相似,提供的更多电子跃迁节点有助于电荷转移.因此基于 α -ITIC-2Cl和ITIC-2Cl- γ 制备的有机太阳能电池器件电子迁移率可达到 2.6×10^{-4} 和 $2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,是ITIC-2Cl- δ 和ITIC-2Cl- β 器件电子迁移率数值的两倍.该结果表明,卤素取代位置的不同对分子的堆积结构有非常重要的影响,进而影响分子的物理化学性能以及太阳能电池器件的性能.综上所述,卤素在端基的 γ 位取代后,性能优于 δ 和 β 位.这为设计高性能的非富勒烯受体提供了重要的研究思路.

取 α -ITIC-2Cl和ITIC-2Cl- γ 分子堆积形成的四边形框架来解释上述三维网络结构形成的原因^[51,58],其中,ITIC-2Cl- γ 在多重分子间相互作用下形成了一个宽约21.3 Å、长约35.6 Å的矩形,而 α -ITIC-2Cl则为边长约18.2 Å的正方形.尽管这两个氯取代位置异构的分子形成的网络结构有微小差别,但两者形成三维网状结构堆积的主要原理是十分相似的,都是由两个几乎相互垂直的分子,通过中心核末端的并噻吩环与端基之间的分子间相互作用而连接起来.以 α -ITIC-2Cl为例,相邻的两个分子间存在两对距离分别为3.56和3.65 Å的S...O构象锁作用、3.88 Å的Cl...S相互作用和3.44 Å的 π ... π 相互作用;而ITIC-2Cl- γ 两分子间的 π ... π 相互作用距离为3.40 Å,同时伴随有距离均为3.67 Å的S...O相互作用和Cl... π 相互作用.值得注意的是,ITIC-2Cl- γ 分子拥有比 α -ITIC-2Cl更小的 π ... π 相互作用距离且拥有独特的Cl... π 相互作用,表明氯原子在端基对称取代的分子性能要优于以 α -ITIC-2Cl为代表的不对称双氯取代的分子.对溴取代的ITIC-2Cl- γ 分子形成三维网络结构的原因同样进行了探讨^[55],结果与上述氯取代诱导形成三维网络堆积的过程相同.因此可得出结论,卤素在IC端基 γ 位取代是一种使受体分子形成三维网络堆积结构的重要策略.

1.4 氟取代诱导的三维网络堆积

2020年,北京大学占肖卫课题组^[59]报道了新型非富勒烯受体INIC及其氟取代分子FINIC,表明两者的堆积方式呈现出很大的不同,如图S1所示.在INIC中,两个相邻的分子间通过距离为3.38 Å的 π ... π 相互作用形成了二维线性的堆积结构;而FINIC分子呈现出了三维网络结构,相邻分子之间首先通过 π ... π 相互作用形成二维平面结构,随后由第3组分子作为桥,通过多重分子间相互作用将二维平面结构连接形成三维网状堆积

结构,包括 π ... π 、F...S和C-H...O等非共价相互作用. INIC的二维线性结构与ITIC-2Cl- δ 相似,而FINIC分子的三维网络结构与我们之前报道的ITIC-2Cl- γ 分子非常相似^[51].此外,单晶数据理论计算表明,在FINIC分子堆积结构中拥有更强的电子耦合(25.87和32.25 meV),而INIC分子结构的电子耦合仅有4.60和15.89 meV,FINIC分子拥有更高的电子迁移率,水平和垂直方向分别达到了 2.4×10^{-2} 和 $8.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.由此可见,FINIC分子的三维网络堆积结构为电子跃迁提供了更多的传输通道.

1.5 受体中的电子耦合

氟取代对端基的影响如图6所示.无论氟原子的取代数量如何变化(ITIC-0F、ITIC-4F、ITIC-6F)^[53],由S...O=C相互作用形成的构象锁都是普遍存在的,但分子堆积方式的不同却显而易见.其中,在ITIC-4F分子的堆积中,平行排布(face-to-face)和垂直排布(edge-to-face)两种堆积方式同时存在,拥有的最近的分子间相互作用距离为S... π , 3.21 Å和 π ... π , 3.35 Å. ITIC-0F与ITIC-6F两种受体分子仅展示出了由 π ... π 相互作用分别以3.4、3.95和3.28 Å的堆积距离形成的face-to-face排布方式.值得注意的是,ITIC-6F分子中3.28 Å的 π ... π 堆积距离与PC₆₁BM和PC₇₁BM分子间距离极为相近.在此基础上,选择任意一个中心对称分子作为参考,通过ZINDO Hamiltonian^[60]评估单晶堆积方式所影响的分子间电子耦合,ITIC-0F与ITIC-4F均与4个相邻分子存在电子转移积分,最大 $|J|$ 耦合值达到11.4和17.1 meV,分别来自 π ... π 堆积和edge-to-face相互作用.然而ITIC-6F分子的 $|J|$ 耦合值却有大幅度的增加,两种堆积方式下的耦合值分别高达45.2和56.8 meV,成为了ITIC非富勒烯受体体系中电子耦合最大的分子^[61].距离较近的CN... π 相互作用具有更强的电子耦合,这与一些以腈基为载体构成分子间相互作用和电子迁移的n型有机半导体体系保持一致.另外,Marks课题组^[62]结合了拓展芳环共轭和氟原子取代两种方法,在IC端基上进行修饰,得到了互为同分异构体的ITN-F4和ITzN-F4两个分子,为对比两分子单晶结构的不同,通过DFT对二者的电子耦合进行理论计算.研究发现,在相邻的ITN-F4分子间存在6对电子耦合,ITzN-F4分子却因端基间氢键和 π ... π 相互作用的存在而拥有12对电子耦合.具体的计算数据表明,由于端基偶极子间的相互增强和相互抵消,使ITN-F4分子的电子耦合常数 $|J|$ 达到52.8和

图6 (网络版彩色)ITN-F4(a)和ITzN-F4(b)的晶体结构, 以及ITN-F4(c, d)和ITzN-F4(e)的电子耦合^[53]. Copyright 2020, WILEY-VCH
Figure 6 (Color online) The crystals structures of ITN-F4 (a) and ITzN-F4 (b), and the electronic coupling of ITN-F4 (c, d) and ITzN-F4 (e)^[53]. Copyright 2020, WILEY-VCH

21.4 meV. 这样较大的耦合常数反映了ITN-F4晶体的 $\pi\cdots\pi$ 堆积距离更小, 轨道间的重叠也更加理想. 反观ITzN-F4分子, 其耦合常数 $|J|$ 仅有2.8~8.3 meV, 较ITN-F4分子大幅度的减小, 即ITzN-F4晶体的轨道是交错排列的, 并没有实现有效的轨道重叠. 然而, ITzN-F4相邻分子间大量的电子耦合(12+4)却使得ITzN-F4晶体形成了一个大的网络结构, 为大范围的电子迁移提供了可能.

2 单晶衍射技术在A-DAD-A型受体中的应用

2.1 F以及CF₃取代三维网络结构

以Y6为代表的一系列A-DAD-A型小分子受体材料的出现, 引起了科研人员的广泛关注, 同时对于解释A-DAD-A型分子性能优于A-D-A型分子有非常重要的意义. 本课题组^[63]报道了A-DAD-A型小分子受体BTIC-CF₃- γ , 通过单晶生长研究了该受体分子的排列方式和聚集态结构, 发现BTIC-CF₃- γ 分子在H-聚集和J-聚集的协同作用下形成了一个椭圆形的三维网络堆积结构, 这与以往仅有J-聚集的A-D-A型体系完全不同. BTIC-CF₃- γ 分子呈现出Y字的构型, 中心核与端基间的扭转角为3.6°和5.9°, 分子内的S $\cdots$ O=C互锁作用距离为2.67和2.73 Å. 可以发现当S $\cdots$ O=C互锁作用距离越小时, 分子的扭转角越小, 平面性越好. 正是由于S $\cdots$ O=C互锁作用, 将端基和中心核固定在双键的同一侧, 仅形

成顺式构型, 避免了顺式和反式异构对分子有序排布产生影响. 此外, 在该体系中还发现了距离分别为3.42、3.44和3.45 Å的由IC端基之间 $\pi\cdots\pi$ 相互作用诱导形成的J-聚集, 以及距离分别为3.44和3.43 Å的由苯并噻二唑中心核间 $\pi\cdots\pi$ 相互作用诱导形成的H-聚集. 图7(c)展示了单个BTIC-CF₃- γ 分子堆积形成的椭圆中含有的多种非共价键相互作用, 包括N $\cdots$ O(3.78 Å)、N $\cdots$ S(3.63和3.68 Å, 静电相互作用, 其中S或O原子可视为Lewis酸, N原子可视为Lewis碱)、F $\cdots$ N(2.98和3.13 Å)和F $\cdots$ S(3.49、3.55和3.63 Å, 静电相互作用, 其中F原子可以被认为Lewis酸, S或N原子可以被视为Lewis碱). 因此, 可得出结论, 这个体系三维网络结构(图7(d), (e))是通过H/J-聚集协同作用和多重非共价相互作用来共同构建的, 从而形成了更多的电子跃迁通道以利于电荷转移.

2.2 Cl取代的三维网络结构

在之前的工作中, 本课题组^[64]成功合成了3种不同氯取代端基修饰(同分异构体)的A-DAD-A型小分子受体材料(图S2). 研究发现不同氯取代端基的引入对受体最后器件性能的影响非常大, 其光电转换效率介于7.39%~15.04%. 通过BTIC-2Cl- δ 的单晶分析可知BTIC-2Cl- δ 分子内N原子上完全相同的两个2-乙基己基侧链处于完全相反的两个排列方向上, 而在噻吩单体上的C₁₁H₂₃直链在 π 核的同一侧. IC-Cl- δ 端基和 π 核之间的

图7 (网络版彩色)BTIC- CF_3 - γ 的晶体结构. (a) 椭圆形框架; (b) 侧视图; (c) 相互作用力; (d) 堆积图; (e) 三维网络图^[63]. Copyright 2020, Elsevier
Figure 7 (Color online) The crystal structure of BTIC- CF_3 - γ . (a) Oval frame; (b) side view; (c) intermolecular interaction; (d) packing; (e) 3D network^[63]. Copyright 2020, Elsevier

二面角非常小(9.3°), 加上其较强的分子内 $\text{S}\cdots\text{O}$ 互锁作用, 所以BTIC-2Cl- δ 的分子平面性较好. 同时在晶体堆积方面, 由于多重互锁的 $\text{Cl}\cdots\text{S}$ ($3.84\text{ \AA}$)、 $\text{Cl}\cdots\pi$ ($3.45\text{ \AA}$)和 $\text{Cl}\cdots\text{N}$ ($3.07\text{ \AA}$)相互作用, BTIC-2Cl- δ 在垂直方向形成了有两个分子构成的环状结构(图S2(c)). 而且这种环状结构会沿着该方向一直延续, 由此形成柱状的三维互穿分子空间结构(图S2(d)). 相比于传统共轭分子的线性 π - π 堆积, 这种三维互穿构型可在分子间构筑更多的堆积结点, 利于更加有效地进行分子间的电子跳跃传输, 进而优化材料的光电转换性能.

2.3 Br取代的三维网络结构

近年来, 大量的研究报道了卤化反应是一种有效的调控分子吸收光谱及能级的方法. 除了氟和氯原子的独特性质和优势外, 作为同族元素, 溴原子的吸电子作用以及空的4d轨道容纳共轭单元 π 电子等特性, 也有利于增强分子间的相互作用, 进而提高分子堆积的有序度. 同时, 分子的异构化作用也可以有效地调节半导体的吸收光谱、分子排列和电荷传输等特性, 从而产

生不同的器件性能. 基于上述理论, 本课题组^[65]设计合成了两种异构化的溴取代的电子受体材料BTIC-2Br- β 和BTIC-2Br- γ (图S3). 单晶结构解析的结果表明BTIC-2Br- γ 具有很好的平面性, 有利于分子间堆积和电荷转移. 相邻的分子间存在多种相互作用, 如 $\text{Br}\cdots\pi$ 和 $\text{CN}\cdots\text{H}$ 等, 分子间通过 $\pi\cdots\pi$ 相互作用堆积到一起, 形成三维互穿网络状结构, 给予体系更多电子跃迁的结点, 非常有利于高效的电子传输. 同时, 利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)和掠入射广角X射线散射(grazing-incidence wide-angle X-ray scattering, GIWAXS)探究了两种溴代受体小分子在混合膜中的形貌. 相对于 β 位溴取代分子BTIC-2Br- β , BTIC-2Br- γ 在混合膜呈现出明显的二维连续纤维网络结构和合适的相分离尺寸. 因此, 基于PBDB-TF:BTIC-2Br- γ 体系的有机太阳能电池获得16.52%的光电转化效率, 这是目前溴取代非富勒小分子材料的最高转换效率之一. 以上结果表明, 溴原子取代是一种非常有效的制备高性能非富勒烯小分子受体的方法, 通过精确调控溴原子的位点, 优化分子的物理和化学性质, 进而提高有机

太阳能电池的光电性能。

2.4 不对称体系的三维网络结构

本课题组^[63]在含三氟甲基的高效受体BTIC- CF_3 - γ 基础上,通过不对称策略,结合氯取代的独特性质和优势,合成了新型高性能不对称受体材料BTIC-2Cl- γ - CF_3 ,如图8所示^[66]。通过调控端基与中心核之间的分子间相互作用,两个不同端基的分子间相互作用结合在一起,最终形成的分子能在大多数溶剂中充分溶解(甚至无卤素溶剂),从而满足生态兼容的器件制备要求。通过对分子单晶结构的分析发现,三氟甲基取代的端基与核之间的二面角为 4.17° ,氯取代的端基与核之间的二面角为 8.68° ,它们所对应的 $\text{S}\cdots\text{O}=\text{C}$ 构象锁分别为2.58和2.66 Å。每个椭圆框架结构由6个相互作用的分子组成,

包括端基间J-聚集、核与核之间H-聚集的相互作用,以及非共价的 $\text{F}\cdots\text{S}$ 、 $\text{F}\cdots\text{O}$ 、 $\text{Cl}\cdots\text{S}$ 、 $\text{Cl}\cdots\text{O}$ 、 $\text{N}\cdots\text{O}$ 和 $\text{N}\cdots\text{S}$ 等相互作用。因此,形成得了由多个长为26.6 Å、宽为17.2 Å的椭圆框架组成的三维网络堆积结构。BTIC-2Cl- γ - CF_3 的三维网络堆积结构为电子跃迁提供了更多可能的传输通道,提高载流子迁移率,从而提高器件的光电转换性能。选用PBDB-TF作为给体,利用甲苯作为加工溶剂,制备的有机太阳能电池效率高达16.31%。通过三元共混策略,甲苯加工的器件效率提升至17.12%。在Ag电极为15 nm时,制备的半透明电池在24.45%的透射率下,效率高达13.06%。

2.5 三维网络在混合膜中的探究

本课题组^[63]用变温红外实验探究了混合膜中分子

图8 (网络版彩色)BTIC-2Cl- γ - CF_3 的晶体结构(a, b)、甲苯加工的器件性能(c, d)以及半透明电池的器件性能(e, f)^[66]。Copyright 2020, WILEY-VCH
Figure 8 (Color online) The crystal structure of BTIC-2Cl- γ - CF_3 (a, b), device performance by toluene processing (c, d), and device performance of semitransparent OSCs (e, f)^[66]. Copyright 2020, WILEY-VCH

间相互作用力情况,如图S4所示.在BTIC- CF_3 - γ 中,当温度从26°C升到126°C,有多个化学键发生了红外振动位移的变化,包括C=N键从1533~1529 cm^{-1} 、C-F键从1274~1272 cm^{-1} 、C≡N键从2216~2214 cm^{-1} .这些键都是存在分子间相互作用力的地方,然而没有存在分子间相互作用力的C-H键表现出没有红外振动位移的变化.这些结果表明温度的改变会对分子间的相互作用力产生一定的影响.在PBDB-TF/BTIC- CF_3 - γ 混合膜中发现C-F、C≡N和C=N键的红外振动与26°C下BTIC- CF_3 - γ 的红外振动相同.这表明在混合膜中的分子间相互作用力与BTIC- CF_3 - γ 中的相互作用力是一致的,从侧面证明在混合膜中受体的三维网络堆积是被部分保留的.

3 总结与展望

本文总结讨论了基于单晶衍射技术发现的三维网

络传输现象在有机太阳能电池受体中的应用,可帮助研究者从原子层面理解电子在材料本身以及在活性层中的传递行为.例如:(1)分子间非共价相互作用力很大程度上影响电子的传输;(2)比起氢取代和氟取代,氯取代的分子更容易形成规整的电子传输通道;(3)在非富勒烯受体体系里存在一维、二维和三维的电子传输行为;(4)卤素在端基取代位置的不同会导致分子聚集状态发生很大的变化;(5)电子耦合常数能随着卤素取代数量的增多而增大;(6)在A-DAD-A体系中,三维网络结构由H-聚集和J-聚集协同组成,而在A-D-A体系中往往J-聚集更占优势;(7)在氟取代、氯取代、溴取代以及不对称取代体系中均发现了三维网络结构的存在.理解三维网络传输特性可为设计和合成新一代高性能的非富勒烯受体材料提供有益的借鉴思路,促进相关研究的快速发展.

参考文献

- Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 1995, 376: 498–500
- Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- Li G, Zhu R, Yang Y. Polymer solar cells. *Nat Photonics*, 2012, 6: 153–161
- He Z, Xiao B, Liu F, et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. *Nat Photonics*, 2015, 9: 174–179
- Li Y, Xu G, Cui C, et al. Flexible and semitransparent organic solar cells. *Adv Energy Mater*, 2017, 6: 1701791
- Hou J, Inganäs O, Friend R H, et al. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat Mater*, 2018, 17: 119–128
- Liu Y, Li M, Yang J, et al. High-efficiency as-cast organic solar cells based on acceptors with steric hindrance induced planar terminal group. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901280
- Zhang J, Li Y, Hu H, et al. Chlorinated thiophene end groups for highly crystalline alkylated non-fullerene acceptors toward efficient organic solar cells. *Chem Mater*, 2019, 31: 6672–6676
- Wang Y, Xu W D, Zhang J D, et al. A small molecule/fullerene binary acceptor system for high-performance polymer solar cells with enhanced light-harvesting properties and balanced carrier mobility. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 2460–2465
- Wang Y, Xu W, Yi J, et al. Improving the exciton dissociation of polymer/fullerene interfaces with a minimal loading amount of energy cascading molecular dopant. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 15977–15984
- Liu Y, Zhao J, Li Z, et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nat Commun*, 2014, 5: 5293
- Zhao J, Li Y, Yang G, et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027
- Huang W, Gann E, Chandrasekaran N, et al. Influence of fullerene acceptor on the performance, microstructure, and photophysics of low bandgap polymer solar cells. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602197
- Chow P C Y, Albert-Seifried S, Gélinas S, et al. Nanosecond intersystem crossing times in fullerene acceptors: Implications for organic photovoltaic diodes. *Adv Mater*, 2014, 26: 4851–4854
- Lin Y, Zhan X. Designing efficient non-fullerene acceptors by tailoring extended fused-rings with electron-deficient groups. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501063
- Cui Y, Yang C, Yao H, et al. Efficient semitransparent organic solar cells with tunable color enabled by an ultralow-bandgap nonfullerene acceptor. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703080
- Wang J, Wang W, Wang X, et al. Enhancing performance of nonfullerene acceptors via side-chain conjugation strategy. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702125
- Yao Z, Liao X, Gao K, et al. Dithienopicenocarbazole-based acceptors for efficient organic solar cells with optoelectronic response over 1000 nm

- and an extremely low energy loss. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2054–2057
- 19 Wang Y, Zhang Y, Qiu N, et al. A halogenation strategy for over 12% efficiency nonfullerene organic solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702870
- 20 Dai S, Zhao F, Zhang Q, et al. Fused nonacyclic electron acceptors for efficient polymer solar cells. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1336–1343
- 21 Liu Q, Jiang Y, Jin K, et al. 18% Efficiency organic solar cells. *Sci Bull*, 2020, 65: 272–275
- 22 Zhan L, Li S, Lau T K, et al. Over 17% efficiency ternary organic solar cells enabled by two non-fullerene acceptors working in an alloy-like model. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 635–645
- 23 Lin Y, Adilbekova B, Firdaus Y, et al. 17% Efficient organic solar cells based on liquid exfoliated WS₂ as a replacement for PEDOT:PSS. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902965
- 24 Li S, Zhan L, Jin Y, et al. Asymmetric electron acceptors for high-efficiency and low-energy-loss organic photovoltaics. *Adv Mater*, 2020, 32: 2001160
- 25 Zhang M, Guo X, Ma W, et al. A large-bandgap conjugated polymer for versatile photovoltaic applications with high performance. *Adv Mater*, 2015, 27: 4655–4660
- 26 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. *Joule*, 2019, 3: 1140–1151
- 27 de Zerio A D, Müller C. Glass forming acceptor alloys for highly efficient and thermally stable ternary organic solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702741
- 28 Lai H, He F. Crystal engineering in organic photovoltaic acceptors: A 3D network approach. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002678
- 29 Nakanotani H, Adachi C. Organic light-emitting diodes containing multilayers of organic single crystals. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 053301
- 30 Liu J, Wang J, Zhang Z, et al. Fully stretchable active-matrix organic light-emitting electrochemical cell array. *Nat Commun*, 2020, 11: 3362
- 31 Liu D, De J, Gao H, et al. Organic laser molecule with high mobility, high photoluminescence quantum yield, and deep-blue lasing characteristics. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 6332–6339
- 32 Zheng L, Li J, Zhou K, et al. Molecular-scale integrated multi-functions for organic light-emitting transistors. *Nano Res*, 2020, 13: 1976–1981
- 33 Yuan D, Awais M A, Sharapov V, et al. Highly emissive semi-ladder-type copolymers, aggregation state, and solution-processed organic light-emitting transistor. *Chem Mater*, 2020, 32: 4672–4680
- 34 Fang Y, Dong Q, Shao Y, et al. Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination. *Nat Photonics*, 2015, 9: 679–686
- 35 Rahmany S, Etgar L. Semitransparent perovskite solar cells. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 1519–1531
- 36 Yang J, Bao Q, Shen L, et al. Potential applications for perovskite solar cells in space. *Nano Energy*, 2020, 76: 105019
- 37 Nie R, Sumukam R R, Reddy S H, et al. Lead-free perovskite solar cells enabled by hetero-valent substitutes. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 2363–2385
- 38 Gao X X, Luo W, Zhang Y, et al. Stable and high-efficiency methylammonium-free perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2020, 32: 1905502
- 39 Xie W, Willa K, Wu Y, et al. Temperature-independent transport in high-mobility dinaphtho-thieno-thiophene (DNTT) single crystal transistors. *Adv Mater*, 2013, 25: 3478–3484
- 40 Chen H, Zhang W, Li M, et al. Interface engineering in organic field-effect transistors: Principles, applications, and perspectives. *Chem Rev*, 2020, 120: 2879–2949
- 41 Duan S, Wang T, Geng B, et al. Solution-processed centimeter-scale highly aligned organic crystalline arrays for high-performance organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2020, 32: 1908388
- 42 Chen C H, Wang Y, Michinobu T, et al. Donor-acceptor effect of carbazole-based conjugated polymer electrets on photoresponsive flash organic field-effect transistor memories. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 6144–6150
- 43 Wang J, Jiang J, Zhang C, et al. Energy-efficient, fully flexible, high-performance tactile sensor based on piezotronic effect: Piezoelectric signal amplified with organic field-effect transistors. *Nano Energy*, 2020, 76: 105050
- 44 Ford M J, Suzuki M, Bridges C R, et al. Robust unipolar electron conduction using an ambipolar polymer semiconductor with solution-processable blends. *Chem Mater*, 2020, 32: 6831–6837
- 45 Hayakawa S, Matsuo K, Yamada H, et al. Dinaphthothiepine bisimide and its sulfoxide: Soluble precursors for perylene bisimide. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 11663–11668
- 46 Qi L W, Li S, Xiang S H, et al. Asymmetric construction of atropisomeric biaryls via a redox neutral cross-coupling strategy. *Nat Catal*, 2019, 2: 314–323
- 47 Zhang Y Z, Zhao H H, Funck E, et al. A single-chain magnet tape based on hexacyanomanganate(III). *Angew Chem Int Edit*, 2015, 54: 5583–5587
- 48 Han G, Yi Y, Shuai Z. From molecular packing structures to electronic processes: Theoretical simulations for organic solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702743

- 49 Han G, Guo Y, Song X, et al. Terminal π - π stacking determines three-dimensional molecular packing and isotropic charge transport in an A- π -A electron acceptor for non-fullerene organic solar cells. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 4852–4857
- 50 Eisner F D, Azzouzi M, Fei Z, et al. Hybridization of local exciton and charge-transfer states reduces nonradiative voltage losses in organic solar cells. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6362–6374
- 51 Lai H, Chen H, Zhou J, et al. Isomer-free: Precise positioning of chlorine-induced interpenetrating charge transfer for elevated solar conversion. *iScience*, 2019, 17: 302–314
- 52 Qu J, Chen H, Zhou J, et al. Chlorine atom-induced molecular interlocked network in a non-fullerene acceptor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 39992–40000
- 53 Aldrich T J, Matta M, Zhu W, et al. Fluorination effects on indacenodithienothiophene acceptor packing and electronic structure, end-group redistribution, and solar cell photovoltaic response. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3274–3287
- 54 Jin K, Deng C, Zhang L, et al. A heptacyclic carbon-oxygen-bridged ladder-type building block for A-D-A acceptors. *Mater Chem Front*, 2018, 2: 1716–1719
- 55 Qu J, Li D, Wang H, et al. Bromination of the small-molecule acceptor with fixed position for high-performance solar cells. *Chem Mater*, 2019, 31: 8044–8051
- 56 Zhang Y, Yao H, Zhang S, et al. Fluorination vs. chlorination: A case study on high performance organic photovoltaic materials. *Sci China Chem*, 2018, 61: 1328–1337
- 57 Liao X, Shi X, Zhang M, et al. Fused selenophene-thieno[3,2-*b*]thiophene-selenophene (ST)-based narrow-bandgap electron acceptor for efficient organic solar cells with small voltage loss. *Chem Commun*, 2019, 55: 8258–8261
- 58 Lai H, Chen H, Zhou J, et al. 3D interpenetrating network for high-performance nonfullerene acceptors via asymmetric chlorine substitution. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4737–4743
- 59 Dai S, Zhou J, Chandrabose S, et al. High-performance fluorinated fused-ring electron acceptor with 3D stacking and exciton/charge transport. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000645
- 60 Kirkpatrick J. An approximate method for calculating transfer integrals based on the ZINDO Hamiltonian. *Int J Quantum Chem*, 2008, 108: 51–56
- 61 Gajdos F, Oberhofer H, Dupuis M, et al. Correction to “inapplicability of electron-hopping models for the organic semiconductor phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)”. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2765–2766
- 62 Swick S M, Alzola J M, Sangwan V K, et al. Fluorinating π -extended molecular acceptors yields highly connected crystal structures and low reorganization energies for efficient solar cells. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000635
- 63 Lai H, Zhao Q, Chen Z, et al. Trifluoromethylation enables a 3D interpenetrated low-band-gap acceptor for efficient organic solar cells. *Joule*, 2020, 4: 688–700
- 64 Mo D, Chen H, Zhou J, et al. Isomeric effects of chlorinated end groups on efficient solar conversion. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 23955–23964
- 65 Wang H, Han L, Zhou J, et al. Isomerism: Minor changes in the bromine substituent positioning lead to notable differences in photovoltaic performance. *CCS Chem*, 2020, 2: 2591–2601
- 66 Chen H, Lai H, Chen Z, et al. 17.1 %-Efficient eco-compatible organic solar cells from a dissymmetric 3D network acceptor. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 3238–3246

补充材料

图S1 INIC和FINIC的晶体结构

图S2 BTIC-2Cl- δ 分子结构式、电池器件性能以及BTIC-2Cl- δ 的晶体结构

图S3 BTIC-2Br- β 和BTIC-2Br- γ 的分子结构式、电池器件性能以及BTIC-2Br- γ 的晶体结构

图S4 BTIC-CF₃- γ 的变温红外光谱和混合膜的红外光谱

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “单晶衍射技术在有机太阳能电池受体材料中的应用”

The application of single crystal diffraction technique in organic solar cells

Hanjian Lai^{1,2}, Pu Tan¹ & Feng He^{1*}

¹ Department of Chemistry, College of Science, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

* Corresponding author, E-mail: hef@sustech.edu.cn

As one of the most promising technologies for production of clean and renewable energy, solar cells which convert light to electricity have attracted a great deal of attention. Here, the power conversion efficiency of organic solar cells has exceeded 18%. In order to further promote the device performance, it is necessary to understand the packing information from the atomic level to help design next generation materials. Single crystal X-ray technology can be used to observe the packing arrangement of molecules in the solid state and understand the intermolecular interactions, which is usually applied to guide the designing of materials with expected physical and chemical properties. This review mainly discusses the application of single crystal X-ray diffraction technique in the non-fullerene acceptors of organic solar cells, with emphasis on the relationship between the structure design, packing arrangement and device performance of materials.

For example, we found more ordered J-aggregates in chlorinated acceptor compared its fluorinated and hydrogenated analogues due to the empty 3d orbitals chlorine atom can accommodate lone pairs of sulfur atom to enter into extra non-covalent interactions. Then, it is proved that the isomerization has a great effect on molecular packing arrangements and photovoltaic performance: In general, the substitution of halogen at the γ -position is better than at the δ - or β -position in IC groups, the substitution of halogen at the γ -position of an IC group might be an important way to construct the 3D network packing structures. Next, the electron coupling values can be effectively improved to some extent by increasing the halogenated numbers.

In addition, we found the phenomenon of “3D network packing” of acceptors, where it can be considered as the electron transported along x , y and z directions, where one more group of molecules in the x -axis direction, aligned to the y -axis group of molecules by well-ordered $\pi\cdots\pi$ stacking end group tunnels to form a closed shape of rectangle or ellipse, endowing it a 2D transmission property in the x - y plane, cooperated with the $\pi\cdots\pi$ hopping along z -axis, the 3D transport property in three directions can be realized, which is similar to the isotropic charge transfer of fullerene acceptors. The packing models from 1D to 2D and to a 3D $\pi\cdots\pi$ stacking are compared in this review, it was found the increased mobilities from 1.43×10^{-5} to 2.7×10^{-4} and to $8.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ were realized in the system, this suggests a better coplanar molecular configuration would encourage a closer and more ordered packing arrangement, and a more promising 3D network structure by $\pi\cdots\pi$ stacking from x , y , and z directions can be realized by combining $\text{Br}\cdots\text{S}$ and $\text{Br}\cdots\pi$ intermolecular interactions.

Finally, the intermolecular interactions and aggregation states in A-DAD-A-type acceptors are significantly different from that in A-D-A-type acceptors, the coordinated H/J-aggregates leading to more electron transport channels, it might be an important reason for the high efficiency of A-DAD-A-type acceptors, and we also studied their characteristics in chlorine-, fluorine-, bromine-, and trifluoromethyl substituted systems. In conclusion, understanding and adjusting the aggregation state and intermolecular interaction of materials through single crystal analysis is of great significance for the development of new acceptors.

3D network, single crystal, halogenation, acceptors, organic solar cells

doi: [10.1360/TB-2021-0178](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0178)