

有机太阳能电池热失效机制及三元共混提升其热稳定性研究进展

查汉^{a,b} 房进^b 闫翎鹏^{*,a,c} 杨永珍^{*,c,d} 马昌期^{*,b}

(^a太原理工大学 材料科学与工程学院 太原 030024)

(^b中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 创新实验室&印刷电子研究中心 苏州 215123)

(^c太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024)

(^d山西浙大新材料与化工研究院 太原 030032)

摘要 有机太阳能电池(Organic solar cells, OSCs)作为一种新兴高效太阳能电池,近年来得到飞速发展.目前 OSCs 的光电转换效率(Power conversion efficiency, PCE)已经达到 19%以上,初见商业化应用曙光.但其稳定性方面尚未发展成熟,尤其在制备和工作过程中电池器件需要经历高温考验,电池的热稳定性要求高.三元共混策略是在传统的二元 OSCs 活性层中引入第三组分,利用第三组分调控分子间的相互作用,在实现高效光电转换效率的同时有效提高器件热稳定性,展现出了极大的应用潜力.本综述首先从器件热衰减过程出发,总结了 OSCs 热衰减过程中包括:热致活性层形貌变化、各层材料之间的互扩散行为以及界面老化等相关机制.在此基础上,重点介绍了三元策略在提高 OSCs 热稳定性方面的应用进展和作用机制.最后,对三元策略在 OSCs 中的应用发展进行总结并展望,指出第三组分的针对性选择以及作用机制解析是三元 OSCs 面临的关键问题和挑战.

关键词 有机太阳能电池;热稳定性;效率;三元策略

Research Progress of Thermal Failure Mechanism and Ternary Blending to Improve Thermal Stability of Organic Solar Cells

Zha, Han^{a,b} Fang, Jin^b Yan, Lingpeng^{*,a,c} Yang, Yongzhen^{*,c,d} Ma, Changqi^{*,b}

(^a College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(^b i-Lab & Printable Electronics Research Center, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

(^c Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(^d Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030032, China)

Abstract As an emerging high-efficiency solar cell, organic solar cells (OSCs) have been developed rapidly in recent years. The power conversion efficiency (PCE) of OSCs has reached more than 19%, which is the dawn of commercial application. However, the stability of OSCs is not yet satisfied, especially high processing and operation temperature may be applied to the cells, which requires a high thermal stability of the cells. The ternary strategy, where a third component is introduced into the photoactive layer of donor-acceptor based binary OSCs, was found to be able to simultaneously improve device performance and stability by regulating the intermolecular interactions, showing a great potential for application. In this review, we firstly summarized the mechanisms involved in the thermal decay process of OSCs, including thermally induced morphology changes of the photoactive layer, interfacial aging/chemical reactions, and interdiffusion behavior between the layers. Following this, the research progress of the ternary strategies in improving thermal stability are highlighted, and the mechanism for the stabilization effect is reviewed. By the end, the perspective of the ternary strategies in OSCs is given, pointing out that the selection of the proper third component and the understanding on the mechanism of the stabilization effect are the key issues and challenges.

Keywords organic solar cell; thermal stability; efficiency; ternary strategy

1 引言

在现有的各种光伏技术中,有机太阳能电池

(Organic solar cells, OSCs)凭借其独特的优势,如成本低、柔性、重量轻、可溶液加工、兼容卷对卷加工等^[1-2],吸引了研究人员的广泛关注.光电转换效率(Power

* E-mail: yanlingpeng@tyut.edu.cn; yzytyut@126.com; cqma2011@sinano.ac.cn

Received November 14, 2022; published December 23, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 61904121, 22075315, 22109172) and Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (Nos. 2022SX-TD012, 2021SX-TD012).

国家自然科学基金(Nos. 61904121, 22075315, 22109172)和山西浙大新材料与化工研究院科技研发项目(Nos. 2022SX-TD012, 2021SX-TD012)资助.

conversion efficiency, PCE)和稳定性是 OSCs 商业化不可或缺的两方面. 随着近几年非富勒烯受体(Non-fullerene acceptor, NFA)的发展^[3], OSCs 的效率得到快速提高. 如今, 单结 NFA 基 OSCs 的 PCE 已高达 19.6%^[4], 叠层器件的发展同样迅速^[5], 但在提高 OSCs 器件效率的同时, 还需要考虑器件的稳定性问题^[6-7]. 研究表明, 限制 OSCs 工作稳定性的影响因素主要包括环境中水氧侵蚀^[8-9]、机械应力破坏^[10]、紫外及可见光辐照引起的光诱导降解^[11-12], 以及高温下的热老化降解^[13]. 尽管由于水氧以及紫外照射导致的降解都可以通过封装来降低或者消除, 但器件在工作过程中由于持续光照造成的热量积累, 以及封装过程中需要进行的高温处理, 都会对器件造成不可避免的性能衰减^[14-15]. 因此, 如何减缓甚至抑制器件在高温下的老化, 是实现 OSCs 器件长期稳定的关键.

OSCs 在热应力下的老化主要包括活性层中材料分子的迁移以及界面层之间的相互作用^[16], 因此, 目前提高 OSCs 热稳定性的策略主要有替换稳定的材料^[17]、制备工艺调控^[18]和三元策略^[19]等. 其中, 三元策略是指在保留原有高效体系的前提下, 通过第三组分掺杂, 利用三组分(两个给体/一个受体或一个给体/两个受体)之间的协同效应^[20], 提升 OSCs 的器件效率和稳定性. 当前, 三元策略提升 OSCs 效率已有很多报道^[21-24], 例如, 孙艳明和刘烽等^[4]构建的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/PM6:L8-BO:D18/PNDIT-F3N/Ag 的三元体异质结(Bulk heterojunction, BHJ)器件效率达到了目前单结 OSCs 的最高值 19.6%. 研究人员已经建立了三元有机太阳能电池(Ternary organic solar cells, TOSCs)的四种基本工作机制(图 1)^[25]: 电荷转移、能量转移、平行模型以及合金模型. 具体的材料体系的工作机制与第三组分在主体共混物中的位置密切相关^[26]. 在电荷转移机制中, 第三组分的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)/最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能级位于主体给体和主体受体的能级中间, 与主体给受体形成级联式能级排列, 且第三组分必须位于给受体材料的界面处, 这样第三组分产生的空穴或电子也能通过电荷传输通道被有效收集, 进而有效提升器件性能. 在能量转移机制中, 第三组分

可以作为能量供体, 也可以作为能量受体. 作为能量供体时, 第三组分主要起到增强光吸收作用, 捕获更多的光子能量转移给主体活性层材料, 提升器件性能; 作为能量受体时, 第三组分主要接受主体材料通过 Förster 或 Dexter 转移的能量进而产生更多的激子, 然后于界面处解离, 提升器件性能^[27]. 平行模型中两个给体或两个受体之间没有能量转移或电荷转移, 类似串联器件, 激子在主体和客体材料中各自产生, 然后在给受体界面处解离为自由电荷, 因而器件最终短路电流(Short-circuit current density, J_{sc})会显著提升. 合金模型通常要求第三组分与主体给受体具有良好的混溶性和相似的电学特性, 形成具有新 HOMO 和 LUMO 能级的“合金”^[28], 这种“合金”结构可以有效提升活性层的形貌稳定性. 三元体系 OSCs 中, 第三组分可以在 BHJ 中形成自己的相位, 位于“主体给体”和“主体受体”的界面处, 也可以嵌入到“主体给体”或“主体受体”中, 甚至可以均匀地分布在给体和受体中. 不同分布状态的物理机制也不同, 通常来说器件涉及四种基本机制中的一种或多种, 同时也会存在协同效应, 如电荷转移/能量转移协同效应和平行模型/合金模型协同效应^[25].

将三元策略应用于 OSCs 中, 关键是考虑第三组分本身的结构性质、与主体材料以及界面层的相互作用. 第三组分加入到活性层中除了可以通过拓宽光吸收范围^[29-30], 优化电荷转移^[31-32]等从而提高器件效率外, 还可以通过调控第三组分与主体的相互作用以固定 BHJ 形貌^[33-34], 或者作为“稳定剂”保护主体材料免受化学反应破坏^[35], 以及凭借自身优异的导热性能避免器件热量积累^[36]等来提高 OSCs 器件热稳定性. 因此, 三元策略在提升 OSCs 热稳定性领域展现出巨大的可行性, 已经成为 OSCs 研究的一个重要方向. 尽管三元共混用于提升器件效率方面已有相关的综述文献发表, 但到目前为止还没有关于三元共混构建高热稳定性的综述评论报道. 鉴于此, 本综述从 OSCs 热衰减过程出发, 综合论述了 OSCs 热衰减的不同机理机制, 然后详细介绍第三组分在抑制器件热衰减过程中的作用机制模型, 最后对三元策略的未来发展以及 OSCs 的未来商业化进行了展望.

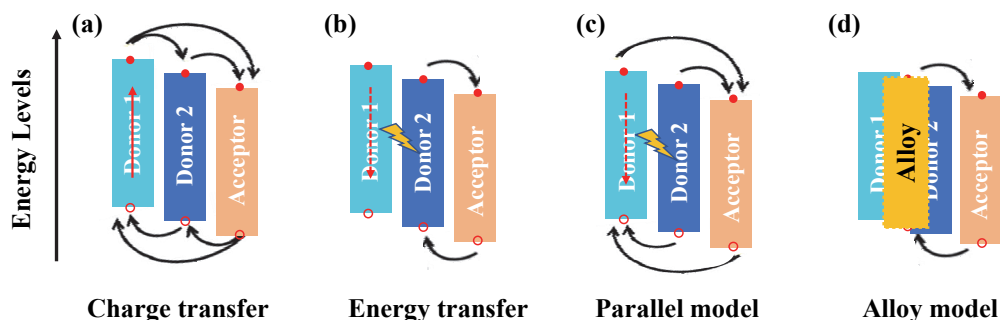


图 1 T-OSCs 的工作机制示意图: (a) 电荷转移; (b) 能量转移; (c) 平行模型; (d) 合金模型

Figure 1 Schematic diagram of the working mechanism of T-OSCs: (a) charge transfer; (b) energy transfer; (c) parallel model; (d) alloy model

2 有机太阳能电池的热衰减机制

OSCs 器件在实际的工作环境下, 内部发生热量积累, 温度一般在 70 °C 左右^[37]. 与此同时, 现有的光伏电池器件封装工艺温度更是高达 100 °C 以上^[15]. 因此, OSCs 的热稳定性对于其走向实际应用是一个十分关键的因素. 而 OSCs 的“三明治”型多层薄膜结构决定了其热衰减过程的复杂性. 因此, 深入研究 OSCs 高温衰减机制并延长器件在高温下的工作寿命是 OSCs 商业化应用必须要解决的关键问题.

应用于 OSCs 的大多数有机半导体材料的热分解温度一般在 200~300 °C, 远低于器件的工作温度, 因此, OSCs 器件的热不稳定性并不是来自于有机材料本身的热分解, 而可能与活性层材料成膜后的物理迁移等有关^[38-39]. 目前, 科学家们提出的 OSCs 在热应力下的降解机制主要有: 给受体材料迁移造成 BHJ 的形貌变化^[13]、热加速界面处的化学反应^[40]以及活性层与电极之间的互扩散^[41-42].

2.1 活性层形貌变化

通常 OSCs 制备活性层薄膜的工艺中往往会进行短暂的热退火处理, 优化活性层形貌的同时提高薄膜结晶性, 以提高薄膜中电荷分离与传输, 最终提高器件效率^[43-44]. 大多数 OSCs 的活性层呈复杂的 BHJ 结构, 在活性层溶液法成膜后, 短暂的热退火可以迅速蒸发残存溶剂, 使活性层薄膜微观形貌被“冻结”. 这种被“提前冻结”的微观形貌通常处于热力学的亚稳态或者动力学的陷阱态^[45-47], 基于热力学平衡原理, 薄膜会自发缓慢地向平衡态演变, 而在器件高温封装过程或高温环境工作时, 会加速活性层薄膜的这种形貌演化^[48]. 综合已有的报道, 材料的玻璃化转变温度(Glass transition temperature, T_g)/冷结晶温度(Cold crystallization temperature,

T_{cc}), 给受体间的相互作用参数 χ 以及表面能/溶解度的差异是决定形貌稳定性的关键因素.

(1) T_g/T_{cc}

T_g 是材料由玻璃态转变为高弹态所对应的温度, 即分子链段冻结和运动的临界温度, 其高低与分子链的柔性有直接关系, 分子链柔性越大, T_g 就低; 分子链刚性大, T_g 就高. OSCs 活性层材料在加热温度高于 T_g 时, 给受体材料在热应力驱动下运动能力加强, 重新排列或聚集到平衡态, 造成严重老化^[16]. 研究表明, 富勒烯材料只能在其 T_g 以上发生结晶行为, 由于在 T_g 以下受到扩散限制, 且富勒烯的成核速率较低, 因此结晶行为受限. 当加热温度高于 T_g 时, 晶体生长速度加快, 形成纳米到微米级的晶体, 严重破坏活性层形貌稳定性(图 2a)^[49]. 不同于富勒烯受体, Müller 等^[50]发现 NFA ITIC 可在低于其 T_g (约 180 °C)的温度下结晶, 在 0.8 T_g 温度下, 通过扩散限制结晶过程形成纳米微晶, 由此产生的纳米微晶结构不会随时间进一步演变, 因此具有优良的热稳定性; 但在温度高于其 T_g 时, 低温多晶型熔化, 同时通过更快速的扩散和长距离质量传递可产生高温多晶型的微米级晶体, 这导致器件光伏性能的显著下降(图 2b). 这意味着使用高 T_g 的有机半导体材料将有利于提高器件热稳定性和工作的上限温度, 因为其可以在较高温度下保持较为稳定的形貌.

另一个与热老化密切相关的性质是 T_{cc} , 冷结晶是共混膜在成膜过程中溶剂挥发过快导致分子链段来不及结晶形成有序结构就失去运动能力造成的, 在差示扫描量热曲线上表现为放热峰. T_{cc} 一般在 T_g 和 T_m (Melt temperature, T_m)之间, 当加热温度超过 T_g 时, 热能可以促进分子链段的重新排列^[50]. 越高的 T_{cc} 意味着共混膜中的小分子受体越难以在富含聚合物的相中发生迁移而聚集, 因此, 更高的 T_{cc} 将有望提高器件的热稳定性.

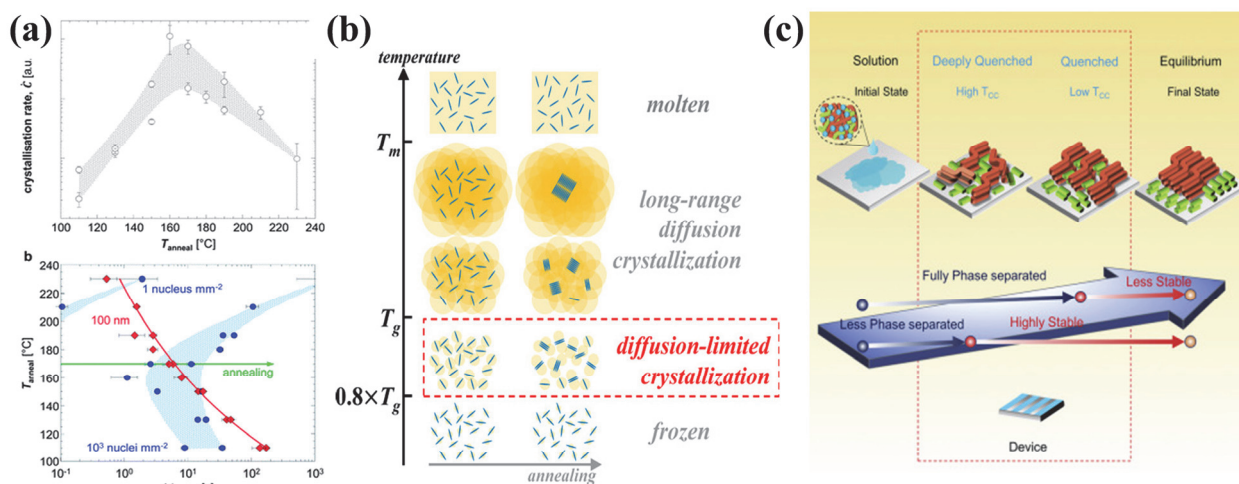


图 2 (a) 退火温度、时间与结晶的关系. (b) ITIC 等温结晶的示意图. (c) T_{cc} 、相分离和稳定性关系示意图

Figure 2 (a) Relationship between annealing temperature, time and crystallization. Reproduced with permission^[49]. Copyright 2013, Royal Society of Chemistry. (b) Schematic illustrating isothermal crystallization of ITIC. Reproduced with permission^[50]. Copyright 2019, ACS Publications. (c) Schematic diagram of the relationship between T_{cc} , phase separation and stability. Reproduced with permission^[51]. Copyright 2019, Cell Press

马伟等^[51]在之前的报道中证明了 T_{cc} 与 PffBT4T-2OD:ITIC 共混物的相大小和相纯度的相关性(图 2c), 当温度在 T_{cc} 以下时, 聚合物复杂的链段缠结阻碍了 NFA 的重排, 因此共混膜形貌能保持稳定. Kim 等^[52]的研究也表明 PBDB-T:Triazole-Cl 相较于 PBDB-T:Triazole-H 在 120 °C 加热下更好的热稳定性是由于 Triazole-Cl 的 T_{cc} 更高, 抑制了分子链段的运动, 从而改善了热应力下的相偏析.

(2) 混溶性

混溶性指的是给体、受体在分子水平上的混合, 形成热力学上稳定的均相体系, 共混物性能介于组分性能之间. 共混物的混溶性普遍用 Flory-Huggins 参数 χ 评估, χ 可以通过很多方式得到, 包括利用 Hansen 溶解度参数公式计算^[53]、基于差示扫描量热(DSC)的熔点降低法^[54]或者利用表面能计算的方式^[55].

一般认为活性层微观结构中包括纯的给体相、受体相和给受体共混相, 由于给受体材料之间混溶性较差, 易发生相分离. 在 OSCs 中, 一方面需要有一定量的给受体共混相, 以满足激子解离的需求; 另一方面由于电荷分离后, 需要有纯的给体和受体相形成连续的互穿网络通道结构, 将电子或空穴传输到相应的电极, 否则会造成严重的双分子复合和电荷捕获^[56]. 因此, 活性层共混膜需要最佳的相分离形貌来同时满足高效的激子解离和载流子传输过程并限制电荷复合^[57]. 近年来, 研究报道表明活性层最佳相分离形貌在其逾渗阈值附近, 而当逾渗阈值远离热力学平衡态时, 会发生显著的热老化^[58]. 一定量的非晶共混相(其成分接近逾渗阈值)对于高效的电荷分离和提取至关重要, 这受到给体-受体混溶性的影响较大. 混溶性过低使得共混相过度纯化导致性能下降, 混溶性过高会导致 OSCs 的初始性能较差, 这是由于相分离不足. Brabec 等^[59]用密度泛函理论(Density functional theory, DFT)分析了亚稳态的起源, 发现 PCE11 和 PCBM 之间固有的低混溶性导致常温下的自发相分离, 从而降低了器件的光伏性能, 加热更会明显加速该衰减过程. 而 PCE11 与 ICBA 的混溶性虽然较高, 但是初始性能却不佳, 因此不能简单地看待混溶性的高低. 而 Ade 等^[60]研究了一系列 NFA 与聚合物给体的 χ 与稳定性之间的关系发现混溶性低的体系反而更稳定, 这是由于只有低混溶共混物才能达到逾渗阈值, 且其动力学稳定性较好(图 3). 侯剑辉等^[61]同样指出要实现良好的形貌稳定性不仅需要高 T_g 以在热力学上保持稳定, 同时需要保持合适的混溶度, 混溶度低的体系具有较高的扩散活化能, 可以在动力学上达到稳定的目的. 无论如何, 混溶性对于形貌的影响是显而易见的, 进一步研究混溶性对高效率与高稳定性器件的影响具有重要意义.

(3) 表面能

给、受体和衬底表面的自由能对垂直分层有直接影

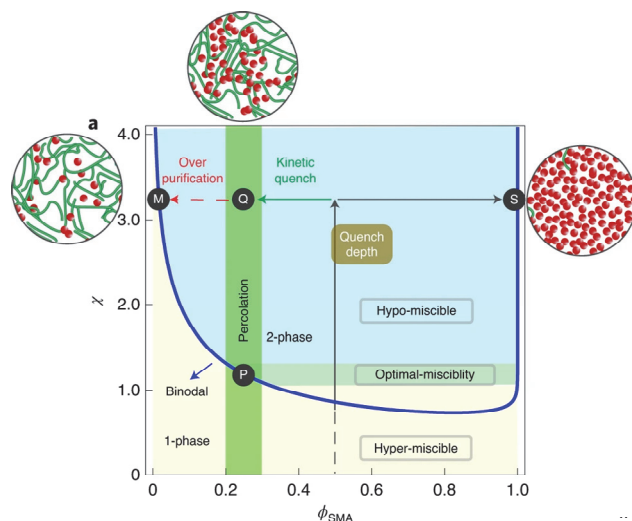


图 3 χ 与小分子受体含量的相图关系

Figure 3 Phase diagram relationship between χ and small molecule acceptor content. Reproduced with permission^[60]. Copyright 2021, Springer Nature

响, 给体或受体组分通常会在膜的顶部或底部表面富集, 造成垂直相分层^[62]. 因此, 在热应力下活性层形貌变化的另一种情况是由于分子扩散而导致的在共混膜垂直方向上的给受体混合和解混^[63]. 在富勒烯体系中, 陈义旺等^[64]的研究指出受体材料具有较给体材料更高的表面能, 这导致富勒烯受体通常沉积在界面材料修饰后的 ITO 电极表面, 而低表面能的给体材料倾向于暴露在本体异质结外侧, 形成一个热力学稳定的状态. 王涛等^[65]研究了 PBDB-T:IT-M 活性层 BHJ 在垂直方向上的形貌变化, 在 160 °C 下热退火 PBDB-T:IT-M 共混可以促进 IT-M 在垂直方向上的迁移, 导致更多的 IT-M 组分向光活性层的表面移动(图 4). 不同于 BHJ 结构, 逐层(Layer by layer, LbL)制备工艺决定了其在垂直方向上能形成更稳定的形貌, 如闵杰等^[66]对比 BHJ 和 LbL 法制备的 J71:ITC6-IC 共混膜的成膜、老化过程, BHJ 器件在连续退火时表现出器件性能的快速下降, 并且在惰性气氛下 120 °C 退火 1500 h 后保持其初始 PCE 的 81%; 相比之下, LbL 器件的性能保持了其初始性能的 88%, 是由于 LbL 共混物具有比 BHJ 共混物更稳定的形貌而表现出更好的热稳定性.

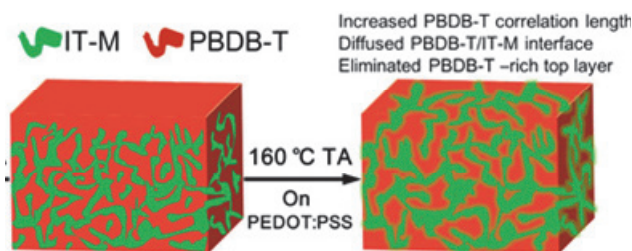


图 4 (a) 在 PEDOT:PSS 基板上 160 °C 热退火的三维形貌演变示意图
Figure 4 (a) Schematic diagram of 3D morphology evolution of 160 °C thermal annealing on PEDOT:PSS substrate. Reproduced with permission^[65]. Copyright 2018, Wiley-VCH

总之, OSCs 活性层最佳相分离形貌通常在逾渗阈值附近才能获得最佳的器件性能, 但由于其偏离其热力学平衡态, 因而极易发生形貌改变. 热应力通过加速给受体材料的聚集/结晶、微区相分离和垂直分布变化, 导致器件的热老化. 这些过程与材料的动力学和热力学参数密切相关, 如 T_g , T_{cc} , χ , 扩散系数 D , 表面能等, 共混物的热力学稳定性越低, 其动力学稳定性越高, 因此可以根据材料的热和力学特性, 从而预测相对扩散特性和形貌稳定性^[60].

2.2 材料互相扩散

同给/受体材料一样, 电极和传输层材料也表现出易扩散的特性. 相关研究已经报道, 电极金属原子会扩散到传输层^[41,67-68]和活性层^[41-42], 传输层材料也会扩散到活性层中^[69](图 5), 这种互扩散行为会通过改变传输层的能级并充当电荷复合的陷阱来降低 OSCs 的性能^[70]. 且大多数扩散过程都与温度有关^[71], 热会加速扩散过程, 致使 OSCs 器件发生更快的衰减.

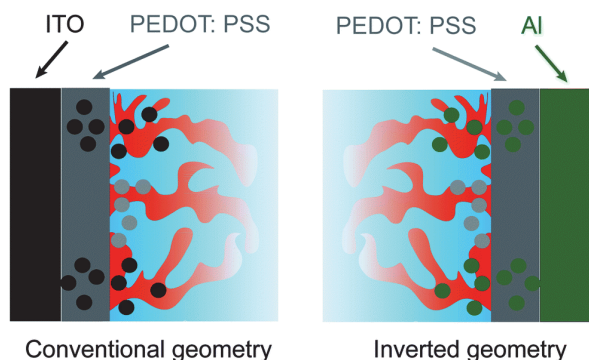


图 5 电极、传输层和活性层互相扩散示意图

Figure 5 Schematic diagram of inter-diffusion of electrode, transport layer and active layer. Reproduced with permission^[69]. Copyright 2016, Royal Society of Chemistry

应磊等^[72]对比了有无电子传输层(Electron transport layer, ETL)对器件热稳定性的影响. 对于无 ETL 的器件, 由于光活性层和阴极直接接触, 器件在 80 °C 热退火后, 阴极的金属原子扩散到光活性层中, 电荷提取效率大幅降低, 进而导致器件 PCE 大幅衰减. 而以 PNDIT-F3N 为 ETL 的器件, 热退火 100 h 后几乎没有衰减, 这是由于金属原子的扩散可以被 PNDIT-F3N 层阻断, 从而提高稳定性. Chambon 等^[73]同样指出 OSCs 发生的热老化不仅是由于活性层形貌的变化, 电极的扩散也起到很大作用, 他们通过研究具有不同空穴传输层(Hole transport layer, HTL)和金属电极的 OSCs 的热稳定性, 发现 MoO_3 作为 HTL 和银作为顶电极的器件存在额外的失效机制, 论文推测与 MoO_3 的费米能级或活性层的准费米能级被银的扩散所改变有关, 而卢瑟福反向散射光谱法的结果显示热老化引起的银基样品粗糙度增加也可能是造成老化的部分原因. 因此, 选择合适的界面层和电极材料将使器件具有更好的热稳定性^[74]. 此外,

Andersson 等^[75]的研究则揭示了传输层稳定性对 OSCs 热稳定性的影响, 在研究 MoO_3 作为 HTL 的器件热退火过程中发现, MoO_3 的表面能大于 BHJ 的表面能, 温度升高时, 聚合物和 MoO_3 的流动性增加, MoO_3 粒子会扩散到 BHJ 深处, 导致界面处形成的偶极子减少, 影响电荷注入、提取, 导致串联电阻的增加, 最终导致 PCE 的下降.

2.3 界面老化/化学反应

界面层的引入能提高器件效率, 凭借其更好的能级排列和载流子的选择通过性有利于电荷的传输和提取, 同时对接触界面以及界面材料的稳定性提出了严峻的考验.

一方面, 界面中常发生化学反应导致器件失效, 例如低功函金属电极(如 Al、Ca)在电极和活性层之间形成绝缘金属氧化物阻碍电荷传输^[76], 或者受体分子被界面层光催化裂解等^[35]. 研究发现, 光氧化过程存在两种, 其一, 活性层材料吸收光子后产生的三重态被氧分子猝灭以产生高活性的单线态氧, 单线态氧也可以攻击光活性材料中的反应位点^[77-78]; 其二, 通过光诱导电子从受体转移到分子氧形成超氧自由基离子(O_2^-), 超氧自由基会破坏给、受体材料, 也会与基态氧反应形成氢过氧化物($\text{HOO}^\cdot$), 导致严重的光化学降解^[79]. 此外, 界面处也会发生光催化反应, 例如 ZnO 电子传输层会与 NFA 分子发生光催化反应分解^[80-81]. 从化学反应碰撞理论而言, 温度升高, 分子热运动加剧, 碰撞频率升高, 可加速界面化学反应, 进而造成器件热老化. 事实上, Brabec 等^[82]在报道中已经表明了光热同效, OSCs 在 85 °C 加热 2 h 后的衰减与 400 h 的光照衰减几乎一致(图 6a), 说明热能起到光老化同样的效果, 且老化速率更快. 周印华等^[40]也指出热退火可加速界面失稳, 常见的界面层材料 PEI 或 PEIE 可与活性层之间发生反应破坏受体材料 ITIC(如图 6b), 以 PEI 或 PEIE 为界面层的器件展现了 7.1% 的初始 PCE, 而热退火后迅速衰减至 2.2%, 这是由于热退火促进了 PEI 或 PEIE 与 ITIC 之间的相互作用, 进一步造成了性能衰减. 此外, 加热也可能导致活性层、传输层和电极层之间的分层, 这是由于热应力作用下各层之间的粘附能力降低^[83-84].

另一方面界面材料的自身热稳定性也尤为重要, 如常用的空穴传输层材料 PEDOT:PSS 受热导电性降低^[85], 由于加热导致了 PEDOT 和 PSS 之间的化学键断裂, 疏水的导电 PEDOT 集中在晶粒内部, 而亲水的绝缘 PSS 集中在晶界处, 增强了晶粒间的势垒, 影响电荷传输, 造成器件老化(图 6c).

由于 OSCs 器件的“三明治型”多层结构, 热老化的机制也较为复杂, 不仅对各层材料的固有热稳定性要求较高, 同时对各界面的稳定性也提出了较大的考验. 目前对热老化的认知主要包括前文所述的热致形貌变化、各层材料之间的互扩散以及热加速界面处的化学反

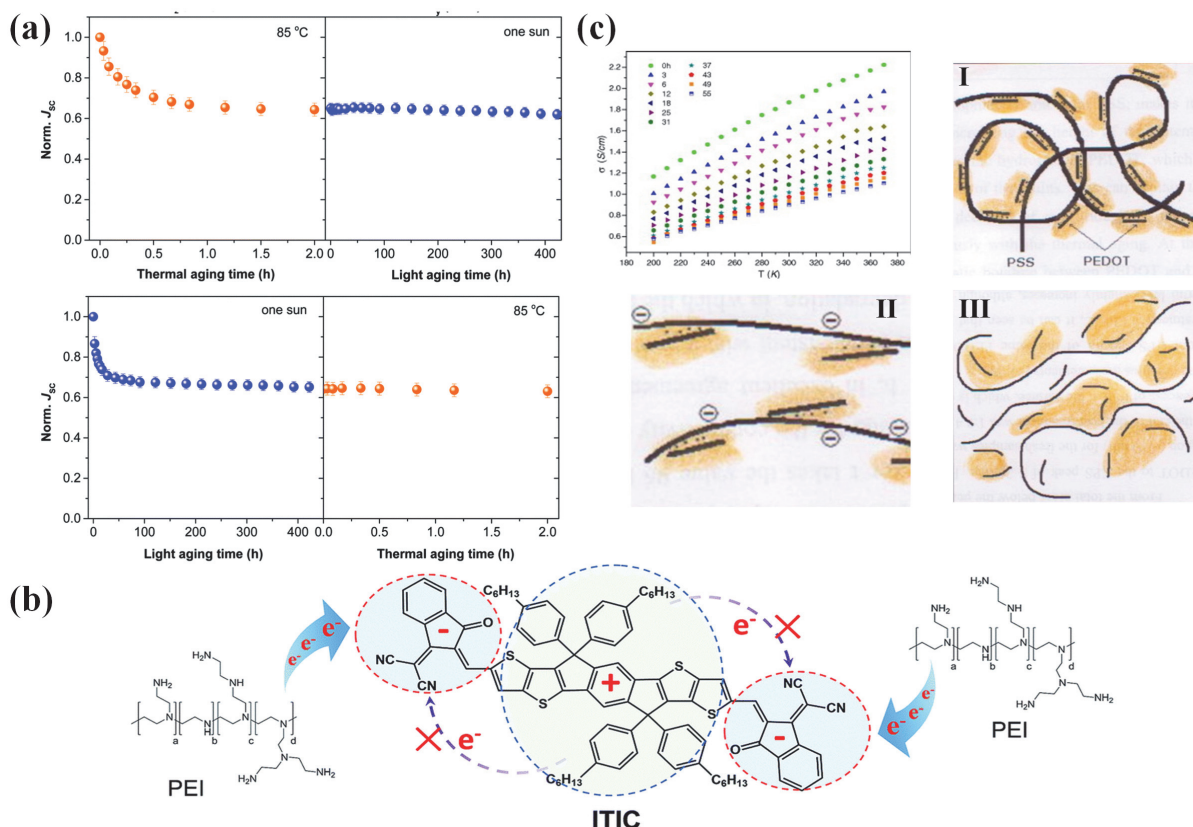


图6 (a)光老化后热老化和热老化后光老化的 J_{sc} 衰减。(b) PEI或PEIE与ITIC受体反应示意图。(c)在120 °C下加热的PEDOT:PSS薄膜的电导率下降, PEDOT:PSS加热变化的三个阶段: (I) PSS链相互纠缠; (II) PEDOT和PSS链之间的离子键开始断裂; (III) PEDOT低聚物开始形成导电颗粒

Figure 6 (a) J_{sc} decay diagram of photo-aging followed by thermal aging and thermal aging followed by photo-aging. Reproduced with permission^[82]. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry. (b) The schematic diagram of the reaction between PEI or PEIE and the ITIC acceptor. Reproduced with permission^[40]. Copyright 2018, Royal Society of Chemistry. (c) Conductivity degradation of PEDOT:PSS films heated at 120 °C. PEDOT:PSS heating changes in three stages: (I) PSS chains are entangled with each other; (II) ionic bonds between PEDOT and PSS chains start to break; (III) PEDOT oligomers start to form conductive particles. Reproduced with permission^[83]. Copyright 2009, Elsevier

应。随着对 OSCs 老化机制的进一步研究, 将建立有效的方法来改善器件性能, OSCs 的寿命也将逐渐增加。

3 三元策略提高热稳定性

近年来, 三元共混策略在提高 OSCs 效率方面做出了巨大贡献, 通过引入额外的给/受体材料到活性层中, 在保证低成本、工艺简单的条件下, 能够拓宽光吸收范围、优化共混膜形貌、平衡空穴/电子迁移和减少能量损失以提高器件 PCE^[86-87]。同时已经有研究证明, 三元策略在 OSCs 热稳定性提升方面也展现出很大的潜力^[19,88-90], 主要是通过选择性调控第三组分与主体材料之间的相互作用来实现提高 OSCs 稳定性的目的, 如以自身为网络框架或在主体材料间形成“分子锁”等起到固定 BHJ 形貌的作用^[91]; 通过第三组分与主体材料之间的相容性差异, 平衡活性层材料的结晶度和混溶性^[92]; 作为“稳定剂”保护主体材料免于被化学反应破坏^[35]; 以及凭借自身优异的导热性能避免器件热量积累^[93]等。

3.1 固定活性层形貌

如前文所述, 器件制备时通过添加剂、后处理等成

膜工艺调控获得的高效率 OSCs 活性层内有机材料处于热力学非平衡态, 对温度较敏感^[94-95], 很容易向热力学平衡态移动, 理想的纳米形貌被破坏造成性能的热衰减^[96]。因此, 减缓微观纳米形貌的演变甚至是固定理想的纳米形貌, 是提高 OSCs 热稳定性的重要方向之一。目前通过三元策略固定活性层形貌的主要措施包括: 以聚合物给体/受体作为第三组分; 通过非共价相互作用或交联, 连接活性层给体、受体材料形成自组装骨架; 给体、受体材料自身交联形成网络框架。

聚合物由于其较大的分子量和较长的分子链, 分子热运动能力较弱, 因此在热应力作用下依旧能够保持构象稳定, 这也是全聚合物 OSCs 展现出较好形貌稳定性的主要原因^[97-99]。对于高效的小分子受体基 OSCs 而言, 可以通过聚合物掺杂阻碍或者抑制小分子的运动, 从而固定形貌、抑制热老化, 目前将聚合物给体/受体作为第三组分应用于 OSCs 已经得到了很多应用^[100-104]。文树光等^[89]将聚合物给体 PBB1-Cl 作为第三组分掺杂到 PM6:Y6-BO-4Cl 体系中(图7), 100 °C热老化 24 h 后, 二元器件的效率衰减到初始值的 54%, 而 PBB1-Cl 三元掺杂器件仍能保持在 77%, 热稳定性的增强归因于聚合物

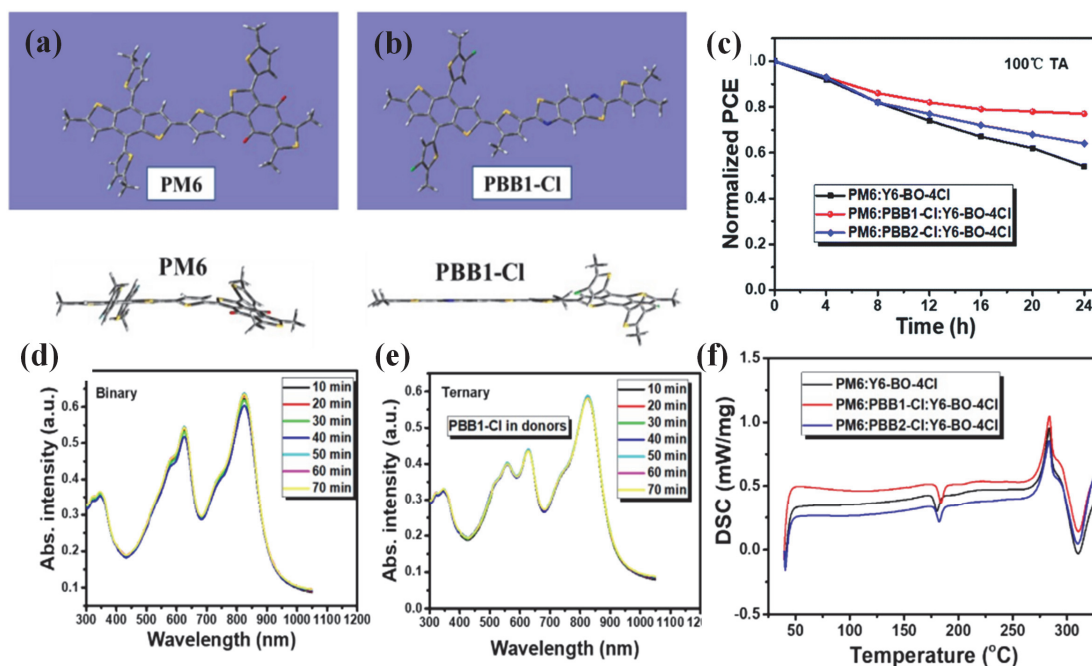


图7 (a, b) DFT 计算优化的 PM6 和 PBB1-Cl 的堆积结构图. (c) 基于 PM6:Y6-BO-4Cl 的二元和优化三元 OSCs 在 100 °C 下的热稳定性. (d, e) 二元 OSCs 和基于 PBB1-Cl 的三元共混膜的吸收光谱在 100 °C 随加热时间的变化. (f) PM6:Y6-BO-4Cl、PM6:PBB1-Cl:Y6-BO-4Cl 和 PM6:PBB2-Cl:Y6-BO-4Cl 共混材料加热过程中的 DSC 曲线

Figure 7 (a, b) The DFT calculation diagrams of the optimized stacking structures of PM6 and PBB1-Cl. (c) Thermal stability (100 °C) of PM6:Y6-BO-4Cl based binary and optimized ternary OSCs. (d, e) The changes of binary OSCs and PBB1-Cl based ternary blend films absorption spectra with heating time at 100 °C. (f) The DSC curves during the heating process of PM6:Y6-BO-4Cl, PM6:PBB1-Cl:Y6-BO-4Cl and PM6:PBB2-Cl:Y6-BO-4Cl blend materials. Reproduced with permission^[89]. Copyright 2021, Royal Society of Chemistry

PBB1-Cl 的一维侧链可以调节活性材料的堆积方式, 增加材料的链间缠结, 抑制形貌变化的同时提高了活性层材料的 T_g , 降低了共混膜的温度敏感性.

类似地, 当第三组分为聚合物受体时也能起到抑制形貌变化的作用, 闵杰等^[33]将半晶共轭聚合物受体 PZ1 添加到 PM6:BTBT-2Cl 中, 不仅增强了 BTBT-2Cl 受体 π - π 堆积和聚集, 改善了活性层的晶体形貌, 增强了其电荷传输性能, PCE 从 13.8% 提高到 15.1%, 且在 150 °C 下氮气手套箱中稳定了 800 h 以上(如图 8a), 这是由于将具有长烷基侧链的聚合物受体 PZ1 引入 PM6:BTBT-2Cl 共混体系中, 可以形成较强的骨架结构, 抑制了高温下主体给受体材料之间互穿网络结构的构象改变(如图 8b, 8c). 同时研究人员还评估了在月球、低地球轨道卫星和火星等模拟空间环境中进行的长期热循环稳定性, PZ1 掺杂器件在热循环应力下也表现出极高的耐久性, 这进一步说明了聚合物成分掺杂在固定形貌方面的显著效果. Chen 等^[105]制备了基于 PITIC 的聚合物受体分子 PITIC-Ph 掺杂到 PM6:Y6 体系中, 三元共混物在 150 °C 下热稳定超过 560 h(图 8d). 与原始共混薄膜相比, 退火 PM6:Y6 共混薄膜形成大规模聚集(高达微米级, 均方根粗糙度提高至 24.6 nm), 而 PM6:Y6:PITIC-Ph 三元共混薄膜的形貌没有显著变化, 其均方根粗糙度仅略有增加至 1.31 nm(图 8e). 这是由于 Y6 与 PITIC-Ph 之间的分子相互作用较强, PITIC-Ph(在 Y6 域内)的存在提供了一定的缓冲作用, 延缓了低分子量的

Y6 在高温下扩散成大的聚集体, 防止了大面积的偏析(图 8f), 从而在 150 °C 热退火 560 h 后仍然能保持较高的效率. 显然, 当第三组分为聚合物时(无论作为给体还是受体), 其效果都是类似的, 利用聚合物较弱的热运动能力, 在共混膜中产生空间位阻作用, 进而稳定共混膜形貌以减缓器件老化.

通过非共价相互作用或交联, 将活性层给受体材料连接起来, 形成自组装骨架也能起到固定形貌的效果. 路新慧等^[91]利用 BPO 分子上的双羟基与含氟给体之间的氢键作用将聚合物给体分子之间相互连接(图 9), 形成致密的网络结构. 这种“分子锁”可以通过冻结混合薄膜的形貌来提高器件的稳定性. 类似的利用分子间相互作用起到固定形貌的相关应用已经有了很多报道^[82,106-108].

显然利用给受体材料之自身的交联作用形成网络框架是更为简便的方法. Kim 等^[109]设计合成了紫外光交联聚合物给体 P2FBTT-Br, P2FBTT-Br 是使用不对称单体通过随机共聚合成的, 其中一侧是溴官能化的烷基链, 另一侧是延伸的支链烷基链, 在紫外光照射下, 溴和碳之间会发生自由基裂解, 从而产生高效快速的交联. 将 P2FBTT-Br 用于三元共混系统可以通过紫外交联、冻结光活性层的形貌, 从而防止 NFA 在热应力下的结晶和扩散, 以获得优异的热稳定性. 为了避免紫外光诱导交联过程中对器件的影响, 姚惠峰等^[110]则利用一种热交联的富勒烯衍生物 PCBSD 掺杂到 PBDB-TF:Y6

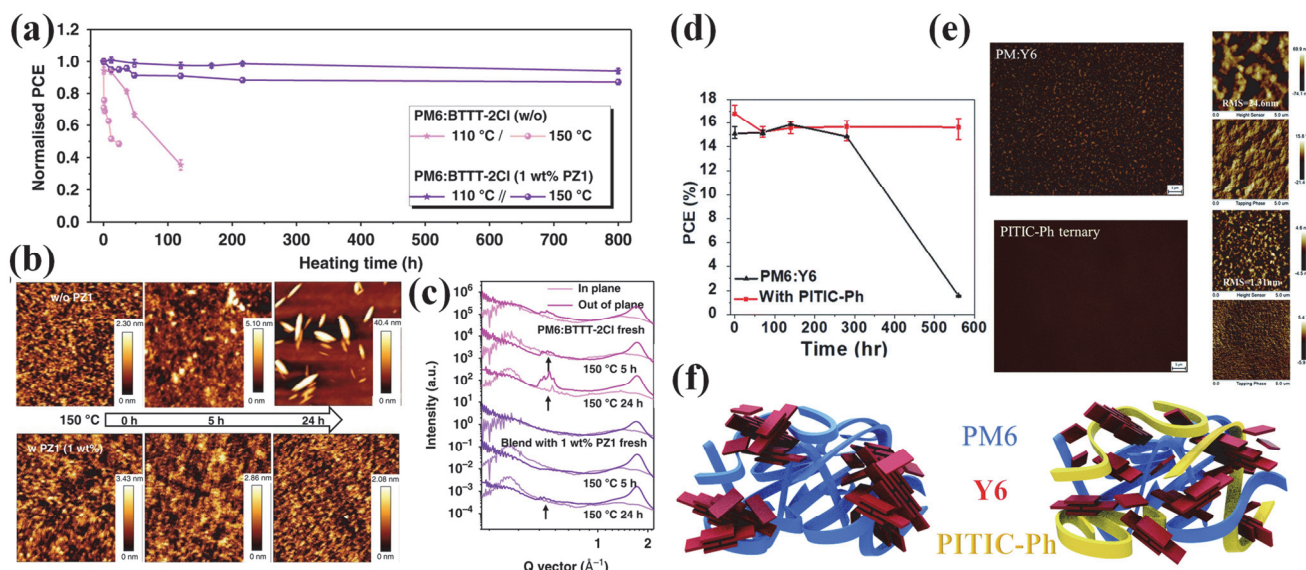


图 8 (a) 未掺杂和掺杂 1% (w) PZ1 的 PM6:BDTTT-2Cl 共混物在 150 和 110 °C 下的归一化光伏性能随退火时间的变化。(b) 未掺杂和掺杂 PZ1 薄膜在热应力作用下的 AFM 图像。(c) 在 OOP 方向和 IP 方向上相应共混物的一维 GIWAXS 曲线图。(d) PM6:Y6、PM6:Y6:PITIC-Ph 共混膜在 150 °C 下加热不同时间的器件性能变化。(e) 在 150 °C 加热 560 h 后共混膜的 OM 和 AFM 图像。(f) 长期热退火后共混膜形貌示意图

Figure 8 (a) Normalized photovoltaic performance of the investigated PM6:BDTTT-2Cl blends without and with 1% (w) PZ1 as a function of annealing time at 150 °C and 110 °C, respectively. (b) Surface topographic AFM images of the undoped and PZ1-doped films under thermal stress. (c) The one-dimensional GIWAXS line curves of the corresponding blends with respect to the OOP and IP directions. Reproduced with permission^[33]. Copyright 2020, Springer Nature. (d) Thermal stressing (150 °C) of PM6:Y6, PM6:Y6:PITIC-Ph blend films for various testing periods and performance of corresponding devices. (e) OM and AFM images of blend films after applying thermal stress at 150 °C for 560 h. (f) Cartoon representation of the blend morphology after long-term thermal annealing. Reproduced with permission^[105]. Copyright 2021, Royal Society of Chemistry

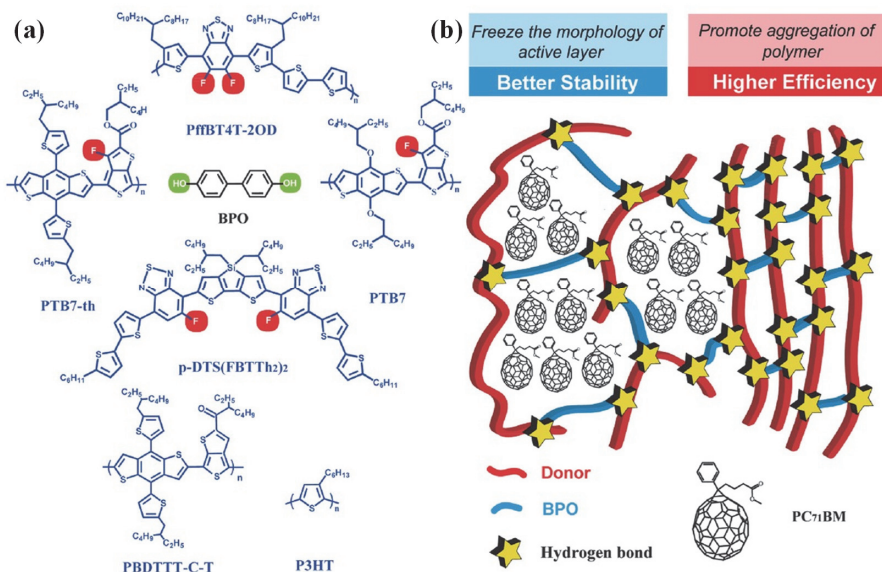


图 9 (a) PTB7、PTB7-th、PffBT4T-2OD、*p*-DTS(FBTTh₂)₂、PBDDTT-C-T、P3HT 和 BPO 的分子结构。(b) 活性层中的给体、PC₇₁BM、BPO 和氢键示意图

Figure 9 (a) Molecular structures of PTB7, PTB7-th, PffBT4T-2OD, *p*-DTS(FBTTh₂)₂, PBDDTT-C-T, P3HT and BPO. (b) Schematic illustration of donor, PC₇₁BM, BPO and hydrogen bond in active layer. Reproduced with permission^[91]. Copyright 2016, Wiley-VCH

中, PCBSD 受热后, 通过侧链上的碳碳双键进行结合, 形成交联网络, 稳定活性层形貌, 表现出了较好的热稳定性。

热致活性层形貌变化是导致 OSCs 器件热老化的关键因素之一, 通过引入第三组分提高形貌稳定性是一种行之有效的策略。无论是通过聚合物第三组分掺杂, 利

用其在共混膜中较低的热运动能力来阻碍主体材料的扩散迁移, 还是利用一些小分子材料的非共价相互作用或交联等在共混膜中形成互穿网络框架, 冻结活性层形貌并形成额外的载流子传输通道, 都是在利用第三组分的掺杂赋予体系一定的热力学和动力学优势, 抑制相关的构象变化以保证更好的稳定性。

3.2 平衡活性层结晶度/混溶性

研究报道活性层最佳形貌在其逾渗阈值附近,但受到材料高扩散系数 D 和 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 的影响,共混相会发生分离造成形貌失稳^[55]. 相分离的主要驱动力是结晶和亚稳态相分离(Spinodal decomposition, SD),结晶形成的相尺寸较小,而 SD 会形成微米尺度的相,导致二元 BHJ 电荷传输较差^[111]. 理想情况下,第三组分促进结晶,抑制相的过度聚集,减少非晶共混的尺寸,并提高相纯度,结晶度、相分离度和相纯度可以由第三组分调节到最佳水平^[112]. 目前三元掺杂主要是通过调控第三组分与主体材料的热力学、动力学相互作用以平衡活性层结晶度.

本课题组^[113]前期的工作证明了 PBDB-T:ITIC 二元 OSCs 中 ITIC 易结晶,给受体材料间混溶性较差导致共混相过度纯化,而使器件效率显著下降,通过引入与 ITIC 高度混溶的 FBR,形成受体合金相可以有效抑制 ITIC 的结晶,提高器件稳定性. Gadisa 等^[92]同样发现在 PTB7-Th:IEICO-4F 体系中,IEICO-4F 易结晶,于是他们通过掺入与 PTB7-Th 高度混溶的第二受体材料如 PC₇₁BM 使共混相中受体含量保持在逾渗阈值的范围内,同时 PC₇₁BM 与 IEICO-4F 的部分混溶可以抑制受体结晶,从混溶性调控角度抑制了热力学驱动的器件老化. 这为解决类似的热老化问题提供了一个思路:理想的第三组分需要在给体聚合物中具有达到或超过渗透阈值的混溶度,同时也需要与可结晶的受体部分混溶.

马伟等^[114]根据 P3HT:IDTBR:IDFBF, PTB7-Th:PC₇₁BM:N2200, PDBT-T:PC₇₁BM:ITIC-Th 和 PTB7-Th:ITIC-Th:TPE-4PDI 四种体系展现出的不同三元共混形貌,提出了材料混溶性驱动形貌变化的四种模型. 彭强等^[115]对这四种模型进行了总结,当第三组分为给体,与主体受体的混溶性高于主体给体,则会在主体 D/A 界面处形成第三组分给体相,形成电荷转移模型(图 10a);当第三组分与主体受体的混溶性低于与主体给体的混溶性,则第三组分给体将倾向于在主体给受体共混相之外的区域聚集,形成高效电荷传输模型(图 10b);当两个不混溶给体与受体的混溶性相似,则形成一个子器件的平行连接,获得高效量子产率模型(图 10c);当两个可混溶的给体与受体的混溶性相似,预期将形成具有纳米结构的良好共混合金给体相,其具有平衡激子解离和电荷传输的潜力,从而显著抑制双分子复合并改善器件性能(平衡电荷转移和传输模型)(图 10d). 同样的,当第三组分为受体时,也会形成类似的四种模型(图 10e~10h). 这些模型的提出对基于材料混溶性选择第三组分的应用具有重要的理论指导意义.

通过热力学参数,如 χ 来预测 BHJ 形貌是一个简单的方法,若结果偏离了预期,则可能是动力学因素如迁移率和构象熵起了作用^[112]. Ade 等^[116]研究揭示了 FTAZ:ITIC-2Cl 比 FTAZ:ITIC-2F 体系具有更好热稳定性的原因,较低的 χ 值表明两个系统都是不稳定的低混溶共混物,但 ITIC-2F 相较于 ITIC-2Cl 更高的扩散系数

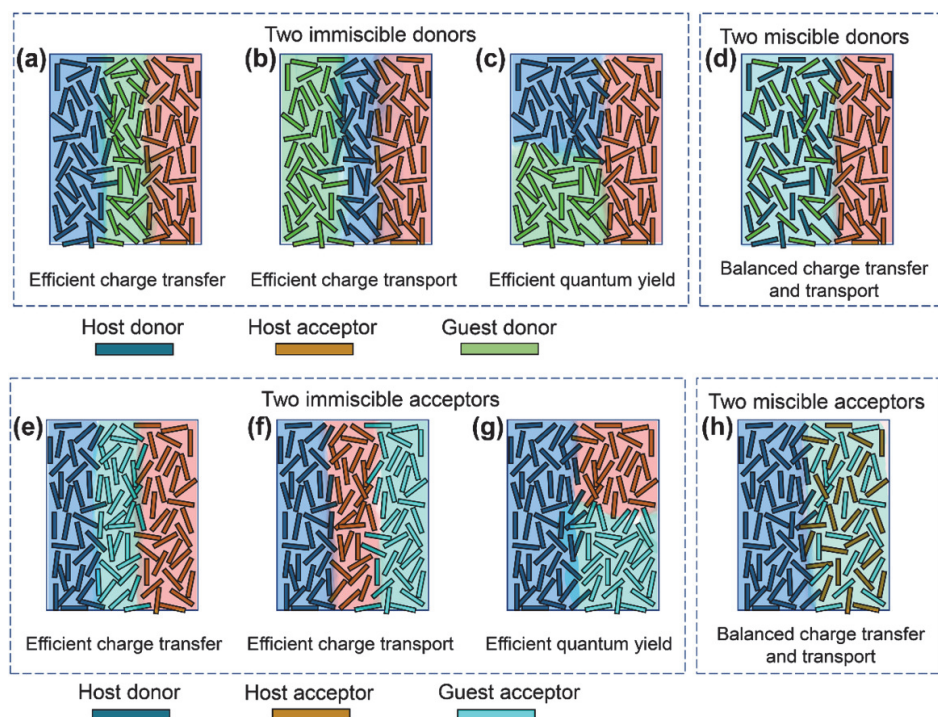


图 10 (a~d) D1:D2:A 型和(e~h) D:A1:A2 型 TOSCs 中的(a, e)高效电荷转移, (b, f)高效电荷传输, (c, g)高效量子产率和(d, h)平衡电荷转移和传输的形貌模型示意图

Figure 10 Schematic diagrams of (a~d) D1:D2:A and (e~h) D:A1:A2 TOSCs in (a, e) efficient charge transfer, (b, f) effective charge transport, (c, g) efficient quantum yield and (d, h) balanced charge transfer and transport morphology models. Reproduced with permission^[115]. Copyright 2020 Wiley-VCH

将更快地产生破坏器件的大晶体, 从而影响稳定性. 值得注意的是, 这里他们提出了一种判断相对结晶行为和成核密度的方法, 首先通过高温薄膜退火以产生晶核, 而后用溶剂蒸汽退火通过增加扩散系数来促进晶体长大, 这种处理不会引入新的晶体, 目的是为了放大晶体以便于观察薄膜中的晶体大小以及数量.

三元掺杂主要是通过调控第三组分与主体材料的热力学、动力学相互作用以平衡活性层结晶度. 合适的活性层结晶度一般可以通过第三组分与主体材料之间的热力学、动力学相互作用调控到最佳值. 热力学因素的作用在前文的四种模型中已经有了详细说明, 而动力学因素如扩散系数(D)一般会随着第三组分的加入而减小, 使成核和生长速度减慢, 有利于形成更精细的共混相^[117]. 当然, 除了第三组分的热力学和动力学因素的影响, 同样需要综合考虑共结晶、溶剂相互作用和工艺条件等^[112].

3.3 抑制热致老化反应

前文指出高温加速界面处化学反应, 破坏活性层材料是导致 OSCs 器件不稳定的原因之一, 因此通过加入抑制化学反应的第三组分是实现更稳定 OSCs 器件的一种有希望的方法, 主要包括抑制反应的进行或者消除反应产物的影响.

研究人员指出从 NFA 到分子氧的电子转移会产生高活性的超氧自由基阴离子, 超氧化物可以与聚合物受体和 NFA 中的常见单元(如噻吩)发生一系列的破碎、加成和氧化反应, 当 NFA 的电子亲和势(Electronic affinity, EA)比分子氧的 EA (3.75 eV)低时, 这种电化学反应在热力学上是有利的, 加热会显著促进该反应的进行, 导致 OSCs 热老化严重^[118]. 当在三元体系中, 电子可以从

低的 LUMO 能级级联到高的 LUMO 能级中, 在热力学上这有利于阻止从 NFA 到分子氧的电子转移过程, 从而显著抑制电化学反应的进行. 这给第三组分的选取提供了一个新视角, 具有合适能级的第三组分材料可以抑制化学反应的进行来提高器件稳定性.

此外, OSCs 界面处化学反应的产物自由基是导致衰减的关键因素. Ameri 等^[35]发现富勒烯衍生物作为第三组分引入到聚合物:NFA 基倒置器件中, 可以显著提高器件稳定性, 主要是富勒烯衍生物通过自身的自由基清除能力捕获活性氧, 以“牺牲”自身保护主体受体分子免受化学降解(图 11a), 同时富勒烯材料有较大的离域系统和良好的电子接受能力可以稳定自由基, 自身并不会成为复合中心, 从而达到提高 OSCs 稳定性的作用. 有机半导体材料的化学反应位点往往较多, 如给电子和吸电子单元之间的双键、噻吩上的双键、给体单元的侧链等^[119], 在如此复杂的情况下, 通过分子设计避免整个反应是不现实的, 而第三组分掺杂可以有效地稳定器件, 通过消除不利的电化学反应产物从而提高器件化学稳定性与热稳定性(如图 11b).

3.4 提高活性层热传导

热传导通常用于调控商业化的光电或电子器件中的热流, 以提高可靠性并防止过早失效^[121-122], 通过改善热传导, 在硅太阳能电池^[123]、钙钛矿太阳能电池^[124]中已经实现了器件运行温度的有效降低, 但在 OSCs 中研究较少. 对于 OSCs 而言, 入射光子主要在活性层内被吸收^[125], 受限有机化合物固有的低导热性, 有机活性层中捕获的热能会在很大程度上影响其形貌和电学性能, 从而导致热致器件故障^[94,126]. 因此, 高效的热传导对于 OSCs 器件的抗热衰减似乎必不可少. 一些研

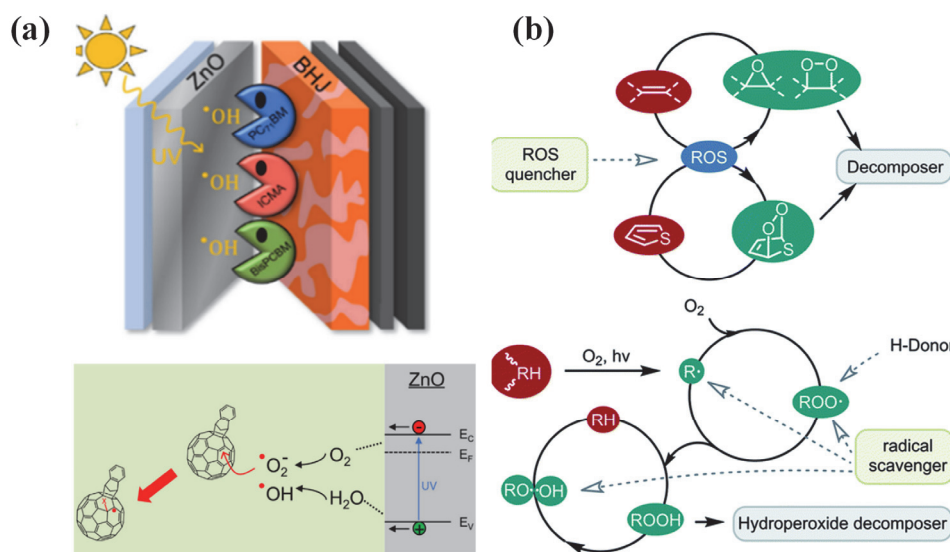


图 11 (a) 富勒烯清除自由基机理示意图. (b) NFA 及其主要反应位点的自氧化循环以及自由基猝灭位点

Figure 11 (a) Schematic diagram of the radical scavenging mechanism of fullerenes. Reproduced with permission^[35]. Copyright 2021, ACS Publications. (b) Autoxidation cycle of NFA and its main reaction sites as well as the radical burst sites. Reproduced with permission^[120]. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry

究人员通过传热搜索算法(Heat transfer search algorithm, HTSA)对 OSCs 系统中的热传导过程进行模拟分析,以解决工程优化问题^[127]. So 课题组^[36]则对有机半导体的传热特性进行了针对性研究,发现无论是在有机薄膜晶体管中还是 OSCs 中,有机半导体器件的热耐久性都与其活性层的热学性能相关.他们对比了由 BZ4F-5、BZ4F-6 和 BZ4F-7 表示的三种 Y 系列受体,在其 DA'D 框架中分别包含 5、6 和 7 元熔融环,利用扫描光热偏转光谱揭示了固体薄膜中的热传递过程,结果表明热扩散率 D 随着受体中心环的增加而变大,主要是由于相邻分子之间更强的端基堆叠和骨架排序导致三种薄膜中不同的热传递特性.在 80 °C 下加热 30 h 后,PM6:BZ4F-7 器件仍保持其初始 PCE 的 60%,而基于 PM6:BZ4F-6 和 PM6:BZ4F-5 的器件仅保持其初始值的 50%和 35%.归因于 PM6:BZ4F-7 BHJ 展现出更强的端基堆叠和更高的结晶度,良好的形貌和分子几何构型使 D 更大,声子能更好地扩散,以降低 OSCs 的热应力,从而 BZ4F-7 基器件能展现出更好的热稳定性.

显然,通过设计高热扩散率的分子提高器件热稳定性较为复杂.于是,So 等^[93]将目光转移到了三元策略上,他们研究了富勒烯类衍生物(PCBM、ICBA)和聚合物 N2200 引入到 PM6:Y7 体系中对共混薄膜导热性的影响,并随后探究了器件的热稳定性.富勒烯衍生物的热扩散率较低,掺杂到二元 BHJ 后降低了体系的 D 值,器件的热稳定性也呈现下降趋势(图 12),而 N2200 的热扩散率较高,作为第三组分掺杂后显著提高了器件导热能力和热稳定性,器件在 80 °C 的半衰期从 5 h 提升到 8 h.这些结果为如何选择第三组分提供了一个新的视角,除了电学性能和器件性能外,还应考虑第三组分的传热性能,这对于改善器件热稳定性具有重要作用.

此外,由于目前高效率的有机半导体材料本身具有

优异的热稳定性,研究人员试图通过第三组分结构调控来降低给受体材料在共混膜中的聚集,增强分子间堆积以改善 OSCs 热稳定性.如 Ade 等^[61]研究了 BTP 系列分子的结构与基于其为第三组分的 OSCs 热稳定性之间的关系,PM6:BTP-C3-4F:PC₇₁BM 体系器件相较于 PM6:BTP-4F:PC₇₁BM 器件表现出更差的热稳定性,这是由于 BTP-C3-4F 较长的侧链导致其具有更大的自由体积,降低活性层堆积密度,从而减少链段移动的空间位阻,导致在共混膜中运动的活化能较低.由上可见,第三组分的结构对器件热稳定性具有重要影响,通过调控第三组分的端基、侧链等结构可以调控其稳定效果,但端基、侧链等结构的调控又会对其溶解性、可加工性和能级等产生影响,这给第三组分的研究带来了更大的难度,因此结合理论计算进行分析将会是更好的选择^[112].

综上,第三组分的结构和材料特性对三元体系的热稳定性影响至关重要.第三组分与主体材料的相容性决定了其在活性层中的作用位置,具有较低扩散系数的第三组分可以减缓热致共混膜形貌演变,具有合适能级的第三组分可以抑制活性层材料的热老化反应,而具有较高热传导系数的第三组分可以降低器件热量积累.

三元策略凭借其工艺简单、成本低和多功能性的特点在提高 OSCs 热稳定性方面得到较多关注.目前的研究主要集中在:利用第三组分自身较弱的运动能力或与主体材料之间不利的相互作用抑制活性层形貌变化;与给受体材料的混溶性差异以平衡共混相;作为“稳定剂”保护主体材料;改善热传导,避免器件热量积累等(图 13).随着对第三组分材料结构与性质的进一步研究以及对三元策略的作用机制进一步深入了解,三元策略用以解决 OSCs 热稳定性问题有望得到进一步发展.

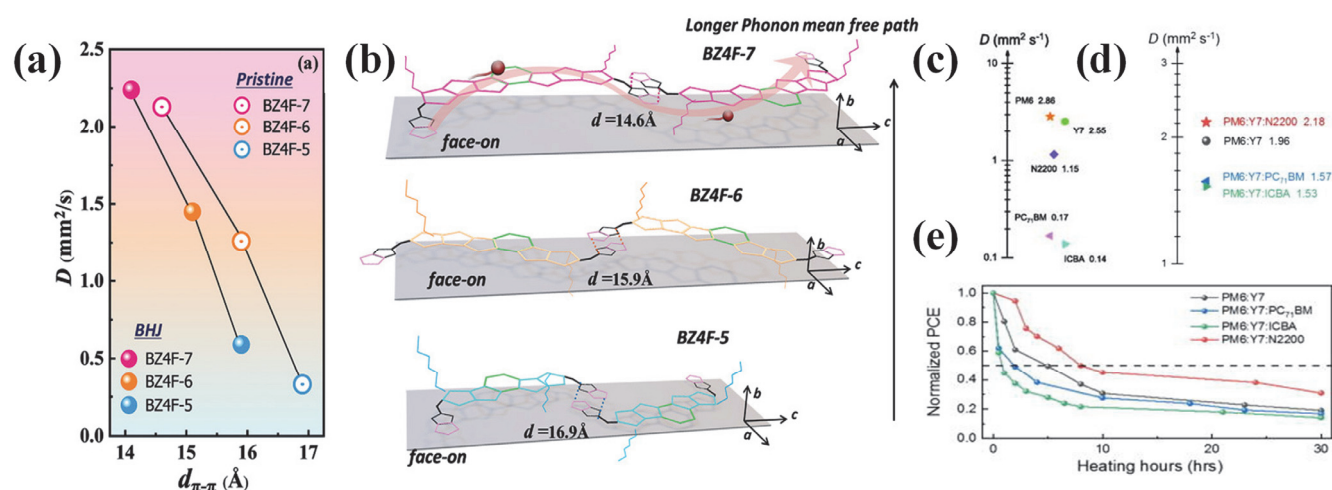


图 12 BZ4F-5, BZ4F-6 和 BZ4F-7 分子的(a)端基 π - π 堆积距离与热扩散系数 D 的关系. (b)在薄膜中的声子转移和分子堆积示意图. PM6, Y7, N2200, PC₇₁BM 和 ICBA 的(c)原始薄膜的 D 值. (d)共混膜的 D 值. (e)器件的热衰减曲线

Figure 12 (a) Relationship between end-group π - π stacking distance and D for BZ4F-5, BZ4F-6 and BZ4F-7 molecules. (b) Schematic diagram of phonon transfer and molecular stacking in the films. Reproduced with permission^[36]. Copyright 2021, Wiley-VCH. (c) D values of PM6, Y7, N2200, PC₇₁BM and ICBA. (d) D values of the blend films. (e) Thermal decay curves of the four devices. Reproduced with permission^[93]. Copyright 2022, AIP Publishing

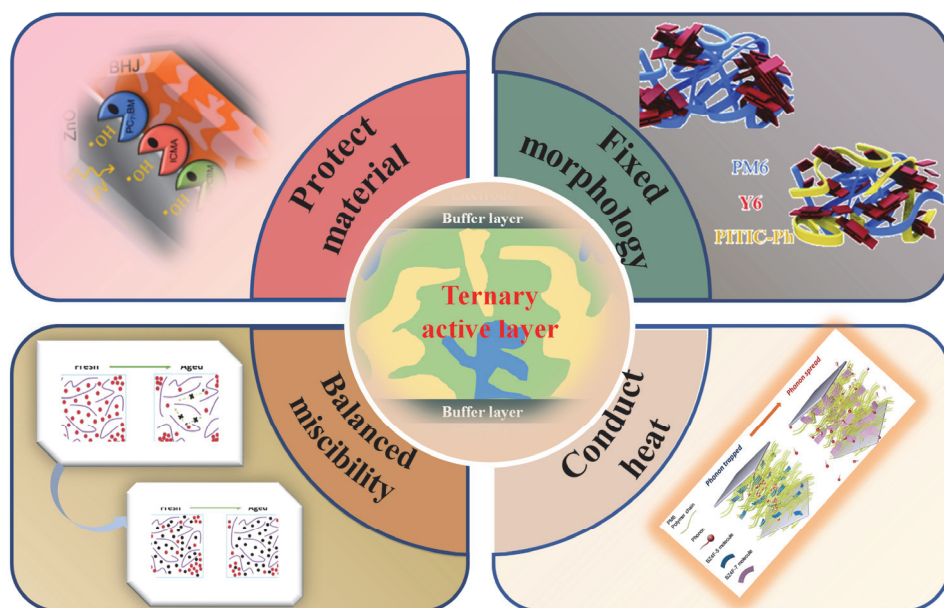


图 13 三元策略提高器件热稳定性作用机制示意图

Figure 13 Diagram of the mechanism of ternary strategy to improve thermal stability of devices

4 总结与展望

本综述系统总结了目前研究报道中关于 OSCs 热衰减的相关机制, 包括热应力导致活性层形貌老化、加速界面处化学反应和金属电极、界面层和活性层材料之间的互扩散行为等. 这些热致材料、界面的微观变化导致 OSCs 内部光生电荷的产生、传输与提取过程的变化, 进而导致器件性能的衰减. 虽然目前关于 OSCs 的热衰减机制已经有了一些了解, 但是热衰减研究还存在以下不足: (1) 由于器件结构的复杂性以及老化因素的多样性决定了 OSCs 器件热衰减过程的多样性, OSCs 器件的热衰减通常是多个过程协同作用的结果, 热致分子运动与器件物理性能下降的多因素协调作用机制理解不深入; (2) 目前大部分的研究集中于聚合物给体: 小分子受体的体系, 对于单组分、全小分子、全聚合物等体系的研究较少, 这些新型 OSCs 器件的热衰减机制有待分析; (3) 虽然对 OSCs 的热衰减机制有了一定的了解, 但受限于材料以及工艺, 提升 OSCs 器件热稳定性的方法比较有限, OSCs 器件的长时间热稳定性还远不能满足实际应用需求; (4) 器件的实际应用环境比实验室更为复杂, 实验室模拟的热老化器件衰减可能无法全面反映实际环境中的老化过程, 因此器件热老化测试应更多地实际工作环境下进行. 这要求 ISOS 协议进一步的细化各项指标, 建立健全统一的稳定性评测标准, 以推动 OSCs 技术从实验室到商业应用; (5) 对于未来商业化应用以及在太空的应用, 更需要考虑 OSCs 热循环以及低温下的稳定性^[128].

进一步的, 本综述总结了三元策略在提高 OSCs 热稳定性方面的应用. 三元共混可以在一定程度上改善给

受体分子之间的相互作用关系, 是提高热稳定性的一个解决方案. 目前的研究结果表明三元掺杂策略主要通过阻碍分子扩散以固定活性层形貌、平衡共混相结晶度/混溶性以获得更稳定的活性层、避免自由基氧化以保护活性层材料、提高热传导率以降低器件热积累等机制来提高 OSCs 的抗热老化能力, 综合考虑第三组分的作用以及工艺条件有望解决 OSCs 热稳定性问题. 然而, 尽管研究者们已经提出 TOSCs 的四种基本工作机制, 但由于活性层中三元混合物的成分分布无法控制, 导致其物理机制也不同, 更全面地了解 TOSCs 的形貌和工作机制, 从而针对性选择第三组分, 对于 TOSCs 的未来发展至关重要.

总而言之, 三元策略在 OSCs 领域具有极大的应用潜力和发展空间, 值得我们进一步深入探究. 相信在不久的将来, 三元策略将会在 OSCs 领域发挥更大的作用, 为 OSCs 的商业应用提供光明的前景.

作者简介



查钊, 太原理工大学材料科学与工程学院 2020 级硕士研究生, 现于中科院苏州纳米技术与仿生研究所联合培养, 研究方向为有机太阳能电池的衰减机理和稳定性提升.



闫翎鹏, 太原理工大学副研究员, 工学博士, 硕士研究生导师, 研究方向包括: 有机太阳能电池的衰减机理及其稳定性提升研究, 碳纳米材料制备、功能化及其光电应用。



杨永珍, 太原理工大学教授, 工学博士, 博士研究生导师, 主要从事纳米碳功能材料、碳基光电材料和生物医药材料的研究。



马昌期, 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研究员, 中国科学院百人计划研究员, 博士生导师, 主要研究方向包括: 有机光电功能半导体材料与器件, 特别是可印刷光电半导体材料以及印刷制备纳米薄膜光电器件工艺与性能研究。

References

- [1] Li, S. X.; Li, C. Z.; Shi, M. M.; Chen, H. Z. *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 1554.
- [2] Xu, Y.; Cui, Y.; Yao, H. F.; Zhang, T.; Zhang, J. Q.; Ma, L. J.; Wang, J. W.; Wei, Z. X.; Hou, J. H. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2101090.
- [3] Wang, J. Y.; Zhan, X. W. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 1592.
- [4] Zhu, L.; Zhang, M.; Xu, J.; Li, C.; Yan, J.; Zhou, G.; Zhong, W.; Hao, T.; Song, J.; Xue, X.; Zhou, Z.; Zeng, R.; Zhu, H.; Chen, C. C.; MacKenzie, R. C. I.; Zou, Y.; Nelson, J.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Liu, F. *Nat. Mater.* **2022**, 21, 656.
- [5] Wang, W. X.; Wang, J. Q.; Zheng, Z.; Hou, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 382 (in Chinese). (王文璇, 王建邱, 郑众, 侯剑辉, 化学学报, **2020**, 78, 382.)
- [6] Burlingame, Q.; Ball, M.; Loo, Y. L. *Nat. Energy* **2020**, 5, 947.
- [7] Liu, Y. F.; Li, S. L.; Jing, Y. N.; Xiao, L. G.; Zhou, H. Q. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 993 (in Chinese). (刘彦甫, 李世麟, 荆亚楠, 肖林格, 周惠琼, 化学学报, **2022**, 80, 993.)
- [8] Soon, Y. W.; Cho, H.; Low, J.; Bronstein, H.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1291.
- [9] Wang, C.; Ni, S. F.; Braun, S.; Fahlman, M.; Liu, X. J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 879.
- [10] Balar, N.; Xiong, Y.; Ye, L.; Li, S.; Nevala, D.; Dougherty, D. B.; Hou, J.; Ade, H.; O'Connor, B. T. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, 9,

- 43886.
- [11] Mateker, W. R.; McGehee, M. D. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1603940.
- [12] Lim, F. J.; Krishnamoorthy, A.; Ho, G. W. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, 7, 12119.
- [13] Cho, H. W.; An, N. G.; Park, S. Y.; Shin, Y. S.; Lee, W.; Kim, J. Y.; Song, S. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 1903585.
- [14] Reddy, P. G.; Pal, S. P.; Kumar, P.; Pradeep, C. P.; Ghosh, S.; Sharma, S. K.; Gonsalves, K. E. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, 9, 17.
- [15] Planes, E.; Juillard, S.; Matheron, M.; Charvin, N.; Cros, S.; Qian, D. P.; Zhang, F. L.; Berson, S.; Flandin, L. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, 7, 2000293.
- [16] Ye, L.; Gao, M. Y.; Hou, J. H. *Sci. China Chem.* **2021**, 64, 1875.
- [17] Zhang, Z. J.; Miao, J. H.; Ding, Z. C.; Kan, B.; Lin, B. J.; Wan, X. J.; Ma, W.; Chen, Y. S.; Long, X. J.; Dou, C. D.; Zhang, J. D.; Liu, J.; Wang, L. X. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 3271.
- [18] Wang, Y. L.; Zhu, Q. L.; Naveed, H. B.; Zhao, H.; Zhou, K.; Ma, W. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 1903609.
- [19] Zerito, A. D. d.; Müller, C. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702741.
- [20] Huang, W. C.; Cheng, P.; Yang, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1705706.
- [21] Ni, Y.; Liu, X.; Liu, Y.; Feng, Z.; Tu, D.; Guo, X.; Li, C. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2022**, 14, 12461.
- [22] Luo, D.; Jiang, Z. Y.; Yang, W. L.; Guo, X. G.; Li, X. H.; Zhou, E. J.; Li, G. Q.; Li, L. Q.; Duan, C. H.; Shan, C. W.; Wang, Z. J.; Li, Y. H.; Xu, B. M.; Kyaw, A. K. K. *Nano Energy* **2022**, 98, 107186.
- [23] Duan, X. P.; Song, W.; Qiao, J. W.; Li, X. M.; Cai, Y. H.; Wu, H. B.; Zhang, J.; Hao, X. T.; Tang, Z.; Ge, Z. Y.; Huang, F.; Sun, Y. M. *Energy Environ. Sci.* **2022**, 15, 1563.
- [24] Ma, R. J.; Yan, C. Q.; Fong, P. W. K.; Yu, J. S.; Liu, H.; Yin, J. L.; Huang, J. H.; Lu, X. H.; Yan, H.; Li, G. *Energy Environ. Sci.* **2022**, 15, 2479.
- [25] Xu, X.; Li, Y.; Peng, Q. *Adv. Mater.* **2021**, 2107476.
- [26] An, Q. S.; Zhang, F. J.; Zhang, J.; Tang, W. H.; Deng, Z. B.; Hu, B. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 281.
- [27] Yang, L. Q.; Yan, L.; You, W. J. *Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1802.
- [28] Xu, W. D.; Gao, F. *Mater. Horiz.* **2018**, 5, 206.
- [29] Yan, T. T.; Song, W.; Huang, J. M.; Peng, R. X.; Huang, L. K.; Ge, Z. Y. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1902210.
- [30] An, Q. S.; Zhang, F. J.; Gao, W.; Sun, Q. Q.; Zhang, M.; Yang, C. L.; Zhang, J. *Nano Energy* **2018**, 45, 177.
- [31] Zhang, M.; Zhang, F. J.; An, Q. S.; Sun, Q. Q.; Wang, W. B.; Zhang, J.; Tang, W. H. *Nano Energy* **2016**, 22, 241.
- [32] Song, J. L.; Li, C.; Zhu, L.; Guo, J.; Xu, J. Q.; Zhang, X. N.; Weng, K. K.; Zhang, K. N.; Min, J.; Hao, X. T.; Zhang, Y.; Liu, F.; Sun, Y. M. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1905645.
- [33] Yang, W.; Luo, Z.; Sun, R.; Guo, J.; Wang, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Guo, J.; Wu, Q.; Shi, M.; Li, H.; Yang, C.; Min, J. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 1218.
- [34] Zhu, Q.; Xue, J.; Zhang, L.; Wen, J.; Lin, B.; Naveed, H. B.; Bi, Z.; Xin, J.; Zhao, H.; Zhao, C.; Zhou, K.; Frank Liu, S.; Ma, W. *Small* **2021**, 17, 2007011.
- [35] Günther, M.; Blätte, D.; Oechsle, A. L.; Rivas, S. S.; Yousefi Amin, A. A.; Müller-Buschbaum, P.; Bein, T.; Ameri, T. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2021**, 13, 19072.
- [36] Zhang, C. J.; Yuan, J.; Ho, J. K. W.; Song, J. G.; Zhong, H.; Xiao, Y. Q.; Liu, W.; Lu, X. H.; Zou, Y. P.; So, S. K. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2101627.
- [37] Reddy, P. G.; Pal, S. P.; Kumar, P.; Pradeep, C. P.; Ghosh, S.; Sharma, S. K.; Gonsalves, K. E. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, 9, 17.
- [38] Dou, L. T.; Chen, C. C.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Chang, W. H.; Gao, J.; Liu, Y. S.; Richard, E.; Yang, Y. *Macromolecules* **2013**, 46, 3384.
- [39] Zhan, X.; Tan, Z.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7246.
- [40] Hu, L.; Liu, Y.; Mao, L.; Xiong, S. X.; Sun, L. L.; Zhao, N.; Qin, F.; Jiang, Y. Y.; Zhou, Y. H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 2273.
- [41] Rosch, R.; Tanenbaum, D. M.; Jorgensen, M.; Seeland, M.; Barenklau, M.; Hermenau, M.; Voroshazi, E.; Lloyd, M. T.; Galagan, Y.; Zimmermann, B.; Würfel, U.; Hosel, M.; Dam, H. F.; Gevorgyan, S. A.; Kudret, S.; Maes, W.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Andriessen, R.; Teran-Escobar, G.; Lira-Cantu, M.; Rivaton, A.; Uzunoglu, G. Y.; Germack, D.; Andreasen, B.; Madsen, M. V.; Norrman, K.; Hoppe, H.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6521.
- [42] Esselink, F. J.; Hadziioannou, G. *Synthetic Met.* **1995**, 75, 209.
- [43] Zhao, W.; Qian, D.; Zhang, S.; Li, S.; Inganas, O.; Gao, F.; Hou, J.

- H. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 4734.
- [44] Zhu, L.; Zhang, M.; Zhou, G. Q.; Hao, T. Y.; Xu, J. Q.; Wang, J.; Qiu, C. Q.; Prine, N.; Ali, J.; Feng, W.; Gu, X. D.; Ma, Z. F.; Tang, Z.; Zhu, H. M.; Ying, L.; Zhang, Y. M.; Liu, F. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 1904234.
- [45] Ghasemi, M.; Hu, H. W.; Peng, Z. X.; Rech, J. J.; Angunawela, I.; Carpenter, J. H.; Stuard, S. J.; Wadsworth, A.; McCulloch, I.; You, W.; Ade, H. *Joule* **2019**, 3, 1328.
- [46] Gao, M.; Liang, Z.; Geng, Y.; Ye, L. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 12463.
- [47] Liang, Z. Q.; Li, M. M.; Wang, Q.; Qin, Y. P.; Stuard, S. J.; Peng, Z. X.; Deng, Y. F.; Ade, H.; Ye, L.; Geng, Y. H. *Joule* **2020**, 4, 1278.
- [48] Nguyen, T. L.; Lee, T. H.; Gautam, B.; Park, S. Y.; Gundogdu, K.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1702474.
- [49] Lindqvist, C.; Sanz-Velasco, A.; Wang, E. G.; Backe, O.; Gustafsson, S.; Olsson, E.; Andersson, M. R.; Müller, C. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 7174.
- [50] Yu, L.; Qian, D.; Marina, S.; Nugroho, F. A. A.; Sharma, A.; Hultmark, S.; Hofmann, A. I.; Kroon, R.; Benduhn, J.; Smilgies, D. M.; Vandewal, K.; Andersson, M. R.; Langhammer, C.; Martin, J.; Gao, F.; Müller, C. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2019**, 11, 21766.
- [51] Xin, J. M.; Meng, X. Y.; Xu, X. B.; Zhu, Q. L.; Naveed, H. B.; Ma, W. *Mater.* **2019**, 1, 1316.
- [52] Han, D.; Lim, C.; Phan, T. N. L.; Kim, Y.; Kim, B. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, 43, e2200530.
- [53] Leman, D.; Kelly, M. A.; Ness, S.; Engmann, S.; Herzing, A.; Snyder, C.; Ro, H. W.; Kline, R. J.; DeLongchamp, D. M.; Richter, L. J. *Macromolecules* **2015**, 48, 383.
- [54] Stoltzfus, D. M.; Clulow, A. J.; Jin, H.; Burn, P. L.; Gentle, I. R. *Macromolecules* **2016**, 49, 4404.
- [55] Cao, Z. X.; Chen, J. L.; Liu, S. J.; Qin, M. C.; Jia, T.; Zhao, J. J.; Li, Q. D.; Ying, L.; Cai, Y. P.; Lu, X. H.; Huang, F.; Gao, Y. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 8533.
- [56] Cheng, P.; Yan, C. Q.; Wu, Y.; Wang, J. Y.; Qin, M.; An, Q. S.; Cao, J. M.; Huo, L. J.; Zhang, F. J.; Ding, L. M.; Sun, Y. M.; Ma, W.; Zhan, X. W. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 8021.
- [57] Heiber, M. C.; Baumbach, C.; Dyakonov, V.; Deibel, C. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 114, 136602.
- [58] Tesserolo, M.; Guerrero, A.; Gedefaw, D.; Bolognesi, M.; Prosa, M.; Xu, X. F.; Mansour, M.; Wang, E. G.; Seri, M.; Andersson, M. R.; Muccini, M.; Garcia-Belmonte, G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, 141, 240.
- [59] Li, N.; Perea, J. D.; Kassar, T.; Richter, M.; Heumueller, T.; Matt, G. J.; Hou, Y.; Guldal, N. S.; Chen, H.; Chen, S.; Langner, S.; Berlinghof, M.; Unruh, T.; Brabec, C. J. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14541.
- [60] Ghasemi, M.; Balar, N.; Peng, Z.; Hu, H.; Qin, Y.; Kim, T.; Rech, J. J.; Bidwell, M.; Mask, W.; McCulloch, I.; You, W.; Amassian, A.; Risko, C.; O'Connor, B. T.; Ade, H. *Nat. Mater.* **2021**, 20, 525.
- [61] Qin, Y. P.; Balar, N.; Peng, Z.; Gadisa, A.; Angunawela, I.; Bagui, A.; Kashani, S.; Hou, J. H.; Ade, H. *Joule* **2021**, 5, 2129.
- [62] Germack, D. S.; Chan, C. K.; Kline, R. J.; Fischer, D. A.; Gundlach, D. J.; Toney, M. F.; Richter, L. J.; DeLongchamp, D. M. *Macromolecules* **2010**, 43, 3828.
- [63] Yan, Y.; Liu, X.; Wang, T. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1601674.
- [64] Huang, L. Q.; Wang, G.; Zhou, W. H.; Fu, B. Y.; Cheng, X. F.; Zhang, L. F.; Yuan, Z. B.; Xiong, S. X.; Zhang, L.; Xie, Y. P.; Zhang, A. D.; Zhang, Y. D.; Ma, W.; Li, W. W.; Zhou, Y. H.; Reichmanis, E.; Chen, Y. W. *ACS Nano* **2018**, 12, 4440.
- [65] Li, W.; Cai, J. L.; Yan, Y.; Cai, F. L.; Li, S. S.; Gurney, R. S.; Liu, D.; McGettrick, J. D.; Watson, T. M.; Li, Z.; Pearson, A. J.; Lidzey, D. G.; Hou, J. H.; Wang, T. *Sol. RRL* **2018**, 2, 1800114.
- [66] Sun, R.; Guo, J.; Wu, Q.; Zhang, Z. H.; Yang, W. Y.; Guo, J.; Shi, M. M.; Zhang, Y. H.; Kahmann, S.; Ye, L.; Jiao, X. C.; Loi, M. A.; Shen, Q.; Ade, H.; Tang, W. H.; Brabec, C. J.; Min, J. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 3118.
- [67] Voroshazi, E.; Uytterhoeven, G.; Cnops, K.; Conard, T.; Favia, P.; Bender, H.; Müller, R.; Cheyns, D. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, 7, 618.
- [68] Suh, Y. J.; Park, S. Y.; Lee, T. H.; Chung, W. S.; Kim, K. K.; Kim, M. J. *Microsc. Microanal.* **2010**, 16, 1378.
- [69] Cheng, P.; Zhan, X. W. *Chem. Rev.* **2016**, 45, 2544.
- [70] Franke, R.; Maennig, B.; Petrich, A.; Pfeiffer, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 732.
- [71] Wimmer, E.; Wolf, W.; Sticht, J.; Saxe, P.; Geller, C. B.; Najafabadi, R.; Young, G. A. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 134305.
- [72] Zhang, K.; Xia, R.; Fan, B.; Liu, X.; Wang, Z.; Dong, S.; Yip, H. L.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1803166.
- [73] Greenbank, W.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Chambon, S. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 107, 263301.
- [74] Greenbank, W.; Rolston, N.; Destouesse, E.; Wantz, G.; Hirsch, L.; Dauskardt, R.; Chambon, S. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 2911.
- [75] Yin, Y. T.; Pan, X.; Andersson, M. R.; Lewis, D. A.; Andersson, G. G. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 366.
- [76] Zuffe, S.; Neukom, M. T.; Altazin, S.; Zinggeler, M.; Chrapa, M.; Offermans, T.; Ruhstaller, B. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500835.
- [77] Bregnhøj, M.; Prete, M.; Turkovic, V.; Petersen, A. U.; Nielsen, M. B.; Madsen, M.; Ogilby, P. R. *Methods Appl. Fluores.* **2019**, 8, 014001.
- [78] Lee, H. K. H.; Telford, A. M.; Rohr, J. A.; Wyatt, M. F.; Rice, B.; Wu, J. Y.; Maciel, A. D.; Tuladhar, S. M.; Speller, E.; McGettrick, J.; Searle, J. R.; Pont, S.; Watson, T.; Kirchartz, T.; Durrant, J. R.; Tsoi, W. C.; Nelson, J.; Li, Z. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 417.
- [79] Hoke, E. T.; Sachs-Quintana, I. T.; Lloyd, M. T.; Kauvar, I.; Mateker, W. R.; Nardes, A. M.; Peters, C. H.; Kopidakis, N.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 1351.
- [80] Park, S.; Son, H. J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 25830.
- [81] Jiang, Y. Y.; Sun, L. L.; Jiang, F. Y.; Xie, C.; Hu, L.; Dong, X. Y.; Qin, F.; Liu, T. F.; Hu, L.; Jiang, X. S.; Zhou, Y. H. *Mater. Horiz.* **2019**, 6, 1438.
- [82] Zhang, C. H.; Heumueller, T.; Leon, S.; Gruber, W.; Burlafinger, K.; Tang, X. F.; Perea, J. D.; Wabra, I.; Hirsch, A.; Unruh, T.; Li, N.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 1078.
- [83] Dupont, S. R.; Novoa, F.; Voroshazi, E.; Dauskardt, R. H. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 1325.
- [84] Balcaen, V.; Rolston, N.; Dupont, S. R.; Voroshazi, E.; Dauskardt, R. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, 143, 418.
- [85] Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S.; Dalas, E.; Paliatsas, N.; Karageorgopoulos, D.; Petraki, F.; Kennou, S.; Choulis, S. A. *Org. Electron.* **2009**, 10, 61.
- [86] Hu, H. X.; Mu, X. Y.; Qin, W.; Gao, K.; Hao, X. T.; Yin, H. *Appl. Phys. Lett.* **2022**, 120, 023302.
- [87] Doumon, N. Y.; Yang, L. L.; Rosei, F. *Nano Energy* **2022**, 94, 106915.
- [88] Zhang, H.; Wang, H. E.; Zhu, T.; Liu, Z. Y.; Chen, L. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 5026.
- [89] Wang, J. X.; Han, C. Y.; Bi, F. Z.; Huang, D.; Wu, Y. W.; Li, Y. H.; Wen, S. G.; Han, L. L.; Yang, C. M.; Bao, X. C.; Chu, J. H. *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 5968.
- [90] Gao, X.; Wang, H.; Li, Z.; Tao, X.; Qin, X.; Yang, T.; Song, X.; Bu, L.; Lu, G.; Tao, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, 450, 138018.
- [91] Cheng, P.; Yan, C.; Lau, T. K.; Mai, J.; Lu, X.; Zhan, X. W. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 5822.
- [92] Zhu, Y. Q.; Gadisa, A.; Peng, Z. X.; Ghasemi, M.; Ye, L.; Xu, Z.; Zhao, S. L.; Ade, H. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1900376.
- [93] Gao, Y. X.; Zhang, C. J.; So, S. K. *Appl. Phys. Lett.* **2022**, 120, 143301.
- [94] Speller, E. M.; Clarke, A. J.; Luke, J.; Lee, H. K. H.; Durrant, J. R.; Li, N.; Wang, T.; Wong, H. C.; Kim, J. S.; Tsoi, W. C.; Li, Z. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 23361.
- [95] Min, J.; Cui, C. H.; Heumueller, T.; Fladischer, S.; Cheng, X.; Spiecker, E.; Li, Y. F.; Brabec, C. J. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1600515.
- [96] Gasperini, A.; Jeanbourquin, X. A.; Rahmanudin, A.; Yu, X.; Sivula, K. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 5541.
- [97] Yue, Y.; Zheng, B.; Yang, W.; Huo, L.; Wang, J.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2108508.
- [98] Zhang, W.; Sun, C.; Angunawela, I.; Meng, L.; Qin, S.; Zhou, L.; Li, S.; Zhuo, H.; Yang, G.; Zhang, Z. G.; Ade, H.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2108749.
- [99] Feng, W. H.; Lin, Z. K.; Cui, J. Y.; Lv, W.; Wang, W.; Ling, Q. D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, 200, 109982.
- [100] Kim, T.; Choi, J.; Kim, H. J.; Lee, W.; Kim, B. J. *Macromolecules* **2017**, 50, 6861.
- [101] Yang, T.; Ma, R. J.; Cheng, H.; Xiao, Y. Q.; Luo, Z. H.; Chen, Y. Z.; Luo, S. W.; Liu, T.; Lu, X. H.; Yan, H. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 17706.
- [102] Zheng, N. N.; Mahmood, K.; Zhong, W. K.; Liu, F.; Zhu, P.; Wang, Z. F.; Xie, B. M.; Chen, Z. M.; Zhang, K.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. *Nano Energy* **2019**, 58, 724.

- [103] Chen, C. P.; Tsai, Y. Y.; Chen, Y. C.; Li, Y. H. *Sol. Energy* **2018**, *176*, 170.
- [104] Hultmark, S.; Paletti, S. H. K.; Harillo, A.; Marina, S.; Nugroho, F. A. A.; Liu, Y. F.; Ericsson, L. K. E.; Li, R. P.; Martn, J.; Bergqvist, J.; Langhammer, C.; Zhang, F. L.; Yu, L. Y.; Campoy-Quiles, M.; Moons, E.; Baran, D.; Müller, C. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2005462.
- [105] Elsayed, M. H.; Jiang, B. H.; Wang, Y. P.; Chang, P. Y.; Chiu, Y. C.; Jeng, R. J.; Chou, H. H.; Chen, C. P. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 9780.
- [106] Kong, X.; Lin, H.; Du, X. Y.; Li, L. J.; Li, X. R.; Chen, X. W.; Zheng, C. J.; Wang, D. S.; Tao, S. L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9691.
- [107] Li, X. R.; Zhou, L.; Lu, X.; Cao, L. Y.; Du, X. Y.; Lin, H.; Zheng, C. J.; Tao, S. L. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 3850.
- [108] Lu, X.; Cao, L. Y.; Du, X. Y.; Lin, H.; Zheng, C. J.; Chen, Z. H.; Sun, B.; Tao, S. L. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100064.
- [109] Lee, J.; Kim, J. W.; Park, S. A.; Son, S. Y.; Choi, K.; Lee, W.; Kim, M.; Kim, J. Y.; Park, T. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901829.
- [110] Hong, L.; Yao, H. F.; Cui, Y.; Yu, R. N.; Lin, Y. W.; Chen, T. W.; Xu, Y.; Qin, J. Z.; Hsu, C. S.; Ge, Z. Y.; Hou, J. H. *Small* **2021**, *17*, 2101133.
- [111] Zhao, F. W.; Zhang, H. T.; Zhang, R.; Yuan, J.; He, D.; Zou, Y. P.; Gao, F. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002746.
- [112] Tan, C. A. W.; Wong, B. T. *Sol. RRL* **2021**, *5*, 2100503.
- [113] Gu, H.; Yan, L.; Li, Z.; Zhang, J.; Luo, Q.; Yang, Y.; Liu, X.; Wei, Z.; Ma, C. *Sol. RRL* **2020**, *4*, 2000374.
- [114] Naveed, H. B.; Ma, W. *Joule* **2018**, *2*, 621.
- [115] Xu, X.; Li, Y.; Peng, Q. *Nano Select* **2020**, *1*, 30.
- [116] Hu, H.; Ghasemi, M.; Peng, Z.; Zhang, J.; Rech, J. J.; You, W.; Yan, H.; Ade, H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2005348.
- [117] Jung, S.; Cho, Y.; Kang, S. H.; Yoon, S. J.; Yang, C. *Sol. RRL* **2022**, *6*, 2100819.
- [118] Gasparini, N.; Salleo, A.; McCulloch, I.; Baran, D. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 229.
- [119] Dominguez, I. F.; Distler, A.; Luer, L. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601320.
- [120] Guo, J.; Wu, Y.; Sun, R.; Wang, W.; Guo, J.; Wu, Q.; Tang, X. F.; Sun, C. K.; Luo, Z. H.; Chang, K.; Zhang, Z. H.; Yuan, J.; Li, T. F.; Tang, W. H.; Zhou, E. J.; Xiao, Z.; Ding, L. M.; Zou, Y. P.; Zhan, X. W.; Yang, C. L.; Li, Z.; Brabec, C. J.; Li, Y. F.; Min, J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 25088.
- [121] Van Erp, R.; Soleimanzadeh, R.; Nela, L.; Kampitsis, G.; Matioli, E. *Nature* **2020**, *585*, 211.
- [122] Liu, H. Q.; Wei, Z. B.; He, W. D.; Zhao, J. Y. *Energy Convers Manage.* **2017**, *150*, 304.
- [123] Geng, C.; Chen, X.; Li, S.; Ding, Z.; Ma, W.; Qiu, J.; Wang, Q.; Yan, C.; Fan, H. *J. Energy Mater. Adv.* **2021**, *2021*, 262.
- [124] Yang, N.; Pei, F. T.; Dou, J.; Zhao, Y. Z.; Huang, Z. J.; Ma, Y.; Ma, S.; Wang, C. Y.; Zhang, X.; Wang, H.; Zhu, C.; Bai, Y.; Zhou, H. P.; Song, T. L.; Chen, Y. H.; Chen, Q. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2200869.
- [125] Roesch, R.; Faber, T.; von Hauff, E.; Brown, T. M.; Lira-Cantu, M.; Hoppe, H. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501407.
- [126] Gevorgyan, S. A.; Heckler, I. M.; Bundgaard, E.; Corazza, M.; Hosel, M.; Sondergaard, R. R.; Benatto, G. A. D.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50*, 103001.
- [127] Wang, G. H.; Zhao, Y.; Yuan, Y. L. *Aip Adv.* **2021**, *11*, 085011.
- [128] Datt, R.; Lee, H. K. H.; Zhang, G.; Yip, H. L.; Tsoi, W. C. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2927.

(Cheng, B.)