方酸菁分子中烷基取代基碳链长度对光伏器件活性层形貌的影响

罗骞^①, 朱友勤^②, 杨道宾^①, 赵谔玲^{②*}, 卢志云^{①*}, 黄艳^{①*}

① 四川大学化学学院, 绿色化学教育部重点实验室, 成都 610064;

② 北京交通大学光电电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

* 联系人, E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn; luzhiyun@scu.edu.cn; huangyan@scu.edu.cn

2015-07-22 收稿, 2015-08-31 修回, 2015-09-01 接受, 2015-11-24 网络版发表

国家自然科学基金(21432005, 21190031, 21372168)和高等学校博士学科点专项科研基金(20120009130005)资助

摘要 以2,4-双[4-(*N,N*-二苯氨基)-2,6-二羟基苯基](SQ-H)方酸菁为骨架, 通过向氮原子上所连接的4个苯基上引入不同长度的烷基取代基(甲基、乙基、正丁基和正己基), 合成了分子SQ-C1/C2/C4/C6, 并研究了其分子结构与光电性能的构效关系. 研究结果显示, 对于基于该骨架的化合物而言, 烷基链的增加会使分子的摩尔消光系数降低, 同时, 分子与PC₇₁BM共混膜的粗糙度及相分离程度逐渐增加. 接触角测试结果表明, 这一形貌变化的本质是由于随不同长度烷基链(疏水性不同)的引入, 改变了原有分子骨架的表面能, 从而导致其与受体材料间的表面能差异改变所致.

关键词 方酸菁, 有机太阳能电池, 形貌, 烷基, 表面能

太阳能是人类取之不尽、用之不竭的清洁能源. 在能源问题日渐突出的今天, 对价廉、可再生能源的需求, 促使科学研究寻求低成本、高效率的太阳能电池. 有机太阳能电池因其成本低、重量轻、易柔性等特点受到越来越多的关注^[1]. 1995年, Heeger课题组^[2]提出本体异质结(BHJ)概念并成功将其应用于制备有机太阳能电池器件, 可通过溶液加工或共蒸的方法制备出电子给体与受体材料的共混光活性层, 是目前制作工艺最简单、应用最广泛的有机太阳能电池器件结构. 在BHJ有机光伏(OPV)器件中, 光活性层的形貌对器件效率起着至关重要的作用. 通常来说, 可通过热退火、溶剂退火、改变溶剂或给受体比例、加入添加剂等方法改变光活性层的形貌^[3-9], 但近年来, 人们开始关注分子结构对共混膜形貌的影响. 在有机太阳能电池给体材料的设计中, 烷基取代基的引入最初主要是为了解决材料的溶解性和成膜性^[10],

但随着研究的深入, 人们发现烷基取代基可影响共混膜的形貌, 可归因于烷基在薄膜状态下对分子的堆叠和结晶性的影响^[11-14]. 遗憾的是大量文献报道显示, 对不同的分子骨架, 优化的烷基结构并不尽相同^[15-18], 因此烷基的合理引入仍是当前OPV分子设计中的一个重要考量环节.

方酸菁染料具有红光-近红外区域吸收强、光稳定性及化学稳定性高的特点^[19,20], 已在激光复印机、非线性光学材料、染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池等方面得到广泛应用^[21-28]. 特别是近年来, 以2,4-双[4-(*N,N*-二异丁氨基)-2,6-二羟基苯基]方酸菁为代表的材料已在OPV中受到众多器件物理学家的关注^[29,30], 但相较于其他类型光伏材料, 新型的方酸菁光伏材料的数目还较少. 其中, 化合物2,4-双[4-(*N,N*-二苯氨基)-2,6-二羟基苯基](SQ-H, 结构见图1)虽因溶解度差而难以制备溶液加工本体异质结器件,

引用格式: 罗骞, 朱友勤, 杨道宾, 等. 方酸菁分子中烷基取代基碳链长度对光伏器件活性层形貌的影响. 科学通报, 2016, 61: 342-349

Luo Q, Zhu Y Q, Yang D B, et al. Influence of the length of alkyl substituents on the morphology of the active layer of photovoltaic devices using squaraine as electron donor (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 342-349, doi: 10.1360/N972015-00731

但在双层及叠层器件中展现出了良好的光伏性能^[29,30]。因此,本文以SQ-H为母体结构^[31],对该分子氮原子上连接的4个苯基进行了不同碳链长度的烷基取代(甲基、乙基、正丁基、正己基),设计、合成了SQ-C1, SQ-C2, SQ-C4, SQ-C6 4个方酸菁分子。在SQ-H的4个苯基上引入4个烷基,不仅仅是为了改善材料的溶解性,更重要的是来研究烷基取代基的引入对方酸菁材料光伏性能的影响,特别是对光活性层形貌的影响,从而为设计新型高性能方酸菁光伏材料提供参考。研究结果表明对于SQ-H类衍生物,苯基上烷基链长度的增加对分子能隙及最大吸收波长影响甚小,但会致使分子的摩尔消光系数逐渐降低,这是文献中罕有提及的。更重要的是,我们发现随烷基链长度的增加,其与电子受体材料PC₇₁BM的共混膜的粗糙度逐渐增加,而引起这一变化的本质原因可能是由于不同长度烷基链(疏水性不同)的引入改变了给体分子的表面能,从而改变了其与受体材料间的表面能差异。就我们所知,利用改变烷基取代基碳链长度来诱发材料表面能改变,进而改变光活性层的形貌,这一研究思路在OPV研究领域尚未见报道。

1 实验

(i) 合成路线中间体和目标产物的合成路线如图2所示(具体合成细节详见补充材料)。

(ii) 仪器与试剂。实验所需溶剂购于成都市科龙化工试剂厂。化学试剂和溶剂均为分析纯或化学纯,除特别说明外均未经进一步处理直接使用。用于反应的重蒸甲苯和重蒸二氯甲烷按标准方法制备。¹H NMR和¹³C NMR波谱由Bruker Avance AVII-400型核磁共振仪测得,化学位移以四甲基硅烷(TMS)作为内标。紫外可见光谱通过Lambda 950型紫外-可见吸收氯仿溶液进行溶液紫外-可见吸收光谱测试并计算摩

光谱仪表征:将目标化合物配制成 2.00×10^{-6} mol/L尔消光系数;将目标化合物配制成浓度为5.0 mg/mL的氯仿溶液,使用台式匀胶机以石英基片为基底制备薄膜进行紫外-可见吸收光谱测试,制膜条件为转速1500 r/min,时间30 s。循环伏安测试由LK 2010型电化学工作站完成,工作电极为铂盘电极,对电极为铂丝,参比电极为Ag/Ag⁺电极,内标物为二茂铁(Fc/Fc⁺),电解质为0.1 mol/L四正丁基高氯酸铵,将目标化合物溶于重蒸二氯甲烷配成 2.5×10^{-4} mol/L的溶液在氮气脱氧环境中测试。共混膜表面形貌由MFP 3D Asylum Research 原子力显微镜(AFM)测得。接触角由JC2000C1型接触角测量仪测得,表面能由Wu公式估算。

太阳能电池器件结构为:ITO(190 nm)/MoO₃ (8 nm)/SQ:PC₇₁BM/LiF (7 Å)/Al,其中SQ表示目标化合物。镀有氧化铟锡(ITO)的玻璃基片依次用洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗,并在紫外-臭氧环境中放置5 min,随后在ITO层上蒸镀上8 nm的MoO₃层,再在MoO₃层上旋涂光活性层。光活性层是将目标化合物和PC₇₁BM的共混溶液(总浓度为18 mg/mL)在转速为1500 r/min,时间为40 s的条件下旋涂制备。最后在光活性层上依次蒸镀LiF和Al层,蒸镀速率分别为0.05和1.0 Å/s。制备得到的太阳能电池器件有效面积为9 mm²。使用强度为100 mW/cm²的氙灯作为光源进行器件表征,测试在大气环境下进行。

2 结果与讨论

2.1 表征

SQ-H为已报道化合物,其在氯仿中的溶解度仅为~3 mg/mL,难于通过溶液加工方法制备BHJ有机太阳能电池。经乙基、正丁基和正己基取代后的目标化合物SQ-C2/C4/C6,其溶解性相较SQ-H均得以显著提升,在氯仿、氯苯等溶液加工工艺中的常用溶剂中的溶解度都超过20 mg/mL,其分子结构均经过¹H NMR和¹³C NMR波谱予以表征。但甲基取代的化合物SQ-C1其溶解性仍不理想,故未对其进行进一步表征和性能测试。

2.2 光物理与电化学性质

母体化合物SQ-H和目标化合物SQ-C2/C4/C6的循环伏安与氯仿溶液中的紫外-可见吸收图谱分别如

图1 母体及目标化合物的化学结构式

Figure 1 Molecular structures of the reference and target molecules

Figure 2 Synthetic routes to the reference and target molecules

堆疊，

通过AFM测试研究了4个分子与PC₇₁BM共混膜的形貌(图5)。SQ-H与PC₇₁BM的共混膜表面可见明显的突起,高度达50 nm; SQ-C2与PC₇₁BM所成共混膜表面平滑且退火对形貌影响不大,退火前后的

Figure 3 Cyclic voltammograms of the squaraine derivatives

Table 1 Photophysical and electrochemical properties of squaraine derivatives

化合物	溶液吸收			薄膜吸收		
	最大吸收波长 (nm)	半峰宽 (nm)	摩尔消光系数 (对数值)	最大吸收波长 (nm)	半峰宽 (nm)	最高占据轨道能级(eV)
SQ-H	662	68	5.29	692	175	-5.38
SQ-C2	668	77	5.23	703	164	-5.30
SQ-C4	670	78	5.09	702	152	-5.30
SQ-C6	670	79	4.90	706	153	-5.30

图4 (a) 方酸衍生物的氯仿溶液的紫外-可见吸收图谱; (b) SQ-C6 薄膜退火前后的紫外-可见吸收图谱

Figure 4 UV-vis absorption spectra of (a) SQ dyes in chloroform solution, and (b) SQ-C6 in thin film state before and after thermal annealing

均方根粗糙度(RMS)分别为0.24和0.20 nm; SQ-C4与PC₇₁BM所成共混膜粗糙度较SQ-C2大, 退火前后的RMS变化同样也不明显, 分别为0.60和0.52 nm; 而SQ-C6与PC₇₁BM的共混膜的粗糙度继续增大, 整个膜呈沟壑状, 表面有超过5 nm的起伏, RMS为1.55 nm, 退火后RMS高达4.56 nm. 这表明, 随烷基碳链增长, 方酸菁分子与PC₇₁BM共混膜的形貌会发生显著变化, 这与文献报道中所得出的“烷基对共混膜形貌有明显影响”的结论一致, 但文献大多把这一影响归因于烷基侧链不同对分子结晶性的影响不同^[10-13]. 为验证这一差异产生的本源, 我们进行了掠入式X射线衍射(GIXRD)实验, 遗憾的是GIXRD测试表明, 对于新鲜制备的SQ-C2, SQ-C4, Q-C6的薄膜, 其均主要呈无定形态(图S2).

值得一提的是, 在进行薄层色谱层析实验时发现这几个化合物的比移值(R_f 值)差别明显(如图6(a)所示), 随烷基碳链增长, 化合物的 R_f 值逐渐增大. 而PC₇₁BM的 R_f 值介于SQ-H和SQ-C2之间. 通常来说, 化合物的 R_f 值与其极性密切相关, 而分子的极性会影响到其分子间作用力. 由于表面能是与分子间作用密切相关的, 因此随着烷基碳链长度的变化, 目标化合物的表面能可能也发生了变化, 为此我们进行了接触角测试实验. 由于PC₇₁BM和目标化合物在非极性溶剂(如二碘甲烷、 α -氯萘)中都有非常好的溶解性, 本文选用了极性溶剂水和乙二醇(EG)来进行测试, 使用Wu公式^[33]估算表面能, 数据列于表2中. 如图6(b)所示, SQ-C2与PC₇₁BM表面能最接近, 这可能是其与PC₇₁BM所成共混膜比较平滑的原因; 随着碳链的进一步增长, 所得的化合物SQ-C4与SQ-C6的表面能逐渐降低, 与PC₇₁BM差异逐渐增加, 这可能会

导致给受体材料的相容性逐渐变差, 致使共混膜粗糙度及相分离程度显著增加^[34]; 而SQ-H与PC₇₁BM表面能差值较小, 但由于SQ-H的溶解度低, 溶液中可能存在一些未完全溶解的粒子团簇, 这也能解释为何其共混膜中存在明显凸起. 这一发现表明带有不同烷基碳链长度的目标化合物的共混膜薄膜形貌差异可能源自于不同的烷基对材料的表面能有不同程度的改变, 致使其与受体分子的表面能差异有所改变所致. 此外, 对给受体分子进行 R_f 值的测试将有可能帮助我们预判材料的相容性, 从而理性设计烷基取代基的分子结构.

2.4 光伏性能

为了研究4个化合物与PC₇₁BM共混膜形貌对光伏性能的影响, 我们制作了器件结构为ITO/MoO₃(8 nm)/SQ:PC₇₁BM/LiF(7 Å)/Al的太阳能电池器件, 其中SQ表示方酸菁给体材料. 电流-电压(J - V)曲线如图S3所示, 相关数据列于表3中. 测试显示SQ-H的器件效率仅为0.57%, 这可能是因为光活性层形貌中的存在的异常凸起所致. 而基于SQ-C2/C4/C6的器件效率分别为1.80%, 2.41%和0.90%, 随共混膜粗糙度的增加, 效率呈现先升后降的趋势. 这可能是因为SQ-C2与PC₇₁BM表面能十分接近, 致使两相混合十分均匀, 但这不利于载流子的迁移所致; 相比之下, 能与PC₇₁BM混合较为均匀, 但略有一定相分离程度的SQ-C4, 其取得了更高的器件效率; 而对SQ-C6而言, 两相相分离程度的进一步增加不利于电子给、受体材料两相界面的增加, 过于粗糙的表面也不利于电极接触等, 因而基于其的器件效率有明显降低. 对本领域而言, 退火后器件效率的增加大多就来自于器件共

图5 SQ与PC₇₁BM共混膜退火前后原子力显微镜测试3D图。(a) SQ-H:PC₇₁BM (1:5, w/w), 未退火; (b) SQ-C2:PC₇₁BM (1:5, w/w), 未退火; (c) SQ-C2:PC₇₁BM (1:5, w/w), 80℃退火 10 min; (d) SQ-C4:PC₇₁BM (1:5, w/w), 未退火; (e) SQ-C4:PC₇₁BM (1:5, w/w), 80℃退火 10 min; (f) SQ-C6:PC₇₁BM (1:5, w/w), 未退火; (g) SQ-C6:PC₇₁BM (1:5, w/w), 80℃退火 10 min

Figure 5 Atomic force microscopy 3D images of SQ/PC₇₁BM blend films before and after thermal annealing. (a) SQ-H:PC₇₁BM (1:5, w/w), as-cast; (b) SQ-C2:PC₇₁BM (1:5, w/w), as-cast; (c) SQ-C2:PC₇₁BM (1:5, w/w), after annealing (80℃/10 min); (d) SQ-C4:PC₇₁BM (1:5, w/w), as-cast; (e) SQ-C4:PC₇₁BM (1:5, w/w), after annealing (80℃/10 min); (f) SQ-C6:PC₇₁BM (1:5, w/w), as-cast; (g) SQ-C6:PC₇₁BM (1:5, w/w), after annealing (80℃/10 min)

表 2 方酸衍生物及PC₇₁BM接触角测试结果

Table 2 Contact angle measurement results of SQ dyes and PC₇₁BM

化合物	水接触角(°)	乙二醇接触角(°)	表面能(mN/m)
SQ-H	93.04	65.85	26.64
SQ-C2	93.05	64.30	27.75
SQ-C4	95.72	68.50	25.40
SQ-C6	100.25	76.80	21.67
PC ₇₁ BM	89.09	62.64	27.80

混膜两相一定程度的各自聚集, 这对提高迁移率十分有利. 因而80℃退火10 min 后, SQ-C2/C4/C6的器件效率均有不同程度增加, 分别为2.21%, 2.48%, 1.08%.

3 结论

本文以2,4-双[4-(*N,N*-二苯氨基)-2,6-二羟基苯

基]方酸菁(SQ-H)为基本骨架, 在该分子氮原子上的4个苯基分别引入甲基、乙基、正丁基、正己基, 设计、合成了SQ-C1, SQ-C2, SQ-C4, SQ-C6 4个方酸菁分子. SQ-C1分子因溶解度差而未进行进一步表征. SQ-C2, SQ-C4, SQ-C6的光物理及电化学性质测试结果表明, 烷基碳链长度对分子最大吸收波长位置和前线轨道能级影响不大, 但分子的摩尔消光系数会随烷基碳数的增加而降低. 接触角测试表明, 随烷基碳链增长, 材料的表面能逐渐降低, 其与PC₇₁BM的表面能差异变大, 从而导致粗糙的共混膜表面及严重的相分离. 光伏器件结果显示基于SQ-C2/C4的器件分别可获得2.21%和2.48%的器件效率, 远高于基于SQ-H的器件效率(0.57%), 这是因为它们与PC₇₁BM所成的共混膜形貌较好; 但基于SQ-C6的器件则因光活性层粗糙且相分离严重导致仅获得了1.08%的效率.

图6 (a) 不同化合物的薄层色谱测试结果, 从左到右依次为PC₇₁BM, SQ-H, SQ-C2, SQ-C4和SQ-C6, 展开剂为正己烷:二氯甲烷=1:2(体积比); (b) 不同化合物的接触角测试图, 测试液, 上排: 超纯水, 下排: 乙二醇

Figure 6 (a) Thin layer chromatography results of PC₇₁BM, SQ-H, SQ-C2, SQ-C4 and SQ-C6, eluent: *n*-hexane:dichloromethane (1:2, v/v); (b) contact angle measurement results of PC₇₁BM, SQ-H, SQ-C2, SQ-C4 and SQ-C6. Test liquid, upper row: pure water, lower row: ethylene glycol

表 3 基于母体和目标化合物的太阳能电池器件数据

Table 3 Performance of solar cell devices based on the reference and target molecules

光活性层 (w/w)	短路电流(mA/cm ²)	开路电压(V)	填充因子	光电转化率(%)
SQ-H:PC ₇₁ BM=1:5	2.34	0.94	0.26	0.57
SQ-C2:PC ₇₁ BM=1:5	5.69	0.94	0.34	1.80
SQ-C2:PC ₇₁ BM=1:5 ^{a)}	6.69	0.93	0.35	2.21
SQ-C4:PC ₇₁ BM=1:5	6.78	0.96	0.37	2.41
SQ-C4:PC ₇₁ BM=1:5 ^{a)}	6.93	0.97	0.37	2.48
SQ-C6:PC ₇₁ BM=1:5	2.84	1.00	0.31	0.90
SQ-C6:PC ₇₁ BM=1:5 ^{a)}	3.16	0.99	0.34	1.08

a) 80℃退火 10 min

致谢 感谢四川大学分析测试中心提供核磁共振氢谱、碳谱数据及透射电子显微镜测试结果, 感谢四川大学化学学院专业技能综合训练平台提供高分辨质谱数据.

参考文献

- 1 Lin Y, Li Y, Zhan X. Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4245–4272
- 2 Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells-enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- 3 Park S H, Roy A, Beaupre S, et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat Photonics*, 2009, 3: 297–301
- 4 Peet J, Kim J Y, Coates N E, et al. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat Mater*, 2007, 6: 497–500
- 5 Pingree L S C, Reid O G, Ginger D S. Imaging the evolution of nanoscale photocurrent collection and transport networks during annealing of polythiophene/fullerene solar cells. *Nano Lett*, 2009, 9: 2946–2952
- 6 Graham K R, Mei J, Stalder R, et al. Polydimethylsiloxane as a macromolecular additive for enhanced performance of molecular bulk heterojunction organic solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 1210–1215
- 7 Wei G, Wang S, Renshaw K, et al. Solution-processed squaraine bulk heterojunction photovoltaic cells. *ACS Nano*, 2010, 4: 1927–1934
- 8 Wei G, Wang S, Sun K, et al. Solvent-annealed crystalline squaraine: PC₇₀BM (1:6) solar cells. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 184–187
- 9 Chen H, Hsiao Y C, Hu B, et al. Tuning the morphology and performance of low bandgap polymer: Fullerene heterojunctions *via* solvent annealing in selective solvents. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5129–5136
- 10 Zhang Z G, Li Y. Side-chain engineering of high-efficiency conjugated polymer photovoltaic materials. *Sci China Chem*, 2014, 58: 192–209
- 11 Fitzner R, Elschner C, Weil M, et al. Interrelation between crystal packing and small-molecule organic solar cell performance. *Adv Mater*, 2012, 24: 675–680
- 12 Chen G, Sasabe H, Sasaki Y, et al. A series of squaraine dyes: Effects of side chain and the number of hydroxyl groups on material properties and photovoltaic performance. *Chem Mater*, 2014, 26: 1356–1364
- 13 Choi Y S, Shin T J, Jo W H. Small molecules based on thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione for high open-circuit voltage (V_{oc}) organic photovoltaics: Effect of different positions of alkyl substitution on molecular packing and photovoltaic performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 20035–20042
- 14 Bagnis D, Beverina L, Huang H, et al. Marked alkyl- vs alkenyl-substituent effects on squaraine dye solid-state structure, carrier mobility, and bulk-heterojunction solar cell efficiency. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4074–4075
- 15 Deng D, Zhang Y, Yuan L, et al. Effects of shortened alkyl chains on solution-processable small molecules with oxo-alkylated nitrile end-capped acceptors for high-performance organic solar cells. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400538-1–1400538-7
- 16 Min J, Luponosov Y N, Gerl A, et al. Alkyl chain engineering of solution-processable star-shaped molecules for high-performance organic solar cells. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301234
- 17 Liu J, Sun Y, Moonsin P, et al. Tri-diketopyrrolopyrrole molecular donor materials for high-performance solution-processed bulk heterojunction solar cells. *Adv Mater*, 2013, 25: 5898–5903
- 18 Yu J K, Park K H, H J-j, et al. The effect of branched versus linear alkyl side chains on the bulk heterojunction photovoltaic performance of small molecules containing both benzodithiophene and thienopyrroledione. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 19874–19883
- 19 Law K Y. Squaraine chemistry. Effects of structural changes on the absorption and multiple fluorescence emission of bis[4-(dimethylamino)phenyl]squaraine and its derivatives. *J Phys Chem*, 1987, 91: 5184–5193
- 20 Law K Y. Squaraine chemistry—absorption, fluorescence emission, and photophysics of unsymmetrical squaraines. *J Phys Chem*, 1995, 99: 9818–9824
- 21 Smits E C P, Setayesh S, Anthopoulos T D, et al. Near-infrared light-emitting ambipolar organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2007, 19: 734–738
- 22 Park J, Barolo C, Sauvage F, et al. Symmetric vs. asymmetric squaraines as photosensitisers in mesoscopic injection solar cells: A structure-property relationship study. *Chem Commun*, 2012, 48: 2782–2784
- 23 Sreejith S, Carol P, Chithra P, et al. Squaraine dyes: A mine of molecular materials. *J Mater Chem*, 2008, 18: 264–274
- 24 Salice P, Ronchi E, Iacchetti A, et al. A fulleropyrrolidine–squaraine blue dyad: Synthesis and application as an organic light detector. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 1396–1399
- 25 Moreshead W V, Przhonska O V, Bondar M V, et al. Design of a new optical material with broad spectrum linear and two-photon absorption and solvatochromism. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 23133–23147
- 26 Binda M, Agostinelli T, Caironi M, et al. Fast and air stable near-infrared organic detector based on squaraine dyes. *Org Electron*, 2009, 10: 1314–1319
- 27 Hu L, Yan Z, Xu H. Advances in synthesis and application of near-infrared absorbing squaraine dyes. *RSC Adv*, 2013, 3: 7667–7676
- 28 Jiang J Q, Sun C L, Shi Z F, et al. Squaraines as light-capturing materials in photovoltaic cells. *RSC Adv*, 2014, 32: 987–996

- 29 Huang J S, Goh T, Li X, et al. Polymer bulk heterojunction solar cells employing Förster resonance energy transfer. *Nat Photonics*, 2013, 7: 479–485
- 30 Goh T, Huang J S, Bielinski E A, et al. Coevaporated bisquaraine inverted solar cells: Enhancement due to energy transfer and open circuit voltage control. *ACS Photonics*, 2015, 2: 86–95
- 31 Wang S, Hall L, Diev V V, et al. *N,N*-Diarylanilinosquaraines and their application to organic photovoltaics. *Chem Mater*, 2011, 23: 4789–4798
- 32 Della Pelle A M, Homnick P J, Bae Y, et al. Effect of substituents on optical properties and charge-carrier polarity of squaraine dyes. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 1793–1799
- 33 Souheng W, Brzozowski K J. Surface free energy and polarity of organic pigments. *J Colloid Interfaces Sci*, 1971, 37: 686–690
- 34 Sun Y, Chien S C, Yip H L, et al. Improved thin film morphology and bulk-heterojunction solar cell performance through systematic tuning of the surface energy of conjugated polymers. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5587–5595

补充材料

图 S1 SQ-H/C2/C4 的薄膜退火前后紫外-可见吸收图谱

图 S2 SQ-C6 纯膜的掠入式 X 射线衍射图

图 S3 基于 SQ 的太阳能电池器件 *J-V* 曲线

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

Influence of the length of alkyl substituents on the morphology of the active layer of photovoltaic devices using squaraine as electron donor

LUO Qian¹, ZHU YouQin², YANG DaoBin¹, ZHAO SuLing², LU ZhiYun¹ & HUANG Yan¹

¹Key Laboratory of Green Chemistry and Technology (Ministry of Education), College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

²Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Ministry of Education), Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

A series of squaraine dyes bearing similar molecular skeleton of 2-[4-(*N,N*-diphenylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] squaraine, but different alkyl groups (methyl, ethyl, *n*-ethyl and *n*-hexyl) on their nitrogen atoms (SQ-C1/C2/C4/C6), have been designed and synthesized, and the relationship between molecular structures and photovoltaic properties of these dyes was investigated. The results revealed that with increasing alkyl chain length, the molar extinction coefficient of the squaraine compound decreases, while the roughness hence the extent of phase separation of squaraine-PC₇₁BM blend film increased gradually. Water contact measurement results indicated that these morphological changes could be attributed to the change in the surface energy of the squaraine compounds upon different alkyl substitution (i.e., different hydrophobic interaction), which resulted in the change in the difference of surface energy between donor and acceptor materials.

squaraine, organic solar cell, morphology, alkyl chain, surface energy

doi: 10.1360/N972015-00731