聚合物/富勒烯共混体系双分子穿插对有机体相异质结太阳能电池性能的影响

刘剑刚, 韩艳春*

高分子物理与化学国家重点实验室; 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: ychan@ciac.ac.cn

收稿日期: 2014-09-29; 接受日期: 2014-10-24; 网络版发表日期: 2015-01-30

doi: 10.1360/N032014-00270

摘要 有机体相异质结太阳能电池有源层形貌直接影响器件能量转换效率. 在聚合物/小分子共混体系中, 当小分子尺寸小于聚合物侧链间距时, 且与聚合物相互作用能形成基态-电荷转移态复合物时能够形成双分子穿插结构. 双分子穿插结构改变了共混体系的薄膜形貌, 不利于器件的光电转换过程. 本文从双分子穿插结构形成过程入手, 论述了双分子穿插行为对共混体系结晶行为及相分离行为的影响, 以及对器件光电转换过程中激子扩散与分离及载流子传输等物理过程的影响; 详细阐述了现阶段抑制双分子穿插行为的化学、物理方面的主要方法及相关原理. 同时, 我们进一步提出了该领域尚待解决的问题并对其发展前景进行了展望.

关键词

太阳能电池
穿插
双分子晶体
形貌
性能

1 引言

太阳能电池能有效地将光能转化为电能, 其中有机薄膜太阳能电池具有制备过程简单、成本低、重量轻、可溶液加工等突出优点^[1-3], 目前其能量转换效率已突破 9%^[4-6], 逐步达到商业化应用的要求^[7].

有机太阳能电池能量转换过程主要分为 4 个步骤: 光子吸收、激子扩散与分离、载流子传输、载流子收集^[8]. 有机薄膜光伏电池有源层形貌与光伏电池性能密切相关. 首先, 给体界面面积要大, 确保激子能够在复合之前顺利到达给体/受体界面, 分离形成能够自由移动的电子和空穴. 其次, 为了防止在界面处的电子-空穴对重新复合, 给受体微区中分子有序堆叠程度要高, 确保载流子有足够高的迁移率. 同时, 给受体微区要形成双连续通路, 保证电极可有效收集载流子. 另外, 给受体微区纯度要高, 避免形成多级相分离结构从而增加双分子复合几率^[9-17].

2 双分子穿插行为对薄膜形貌及器件性能影响

2.1 双分子穿插结构形成条件

目前, 科研人员已经发展了大量优化有源层形貌的有效方案, 其中主要分为两大类: 退火处理(主要包括热退火处理、溶剂退火处理)^[18-21]及溶剂控制(混合劣溶剂、混合添加剂)^[9,22-26]. 除各种形貌优化手段外, 有源层中给受体比例亦对器件性能影响重大, 例如在经典的 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)/[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) 体系中, 最佳给受体比例为 1:1; 然而在 poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV)/PC₆₁BM 体系中, 最佳给受体比例仅为 1:4^[27-32]. 众所周知, 在 P3HT/PC₆₁BM 体系中, 由于 P3HT 经热退火后易形成晶体结构, 经优化有源层相分离后形成纯相富勒烯微区及聚合物微区; 而在 MDMO-PPV/

PC₆₁BM 体系中, MDMO-PPV 与 PC₆₁BM 间形成一种分子级共混的稳定结构, 相分离后形成富勒烯微区及聚合物/富勒烯分子级共混区. 正是这种给受体分子级共混行为导致共混体系中给受体比例存在较大差异, McGehee 研究组^[32]将这种分子级共混现象定义为双分子结晶, 即两种性质截然不同的化学物质以一种有序的方式排列, 形成热力学上稳定结构. 研究表明, 能否形成双分子穿插结构, 主要有以下两点因素决定: (1) 聚合物侧链间距与小分子相对体积大小; (2) 聚合物主链和小分子之间能够形成基态-电荷转移态复合物. 因此, 当小分子尺寸小于聚合物侧链间距时, 且与聚合物相互作用能形成基态-电荷转移态复合物时便能够形成双分子穿插结构^[31]. 由于共轭聚合物和富勒烯分子间普遍存在基态-电荷转移态相互作用, 因此当富勒烯分子体积小于聚合物侧链间尺寸, 便能发生双分子穿插现象形成双分子晶体(如示意图 1(a)所示), 较为常见的与富勒烯分子共混可发生双分子穿插的聚合物如图 1(b)所示.

2.2 双分子穿插结构对薄膜形貌影响

双分子穿插结构降低了聚合物分子间的相互作用

用力, 改变了聚合物分子堆叠方式; 同时双分子穿插结构抑制聚合物/富勒烯共混体系发生相分离, 不利于形成双连续结构及纯相区.

Poly-(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (pBTTT)/富勒烯体系是典型的具有双分子穿插结构的共混体系^[32]. 研究表明, 双分子穿插结构会影响聚合物分子间的有序堆叠方式, 尤其是烷基侧链间的堆叠间距^[33]. 例如, 在 pBTTT/[6,6]-phenyl C71-butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)体系中, 聚合物烷基侧链间距约为 1.3 nm, 富勒烯分子直径约为 0.7 nm, 因此富勒烯分子能够穿插于 pBTTT 侧链间, 形成双分子穿插结构. 在 pBTTT 纯相中, 聚合物片层烷基侧链方向堆叠间距为 21.5 Å, 而加入富勒烯后, 由于双分子穿插降低了聚合物分子烷基侧链间的相互作用, *a* 轴间距增加至 30.2 Å; 另外, 富勒烯分子尺寸也会影响聚合物片层 *a* 轴间距, 当 pBTTT 与 indene-C60 monoadduct (ICMA)共混后, *a* 轴间距增加至 28.5 Å, 而与 indene-C60 bisadduct (ICBA)共混后则增加至 26.0 Å^[34]. 然而, 在 pBTTT/富勒烯共混体系中, 双分子穿插结构对聚合物片层间的 π - π 堆叠影响不大, 共混前后其间距均维持在 3.6 Å 左右^[32]. 烷

图 1 (a) 聚合物/富勒烯共混体系未发生双分子穿插(左)及发生双分子穿插(右)结构示意图; (b) 与富勒烯分子共混可发生双分子穿插常见的聚合物分子结构式

基侧链间片层间距增加, 说明聚合物分子间作用力降低, 因此并不利于聚合物有序堆叠, 形成大尺寸完善晶体.

双分子穿插行为不仅影响聚合物晶胞参数, 同时对聚合物分子构象亦会产生影响. McGehee 研究小组^[33]结合 X 射线衍射、分子力学、分子动力学模拟、二维固态核磁共振及红外光谱对双分子穿插结构中分子构象进行了详细研究. 研究表明, 在纯相 pBTTT-C16 薄膜中, 结晶区域聚合物侧链呈反式构象, 无定型区域聚合物侧链由于扭曲, 呈旁氏构象. 纯相 pBTTT-C16 聚合物薄膜中侧链反式构象占主导, 意味着聚合物分子以高有序方式进行排列; 然而, 当与富勒烯分子共混形成双分子穿插结构后, 反式构象侧链信号基本消失, 取而代之的是强度较大的旁氏构象信号, 说明双分子晶体中富勒烯的引入迫使聚合物侧链呈旁氏构象排列, 分子堆叠有序程度降

低. 双分子结晶结构中, 富勒烯分子亦会影响聚合物分子主链堆叠. 在 pBTTT-C14/PC₇₁BM 共混体系中, 聚合物分子主链中并噻吩单元将向富勒烯方向发生扭曲, 形成主链上下交替错位的结构, 将富勒烯分子包覆于聚合物主链间, 从而增强聚合物与富勒烯分子间相互作用. 这种扭曲作用使得聚合物中并噻吩单元与噻吩单元间产生了 10°~40°的二面角, 因此破坏了聚合物分子主链的共平面性, 不利于聚合物分子有序堆叠.

除聚合物分子堆叠外, 双分子穿插行为对共混体系薄膜相分离行为也有较大影响. McGehee 研究小组^[35]利用示差扫描量热法(DSC)确定 pBTTT/PC₇₁BM 共混体系不同给受体比例下的相转变温度, 通过将相转变温度与浓度结合, 并利用二维 X 射线衍射技术(2D GIXD)确定不同相图区域的相组成(如图 2(a)所示), 得到具有双分子穿插共混体系的共熔相图(如

图 2 (a) pBTTT:PC₇₁BM 共混体系不同组成比例及不同温度下的 DSC 曲线(第二个循环)及二维 GIXD 衍射图; (b) pBTTT:PC₇₁BM 共混体系相图^[35]

图 2(b)所示). 当 $\text{pBTTT}:\text{PC}_{61}\text{BM}>1:3$ 时, 由于聚合物侧链间有足够的空间容纳富勒烯分子, 共混体系中只存在 pBTTT 纯相及 $\text{pBTTT}/\text{PC}_{61}\text{BM}$ 双分子穿插结构; 而只有当 $\text{pBTTT}:\text{PC}_{61}\text{BM}\leq 1:3$ 时, 多余的富勒烯才能够逃逸出聚合物分子的束缚, 聚集形成富勒烯纯相. 由此可见, 共混体系中存在大量分子级共混相, 因此双分子穿插行为抑制共混体系发生相分离, 不利于形成富勒烯纯相及聚合物纯相. 研究表明, 当 $\text{pBTTT}:\text{PC}_{61}\text{BM}=1:4$ 时, 两相的相区尺寸相近, 界面面积最大, 同时相的连续性最佳, 可形成双连续的互穿网络结构. 同时 McGehee 等指出, 在存在双分子穿插的共混体系中, 富勒烯和聚合物侧链间的相对体积大小决定了给受体共混可形成互穿网络结构的最佳比例, 例如在 $\text{poly}[2,6-(4,4\text{-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]$ (PCPDTBT)/ PC_{61}BM 共混体系中, 烷基侧链间距较小(每两个聚合物单体单元可容纳一个富勒烯分子), 因此受体在共混体系中最佳质量分数为 67%~75%; 而在 $\text{poly-(2-methoxy-5-(3'-7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene}$ (MDMO-PPV)/ PC_{61}BM 共混体系中, 烷基侧链间距较大(每一个聚合物单体单元可容纳一个富勒烯分子), 因此富勒烯最佳质量分数相对较高, 达到 80%^[32].

2.3 双分子穿插结构对器件性能影响

双分子穿插结构对光伏电池器件性能也有重要影响, 主要体现在高含量富勒烯降低有源层光子吸收效率, 增加激子扩散效率, 不利于电荷转移态分离及降低载流子迁移率.

在特定膜厚及分子取向条件下, 双分子穿插减小聚合物含量, 降低光子吸收. 共混体系中双分子穿插行为抑制给受体发生相分离, 为形成连续载流子传输通路, 需要提高富勒烯含量. 在 $\text{pBTTT}:\text{PC}_{71}\text{BM}$ 体系中存在双分子穿插行为, 因此最佳给受体比例为 1:4; 在 $\text{pBTTT}:\text{bisPC}_{71}\text{BM}$ 体系中, 由于富勒烯分子尺寸较大, 共混体系中不存在双分子穿插行为, 因此最佳给受体比例为 1:1. 共混薄膜中给受体比例直接影响薄膜的光谱吸收: 聚合物富勒烯共混薄膜中, 相对于富勒烯分子而言聚合物可吸收可见光区的大部分光子, 因此与含双分子穿插的 $\text{pBTTT}:\text{PC}_{71}\text{BM}$ 共混体系相比, 无穿插的 $\text{pBTTT}:\text{bisPC}_{71}\text{BM}$ 共混体系可吸收更多的光子, 如图 3(a)所示. 因此, 在含双

图 3 pBTTT 薄膜、1:1 $\text{pBTTT}:\text{bisPC}_{71}\text{BM}$ 薄膜、1:4 $\text{pBTTT}:\text{PC}_{71}\text{BM}$ 薄膜紫外-可见吸收光谱(a)及荧光光谱(b)^[36]

分子穿插行为的共混体系中, 高含量富勒烯稀释了聚合物浓度, 降低薄膜中聚合物部分的光子吸收, 不利于提高器件短路电流^[36].

双分子穿插结构可有效增加给受体界面面积, 增加激子扩散效率. 双分子穿插结构中聚合物分子与富勒烯分子呈分子级共混, 形成热力学稳定结构, 能够在聚合物/富勒烯分子间形成大量给受体界面. Durrant 等人^[37]利用荧光光谱定量估算了聚合物/富勒烯共混体系中聚合物中激子扩散至给受体界面处的特征长度(L), PCPDTBT 与富勒烯分子共混后, 荧光猝灭效率均高达 98%以上, 通过计算得到的特征长度 $L\sim 0.9$ nm. 此特征长度恰好与聚合物单体单元的尺寸及富勒烯分子直径相近. 由此可推断具有双分子穿插体行为的共混体系中, 聚合物和富勒烯呈分子级共混, 且分子间距小于 1 nm. 这也很好地解释了在 $\text{pBTTT}:\text{PC}_{71}\text{BM}$ 混合体系中, 虽然 pBTTT 形成

尺寸较大的晶体(尺寸大于激子扩散程度), 由于双分子穿插行为的存在薄膜荧光猝灭效率仍接近 100%. 而 pBTTT:bisPC71BM 混合体系中, 由于 bisPC71BM 分子尺寸大于聚合物侧链间距, 因此不能够形成双分子穿插结构; 鉴于相区尺寸大于激子扩散长度, 聚合物晶体中部分激子无法在其寿命时间范围内扩散至给受体界面, 因此荧光猝灭效率仅为 92.5%, 如图 3(b)所示^[36,37].

双分子穿插结构中富勒烯穿插于聚合物分子侧链间, 因此阻碍形成聚合物纯相及富勒烯纯相, 抑制电荷转移态分离效率. Durrant 等^[37]指出, 在 PCDTBT、pBTTT 及 PCPDTBT 等与 PC71BM 共混体系中, 当富勒烯含量小于双分子穿插阈值时, 不能够形成富勒烯纯相, 此时共混薄膜中电荷转移态分离效率低; 当富勒烯含量超过双分子穿插阈值时, 额外的富勒烯将形成纯相结构, 电荷转移态分离效率及光伏器件短路电流随着富勒烯含量增加而迅速升高. 这是由于聚合物或富勒烯形成纯相有序聚集后, 聚合物的电离电势及富勒烯的电子亲合势会发生偏移, 能够为电荷转移态分离提供较大的驱动力^[38]. 然而, 在双分子穿插结构中富勒烯未能有序聚集, 同时聚合物也无法形成纯相区, 因此在给受体界面处能级差小, 电荷转移态分离效率低. 如果提高富勒烯含量, 在形成双分子穿插结构基础上, 额外的富勒烯分子可有序聚集, 形成富勒烯纯相. 此时, 富勒烯电子亲合势将发生偏移, 升高约 100~200 meV, 为电荷转移态分离提供更大的驱动力, 因此界面处电荷转移态分离效率提高, 利于光伏电池性能优化. 因此, 促进富勒烯纯相形成, 提高富勒烯的电子亲合势及促进形成聚合物纯相形成, 降低聚合物的电离电势是增加电子-空穴对有效分离的重要途径, 如示意图 4 所示.

双分子穿插结构降低聚合物分子间相互作用, 抑制富勒烯形成连续电子通路, 不利于载流子传输. McGehee 等^[30,39]指出在 pBTTT:PC71BM 体系中, 随着富勒烯含量的增加, 聚合物空穴迁移率逐渐降低; 富勒烯电子迁移率开始无信号, 而当富勒烯含量大于 50wt%后, 电子迁移率则逐渐升高. 这是由于双分子穿插行为增加了聚合物结构上和能量上的无序性, 捕获空穴的陷阱密度增大, 不利于空穴传输(然而, MDMO-PPV:PC71BM 共混体系存在一定特殊性, 双分子穿插行为可提高聚合物空穴迁移率, 这是由于

图 4 (a) 聚合物/富勒烯共混体系中激子产生、分离及富勒烯结晶相能级偏移示意图; (b) 具有双分子穿插行为的共混体系薄膜微结构示意图, 包括双分子晶体相、无定型区域分子级共混相及富勒烯晶相^[37]

富勒烯分子可降低聚合物分子间缠结程度, 并增加其链内共轭程度, 利于其形成有序堆叠^[40]. 对于电子迁移率而言, 双分子穿插结构中电子在传输过程中将遇到聚合物主链、聚合物侧链及富勒烯侧基的阻碍, 因此电子沿双分子穿插结构中的富勒烯通路导出较为困难, 难于被电极所收集^[34]; 而当富勒烯含量大于共混体系形成双分子穿插结构阈值时, 额外的富勒烯发生聚集逐渐形成连续电子通路, 电子可由双分子穿插结构中传导至纯相富勒烯中, 进而被相应电极收集, 电子迁移率逐渐升高^[32].

综上所述, 双分子穿插行为虽利于激子扩散, 但并不利于光子吸收、电荷转移态分离及载流子传输. 因此在确保共混体系获得纳米尺度相分离基础上, 抑制双分子穿插, 是提高光伏器件性能的有效途径.

3 抑制双分子穿插构建互穿网络结构

目前, 抑制双分子穿插的方法手段较少, 主要包

括化学手段(集中在调节受体材料尺寸及调节给体材料侧链间体积)和物理手段(集中在调节溶液状态、调节成膜动力学及薄膜热力学稳定态).

3.1 分子剪裁抑制双分子穿插

调节富勒烯尺寸可有效抑制双分子穿插行为. McGehee 研究组研究了不同种类富勒烯衍生物与 pBTTT-C14 共混后的双分子穿插行为. 实验过程中作者选用了相同数量不同种类侧基及不同数量相同种类侧基的共 13 种富勒烯分子, 其中仅有 3 种富勒烯分子与 pBTTT-C14 不形成双分子穿插, 分别为: bisPCBM-C60, bisPCBM-C70 及 ICTA-C60. 这是由于 bisPCBM-C60 及 bisPCBM-C70 分子侧基尺寸较大, ICTA-C60 侧基数量较多, 增加了富勒烯分子尺寸, 阻碍了富勒烯穿插进入聚合物侧链间^[31]. 因此, 通过增加富勒烯分子尺寸, 可抑制共混体系中的双分子穿插现象^[36].

降低聚合物侧链间体积可抑制双分子穿插. PC₆₁-BM 与 pBTTT-C16 可形成双分子穿插结构, 然而变换聚合物主链上侧基位置, 例如将 pBTTT-C16 噻吩单元上的侧基移至并噻吩单元上, 形成分子 poly(3,6-dialkylthieno[3,2-b]thiophene-co-bithiophene) (PATBT), 则可抑制双分子穿插, 分子结构式如图

5(a)所示. 这是由于侧基位置变换后, 改变了分子主链构象, 进而降低了侧链间距, 从而阻止了富勒烯分子穿插进入聚合物分子侧链间. 除改变侧基位置外, 改变主链构成也可抑制双分子穿插. 例如 McGehee 等^[31]证实 PC₆₁BM 可与 poly(3-(4-*n*-octyl)phenyl-5,2,5',2''-terthiophene) (POPTT) 发生双分子穿插. 然而将 POPTT 分子骨架中的两个噻吩单元去除形成分子 poly(3-(4-*n*-octyl)phenylthiophene) (POPT)则不能与富勒烯分子发生双分子穿插, 分子结构式如图 5(b)所示. 另外, 将聚合物侧链换成大体积侧链, 可以减少聚合物侧链间的空间, 抑制双分子穿插. XRD 及二维 GIXS 证实, 将 pBTTT 的线性侧链替换成轻度支化的侧链时, 富勒烯和聚合物间不再发生双分子穿插现象^[41,42]. 分子结构式如图 5(c)所示^[31].

3.2 热力学及动力学手段抑制双分子穿插

除化学手段外, 通过调节成膜动力学改善结晶速率、改变溶液状态、利用后退火等方法调节薄膜热力学稳定态等物理手段也可抑制双分子穿插行为.

调节溶液状态, 增加聚合物在溶液中的有序聚集可有效抑制双分子穿插结构形成. 双分子穿插这是限制 poly(3,3''-didodecylquaterthiophene) (PQT-12)/PC₇₁BM 共混体系发生相分离的主要原因. Han 等^[43]

图 5 相关聚合物分子结构式

利用聚合物单体和聚合物间的相互作用来抑制 PQT-12 和 PC₇₁BM 分子之间的穿插结构, 从而促进了共混薄膜中的相分离. 当选用不同性质的溶剂分散共混体系时, 薄膜形貌截然不同(如图 6 所示): 当仅使用氯仿做溶剂时, 共混薄膜呈现均一的结构并没有相分离发生, 可见 PC₇₁BM 与 PQT-12 具有良好的相容性; 当采用噻吩做溶剂时, PQT-12 形成了连续相, 而 PC₇₁BM 则以直径为一两百纳米的球状聚集体的形式均匀的分散在 PQT-12 的连续相中; 若以 3-甲基噻吩做溶剂时, PQT-12 则在薄膜中以孤立分布的片状微区结构存在; 然而以 3-己基噻吩为溶剂时, 虽然 PQT-12 形成了大量的纳米纤维, 但是, 也相伴出现了大量几百纳米甚至微米级的 PC₇₁BM 聚集体. 我们认为这些不同的结构是由于噻吩类溶剂与 PQT-12 的相互作用不同所致. 噻吩环与 PQT-12 主链有着较强的相互作用, 能够起到增强 PQT-12 分子链间的 π - π 堆叠作用: 当噻吩环上 H 被甲基取代时, 其平面性会遭到破坏, 与 PQT-12 的作用有所降低, 因此未能形成 PQT-12 的连续相结构; 当噻吩环上 H 是被己基取代时, 较长烷基链与 PQT-12 侧链的作用将增强, 这种作用可增加 PQT-12 分子共平面性, 于此同时 PQT-12 分子链间的 π - π 堆叠作用增加, 分子自组织能力提高. 聚合物分子间作用力的增强减弱了 PQT-12 和 PC₇₁BM 的相互作用, 从而使得 PC₇₁BM 分子从 PQT-12 分子间扩散出来成为可能, 进而获得相分离结构.

另外, 通过向 PCDTBT/PC₇₁BM 体系添加聚合物劣溶剂, 如 *N,N*-dimethylmethanamide (DMF) 及 dimethylsulfoxide (DMSO), 可增强 PCDTBT 分子在溶液中的自组织能力, 使得 PCDTBT 在溶液中形成有序聚集体, 从而抑制富勒烯分子向聚合物侧链间扩散. 这是由于分子链的憎溶剂效应(即当聚合物分子和溶剂间的溶解性差异过大时, 为了使体系自由能最小化, 溶质分子采取平面构象并进一步依靠分子间 π - π 作用聚集以减小与溶剂的接触面积)可促进聚合物分子的共平面化及分子链间堆叠程度, 利于聚合物自组织形成有序聚集体^[20,44-46]. 聚合物在形成有序聚集体过程中, 将驱使富勒烯分子将从 PCDTBT 分子间扩散出来, 成核形成富勒烯晶体, 进而共混薄膜形成相分离结构. 纳米级互穿网络结构利于载流子传输及收集, 添加劣溶剂后器件短路电流由 11.85 mA/cm² 提高至 13.89 mA/cm², 能量转换

图 6 PQT-12/PC₇₁BM 共混体系在不同溶剂体系下成膜的 TEM 照片: (a) 氯仿, (b) 噻吩, (c) 3-甲基噻吩, (d) 3-己基噻吩. (d) 中内嵌图片为大尺寸 TEM 照片^[43]

效率也由 5.68% 提高至 7.32%^[47-49].

改变溶质析出次序及加快聚合物结晶速率可有效抑制双分子穿插. Brabec 研究组^[50]研究了添加剂对 PCPDTBT/PC₆₁BM 体系载流子迁移率的影响. 未加添加剂时, 器件电子迁移率较低, 仅为 $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (PCPDTBT:PC₆₁BM=1:4). 加入添加剂 1,8-octanedithiol (ODT) 后, 聚合物结晶性并未得到明显的改善, 因此空穴迁移率增加并不明显; 然而在较低的富勒烯含量下(PCPDTBT:PC₆₁BM=1:2.7) 电子迁移率则增加近两个数量级(约为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 这是由于成膜过程中主体挥发速率较快, 聚合物先析出, 而富勒烯仍将溶解在添加剂中, 抑制了富勒烯与聚合物双分子穿插结构的形成, 因此更易形成连续的电子通路, 故而电子迁移率大幅增加^[51,52]. 众所周知, 聚合物/富勒烯共混体系中相分离动力学及聚合物/富勒烯相对结晶速率决定最终共混薄膜形貌. Watson 等^[53]通过向 poly(*N*-(2-ethylhexyl)-3,6-bis(4-dodecyloxythiophen-2-yl) phthalimide (PhBTEH): PC₇₁BM 共混体系中添加 ODT 并调节薄膜干燥速率,

抑制双分子穿插程度. 双分子穿插受到抑制主要源于三方面原因: 首先 ODT 沸点高于主体溶剂且对富勒烯分子具有选择溶解性, 成膜过程中主体溶剂将先挥发, 聚合物从溶液中析出并发生自组织结晶, 而富勒烯则依然溶解于 ODT 中无法穿插进入聚合物侧链间; 其次, 由于 ODT 为聚合物劣溶剂, 引入 ODT 后会加速聚合物结晶成核速率, 使得富勒烯分子无法在短时间内扩散进入聚合物侧链间; 最后作者通过快速成膜的方法, 在提高聚合物 PhBTEH 的结晶速率同时, 使得在共混体系形成双分子穿插结构前“冻结”聚合物分子链段, 形成有序堆叠, 进一步阻止富勒烯分子向聚合物侧链间扩散. 抑制双分子穿插后, 共混体系发生相分离, 形成连续电子通路及空穴通路, 短路电流由缓慢成膜且无添加剂条件下的 1.63 mA/cm^2 提高至 12.50 mA/cm^2 , 光伏电池性能由 0.43% 提高至 4.1% .

通过调节热退火处理降温速率也可以实现结晶动力学调控, 从而抑制双分子穿插. 在 pBTTT/PC₇₁BM 共混体系中, 当聚合物含量为 50 wt% 时, 共混体系中仅含聚合物相及双分子结晶相, 无法形成连续富勒烯纯相. 然而, McGehee 等^[35]发现将此共混体系升温至低共熔温度(225°C)以上, 通过控制降温速率可控制双分子结晶结构形成与否. 研究表明, 缓慢降温过程中, 共混体系中依然形成双分子穿插结构及纯相聚合物结构, 无连续电子通路, 不利于器件性能提高. 如果加快降温速率, 则能够抑制双分子穿插结构的形成, 转而形成聚合物纯相和富勒烯纯相. 通过原位 XRD 测量可以看到迅速降低温度至室温过程中, 聚合物结晶片层间距由 $30 \text{ \AA}$ 降低至 $23 \text{ \AA}$ (pBTTT/PC₇₁BM 共混体系中双分子晶体 a 轴晶面间距为 $30 \text{ \AA}$, 纯相 pBTTT 晶体 a 轴晶面间距为 $23 \text{ \AA}$) (加热过程中双分子晶体晶胞参数增加及降温过程中聚合物晶胞参数降低源于晶格热膨胀及聚合物侧链熔融), 证实了降温过程并未形成双分子穿插结构, 而是形成了聚合物纯相. 另外, 通过调节降温速率可控制相分离尺寸: 温度升至低共熔温度后升高温度及降低温度所消耗较长, 聚合物与富勒烯具有较长的时间发生聚集, 因此会形成较大尺寸的相分离结构, 不利于器件性能提高; 如果温度升至低共熔温度后快速升温及快速降温, 共混体系则能够形成较小的相分离尺寸.

调节薄膜热力学稳定态亦可以抑制共混体系双

分子穿插行为. 如前文所述, PCDTBT/PC₇₁BM 共混体系中 PCDTBT 聚合物分子相邻侧链间距大, 富勒烯分子能够穿插进入形成双分子穿插结构; 另外, 双分子穿插结构不仅抑制双分子穿插, 同时不利于聚合物自组织形成有序聚集体. Han 等^[54]利用混合溶剂蒸汽处理手段, 通过促进富勒烯聚集, 抑制共混体系双分子穿插行为; 同时, 通过降低聚合物分子链间缠结作用增强其迁移能力, 实现其自组织能力的提高. 混合蒸汽成分为二硫化碳及四氢呋喃(体积比为 1:1). 其中, 二硫化碳可溶胀 PCDTBT, 促进聚合物分子运动; 四氢呋喃可诱导富勒烯聚集成核, 形成微晶. 蒸汽处理过程中在四氢呋喃的作用下富勒烯将聚集成微晶, 与聚合物侧链发生相分离, 同时微晶尺寸较大, 也进一步抑制了双分子穿插结构的形成; 而对于 PCDTBT, 分子自由体积增加, 运动能力增强, 且由于双分子穿插行为受到抑制导致聚合物分子间作用力增强, 聚合物分子自组织能力进一步提高. 通过混合蒸汽处理后共混薄膜中聚合物结晶性增强(玻璃化转变温度由 141°C 提高至 153°C) (如图 7(a)所示), 同时晶体尺寸增加, 共混体系形成明显互穿网络状结构(如图 7(b)所示). 通过混合蒸汽处理, 富勒烯及聚合物均形成高结晶度载流子传输通道, 利于激子由三线态转变为自由移动的载流子, 器件能量转换效率也由未处理的 4.67% ($V_{oc}=0.87 \text{ V}$, $J_{sc}=10.88 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.48$) 提高至 6.55% ($V_{oc}=0.86 \text{ V}$, $J_{sc}=12.71 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.60$) (如图 7(c)所示).

另外, 共混体系中富勒烯分子表面能高于聚合物表面能, 富勒烯倾向于富集在薄膜底端, 不利于载流子传输及收集^[55-57]. Han 研究组^[58]巧妙的将混合蒸汽处理与虹吸法图案化有机薄膜相结合, 在富勒烯聚集抑制双分子穿插的基础上引入界面能因素, 通过促进薄膜中富勒烯向薄膜表面扩散, 进一步抑制双分子穿插. 混合蒸汽环境中, 富勒烯将发生聚集结晶, 从而优化了横向相分离结构. 于此同时, PCDTBT/PC₇₁BM 共混薄膜表面覆盖了 poly(dimethylsiloxane) (PDMS), 由于 PDMS 表面能较高, 蒸汽诱导虹吸过程中在表面能的驱动下富勒烯分子将向薄膜表面富集; 同时, 混合蒸汽中四氢呋喃可促进富勒烯分子表面结晶成核, 在两者的共同作用下形成了富勒烯表面富集的垂直相分离结构, 进一步抑制双分子穿插, 优化了载流子收集效率. 通过混合蒸汽诱导虹吸处理后, 薄膜表面形成光栅结构, 由于表面等离子共振

图7 初始及经过混合蒸汽处理的PCDTBT:PC₇₁BM共混薄膜: (a) 利用椭圆偏振仪测得的玻璃化转变温度, (b) TEM照片, (c) *I*-*V* 曲线(内嵌图为初始薄膜及混合蒸汽处理后的PCDTBT:PC₇₁BM共混薄膜微结构示意图)^[54]

效应, 使得薄膜光子吸收效率增加, 从而增大了器件短路电流. 经处理后, PCDTBT/PC₇₁BM 体系光伏器件能量转换效率提高 1.5 倍, 可由 4.67% 提高至 7.20%.

4 结论与展望

针对双分子穿插行为的相关研究工作虽然起步较晚, 但目前已经取得了初步成果, 认识了双分子

穿插的本质并成功地抑制了双分子穿插现象. 研究表明, 在共混体系中当聚合物侧链间距大于小分子体积且聚合物主链和小分子之间能够形成基态-电荷转移态复合物时, 可形成双分子穿插结构. 双分子穿插行为不利于共混体系中给受体分子有序堆叠、抑制相分离、同时降低相区纯度; 进而降低了器件中电荷转移态分离效率及载流子迁移率, 增加载流子传输过程中的非成对复合, 不利于器件性能提高. 因此在确保共混体系获得纳米尺度相分离基础上, 抑制双

分子穿插,是提高具有双分子穿插行为共混体系光伏器件性能的有效途径。目前,抑制双分子穿插主要含化学手段及物理手段,其中包括增加受体材料尺寸、降低聚合物侧链间自由体积调节溶液状态、调节成膜动力学及薄膜热力学稳定态等。通过抑制穿插行为,在降低有源层富勒烯含量的基础上可获得纳米级相分离结构,利于器件能量转换效率的提高。

双分子穿插结构特点也为其带来了特殊的电学性质,例如双极传输及高激子猝灭效率。如何利用双分子穿插行为特点,在调控共混体系相分离结构的基础上放大其电学性质可能会成为制备高效有机太阳能电池

电池的新突破口。例如,通过精细调控薄膜形貌,控制共混体系中双分子穿插结构含量,构筑分子级共混的双分子穿插区域与高结晶性的纯相相区相结合的薄膜相分离结构,将利于激子扩散与分离及载流子传输,从而满足高效太阳能电池对薄膜形貌的要求。另外,一些共混体系中给受体相容性差,薄膜中易形成大尺寸相区,不利于激子分离;引入具有双分子穿插性质的聚合物作为添加剂,形成部分分子级共混区域,在降低薄膜相区尺寸的基础上,提供大量激子分离界面及载流子传输通道,同时增加薄膜光子吸收效率,为薄膜形貌调控提供了一种新的有效途径。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(51303177, 21334006)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)资助(XDB12020300),特此致谢。

参考文献

- Ahmad S. Organic semiconductors for device applications: current trends and future prospects. *J Polym Eng*, 2014, 34: 279–338
- Yeh N, Yeh P. Organic solar cells: their developments and potentials. *Renew Sus Energ Rev*, 2013, 21: 421–431
- Li G, Zhu R, Yang Y. Polymer solar cells. *Nature Photon*, 2012, 6: 153–161
- Nguyen TL, Choi H, Ko SJ, Uddin MA, Walker B, Yum S, Jeong JE, Yun MH, Shin TJ, Hwang S, Kim JY, Woo HY. Semi-crystalline photovoltaic polymers with efficiency exceeding 9% in a similar to 300 nm thick conventional single-cell device. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 3040–3051
- Li CZ, Chang CY, Zang Y, Ju HX, Chueh CC, Liang PW, Cho N, Ginger DS, Jen AK. Suppressed charge recombination in inverted organic photovoltaics via enhanced charge extraction by using a conductive fullerene electron transport layer. *Adv Mater*, 2014, 26: 6262–6267
- Chen CC, Chang WH, Yoshimura K, Ohya K, You J, Gao J, Hong Z, Yang Y. An efficient triple-junction polymer solar cell having a power conversion efficiency exceeding 11%. *Adv Mater*, 2014, 26: 5670–5677
- Servaites JD, Ratner MA, Marks TJ. Organic solar cells: a new look at traditional models. *Energ Environ Sci*, 2011, 4: 4410–4415
- Heeger AJ. 25th anniversary article: bulk heterojunction solar cells: understanding the mechanism of operation. *Adv Mater*, 2013, 26: 10–28
- Diao Y, Shaw L, Bao Z, Mannsfeld SCB. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 2145–2159
- Cardinaletti I, Kesters J, Bertho S, Conings B, Piersimoni F, D'Haen J, Lutsen L, Nesladek M, Van Mele B, Van Assche G, Vandewal K, Salleo A, Vanderzande D, Maes W, Manca JV. Toward bulk heterojunction polymer solar cells with thermally stable active layer morphology. *J Photon Energ*, 2014, 4: 040997
- Cao W, Xue J. Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 2123–2144
- Jiang JM, Yuan MC, Dinakaran K, Hariharan A, Wei KH. Crystalline donor-acceptor conjugated polymers for bulk heterojunction photovoltaics. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4415–4422
- Ameri T, Li N, Brabec CJ. Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 2390–2413
- Ye L, Zhang S, Ma W, Fan B, Guo X, Huang Y, Ade H, Hou J. From binary to ternary solvent: morphology fine-tuning of D/A blends in PDPP3T-based polymer solar cells. *Adv Mater*, 2012, 24: 6335–6341
- Albrecht S, Schindler W, Kurpiers J, Kniepert J, Blakesley JC, Dumsch I, Allard S, Fostiropoulos K, Scherf U, Neher D. On the field dependence of free charge carrier generation and recombination in blends of PCPDTBT/PC₇₀BM: influence of solvent additives. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 640–645
- Albrecht S, Janietz S, Schindler W, Frisch J, Kurpiers J, Kniepert J, Inal S, Pingel P, Fostiropoulos K, Koch N, Neher D. Fluorinated copolymer PCPDTBT with enhanced open-circuit voltage and reduced recombination for highly efficient polymer solar cells. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14932–14944
- Ma W, Tumbleston J, Wang M, Gann E, Huang F, Ade H. Domain purity, miscibility, and molecular orientation at donor/acceptor interfaces

- in high performance organic solar cells: paths to further improvement. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 864–872
- 18 Yang X, Uddin A. Effect of thermal annealing on P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic solar cells: a critical review. *Renew Sus Energ Rev*, 2014, 30: 324–336
 - 19 Shin M, Kim H, Kim Y. Effect of film and device annealing in polymer:polymer solar cells with a LiF nanolayer. *Mater Sci Eng: B*, 2011, 176: 382–386
 - 20 Wang H, Liu J, Xu Y, Han Y. Fibrillar morphology of derivatives of poly(3-alkylthiophene)s by solvent vapor annealing: effects of conformational transition and conjugate length. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 5996–6006
 - 21 Gholamkhass B, Servati P. Solvent-vapor induced morphology reconstruction for efficient PCDTBT based polymer solar cells. *Org Electron*, 2013, 14: 2278–2283
 - 22 Guo X, Zhang M, Ma W, Ye L, Zhang S, Liu S, Ade H, Huang F, Hou J. Enhanced photovoltaic performance by modulating surface composition in bulk heterojunction polymer solar cells based on PBDTTT-C-T/PC71BM. *Adv Mater*, 2014, 26: 4043–4049
 - 23 Graham KR, Stalder R, Wieruszewski PM, Patel DG, Salazar DH, Reynolds JR. Tailor-made additives for morphology control in molecular bulk-heterojunction photovoltaics. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2013, 5: 63–71
 - 24 Schmidt K, Tassone CJ, Niskala JR, Yiu AT, Lee OP, Weiss TM, Wang C, Fréchet JMJ, Beaujuge PM, Toney MF. A mechanistic understanding of processing additive-induced efficiency enhancement in bulk heterojunction organic solar cells. *Adv Mater*, 2014, 26: 300–305
 - 25 Liu F, Gu Y, Wang C, Zhao W, Chen D, Briseno AL, Russell TP. Efficient polymer solar cells based on a low bandgap semi-crystalline DPP polymer-PCBM blends. *Adv Mater*, 2012, 24: 3947–3951
 - 26 Liu J, Shao S, Wang H, Zhao K, Xue L, Gao X, Xie Z, Han Y. The mechanisms for introduction of *n*-dodecylthiol to modify the P3HT/PCBM morphology. *Org Electron*, 2010, 11: 775–783
 - 27 Shrotriya V, Ouyang J, Tseng RJ, Li G, Yang Y. Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene): methanofullerene blend thin films. *Chem Phys Lett*, 2005, 411: 138–143
 - 28 Ma WL, Yang CY, Gong X, Lee K, Heeger AJ. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1617–1622
 - 29 Blom PWM, Mihailetschi VD, Koster LJA, Markov DE. Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv Mater*, 2007, 19: 1551–1566
 - 30 Wise AJ, Precit MR, Papp AM, Grey J. Effect of fullerene intercalation on the conformation and packing of poly-(2-methoxy-5-(3'-7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene). *ACS Appl Mat Interfaces*, 2011, 3: 3011–3019
 - 31 Miller NC, Cho E, Gysel R, Risko C, Coropceanu V, Miller CE, Sweetnam S, Sellinger A, Heeney M, McCulloch I, Bredas JL, Toney MF, McGehee MD. Factors governing intercalation of fullerenes and other small molecules between the side chains of semiconducting polymers used in solar cells. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1208–1217
 - 32 Mayer AC, Toney MF, Scully SR, Rivnay J, Brabec CJ, Scharber M, Koppe M, Heeney M, McCulloch I, McGehee MD. Bimolecular crystals of fullerenes in conjugated polymers and the implications of molecular mixing for solar cells. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1173–1179
 - 33 Miller NC, Cho E, Junk MJN, Gysel R, Risko C, Kim D, Sweetnam S, Miller CE, Richter LJ, Kline RJ, Heeney M, McCulloch I, Amassian A, Acevedo-Feliz D, Knox C, Hansen MR, Dudenko D, Chmelka BF, Toney MF, Brédas JL, McGehee MD. Use of X-ray diffraction, molecular simulations, and spectroscopy to determine the molecular packing in a polymer-fullerene bimolecular crystal. *Adv Mater*, 2012, 24: 6071–6079
 - 34 Miller NC, Sweetnam S, Hoke ET, Gysel R, Miller CE, Bartelt JA, Xie X, Toney MF, McGehee MD. Molecular packing and solar cell performance in blends of polymers with a bisadduct fullerene. *Nano Lett*, 2012, 12: 1566–1570
 - 35 Miller NC, Gysel R, Miller CE, Verploegen E, Bailey Z, Heeney M, McCulloch I, Bao Z, Toney MF, McGehee MD. The phase behavior of a polymer-fullerene bulk heterojunction system that contains bimolecular crystals. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2011, 49: 499–503
 - 36 Cates NC, Gysel R, Bailey Z, Miller CE, Toney MF, Heeney M, McCulloch I, McGehee MD. Tuning the properties of polymer bulk heterojunction solar cells by adjusting fullerene size to control intercalation. *Nano Lett*, 2009, 9: 4153–4157
 - 37 Jamieson FC, Domingo EB, McCarthy-Ward T, Heeney M, Stingelin N, Durrant JR. Fullerene crystallisation as a key driver of charge separation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Chem Sci*, 2012, 3: 485–492
 - 38 Clarke TM, Ballantyne AM, Nelson J, Bradley DDC, Durrant JR. Free energy control of charge photogeneration in polythiophene/fullerene solar cells: the influence of thermal annealing on P3HT/PCBM blends. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 4029–4035
 - 39 Bailey ZM, Hoke ET, Noriega R, Dacuna J, Burkhard GF, Bartelt JA, Salleo A, Toney MF, McGehee MD. Morphology-dependent trap formation in high performance polymer bulk heterojunction solar cells. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 954–962

- 40 Cates NC, Gysel R, Dahl JEP, Sellinger A, McGehee MD. Effects of intercalation on the hole mobility of amorphous semiconducting polymer blends. *Chem Mater*, 2010, 22: 3543–3548
- 41 Son HJ, Wang W, Xu T, Liang Y, Wu Y, Li G, Yu L. Synthesis of fluorinated polythienothiophene-co-benzodithiophenes and effect of fluorination on the photovoltaic properties. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 1885–1894
- 42 Chu TY, Lu J, Beaupre S, Zhang Y, Pouliot JR, Wakim S, Zhou J, Leclerc M, Li Z, Ding J, Tao Y. Bulk heterojunction solar cells using thieno [3,4-c] pyrrole-4,6-dione and dithieno [3,2-b:2',3'-d] silole copolymer with a power conversion efficiency of 7.3%. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4250–4253
- 43 Sun Y, Liu JL, Wang HY, Yu XH, Xing RB, Han YC. Bicontinuous phase structure in poly(3,3''-didodecylquaterthiophene) (PQT-12)/[6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester (PC71BM) blend films. *Sci Adv Mater*, 2015, 7: 985–992
- 44 Loos J. Volume morphology of printable solar cells. *Materials Today*, 2010, 13: 14–20
- 45 Park YD, Lee HS, Choi YJ, Kwak D, Cho JH, Lee S, Cho K. Solubility-induced ordered polythiophene precursors for high-performance organic thin-film transistors. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1200–1206
- 46 Wang H, Liu J, Xu Y, Yu X, Xing R, Han Y. Ordered fibrillar morphology of donor–acceptor conjugated copolymers at multiple scales via blending with flexible polymers and solvent vapor annealing: insight into photophysics and mechanism. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 1441–1450
- 47 Ok S, Choe Y. Choe, Performance of PCDTBT:PC70BM organic photovoltaic cells fabricated using dipolar and common dopants as processing additives. *Mol Cryst Liq Cryst Sci*, 2013, 581: 18–24
- 48 Ok S, Choe Y. Effect of processing additives on PCDTBT:PC60BM based organic photovoltaic cells. *Mol Cryst Liq Cryst Sci*, 2013, 586: 95–103
- 49 Chu TY, Alem S, Tsang SW, Tse SC, Wakim S, Lu J, Dennler G, Waller D, Gaudiana R, Tao Y. Morphology control in polycarbazole based bulk heterojunction solar cells and its impact on device performance. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 253301
- 50 Morana M, Wegscheider M, Bonanni A, Kopidakis N, Shaheen S, Scharber M, Zhu Z, Waller D, Gaudiana R, Brabec C. Bipolar charge transport in PCPDTBT-PCBM bulk-heterojunctions for photovoltaic applications. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1757–1766
- 51 Peet J, Kim JY, Coates NE, Ma WL, Moses D, Heeger AJ, Bazan GC. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat Mater*, 2007, 6: 497–500
- 52 Su MS, Kuo CY, Yuan MC, Jeng US, Su CJ, Wei KH. Improving device efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells through enhanced crystallinity and reduced grain boundaries induced by solvent additives. *Adv Mater*, 2011, 23: 3315–3319
- 53 Xin H, Guo X, Ren G, Watson MD, Jenekhe SA. Efficient phthalimide copolymer-based bulk heterojunction solar cells: how the processing additive influences nanoscale morphology and photovoltaic properties. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 575–582
- 54 Liu J, Chen L, Gao B, Cao X, Han Y, Xie Z, Wang L. Constructing the nanointerpenetrating structure of PCDTBT:PC₇₀BM bulk heterojunction solar cells induced by aggregation of PC₇₀BM via mixed-solvent vapor annealing. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6216–6225
- 55 Zhang L, Xing X, Zheng L, Chen Z, Xiao L, Qu B, Gong Q. Vertical phase separation in bulk heterojunction solar cells formed by *in situ* polymerization of fulleride. *Sci Rep*, 2014, 4: 5071
- 56 Liu IH, Chao YP, Fang JJ, Tseng WH, Lan YB, Chen YJ, Wu KH, Chen MH. Origins of vertical phase separation in P3HT:PCBM mixed films. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 041601
- 57 Kim M, Kim JH, Choi HH, Park JH, Jo SB, Sim M, Kim JS, Jinnai H, Park YD, Cho K. Electrical performance of organic solar cells with additive-assisted vertical phase separation in the photoactive layer. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 13600612–13600621
- 58 Liu J, Liang Q, Wang H, Li M, Han Y, Xie Z, Wang L. Improving the morphology of PCDTBT:PC70BM bulk heterojunction by mixed-solvent vapor-assisted imprinting: inhibiting intercalation, optimizing vertical phase separation, and enhancing photon absorption. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 4585–4595

The effect of intercalated behavior in polymer/fullerene blend on the performance of organic bulk heterojunction solar cells

Jiangang Liu, Yanchun Han *

State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry; Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding author (email: ychan@ciac.ac.cn)

Abstract: The morphology of active layer in organic bulk heterojunction solar cells has important influence on device performance. The intercalated behavior can exist when polymer/small molecular blend system meets the two criteria: the size of the small molecules is smaller than the distance between adjacent side-chains of polymer, and the small molecules should form a ground-state charge-transfer complex with polymer. The intercalated behavior affects the film morphology and is not beneficial to energy conversion process. In this paper, the forming process of intercalation in blend system was introduced. Then we concluded the influence of intercalation on film morphology including crystallization, phase separation and device performance including exciton diffusion, exciton dissociation, and carrier transport. The chemical and physical methods to inhibit intercalated behavior were also recommended at the same time. Furthermore, we posed the critical problems to be resolved in this field and prospect its developing foreground.

Keywords: solar cells, intercalation, bimolecular crystal, morphology, performance