活性层形貌可控的三元有机太阳能电池

张亚杰, 魏志祥*

国家纳米科学中心, 中国科学院纳米系统与多级制造重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: weizx@nanoctr.cn

2018-08-23 收稿, 2018-09-20 修回, 2018-09-26 接受, 2018-11-02 网络版发表

国家自然科学基金(51673049, 21534003)资助

摘要 近年来, 由多组分材料共混构建的三元体系有机太阳能电池受到越来越多的关注. 由于三元器件主要是通过各组分共混, 采用溶液加工的方法制备器件的活性层, 因而如何通过第三组分材料的引入来调控各组分分子间的相互作用力、分相方式、聚集尺度、以及分子以何种方式排列等是人们关注的焦点. 这些因素对三元有机太阳能电池的开路电压、短路电流和填充因子等参数和太阳能电池的最终效率具有较大的影响. 本文主要总结了基于PC₇₁BM受体的三元体系有机太阳能电池, 包括: 通过第三组分材料的引入来实现三元器件中“类合金模型”的形成; 同一三元体系中, 在不同共混比例下“类合金模型与平行模型”的共存现象; 同一三元体系相同共混比例下, “类合金模型”与“级联(Cascade)模型”之间的转化, 以及哪种工作机制更有利于激子的分离与电荷的收集. 本文为深入理解三元体系有机太阳能电池活性层形貌结构与器件性能之间的关系, 进一步提升器件性能提供了参考.

关键词 有机太阳能电池, 三元体系, 形貌, 工作机制, 开路电压

太阳能电池是太阳能清洁利用的重要方式, 在现有的太阳能电池中, 有机太阳能电池因具有材料结构与功能丰富、质量轻、可溶液加工、可进行大面积以及柔性器件制备等优势而备受关注^[1]. 近年来单结有机太阳能电池的能量转化效率(PCE)已接近15%^[2,3], 叠层有机太阳能电池的PCE已超过17%^[4], 展示了诱人的应用前景. 在过去的几十年间, 科研人员在新型材料的设计^[5-9]、器件结构的优化^[10-12]、添加剂的引入^[13]和电极缓冲层的优化^[14,15]等有利于器件性能提升的主要因素方面都取得很大的研究进展, 有效提升了有机太阳能电池的光电转换效率.

从器件的活性层组成上来看, 有机太阳能电池的发展过程大概可分为3个阶段. (1) 即1950~1980年, 有机光伏器件的活性层主要由一种P型或者N型的有机半导体材料构成, 这种结构的有机光伏器件由于

其激子分离的效率较低, 其光电转化效率一般很低^[16]. (2) 1980~1990年, 具有给电子能力与具有接受电子能力的有机半导体材料共混形成本体异质结, 使得活性层中给受体界面的增加, 大大提升了激子分离的效率, 进而有效提升了有机光伏器件的能量转化效率^[17-19]. (3) 近年来, 三元体系的有机光伏器件得到了大家的广泛关注^[16,20-22], 相比于只有给体和受体材料两种组分的有机光伏器件, 三元体系有机光伏器件具有以下几个优点: (1) 通过具有不同带隙宽度的组分材料的引入可以拓宽有机光伏器件活性层材料对太阳光的利用范围和吸收强度^[23]. (2) 通过对活性层内分子排列方式的调控来提升激子分离以及电荷收集的效率等^[24,25]. 目前的三元体系包括两种给体材料和一种受体材料共混, 两种受体材料和一种给体材料共混两种形式^[26]. 其中两种给体

引用格式: 张亚杰, 魏志祥. 活性层形貌可控的三元有机太阳能电池. 科学通报, 2018, 63: 3760-3771

Zhang Y J, Wei Z X. Morphology controllable organic solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3760-3771, doi: 10.1360/N972018-00868

材料主要包括: 聚合物/聚合物^[27~29]、聚合物/有机小分子^[30,31]、有机小分子/有机小分子^[32]等三种共混形式(图1); 受体材料主要分为富勒烯类材料^[33]与非富勒烯类材料^[34]。其中对于大部分的聚合物给体材料, 由于聚合物材料的结晶性相对较差, 其与受体材料之间不易形成理想的分相结构, 因而不利于激子分离所产生的载流子的传输与收集。而对于有机小分子给体材料则通常结晶性偏强, 进而导致较大的相分离尺寸, 减少了给受体分离界面, 不利于激子的有效分离。因而如何通过将聚合物和有机小分子给体材料的共混来实现对三元体系有机太阳能电池中活性层分子排列方式、分相尺度、以及第三组分在活性层中的分布进行有效的调控, 进而研究不同分子排列方式对于器件的开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})、填充因子(FF)以及最终能量转化效率(PCE)的有效提升一直是人们研究的焦点。本综述将以聚合物/有机小分子/富勒烯类三元体系有机太阳能电池为代表, 来系统地总结三元体系中不同的分子排列方式对器件性能的影响。

有机太阳能电池的PCE通常由器件的 J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 来决定:

$$PCE = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, J_{sc} 与器件活性层对太阳光谱的吸收利用率密

切相关。 V_{oc} 的大小则主要决定于给体材料的最高分子占据轨道(HOMO)与受体材料的最低的分子未占据轨道(LUMO)之间的差值。 FF 的大小主要决定于器件活性层中激子分离与复合之间的比率。其中活性层材料吸收带边、活性层中给受体材料的分相尺度和相纯度、以及活性层中不同组分分子的排列方式和所处的位置对器件的各个参数的影响都需要详细的研究。

机太阳能电池器件PCE的有效提升, V_{oc} 和 J_{sc} 的提升都很关键, 由于 V_{oc} 的提升需要增加给体材料的HOMO与受体材料的LUMO之间的差值, 这就需要给体材料的带隙相对变宽。但是拓宽的带隙的给体材料对太阳光的吸收比率会相对降低, 这就降低了有机太阳能电池器件 J_{sc} 产生比率。为了克服这一矛盾, 将具有吸收光谱互补特性的多种材料引入同一器件, 被认为是突破二元体系有机太阳能电池PCE瓶颈的有效方法。这一概念最早是被引入到叠层的有机太阳能电池器件中^[33], 如图1中所示。但是由于叠层器件中相对复杂的制备工艺也为此类器件的制备带来了一定的困难。在三元有机光伏器件中, 直接将具有光谱互补特性的材料共混来简单地实现器件的构建, 不仅克服了叠层器件工艺复杂的短处, 还有效地实现了叠层器件中能够拓宽对太阳光谱的可利用范围同时提高对太阳光的吸收强度的优点, 简单有效地实现了器件性能的提升。对于聚合物/有机小

图1 有机太阳能电池器件的演变过程
Figure 1 Evolution of organic solar cells

分子/PC₇₁BM体系中利用具有光谱互补的材料构建的三元体系,之前已有相关的工作对其进行了详细的总结^[8].对于那些光谱互补不是非常明显的三元体系,有机光伏器件的 V_{oc} , J_{sc} 和 FF 会有怎样的变化,第三组分材料在器件活性层中所起的作用、所处的位置如何调控,以及这些因素对器件性能的影响是本综述关注的重点.

1 三元体系有机太阳能电池中的“类合金模型”

三元体系中,第三组分材料的在器件的活性层中所处的位置主要包括4种:(1)完全混入给体材料中;(2)完全混入受体材料中;(3)处于给受体的界面处;(4)形成自己的专有电荷传输通道.第三组分材料处在不同的位置,对于三元体系中电荷的传输方式也起着决定作用.即“类合金模型”、“Cascade模型”与“平行模型”.其中“类合金模型”是由Thompson研究组^[35-37]提出来的,此类模型中,三元器件活性层中的两种共混的给体材料(或者受体材料)将形成基于此两种材料平均组成的共同的HOMO能级(或者LUMO能级),如图2所示.但是,三元体系中,两种共混给体(或者受体)的平均组成并不能通过激子态的光学吸收得到反映,而是在共混膜中保留了两种给体(或者受体)的各自分子特性.所以在具有“类合金模型”的三元体系中,器件的 V_{oc} 将会随着混入的

图2 三元体系中“类合金模型”的工作机制

Figure 2 Working mechanism of “alloy model” in ternary organic solar cell

第三种组分的比例的增加而发生逐渐的改变^[31,35,38].在这种类型的三元器件中,通常需要两种共混的给体(或受体)材料具有很好的互溶性.

2015年,本课题组^[31]通过将(p-DTS-(FBTTH₂)₂)分子引入PTB7-Th:PC₇₁BM(分子结构如图3(a)所示)体系中,构建了具有“类合金模型”三元有机太阳能电池器件.随着小分子材料(p-DTS-(FBTTH₂)₂)比例的增加,三元体系的 J_{sc} 和 FF 都得到了明显提升,三元体系的 V_{oc} 则随着(p-DTS-(FBTTH₂)₂)引入比例的增加呈近线性变化,如图3(b)所示.这与“类合金模型”器件中 V_{oc} 的变化规律相同,证明了“类合金模型”的形成,其能量转化效率从9.2%提升至11.4%.通过利用透射电子显微镜(TEM)和共振软X射线散射(RSoXS)对活性层形貌进行了研究,结果显示当仅有小分子材料作为给体材料时,其分相尺度达到了600 nm.但是当小分子材料的引入比例从0增加至15%时,并未引起活性层分相尺度的明显改变,即所有的TEM图中都为10~15 nm的纤维状结构. RSoXS结果也为形貌尺寸的计算提供了更加直接的证据.这说明小分子材料引入所导致的 V_{oc} , J_{sc} , FF 等的变化并非来自分相尺度的改变,而是来自于分子排列方式的改变.我们通过RSoXS研究了两种共混给体材料的相分离情况,对于最佳比例条件下(即小分子参入量为15%时),RSoXS散射图谱中并未发现其他的散射峰,这说明两种材料的互溶性非常好,有机小分子材料可能已经融入了PTB7-Th聚合物相中.我们利用掠入射广角X射线散射(GIWAXS)对体系活性层中分子的排列方式进行了分析.结果显示,在三元体系中,分子呈平行于衬底方向(face-on)的排列明显增强,说明小分子材料的引入增加了活性层中给体分子face-on排列的比例.不仅如此,随着(p-DTS-(FBTTH₂)₂)掺入比例的增加分子间的 π - π 堆积距离也随之逐渐降低,说明引入的有机小分子给体材料是以插入高分子层间方式来诱导其分子的排列,当有机小分子给体相插入聚合物给体分子的片层之间时(图3(d)),分子间堆积距离明显变小,更加有利于电荷在分子间的传输,因而三元体系的 J_{sc} 发生了明显的增加,进而PCE得到了有效的提升(达到11.4%)^[31].这种分子间堆积距离的降低同时大大地提升了三元体系有机太阳能电池器件对于活性层厚度的容忍性,为构建大面积的有机光伏器件提供了前提.通过研究发现,在该三元体系器件中,当器件的活性层厚度达到270 nm时,

图3 三元体系中“类合金模型”的构建. (a) p-DTS(FBTTH₂)₂, PTB7-Th, PC₇₁BM 的分子结构. (b) 不同给体共混比例下V_{oc}的变化趋势. (c) 器件结构示意图. (d) 三元体系活性层中, 小分子诱导给体分子的平行于衬底方向的堆积^[31]

Figure 3 Construction of “alloy model” in ternary organic solar cell. (a) Chemical structures of p-DTS(FBTTH₂)₂, PTB7-Th, and PC₇₁BM. (b) V_{oc} change law of ternary system based on different p-DTS (FBTTH₂)₂, PTB7-Th weight ratios. (c) Device structure of the ternary solar cell (glass/ITO/ ZnO/active layer/MoO_x/Ag). (d) Illustration of the active layer of ternary solar cells, in which the small molecules induce the face-on π-π stacking

器件的能量转化效率依旧保持在10.78%, 当有机光伏器件的有效面积增加到20 cm²时, 能量转化效率维持在5.18%, 证明了三元体系的有机光伏器件在构建大面的器件方面显示出较大的潜力^[39].

“类合金模型”也被成功应用于其他三元体系. 2016年, 北京航空航天大学孙艳明课题组^[40]制备了由两种非富勒烯受体(ITIC-Th和SdiPBI-Se)与一种聚合物给体材料(PDBT-T1)共混构建的三元有机太阳能电池器件, 两种受体材料之间的相互作用力有效地降低了两种有机小分子受体材料的结晶性, 并形成“类合金”的混合相, 随着第三组分材料混入比例的增加, 器件的V_{oc}呈现了线性的变化. 2017年, 中国科学院大学黄辉研究组^[38]通过将TPE-4PDI作为受体分子混入PTB7-Th:PC₇₁BM体系, 三元体系器件的V_{oc}随着TPE-4PDI引入比例的增加出现了准线性的增加. 通过研究发现, TPE-4PDI与PC₇₁BM共混受体的LUMO能级随着TPE-4PDI引入比例的增加基本呈线性变化, 预示着三元体系中“类合金模型”的形成. 华

南理工大学彭小彬研究组^[41]通过将卟啉类小分子DPPEZnP-THE引入PTB7:PC₇₁BM共混体系, 也实现了这种“类合金模型”. 随着DPPEZnP-THE分子混入比例的变化, PTB7:DPPEZnP-THE共混体系的HOMO能级出现了连续的变化, 进而三元体系有机太阳能电池器件的V_{oc}也随着DPPEZnP-THE引入比例的增加呈近线性的变化, 同时器件的J_{sc}和FF也被有效地调节, 进而导致器件PCE的有效提升. 2016年, 华南理工大学黄飞课题组^[42]通过将液晶类有机小分子BTR引入PTB7-Th:PC₇₁BM体系也实现了对三元体系器件活性层内分子π-π堆积距离的降低, 非常有利于活性层内电荷的有效分离、传输与收集, 进而提升器件对活性层厚度的容忍度, 再次证实了三元体系在构建大面积厚膜器件方面的潜在应用前景.

2 三元体系有机太阳能电池中的“Cascade模型”与“平行模型”

三元体系中的“Cascade模型”一般指第三组分材

料主要处于主体给体材料与主体受体材料的界面处位置,且第三组分材料的HOMO与LUMO介于主要给体与主要受体材料的HOMO与LUMO能级之间,所以第三组分材料可以作为中间体,将空穴传输到主体受体材料上,再由阳极收集,第三组分材料中产生的电子将传输到受体材料,再由阴极收集(图4(a)).这种“Cascade模型”传输方式的大多报道都是关于P3HT:PC₇₁BM为主体材料的三元体系,较早是由Koppe等人^[43]报道,他们通过将PCPDTBT引入P3HT:PC₇₁BM来构建三元器件.在此器件中,P3HT主要起两个作用:(1)在吸光后产生光生激子,并将电子传输到受体材料,最后被器件的阴极收集;(2)作为空穴的传输介质,将由PCPDTBT给体材料产生的空穴传输至器件的阳极进行收集.2011年,Ohkita研究组^[44]将SiPc引入P3HT:PC₇₁BM体系后,通过研

究发现SiPc分子聚集于P3HT与PC₇₁BM材料的界面处,并覆盖了约40%的给受体界面(图5).这种结构非常有利于激子的分离和电荷转移与收集.

三元体系中“平行模型”的工作机制是指其活性层中共混给体材料所产生的激子将会分别移动到对应的给受体界面,并发生分离而生成自由的电子和空穴.这些产生的空穴将分别沿着各自的聚集相传输并被电极所收集.在此类模型的器件中,两种共混的给体分子间既没有电荷转移也无能量转移发生,相当于2个单独的电池并联在一起(图4(b)).“平行模型”比较有代表性的成功体系是由尤伟研究组^[45]提出的,他们通过将两种聚合物给体材料与PC₇₁BM共混(TAZ/DTBT/PC₇₁BM=0.5:0.5:1和DTfBT/DTPyT/PC₇₁BM=0.5:0.5:1)构建三元器件,并提出了“平行传输模型”.通过对比活性层厚度为100 nm的三元共

图4 三元体系中电荷分离的“Cascade模型”(a)和“平行模型”(b)工作机制

Figure 4 The charge separation working mechanism of “Cascade model” (a) and “parallel model” (b) in ternary organic solar cell

图5 P3HT:SiPc:PC₇₁BM体系的“Cascade模型”^[44]

Figure 5 “Cascade model” in P3HT:SiPc:PC₇₁BM system^[44]

混器件与活性层厚度分别为50 nm的两个二元器件(例如TAZ/PC₇₁BM和DTBT/PC₇₁BM)发现,三元器件对太阳光谱的利用率恰好是两种单独二元器件的线性加和(图6). 这说明三元体系中的两种给体材料对器件中电流的产生都有贡献. 另外,三元器件的外量子转化效率高与两个对应二元器件的外量子转化效率之和,可能归因于三元体系中具有较宽带隙的

给体材料所产生的额外的电荷传输通道,进而器件的 J_{sc} 也得到了有效提高,其值接近于两个单独的二元器件所产生的电流之和. 不同于“类合金模型”,“Cascade模型”与“平行模型”的 V_{oc} 并不随着第三组分材料引入比例的改变而变化,而是与对应的单独的二元体系的较低 V_{oc} 值接近. 因而“Cascade模型”与“平行模型”三元器件的 V_{oc} 主要由共混给体材料的最

图6 “平行模型”三元有机太阳能电池中的基于TAZ/DTBT, DTfBT/DTPyT共混条件下及其对应的单独体系的吸收光谱((a), (b)), 外量子转化效率(EQE)((c), (d))和J-V曲线((e), (f))^[45]. (a), (c), (e) TAZ/DTBT; (b), (d), (f) DTfBT/DTPyT

Figure 6 Absorption spectra ((a), (b)), EQEs ((c), (d)), and characteristic J-V curves ((e), (f)) of the parallel-linkage ternary solar cells based on TAZ/DTBT, DTfBT/DTPyT, and their “sub-cells”^[45]. (a), (c), (e) TAZ/DTBT; (b), (d), (f) DTfBT/DTPyT

高HOMO能级决定。

3 同一模型体系中“类合金模型”与“平行模型”的共存与转化

同一三元体系中是否能够同时存在“类合金模型”与“平行模型”? 2015年,本课题组^[30]利用分子骨架结构相似的聚合物PBDTPD-HT(D1)与有机小分子材料BDT-3T-CNCOO(D2)共混作为给体相,将PC₇₁BM作为受体相来构建三元器件.由于D2分子具有较好结晶性,将其引入骨架与之相似的PBDTPD-HT中共混作为给体材料,相对于单纯由聚合物D1作为给体材料的体系,此三元体系的活性层不仅实现了结晶性的有效提升,而且原本倾向于侧立于衬底(edge-on)排列的共轭小分子的引入,不仅没有破坏原本聚合物给体分子face-on的分子排列方式,甚至诱导其更加倾向于face-on排列。

另外,在大部分的三元体系中,引入的第三组分的比例一般都低于20%,当超出这一比例时,三元体系的能量转化效率会出现急剧下降或者可能消失.但在我们的体系中,两种给体材料的掺杂比例以线性变化时,三元体系的能量转化效率始终高于仅由聚合物为给体材料的二元体系($PCE_{\max}=6.85\%$)以及仅由有机小分子为给体材料($PCE_{\max}=7.48\%$)的最高值,并最终提升至8.4%. PCE的始终提升主要归功于给体材料在不同共混比例下,分子排列方式的优化以及分相尺寸的可连续调节导致的 J_{sc} 和 FF 的提升.值得关注的是,我们体系的 V_{oc} 变化在两种给体最佳共混比例处(D1:D2=6:4)出现了转折,即当有机小分子的混入比例低于40%时,三元器件的 V_{oc} 随着有机小分子材料混入比例的增加而线性降低;当小分子给体材料的混入比例从40%提升至100%时,三元器

件的 V_{oc} 又几乎不变(图7(c)). 这说明此体系中体材料在不同的给共混比例下可能既有“类合金模型”工作阶段,也有“平行模型”工作阶段. 从不同共混比例条件下,三元器件的能量转化效率的提升可以得出两种工作模型对于三元体系性能的提升都有利,且两种模型转变的临界点性能最佳(图7(b)).

通过变角度GIWAXS对三元器件活性层垂直于衬底方向的分子排列方式的分析得出,不同给体共混比例下存在“类合金-平行”共存模式. 当有机小分子材料D2的混入比例为40%时,活性层中聚合物D1与有机小分子材料D2分子以face-on排列都被增强. 同时三元体系中三种组分的相纯度和分相尺度都得到了优化,非常有利于激子的有效分离与收集. 当D2的掺入比例在低于40%的范围内变化时,聚合物和有机小分子给体材料之间将以“类合金-平行”共存模式工作. 当D2的掺入比例高于40%时, D2分子将会在器件的活性层底部富集,并充当空穴收集通道(图8),则三元器件以“平行模式”工作^[46].

4 相同共混比例下“类合金模型”与“Cascade模型”之间的差异

由于同一共混体系中可出现不同的工作模型,而且两种工作模型对于三元体系性能的提升都有利^[30]. 那么相同体系在不同的模型下工作,哪种混合模式更加有利于激子的分离与电荷的收集呢? 2013年,美国斯坦福大学McGehee课题组^[47]从理论上证实,在本体异质结构的有机太阳能电池中,给受体界面上存在给受体共混相是所形成的“三相共存”结构体系中存在一定的能级梯度分布(图9(b)),该能级结构能够提高激子的分离效率. 这预示着相对于“类合金模型”而言,三元体系中“Cascade模型”的存

图7 三元体系的器件模型图(a). 不同给体共混比例下对应的(b)PCE和(c) V_{oc} 变化^[30]

Figure 7 Device model diagram of the ternary system (a). Corresponding to (b) PCE and (c) V_{oc} changes at different donor blend ratios^[30]

图8 (a) 三元体系中D2组分的掺入比例为0%, 40%, 100%时, 器件活性层内分子聚集方式的演变过程. (b), (c) 当BDT-3TCNCOO为次要给体成分和主要给体成分时电荷的传输机制^[46]

Figure 8 (a) Morphology evolution PBDTPD-HT:PC₇₁BM with 0%, 40%, and 100% BDT-3TCNCOO. Charge transfer mechanisms when BDT-3TCNCOO was minority (b) and majority (c)^[46]

在可能更加有利于激子的分离与收集. 但是如何实现这种理想的结构还是挑战.

针对这一问题, 本课题组^[32]设计了DR3TBDTT (M1):DR3TBDTT-E(M2):PC₇₁BM体系, 分子式如图9(a)所示, 通过对M1分子支链的改变实现对M1与M2分子间以及M1, M2分别与PC₇₁BM之间的作用力调控. 通过前期的理论计算与后期实验证实相结合, 即通过第一性原理计算得出, 由于M1与M2分子的主链相同, 两者间相互作用力大于它们与PC₇₁BM之间的作用力. M2分子中, 由于脂基侧链与PC₇₁BM侧链间的相互作用力增强, 导致了M2分子与PC₇₁BM分子间的相互作用力强于M1分子与PC₇₁BM间的作用力. 因而当M1:M2:PC₇₁BM三种组分直接共混用于三元器件的构建时, 由于M1与M2之间相对较强的相互作用力, 活性层中两种给体材料共混较好, 三元器件以“类合金模型”工作, 三元器件的V_{oc}随着M2引入比例的增加而逐渐增加. 通过对器件的活性层进行溶剂退火和热退火等后处理, 由于M2分子与PC₇₁BM之间相对较强的作用力, 使得混入M1分子的M2向着M1

与PC₇₁BM的界面处聚集, 进而三元器件将以“Cascade模型”工作, 此时三元器件的V_{oc}将不随着M2引入比例的增加而出现明显的改变(图9(f)), 实现了相同组分三元体系的共混形式从“类合金模型”向“Cascade模型”的转变. 器件性能(图9(g))对比表明, 在同等掺杂比例条件下, “Cascade模型”的确更加有利于激子的分离与电荷的收集, 其PCE也更突出. 这一结论在三元体系活性层形貌的表征中得到了明确的证实. 即通过GWAXS测试得出, 对于未进行溶剂退火和热退火处理的三元体系活性层中, 给体分子之间的 π - π 堆积距离随着M2分子引入比例的改变而变化, 其值在则介于两种单独给体材料的 π - π 堆积距离之间逐渐改变, 证明了三元体系中“类合金模型”的形成. 经过溶剂退火和热退火之后, 活性层内M1与M2分子间的 π - π 堆积距离明显降低, 活性层的结晶性也得到了明显提升, 通过对GWAXS中(010)散射峰的拟合发现, 未进行退火处理的(010)散射峰很难根据M1与M2分子的(010)散射峰进行分峰拟和, 而退火处理后则能够进行非常理想的分峰拟和, 再次

图9 三元体系中(a)分子的结构, (b) “三相共存”结构体系中的能级梯度分布, (c) 第一性原理计算不同分子间相互作用力. (d), (e) 从“类合金模型”向“Cascade模型”的转变. (f), (g) 对应的 V_{oc} 和PCE变化^[32]

Figure 9 Molecules' structure (a), energy level gradient distribution (b) in the “three-phase coexistence” system. (c) The interaction between different molecules. (d), (e) The transition from “alloy model” to “cascade model”. (f), (g) Corresponding V_{oc} and PCE changes^[32]

证明了活性层种分子聚集方式从“类合金模型”向“Cascade模型”的转变. 这为我们实现三元体系活性层结构的有效调控, 并进一步理解器件结构与其各个参数以及性能之间的构效关系提供了明确的指导.

5 总结与展望

三元体系有机太阳能电池器件通过多种给体或者受体材料的同时引入, 不仅能够加强对太阳光子的利用, 进而提升三元器件的 J_{sc} ; 也可以通过不同分子之间(例如聚合物和有机小分子共混)的协同作用来实现对三元体系器件活性层内部不同组分分子所处的位置以及分子排列方式的调控. 通过对三元体系有机太阳能电池材料的合理设计和选择, 可以实现对三元器件活性层内部不同组分的分相尺度、相纯度、分子堆积方式等进行有效调控. 同时, 具有多级次分相的活性层结构更加有利于激子的有效分离与电荷的传输与收集^[10,25]. 通过分子聚集方式的调控可以实现对三元器件的 V_{oc} , J_{sc} 和 FF 等进行分别甚至同时的有效提升, 进而提升器件PCE. 虽然本文未总结吸光互补特性以及各组分材料的HOMO和LUMO能级匹配情况对于三元有机太阳能电池器件性能的影响, 但是材料的能级与吸光能力等都是影响三元器件性能的关键因素. 近几年非富勒烯类受

体材料的蓬勃发展, 为构建基于单给体/双受体类型的三元体系有机太阳能电池器件提供了更宽的选择范围, 为进一步提升三元体系有机光伏器件PCE提供了前提. 但是还有很多问题有待进一步解决: (1) 如何利用分子间的相互作用力实现对三元体系内部分子排列方式的更加有效的调控; (2) 如何针对已有的二元体系进行第三组分的选择, 以实现对其已有体系的器件性能的有效提升; (3) 如何设计更加有效的实验方法来研究并揭示三元体系有机光伏器件的结构与性能之间的关系, 并进一步提升器件的性能.

通过对前期结果的研究总结, 以下几个方向将是未来努力的方向: (1) 设计合成新型的窄带隙、具有较大吸光系数和较好电荷传输能力的有机光伏材料; (2) 通过分子中取代单元或者分子侧链的改变来调控三元体系有机太阳能电池器件活性层内分子间相互作用力, 进而实现活性层分子的排列与聚集方式的调控, 深入研究三元体系中的构效关系, 提升器件的性能; (3) 通过器件制备工艺的优化, 例如缓冲层的设计等, 提升三元器件器件的性能与稳定性. 尽管三元体系有机太阳能电池相关的工作机制以及有效的构建原则还需要进一步研究, 但是三元体系有机光伏器件的构建将为有效提升器件的性能提供重要支撑.

参考文献

- 1 Mazzio K A, Luscombe C K. The future of organic photovoltaics. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 78–90
- 2 Zheng Z, Hu Q, Zhang S, et al. A highly efficient non-fullerene organic solar cell with a fill factor over 0.80 enabled by a fine-tuned hole-transporting layer. *Adv Mater*, 2018, 30: 801801
- 3 Zhang H, Yao H, Hou J, et al. Over 14% efficiency in organic solar cells enabled by chlorinated nonfullerene small-molecule acceptors. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800613
- 4 Meng L, Zhang Y, Wan X, et al. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science*, 2018, 361: 1094–1098
- 5 Wadsworth A, Moser M, Marks A, et al. Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells. *Chem Soc Rev*, 2018, doi: 10.1039/C7CS00892A
- 6 Wu J S, Cheng S W, Cheng Y J, et al. Donor-acceptor conjugated polymers based on multifused ladder-type arenes for organic solar cells. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1113–1154
- 7 Li Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: Toward suitable electronic energy levels and broad absorption. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 723–733
- 8 Hou J, Inganäs O, Friend R H, et al. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat Mater*, 2018, 17: 119
- 9 Qian D, Zheng Z, Yao H, et al. Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells. *Nat Mater*, 2018, 17: 703–709
- 10 Deng D, Zhang Y, Zhang J, et al. Fluorination-enabled optimal morphology leads to over 11% efficiency for inverted small-molecule organic solar cells. *Nat Commun*, 2016, 7: 13740
- 11 Zhang Y, Deng D, Wang Z, et al. Enhancing the photovoltaic performance via vertical phase distribution optimization in small molecule:PC₇₁BM blends. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701548
- 12 Vohra V, Kawashima K, Kakara T, et al. Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation. *Nat Photon*, 2015, 9: 403
- 13 Liao H C, Ho C C, Chang C Y, et al. Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells. *Mater Today*, 2013, 16: 326–336
- 14 Po R, Carbonera C, Bernardi A, et al. The role of buffer layers in polymer solar cells. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 285–310
- 15 Zhao F, Wang Z, Zhang J, et al. Self-doped and crown-ether functionalized fullerene as cathode buffer layer for highly-efficient inverted polymer solar cells. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502120
- 16 Chamberlain G A. Organic solar cells: A review. *Sol Cells*, 1983, 8: 47–83
- 17 Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 183–185
- 18 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
- 19 Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 1995, 376: 498
- 20 Savoie B M, Dunaisky S, Marks T J, et al. The scope and limitations of ternary blend organic photovoltaics. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1400891
- 21 Gasparini N, Wadsworth A, Moser M, et al. The physics of small molecule acceptors for efficient and stable bulk heterojunction solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703298
- 22 Wang C, Zhang W, Meng X, et al. Ternary organic solar cells with minimum voltage losses. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700390
- 23 Koppe M, Egelhaaf H J, Clodic E, et al. Charge carrier dynamics in a ternary bulk heterojunction system consisting of P3HT, fullerene, and a low bandgap polymer. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 949–958
- 24 Lee J, Tamilavan V, Rho K H, et al. Overcoming fill factor reduction in ternary polymer solar cells by matching the highest occupied molecular orbital energy levels of donor polymers. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702251
- 25 Fang J, Wang Z, Zhang J, et al. Understanding the impact of hierarchical nanostructure in ternary organic solar cells. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500250
- 26 Huang W, Cheng P, Yang Y, et al. High-performance organic bulk-heterojunction solar cells based on multiple-donor or multiple-acceptor components. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705706
- 27 Lu L, Chen W, Xu T, et al. High-performance ternary blend polymer solar cells involving both energy transfer and hole relay processes. *Nat Commun*, 2015, 6: 7327

- 28 Yang Y, Chen W, Dou L, et al. High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells. *Nat Photon*, 2015, 9: 190
- 29 Liu T, Huo L, Sun X, et al. Ternary organic solar cells based on two highly efficient polymer donors with enhanced power conversion efficiency. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502109
- 30 Zhang Y, Deng D, Lu K, et al. Synergistic effect of polymer and small molecules for high-performance ternary organic solar cells. *Adv Mater*, 2015, 27: 1071–1076
- 31 Zhang J, Zhang Y, Fang J, et al. Conjugated polymer-small molecule alloy leads to high efficient ternary organic solar cells. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8176–8183
- 32 Wang Z, Zhu X, Zhang J, et al. From alloy-like to cascade blended structure: Designing high-performance all-small-molecule ternary solar cells. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1549–1556
- 33 An Q, Zhang F, Zhang J, et al. Versatile ternary organic solar cells: A critical review. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 281–322
- 34 Jiang K, Zhang G, Yang G, et al. Multiple cases of efficient nonfullerene ternary organic solar cells enabled by an effective morphology control method. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701370
- 35 Khlyabich P P, Burkhart B, Thompson B C. Compositional dependence of the open-circuit voltage in ternary blend bulk heterojunction solar cells based on two donor polymers. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9074–9077
- 36 Khlyabich P P, Burkhart B, Thompson B C. Efficient ternary blend bulk heterojunction solar cells with tunable open-circuit voltage. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14534–14537
- 37 Street R A, Davies D, Khlyabich P P, et al. Origin of the tunable open-circuit voltage in ternary blend bulk heterojunction organic solar cells. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 986–989
- 38 Chen Y, Ye P, Zhu Z G, et al. Achieving high-performance ternary organic solar cells through tuning acceptor alloy. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603154
- 39 Zhang J, Zhao Y, Fang J, et al. Enhancing performance of large-area organic solar cells with thick film via ternary strategy. *Small*, 2017, 13: 1700388
- 40 Liu T, Guo Y, Yi Y, et al. Ternary organic solar cells based on two compatible nonfullerene acceptors with power conversion efficiency >10%. *Adv Mater*, 2016, 28: 10008–10015
- 41 Nian L, Gao K, Liu F, et al. 11% Efficient ternary organic solar cells with high composition tolerance via integrated near-IR sensitization and interface engineering. *Adv Mater*, 2016, 28: 8184–8190
- 42 Zhang G, Zhang K, Yin Q, et al. High-performance ternary organic solar cell enabled by a thick active layer containing a liquid crystalline small molecule donor. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2387–2395
- 43 Koppe M, Egelhaaf H J, Dennler G, et al. Near IR sensitization of organic bulk heterojunction solar cells: Towards optimization of the spectral response of organic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 338–346
- 44 Honda S, Yokoya S, Ohkita H, et al. Light-harvesting mechanism in polymer/fullerene/dye ternary blends studied by transient absorption spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 11306–11317
- 45 Yang L, Zhou H, Price S C, et al. Parallel-like bulk heterojunction polymer solar cells. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5432–5435
- 46 Wang Z, Zhang Y, Zhang J, et al. Optimized “alloy-parallel” morphology of ternary organic solar cells. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502456
- 47 Burke T M, McGehee M D. How high local charge carrier mobility and an energy cascade in a three-phase bulk heterojunction enable >90% quantum efficiency. *Adv Mater*, 2014, 26: 1923–1928

Summary for “活性层形貌可控的三元有机太阳能电池”

Morphology controllable organic solar cells

Yajie Zhang & Zhixiang Wei*

Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication of Chinese Academy of Sciences, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: weizx@nanoctr.cn

In recent years, ternary organic solar cells constructed from multi-component materials have attracting more and more attention. Since ternary organic solar cells are mainly prepared by blending multi-components and preparing the active layer of the device by solution processing, how to control the interaction force, phase separation and the aggregation scale of each component, as well as the way in which molecules are arranged by the introduction of the third component material are the studying focus. These factors have a large impact on the parameters such as the open circuit voltage, short circuit current, fill factor and the final power conversion efficiency of the ternary organic solar cells. This paper mainly summarizes the ternary organic solar cells based on PC₇₁BM as acceptor material. Firstly, by introduction of the third component material, “alloy model” charge transport in the ternary organic solar cell was introduced. The arrangement of the molecules in the active layer was investigated by grazing incident wide-angle X-ray scattering and resonance soft X-ray scattering. With the increase of small molecule donor incorporation ratio, the π - π stacking distance between molecules decreases gradually, which indicates that the introduced organic small molecule donor material is inserted into the polymer layer. It is more conducive to the transfer of charges between molecules. Afterward, the “Cascade model” and “parallel model” in the ternary system organic solar cell are summarized. Under different donors’ blending ratios, the coexistence of “alloy model” and “parallel model” in the same ternary system was realized. The two working models are both beneficial to the improvement of the performance of the ternary system. Especially, the conversion between “alloy model” and “cascade model” under the same blend ratio of the same ternary system was also realized. By studying the difference between the “alloy model” and the “cascade model” under the same blend ratio, we conclude that the “cascade model” is indeed more conducive to the separation of excitons and charge collection. Its power conversion efficiency is also more prominent. Lastly, topics of the development directions and prospect efficiency improve methods of the ternary organic solar cells are outlined. In summary, this review provides an in-depth understanding of the effective regulation of the phase separation scale and molecular arrangement of different components in the active layer of ternary organic solar cells and its relationship with device performance. This provides a reference for us to further improve device performance.

organic solar cell, ternary system, morphology, working mechanism, open circuit voltage

doi: 10.1360/N972018-00868