

基于方酸菁类小分子给体与富勒烯受体材料的有机光伏电池研究进展

司长峰^{a,b} 陈果^{*,b} 魏斌^b^(a) 上海大学材料科学与工程学院 上海 200072)^(b) 上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室 上海 200072)

摘要 方酸菁类小分子材料具有合成路线简单、吸收系数高、能带隙可调、可见-近红外区吸收强烈的性质以及光、热稳定性高的特点,被认为是一类非常有应用前景的有机光伏电池材料。其作为给体材料,结合富勒烯受体材料的有机光伏电池能量转化效率已经超过了 8%。综述了近年来基于方酸菁类小分子给体材料和富勒烯受体材料的有机光伏电池的研究进展,系统分析了方酸菁类小分子的分子结构、薄膜形貌和分子聚集等对器件光伏性能的影响。为方酸菁类小分子材料在有机光伏电池方面的应用拓宽了思路,并对以后的研究提出了展望。

关键词 有机光伏电池;方酸菁类小分子;给体材料;富勒烯;进展

Progress of Organic Photovoltaic Cells Based on Squaraine Small Molecule Donors and Fullerene Acceptors

Si, Changfeng^{a,b} Chen, Guo^{*,b} Wei, Bin^b^(a) School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)^(b) Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract Squaraine (SQ) small molecules have been considered as efficient photoactive materials for organic photovoltaic (OPV) cells due to their simple synthetic routes, high absorption coefficients with tunable bandgaps and bandwidths in the visible-near infrared region, as well as high photochemical and thermal stabilities. The SQ donor and fullerene acceptor based OPV devices have realized the power conversion efficiencies of over 8%. In this paper, the progress of SQ donor and fullerene acceptor based OPV cells is reviewed, the effect of molecular structure, molecular aggregation and film morphology on the device performance is systematically summarized. The applied field of SQ donors in OPV cells is widened, and some proposals for future study are also given.

Keywords organic photovoltaic cells; squaraine small molecules; donor materials; fullerene; progress

近年来,能源紧缺和环境污染已成为制约经济社会可持续发展的重要因素。为了解决日益严峻的能源和环境问题,人们把目光投向了新能源的开发和利用上。在各种新能源技术中,太阳能作为一种可持续利用的清洁能源,有着巨大的应用潜力,越来越多的国家开始开发太阳能资源,寻求经济发展的新动力。在对太阳能的利用中,光伏发电技术是最有效的方式,可将太阳能直接转化成电能^[1]。目前光伏市场的主流是使用基于晶硅、非晶硅薄膜、碲化镉多晶薄膜和铜铟镓硒薄膜等的无机

光伏电池。有机光伏(organic photovoltaic, OPV)电池是近年来发展起来的一种通过有机半导体材料吸收太阳光并使光子转换成自由电荷的技术,被称为继第一代晶硅光伏电池和第二代薄膜光伏电池之后的第三代光伏电池。由于 OPV 的制备工艺简单、材料价廉易得、无污染、制造成本更低,使得 OPV 有望成为传统无机光伏电池的完美替代品,因此这项技术近年来备受关注^[2,3]。

自从 Tang^[4]在 1986 年首次报道了接近 1%的 OPV 光电转换效率(power conversion efficiencies, PCEs)以来,

* E-mail: chenguo@shu.edu.cn

Received May 12, 2016; revised June 16, 2016; published online July 8, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61604093), the Natural Science Foundation of Shanghai City (No. 16ZR1411000), the Shanghai Pujiang Program (No. 16PJ1403300) and the Shanghai University Young Teacher Training Program (No. ZZSD15049).

国家自然科学基金(No. 61604093)、上海市自然科学基金(No. 16ZR1411000)、上海市浦江人才计划(No. 16PJ1403300)和上海高校青年教师培养资助计划(No. ZZSD15049)资助项目。

OPV 研究在基础工作机理、新材料开发、器件物理、薄膜形貌以及器件界面研究等方面均已取得了长足的进展^[5,6]。近两三年以来,以聚合物为给体材料的 OPV 器件的 PCE 已经突破了 10%^[7~13]。有机小分子 OPV 材料,相对于聚合物材料而言,由于其具有固定的结构和分子量、结构容易修饰、材料易于纯化等优点,越来越受到研究者们的关注^[14]。目前基于小分子材料的 OPV 器件的 PCE 已经达到 10%^[15]。

在众多类型的有机小分子材料中,方酸菁(Squaraine, SQ)类小分子材料以优异的材料光电特性满足了其作为 OPV 器件电子给体材料的一些基本要求^[16,17],如(1) SQ 的吸收系数较高($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$),在 OPV 器件中应用较薄的 SQ 薄膜即可吸收足够的光,薄的活性层膜对 OPV 器件的电荷传输非常有利;(2)由于较强的分子间作用力和分子聚集, SQ 薄膜在近红外区域有较强且宽的吸收,而富勒烯受体材料如 C_{70} 和 PC_{70}BM 在可见区域有较强的吸收, SQ 和富勒烯的混合膜可实现在可见及近红外区的全吸收,利用 SQ 给体和富勒烯受体薄膜作为活性层的 OPV 器件,可获得较高的光电流;(3)可通过分子设计调控 SQ 小分子的光学带隙在 1.6~2.5 eV 的范围,且调节其最低空分子轨道(LUMO)及最高占有分子轨道(HOMO)能级,使之与富勒烯受体相匹配,以实现较好的电荷分离和较高的开路电压。

基于 SQ 类小分子材料的 OPV 研究可以追溯到 1976 年,美国 IBM 托马斯·沃森研究中心的 Merritt 和 Hovel 首次应用 SQ 薄膜夹在 In_2O_3 阳极和金属阴极之间来制备肖特基结 OPV。由于肖特基结 OPV 器件中激子扩散长度很短,导致器件电子和空穴复合严重,该器件的 PCE 仅为 $\approx 0.02\%$ ^[18]。2008 年,意大利米兰比卡可大学 Pagani 等^[19]首次将 SQ 引入 p/n 异质结 OPV 体系,用一种 SQ 分子作为电子给体结合富勒烯衍生物 PCBM 作为电子受体制备本体异质结结构的 OPV 器件,该器件实现了电子和空穴的有效分离,达到了 1.24% 的 PCE。美国密歇根大学的 Forrest 研究组联合美国南加州大学的 Thompson 研究组^[20~22]开发了一系列 SQ 类小分子 OPV 材料,用这些材料制备本体异质结 OPV 器件,实现了大于 5% 的 PCE; 2013 年该研究组^[23]进一步将 SQ 用于叠层 OPV 器件,实现了 8.3% 的 PCE。此类器件 PCE 的突飞猛进说明了基于 SQ 给体和富勒烯受体材料的 OPV 在未来商业应用中具有很大的发展潜力。

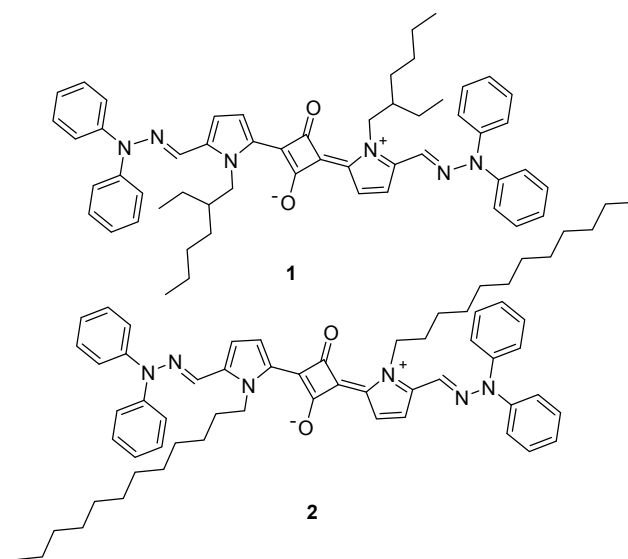
在这篇文章中,我们综述了国内外几个主要的研究组在基于 SQ 给体和富勒烯受体的 OPV 方面的研究成果与进展,其中包括 SQ 类小分子材料的开发和 OPV 器件的设计,并讨论了 SQ 的分子结构、分子聚积形态和薄膜形貌对 OPV 器件性能的影响。为 SQ 给体材料在有机

光伏电池方面的应用拓宽了思路,并对以后的研究提出了展望。

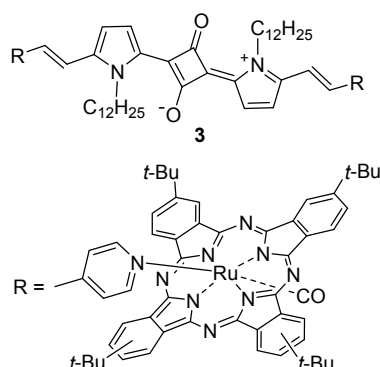
1 基于方酸菁类小分子给体与富勒烯受体的有机光伏电池的发展

1.1 Pagani 和 Marks 研究组

2008 年, Pagani 和 Marks 两个研究组合作,首次将 SQ 引入 p/n 异质结 OPV 体系中,开始了基于 SQ 和富勒烯的 OPV 研究,并使之成为小分子 OPV 领域的研究热点之一。他们以 2-乙基己基支链烷基取代的 SQ **1** 和正十二烷基直链烷基取代的 SQ **2** 作为给体,可溶的 n 型富勒烯 PCBM(即[6,6]-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester)作为受体采用溶液法制备了本体异质结 OPV 器件,其能量转换效率突破了 1%^[19]。在 SQ **1** 和 **2** 分子中,支链与直链烷基的引入增加了材料的溶解性,同时也很好地调控了 SQ 分子在固体薄膜中的分子排列状态,对实现高效 OPV 器件具有重要作用。SQ **1** 和 **2** 的吸收系数较高(约 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$),固体薄膜的吸收光谱较宽(550~850 nm),覆盖了从可见到近红外光谱区域;两者的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.0 和 -3.3 eV。这两个材料的吸收谱和能级都与作为受体材料的 PCBM 匹配度较高,因而可以用作给体材料结合 PCBM 受体来制备 OPV 器件。将质量比为 1:3 的 SQ **1**:PCBM 混合材料作为活性层制备 OPV 器件,获得了 1.24% 的 PCE。而基于质量比为 1:3 的 SQ **2**:PCBM 的 OPV 器件 PCE 为 0.89%。限制器件效率的主要因素是较低的短路电流和填充因子,这是由于在 SQ 与富勒烯混合的活性层中电荷的传输能力较低造成的。值得一提的是, SQ:PCBM 混合薄膜是在空气条件下通过旋涂溶液制备而成的,这也说明了 SQ 与富勒烯混合物在溶液和固体状态下都具有很好的稳定性。

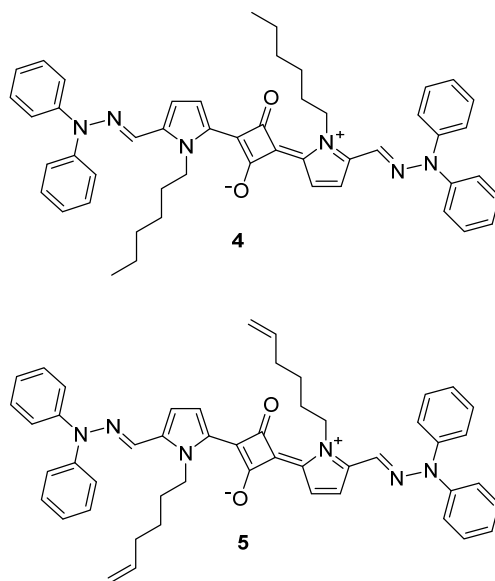


通过加宽活性层的吸收光谱来进一步增加器件的短路电流密度是获得高效 OPV 器件的有效途径之一。2009 年, 为了获得宽吸收谱的 SQ 类小分子给体材料, 该研究组将两个酞菁钌(Ru)分子通过 Ru···N 配位键对称的连接在一个 SQ 分子两边, 合成了超分子 SQ-酞菁分子 SQ 3。相对于独立的酞菁钌化合物和 SQ 分子而言, SQ 3 的吸收光谱更宽^[24]。然而以 SQ 3:PCBM 为活性层的本体异质结 OPV 器件却表现出较低的 PCE, 只有约 0.3%, 这主要由于活性层材料较低的载流子迁移率导致了器件电荷传输能力较低, 致使器件短路电流密度只有 $1.65 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且填充因子小于 30%(表 1)^[25]。



2010 年, 该研究组^[26]在 SQ 1 和 2 分子骨架的基础上, 通过在吡咯氮原子上分别引入 *n*-己基和 *n*-己基侧链设计并合成了 SQ 4 和 5, 并系统地研究了烷基和烯基取代对 SQ 材料的固态结构、载流子迁移率以及本体异质结 OPV 器件效率的影响。结果表明, 烷基和烯基取代对 SQ 的能级几乎没有影响, 然而包含 *n*-己基侧链的 SQ 5 在固态下表现出更加紧密的分子堆积, 这使得该 SQ 5 材料的电荷迁移率得到有效的提高, 最终提高了 OPV 器件的性能。将 SQ 5 作为给体与具有较强可见区吸收光谱的 PC₇₀BM(即[6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester)作为受体来制备本体异质结 OPV 器件, 器件 PCE 达 2.05%。这项研究结果表明, 通过在 SQ 分子结构中引入非共轭的烯键来提高材料迁移率进而提高 OPV 器件的电荷传输能力是一种实现高效 OPV 器件的

有效方法, 该研究成果为实现高效率 OPV 器件提供了新思路。



通过分子设计降低给体材料的 HOMO 能级进而获得较高的开路电压也是一种实现高效 OPV 器件的有效途径。基于这种思路, 该研究组在 SQ 5 分子骨架基础上, 通过在脞基单元中分别引入不同的吸电子取代基, 设计并合成了与 SQ 5 分子结构比较接近的 SQ 衍生物 6 和 7。通过这样的分子设计思路, 研究者希望 SQ 6 和 7 具备比 SQ 5 更低的 HOMO 能级来获得较高的器件开路电压, 同时又能保持 SQ 5 较强的近红外吸收光谱及较高的空穴迁移率, 进而提高 OPV 器件的 PCE^[27]。研究结果表明, 通过在脞基团中引入五氟苯基取代基非常有效地降低了材料的 HOMO 能级, 如 SQ 7 的 HOMO 能级为 -5.73 eV , 比 SQ 5 的 HOMO 能级(-5.62 eV)低了 0.11 eV 。然而 SQ 7 作为给体材料结合 PC₇₀BM 受体材料制备的 OPV 器件的开路电压为 0.56 V , PCE 为 0.41%, 均低于 SQ 5:PC₇₀BM 本体异质结 OPV 器件的开路电压(0.57 V)和 PCE (2%)。薄膜形貌表征结果显示, SQ 7:PC₇₀BM 混合薄膜中 SQ 给体和富勒烯受体相分离尺

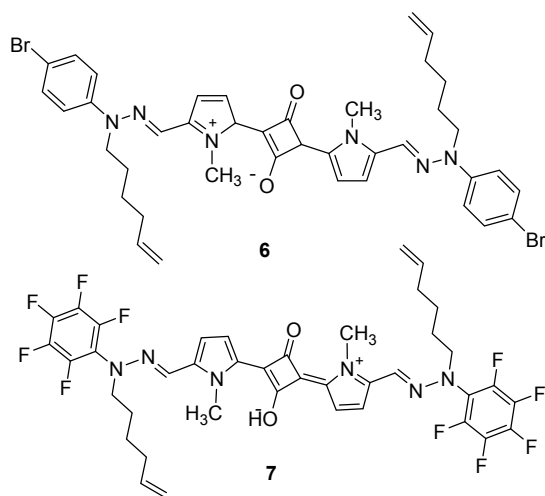
表 1 基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体材料的 OPV 电池的光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic parameters of SQ donors and fullerene acceptors-based OPV cells

Device structure ^a	$J_{sc}^b/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}^c/V	FF ^d /%	PCE ^e /%	Reference
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/1:PCBM (1 : 3, 30 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	5.70	0.62	35	1.24	[19]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/2:PCBM (1 : 3, 30 nm)/LiF (0.12 nm)/Al	4.72	0.59	32	0.89	[19]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/3:PCBM (1 : 4, 60 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	1.65	0.59	28	0.28	[24]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/4:PC ₇₀ BM (1 : 3, 50 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	7.16	0.55	37	1.39	[26]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/5:PC ₇₀ BM (1 : 3, 35 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	9.32	0.57	37	1.99	[26]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/6:PC ₇₀ BM (1 : 3, 35 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	2.75	0.44	46.7	0.56	[27]
ITO/PEDOT:PSS (75 nm)/7:PC ₇₀ BM (1 : 3, 35 nm)/LiF (0.6 nm)/Al	2.35	0.56	31.7	0.41	[27]

^a PEDOT:PSS=poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PCBM=[6,6]phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester; PC₇₀BM=[6,6]phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester, 给受体比例为质量比; ^b J_{sc} 表示短路电流密度; ^c V_{oc} 表示开路电压; ^d FF 表示填充因子; ^e PCE 表示能量转换效率。

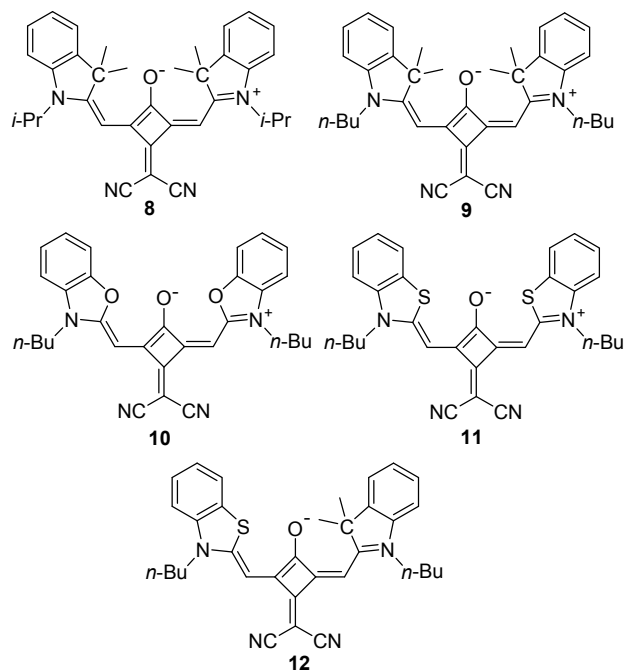
度过大, 导致了较低的器件开路电压和较小的短路电流密度及 PCE.



1.2 Meerholz 和 Würthner 研究组

Meerholz 和 Würthner 两个研究组合作, 合成了一系列中心核修饰的 SQ 类小分子材料并采用溶液法制备了本体异质结 OPV 器件. 2009 年, Mayerhöffer 等^[28]通过在中心吸电子单元上用二氰基乙烯基吸电子基团封端开发了一系列 SQ 衍生物 SQ 8~12, 并用这些 SQ 衍生物作给体, PCBM 作受体分别制备了本体异质结 OPV 器件. SQ 8~12 材料表现出优异的光电性能, 但大多数的 SQ 化合物用作给体材料制备的 OPV 器件表现出较差的光伏特性, 器件的 PCE 均低于 1%. 唯有以 SQ 11 为给体的 OPV 器件热退火后表现出 1.79% 的 PCE, 该器件的短路电流密度非常高, 达到 $12.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (表 2). 如此高的短路电流密度是因为热退火后器件活性层的吸收光谱红移了约 40 nm, 近红外区的强烈吸收直接导致了器件短路电流密度的提高; 另外热退火后空穴迁移率由原来的 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高了近 100 倍, 达到 $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 然而由于 SQ 11 较高的 HOMO 能级 (-5.14 eV) 导致器件的开路电压只有 0.31 V, 这限制了该器件的 PCE.

2012 年该研究组^[29]首次系统研究了 SQ 分子聚集对 SQ:PCBM 混合薄膜以及器件性能的影响. 其中以 SQ 11



为例, 系统研究了热退火温度对 SQ 分子在 SQ:PCBM 混合薄膜状态下的分子聚集状态的影响. 热退火温度不同分子的聚集状态截然不同: 未退火的非晶体状态薄膜表现出较低的光吸收强度; 退火温度在 110°C 时 SQ 11 表现出 J-聚集形态, 吸收光谱红移; 而退火温度在 150°C 状态下薄膜吸收谱同时呈现红移和蓝移, 表明此时薄膜中 SQ 11 分子呈现 J-和 H-这两种聚集状态. 通过对器件性能参数的对比发现, 相对于未经热退火的 OPV 器件, 经过热退火的器件开路电压降低了, 但 J-聚集的出现使得吸收光谱明显红移, 这显著提高了器件短路电流密度进而提高了器件的 PCE.

1.3 Forrest 和 Thompson 研究组

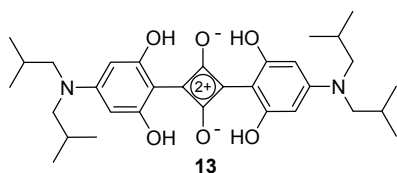
Forrest 和 Thompson 两个研究组合作, 在新型 SQ 类小分子给体材料合成及基于 SQ 材料的高效 OPV 器件开发方面做了大量研究工作. 2009 年, Wang 等^[20]运用真空蒸镀技术制备了以 SQ 13 作给体、以富勒烯 C_{60} 作受体的平面异质结结构的 OPV 器件, 同时系统研究了 SQ 13 薄膜厚度对器件性能的影响: 在 SQ 13 给体层厚度分

表 2 基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体材料的 OPV 电池的光伏性能参数
Table 2 Photovoltaic parameters of SQ donors and fullerene acceptors-based OPV cells

Device structure ^a	$J_{sc}^b/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}^c/V	FF ^d /%	PCE ^e /%	Reference
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/8:PCBM (3 : 7)/Ca (6 nm)/Al	3.28	0.63	36	0.74	[28]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/9:PCBM (3 : 7)/Ca (7 nm)/Al	3.49	0.66	37	0.84	[28]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/10:PCBM (6 : 4)/Ca (8 nm)/Al	2.79	0.42	42	0.49	[28]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/11:PCBM (6 : 4)/Ca (6 nm)/Al	12.60	0.31	47	1.79	[28]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/12:PCBM (3 : 7)/Ca (8 nm)/Al	3.00	0.54	39	0.64	[28]

^a PEDOT:PSS=poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PCBM=[6,6]phenyl C_{61} butyric acid methyl ester, 给受体比例为质量比; ^b J_{sc} 表示短路电流密度; ^c V_{oc} 表示开路电压; ^d FF 表示填充因子; ^e PCE 表示能量转换效率.

别为 6.5、11、15 和 20 nm 的四个器件中,厚度为 6.5 nm 的器件的 PCE 达到最高值 3.2%,而随着 SQ 13 薄膜厚度的增加,器件短路电流密度和填充因子逐渐减小,导致器件 PCE 逐渐降低. 2010 年,Wei 等^[21]采用溶液法制备的 SQ 13 薄膜作为给体层,而用真空蒸镀法制备的 C₆₀ 薄膜作为受体层,制备了平面异质结结构的 OPV 器件,并系统研究了不同热退火温度对 SQ 13 薄膜结晶度和薄膜形貌以及对 SQ 13/C₆₀ 器件性能的影响. 研究发现 SQ 13 薄膜在 110 °C 下热退火处理后,薄膜结晶度的提升导致空穴迁移率的增加,进而引起器件电荷传输能力的提升,使器件 PCE 达到最大值 4.6%(表 3).



相比于平面异质结结构,在本体异质结器件结构中,给受体材料之间更大的接触面有助于电荷分离,进而可以获得更高的 PCE. 因此在后续研究工作中,Wei 等^[30]用溶液法制备了以 SQ 13 给体和 PC₇₀BM 受体混合薄膜为活性层的本体异质结 OPV 电池,并系统研究了不同给受体混合比例对器件性能的影响规律. 结果表明,当 SQ 13 和 PC₇₀BM 的重量比为 1 : 6 时,器件 PCE 最高为 2.7%. 除了热退火,溶剂蒸汽退火也是一种常用来处理 OPV 活性层形貌以提高器件 PCE 的方法^[31]. Wei

等^[22]应用溶剂蒸汽处理法使 SQ 13:PC₇₀BM (1 : 6) 薄膜中给受体材料产生相分离,这有利于器件的电荷传输,因而提高了器件的短路电流密度和填充因子,最终使器件 PCE 提高到 5.2%.

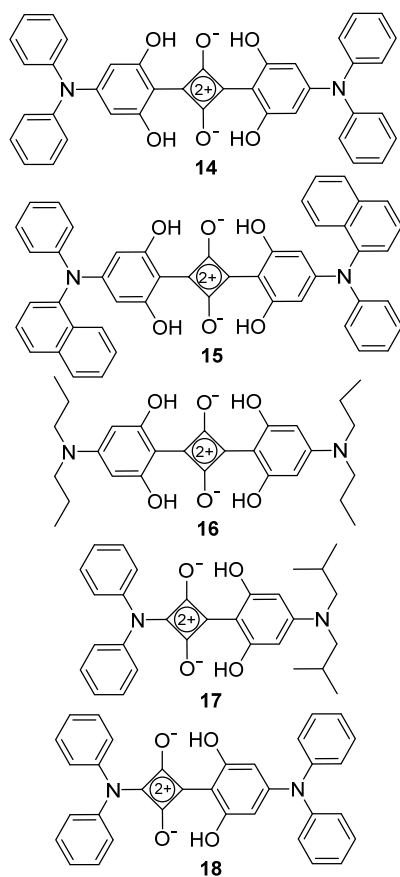
尽管基于 SQ 13 给体材料的 OPV 器件显示了优越的光伏性能,但 SQ 13 作为 OPV 给体材料依然存在一些性能不足,比如: (1) 在有机溶剂中溶解度相对较低; (2) 薄膜吸收谱带较窄,主要在红光和近红外区域; (3) 空穴迁移率较低(约 $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[32,33]. 为了消除这些不利的因素,Wang 等^[32,34,35]在 SQ 13 分子骨架的基础上通过改变侧链取代基的方法合成了一系列新型 SQ 衍生物 SQ 14~18,即将直链烷基或者芳香基团作为侧链引入到 SQ 衍生物中,来调节材料能级并拓宽吸收光谱,同时提高材料在有机溶剂中的溶解性. SQ 14~16 的 HOMO 能级从 -5.2 eV 降到 -5.3 eV,且能带隙较窄,为 1.5~1.6 eV. 其中以 *N,N*-二芳香基取代的 SQ 14, 15 分别作为给体材料与 C₆₀ 受体组成的平面异质结 OPV 器件的 PCE 分别为 5.2% 和 5.7%,而以 *N,N*-二烷基胺基取代的 SQ 16 则表现出较低的 PCE (为 4.6%). 研究者发现, *N*-芳香基侧链基团的引入导致了 SQ 材料溶解性的改变,从而改变了溶液法制备而成的薄膜的表面形貌. 此外相对于 *N*-烷基取代基, *N*-芳香基团取代的 SQ 材料具有更低的 HOMO 能级. 所以相对 SQ 13 和 16, SQ 14 和 15 作为给体材料的器件的开路电压有了明显的提高. 具有不对称分子结构的 SQ 17 和 18 的 HOMO 能级比 SQ 14~16 更低,分别为 -5.3 和 -5.4

表 3 基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体材料的 OPV 电池的光伏性能参数
Table 3 Photovoltaic parameters of SQ donors and fullerene acceptors-based OPV cells

Device structure ^a	$J_{sc}^b/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}^c/V	FF ^d /%	PCE ^e /%	Reference
ITO/13 (6.5 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al	7.13	0.75	60	3.2	[20]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/13 (6.2 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Al	10.16	0.76	60	4.6	[21]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/13:PC ₇₀ BM (1 : 6, 78 nm)/C ₆₀ (4 nm)/BCP (1 nm)/Al	12	0.92	50	5.2	[22]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/13:PC ₇₀ BM (1 : 6, 70 nm)/Al	8.85	0.89	35	2.7	[30]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/14 (8.5 nm)/C ₆₀ (40 nm)/PTCBI (8 nm)/Ag	7.40	0.94	72	5.2	[35]
ITO/MoO ₃ (20 nm)/14 (13 nm)/C ₇₀ (10 nm)/PTCBI (5 nm)/Ag (0.1 nm)/MoO ₃ (5 nm)/SubPc:C ₇₀ (29 nm)/C ₇₀ (3 nm)/BCP (7 nm)/Ag	6.20	1.97	54	6.6	[37]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/15 (20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/Ag	10	0.90	64	4.7	[34]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/16 (8.5 nm)/C ₆₀ (40 nm)/PTCBI (8 nm)/Ag	9.50	0.68	69	4.6	[35]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/17 (8.5 nm)/C ₆₀ (40 nm)/PTCBI (8 nm)/Ag	6.20	0.90	63	3.6	[35]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/18 (8.5 nm)/C ₆₀ (40 nm)/PTCBI (8 nm)/Ag	6.25	0.98	72	4.4	[35]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/15:18 (1 : 0.5, 8.5 nm)/C ₆₀ (40 nm)/NTCDA (15 nm)/PTCBI (5 nm)/Ag	10.5	0.78	72	5.9	[36]
ITO/MoO ₃ (20 nm)/18:14 (4 : 6, 16 nm)/C ₇₀ (10 nm)/PTCBI (5 nm)/Ag	9.30	0.92	63	5.4	[23]
ITO/MoO ₃ (20 nm)/18:14 (4 : 6, 16 nm)/C ₇₀ (10 nm)/PTCBI (5 nm)/Ag (0.1 nm)/MoO ₃ (5 nm)/DBP:C ₇₀ (1 : 10, 25 nm)/C ₇₀ (7 nm)/Ag	7.40	1.85	61	8.3	[23]

^a PC₇₀BM=[6,6]phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester, BCP=bathocuproine, PTCBI=3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-bisbenzimidazole, SubPc=subphthalocyanine, DBP=tetraphenyldibenzoperiflanthene, NTCDA=1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride, 给受体比例为质量比; ^b J_{sc} 表示短路电流密度; ^c V_{oc} 表示开路电压; ^d FF 表示填充因子; ^e PCE 表示能量转换效率.

eV. 但它们能带隙比 SQ 14~16 宽, 分别为 2.1 和 1.9 eV, 吸收光谱主要在可见光区. 尽管基于 SQ 17 和 18 的 SQ/C₆₀ 平面异质结 OPV 器件的 PCE 较低, 分别为 3.7% 和 4.0%. 但是因为其较低的 HOMO 能级, 器件开路电压分别高达 1.0 和 0.92 V^[35]. 有趣的是, 将 SQ 15 和 18 以 1 : 0.5 的比例混合而成的薄膜作为给体材料, 与 C₆₀ 受体结合的平面异质结器件 PCE 提高到 5.9%^[36]; 而将 SQ 18 和 14 以 4 : 6 的比例混合作为给体层, 以 C₇₀ 为受体层的平面异质结器件 PCE 提高到 5.4%^[23]. 器件效率提升的主要原因为给体层吸收谱带变宽引起器件短路电流密度的显著提升.



叠层结构 OPV 器件是将两个或多个 OPV 单元器件通过连接层材料连接叠加而成的一种器件结构. 在这种器件结构中, 具有不同吸收谱带的材料通过叠加可以吸收更宽波长范围的太阳光, 从而既有效地吸收了光子, 又保证了电荷的有效分离, 使器件具有较大的短路电流密度和填充因子. 同时叠层 OPV 器件的开路电压为单元 OPV 器件电压的加和, 因此这类器件结构往往呈现出比单元器件更高的 PCE. 2012 年 Lassiter 等^[37]将 SubPc:C₇₀ (SubPc 为 subphthalocyanine) 本体异质结作为吸收蓝绿光单元器件, 将 SQ14/C₇₀ 平面异质结作为吸收近红外光单元器件制备叠层 OPV 器件, 其 PCE 达

6.6%. Wang 等^[23]将 SQ 18:SQ 14 (4 : 6)/C₇₀ 平面异质结器件作为单元器件结合 DBP:C₇₀ (DBP 为 tetraphenyl-dibenzoperiflanthene) 本体异质结单元器件制备叠层 OPV 器件, 获得了高达 8.3% 的 PCE, 这也是迄今为止基于 SQ 给体材料的 OPV 中效率最高的器件.

该研究组在阐述给受体材料界面与 OPV 性能之间的关系方面也开展了一系列的研究. Zimmerman 等^[38]将富勒烯 C₆₀ 受体材料蒸镀在溶液法制成的 SQ 14 给体薄膜上, 制备了平面异质结 OPV 器件, 并通过溶剂蒸汽分别处理 SQ 14 薄膜及 SQ 14/C₆₀ 双层薄膜, 通过器件性能参数的对比来研究给受体界面对器件性的影响. 结果表明, 未经蒸汽处理的异质结器件表现出开路电压较高但短路电流密度较低的特性, PCE 为 3.6%. 在 OPV 器件制备过程中, 如果仅对 SQ 14 薄膜进行蒸汽处理, 则薄膜中 SQ 14 分子结晶度增加, SQ 14/C₆₀ 给受体界面处分子呈现有序排布, 器件虽然获得了高的短路电流密度和填充因子, 但开路电压却明显减小. 而如果对 SQ 14/C₆₀ 双层薄膜进行溶剂蒸汽处理可使 SQ 14 和 C₆₀ 薄膜中的分子都呈现出有序排布, 这对器件的电荷传输和收集非常有利. 尽管在给受体界面处分子呈现无序排列, 器件却表现出高的短路电流密度、开路电压和填充因子, 使器件 PCE 提高至 4.8%.

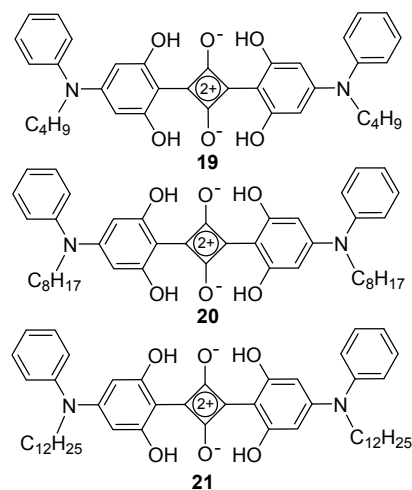
1.4 Kido 研究组

Kido 研究组^[16]的研究结果表明, SQ 13 是光电性能非常优异的 SQ 类小分子给体材料之一. SQ 13 的吸收系数大于 $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 薄膜材料的吸收覆盖了 500~800 nm 近红外光谱区域; 同时它的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.3 和 -3.5 eV, 较宽的近红外吸收谱带和较低的 HOMO 能级意味着基于 SQ 13 的 OPV 器件短路电流密度和开路电压将会较大. 另外 SQ 13 具有适中的溶解性和较高的热稳定性, 因此可以分别利用溶液法和真空蒸镀法这两种工艺来制备 SQ 13 薄膜材料和基于 SQ 13 材料的 OPV 器件. 除此之外, 从材料合成的角度来说, SQ 13 作为 OPV 给体材料具有以下优势: (1) SQ 13 是通过一步缩合反应获得, 副产物仅有水, 反应过程清洁环保; (2) 反应过程中, 前驱体非常廉价, 没有使用昂贵且难以分离的催化剂和配体; (3) 终产物 SQ 有很高的结晶度, 易于从反应混合物中分离并获得 99% 以上的纯度; (4) 产率高达 80%. 这些特性都表明 SQ 13 是一种非常理想的实现高效 OPV 器件的给体材料. 日本山形大学 Kido 研究组对基于 SQ 13 给体和富勒烯受体的 OPV 器件开展了更深入的研究. 2011 年, Chen 等^[39]采用真空蒸镀技术制备了以 SQ 13 为给体材料和富勒烯 C₇₀ 作为受体材料的平面异质结结构 OPV 器件. 因为 C₇₀ 受体材料在可见光区域的光吸收能力比 C₆₀ 更强, 因此基于平面异质结

SQ **13**/C₇₀ 的 OPV 器件的 PCE 为 4.1%, 比 SQ **13**/C₆₀ 器件的 PCE 提高了约 30%(表 4)。同年, Chen 等^[40]系统地研究了以 SQ **13** 作为给体材料, 富勒烯 PC₇₀BM 为受体材料, 采用溶液法制备的本体异质结 OPV 器件。为了研究给受体的混合比例对器件光伏特性的影响, 他们分别制备了给受体比例从 1:1 到 1:99 的多个 OPV 器件, 结果表明给受体比例为 1:5 时本体异质结 OPV 器件的 PCE 最高, 为 4.0%。低材料迁移率限制了本体异质结 OPV 器件的电荷传输能力, 当器件温度升高到 80℃ 时, 给受体材料的迁移率都明显提高, 因此器件的 PCE 提高到 5.1%。接着 Chen 等^[41]以 SQ **13** 为给体材料, C₇₀ 为受体材料, 采用真空共蒸镀的方法制备本体异质结 OPV 器件, 当给受体混合比例为 1:5 时器件 PCE 达到最高值 6.1%。真空共蒸镀的方法提高了活性层的载流子迁移率, 从而获得了非常高的短路电流密度和填充因子, 最终获得了比溶液法更高的 PCE。同时研究还发现给受体比例在 1:5~1:20 的较大范围内器件效率都大于 5.5%, 这给工业化生产中选择对配比参数不敏感的材料提供了一种选择。同时, Chen 等^[40]发现在基于 SQ 给体材料的 OPV 器件中, 除了器件活性层材料, 器件的阳极缓冲层材料对器件性能影响也很大。例如, 在 SQ **13**:PC₇₀BM 本体异质结 OPV 体系中, 基于 MoO₃ 阳极缓冲层的器件比基于 PEDOT:PSS 阳极缓冲层的器件的开路电压更高, 这可能是因为 MoO₃ 的功函数(-5.7 eV)比 PEDOT:PSS 的功函数(-5.0 eV)高导致的^[40]。

Forrest 等的研究表明, SQ **14** 也是一种光电性能优异的 OPV 给体材料。然而该 SQ 衍生物在有机溶剂中的溶解度非常低, 限制了其在溶液法制备的本体异质结 OPV 中的应用。为了在保证该材料优异光电性能的基础上提高它的溶解性, Kido 研究组^[42]采用不同长度的烷基链取代 SQ **14** 中的一个苯基侧链, 设计合成了一系

列新的 SQ 衍生物 **19**~**21**。这三个化合物中烷基取代基的碳链长度依次增大, 而随着碳链长度的增大 SQ 衍生物的溶解度也依次增大。SQ **21** 的烷基取代基碳链长度最长, 其溶解性也最好。这些 SQ 衍生物在溶液状态的消光系数约为 $3.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在薄膜状态下显示较宽的近红外吸收光谱。这些 SQ 衍生物虽然烷基取代基的碳链长度不同, 但所有的 SQ 表现出相同的 HOMO 和 LUMO 能级。将 SQ **19**, **20**, **21** 分别作为给体材料与 PC₇₀BM 受体材料结合制备的本体异质结 OPV 器件的 PCE 分别为 4.9%, 4.1% 和 2.0%。实验结果表明具有较短烷基链的 SQ **19** 在薄膜状态下的吸收光谱与单分子吸收谱相比明显红移, 拓宽了的吸收光谱增强了基于 SQ **19** 的 OPV 器件在近红外区域的光吸收, 因此表现出较高的器件光伏性能。



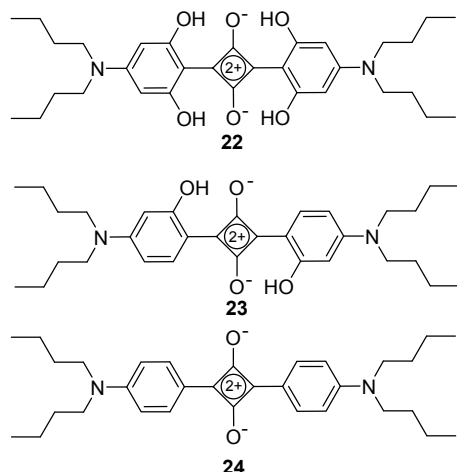
该研究组通过对比上述所有基于 SQ 的 OPV 器件的性能发现, 具有 SQ(OH)₄ 分子骨架的对称型 SQ 衍生物表现出优异的光电性能, 其作为给体材料在获得高效 OPV 器件中潜力很大。这类 SQ 衍生物具有共同的特性

表 4 基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体材料的 OPV 电池的光伏性能参数
Table 4 Photovoltaic parameters of SQ donors and fullerene acceptors-based OPV cells

Device structure ^a	$J_{sc}^b/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}^c/V	FF ^d /%	PCE ^e /%	Reference
ITO/MoO ₃ (5 nm)/ 13 (9 nm)/C ₇₀ (40 nm)/BCP (8 nm)/Al	7.80	0.79	63	4.1	[39]
ITO/MoO ₃ (6 nm)/ 13 :PC ₇₀ BM (1:5, 70 nm)/BCP(10 nm)/Al	10.6	0.93	41	4.0	[40]
ITO/MoO ₃ (4 nm)/ 13 :C ₇₀ (1:5, 60 nm)/BCP (10 nm)/Al	13.6	0.86	52	6.1	[41]
ITO/MoO ₃ (6 nm)/ 19 :PC ₇₀ BM (1:3, 70 nm)/BCP(10 nm)/Al	11.01	0.98	45	4.86	[42]
ITO/MoO ₃ (6 nm)/ 20 :PC ₇₀ BM (1:3, 70 nm)/BCP(10 nm)/Al	9.96	0.99	41	4.08	[42]
ITO/MoO ₃ (6 nm)/ 21 :PC ₇₀ BM (1:3, 70 nm)/BCP(10 nm)/Al	5.72	0.96	36	1.97	[42]
ITO/MoO ₃ (6 nm)/ 22 :PC ₇₀ BM (1:1.5, 70 nm)/BCP (10 nm)/Al	9.40	0.86	49	4.0	[33]
ITO/MoO ₃ (6 nm)/ 23 :PC ₇₀ BM (1:1.5, 70 nm)/BCP (10 nm)/Al	7.10	0.77	40	2.2	[33]
ITO/MoO ₃ (6 nm)/ 24 :PC ₇₀ BM (1:1.5, 70 nm)/BCP (10 nm)/Al	6.10	0.6	43	1.5	[33]
ITO/MoO ₃ (5 nm)/ 24 (J-aggregate, 20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (8 nm)/Al	6.48	0.52	53	1.79	[43]
ITO/MoO ₃ (5 nm)/ 24 (H-aggregate, 20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/BCP (8 nm)/Al	3.79	0.25	50	0.47	[43]

^a PC₇₀BM=[6,6]phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester; BCP=bathocuproine, 给受体比例为质量比; ^b J_{sc} 表示短路电流密度; ^c V_{oc} 表示开路电压; ^d FF 表示填充因子; ^e PCE 表示能量转换效率。

如大于 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收系数、相对较低的能带隙(约 1.7 eV)和较低的 HOMO 能级(约 -5.3 eV). 为了研究具有 $\text{SQ}(\text{OH})_4$ 分子骨架结构的 SQ 类小分子中羟基的个数对材料特性及器件光伏性能的影响, Chen 等^[33]设计合成了一系列 SQ 衍生物 **22**~**24**, 这三个化合物分别包含 4, 2, 0 个羟基基团. 研究表明, SQ **22**, **23** 和 **24** 的 HOMO 能级分别为 -5.18, -5.07 和 -5.02 eV, 随着分子中羟基个数的增多分子的 HOMO 能级依次降低. 这主要是由于分子中羟基个数不同而导致分子内氢键作用也完全不同. 在 SQ **22** 和 **23** 中, 分子内氢键通过参与分子的共轭结构降低了 SQ 中心四元环的能量. 具有 $\text{SQ}(\text{OH})_4$ 分子骨架的 SQ **22** 包含 4 个氢键, 其较强的分子内氢键作用使其 HOMO 能级最低, 而相应的基于 SQ **22** 给体材料的 OPV 器件的开路电压也最大.

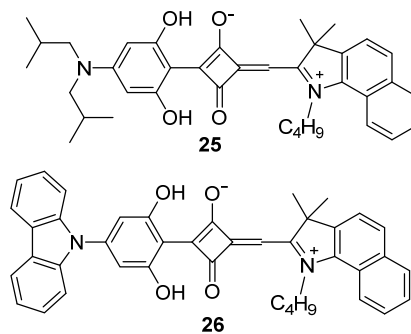


该研究组在 SQ 类小分子材料分子聚集对薄膜材料特性及 OPV 器件光伏性能的影响方面也做了一系列研究工作. 以 SQ **24** 为例, Chen 等^[43]系统研究了分子聚集对 SQ 薄膜光电性能以及 SQ/ C_{60} 平面异质结器件光伏特性的影响. 他们发现在用旋涂法制备 SQ 薄膜的过程中, 通过改变旋涂溶剂的方法能够有效调控 SQ **24** 分子在固体薄膜中的聚集状态. 用沸点较低的溶剂如二氯甲烷、氯仿、氯苯作溶剂旋涂制备的 SQ **24** 薄膜, 薄膜的吸收光谱在 770 nm 处有窄且尖的吸收峰, 该吸收峰与 SQ **24** 单分子吸收峰(645 nm)相比红移了 125 nm, 说明此时薄膜中 SQ **24** 表现出典型的 J-聚集特性. 然而用沸点较高的邻二氯苯作溶剂旋涂制备的 SQ **24** 薄膜的吸收峰在 544 nm 处, 与 SQ **24** 单分子吸收峰相比发生了明显的蓝移现象, 说明该薄膜中 SQ **24** 分子呈现 H-聚集. 该研究结果表明在旋涂法制备 SQ **24** 薄膜过程中, 旋涂溶剂的沸点对 SQ **24** 分子在固体薄膜中的排列方式起着至关重要的作用: 具有低沸点的溶剂在旋涂过程中蒸发速度较快, 溶剂的快速蒸发有利于形成 J-聚集; 而沸点较高的

溶剂在旋涂过程中蒸发速度较慢, 从而保证了分子有足够时间进行有序排列, 因此分子呈现 H-聚集. 此外, 由于强分子间耦合作用的存在, J-聚集薄膜的空穴迁移率要比 H-聚集薄膜的高上一个数量级. 且 J-聚集薄膜的电离电势比 H-聚集薄膜的电离电势低约 0.3 eV, 这可能是由于分子间的电荷转移造成的. J-聚集薄膜中, SQ 分子的 HOMO 上的电子密度由于相邻分子间的电荷转移作用而减小, 这将导致薄膜电离电势的降低^[43]. 因此, 以 J-聚集薄膜为给体层的 SQ **24**/ C_{60} 器件的短路电流和开路电压都比以 H-聚集薄膜为给体层的 SQ **24**/ C_{60} 器件大一倍. 该研究结果表明 SQ 分子的 J-聚集不仅导致了吸收光谱红移, 同时增大了薄膜的迁移率并降低了薄膜的电离电势, 最终实现了较高的 OPV 器件效率. 因而调控活性层膜中的 SQ 分子呈现 J-聚集状态被认为是一种获得高性能 OPV 器件的有效方法.

1.5 Lu 和 Huang 研究组

近两三年来, 四川大学 Lu 和 Huang 研究组开发了一系列不对称型 SQ 类小分子给体材料, 这类 SQ 材料具有分子结构易于修饰且在有机溶剂中溶解度较高的特点, 在溶液法制备的体异质结 OPV 器件中表现出优异的光伏性能. 2013 年, Yang 等^[44]设计并制备了两种不对称型 SQ 衍生物 **25** 和 **26**, 在 SQ **25** 中一个强给电子基团二异丁基胺被引入到苯基中, 而咪唑基团代替二异丁基胺构成另一种 SQ 化合物 **26**. 由于强给电子基团的引入, SQ **25** 具有相对较窄的能带隙和良好的溶解性, 但其 HOMO 能级比较高, 为 -5.06 eV. 而在 SQ **26** 分子中, 由于咪唑基团具有相对较弱的给电子能力, SQ **26** 具有比 **25** 更低的 HOMO 能级, 为 -5.46 eV. 所以 SQ **25**: PC_{70}BM 本体异质结 OPV 器件的开路电压(0.75 V)远小于 SQ **26**: PC_{70}BM 本体异质结 OPV 器件的开路电压(1.12 V). 然而基于 SQ **25** 和 **26** 的 OPV 器件的短路电流密度和填充因子都较低, 导致器件的 PCE 较低, 分别为 1.54% 和 2.34%(表 5).



基于 SQ **25**, **26** 的 OPV 器件短路电流密度和填充因子较低的原因可能是由于活性层材料的迁移率较低造成的. 合理的分子结构设计是一种获得高迁移率材料的

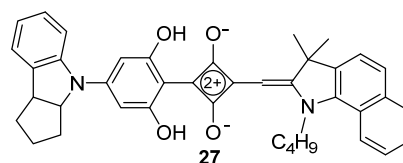
表 5 基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体材料的 OPV 电池的光伏性能参数
Table 5 Photovoltaic parameters of SQ donors and fullerene acceptors-based OPV cells

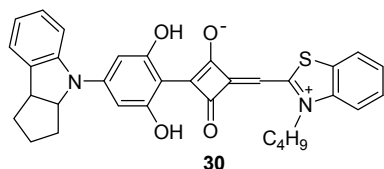
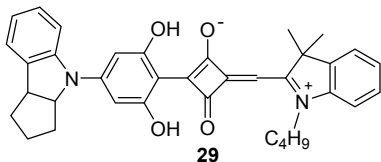
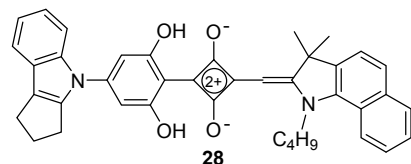
Device structure ^a	$J_{sc}^b/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}^c/V	FF ^d /%	PCE ^e /%	Reference
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 25 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	5.40	0.75	38	1.54	[44]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 26 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	5.81	1.12	36	2.34	[44]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 27 :PC ₇₀ BM (1 : 8, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	10.19	0.81	48	3.9	[45]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 28 :PC ₇₀ BM (1 : 8, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	7.36	0.91	34	2.2	[45]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 29 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 60 nm)/BCP (6 nm)/Al	10.34	0.86	48	4.27	[46]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 30 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 60 nm)/BCP (6 nm)/Al	8.97	0.72	43	2.78	[46]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 31 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	9.06	0.83	47	3.53	[47]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 32 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	9.02	0.87	47	3.69	[47]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 33 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	8.46	0.87	45	3.31	[47]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 34 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	8.23	0.87	45	3.22	[47]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 35 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	9.03	0.85	46	3.53	[47]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 36 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	8.07	0.81	47	3.08	[47]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 37 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	11.03	0.81	48	4.29	[48]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 38 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	9.50	0.82	47	3.66	[48]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 39 :PC ₇₀ BM (1 : 3, 80 nm)/C ₇₀ (7 nm)/BCP (5 nm)/Al	11.18	0.84	46	4.47	[49]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 40 :PC ₇₀ BM (1 : 3, 80 nm)/C ₇₀ (7 nm)/BCP (5 nm)/Al	11.56	0.92	47	5.00	[49]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 41 :PC ₇₀ BM (1 : 3, 60 nm)/BCP (6 nm)/Al	11.38	0.92	50	5.24	[50]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 42 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	9.40	0.75	39	2.81	[51]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 43 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	10.82	0.79	42	3.58	[51]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 44 :PC ₇₀ BM (1 : 5, 80 nm)/LiF (0.8 nm)/Al	11.80	0.78	45	4.12	[51]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 45 :PC ₇₀ BM (1 : 3, 60 nm)/BCP (6 nm)/Al	13.02	0.83	47	5.08	[52]
ITO/MoO ₃ (8 nm)/ 46 :PC ₇₀ BM (1 : 3, 60 nm)/BCP (6 nm)/Al	12.87	0.84	46	4.97	[52]

^a PC₇₀BM=[6,6]phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester, BCP=bathocuproine, 给受体比例为质量比; ^b J_{sc} 表示短路电流密度; ^c V_{oc} 表示开路电压; ^d FF 表示填充因子; ^e PCE 表示能量转换效率.

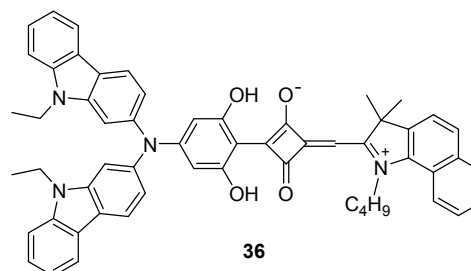
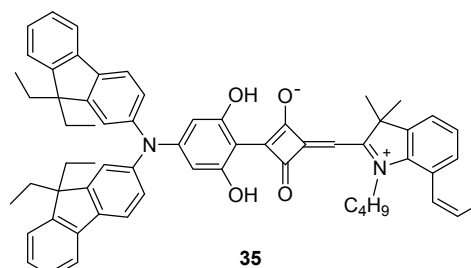
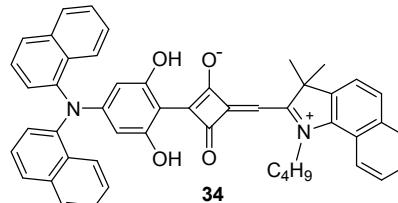
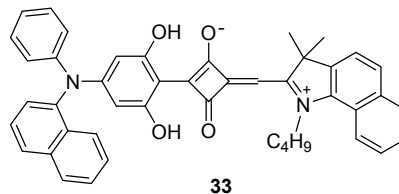
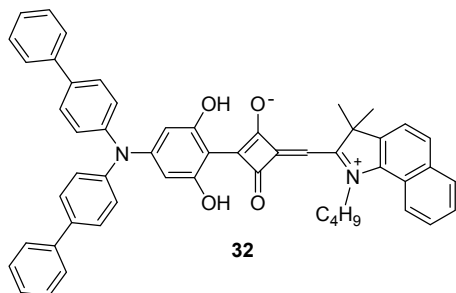
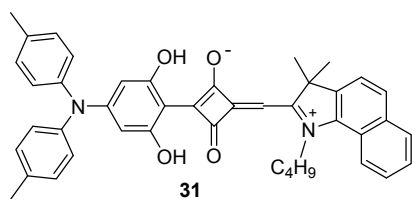
有效方法, 具有平面结构的分子可使分子间的堆积更紧密, 从而获得较高的材料迁移率. 而 OPV 器件活性层材料迁移率的提高可以从根本上提高短路电流与填充因子, 进而提高 PCE. 沿着这种通过分子结构设计提高 OPV 器件性能的理念, 该研究组分别引入刚性较高、平面性较好的二氢吡啶和吡啶基团设计合成了 SQ **27**, **28**^[45]. 将环戊基结合在 SQ **27**, **28** 分子中的二氢吡啶和吡啶基团上的目的是使 SQ 分子具有更好的溶液加工特性. 相比于包含[b]吡啶取代的环戊二烯基团的 SQ **28**, 包含[b]二氢吡啶取代的环戊二烯基团的 SQ **27** 具有较好的分子平面性, 较强烈的分子间相互作用和较高的结晶态密度, 红移的吸收光谱和较高的吸收系数, 以及较高的空穴迁移率. 因此, 与基于 SQ **28** 的本体异质结 SQ **28**:PC₇₀BM 器件相比, 基于 SQ **27** 的本体异质结 SQ **27**:PC₇₀BM 器件具有更高的短路电流和填充因子, 因而其 PCE 较高, 为 3.9%. 为了进一步提升这类包含[b]二氢吡啶取代的环戊二烯基团的不对称型 SQ 类小分子材料的光电性能, 该研究组^[46]对 SQ **27** 的分子进行了进一步的修饰, 分别用 2,3,3-三甲基吡啶和 2-甲基苯并噻唑基团作为给电子单元开发出两种新型 SQ 衍生物 **29** 和 **30**. 虽然 SQ **29** 和 **30** 在溶液状态下的吸收相同, 但是这两个分子空间位阻的不同使得它们在薄膜状态下的吸收截然不同, SQ **29** 分子在薄膜中呈现 J-聚集, 薄膜状

态下的吸收与溶液状态相比明显红移, 而 SQ **30** 分子在薄膜中呈现 H-聚集, 薄膜状态下的吸收与溶液状态相比明显蓝移. SQ 分子在薄膜状态下聚集形态的不同也导致薄膜材料的能级不同, SQ **29** 的 HOMO 能级比 SQ **30** 低 0.07 eV, 因此, 与基于 SQ **30** 的器件相比, SQ **29**:PC₇₀BM 本体异质结 OPV 器件的开路电压较高. 同时, SQ **29**:PC₇₀BM 器件的短路电流密度和填充因子也较高, 分别为 10.34 mA · cm⁻² 和 48%, 这主要是由于 SQ **29**:PC₇₀BM 活性层膜中较大的电荷迁移率和给受体材料的相分离提升了器件的电荷传输及收集能力. 另外, SQ **29**:PC₇₀BM 混合膜的吸收光谱比 SQ **30**:PC₇₀BM 的吸收光谱宽, 这也是 SQ **29**:PC₇₀BM 器件短路电流密度较大的原因之一. 因此 **29**:PC₇₀BM 器件的 PCE 达 4.27%, 远高于 SQ **30**:PC₇₀BM 器件的 PCE (2.78%). 该研究结果表明, SQ 分子中给电子单元对材料的光电性能影响非常大, 通过选用合适的给电子单元调控材料光电性能是构筑高效 SQ 材料的有效途径.



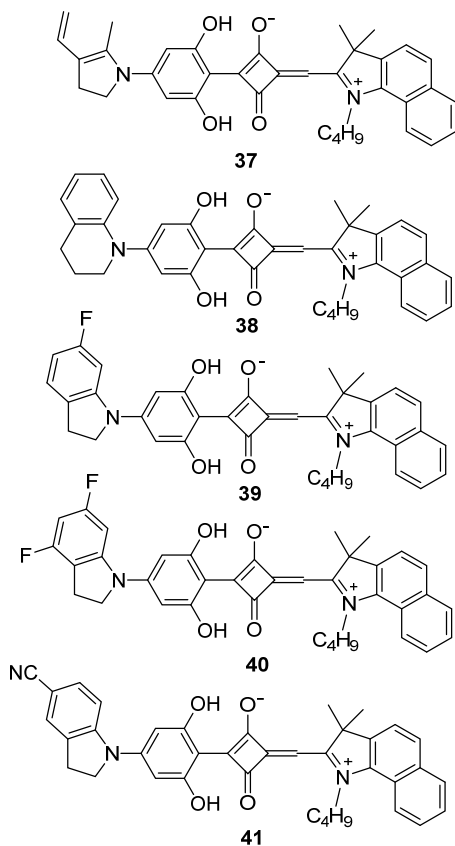


为进一步开发其它高性能不对称型 SQ 类小分子给体材料, Yang 等在 SQ 25 分子骨架结构基础上, 设计合成了一系列以二芳基胺基团封端的 SQ 衍生物 31~36^[47]. 与 SQ 25 相比, SQ 31~36 薄膜的吸收峰值表现出明显的红移, 并且吸收光谱更宽. 除此之外, 这些化合物的 HOMO 和 LUMO 能级都比 SQ 25 低. 尽管它们中的大多数化合物的空穴迁移率比 SQ 25 低, 但是以 SQ 31~36 为给体材料的 SQ:PC₇₀BM 本体异质结器件的开路电压在 0.81~0.87 V 范围区间, 短路电流密度在 8.07~9.06 mA·cm⁻² 范围区间, 填充因子在 45%~47% 范围区间, PCE 在 3.08~3.69% 范围区间, 均高于同样条件下基于 SQ 25 的本体异质结 OPV 器件对应的各项性能参数. 这些研究结果表明以二芳基胺基团封端的不对称型 SQ 给体材料可以同时提高 OPV 器件的短路电流密度, 开路电压和填充因子进而提高器件 PCE, 为获得高性能 OPV 器件提供了一种可参考的思路.



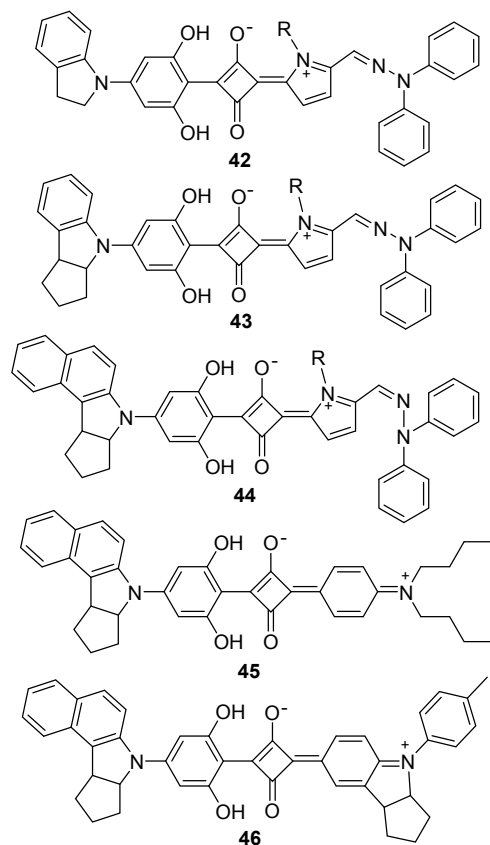
该研究组在前期研究工作的基础上发现, 基于 SQ 26 的 SQ 26:PC₇₀BM 本体异质结器件的开路电压高达 1.12 V, 然而由于该分子中包含的咪唑基团的给电子能力较弱, 且该基团较大的空间位阻作用使得 SQ 26 分子结构的平面性较差, 使得基于 SQ 26 的 SQ:PC₇₀BM 本体异质结器件短路电流密度较低, 导致较低的 PCE. Yang 等^[48]分别用给电子能力较强且空间位阻较小的二氢吡咯基团和四氢喹啉基团取代 SQ 26 中的咪唑基团, 设计合成了 SQ 37 和 38. 二氢吡咯基团的引入使得 SQ 37 表现出较低的能带隙(1.43 eV), 薄膜状态下在 550~850 nm 表现出较强的吸收, 且分子间距较小. 基于 SQ 37 的本体异质结 SQ 37:PC₇₀BM 器件的短路电流高达 11.03 mA·cm⁻², PCE 为 4.29%, 而基于 SQ 38 的本体异质结 SQ 38:PC₇₀BM 器件的短路电流为 9.50 mA·cm⁻², PCE 为 3.66%. 由于 SQ 37 的 HOMO 能级较高为 -5.09 eV, 导致 SQ 37:PC₇₀BM 器件的开路电压为 0.81 V. 为降低此类材料的 HOMO 能级从而提高 OPV 器件的开路电压, Yang 等^[49]将不同个数的吸电子基团氟离子引入到 SQ 37 分子的二氢吡咯基团上, 设计合成了 SQ 39 和 40 两种新型 SQ 衍生物. 由于吸电子基团氟离

子的引入,使得 SQ 39 和 40 的 HOMO 能级分别降低至 -5.14 和 -5.19 eV. 同时这两个分子中 C—F 键的存在增强了分子间的相互作用力,进而提高了材料的空穴迁移率. SQ 39, 40 优异的光电性能使得基于这两个材料的本体异质结 SQ:PC₇₀BM 器件表现出优异的光伏性能, PCE 分别为 4.47% 和 5.0%. Yang 等^[50]将另一类吸电子基团氰基引入到 SQ 37 分子的二氢吡咯基团上,设计合成了新型 SQ 衍生物 41. SQ 41 比 SQ 37 的 HOMO 能级更低(为 -5.20 eV),空穴迁移率更高(为 $4.00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),因而 SQ 41:PC₇₀BM 器件表现出更高的短路电流密度 $11.38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和开路电压 0.92 V ,最终获得了较高的 PCE 5.24%.



由于大多数 SQ 类小分子材料吸收光谱相对较窄,这对于 OPV 电池光捕获的过程不利. 该研究组在可见-近红外区域具有较宽吸收谱带的新型 SQ 材料的开发方面做了一些研究工作. Pagani^[19]和 Marks 研究组^[26]的研究结果表明,包含 (*E*)-2-(2,2-双苯基)甲基-1-(己-5-烯基)-1*H*-吡咯基团的 SQ 类小分子材料由于双键封端的烷基侧链的存在,使得这类材料具有相对较宽的吸收谱带和较高的空穴迁移率. 另外 Yang 等^[45,48~50]的研究结果表明具有平面特性的二氢吡咯基团是构建低带隙,高性能的 SQ 类小分子给体材料的理想取代基团. 基于这些研究工作,Chen 等^[51]将 (*E*)-2-(2,2-双苯基)甲基-1-(己-5-烯基)-1*H*-吡咯基团和 *N*-(3,5-二羟苯基)二氢吡咯基团分

别连接在 SQ 中心四元环两端,设计合成了 SQ 42. 而 SQ 43, 44 是将 SQ 42 上的二氢吡咯基分别换成环戊二烯并二氢吡咯和苯并环戊二烯二氢吡咯基团获得的,这样的分子结构提高了材料的溶解度以及分子间的 π - π 堆积. 研究结果表明, SQ 44 具有较高的溶解度,较小的能带隙(1.33 eV)以及在 $550 \sim 950 \text{ nm}$ 范围内较强的吸收特性,因此 SQ 44:PC₇₀BM 本体异质结 OPV 器件具有较高的短路电流密度 $11.80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和较大的能量转化效率 4.12%. 运用类似的分子设计理念, Yang 等^[52]将两种给电子基团直接连接在 SQ 中心四元环上,设计合成了 SQ 衍生物 45 和 46. SQ 45 和 46 的能带隙分别为 1.47 和 1.39 eV ,它们的 HOMO 能级都为 -5.10 eV ,且在 $500 \sim 900 \text{ nm}$ 范围内吸收较强. 基于 SQ 45 和 46 的 SQ:PC₇₀BM 本体异质结 OPV 器件的短路电流密度均超过 $13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,开路电压为 0.84 V ,填充因子为 49%,因此器件 PCE 均超过 5%. 该研究结果进一步说明通过合理分子结构设计提升材料光电性能是实现高效 OPV 器件行之有效的研究思路.



1.6 Ko 研究组

韩国高丽大学的 Ko 研究组合成了一系列对称或不对称 SQ 类小分子材料,并将这些材料作为电子给体结合富勒烯受体制备本体异质结 OPV 器件. 2011 年, So 等^[53]以方酸-吡咯-噻吩为分子骨架,以三苯胺或苯并

噻吩作为端基分别合成了窄带隙对称型 SQ 衍生物 SQ 47 和 48, 并通过对比这两种材料的光电性能及基于这两种 SQ 小分子给体的 SQ:PC₇₀BM 本体异质结器件的光伏特性来研究三苯胺端基的作用. 研究结果显示, 包含三苯胺端基的 SQ 47 分子由于较强的分子间 π - π 堆积作用, 其空穴迁移率是包含苯并噻吩端基的 SQ 48 的 4 倍, 因此 SQ 47:PC₇₀BM 器件具备较强的电荷传输能力, 导致该器件的短路电流密度和填充因子较高, 分别为 9.32 mA $\cdot$ cm⁻² 和 30%; 该器件 PCE 为 1.83%, 比 SQ 48:PC₇₀BM 器件的 PCE 高约 42%(表 6). 该研究结果表明, 采用三苯基胺给电子基团作为封端基团是一种开发可溶液加工的低带隙、高迁移率 SQ 类小分子给体材料的有效途径. 2012 年, 该研究组^[54]在 SQ 47 分子骨架的基础上设计合成了不对称型 SQ 衍生物 49 和 50, 并制备了基于 SQ 给体和富勒烯受体的本体异质结 OPV 器件. SQ 49 分子包含三苯基胺给电子基、 π -共轭二噻吩吡咯桥和方酸-吡啶吸电子单元, 而 SQ 50 是在 SQ 49 分子结构基础上, 通过在方酸单元引入二氰基乙烯基吸电子基团而

成. 由于该二氰基乙烯基吸电子基团的存在, SQ 50 分子具有较强的分子内电荷转移作用, 导致其吸收光谱与 SQ 49 的吸收光谱相比明显红移, 且其 HOMO 能级明显低于 SQ 49 的 HOMO 能级. 因此基于 SQ 50 给体材料的 SQ 50:PC₇₀BM 本体异质结器件显示较高的短路电流密度(9.05 mA $\cdot$ cm⁻²)、开路电压(0.65 V)和 PCE (2.05%). 限制基于 SQ 47~50 的本体异质结 OPV 器件效率的主要因素为器件的填充因子较低, 仅为 30%左右, 这可能是由于这类 SQ 材料较低的空穴迁移率导致的^[33]. 另外, OPV 器件结构中电子传输层的缺失也可能是引起器件填充因子较低的原因之一^[6].

2015 年, Peak 等^[55]设计并合成了窄带隙不对称型 SQ 衍生物 51, 并将之作为给体材料与富勒烯受体材料结合, 采用溶液法制备了本体异质结 OPV 器件. SQ 51 分子中强吸电子基团烷基氨基的存在使得分子间电荷转移作用较强, 因此该分子在薄膜状态下的吸收光谱较宽. 当用 CB (CB 为氯苯)作为旋涂溶剂时, SQ51:PC₇₀-BM 本体异质结器件的 PCE 为 3.60%, 短路电流密度为

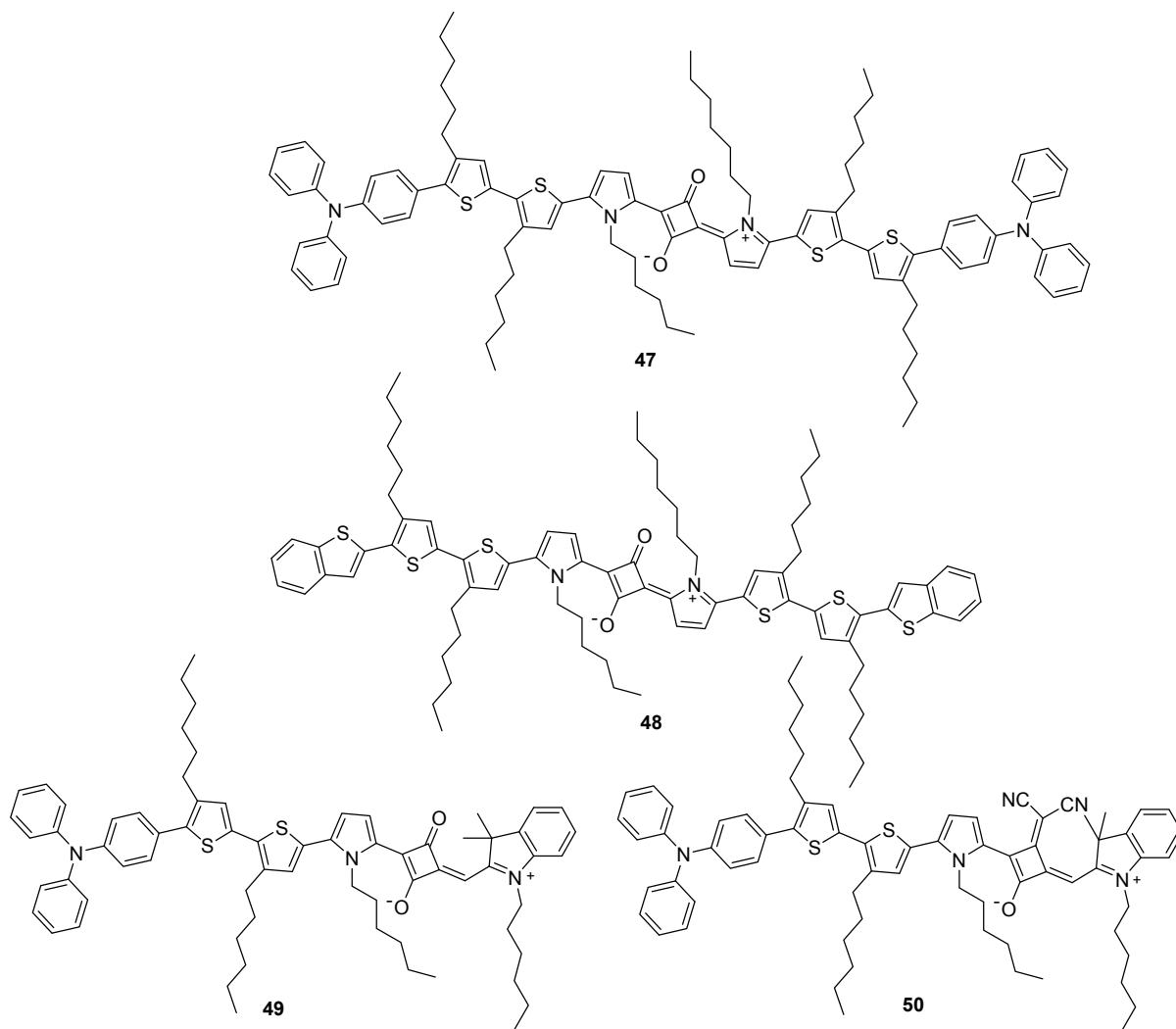
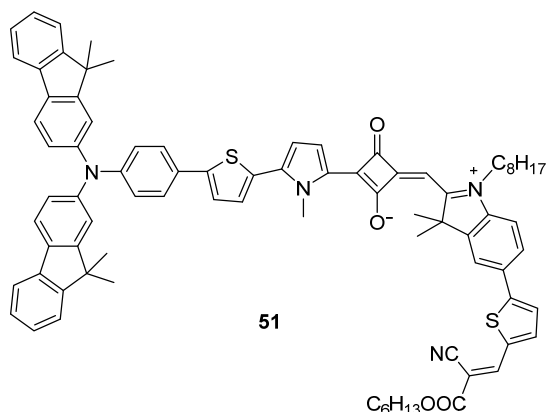


表 6 基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体材料的 OPV 电池的光伏性能参数
Table 6 Photovoltaic parameters of SQ donors and fullerene acceptors-based OPV cells

Device structure ^a	$J_{sc}^b/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}^c/V	FF ^d /%	PCE ^e /%	Reference
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/47:PC ₇₀ BM (1 : 3, 40 nm)/Al	9.32	0.65	30	1.83	[53]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/48:PC ₇₀ BM (1 : 3, 40 nm)/Al	7.58	0.59	29	1.29	[53]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/49:PC ₇₀ BM (1 : 3)/Al	2.78	0.47	27	0.35	[54]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/50:PC ₇₀ BM (1 : 3)/Al	9.05	0.69	33	2.05	[54]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/51:PC ₇₀ BM (1 : 2)/Al	11.86	0.82	54	5.25	[55]

^a PEDOT:PSS=poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PC₇₀BM=[6,6]phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester, 给受体比例为质量比; ^b J_{sc} 表示短路电流密度; ^c V_{oc} 表示开路电压; ^d FF 表示填充因子; ^e PCE 表示能量转换效率.

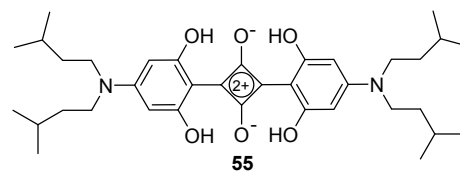
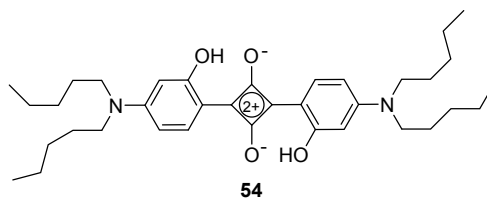
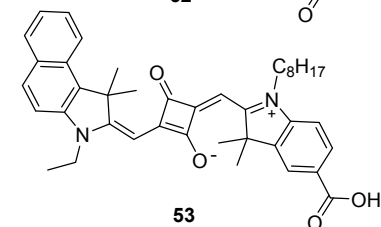
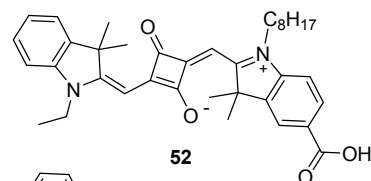
9.97 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压为 0.86 V, 填充因子为 42%. 通过在旋涂溶剂 CB 中加入少量(3%)溶剂添加剂 1,8-二碘辛烷(DIO), 可使 SQ 51:PC₇₀BM 活性层膜在旋涂过程中发生给体和受体材料的相分离, 从而有效地提高器件的电荷传输能力, 并最终导致器件性能的提升^[56]. 同时用 CB-DIO 作旋涂溶剂的 SQ 51:PC₇₀BM 薄膜的吸收光谱与仅用 CB 作旋涂溶剂的薄膜的吸收光谱相比明显红移, 这可能是由于 SQ 分子的 J-聚集引起的, 而吸收光谱的红移有利于提高器件的短路电流密度^[43]. 因此, CB-DIO 混合旋涂溶剂的应用可有效地将 SQ 51:PC₇₀BM 本体异质结器件的短路电流密度提高到 11.86 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子提高到 54%, PCE 提高到 5.25%. 只有开路电压稍微降低至 0.82 V, 这可能是由于薄膜的 J-聚集引起薄膜电离电势的改变导致的. 该研究结果表明, 在聚合物 OPV 领域常用的 DIO 溶剂添加剂同样适用于 SQ/富勒烯小分子 OPV 体系来获得较高的器件效率.



1.7 其他研究组

除了上述几个较大的研究组在基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体的 OPV 器件方面进行的较为系统的研究工作之外, 其他一些研究组在基于 SQ 类小分子的 OPV 发展中也做了一些贡献. 2009 年 Fan 等^[57]设计合成了两种新型的 SQ 衍生物 SQ 52 和 53, 并将它们作为给体材料结合富勒烯 C₆₀ 受体材料应用到平面异质结 OPV

器件中. SQ 52 和 53 的能带隙较窄为 1.6 eV, HOMO 能级较低, 为 -5.3 eV, 消光系数较高, 为 $3 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 但这两个材料的激子扩散长度比较小, 因此基于 SQ 52 和 53 的平面异质结 SQ/C₆₀ OPV 器件的 PCE 较低, 分别为 0.59% 和 1.01%(表 7). 2013 年 Spencer 等^[59]系统地研究了 SQ 54 在薄膜状态下的分子聚集状态的调控及分子聚集对器件性能的影响规律. 该研究组发现通过混合溶剂的使用可使 SQ 54:PCBM 混合薄膜中 SQ 54 分子呈现 J-聚集, 这使得混合薄膜的吸收光谱红移, 吸收效率的增加使得 OPV 器件的短路电流密度和 PCE 都得到了显著提高^[58]. 同时该研究组也研究了通过热退火的方式控制 SQ 55 的分子聚集特性, 进而提高 SQ 55:PCBM 本体异质结器件性能.



Brück 等^[60]也系统地研究了 SQ 分子聚集对器件性能的影响, 他们观察到 SQ 56~58 分子在 SQ:PCBM 混

表 7 基于 SQ 类小分子给体与富勒烯受体材料的 OPV 电池的光伏性能参数

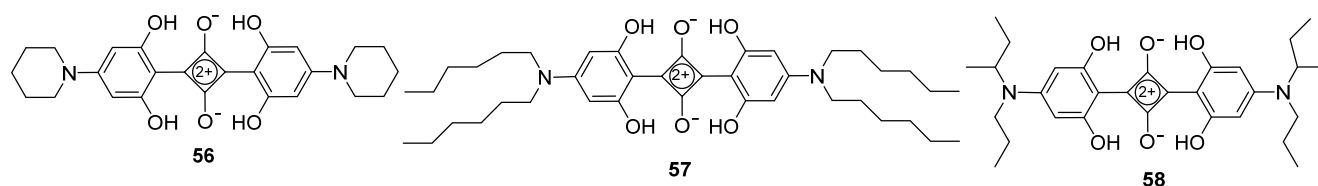
Table 7 Photovoltaic parameters of SQ donors and fullerene acceptors-based OPV cells

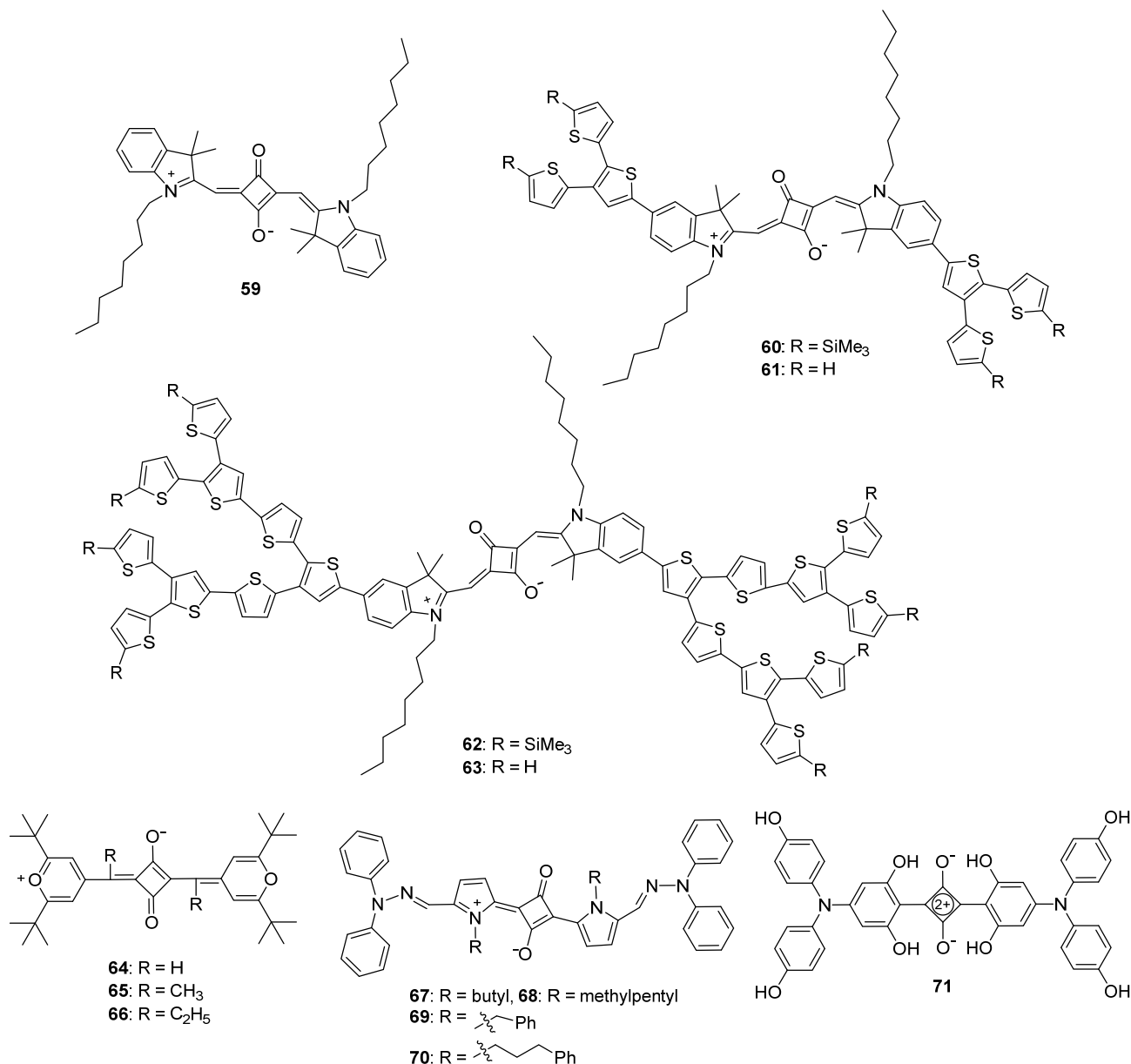
Device structure ^a	$J_{sc}^b/(mA \cdot cm^{-2})$	V_{oc}^c/V	FF ^d /%	PCE ^e /%	Reference
ITO/PEDOT:PSS/ 52 (20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/Alq ₃ /Al	5.00	0.38	31	0.59	[57]
ITO/PEDOT:PSS/ 53 (20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/Alq ₃ /Al	6.80	0.44	33	1.01	[57]
ITO/PEDOT:PSS/ 54 :PCBM/Alq ₃ (5~10 nm)/Al	13.18	0.60	31	2.4	[58]
ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/ 57 :PCBM (1:5)/Al	5.48	0.88	31	1.5	[60]
ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/ 58 :PCBM (1:3)/Al	7.75	0.76	32	1.85	[60]
ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/ 59 (20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/Alq ₃ /Al	1.17	0.32	45	0.34	[61]
ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/ 61 (20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/Alq ₃ /Al	3.17	0.50	50	1.59	[61]
ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/ 63 (20 nm)/C ₆₀ (40 nm)/Alq ₃ /Al	3.02	0.52	44	1.38	[61]
ITO/PEDOT:PSS (80 nm)/ 64 :PC ₇₀ BM (1:3, 90 nm)/Al	6.25	0.76	36	1.71	[62]
ITO/PEDOT:PSS (80 nm)/ 65 :PC ₇₀ BM (1:3, 90 nm)/Al	7.2	0.68	44	2.15	[62]
ITO/PEDOT:PSS (80 nm)/ 66 :PC ₇₀ BM (1:3, 90 nm)/Al	6.82	0.66	42	1.89	[62]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 67 :PCBM (1:3)/Ca (25 nm)/Al	6.19	0.57	37	1.34	[63]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 68 :PCBM (1:3)/Ca (25 nm)/Al	6.12	0.58	40	1.49	[63]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 69 :PCBM (1:3)/Ca (25 nm)/Al	5.48	0.63	33	1.20	[63]
ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/ 70 :PCBM (1:2)/Ca (25 nm)/Al	6.07	0.64	39	1.57	[63]
ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/ 71 :PC ₇₀ BM (1:5, 70 nm)/LiF (1.5 nm)/Al	10.01	0.84	53	4.44	[65]

^a PEDOT:PSS=poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate); PCBM=[6,6]phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester; PC₇₀BM=[6,6]phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester; Alq₃=Tris-(8-hydroxyquinolino)aluminum; BCP=bathocuproine, 给受体比例为质量比; ^b J_{sc} 表示短路电流密度; ^c V_{oc} 表示开路电压; ^d FF表示填充因子; ^e (PCE表示能量转换效率).

合薄膜中呈现 H-或 J-聚集, 不同的分子聚集状态对器件性能的影响不同. Kylberg 等^[61]将树枝状寡聚噻吩基团引入 SQ 小分子材料体系, 设计并合成了一系列 SQ 衍生物 **59**~**63**, 并系统研究了树枝状寡聚噻吩基团对 SQ 小分子材料光电特性和薄膜形貌的影响, 以及对 SQ/富勒烯 OPV 器件光伏性能的影响. 研究结果表明树枝状寡聚噻吩基团的引入使得材料在薄膜状态下倾向于形成结晶态, 从而改变材料的光电特性进而调控器件的光伏性能. 2013 年 Rao 等^[62]合成了一系列窄带隙的 SQ 衍生物 **64**~**66**, 并分别用作给体材料结合 P₇₀CBM 受体制备了本体异质结 OPV 器件. 相比于 SQ **64**, 包含给电子基团甲基和乙基取代基的 SQ **65** 和 **66** 材料吸收谱有明显红移. OPV 器件中活性层吸收光谱的红移将有效的提高 OPV 电池的短路电流. 研究发现混合溶剂也能够有效的提高 SQ:富勒烯体系本体异质结 OPV 器件的性能: 当用四氢呋喃(THF)作为旋涂溶剂时, SQ **64**:PC₇₀-BM, SQ **65**:PC₇₀BM 和 SQ **66**:PC₇₀BM 本体异质结器件的 PCE 分别为 1.71%, 2.15%和 1.89%; 而以 DIO-THF 混合溶剂作为旋涂溶剂时, SQ **65**:PC₇₀BM 本体异质结 PCE 提高到 2.73%, 该器件经过加热退火可使 PCE 进一

步提高到 3.14%. PCE 的提高是由于 SQ **65** 与 PC₇₀BM 混合物薄膜结晶度的提高导致薄膜迁移率的提升, 进而引起 OPV 器件中电荷传输的平衡. Lam 等^[63]在 SQ **4** 分子骨架的基础上, 通过改变侧链基团设计并合成了一系列 SQ 衍生物 SQ **67**~**70**, 并系统研究了不同侧链对 SQ:PC₇₀BM 器件光伏特性的影响. 研究结果表明, 应用具有较大空间位阻的烷基苯基侧链可以增加 SQ 给体分子和富勒烯受体分子的分离, 从而调控给体/受体界面进而提升 OPV 器件的开路电压. 2014 年 Pelle 等^[64]通过引入给电子或吸电子基团, 在 SQ **14** 分子的苯基侧链中合成了一系列新型 SQ 衍生物. 同年, 该研究组 Karak 等^[65]选用具有窄带隙(1.4 eV), 低 HOMO 能级(-5.3 eV)的 SQ **71** 作为给体, 用溶液法制成了 SQ **71**:PC₇₀BM 本体异质结 OPV 器件. 当用 THF 作为旋涂溶剂时, SQ **71**:PC₇₀-BM 本体异质结器件表现出较低的 PCE 0.63%. 而通过应用混合溶剂 THF-CB-DIO 作为旋涂溶剂结合热退火处理, 可使 SQ **71** 分子在活性层薄膜中呈现更好的 π - π 堆积, 同时提高了活性层膜中 PC₇₀BM 分子的结晶度, 最终使得器件的 PCE 提高了 7 倍, 达到 4.44%.





2 结果与展望

回顾了近年来国内外几个研究组在基于 SQ 类小分子给体及富勒烯受体材料的 OPV 领域所做的一些研究工作, 重点分析了 SQ 类小分子给体材料的分子结构、薄膜形貌及分子聚集等对器件性能的影响. 通过对这些研究组的研究成果的综合分析, 我们发现具有 SQ(OH)₄ 分子骨架的对称型 SQ 类小分子给体材料表现出优异的光电性能, 这类材料具有较高的吸收系数, 相对较窄的带隙, 较低的 HOMO 能级. 基于这类对称型 SQ 类小分子给体材料的单结 OPV 器件已经实现了大于 6.0% 的 PCE, 而叠层 OPV 器件结构可进一步将器件 PCE 提高到大于 8.0%. 另外 Lu 和 Huang 研究组开发的一系列不对称型 SQ 类小分子材料也表现出易于调节的光电子特

性以及有机溶剂中良好的溶解性等. 基于不对称型 SQ 类小分子给体材料的本体异质结 OPV 器件已经实现了大于 5.0% 的 PCE. 除此之外, Kido 研究组发现通过控制固体薄膜下的 SQ 分子聚集行为可有效提高 OPV 器件效率.

然而, 目前限制基于 SQ/富勒烯体系 OPV 器件性能的主要因素为活性层膜中较低的材料迁移率导致较低的器件填充因子. 目前文献报道的 SQ:富勒烯本体异质结 OPV 器件的填充因子大都在 30%~50% 之间, 如果填充因子能达到 70% 以上, 那么基于 SQ 的本体异质结 OPV 器件可以实现 8%~10% 的 PCE. 因此, 要想得到基于 SQ 的高效 OPV 器件, 提升活性层中 SQ 类小分子材料的迁移率从而得到较大的填充因子是行之有效的途径. 而提升 SQ 小分子材料的迁移率可通过以下几种

途径实现: (1)通过化学修饰分子结构的方法制备具有较高迁移率的 SQ 类小分子材料; (2)通过改变活性层薄膜表面形貌的方法, 提升材料在薄膜状态下的迁移率; (3)通过调控 SQ 类小分子材料在固体薄膜中分子的聚集形态来探索提高材料迁移率的新方法。

References

- [1] Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
- [2] Chen, G.; Sasabe, H.; Sano, T.; Wang, X. F.; Hong, Z.; Kido, J.; Yang, Y. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 484007.
- [3] Li, Z.; Peng, Q.; He, P.; Wang, Y.; Hou, Q.; Li, B.; Tian, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 834 (in Chinese).
(李在房, 彭强, 和平, 王艳玲, 侯秋飞, 李本林, 田文晶, 有机化学, **2012**, *32*, 834.)
- [4] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [5] Li, Y. F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723.
- [6] Chen, G.; Wang, T.; Li, C.; Yang, L.; Xu, T.; Zhu, W.; Gao, Y.; Wei, B. *Org. Electron.* **2016**, *36*, 50.
- [7] 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.
- [8] He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 174.
- [9] Yu, W.; Huang, L.; Yang, D.; Fu, P.; Zhou, L.; Zhang, J.; Li, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10660.
- [10] Chen, J. D.; Cui, C.; Li, Y. Q.; Zhou, L.; Ou, Q. D.; Li, C.; Li, Y.; Tang, J. X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1035.
- [11] Zhang, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Yang, B.; Wang, Q.; Hou, J. *Sci. China: Chem.* **2015**, *58*, 248.
- [12] Ouyang, X.; Peng, R.; Ai, L.; Zhang, X.; Ge, Z. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 520.
- [13] Huang, J.; Li, C. Z.; Chueh, C. C.; Liu, S. Q.; Yu, J. S.; Jen, A. K. Y. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, DOI: 10.1002/aenm.201500406.
- [14] Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245.
- [15] Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886.
- [16] Chen, G.; Sasabe, H.; Igarashi, T.; Hong, Z.; Kido, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14517.
- [17] Ajayaghosh, A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 449.
- [18] Merritt, V. Y.; Hovel, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414.
- [19] Silvestri, F.; Irwin, M. D.; Beverina, L.; Facchetti, A.; Pagani, G. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640.
- [20] Wang, S.; Mayo, E.; Perez, M.; Griffe, L.; Wei, G.; Djurovich, P.; Forrest, S.; Thompson, M. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 233304.
- [21] Wei, G.; Lunt, R. R.; Sun, K.; Wang, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3555.
- [22] Wei, G.; Wang, S.; Sun, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184.
- [23] Zimmerman, J. D.; Lassiter, B. E.; Xiao, X.; Sun, K.; Dolocan, A.; Gearba, R.; Vanden Bout, D. A.; Stevenson, K. J.; Wickramasinghe, P.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *ACS Nano* **2013**, *7*, 9268.
- [24] Silvestri, F.; pez-Duarte, I. L.; Seitz, W.; Beverina, L.; Martinez-Diaz, M. V.; Marks, T. J.; Guldi, D. M.; Pagani, G. A.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2009**, 4500.
- [25] Smits, E. C. P.; Setayesh, S.; Anthopoulos, T. D.; Buechel, M.; Nijssen, W.; Coehoorn, R.; Blom, P. W. M.; de Boer, B.; de Leeuw, D. M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 734.
- [26] Bagnis, D.; Beverina, L.; Huang, H.; Silvestri, F.; Yao, Y.; Yan, H.; Pagani, G. A.; Marks, T. J.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4074.
- [27] Beverina, L.; Drees, M.; Facchetti, A.; Salamone, M.; Ruffo, R.; Pagani, G. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5555.
- [28] Mayerhöffer, U.; Deing, K. C.; Grub, K.; Braunschweig, H.; Meerholz, K.; Würthner, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776.
- [29] Deing, K. C.; Mayerhöffer, U.; Würthner, F.; Meerholz, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8328.
- [30] Wei, G.; Wang, S.; Renshaw, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1927.
- [31] Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
- [32] Wang, S.; Hall, L.; Diev, V. V.; Haiges, R.; Wei, G.; Xiao, X.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4789.
- [33] Chen, G.; Sasabe, H.; Sasaki, Y.; Katagiri, H.; Wang, X. F.; Sano, T.; Hong, Z.; Yang, Y.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1356.
- [34] Wei, G.; Xiao, X.; Wang, S.; Zimmerman, J. D.; Sun, K.; Diev, V. V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4261.
- [35] Wei, G.; Xiao, X.; Wang, S.; Sun, K.; Bergemann, K. J.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *ACS Nano* **2012**, *6*, 972.
- [36] Xiao, X.; Wei, G.; Wang, S.; Zimmerman, J. D.; Renshaw, C. K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1956.
- [37] Lassiter, B. E.; Zimmerman, J. D.; Panda, A.; Xiao, X.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 063303.
- [38] Zimmerman, J. D.; Xiao, X.; Renshaw, C. K.; Wang, S.; Diev, V. V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4366.
- [39] Chen, G.; Yokoyama, D.; Sasabe, H.; Hong, Z.; Yang, Y.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 083904.
- [40] Chen, G.; Sasabe, H.; Wang, Z.; Wang, X.; Hong, Z.; Kido, J.; Yang, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14661.
- [41] Chen, G.; Sasabe, H.; Wang, Z.; Wang, X. F.; Hong, Z.; Yang, Y.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2768.
- [42] Sasabe, H.; Igarashi, T.; Sasaki, Y.; Chen, G.; Hong, Z.; Kido, J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 42804.
- [43] Chen, G.; Sasabe, H.; Lu, W.; Wang, X. F.; Kido, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6547.
- [44] Yang, D.; Yang, Q.; Yang, L.; Luo, Q.; Huang, Y.; Lu, Z.; Zhao, S.; *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10465.
- [45] Yang, L.; Yang, Q.; Yang, D.; Luo, Q.; Zhu, Y.; Huang, Y.; Zhao, S.; Lu, Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18313.
- [46] Yang, D.; Jiao, Y.; Huang, Y.; Zhuang, T.; Yang, L.; Lu, Z.; Pu, X.; Sasabe, H.; Kido, J. *Org. Electron.* **2016**, *32*, 179.
- [47] Yang, D.; Zhu, Y.; Jiao, Y.; Yang, L.; Yang, Q.; Luo, Q.; Pu, X.; Huang, Y.; Zhao, S.; Lu, Z. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20724.
- [48] Yang, D.; Yang, Q.; Yang, L.; Luo, Q.; Chen, Y.; Zhu, Y.; Huang, Y.; Lu, Z.; Zhao, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9346.
- [49] Yang, D.; Yang, L.; Huang, Y.; Jiao, Y.; Igarashi, T.; Chen, Y.; Lu, Z.; Pu, X.; Sasabe, H.; Kido, J. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 13675.
- [50] Yang, D.; Jiao, Y.; Yang, L.; Chen, Y.; Mizoi, S.; Huang, Y.; Pu, X.; Lu, Z.; Sasabe, H.; Kido, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17704.
- [51] Chen, Y.; Zhu, Y.; Yang, D.; Luo, Q.; Yang, L.; Huang, Y.; Zhao, S.; Lu, Z. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6133.
- [52] Yang, L.; Yang, D.; Chen, Y.; Luo, Q.; Zhang, M.; Huang, Y.; Lu, Z.; Sasabe, H.; Kido, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 1877.
- [53] So, S.; Choi, H.; Kim, C.; Cho, N.; Ko, H. M.; Lee, J. K.; Ko, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3433.
- [54] So, S.; Choi, H.; Ko, H. M.; Kim, C.; Peak, S.; Cho, N.; Song, K.; Lee, J. K.; Ko, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 224.
- [55] Peak, S.; Choi, H.; Jo, H.; Lee, K.; Song, K.; Siddiqui, S. A.; Shar-

- ma, G. D.; Ko, J. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7029.
- [56] An, Q.; Zhang, F.; Zhang, J.; Tang, W.; Deng, Z.; Hu, B. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 281.
- [57] Fan, B.; Maniglio, Y.; Simeunovic, M.; Kuster, S.; Geiger, T.; Hany, R.; Nüesch, F. *Int. J. Photoenergy* **2009**, DOI: 10.1155/2009/581068.
- [58] Spencer, S.; Hu, H.; Li, Q.; Ahn, H. Y.; Qaddoura, M.; Yao, S.; Ioannidis, A.; Belfield, K.; Collison, C. J. *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **2014**, *22*, 488.
- [59] Spencer, S. D.; Bougher, C.; Heaphy, P. J.; Murcia, V. M.; Gallivan, C. P.; Monfette, A.; Andersen, J. D.; Cody, J. A.; Conrad, B. R.; Collison, C. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *112*, 202.
- [60] Brück, S.; Krause, C.; Turrisi, R.; Beverina, L.; Wilken, S.; Saak, W.; Lützen, A.; Borchert, H.; Schiek, M.; Parisi, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1067.
- [61] Kylberg, W.; Zhang, Y.; Aebersold, A.; Castro, de F. A.; Geiger, T.; Heier, J.; Kuster, S.; Ma, C. Q.; Bäuerle, P.; Nüesch, F.; Tisserant, J. N.; Hany, R. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1204.
- [62] Rao, B. A.; Yesudas, K.; Kumar, G. S.; Bhanuprakash, K.; Rao, V. J.; Sharma, G. D.; Singh, S. P. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 1688.
- [63] Lam, S. L.; Liu, X.; Zhao, F.; Lee, C. K.; Kwan, W. L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4543.
- [64] Pelle, A. M. D.; Homnick, P. J.; Bae, Y.; Lahti, P. M.; Thayumanavan, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1793.
- [65] Karak, S.; Homnick, P. J.; Pelle, A. M. D.; Bae, Y.; Duzhko, V. V.; Liu, F.; Russell, T. P.; Lahti, P. M.; Thayumanavan, S. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 11376.

(Li, L.)