叠层结构的有机太阳能电池研究进展

王文璇^{a,b} 王建邱^a 郑众^{*,a} 侯剑辉^{*,a,b}

(^a 中国科学院化学研究所 北京 100190)

(^b 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 有机太阳能电池在近年来发展十分迅速。其中,叠层器件结构的出现,有利于拓展太阳光响应范围,减少过热激子引起的能量损耗,为改善器件性能提供了可能。有机光伏领域内,叠层器件光伏效率的提升源自于所使用材料结构的改善以及器件制备工艺的发展。因此,本综述着眼于叠层器件中使用的材料、中间层结构、器件构型构筑、性能表征及应用领域等方面,系统总结了近年来领域内的代表性成果,并针对未来高性能叠层器件对材料和结构的要求做出了展望。

关键词 叠层有机太阳能电池; 中间层; 活性层; 加工方法; 测试方法

Research Progress of Tandem Organic Solar Cells

Wang, Wenxuan^{a,b} Wang, Jianqiu^a Zheng, Zhong^{*,a} Hou, Jianhui^{*,a,b}

(^a Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(^b University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Organic solar cells have been developing quite rapidly in the past two decades. Tang fabricated the first organic solar cell with planar heterojunction in 1986, while the power conversion efficiency (PCE) was only 1%. The PCE of single-junction organic solar cell has increased to over 17% in 2019. However, the single-junction solar cells are limited in performance by the severe energy loss. Tandem organic solar cells that use an interconnecting layer connecting two sub-cells provide the possibility of optimizing the devices performance. The two different active layers of sub-cells have non-overlapping light absorption scales, which make the light utilized more adequately. Therefore, the tandem architecture of devices can extend the light absorption within the solar spectrum and effectively reduce energy loss resulting from thermalization loss and transmission loss. According to Shockley and Queisser's calculation, the limitation of the PCE of a tandem solar cell is 42%, which is higher than 33.8% of a single-junction solar cell. In organic photovoltaics field, the developments of the tandem solar cells benefit from the optimization of active layers, interconnecting layers and construction methods. These achievements have resulted in higher PCEs and the devices approaching practical application. At present, the highest PCE of tandem organic solar cell is 17.3% obtained by Chen's group in 2018, but it is still far from the PCE limitation. According to Kirchhoff's law, the open-circuit voltage (V_{OC}) in series tandem cells is theoretically equal to the sum of the V_{OC} s of sub-cells, and the short-circuit current (J_{SC}) in parallel cells is equal to the sum of the J_{SC} s of sub-cells. Hence, the series tandem solar cells still face with the challenge of the unmatched J_{SC} s and the complexed processing methods. Here, this review mainly focuses on the materials used in tandem solar cells, the structure of the interconnecting layers, the processing methods, the measurement methods and the applications. The critical achievements on tandem organic solar cells in recent years and the progress of larger scale, flexible tandem devices are summarized in this review. It also presents the outlooks of the high performance tandem solar cells based on the material and structure requirements.

Keywords tandem organic solar cell; interconnecting layer; active layer; processing method; measurement method

1 引言

有机太阳能电池由于具有较低的制备难度、较高的功率质量比和易于制备柔性器件等优点,成为一项在多种应用领域均十分有潜力的光伏技术。得益于活性层电子给体、受体材料、界面层材料、器件结构以及制备工艺的发展,过去的 20 年中有机太阳能电池取得了光伏性能上的极大的突破^[1~3]。Tang^[4]在 1986 年制备了第一

个有机太阳能电池,器件以铜酞菁(CuPc)和四羧酸酐的衍生物(PV)作为异质结,并取得了 1%的光电转化效率(PCE)。至 2019 年,得益于窄带隙非富勒烯电子受体材料的发展,单结有机太阳能电池的 PCE 已接近 18%,能够在可见光区至近红外区取得相当高的量子效率。为了进一步改善光伏效率,提升有机太阳能电池的产业化价值,使光伏器件更充分地对太阳光谱协同利用成为了本领域待解决的关键科学问题。

* E-mail: zhengz@iccas.ac.cn; hjhzl@iccas.ac.cn

Received February 13, 2020; published April 26, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (Nos. 51703041, 91333204, 91633301, 51673201).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51703041, 91333204, 91633301, 51673201)资助。

受制于单结有机太阳能电池中单一的活性层给体系系统, 活性层的光谱响应范围通常难以充分利用整个太阳光谱, 限制了器件的量子效率. 原因主要包括两方面: (1)当活性层材料的带隙过多低于某波段的光子能量时, 电子被激发至较高的激发态后迅速弛豫至较低的激发态, 多余的能量以热能的形式耗散, 称为“过热激子”的热损耗; (2)当活性层材料的带隙高于某波段的光子能量时, 该波段的光子能量不能被吸收^[5]. 此外, 由于有机半导体较低的激子扩散距离和较低的载流子迁移率对活性层厚度的限制, 需要对器件构型进行调整以实现光谱进行分波段的、因地制宜的协同利用.

在上述技术要求的背景下, 采用叠层器件构型成为实现光谱充分协同利用的最优技术方案. 叠层太阳能电池的底电池(B)和顶电池(T)分别以宽带隙材料和窄带隙材料作为活性层, 通过中间层(ICL)连接构成串联或者并联结构, 实现对太阳光谱分波段协同利用, 从而使器件性能不受单个活性层厚度的限制, 进一步提升器件的光电性能. 根据基尔霍夫定律, 串联叠层器件的理论开路电压(V_{OC})等于各子电池 V_{OC} 之和^[6]. 因此, 经串联叠层器件宽带隙子电池吸收的过热激子不再需弛豫至低激发态, 而直接转化成高 V_{OC} , 有利于实现高效率. 根据 Vos 和 Shockley 等的推算, 双结叠层器件的极限效率理论上可达到 42%^[7], 而单结器件的效率极限约为 30%^[8]. 同理, 在有机太阳能电池领域, 使用叠层器件结构将比单结有机太阳能电池在取得高效率方面具有更大的优势.

叠层有机太阳能电池因其性能的优越性得到了研究者的广泛关注^[9-11]. 2006 年, Blom 等^[12]制备了第一个叠层有机太阳能电池, 该器件以 PFDTBT:PC₆₁BM 作为底电池活性层、PTBEHT:PC₆₁BM 作为顶电池活性层, 取得了 0.57% 的光伏效率, 以实验验证了叠层有机太阳能电池制备的可行性. 2007 年, Heeger 等^[13]构建了以 ITO 为基底的叠层器件, 中间层为 TiO_x/PEDOT:PSS, 活性层分别为 PCPDTBT:PC₆₁BM 和 P3HT:PC₇₁BM, 实现了器件效率为 6.5% 的里程碑式的突破. 至 2018 年, 叠层有机太阳能电池的最高效率已达到 17.3%^[14], 显著高于同期的单结有机太阳能电池器件. 然而, 制备更高光伏效率的叠层器件需要极其复杂的工艺流程, 尤其是中间层的制备需要同时兼顾光电性能和加工特性, 在构筑叠层器件结构的同时要兼顾考虑器件在光照工作条件下的电流匹配等问题. 此外, 由于叠层器件制备的复杂性, 领域内只有少数研究机构掌握该器件构型的制备技术. 因此, 叠层器件的新材料合成、制备工艺创新和理论研究均在一定程度上落后于单结器件, 对叠层有机太阳能电池的发展构成了挑战和机遇.

本文主要综述了叠层有机太阳能电池的研究进展, 分别总结了中间层材料、活性层材料、串联及并联结构和多结叠层器件的研究进展. 同时本文简要叙述了叠层

器件的制备工艺、EQE 曲线的测试方法, 以及在半透明器件、大面积器件、柔性器件、无机-有机杂化器件等方向的应用实例, 系统总结了近年来领域内的代表性成果, 并针对未来高性能叠层器件对材料和结构的要求做出了展望.

2 叠层有机太阳能电池的器件构型

2.1 串联叠层器件的中间层

有机太阳能电池器件可分为正向器件和反向器件, 同时根据子电池的连接方式, 叠层器件可以分为串联结构和并联结构, 图 1 为正向、反向叠层器件和串并联叠层器件结构简图.

图 1 (a) 串联叠层器件的正向结构; (b) 串联叠层器件的反向结构; (c) 并联叠层器件结构

Figure 1 (a) Normal structure in series tandem devices; (b) inverted structure in series tandem devices; (c) parallel tandem devices

中间层是叠层有机太阳能电池中至关重要的组成部分, 中间层的主要作用有以下几点: (1)提供有效的载流子复合区域; (2)与顶电池和底电池形成良好接触, 减少电荷传输过程中的势垒; (3)保护底电池, 减弱顶电池溶液处理过程对底电池的侵蚀^[5,15]. 因此, 中间层需要具有如下技术特性: (1)具有较高的透过率; (2)具有与两侧子电池匹配的能级, 能够形成良好接触; (3)能够提供有效的载流子复合, 减少空间电荷的产生; (4)中间层的溶液处理过程不损伤底电池; (5)具有相当的强度且能形成致密的薄膜, 阻止顶电池的溶液处理过程对底电池的损伤.

中间层通常由若干种界面层材料组成, 包括空穴传输层材料和电子传输层材料. 按照材料种类又主要包括有机材料(包括聚合物和有机小分子)和金属氧化物两大类. 表 1 总结了近年来领域内报道的代表性界面层材料及其关键参数. 2004 年, Huang 等^[16]合成了以 PFN 和 PFN-Br 为代表的聚合物电解质材料, 至今仍有广泛的应用. Li 课题组^[17]使用 PFN-Br 作为中间层制备了高效率的叠层器件, 器件的性能参数为: $J_{SC} = 13.22 \text{ mA} \cdot$

表1 界面层材料的带隙(E_g)、VB/HOMO 能级、CB/LUMO 能级、费米能级(E_F)和薄膜粗糙度(R_q)Table 1 Bandgap (E_g), VB/HOMO, CB/LUMO, Fermi level (E_F) and the roughness (R_q) of the materials applied in the ICL of tandem solar cells

HTL/ETL	Materials	E_g /eV	VB/HOMO (eV)	CB/LUMO (eV)	E_F^a /eV	R_q^a /nm	Ref.
HTL	WO ₃	3.50	-5.40	-1.90	-6.65	3.29(ITO)	[27,29,30]
	MoO ₃	3.00	-5.30	-2.30	—	—	[24]
	V ₂ O ₅	2.30	-6.55	-4.25	—	—	[24]
	MoS _x	1.75	-5.70	-3.95	—	3.89(ITO)	[31]
	SnS	—	-2.70	—	-4.40	—	[32]
	s-ReO _x	—	—	—	-5.50	2.90(ITO)	[33]
	ITO	—	—	—	-4.80	3.50	[34,35]
	GO	2.71	—	—	-4.70	2.30	[36,37]
	GO-Cs	1.79	—	—	-4.00	—	[37,38]
	GOR	1.50	-5.00	-3.50	—	3.46(ITO)	[39]
	P2Mo-POM 18	2.60	-8.20	-5.60	—	—	[40]
	PEDOT:PSS	—	—	—	-5.10	—	[41]
	PMA	2.80	-8.20	-5.40	—	—	[15]
	PFS	2.38	-5.15	-2.77	4.92(ITO)	2.05	[42]
	PCP-Na	2.26	-5.22	—	-4.77(ITO)	1.62(ITO)	[43]
	CPE-K	1.38	-4.83	—	-5.10	—	[18,19]
	CPEPh-Na	2.14	-5.76	—	-5.20	—	[18,19]
ETL	HAPAN	—	—	—	-5.12	1.32	[35]
	TiO ₂	3.70	-8.10	-4.40	-4.20	4.20	[24,44,45]
	ZnO	3.60	-7.70	-4.10	-4.40	3.30	[27,45]
	LZO	3.20	-7.60	-4.40	-4.60	2.30	[46]
	ZrAcac	3.10	-4.32	-1.22	-2.37	3.40(ITO)	[47]
	Bphen:C ₆₀	3.40	-6.40	-3.00	—	—	[48]
	PFN	3.47	-5.61	-2.14	-4.29(ITO/MoO ₃)	—	[16,49]
	PFN-Br	3.47	-5.65	-2.18	—	—	[16]
	TFO	2.96	-5.45	-2.49	-4.02(Al)	1.36(BHJ)	[50]
	TFS	2.95	-5.53	-2.58	-3.87(Al)	1.45(BHJ)	[50]
	TFN	2.94	-5.42	-2.48	-4.06(Al)	1.53(BHJ)	[50]
	TFB	2.93	-5.47	-2.54	-3.79(Al)	1.34(BHJ)	[50]
	PDINO	2.49	-6.21	-3.72	3.49(Al)	—	[51]
	PDIN	2.42	-6.05	-3.63	3.50(Al)	—	[51]

^a 括号内表示界面层材料测试时的基底。

cm⁻², V_{OC} =1.56 V, FF=71%, PCE=14.64%. 2013 年, Bazan 组^[18]报道了聚合物电解质 CPE-K 与 CPEPh-Na. 2015 年, Heeger 组^[19]使用 CPEPh-Na 作为中间层优化叠层器件的性能, 并将基底的功函增加至 5.2 eV. 作者提出 CPEPh-Na 等修饰有阴离子或阳离子基团的聚合物在基底上会产生偶极作用, 可以调节基底的功函. 此外 V₂O₅、MoO₃ 等金属氧化物, CPE、PCP-Na、PEIE 等聚合物也广泛地应用于光电器件中^[19-24]. 目前, 采用空穴传输层 PEDOT:PSS 与电子传输层 ZnO 构成的中间层 (PEDOT:PSS/ZnO) 取得了广泛的应用, 获得了若干卓越的研究成果^[14,25-28].

有机界面层材料的带隙和能级与无机界面层材料相比, 其带隙相对较低, 并且分子的 HOMO 和 LUMO 能级可以通过化学结构的微调进行调节, 因此, 在匹配相邻层的材料的能级时, 有机界面层材料通常显示出一定的优势, 可以调节界面势垒, 利于形成良好接触. Heeger 等^[19]提出通过修饰极性基团, 可以增强分子与基底的偶极作用, 调节基底的功函. 表 1 中 PFS、PCP-Na 均起到增大 ITO 基底的功函的作用, 而 TFO、PDINO 等对 Al 基底的功函都有降低的作用. Hou 课题组^[42]解释了利用偶极作用优化器件性能的机理: Al 具有

较高的电极电势, 主要与 PFS 的阴离子基团产生偶极作用, 在器件内部形成有利于电荷传输的电场, 获得更高的 J_{SC} , 使器件的 PCE 比只用 Al 作界面层时的 PCE 提高了约 10%; 而 Ag 具有较低的电极电势, 主要与 PFS 的阳离子基团产生偶极作用, 因此相应器件的性能与前者相反.

除了合成新型的中间层材料, 与中间层组装相关的研究也取得了重要成果. 2004 年, Maennig 等^[52]在叠层器件的中间层中引入厚度为 1 nm 的 Au 层, 发现 Au 层的引入有利于界面处的电荷传输与复合, 但受限于活性层材料的光电性能仅获得了 2.4% 的器件效率. 2015 年, Martorell 组^[53]在 MoO₃ 和 PFN 中间引入超薄 Ag 作为电荷复合层 (RL), MoO₃ 和 PFN 仅作为空穴和电子传输层, 获得了 76% 的器件填充因子 (FF). Zuo 等^[49]发现超薄金属的引入会影响器件的光场分布和陷光特性. 2014 年, Brabec 组^[54]报道了将 Ba(OH)₂ 插入中间层和顶电池间, 有利于减少表面缺陷、抑制激子界面淬灭和陷阱诱导复合的作用, 使叠层器件的稳定性大大提升, 2000 h 内器件效率仅衰减 11%. 2017 年, Yang 课题组^[55]在中间层引入乙酰丙酮锆 (Zr Acac) 代替 ZnO 做 ETL, 叠层器件 PCE 为 10.1%, 比使用 ZnO 的器件效率高约 20%. 2018 年,

Cho 等^[56]以碳量子点(CQDs)修饰中间层的 PEI, 使其粗糙度减小并明显改善了电荷复合性能, 器件的 $PCE=12.13\%$, $J_{SC}=11.48\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

中间层性能对叠层器件光伏性能的影响可以归结为从子电池收集电荷速率的大小与复合势垒的高低, 而其重要的指标性参数是叠层器件的总 V_{OC} 和总 V_{OC} 相对

于子电池 V_{OC} 之和的差值(V_{OC} 损失). 表 2 中总结了近年来发展的中间层结构和对应的叠层器件的 V_{OC} , 并在图 2 中对使用不同中间层的叠层器件的 V_{OC} 和 V_{OC} 损失进行了对比. 对比统计数据, 中间层引入像 PCP-Na、PFN-Br、CPE-K 或 CPEPh-Na 等具有较小电阻率的聚合物材料时, 器件具有较小的 V_{OC} 损失, 同样在中间层插

表 2 叠层有机太阳能电池的中间层结构及对应器件的 V_{OC} 与 V_{OC} 损失
Table 2 The interconnecting layers, V_{OC} and the V_{OC} loss of tandem solar cells

Structure	Interconnecting Layers	V_{OC}^a/V	V_{OC}/V	$V_{OC}\text{ loss}^b/V$	Ref.
Normal	ZnO/PEDOT:PSS	1.62	1.56	0.06	[27]
	ZnO/n-PEDOT:PSS	1.57	1.53	0.04	[57]
	ZnO/Al/MoO ₃	1.84	1.84	0	[58]
	ZnO/PCP-Na	1.71	1.71	0	[23]
	ZnO/CPEPh-Na	1.56	1.54	0.02	[19]
	ZnO/CPE-K	1.52	1.51	0.01	[19]
	Al(0.5 nm)/TiO ₂ /PEDOT:PSS	1.27	1.25	0.02	[59]
	LiF(0.5 nm)/ITO/MoO ₃	1.28	1.14	0.14	[60]
	LiF(0.5 nm)/Al/Au/PEDOT:PSS	1.40	1.40	0	[12]
	AZO/Ag/MoO ₃	1.56	1.55	0.01	[61]
	CPE1/CPE2/m-PEDOT:PSS	1.88	1.82	0.06	[62]
	SAM-C ₆₀ /ZnO/PEDOT:PSS	1.64	1.62	0.02	[63]
	BCP:C ₆₀ /BCP:Ag/TAPC:MoO ₃ /TAPC	1.76	1.71	0.05	[64]
	PF3N-2TNDI/Ag/PEDOT:PSS	1.63	1.60	0.03	[65]
	Bphen:C ₆₀ /Ag NP/PEDOT:PSS	1.59	1.59	0	[48]
	PNDIT-F3N:PEI/PEDOT:PSS	1.72	1.72	0	[66]
	GO-C ₅ /Al/GO/MoO ₃	1.70	1.69	0.01	[38]
Inverted	ITO/PEDOT:PSS	1.16	1.15	0.01	[34]
	TiO ₂ /PEDOT:PSS	1.29	1.24	0.05	[13]
	Sm: Au/PTFE/Au: PEDOT	1.11	1.03	0.08	[67]
	MoO ₃ /m-PEDOT:PSS/ZrAcac	1.52	1.48	0.04	[55]
	MoO ₃ /Au/AZO	1.33	1.31	0.02	[68]
	MoO ₃ /Ag/ZnO NP/PFN-Br	1.75	1.69	0.06	[69]
	MoO ₃ /Ag(12 nm)/PFN	1.60	1.59	0.1	[49]
	MoO ₃ /Ag/ZnO NPs/PFN	1.60	1.60	0	[70]
	MoO ₃ /PF6N25Py/TiO ₂	1.54	1.54	0	[44]
	m-PEDOT/CQD:PEI	1.54	1.58	-0.04	[56]
	PEDOT:PSS/PEIE	1.55	1.52	0.03	[21]
	m-PEDOT:PSS/PEIE	1.58	1.55	0.03	[22]
	m-PEDOT:PSS/PH1000/ZnO	1.73	1.71	0.02	[71]
	m-PEDOT:PSS/ZnO	1.60	1.58	0.02	[72]
	PMA/m-PEDOT:PSS/ZnO	1.48	1.47	0.01	[15]
	PEDOT:PSS/GO/LZO	1.62	1.60	0.02	[36]
	PEDOT:PSS/Ag/ZnO	2.20	2.13	0.07	[73]
	n-C ₆₀ /Au/n-MeO-TPD	0.90	0.85	0.05	[52]
	P2Mo-POM 18/ZnO	1.60	1.59	0.01	[40]

^a 叠层器件总 V_{OC} 的理论值, 等于单结子电池的 V_{OC} 之和; ^b 叠层器件总 V_{OC} 的理论值与实际值之差.

图 2 (a)正向和(b)反向叠层器件中间层结构及对应器件的 V_{OC} 与 V_{OC} 损失

Figure 2 The interconnecting layers, V_{OC} and the V_{OC} loss in (a) normal structure and (b) inverted structure tandem solar cells

入薄层金属或氧化石墨烯(GO)作为电荷复合层也有利于获得较小的 V_{OC} 损失. 因此, 聚合物界面层材料和 HTL/RL/ETL 结构的中间层在制备高性能叠层器件时具有重要的应用价值.

2.2 串联叠层器件的活性层

活性层是有机太阳能电池中的光吸收层, 通常由电子给体材料和电子受体材料共混组成本体异质结结构. 活性层材料的化学结构和能带结构决定着光伏器件的性能. 在单结有机太阳能电池器件中, 理想状态下器件的 V_{OC} 遵循以下等式:

$$eV_{OC} = (|E_{HOMO}^{Donor}| - |E_{LUMO}^{Acceptor}|) - E_{loss}$$

E_{loss} 代表电荷转移过程中的能量损失. 为了保证激子在界面处发生解离, 给体与受体 LUMO 能级间需要

相差至少 0.3 eV 以克服激子束缚能^[74,75]. 因此为了获得更高的 V_{OC} , 给受体需要有合适的 HOMO 和 LUMO 能级. 对于叠层有机太阳能电池, 活性层材料同时还要具有不同的带隙, 来实现对太阳光的分波段吸收. 活性层材料的发展十分迅速, 近年来涌现出许多具有优秀光电性能的聚合物及小分子给体与受体材料. 图 3 与图 4 中显示了用于叠层有机太阳能电池活性层中的聚合物及小分子给受体材料的化学结构.

从主链结构单元的角度, 给体材料主要有三大类: 含有 BDT 单元的(如 PTB7-Th)、含有 DPP 单元的(如 PDPP4T-2F)以及含有联噻吩结构的(如 P3HT)电子给体. 其中, D-A 型聚合物给体由于具有较大的电子离域范围、较多的可修饰位点, 成为了近年来的研究热点并在叠层器件中取得了优良的性能^[76,77]. 2018 年, Chen

图3 聚合物及小分子给体材料的结构

Figure 3 The structures of polymer and small molecule electron donor materials

课题组^[14]分别使用 PBDB-T 和 PTB7-Th 在叠层器件的两个活性层中作给体, 实现了 17.3% 的叠层器件的最高光电转化效率; 2019 年, Chen 课题组^[78]同样使用 PBDB-T 作给体, 叠层器件的性能参数为: $J_{SC}=10.68 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC}=1.82 \text{ V}$, $FF=74.70\%$, $PCE=14.52\%$. 以联噻吩单元作为主链的聚合物(例如 P3HT、PDCBT 等)由于具有较宽的带隙, 在用作底电池活性层时有利于取得较高的 V_{OC} . 2013 年, Yang 等^[28]以 P3HT:IC₆₀BA 作为底电池活性层、PDTP-DFBT:PC₆₁BM 作为顶电池活性层, 制备了 PCE 为 10.6% 的叠层器件. 然而, 含有 P3HT 的活性层通常显示较低的吸收系数、有限的光谱响应范围和较高的激子结合能, 不利于在叠层器件中取得良好的结果, 因而近年来已经较少采用. 除聚合物给体外, 小分子给体也被用于叠层器件活性层的制备. 小分子给

体 SMPV1 由 Liu 等^[62]合成, 与 PC₇₁BM 共混制备的叠层器件具有较高的 V_{OC} (1.82 V) 和 FF 值 (72%). 2016 年, Li 等^[41]以 DR3TSBDT 与 DPPEZnP-TBO 作给体制备了全小分子叠层器件, PCE 达到了 12.5%, 显示了小分子给体在叠层器件中的应用前景.

在受体方面, 最近 5 年来非富勒烯受体的研究取得了突破性的进展. 非富勒烯受体的主要优势有: (1) 中间核、端基和侧链上具有大量的可修饰位点, 可调节分子的能级、吸光范围、溶解性、电荷迁移率等性质; (2) 电荷转移(CT)态能量接近单线态激子能量, 电荷转移过程中具有较小的能量损失^[79,80]. 因此, 非富勒烯叠层器件往往具有较高的 V_{OC} 和 J_{SC} . 比较表 3 中不同活性层材料的器件的 V_{OC} , 可以发现非富勒烯受体体系相比富勒烯受体体系更容易获得高 V_{OC} , 这是因为富勒烯受体具有

图4 聚合物及小分子受体材料的结构

Figure 4 The structures of polymer and small molecule electron acceptor materials

非常窄的光吸收范围, 在共混体系中给体起主要的光吸收作用, 并且激子在给体与富勒烯受体界面处的解离需要较高的驱动力, 这也就导致了较高的能量损失和电压

损失^[79,81]. 2016年, Liu等^[82]制备了第一个非富勒烯叠层有机光伏器件, 实现了8.48%的器件效率和1.97 V的开路电压. Hou课题组^[20]合成了小分子受体ITCC-M, 与

PBDB-T 搭配作为叠层器件的底电池, 以 PBDTTT-E-T:IEICO 作为顶电池, 使 PCE 达到了 13.8%, V_{OC} 超过了 1.8 V. 2018 年, Yan 等^[83]以 P3TEA:FTTB-PDI₄ 和 PTB7-Th:IEICS-4F 分别作活性层, 器件的 V_{OC} 为 1.73 V. 2015 年, Zhan 等^[84]报道了非富勒烯稠环电子受体 ITIC. Peng 课题组^[73]以 PBDTS-TDZ:ITIC 为活性层制备的叠层器件, V_{OC} 达到 2.13 V, 充分体现了非富勒烯受体在获得高 V_{OC} 方面的优势. 除小分子受体以外, 聚合物受体亦可以应用于叠层器件. 实例之一是广泛应用的聚合物受体 N2200^[85,86]. Zhang 等^[66]以 N2200 作受体、PTzBI-Si 作给体, 制备了全聚合物叠层器件, 获得了 1.72 V 的 V_{OC} 与

11% 的 PCE 值, 是目前全聚合物叠层器件的最高效率. 然而, 这种具有 PDI 或 NDI 单元的分子, 由于结构的刚性较强, 分子平面性较好, 材料通常具有较低的溶解度和过强的聚集倾向, 需要引入螺环结构或者长烷基链来抑制材料的过度聚集. 与之相对, 烷基链仅包含 σ 键, 无法提供 π 电子跃迁的轨道, 因此导电性和溶解性的平衡在设计此类分子时尤为重要. Cheng 等^[87]制备了以 PBDB-T:IT-M 和 PTB7-Th:FOIC:F8IC 分别作前后子电池活性层的叠层器件, 器件的认证光伏效率为 11.52%, 是目前经 National Renewable Energy Laboratory (NREL) 认证的叠层有机光伏器件的最高效率.

表 3 用于叠层有机太阳能电池中的活性层的单结器件的性能

Table 3 The performance of the single-junction devices of different active layers used in tandem solar cells

Sub-cell	BHJ	E_g /eV	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	V_{OC}/V	FF/%	PCE/%	Ref.
B	PBDD4T-2F:PC ₇₁ BM	1.75	13.67	0.90	75.00	9.23	[23]
	PBDD4T-2F:PC ₆₁ BM	1.75	11.87	0.90	73.00	7.80	[23]
	PBDB-T:YITI-0F	1.65	13.40	0.98	67.18	8.81	[88]
	PBDB-T:YITI-2F	1.61	15.54	0.93	69.69	10.05	[88]
	PBDB-T:YITI-4F	1.60	14.41	0.82	59.89	6.64	[88]
	PBDB-T:F-M	1.68	14.56	0.98	71.00	10.08	[26]
	PBDB-T:ITCC-M	1.68	14.50	1.03	65.70	9.83	[20]
	PBDB-T-2F:TfIF-4FIC	1.61	17.40	0.94	75.00	12.30	[65]
	PBDTPD:PC ₇₁ BM	1.82	12.37	0.92	68.00	7.75	[58]
	PBDT-TPD:PC ₇₁ BM	1.84	6.97	0.85	68.00	3.99	[89]
	PBDTT-TPD:PC ₇₁ BM	1.86	7.09	0.85	73.00	4.40	[89]
	PBDT-tTPD:PC ₇₁ BM	1.85	10.32	0.82	72.00	6.09	[89]
	PBDTT-tTPD:PC ₇₁ BM	1.84	11.05	0.84	73.00	6.81	[89]
	PBDTS-TDZ:ITIC	1.61	17.78	1.10	65.40	12.80	[73]
	PBDTTBO:PC ₇₁ BM	1.72	13.20	0.86	61.70	7.00	[55]
	PBDTFBZS:PC ₇₁ BM	1.81	10.44	0.88	67.20	6.18	[90]
	PTB7:PC ₇₁ BM	—	14.50	0.74	60.00	6.40	[91]
	PTB7:PC ₆₁ BM	1.61	15.80	0.75	69.40	8.30	[68]
	PTB7-Th:ITIC	1.53	15.43	0.84	68.00	8.79	[92]
	PTB7-Th:4TIC	1.41	18.61	0.77	71.00	10.11	[92]
	PTB7-Th:6TBA	1.52	15.20	0.98	68.00	10.13	[69]
	PCPDTBT:PC ₆₁ BM	1.36	9.20	0.66	50.00	3.00	[13]
	PCPDTFBT:PC ₆₁ BM	—	10.61	0.75	62.09	4.90	[71]
	PCDTBT:PC ₇₁ BM	1.82	9.76	0.87	56.00	4.73	[93]
	P1:PC ₇₁ BM	1.82	12.27	0.91	68.00	7.62	[25]
	P2:PC ₇₁ BM	1.82	12.29	1.00	64.00	7.83	[25]
	PDCBT:PC ₇₁ BM	1.85	11.28	0.80	69.50	6.31	[70]
	PDCBT:ITIC	1.41	16.50	0.94	65.67	10.16	[94]
	PIDT-phanQ:PC ₆₁ BM	1.59	8.56	0.85	68.56	5.00	[71]
	PIDT-phanQ:PC ₇₁ BM	1.59	12.30	0.86	63.00	6.71	[49]
	PIDTT-DFQT:PC ₇₁ BM	1.75	11.17	0.91	64.00	6.54	[63]
	P3HT:PC ₇₁ BM	1.88	9.27	0.60	66.60	3.77	[59]
	P3HT:bis PC ₆₁ BM	1.92	7.98	0.70	69.20	3.87	[60]
	P3HT:IC ₆₀ BA	—	8.81	0.83	63.00	4.60	[89]
	PFDTBT:PC ₆₁ BM	—	10.00	0.90	50.00	0.35	[12]
	P3TEA:FTTB-PDI ₄	1.65	13.89	1.13	65.90	10.37	[83]
	PSEHTT:IC ₆₀ BA	1.91	9.98	0.91	66.63	5.99	[21]
	BDT-FBT-2T:PC ₇₁ BM	1.72	13.30	0.85	68.00	7.70	[95]
	P3CT:ZnO	2.12	0.91	0.49	29.60	0.13	[96]
	TQ1:PC ₇₁ BM	1.73	9.01	0.87	66.00	5.17	[97]
	MDMO-PPV:PC ₆₁ BM	—	4.10	0.82	55.00	1.90	[57]
	Si-PCPDTBT:PC ₆₁ BM	—	12.75	0.58	59.00	4.41	[98]
	pDPP5T-2:PC ₇₁ BM	—	15.92	0.56	64.00	5.71	[98]
	DTTz:C ₇₀	1.71	11.87	0.95	54.00	6.02	[64]
	SMPV1:PC ₇₁ BM	1.74	12.50	0.94	69.00	8.10	[62]
	DTDCPB:C ₇₀	1.66	16.40	0.90	66.00	9.70	[48]
	DR3TSBDT:PC ₇₁ BM	1.74	14.36	0.91	72.00	9.45	[41]

续表

Sub-cell	BHJ	E_g^a/eV	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	Ref.
T	PBDTTT-E-T:IEICO	1.36	17.98	0.81	64.00	9.32	[23]
	PBDTTT-C-T:PC ₇₁ BM	1.60	14.44	0.77	63.14	7.02	[44]
	PBDTT-DPP:PC ₇₁ BM	1.44	14.00	0.73	65.00	6.60	[99]
	PBDTP-DPP:PC ₇₁ BM	1.46	13.60	0.76	60.00	6.20	[99]
	PBDTT-FDPP:PC ₇₁ BM	1.55	13.80	0.77	55.00	5.80	[99]
	PBDTP-FDPP:PC ₇₁ BM	1.52	7.48	0.77	59.00	3.30	[99]
	PBDT-TS1:PC ₆₁ BM	1.52	15.60	0.80	64.25	8.01	[70]
	PBDBT-T:NNBDT	1.45	20.06	0.86	68.60	11.87	[78]
	PTB7:PC ₇₁ BM	—	14.64	0.74	73.00	7.86	[89]
	PTB7-Th:IEICS-4F	1.32	16.80	0.73	61.00	7.50	[83]
	PTB7-Th:6TIC-4F	1.28	22.09	0.68	70.00	10.46	[100]
	PTB7-Th:4TIC	1.41	18.71	0.77	71.00	10.36	[69]
	PTB7-Th:NOBDT	1.43	19.16	0.77	70.00	10.26	[26]
	PTB7-Th:PC ₇₁ BM	1.59	15.74	0.81	66.00	8.41	[25]
	PTB7-Th:T2	1.30	22.65	0.67	66.00	10.10	[17]
	PTB7-Th:ATT-2	1.31	20.75	0.73	63.00	9.58	[101]
	PTB7-Th:BT-CIC	1.38	22.10	0.69	70.00	10.70	[48]
	PTB7-Th:PCDTBT:IEICO-4F	1.27	25.30	0.69	70.00	12.20	[65]
	PTB7-Th:O6T-4F:PC ₇₁ BM	1.20	27.98	0.69	68.60	13.22	[14]
	PTB7-Th:BT-CIC:TT-FIC	1.25	25.50	0.69	71.00	12.60	[102]
	PIDTT-DFBT:PC ₇₁ BM	1.71	12.50	0.97	61.00	7.32	[103]
	PIDTT-DFQT:PC ₇₁ BM	1.75	11.21	0.93	63.00	6.52	[103]
	PDTP-DFBT:PC ₆₁ BM	1.38	18.00	0.70	63.40	8.00	[104]
	PDTP-DFBT:PC ₇₁ BM	1.38	17.80	0.68	65.00	7.90	[28]
	PDPP4T:PC ₆₁ BM	1.42	14.24	0.66	62.88	5.90	[105]
	PDPP4T-2F:PC ₆₁ BM	1.42	15.31	0.78	63.41	7.58	[105]
	PDPP4T-2F:PC ₇₁ BM	1.39	15.90	0.79	65.81	8.24	[105]
	PIDT-phanQ:PC ₇₁ BM	1.61	11.45	0.87	65.04	6.50	[71]
	P3HT:PC ₆₁ BM	1.91	7.36	0.60	63.64	2.80	[44]
	P3HT:PC ₇₁ BM	1.91	10.80	0.63	69.00	4.70	[13]
	P3TI:PC ₇₁ BM	1.59	14.00	0.69	64.00	6.18	[97]
	PEHBDT-DFDTBSe:PC ₇₁ BM	1.70	11.82	0.75	65.00	5.74	[22]
	PODBDT-DFDTBSe:PC ₇₁ BM	1.69	4.27	0.77	58.00	1.90	[22]
	PMDPP3T:PC ₆₁ BM	1.30	15.30	0.61	65.00	6.00	[93]
	PSBTBT:PC ₇₁ BM	1.48	13.36	0.64	58.36	4.99	[21]
	PSBTBT:PC ₇₁ BM	1.48	10.71	0.67	55.80	3.94	[59]
	PSBTBT-co-PCDTBT:PC ₇₁ BM	1.45	3.30	0.58	68.00	1.30	[34]
	PNDTDPP:PC ₇₁ BM	1.44	13.34	0.76	68.00	6.92	[106]
	PCPDT-FBT:PC ₇₁ BM	1.42	14.12	0.74	60.00	6.17	[63]
	PTTBDT-FTT:PC ₇₁ BM	1.59	12.75	0.74	66.61	6.29	[27]
	PTBEHT:PC ₆₁ BM	—	9.00	1.40	64.00	0.23	[12]
	P3CTTP:ZnO	1.41	0.28	0.25	31.10	0.02	[96]
	PTzBI-Si:N2200	1.44	15.80	0.86	73.00	9.70	[66]
	P2F-DO:N2200	1.53	10.08	0.80	58.00	4.68	[72]
	SMPV1:PC ₇₁ BM	1.74	12.50	0.94	69.00	8.10	[62]
	DTDCTB:C ₆₀	1.44	11.55	0.81	57.00	5.37	[64]
	PBFSF:N2200	1.55	11.95	0.83	61.00	6.00	[107]
	DPPEZnP-TBO:PC ₆₁ BM	1.42	18.53	0.73	63.30	8.61	[41]

^a $E_g = 1240/\lambda_{\text{edge}}$ (λ_{edge} 为单结器件 EQE 谱的吸收截止边).

根据基尔霍夫定律, 叠层器件中电流取子电池中较小的一方. 在串联叠层器件子电池制备中, 需要根据活性层材料的光电性能统筹设计前后子电池活性层的厚度, 以合理分配吸光程度, 使叠层器件总 J_{sc} 保持最大. 而活性层厚度与子电池活性层内载流子复合程度密切相关. 通常情况下, 随着活性层厚度的增加, 活性层内载流子复合程度趋向严重, 导致 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 的降低, 严重影响了通过活性层厚度调节叠层器件各子电池电流分配的可操作性. 因此, 影响活性层厚度依赖性的关

键参数——载流子迁移率显得尤为重要. 一般情况下, 活性层厚度增加, 载流子迁移率随之减小, 载流子复合程度趋向严重. 而材料的载流子迁移率越高, 可制备的活性层厚度相应增大, 可实现的吸光程度越大, 有利于子电池的电流分配. 此外, 载流子迁移率对器件性能具有直接的影响, 根据公式:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3}$$

μ 为电荷迁移率, ϵ 为材料的介电常数, ϵ_0 为真空电容率,

V 为外加电压, L 为电极间距. 其余条件相同时, 高的载流子迁移率有利于提高器件的 J_{SC} 和 FF.

表 4 显示了活性层材料的结构对载流子迁移率的影响. 表中前三组活性层体现了氟原子的引入对电荷迁移率的影响. 对于 YITI- n F 小分子受体, YITI-2F 的电荷迁移率明显高于 YITI-0F 和 YITI-4F, 并且 YITI-2F 的 μ_h/μ_e 比为 1.51, 小于 YITI-0F (1.99) 和 YITI-4F (3.70), 空穴和电子迁移率具有良好的平衡, 电荷迁移率的提高和平衡使器件显示出更高的 J_{SC} ($15.54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). 有些已报道的工作显示, 给体分子的修饰对活性层的空穴迁移率影响较大, 而对电子迁移率影响较小; 经氟原子修饰的材料都具有相对更高的电荷迁移率. 表中后两组活性层中 PBDT-TPD 和 PBDTT-DPP 分别以烷氧基和长烷基为侧链. 由于侧链的影响, 活性层具有较低的空穴迁移率. 此外, 材料主链结构单元的电子密度调控也能有效地改善载流子迁移率. 根据基团的电子密度顺序: 噻吩 > 噻吩 > 苯基 > 烷氧基和烷基, 引入并噻吩能够最有效地提高空穴迁移率, 例如 PBDT-ttTPD:PC₇₁BM 和 PBDTT-ttTPD:PC₇₁BM 的空穴迁移率分别提高了约 5 倍, 其中 PBDTT-ttTPD:PC₇₁BM 的器件性能最优: $J_{SC}=11.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC}=0.84 \text{ V}$, FF=73%, PCE=6.81%^[89].

表 4 不同活性层的空穴迁移率(μ_h)和电子迁移率(μ_e)

Table 4 The hole (μ_h) and electron mobility (μ_e) of different active layers

BHJ	$\mu_h/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\mu_e/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	Ref.
PBDB-T:YITI-0F	5.51×10^{-5}	2.76×10^{-5}	[88]
PBDB-T:YITI-2F	5.91×10^{-5}	3.90×10^{-5}	
PBDB-T:YITI-4F	5.66×10^{-5}	1.53×10^{-5}	
PDPP4T:PC ₆₁ BM	6.26×10^{-4}	—	[105]
PDPP4T-2F:PC ₆₁ BM	3.10×10^{-4}	—	
P1:PC ₇₁ BM	3.68×10^{-5}	7.51×10^{-5}	[25]
P2:PC ₇₁ BM	1.43×10^{-6}	7.20×10^{-5}	
PBDT-TPD:PC ₇₁ BM	4.73×10^{-6}	—	[89]
PBDTT-TPD:PC ₇₁ BM	6.20×10^{-6}	—	
PBDT-ttTPD:PC ₇₁ BM	2.53×10^{-5}	—	
PBDTT-ttTPD:PC ₇₁ BM	3.08×10^{-5}	—	
PBDTT-DPP:PC ₇₁ BM	3.10×10^{-4}	—	[99]
PBDTP-DPP:PC ₇₁ BM	2.20×10^{-4}	—	
PBDTT-FDPP:PC ₇₁ BM	8.80×10^{-4}	—	
PBDTP-FDPP:PC ₇₁ BM	4.50×10^{-4}	—	

2.3 并联叠层有机太阳能电池

基于活性层材料、中间层材料、制备工艺、器件结构等方面的发展, 串联叠层有机太阳能电池的研究取得了显著的发展. 然而, 串联叠层器件的器件结构使得其总电流必然受到各子电池中较小电流的限制. 因此, 为获得理想的 J_{SC} , 需要严格设计器件以分配其子电池电流, 这极大地限制了活性层材料的选择和不同子电池间的组合. 相反地, 对于并联叠层器件而言, 器件的总 J_{SC} 等于所有子电池的 J_{SC} 之和, 无需考虑子电池的 J_{SC} 是否匹配. 而并联叠层器件的 V_{OC} 与所有子电池 V_{OC} 均相关, 并不完全受制于子电池的最小 V_{OC} , 因此电压匹配可以通过使用相同活性层或优化活性层厚度来解决^[103].

然而, 由于缺乏更方便的制备工艺以及可靠的透明电极, 目前并联叠层器件的制备仍然十分困难, 相关文章的报道量也较少. 2007 年, Hadipour 等^[67]以 Sm:Au/PTTrFE/Au:PEDOT 为中间层, P3HT:PC₆₁BM 和 PTBEHT:PC₆₁BM 分别作活性层, 制备了串联叠层器件和并联叠层器件, 并联器件的 J_{SC} 为 $9.20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 远大于串联器件的 J_{SC} ($1.63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); 并且串联器件显示出较大的电压损失, 而并联器件的 V_{OC} 为 0.59 V , 接近于电池的最高 V_{OC} (0.6 V). Tang 等^[97]提出将多个单结半透明器件直接以并联连接的形式组成半透明器件组, 并联器件同样表现出远超过串联器件的 J_{SC} 值, 而并联器件的 V_{OC} 大约为子电池 V_{OC} 的均值, 最高 PCE=5.29%. 2014 年, Jen 组^[103]制备了高性能并联叠层器件, 中间以超薄银层作为阳极, 两侧 ITO 与 Ag 做阴极, 并联器件的最优性能为: $J_{SC}=16.10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC}=0.88 \text{ V}$, PCE=9.20%. 2017 年, Jen 组^[92]使用小分子非富勒烯受体 4TIC 制备了并联叠层器件, 器件的 J_{SC} 达到 $20.81 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 约为子电池的 J_{SC} ($12.67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $8.27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)之和, PCE 超过 11%, 说明并联叠层器件在获得高 J_{SC} 和低电压损失方面有巨大的潜力. 随着制备工艺的进步和新材料的出现, 并联叠层器件的性能有望超过串联叠层器件.

3 多结叠层有机太阳能电池

多结叠层有机太阳能电池相比双结器件, 能够更最大限度地发挥活性层光吸收范围互补的优势, 并且能够提供更高的 V_{OC} . 理论上, 叠层器件中使用的子电池节数越多, 就能够获得越高 V_{OC} 和 PCE. 然而, 后电池的溶液制备过程不可避免地将损害前电池, 因此子电池节数越多, 对中间层制备工艺的要求越高, 制备过程越困难; 同时, 不同活性层的光吸收范围是否互补也是影响器件性能的重要因素. 上述技术限制使得三结或四结叠层器件近几年的报道数量远少于双结叠层器件. 2007 年, Gilot 等^[57]报道了以 P3HT:PC₆₁BM 作顶电池, MDMO-PPV:PC₆₁BM 作中电池和底电池的三结器件, 器件的 V_{OC} 达到 2.19 V , 但存在严重的电压损失. 2013 年, Janssen 组^[93]又以具有互补光吸收范围的 PMDPP3T 和 PCDTBT 作给体, 以 ZnO/n-PEDOT 作中间层制备了三结器件, 器件参数为: $J_{SC}=7.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC}=2.09 \text{ V}$, FF=63%, PCE=9.64%. 相比 V_{OC} 的预测值 2.10 V , 器件的 V_{OC} 损失几乎可忽略. 2014 年, Chen 等^[108]分别以带隙为 1.9 eV 、 1.58 eV 和 1.4 eV 的活性层作底、中、顶电池, 且三者的单结器件的外量子效率(EQE)均超过 65%, 活性层厚度优化后的三结器件的 V_{OC} 达到 2.28 V , PCE 达到 11.55%. 同年, Yusoff 等^[109]制备了 PCE 达到 11.83% 的反向三结器件, 为当时三结器件的最高效率, 器件参数为: $J_{SC}=7.83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC}=2.24 \text{ V}$, FF=67.52%. 最优器件的三个活性层具有互补的光谱响应

范围, 分别为 PSEHTT:IC₆₀BA、PTB7:PC₇₁BM、PMDPP3T:PC₇₁BM, 中间层结构采用 n-PEDOT:PSS/LZO/C₆₀-SAM. 同时, 作者还测试了不同活性层厚度和 MoO₃/Metal/LiF 为中间层的器件性能: 在不同条件下都取得了 PCE 超过 11% 的器件, 显示了该活性层体系和中间层在叠层器件中的优良性能. 2018 年, Janssen 组^[110]报道了首个四结叠层器件, 器件共有 14 层, 其中 11 层由旋涂法制备. 器件的四个活性层分别以 PDCBT ($E_g = 1.90$ eV)、PTB7-Th ($E_g = 1.58$ eV)、PMDPP3T ($E_g = 1.30$ eV)、PDPPSDTPS ($E_g = 1.13$ eV) 作给体, 以 D-PEDOT:PSS/ZnO 为中间层, 器件参数为 $J_{SC} = 5.23$ mA·cm⁻², $V_{OC} = 2.45$ V, FF = 59%, PCE = 7.6%.

三结或四结叠层器件具有多个子电池, 要求所有子电池都具有尽可能匹配的 J_{SC} . 同时为了充分利用太阳光谱, 需要具有不同带隙的多个子电池活性层, 因此活性层的设计与组合是发展多结叠层器件的难题. 而为了减小电压损失, 获得更高的 V_{OC} , 也对中间层和制备工艺提出了更高的要求. 因此, 虽然理论上多结叠层器件具有更好的器件性能, 但是多结叠层器件的发展仍依赖于制备过程的优化, 以及活性层和中间层的材料、组合方式的研究.

4 叠层有机太阳能电池的制备工艺

叠层器件活性层的制备工艺分类如图 5 所示, 绝大部分是采用溶液旋涂技术制备的. 旋涂法具有设备简单、易操作、易掌握的优点; 但是旋涂法会造成大量的材料浪费, 增加不必要的成本, 并且旋涂过程中难以控制薄膜的形貌. 因此旋涂法只适用于小规模、小面积的器件制备, 无法在工业化生产中进行推广^[111,112].

图 5 活性层制备工艺分类

Figure 5 The category of the processing methods on active layers

大面积涂布技术虽无法提供强剪切力以增强聚合物取向, 但会避免过量的溶液浪费. 此外, 大面积涂布技术能够消除旋涂工艺中活性层沿径向上的形貌不均一性, 有利于制备均一的薄膜. 因此, 在制备大面积器件和柔性器件中使用大面积涂布工艺具有重要的意义. 其中, 刮刀涂布(刮涂)由于较高的可操作性以及较高的良率, 被较多的应用于有机电子器件制备. 然而, 由于叠层器件的特殊性, 只有少量工作使用该项技术. 2015 年, Brabec 课题组^[113]报道了利用刮涂法在空气氛围中

制备叠层器件, 器件的 PCE 超过 10%, 并且获得了 76.6% 的 FF 值. 同年, 该课题组^[114]使用刮涂法制备了包括银纳米线电极在内的全部器件层, 玻璃基底上的叠层器件的 PCE 超过 5.8%. Andersen 等^[115]应用打印技术制备了 52.2 cm² 的大面积柔性叠层器件, 器件的 V_{OC} 为 9.23 V, PCE 约为 1.8%. 2015 年, Andreasen 等^[116]提出使用 X 射线成像技术监控薄膜的形成过程, 为更精准地控制薄膜的形貌提供了一条途径. 在未来如能解决刮涂工艺中溶剂挥发慢, 容易破坏底电池的问题, 该项成膜工艺必将大大降低大面积叠层器件的制备难度.

溶液旋涂和刮涂都是基于可溶性材料制备叠层器件. 对于难溶或不溶的材料, 一般使用蒸镀法进行制备. Shim 等^[64]采取了全蒸镀工艺制备叠层器件, 器件的活性层均使用小分子给受体(DTTz:C₇₀ 和 DTDCTB:C₆₀), 中间层结构为 BCP:C₆₀/BCP:Ag/TAPC:MoO₃/TAPC, 实现了较高的器件性能: $J_{SC} = 8.71$ mA·cm⁻², $V_{OC} = 1.71$ V, FF = 62%, PCE = 9.17%. Forrest 课题组^[48,102]分别使用蒸镀法和旋涂法制备叠层器件底电池与顶电池的活性层, 底电池使用 DTDCPB:C₇₀, 顶电池使用非富勒烯受体, 制备的叠层器件的 PCE 均超过 15%, J_{SC} 超过 13%, V_{OC} 接近 1.6 V. 蒸镀法对材料的热稳定性要求较高, 并且大大延长了器件制备的时间, 因此在叠层器件活性层的制备中极少被使用.

5 叠层有机太阳能电池的测试方法

$J-V$ 曲线和 EQE 曲线的测试是叠层有机太阳能电池重要的测试手段, 为精准测试叠层器件的伏安特性与外量子效率, 需要针对叠层器件的工作原理设计叠层器件的测试方法. $J-V$ 曲线的测试方法与单结器件基本相同, 区别在于需要对太阳光模拟器的光谱进行精确校准. 通常的解决方案是使用多光源系统取代单光源系统进行测试. 相比于 $J-V$ 曲线测试, 叠层器件的 EQE 测试需要较为复杂的参数调整. 叠层器件的 J_{SC} 受到子电池最小 J_{SC} 的限制. 因此, 若仅采用单色光进行测试, 不可避免地会受到该单色光波长下无光谱响应的子电池的影响, 而无法得到真正的 EQE 曲线^[117]. 为了规避这种影响, 在测试其中一枚子电池 EQE 时, 通常采用加入具有特定波长的偏置光的方法, 使另一枚非被测子电池处于“光导通”状态, 即使用偏置光使非被测子电池的电流大于被测子电池的电流. 然而, 被偏置子电池不可避免地会产生偏压, 使得被测子电池不处于外电路的短路状态(即活性层所处电场不等于电极和界面层形成的内建电场). 例如, 2010 年 Janssen 课题组^[118]针对这一现象进行了深入报道, 提出加入偏置光的子电池会产生额外的电场, 导致载流子浓度增大, 使 EQE 的测定值偏高. 因此, 如果不进行合适的修正, 叠层器件的 J_{SC} 、PCE 参数都不可避免的偏高. 于是 Janssen 等提出通过施加偏置电压对电场进行修正, 从而使 EQE 的测定值更加精准. 这

种方法也可推广至三结或三结以上的叠层器件中, Carlo Rasi 等^[117]通过偏置光与偏置电压的修正, 得到了三结器件三个子电池的准确 EQE 曲线, 由 EQE 曲线和单结器件的 $J-V$ 曲线推测得到的三结器件的 $J-V$ 曲线与实验值几乎完全一致。

6 叠层有机太阳能电池的其他研究进展

相比无机太阳能电池, 有机太阳能电池可制备半透明器件、柔性器件的特点使之具有广阔的应用前景。本节主要关注了最近 5 年内叠层器件在半透明、柔性以及大面积等方面的代表性研究成果。对制备柔性器件而言, 常用的 ITO 电极有成本较高、机械脆性、有机分子粘合性差等缺点, 因此研究者针对无 ITO 叠层器件也开展一定研究^[119,120]。Zuo 等^[63]使用 SAM-MUA/Ag 代替 ITO 作电极, 并在超薄 Ag 电极上引入 TeO_2 , 增强电极的光反射能力, 使无 ITO 叠层器件的性能达到 ITO 叠层器件的水平。2014 年, Brabec 组^[121]通过刮涂在柔性基底上制备了叠层器件和叠层器件模组, 并且器件的 PCE 达到 6.12%, 器件模组的 PCE 接近 6%。2018 年, Glaser 等^[91]以 PTB7:PC₇₁BM 为活性层制备了 24 cm² 的大面积叠层器件, 光活性区域面积占模组总面积的 84%, 器件的 PCE 达到 5.2%, 是当时大面积叠层器件的最高效率。Chen 等^[83]用 P3TEA:FTTB-PDI₄ 和 PTB7-Th:IEICS-4F 作为活性层制备了半透明叠层器件, 器件的平均透光率超过 20%, 叠层器件的性能参数为: $J_{\text{SC}}=9.62 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}}=1.73 \text{ V}$, FF=63%, PCE=10.50%。

除此之外, 无机-有机杂化太阳能电池发展迅速。Du 等^[122]制备了 CdTe/PPV 的杂化光伏器件, 实现了 1800 h 后仍维持原器件效率 80% 的高稳定性。Heeger 组^[34]报道了无定型硅(a-Si:H)作底电池、共聚物 PSBTBT-co-PCDTBT 与 PC₇₁BM 共混作顶电池活性层的杂化太阳能电池, 并联器件显示出 3.2% 的 PCE。2016 年, Janssen 组^[61]报道了 a-Si:H 与 PMDPP3T:PC₆₁BM 的杂化太阳能电池, 器件的 PCE 达到 11.6%, V_{OC} 达到 1.55 V。2019 年, Zuo 等^[100]将有机铅卤钙钛矿($\text{FAPbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$)用作有机太阳能电池的底电池, 器件具有较高的 V_{OC} (2.23 V) 与 FF 值(74%), PCE 接近 11%。钙钛矿太阳能电池自从 2009 年发展至今, 效率已超过 25%, 且同样也具有柔性、半透明等优势, 因此钙钛矿-有机杂化太阳能电池可以实现优势互补, 在高效率和实际应用方面显示出卓越的潜力。

7 总结与展望

本文主要针对叠层有机太阳能电池领域具有代表性的工作展开综述, 总结了叠层有机太阳能电池的技术要求、材料性质、器件构型、制备工艺、测试方法以及在柔性、半透明、大面积和杂化电池方面的研究进展。从 2007 年至今, 叠层有机太阳能电池取得了显著的发展,

非富勒烯叠层光伏器件的最高效率已经达到 17.3%, 全聚合物叠层器件的最高效率超过 11%, 无机-有机杂化叠层器件的最高效率也接近 12%。这些研究成果充分显示了叠层器件在取得高效率方面无与伦比的独特优势。目前, 单结非富勒烯有机太阳能电池的电流已超过 $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电压也普遍高于 0.8 V, 通过器件结构和制备工艺的发展, 叠层有机太阳能电池的器件效率有望达到 20%。现阶段, 金属氧化物+有机半导体界面层的组合显示出了较为优秀的性能, 使得叠层器件取得了较理想的光伏性能。中间层内引入薄层金属等透明/半透明电极作为电荷复合层可以进一步改善中间层的光电特性, 对于并联叠层器件的制备也有重要的推动作用。在活性层方面, 非富勒烯受体比富勒烯受体更有利于实现高的 J_{SC} 和 V_{OC} 参数; 载流子迁移率的调制会密切影响叠层器件子电池活性层厚度的可调节性。

为了进一步提升叠层有机太阳能电池产业化价值并早日实现大规模应用, 未来的高性能叠层器件需要通过研发新的活性层和界面层材料, 对制备工艺进行优化, 实现活性层、中间层和制备工艺的完美组合:

(1)在活性层方面, 需要区别于单结器件, 转而着眼于根据叠层器件的技术需求设计具有特定性能的活性层材料。首先, 各子电池活性层的光谱响应范围重叠尽量小, 使得活性层厚度调整的难度降低; 其次, 活性层材料应具有较低的激子结合能以及较高的载流子迁移率以实现取得高 FF 的前提; 再次, 单结子电池的 V_{OC} 损失尽可能低, 利于提升总 V_{OC} ; 最后, 活性层可以使用低沸点溶剂加工, 降低对底电池的破坏程度。

(2)在中间层方面, 需要将多种界面层及电极材料整合以取得更好的光电性能和加工性能。首先, 需要中间层材料具有良好的致密性和耐溶剂性, 以抵抗后续加工溶剂的破坏; 其次, 中间层内界面层的电荷收集能力需要进一步提升以减小收集势垒。

(3)在制备工艺方面, 首先, 需要开发大幅简化制备叠层器件制备流程和难度的方法; 其次, 需在原有基础上改善中间层的结构, 使得器件内各层能够承受长时间溶剂侵蚀带来的破坏。

作者简介

王文璇, 南开大学化学学院 2016 级本科生, 于中国科学院化学研究所侯剑辉研究员课题组开展本科毕业设计工作, 主要的研究兴趣为具有叠层结构的有机太阳能电池。

王建邛, 苏州大学与中国科学院化学研究所联合培养博士研究生, 主要从事有机太阳能电池的制备与性能研究。

郑众, 2016 年于中国科学院化学研究所高分子物理与化学专业取得理学博士学位。2016 年至 2019 年期间, 于东京大学、国家纳米科学中心从事科研工作并晋升副研究员。自 2019 年 7 月加入中国科学院化学研究所侯剑辉研究员课题组开展博士后研究。研究方向包括有机光伏器件关键参数解析及过程调制、大面积有机光伏器件性能优化。

侯剑辉, 博士、研究员、博士生导师、北京科技大学兼职教授。2006 年于中国科学院化学研究所取得博士学位。2006 年至 2008 年于美国加州大学洛杉矶分校从事博士后工作。2008 年至 2010 年任美国朔伦公司高级研发主管。2010 年于中国科学院化学研究所任研究员。主要研究方向为有机光伏关键材料设计与合成、光伏过程精细解析及有机光伏产业开发。

References

- [1] Upama, M. B.; Mahmud, M. A.; Conibeer, G.; Uddin, A. *Solar RRL* **2020**, *4*, 1900342.
- [2] Inganäs, O. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800388.
- [3] Zhang, X.; Tang, Y.; Yang, K.; Chen, P.; Guo, X. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 5547.
- [4] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [5] Di Carlo Rasi, D.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1806499.
- [6] Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 347.
- [7] Vos, A. D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1980**, *13*, 839.
- [8] Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510.
- [9] Sista, S.; Hong, Z.; Chen, L.-M.; Yang, Y. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1606.
- [10] Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5994.
- [11] Yuan, Y.; Huang, J.; Li, G. *Green* **2011**, *1*, 65.
- [12] Hadipour, A.; Boer, B. d.; Wildeman, J.; Kooistra, F. B.; Hummelen, J. C.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Blom, P. W. M. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1897.
- [13] Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222.
- [14] Meng, L.; Ding, L.; Xia, R.; Cao, Y.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Wan, X.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Ke, X.; Xiao, Z.; Yip, H.-L. *Science* **2018**, *361*, 1094.
- [15] Lu, S.; Lin, H.; Zhang, S.; Hou, J.; Choy, W. C. H. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701164.
- [16] Huang, F.; Wu, H.; Wang, D.; Yang, W.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 708.
- [17] Chen, F. X.; Xu, J. Q.; Liu, Z. X.; Chen, M.; Xia, R.; Yang, Y.; Lau, T. K.; Zhang, Y.; Lu, X.; Yip, H. L.; Jen, A. K.; Chen, H.; Li, C. Z. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1803769.
- [18] Mai, C. K.; Zhou, H.; Zhang, Y.; Henson, Z. B.; Nguyen, T. Q.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12874.
- [19] Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C. K.; Collins, S. D.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1767.
- [20] Cui, Y.; Yao, H.; Gao, B.; Qin, Y.; Zhang, S.; Yang, B.; He, C.; Xu, B.; Hou, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7302.
- [21] Mohd Yusoff, A. R. b.; Lee, S. J.; Kim, H. P.; Shneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2240.
- [22] Kim, J.-H.; Shin, S. A.; Park, J. B.; Song, C. E.; Shin, W. S.; Yang, H.; Li, Y.; Hwang, D.-H. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1613.
- [23] Qin, Y.; Chen, Y.; Cui, Y.; Zhang, S.; Yao, H.; Huang, J.; Li, W.; Zheng, Z.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606340.
- [24] Siddiki, M. K.; Li, J.; Galipeau, D.; Qiao, Q. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 867.
- [25] Song, S.; Kranthiraja, K.; Heo, J.; Kim, T.; Walker, B.; Jin, S.-H.; Kim, J. Y. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700782.
- [26] Zhang, Y.; Kan, B.; Sun, Y.; Wang, Y.; Xia, R.; Ke, X.; Yi, Y. Q.; Li, C.; Yip, H. L.; Wan, X.; Cao, Y.; Chen, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1707508.
- [27] Mohd Yusoff, A. R. b.; Kim, D.; Schneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1523.
- [28] You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C. C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- [29] Hofle, S.; Schienle, A.; Bernhard, C.; Bruns, M.; Lemmer, U.; Colmann, A. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5155.
- [30] Qiu, M.; Zhu, D.; Bao, X.; Wang, J.; Wang, X.; Yang, R. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 894.
- [31] Li, X.; Zhang, W.; Wu, Y.; Min, C.; Fang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8823.
- [32] Guo, X.; Xie, H. J.; Zheng, J. W.; Xu, H.; Wang, Q. K.; Li, Y. Q.; Lee, S. T.; Tang, J. X. *Nanoscale* **2015**, *7*, 867.
- [33] Tan, Z. a.; Li, L.; Wang, F.; Xu, Q.; Li, S.; Sun, G.; Tu, X.; Hou, X.; Hou, J.; Li, Y. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300884.
- [34] Park, S. H.; Shin, I.; Kim, K. H.; Street, R.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 298.
- [35] Zhao, W.; Ye, L.; Zhang, S.; Fan, B.; Sun, M.; Hou, J. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6570.
- [36] da Silva, W. J.; Schneider, F. K.; Yusoff, A. R.; Jang, J. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 18090.
- [37] Liu, J.; Xue, Y.; Gao, Y.; Yu, D.; Durstock, M.; Dai, L. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2228.
- [38] Chen, Y.; Lin, W. C.; Liu, J.; Dai, L. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1467.
- [39] Liu, J.; Kim, G. H.; Xue, Y.; Kim, J. Y.; Baek, J. B.; Durstock, M.; Dai, L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 786.
- [40] Vasilopoulou, M.; Polydorou, E.; Douvas, A. M.; Palilis, L. C.; Kennou, S.; Argyris, P. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2448.
- [41] Li, M.; Gao, K.; Wan, X.; Zhang, Q.; Kan, B.; Xia, R.; Liu, F.; Yang, X.; Feng, H.; Ni, W.; Wang, Y.; Peng, J.; Zhang, H.; Liang, Z.; Yip, H.-L.; Peng, X.; Cao, Y.; Chen, Y. *Nature Photonics* **2016**, *11*, 85.
- [42] Xu, B.; Zheng, Z.; Zhao, K.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 434.
- [43] Cui, Y.; Xu, B.; Yang, B.; Yao, H.; Li, S.; Hou, J. *Macromolecules* **2016**, *49*, 8126.
- [44] Lu, S.; Guan, X.; Li, X.; Sha, W. E. I.; Xie, F.; Liu, H.; Wang, J.; Huang, F.; Choy, W. C. H. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500631.
- [45] Beliatas, M. J.; Gandhi, K. K.; Rozanski, L. J.; Rhodes, R.; McCafferty, L.; Alenezi, M. R.; Alshammari, A. S.; Mills, C. A.; Jayawardena, K. D.; Henley, S. J.; Silva, S. R. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2078.
- [46] Kim, H. P.; Yusoff, A. R. b. M.; Kim, H. M.; Lee, H. J.; Seo, G. J.; Jang, J. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 150.
- [47] Tan, Z.; Li, S.; Wang, F.; Qian, D.; Lin, J.; Hou, J.; Li, Y. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4691.
- [48] Che, X.; Li, Y.; Qu, Y.; Forrest, S. R. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 422.
- [49] Zuo, L.; Chang, C.-Y.; Chueh, C.-C.; Zhang, S.; Li, H.; Jen, A. K. Y.

- Chen, H. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1712.
- [50] Wang, Z.; Li, Z.; Xu, X.; Li, Y.; Li, K.; Peng, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 4643.
- [51] Zhang, Z.-G.; Qi, B.; Jin, Z.; Chi, D.; Qi, Z.; Li, Y.; Wang, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1966.
- [52] Maennig, B.; Drechsel, J.; Gebeyehu, D.; Simon, P.; Kozłowski, F.; Werner, A.; Li, F.; Grundmann, S.; Sonntag, S.; Koch, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Hoppe, H.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Riedel, I.; Dyakonov, V.; Parisi, J. *Appl. Phys. A* **2004**, 79, 1.
- [53] Martínez-Otero, A.; Liu, Q.; Mantilla-Perez, P.; Bajo, M. M.; Martorell, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 10681.
- [54] Adams, J.; Spyropoulos, G. D.; Salvador, M.; Li, N.; Strohm, S.; Lucera, L.; Langner, S.; Machui, F.; Zhang, H.; Ameri, T.; Voigt, M. M.; Krebs, F. C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 169.
- [55] Chang, S.-Y.; Lin, Y.-C.; Sun, P.; Hsieh, Y.-T.; Meng, L.; Bae, S.-H.; Su, Y.-W.; Huang, W.; Zhu, C.; Li, G.; Wei, K.-H.; Yang, Y. *Solar RRL* **2017**, 1, 1700139.
- [56] Kang, R.; Park, S.; Jung, Y. K.; Lim, D. C.; Cha, M. J.; Seo, J. H.; Cho, S. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702165.
- [57] Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. *J. Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 143512.
- [58] Gao, Y.; Le Corre, V. M.; Gaitis, A.; Neophytou, M.; Hamid, M. A.; Takanabe, K.; Beaujuge, P. M. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 3366.
- [59] Sista, S.; Park, M. H.; Hong, Z.; Wu, Y.; Hou, J.; Kwan, W. L.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 380.
- [60] Sakai, J.; Kawano, K.; Yamanari, T.; Taima, T.; Yoshida, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, 94, 376.
- [61] Tan, H.; Furlan, A.; Li, W.; Arapov, K.; Santbergen, R.; Wienk, M. M.; Zeman, M.; Smets, A. H.; Janssen, R. A. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2170.
- [62] Liu, Y.; Chen, C. C.; Hong, Z.; Gao, J.; Yang, Y. M.; Zhou, H.; Dou, L.; Li, G.; Yang, Y. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3356.
- [63] Zuo, L.; Chang, C.-Y.; Chueh, C.-C.; Xu, Y.; Chen, H.; Jen, A. K.-Y. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 961.
- [64] Shim, H.-S.; Lin, F.; Kim, J.; Sim, B.; Kim, T.-M.; Moon, C.-K.; Wang, C.-K.; Seo, Y.; Wong, K.-T.; Kim, J.-J. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500228.
- [65] Liu, G.; Jia, J.; Zhang, K.; Jia, X. e.; Yin, Q.; Zhong, W.; Li, L.; Huang, F.; Cao, Y. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1803657.
- [66] Zhang, K.; Xia, R.; Fan, B.; Liu, X.; Wang, Z.; Dong, S.; Yip, H. L.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2018**, e1803166.
- [67] Hadipour, A.; Boer, B. d.; Blom, P. W. M. *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 074506.
- [68] Kim, T.; Firdaus, Y.; Kirmani, A. R.; Liang, R.-Z.; Hu, H.; Liu, M.; Labban, A. E.; Hoogland, S.; Beaujuge, P. M.; Sargent, E. H.; Amassian, A. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 1307.
- [69] Zuo, L.; Shi, X.; Jo, S. B.; Liu, Y.; Lin, F.; Jen, A. K. *Adv. Mater.* **2018**, 30, e1706816.
- [70] Zheng, Z.; Zhang, S.; Zhang, M.; Zhao, K.; Ye, L.; Chen, Y.; Yang, B.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1189.
- [71] Chang, C.-Y.; Zuo, L.; Yip, H.-L.; Li, C.-Z.; Li, Y.; Hsu, C.-S.; Cheng, Y.-J.; Chen, H.; Jen, A. K. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301645.
- [72] Yuan, J.; Gu, J.; Shi, G.; Sun, J.; Wang, H. Q.; Ma, W. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 26459.
- [73] Xu, X.; Yu, T.; Bi, Z.; Ma, W.; Li, Y.; Peng, Q. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1703973.
- [74] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- [75] Dennler, G.; Scharber, M. C.; Ameri, T.; Denk, P.; Forberich, K.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 579.
- [76] Zhao, C.; Wang, Z.; Zhou, K.; Ge, H.; Zhang, Q.; Jin, L.; Wang, W.; Yin, S. *Acta Chimica Sinica* **2016**, 74, 251 (in Chinese). (赵蔡斌, 王占领, 周科, 葛红光, 张强, 靳玲侠, 王文亮, 尹世伟, 化学学报, **2016**, 74, 251.)
- [77] Fu, H.; Wang, Z.; Sun, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 4442.
- [78] Meng, L.; Yi, Y. Q.; Wan, X.; Zhang, Y.; Ke, X.; Kan, B.; Wang, Y.; Xia, R.; Yip, H. L.; Li, C.; Chen, Y. *Adv. Mater.* **2019**, 31, e1804723.
- [79] Hou, J.; Inganäs, O.; Friend, R. H.; Gao, F. *Nat. Mater.* **2018**, 17, 119.
- [80] Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y. *Nature Photonics* **2018**, 12, 131.
- [81] Shao, R.; Yang, X.; Yin, S.; Wang, W. *Acta Chimica Sinica* **2016**, 74, 676 (in Chinese). (邵绒, 杨鑫博, 尹世伟, 王文亮, 化学学报, **2016**, 74, 676.)
- [82] Liu, W.; Li, S.; Huang, J.; Yang, S.; Chen, J.; Zuo, L.; Shi, M.; Zhan, X.; Li, C. Z.; Chen, H. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9729.
- [83] Chen, S.; Yao, H.; Hu, B.; Zhang, G.; Arunagiri, L.; Ma, L.-K.; Huang, J.; Zhang, J.; Zhu, Z.; Bai, F.; Ma, W.; Yan, H. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1800529.
- [84] Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1170.
- [85] Wang, G.; Melkonyan, F. S.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 4129.
- [86] Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature* **2009**, 457, 679.
- [87] Cheng, P.; Liu, Y.; Chang, S.-Y.; Li, T.; Sun, P.; Wang, R.; Cheng, H.-W.; Huang, T.; Meng, L.; Nuryyeva, S.; Zhu, C.; Wei, K.-H.; Sun, B.; Zhan, X.; Yang, Y. *Joule* **2019**, 3, 432.
- [88] Yue, Q.; Zhou, Z.; Xu, S.; Zhang, J.; Zhu, X. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 13588.
- [89] Kim, J.-H.; Park, J. B.; Xu, F.; Kim, D.; Kwak, J.; Grimsdale, A. C.; Hwang, D.-H. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 4118.
- [90] Li, K.; Li, Z.; Feng, K.; Xu, X.; Wang, L.; Peng, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13549.
- [91] Glaser, K.; Beu, P.; Bahro, D.; Sprau, C.; Pütz, A.; Colmann, A. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 9257.
- [92] Zuo, L.; Yu, J.; Shi, X.; Lin, F.; Tang, W.; Jen, A. K. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1702547.
- [93] Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5529.
- [94] Qin, Y.; Uddin, M. A.; Chen, Y.; Jang, B.; Zhao, K.; Zheng, Z.; Yu, R.; Shin, T. J.; Woo, H. Y.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9416.
- [95] Duan, C.; Furlan, A.; van Franeker, J. J.; Willems, R. E. M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. *J. Adv. Mater.* **2015**, 27, 4461.
- [96] Hagemann, O.; Bjerring, M.; Nielsen, N. C.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 1327.
- [97] Tang, Z.; George, Z.; Ma, Z.; Bergqvist, J.; Tvingstedt, K.; Vandewal, K.; Wang, E.; Andersson, L. M.; Andersson, M. R.; Zhang, F.; Inganäs, O. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 1467.
- [98] Li, N.; Baran, D.; Forberich, K.; Machui, F.; Ameri, T.; Turbiez, M.; Carrasco-Orozco, M.; Drees, M.; Facchetti, A.; Krebs, F. C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3407.
- [99] Dou, L.; Gao, J.; Richard, E.; You, J.; Chen, C. C.; Cha, K. C.; He, Y.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10071.
- [100] Zuo, L.; Shi, X.; Fu, W.; Jen, A. K. *Adv. Mater.* **2019**, 31, e1901683.
- [101] Liu, F.; Zhou, Z.; Zhang, C.; Zhang, J.; Hu, Q.; Vergote, T.; Liu, F.; Russell, T. P.; Zhu, X. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606574.
- [102] Li, Y.; Lin, J. D.; Liu, X.; Qu, Y.; Wu, F. P.; Liu, F.; Jiang, Z. Q.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2018**, 30, e1804416.
- [103] Zuo, L.; Chueh, C. C.; Xu, Y. X.; Chen, K. S.; Zang, Y.; Li, C. Z.; Chen, H.; Jen, A. K. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6778.
- [104] Dou, L.; Chen, C.-C.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Liu, Y.; Richard, E.; Yang, Y. *Macromolecules* **2013**, 46, 3384.
- [105] Zheng, Z.; Zhang, S.; Zhang, J.; Qin, Y.; Li, W.; Yu, R.; Wei, Z.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 5133.
- [106] Peng, Q.; Huang, Q.; Hou, X.; Chang, P.; Xu, J.; Deng, S. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11452.
- [107] Yuan, J.; Ford, M. J.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Bazan, G. C.; Ma, W. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1703291.
- [108] Chen, C. C.; Chang, W. H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5670.
- [109] Yusoff, A. R. b. M.; Kim, D.; Kim, H. P.; Schneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 303.
- [110] Di Carlo Rasi, D.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. *J. Adv. Mater.* **2018**, e1803836.
- [111] Machui, F.; Hösel, M.; Li, N.; Spyropoulos, G. D.; Ameri, T.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M.; Scheel, A.; Gaiser, D.; Kreul, K.; Lenssen, D.; Legros, M.; Lemaitre, N.; Vilkmann, M.; Välimäki, M.; Nordman, S.; Brabec, C. J.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2792.
- [112] Gu, X.; Shaw, L.; Gu, K.; Toney, M. F.; Bao, Z. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 534.
- [113] Li, N.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2902.
- [114] Guo, F.; Li, N.; Radmilović, V. V.; Radmilović, V. R.; Turbiez, M.; Spiecker, E.; Forberich, K.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1690.
- [115] Andersen, T. R.; Dam, H. F.; Hösel, M.; Helgesen, M.; Carlé, J. E.; Larsen-Olsen, T. T.; Gevorgyan, S. A.; Andreasen, J. W.; Adams, J.; Li, N.; Machui, F.; Spyropoulos, G. D.; Ameri, T.; Lemaitre, N. e.; Legros, M.; Scheel, A.; Gaiser, D.; Kreul, K.; Berny, S.; Lozman, O. R.; Nordman, S.; Välimäki, M.; Vilkmann, M.; Søndergaard, R. R.;

- Jørgensen, M.; Brabec, C. J.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2925.
- [116] Dam, H. F.; Andersen, T. R.; Pedersen, E. B. L.; Thydén, K. T. S.; Helgesen, M.; Carlé, J. E.; Jørgensen, P. S.; Reinhardt, J.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M.; Bundgaard, E.; Krebs, F. C.; Andreasen, J. W. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1400736.
- [117] Di Carlo Rasi, D.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1701664.
- [118] Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 3904.
- [119] Alemu, D.; Wei, H.-Y.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9662.
- [120] Na, S.-I.; Kim, S.-S.; Jo, J.; Kim, D.-Y. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4061.
- [121] Spyropoulos, G. D.; Kubis, P.; Li, N.; Baran, D.; Lucera, L.; Salvador, M.; Ameri, T.; Voigt, M. M.; Krebs, F. C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3284.
- [122] Du, X.; Zeng, Q.; Zhang, H.; Yang, B. *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 551.

(Cheng, B.)