

特约专栏

顺序加工有机光伏器件的相分离及结晶性调控

王艺林, 周 科, 马 伟

(西安交通大学材料科学与工程学院 金属强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 活性层形貌对有机光伏器件性能有重要影响, 在本体异质结(BHJ)结构中, 活性层微观形貌复杂, 难以精确调控。相比之下, 顺序加工 P-i-N 结构可以单独加工给/受体, 使得形貌调控更简单易行。然而, 目前顺序加工形貌优化的相关机理研究相对缺乏, 不利于其在大面积器件中的应用。基于此, 采用顺序刮涂制备了基于 PM6/Y6 体系的 P-i-N 结构器件, 并对其基于形貌优化提高器件性能的机理进行了研究。与 BHJ 结构相比, 顺序刮涂薄膜从阳极到阴极形成了给体富集相/共混相/受体富集相的梯度分布结构; 同时, 顺序刮涂有效提升了给/受体的结晶性。梯度分布结构和结晶性的协同优化使得器件中的电荷迁移率更加平衡, 载流子复合减少, 电荷收集效率提高, 因此获得了最高 15.84% 的光电转化效率(BHJ 结构 15.16%)。更为重要的是, 通过进一步优化大面积顺序刮涂工艺, 活性层形貌缺陷减少, 从而有效降低了大面积器件效率损失。以上结果表明了顺序刮涂策略在实现活性层形貌优化和制备高效大面积器件方面的巨大潜力。

关键词: 有机太阳能电池; 顺序刮涂; 形貌; 结晶; 垂直相分离; 大面积器件

中图分类号: TM914.4; TN15; O631.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)03-0161-08

引用格式: 王艺林, 周科, 马伟. 顺序加工有机光伏器件的相分离及结晶性调控[J]. 中国材料进展, 2022, 41(3): 161-168.

WANG Y L, ZHOU K, MA W. Control of the Crystallization and Phase Separation in Sequential Blade Coated Organic Solar Cells[J]. Materials China, 2022, 41(3): 161-168.

Control of the Crystallization and Phase Separation in Sequential Blade Coated Organic Solar Cells

WANG Yilin, ZHOU Ke, MA Wei

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The bulk heterojunction (BHJ) morphology of organic solar cells (OSCs) is critically important for achieving high device performance. While the microstructure optimization in a single casting process is extremely complicated due to the coupling of crystallization and phase separation of the photoactive materials. By contrast, the sequential blade coated P-i-N structure of the donor and acceptor materials can lead to a more favorable morphology and nanostructure, which is an efficient method to circumvent the existing issue in single-solvent BHJ device fabrication. However, the underlying mechanism of morphology optimization in sequential blade coating process and how it impacts the device performance are still mysterious, which limit the application of this method in the manufacture of high-efficiency large-area devices. Herein, the inverted P-i-N device based on PM6/Y6 system was fabricated in ambient environment and the mechanism of improved device performance based on morphology optimization was studied in detail. Compared to the single-solvent method, sequential blade coating strategy successfully controlled the crystallization and phase separation of active layer, and the gradient distribution of donor-rich phase/mixing phase/acceptor-rich phase from anode to cathode was formed. More importantly, this strategy eliminated the interaction between donor and acceptor molecules, thus effectively enhanced the crystallinity of donor and acceptor. Based on the simultaneous optimization of vertical phase separation and crystallinity, more balanced hole/electron mobility and reduced carrier recombination were achieved, leading to the highest power conversion efficiency (PCE) of 15.84% in P-i-N device (15.16% for the BHJ control device). It is worth noting that by further optimizing the large-area sequential blade coating process, the morphologic defects of large-area active layer were effectively

收稿日期: 2022-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52173023, 21875182);
陕西省科技创新重点团队项目(2020TD-002); 111 项目 2.0(BP2018008)

第一作者: 王艺林, 女, 1992 年生, 博士

通讯作者: 马 伟, 男, 1983 年生, 教授, 博士生导师,

Email: msewma@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202202006

eliminated the interaction between donor and acceptor molecules, thus effectively enhanced the crystallinity of donor and acceptor. Based on the simultaneous optimization of vertical phase separation and crystallinity, more balanced hole/electron mobility and reduced carrier recombination were achieved, leading to the highest power conversion efficiency (PCE) of 15.84% in P-i-N device (15.16% for the BHJ control device). It is worth noting that by further optimizing the large-area sequential blade coating process, the morphologic defects of large-area active layer were effectively

reduced, resulting in higher PCE of large-area P-i-N device. This indicates the sequential blade coating strategy provides an important guideline for the optimization of large-area fabrication in OSCs.

Key words: organic solar cells; sequential blade coating; morphology; crystallization; vertical phase separation; large-area devices

1 前言

有机太阳能电池具有可大面积低成本印刷制备、柔性、半透明以及环境友好等优点,已成为新能源领域的研究热点^[1-3]。得益于非富勒烯小分子材料的迅速发展,单节本体异质结(bulk hetero junction, BHJ)结构的有机太阳能电池的光电转换效率已经突破了 19%,接近商业化应用的要求^[4]。效率的提升使得该类器件在航空航天、光伏发电及深海能源供给等方面具有潜在应用。虽然目前效率不断提升,但工业化探索的道路仍然充满挑战:一方面,目前几乎所有的高效器件都是由旋涂法制备的,无法适用于高通量卷对卷(R2R)制造^[5];另一方面,由于器件面积增大而导致的活性层内部缺陷(“孤岛”或者薄膜不均匀)更加凸显,使得大面积器件效率损失严重,与实验室小面积器件仍有着较大差距^[6]。目前研究者们已经进行了许多尝试,以解决将高效电池升级为高效模块所带来的技术挑战^[7-11],这也是未来实现工业化生产的重要环节。

众所周知,有机太阳能电池的活性层形貌包括结晶度、分子取向、相分离、相纯度等多尺度结构参数,对激子分离和电荷传输等光物理过程具有重要影响,从而决定器件能量转换效率^[12-14]。在过去的 20 年里,溶液加工 BHJ 结构一直是有机光伏器件的主要制备方法。由于给/受体相容性的差异, BHJ 结构的活性层内部微观结构比较复杂,往往会形成给体富集区、受体富集区或者给/受体混合相区,这些纯度不高的相区结构都会引起电荷提取和传输效率的降低^[15, 16]。同时, BHJ 活性层对加工条件(热退火、溶剂退火、添加剂、溶剂等)比较敏感^[17],且共混溶液必须现配现用,因而会增大形貌优化的工作量和复杂性,不利于降低生产成本。因此,通过改善加工工艺合理调控结晶性、结晶取向、相分离尺寸和相区纯度等结构参数,对优化活性层形貌和提高器件性能具有重要意义。

研究表明,顺序加工的层状异质结(P-i-N)结构是解决当前 BHJ 加工所遇到问题的一种有效途径。与给/受体共混溶液加工相比,顺序加工具有以下优点:首先,给体和受体可以独立控制和优化,形貌调控灵活度高;其次,顺序加工对加工条件(材料批次、溶剂、添加剂等)依赖较小,大大减小了形貌优化的难度;更重要的是,给/受体的分层沉积更有利于形成理想的垂直相分离,有效减少双分子复合^[3, 18-20]。此外,适用于大面积

成膜的加工方式对活性层的形貌也有着至关重要的影响。与实验室常用的旋涂成膜相比,刮涂成膜可以有效地调节活性层材料的结晶性^[21, 22];同时,刮涂技术在大面积成膜中表现出了良好的兼容性^[23-25]。例如,作者课题组^[26]采用刮涂成膜成功实现 PM6:IT-4F 体系的形貌优化。当刮涂过程的基底温度由 30 增加到 50 °C 时, IT-4F 分子呈头尾连接的主链堆积结构,具有较快的电荷传输能力,因此使得器件效率由 12.15% 提高到了 13.64%。武汉大学闵杰课题组^[27]报道了顺序刮涂制备的高性能有机太阳能电池,显著提升了受体 Y6 的结晶性,使得电子迁移率大幅提升,迁移率更加平衡,因此顺序刮涂器件光电转化效率达到 16.35%。顺序加工结合刮涂成膜既可以调控活性层形貌,又可以与大面积卷对卷工艺结合,因此,我们相信顺序刮涂为有机太阳能电池的形貌优化和器件性能提高提供了一种有效方法。然而,目前对于顺序加工过程中形貌优化的相关机理研究仍然比较缺乏,不利于此类方法在高效大面积器件制备中的推广和应用。

基于以上分析,在空气中采用顺序刮涂制备了基于 PM6/Y6 体系的 P-i-N 结构的有机太阳能电池,并对其基于形貌优化提高器件性能的机理进行了深入研究。发现与 BHJ 器件相比,顺序沉积给/受体形成 P-i-N 结构的器件有效提高了给/受体结晶,并形成了梯度分布的给/受体垂直相分离结构,使得电子和空穴可以更高效地传输到各自的电极,有效减少了传输过程中的电荷复合,因此获得了最高 15.84% 的光电转化效率(BHJ 结构效率为 15.16%)。同时,得益于优化的形貌结构,大面积顺序加工器件在光电转换过程中的电荷复合大大降低,填充因子得到了极大的提升,相应地提高了大面积器件的性能。总之,顺序加工可以有效降低由大面积形貌缺陷而造成的效率损失,将为未来有机光伏的商业化应用提供重要技术支持。

2 实验

2.1 实验原料

PM6 和 Y6 购自朔纶有机光电科技有限公司。氯仿(CF)从 Sigma-Aldrich 公司购买。

2.2 器件制备

首先,将清洗好的氧化铟锡(ITO)基底使用紫外臭氧清洗仪(UVO)处理 20 min,改变其表面亲水性。随后,将 ZnO 以 4500 r·min⁻¹ 旋涂在 ITO 玻璃基底上作为电子传输层,然后 200 °C 退火 30 min。对于 BHJ 结构的器件,溶

液总浓度为 $16 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 给/受体比例为 1:1.2。溶剂为氯仿。在空气中以一定的条件(刮刀与基底之间的空隙 gap: $200 \mu\text{m}$, 速度: $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 基底温度: 室温)刮涂制备活性层。对于 P-i-N 结构的太阳能电池, 给体浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 受体浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。溶液在 50°C 的热台上搅拌 8 h。以一定的条件(刮涂 Y6 条件, gap: $200 \mu\text{m}$, 速度: $30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 基底温度: 室温; 刮涂 PM6 条件, gap: $150 \mu\text{m}$, 速度: $25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 基底温度: 室温)刮涂制备活性层。将制备好的活性层放进掩模版内, 在真空环境(约 10^{-5} Pa)下蒸镀 MoO_3 层(约 10 nm)和 Al 层(约 100 nm)。

2.3 实验仪器与测试方法

2.3.1 活性层形貌表征方法

本实验使用 Veeco INNOVA 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)在轻敲模式下得到相应的高度图, 进而得到薄膜表面粗糙度信息。掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS), 在美国劳伦斯伯克利国家实验室先进光源的光束线 7.3.3 光束束实验室进行。X 射线束能量为 10 keV 。

2.3.2 薄膜光学性能表征

紫外吸收光谱通过日本岛津公司 UV-3600 Plus 紫外可见近红外分光光度计得到。光致发光光谱通过陕西朗润国际贸易有限公司 Edinburgh FLS980 型号的稳态瞬态荧光光谱仪得到。薄膜深度依赖性的光吸收测试采用西安交通大学前沿科学技术研究院研发的原位亚层紫外可

见光谱仪进行。

2.3.3 器件性能表征

电流-电压/外量子效率(J - V/EQE)曲线测试使用 AAA 太阳模拟器(SS-F5-3A, 恩利科技有限公司)在 AM 1.5 G($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)条件下在 N_2 手套箱中测量 J - V 特性, 校准标准光伏电池配有 KG5 滤波器和 Keithley 2400 源表。外量子效率利用太阳能电池光谱响应测量系统 QE-R3018 测试得到, 使用标准硅光伏电池校准光强。变光强测试是通过测量 $10 \sim 100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 不同光强下的开路电压(V_{oc})和短路电流(J_{sc}), 研究不同结构器件的复合机理。采用空间电荷限制电流的方法对载流子迁移率进行测试。通过拟合电流密度-电压曲线, 得到空穴迁移率和电子迁移率, 并根据式(1)进行计算:

$$J = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu V^2}{8L^3} \quad (1)$$

式中, J 是电流密度; ε_0 是自由空间的介电常数; ε_r 为材料的相对介电常数(假设为 3); μ 为空穴迁移率或电子迁移率; $V = V_{appl} - V_{bi}$, V_{appl} 为施加电压, V_{bi} 为内置电压(0 V); L 为薄膜厚度。

3 结果与讨论

3.1 材料的结构及光学性能表征

图 1a 和 1b 是本实验所用的活性层材料 PM6 和 Y6 的化学结构及其对应的紫外可见近红外吸收光谱。可以

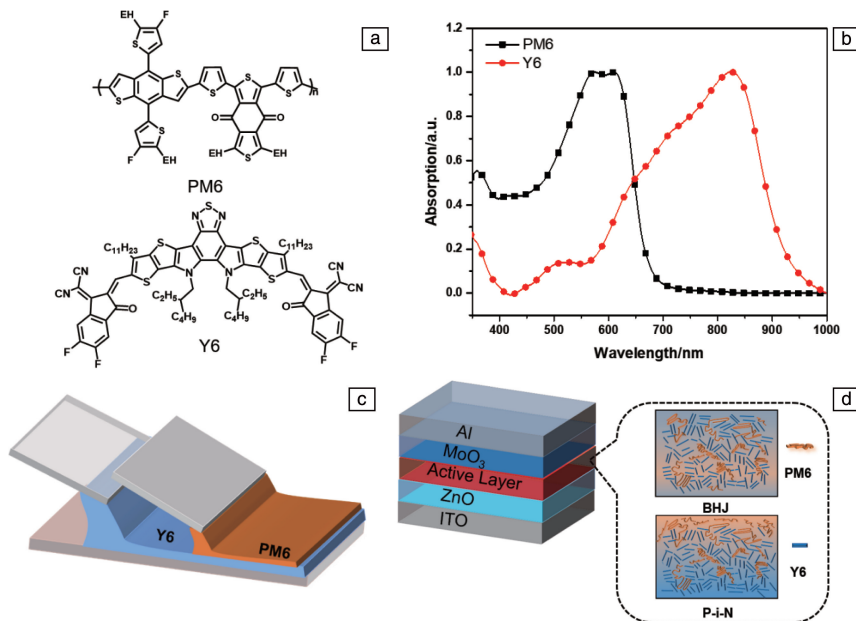


图1 材料的化学结构、光学特性、刮涂及形貌示意图: (a) PM6 和 Y6 的化学结构式, (b) PM6 和 Y6 的紫外吸收光谱, (c) 顺序刮涂示意图, (d) 器件结构及形貌示意图

Fig. 1 Chemical structure, optical properties, schematic diagram of blade coating and morphology: (a) chemical structure formula of PM6 and Y6, (b) absorption spectra of PM6 and Y6, (c) diagram of sequential blade coating, (d) schematic diagram of device structure and morphology

看出, PM6 和 Y6 的特征吸收峰分别在 500~650 和 650~900 nm 的范围内, 在可见光区呈现互补吸收, 有利于提高光谱利用率。图 1c 和 1d 是顺序刮涂及活性层形貌示意图。

3.2 器件性能表征

使用上述材料及方法制备了相应的器件, BHJ 器件结构为 ITO/ZnO/PM6:Y6/MoO₃/Al, P-i-N 器件结构为 ITO/ZnO/Y6/PM6/MoO₃/Al。测试器件的 J - V 特性曲线及相应的器件参数如图 2a 和表 1 所示, 顺序刮涂 P-i-N

结构平均光电转换效率 (PCE) 为 15.50%, 其中 J_{sc} 为 25.96 mA·cm⁻², V_{oc} 为 0.843 V, 填充因子 (FF) 为 70.68%。而 BHJ 体系的平均 PCE 为 14.81%, 其中 J_{sc} 为 25.98 mA/cm², V_{oc} 为 0.843 V, FF 为 67.55%。通过 EQE 数据(图 2b)积分得到的基于 BHJ 和 P-i-N 结构器件的积分电流分别为 25.091 和 25.447 mA·cm⁻², 与 J - V 曲线测试电流的误差均在 5% 以内。从图 2c 薄膜的紫外吸收光谱可以看出, P-i-N 薄膜相对 BHJ 薄膜而言受体的聚集有所增强, 这更有利于电荷的传输, 是器件性能提

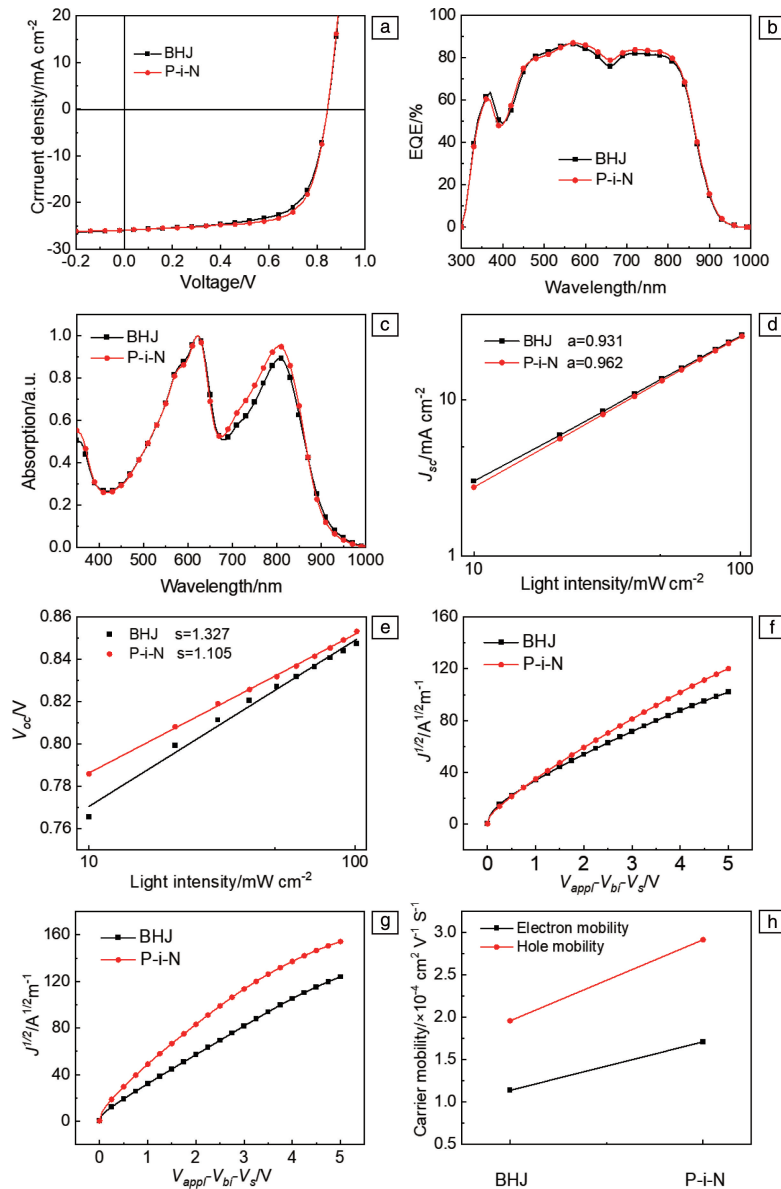


图 2 器件性能表征: (a) P-i-N 及 BHJ 器件 J - V 曲线, (b) P-i-N 及 BHJ 器件的 EQE 曲线, (c) P-i-N 及 BHJ 薄膜紫外吸收光谱, (d) P-i-N 及 BHJ 器件 J_{sc} - P_{light} 曲线图, (e) P-i-N 及 BHJ 器件 V_{oc} - P 曲线图, (f) P-i-N 及 BHJ 器件电子迁移率曲线, (g) P-i-N 及 BHJ 器件的空穴迁移率曲线, (h) P-i-N 及 BHJ 器件载流子迁移率折线图

Fig. 2 Device performance characterization: (a) J - V curves, (b) EQE curves, (c) the normalized UV-vis absorption spectra, (d) dependence of the short-circuit current density curves, (e) dependence of open-circuit voltage on light intensity curves, (f) $J^{1/2}$ - V characteristics of electron-only and (g) hole-only devices based on BHJ and P-i-N devices, (h) the carrier mobility of BHJ and P-i-N devices

升的原因之一。为了进一步探究器件性能提升的原因, 测量了 J_{sc} 和 V_{oc} 随光强变化的曲线。从 $J_{sc}-P_{light}$ 的曲线中可以定量地研究短路条件下太阳能电池中双分子复合程度^[28]。图 2d 中 BHJ 和 P-i-N 结构器件的拟合斜率分别为 0.931 和 0.962。当斜率等于 1 时, 表示所有分离的自由载流子被电极完全收集。因此, P-i-N 结构具有较低的双分子复合。缺陷态复合程度可以从 $V_{oc}-P_{light}$ 的拟合斜率 S 中看出。一般来说, 如果双分子复合占主导地位, 则 S 接近 1; 如果缺陷态复合占主导地位, 则 S 接近 2^[29]。如图 2e 所示, 基于 BHJ 和 P-i-N 结构器件拟合得到的斜率分别为 1.327 和 1.105 $kT \cdot q^{-1}$, 表明 P-i-N 结构具有更小的缺陷态复合。载流子迁移率也是决定器件性能的重要因素, 采用空间电荷限制电流的方法测试了器件的载流子迁移率^[29-31]。如图 2f~2h 和表 2 所示, BHJ 器件的电子迁移率为 $1.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 空穴迁移率为 $1.96 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; P-i-N 器件的电子迁移率为 $1.71 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 空穴迁移率为 $2.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。P-i-N 及 BHJ 器件载流子迁移率折线图统计在图 2h 中, 可以看出, P-i-N 结构器件载流子迁移率更加平衡, 有利于电荷传输和收集效率的提高。载流子变化规律与给受体结晶性的变化规律一致, 在下文中会详细分析。图 3 给出了 12 个器件的 PCE 、 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 等器件参数的统计图, 可以看出, 与 BHJ 结构器件相比, P-i-N 器件的填充因子有了较大的提高, 因此器件性能得到提升。

表 1 P-i-N 及 BHJ 器件的性能参数

Table 1 Performance parameters of BHJ and P-i-N devices

Devices	V_{oc}/V	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$FF/\%$	$PCE/\% ^*$
BHJ	0.843 ± 0.003	25.98 ± 0.32	67.55 ± 0.16	14.81 ± 0.35 (15.16)
P-i-N	0.843 ± 0.003	25.96 ± 0.32	70.68 ± 0.15	15.50 ± 0.34 (15.84)

* Note: average values were obtained from 12 devices.

表 2 P-i-N 及 BHJ 器件的载流子迁移率

Table 2 Carrier mobility summary of BHJ and P-i-N devices

Devices	$\mu_e / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_h / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
BHJ	1.14×10^{-4}	1.96×10^{-4}
P-i-N	1.71×10^{-4}	2.64×10^{-4}

3.3 活性层形貌表征

3.3.1 原子力显微镜(AFM)表征

活性层的形貌对有机太阳能电池的器件性能具有重要影响。为了研究不同加工方式对薄膜形貌的影响, 使用 AFM 对不同薄膜的表面形貌进行了表征。AFM 高度

图如图 4 所示, PM6、Y6、BHJ 和 P-i-N 薄膜的表面粗糙度分别是 1.05, 6.77, 1.32 和 1.60 nm。氯仿加工的薄膜表面都比较平整, 有利于降低接触电阻, 提高器件的器件填充因子。

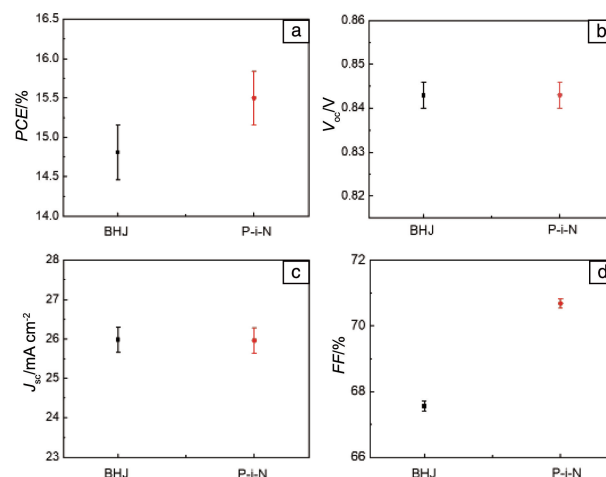
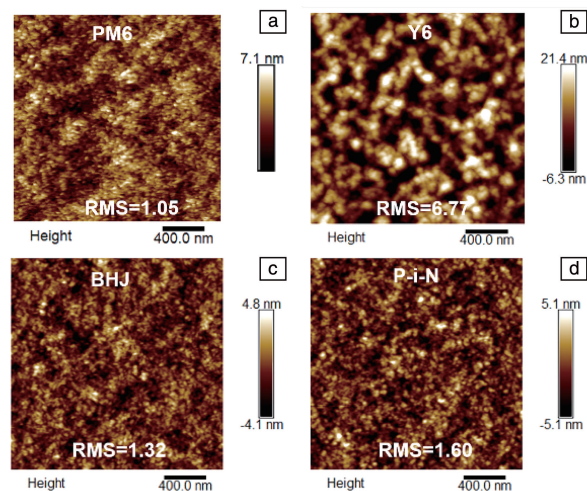
图 3 P-i-N 及 BHJ 器件的可重复性统计: (a) PCE 统计值, (b) V_{oc} 统计值, (c) J_{sc} 统计值, (d) FF 统计值Fig. 3 Repeatability property of BHJ and P-i-N devices: (a) average PCE s, (b) average V_{oc} s, (c) average J_{sc} s, (d) average FF s

图 4 不同薄膜的 AFM 表征: (a) PM6 薄膜, (b) Y6 薄膜, (c) BHJ 薄膜, (d) P-i-N 薄膜

Fig. 4 AFM images of the different films: (a) PM6 film, (b) Y6 film, (c) BHJ film, (d) P-i-N film

3.3.2 掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS)表征

通过 GIWAXS 测试对薄膜的分子排列和结晶性进行了表征。结晶相干长度 (CL) 可以通过 Scherrer 公式来计算^[32, 33]: $CL = 2\pi K / FWHM$ 。其中, K 是形状因子 (本文的取值为 0.9), $FWHM$ 是半峰宽值。从二维 GIWAXS 图 (图 5) 和相应的一维图 (图 6) 可以看出, 所有样品在 in-plane 方向上有很强的 (100) 散射峰, 在 out-of-plane 上

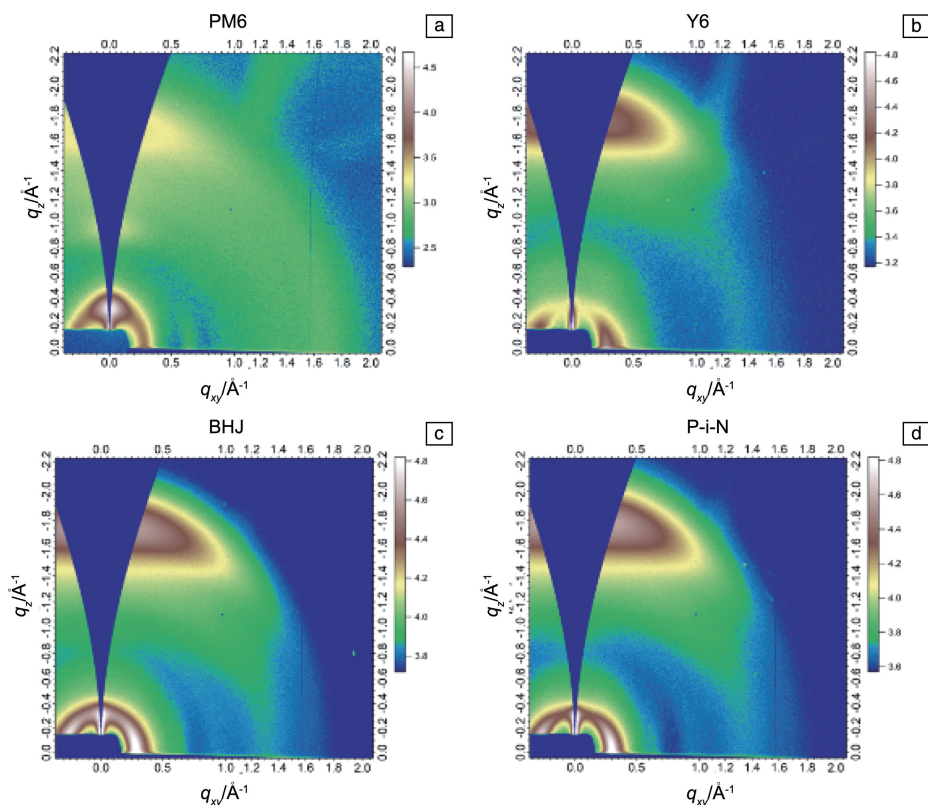


图 5 掠入射广角 X 射线散射表征: (a) PM6 薄膜, (b) Y6 薄膜, (c) BHJ 薄膜, (d) P-i-N 薄膜

Fig. 5 The 2D GIWAXS: (a) PM6 film, (b) Y6 film, (c) BHJ film, (d) P-i-N film

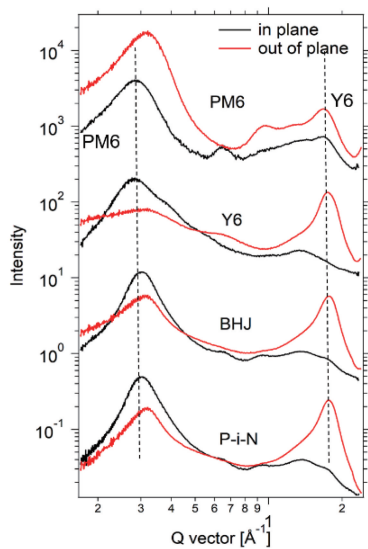


图 6 薄膜掠入射广角 X 射线散射一维图

Fig. 6 The line profiles GIWAXS of PM6, Y6, BHJ and P-i-N films

有很强 (010) π - π 堆叠峰, 表明在共混膜中都保持着 face-on 的结晶取向^[34]。纯的 PM6 薄膜呈无序排列, 表明薄膜的有序性较差; 而纯的 Y6 薄膜相对于基底优先以 face-on 取向排列。在 $Q=0.30 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现的宽峰是 PM6 的 (100) 峰, 通过拟合可以得出 BHJ 和 P-i-N 薄膜的堆叠

间距分别为 20.75 和 20.73 \AA , 表明两种薄膜堆积紧密程度区别不大。此外, 两种薄膜的结晶相干长度分别为 72.04 和 77.46 \AA , 表明在 P-i-N 薄膜中, PM6 结晶增强。在 $Q=1.77 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现的峰是 Y6 的 (010) 峰, 通过拟合可以得出 BHJ 和 P-i-N 薄膜的堆叠间距都为 3.55 \AA , 表明两种薄膜堆积紧密程度区别不大。结晶相干长度分别为 20.19 和 20.94 \AA , 表明在 P-i-N 薄膜中, Y6 的结晶增强。与 BHJ 膜相比, P-i-N 膜的分子结晶增强, 增强的结晶相干长度有利于电荷的传输, 这是器件性能提高的一个原因。

3.3.3 薄膜垂直相分离分析

使用薄膜深度依赖性的光吸收测试研究了这两种形貌结构在电荷传输方向上的区别^[35]。如图 7 所示, 590 nm 处的峰来自 PM6, 805 nm 处的峰来自 Y6。由厚度依赖性的光吸收可以得到各光谱的组成和对应的薄膜深度。实验结果表明, 在顺序沉积过程中形成了给受体的梯度分布, 给体更多地富集在阳极, 而受体更多地富集在阴极, 这样更有利于电荷的传输。相比之下, BHJ 结构形成了比较均匀形貌, 在纵向上给受体比例大体不变。因此, 顺序刮涂法可以得到更理想的垂直相分离结构, 更有利于电荷传输。此外, 厚度相关的垂直相分布分析与 P-i-N 结构器件的光伏性能的改善能很好地对应起来, 说明梯

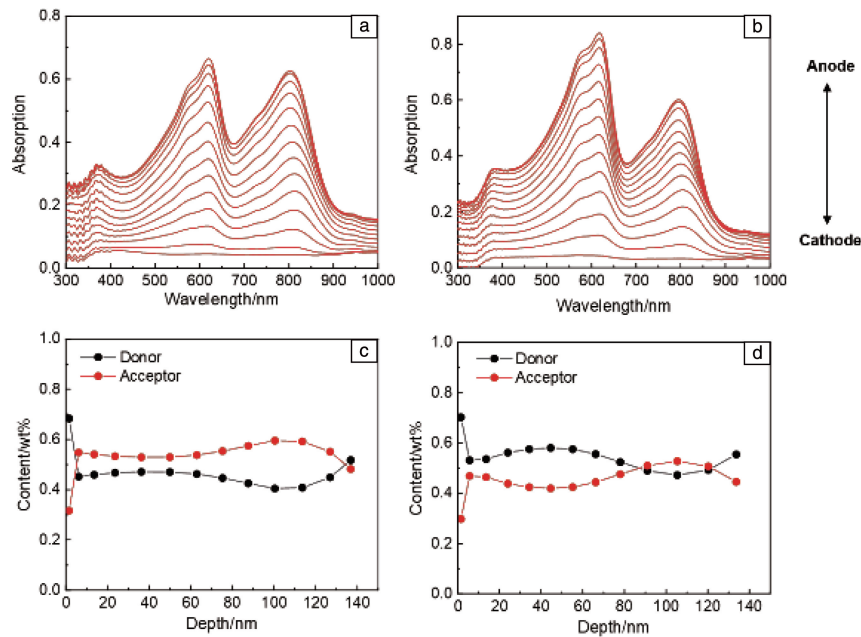


图7 刻蚀吸收光谱表征：(a) BHJ 薄膜刻蚀过程紫外吸收光谱，(b) P-i-N 薄膜刻蚀过程紫外吸收光谱，(c) BHJ 薄膜垂直组分分布图，(d) P-i-N 薄膜垂直组分分布图

Fig. 7 Film-depth-dependent absorption spectroscopy characterization: (a) absorption spectroscopy of BHJ film during etching process, (b) absorption spectroscopy of P-i-N film during etching process, (c) vertical component distribution of BHJ film, (d) vertical component distribution of P-i-N film

度分布的垂直相分离对器件的电荷传输和收集效率的提升具有重要的促进作用。

3.4 大面积器件制备

为了实现有机太阳能电池的广泛应用，大面积加工器件是大势所趋。因此，探索了顺序刮涂在大面积制备中的潜力。图8是有效面积为0.56 cm²的大面积器件的J-V曲线。如图8和表3所示，BHJ结构器件的平均光电转换效率为12.01%，其中J_{sc}为25.57 mA·cm⁻²，V_{oc}为0.855 V，FF为54.83%。P-i-N体系的平均PCE为12.79%，J_{sc}为25.23 mA·cm⁻²，V_{oc}为0.858 V，FF为59.05%。表明顺序刮涂体系器件具有更强的给受体结晶、更低的缺陷态复合和双分子复合以及良好的电荷传输和收集性能。

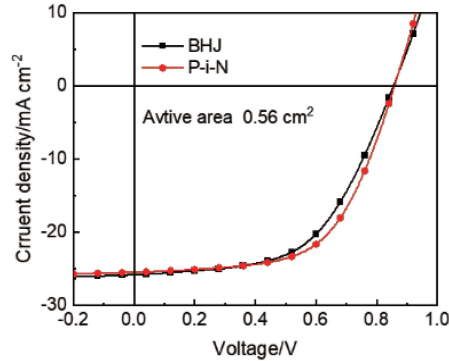


图8 大面积器件J-V曲线

Fig. 8 J-V curve of large area devices

表3 P-i-N 及 BHJ 器件性能参数

Table 3 Performance parameters of BHJ and P-i-N devices

Devices	V_{oc}/V	$J_{sc} / (mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/% *
PM6:Y6 BHJ	0.855±0.005	25.57±0.22	54.83±0.46	12.01±0.18 (12.19)
PM6/Y6 P-i-N	0.858±0.002	25.23±0.23	59.05±0.43	12.79±0.22 (13.01)
D18:Y6 BHJ	0.850±0.002	26.59±0.25	70.52±0.44	15.93±0.27 (16.20)
D18/Y6 P-i-N	0.850±0.001	26.79±0.22	74.69±0.38	17.01±0.21 (17.22)

* Note: average values were obtained from 12 devices.

3.5 顺序刮涂的普适性研究

最后，还对顺序刮涂在其它高效体系中的普适性进行了研究。D18是目前最有前景的一类电子给体，与Y6组成的二元体系的旋涂器件效率已经突破了18%，因此选用这一体系作为研究载体。通过优化BHJ和P-i-N结构的器件制备工艺，得到了两种结构的最佳器件性能。测试器件的J-V特性曲线及相应的器件参数如图9和表3所示，顺序刮涂P-i-N结构平均PCE为17.01%，其中J_{sc}为26.79 mA·cm⁻²，V_{oc}为0.850 V，FF为74.69%。而BHJ结构的平均PCE为15.93%，其中J_{sc}为26.59 mA·cm⁻²，V_{oc}为0.850 V，FF为70.52%。因此，顺序刮涂在D18/Y6体系中也有着很好的普适性。

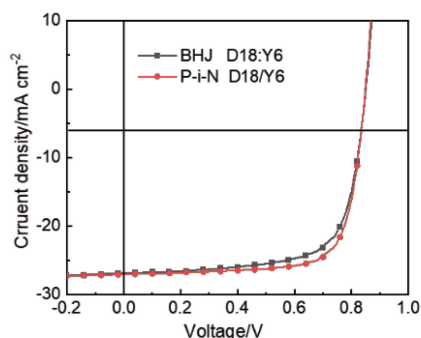


图 9 顺序刮涂的普适性

Fig. 9 Universality of sequential blade coating

4 结 论

在本研究中,作者在空气中采用顺序刮涂制备了基于 PM6/Y6 体系的层状异质结 (P-i-N) 结构的太阳能电池。与相应的本体异质结 (BHJ) 结构相比,顺序刮涂所制备的薄膜具有更强的给/受体结晶性和更合适的垂直相分离。得益于形貌的优化,顺序刮涂器件在光电转换过程中具有更平衡的载流子迁移率、更少的缺陷态和双分子复合,因此,顺序刮涂所制备的器件最终取得了最高为 15.84% 的光电转换效率,高于相应的 BHJ 器件 (15.16%)。此外,与相应的 BHJ 最高器件 (12.19%) 相比,基于顺序刮涂的大面积器件最高效率为 13.01%,器件的填充因子有明显提升,这表明顺序刮涂策略可以显著减少大面积器件的效率损失,是优化大面积器件的有效方法。研究结果表明,顺序加工手段对有机太阳能电池未来大面积制备工艺的优化具有重要指导意义。

参考文献 References

- [1] WANG Z, PENG Z X, XIAO Z, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(49): 2005386.
- [2] WANG Y B, ZHANG Y M, QIU N L, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(15): 1702870.
- [3] SUN R, GUO J, WU Q, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2019, 12(10): 3118–3132.
- [4] CUI Y, XU Y, YAO H F, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(41): 2102420.
- [5] WANG G D, ADIL M A, ZHANG J Q, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(45): 1805089.
- [6] LUCERA L, PETER K, FECHER F W, *et al.* *Energy Technology* [J], 2015, 3(4): 373–384.
- [7] GASPAINI N, LUCERA L, SALVADOR M, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2017, 10(4): 885–892.
- [8] WANG G D, ZHANG J Q, YANG C, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(49): 2005153.
- [9] WU Q, GUO J, SUN R, *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 61: 559–566.
- [10] HUANG K M, WONG Y Q, LIN M C, *et al.* *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 2019, 27(3): 264–274.
- [11] JIANG X S, SUN L L, WANG W, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(1): 69–76.
- [12] ZHAO F W, WANG C R, ZHAN X W. *Advanced Energy Materials* [J], 2018, 8(28): 1703147.
- [13] YE L, HU H W, GHASEMI M, *et al.* *Nature Materials*[J], 2018, 17(3): 253–260.
- [14] XIONG Y, YE L, GADISA A, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2018, 29(1): 1806262.
- [15] HUANG L Q, WANG G, ZHOU W H, *et al.* *ACS Nano*[J], 2018, 12(5): 4440–4452.
- [16] YAN Y, LIU X, WANG T. *Advanced Materials* [J], 2017, 29(20): 1601674.
- [17] WENG K K, YE L L, ZHU L, *et al.* *Nature Communication*[J], 2020, 11(1): 2855.
- [18] YE L, XIONG Y, CHEN Z, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(17): 1808153.
- [19] CUI Y, ZHANG S Q, LIANG N N, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(34): 1802499.
- [20] FU H T, GAO W, LI Y X, *et al.* *Small Methods*[J], 2020, 4(12): 2000687.
- [21] ZHANG L, LIN B J, HU B, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(22): 1800343.
- [22] ZHANG L, XU X B, LIN B J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(51): 1805041.
- [23] KANG Q, YANG B, XU Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(35): 1801718.
- [24] KANG Q, YE L, XU B W, *et al.* *Joule*[J], 2019, 3(1): 227–239.
- [25] DONG S, ZHANG K, XIE B M, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2019, 9(1): 1802832.
- [26] ZHANG L, ZHAO H, LIN B, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2019, 7(39): 22265–22273.
- [27] SUN R, WU Q, GUO J, *et al.* *Joule*[J], 2020, 4(2): 407–419.
- [28] KOSTER L J A, MIHAILETCHI V D, XIE H B, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(20): 203502.
- [29] MIHAILETCHI V D, KOSTER L J A, HUMMELEN J C, *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2004, 93(21): 216601.
- [30] CHEN S S, LIU Y H, ZHANG L, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(18): 6298–6301.
- [31] BARTELT J A, LAM D, BURKE T M, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(15): 1500577.
- [32] SMILGIES D M. *Journal of Applied Crystallography* [J], 2013, 46(1): 286–286.
- [33] SMILGIES D M. *Journal of Applied Crystallography* [J], 2009, 42(6): 1030–1034.
- [34] ZHU L Y, TU Z Y, YI Y P, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2019, 10(17): 4888–4894.
- [35] BI P Q, XIAO T, YANG X Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 46: 81–90.

(编辑 吴 锐)