



有机太阳能电池溶剂退火表征技术研究进展

郝嘉亮^{1,2}, 冯杨², 马千一², 洪春霞², 李秀宏², 边风刚², 王远洋^{1*}, 杨春明^{2*}

1. 太原科技大学化学工程与技术学院, 太原 030000

2. 中国科学院上海高等研究院同步辐射光源, 上海 200000

*通讯作者, E-mail: yywangs@163.com; yangcm@sari.ac.cn

收稿日期: 2024-06-25; 接受日期: 2024-07-24; 网络版发表日期: 2024-11-12

国家自然科学基金(编号: U1932118, 12175295)和国家重点研发计划(编号: 2021YFA1601000, 2020YFA0405800)资助项目

摘要 有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)因其成本低及其轻量化和可调性等显著优势成为一项重要的绿色能源技术. OSCs活性层的形貌调节和结晶度关乎器件性能的优劣. 因此, 人们提出了各种优化形貌和调节结晶度的后处理策略, 如热退火(TA)、溶剂退火(SVA)、添加剂等. 但是添加剂较差的相容性会影响器件性能. TA和SVA都作为目前流行的后处理策略, 热退火是通过加热给分子提供驱动力, 进而对活性层表面形貌进行优化. 而与热退火不同的是, 溶剂蒸气退火能够渗透进薄膜内部为分子运动提供自由体积, 因其操作简单和调控手段灵活等优势而引起了人们的兴趣. 然而, 由于溶剂蒸气对OSCs活性层的影响机制还不明确, 这抑制了SVA的发展. 因此, 本文总结了目前被广泛应用的几种动力学表征技术和装置, 包括拉曼荧光光谱(PL)、紫外-可见光吸收光谱(UV-vis)、掠入射广角X射线散射(GIWAXS)和掠入射小角X射线散射(GISAXS)等, 研究人员可以通过这一综述全面了解SVA的动态过程, 从而有可能提高器件性能. 最后, 展望了SVA表征技术在OSCs中面临的挑战和未来发展方向.

关键词 结晶, 动力学, 太阳能, 溶剂退火, 活性层, 形貌

1 引言

太阳在能源中占有特殊的地位^[1,2]. 有机太阳能电池拥有成本低^[3,4]、重量轻^[5,6]、半透明^[7]和柔性^[8,9]等优势, 是硅为代表的无机太阳能电池的有效补充^[10,11]. 有机太阳能电池可能是解决碳中和的一个有效策略^[12]. 有机太阳能电池的起步较晚, 但发展十分迅速. 第一个单层有机光伏电池是由Kearns和Calvin在1958年报道的, 由于较低的电荷分离效率, 其最大功率输出只有 $3 \times 10^{-12} \text{ W}$ ^[11]. 1986年, Tang^[13]制备了一种双层平

面异质结薄膜, 获得了约1%的能量转换效率, 从此开启了有机太阳能电池的新时代^[14]. 其光电转换过程主要包括四个过程: 激子形成、激子扩散、激子解离和电荷传输^[15]. 对于有机光伏而言, 后退火处理是优化活性层形貌的常用方法, 主要分为热退火(TA)和溶剂退火(SVA)^[16]. 其本质是提高分子的运动能力, 改善结晶度和相分离, 促进其从亚稳态向稳态的转变, 优化器件形貌, 从而提高器件性能^[17].

TA是指将制备的活性层在一定温度(通常为90~160℃)下加热一段时间(数秒至数分钟), 再将其缓

引用格式: Hao J, Feng Y, Ma Q, Hong C, Li X, Bian F, Wang Y, Yang C. Advances in solvent annealing characterization techniques for organic solar cells. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 358–369, doi: 10.1360/SSC-2024-0141

慢冷却. 热退火是一种改善活性层分子堆积和晶体网络常用的有效方法, 通过热退火处理可以实现结晶度、相分离和域大小的变化^[18]. 例如, Qiu等^[19]发现, SM:Y6共混薄膜在120℃下热退火10 min, 可以有效地微调相分离, 形成合适的供体受体互穿网络, 实现激子的高效解离和电荷传输. 从性能上看, 热退火处理引起的这些形貌变化显著提高了电荷迁移率, 但也加速了双分子复合并降低了光生自由电荷的产率^[20]. 然而, 增加的迁移率主导了器件的整体性能, 从而提高了光伏性能^[21]. 因此, TA通过调控活性层中给受体的尺寸、表面粗糙度和分子排列顺序来调控活性层的结构, 有效提高器件的光电转换效率(PCE)^[22].

SVA即将活性层置于特定溶剂氛围中, 一方面, 通过蒸气退火溶剂的分子使薄膜发生溶胀, 赋予活性层中给体或受体分子足够的流动性来调控薄膜的自组装过程、改善给受体材料分子堆积的有序性, 从而在室温下实现对共混膜形貌的进一步优化, 进而改善载流子的动力学, 提升器件的性能^[23,24]; 另一方面, 通过提高活性层的相分离结构和组分结晶性使得体系向热力学更加稳定的形态发展, 从而有效提高器件的光伏性能和热稳定性^[25,26]. Kang等^[27]将高氟化聚合物PBDB-

PS2F与IT-4F混合制备了效率为10.42%的器件, 并利用SVA处理使其共混薄膜形貌更加均匀, 使器件性能提升到13%. 对于SVA的作用机理, Karim等^[28]研究了SVA处理常用的各种有机溶剂甲苯、二甲苯、苯、等溶剂的物理性质, 发现溶剂的饱和蒸气压和各组分的相对溶解度是结晶调控的两个重要因素.

本文综述了溶剂退火的溶剂选择、溶剂蒸气退火所用离线和原位表征技术和装置, 并引用了典型例子来理解SVA过程如何影响后处理过程以实现预期的形貌, 最后展望了SVA表征技术的未来发展, 为实现高效的有机太阳能电池提供了指导.

2 溶剂蒸气退火溶剂的选择

溶剂的选择是溶剂退火最重要的部分, 不同溶剂有不同的饱和蒸气压和挥发性, 因此不同的溶剂会影响最佳的退火时间^[26]. 表1为不同溶剂的安托万系数、饱和蒸气压和沸点等参数. 表2为使用不同溶剂对不同供/受体薄膜进行SVA的光伏性能表. Wang等^[30]利用CF溶液对D18:Y6聚合物非富勒烯受体三元共混薄膜进行SVA后处理成功增强了D18和受体在混

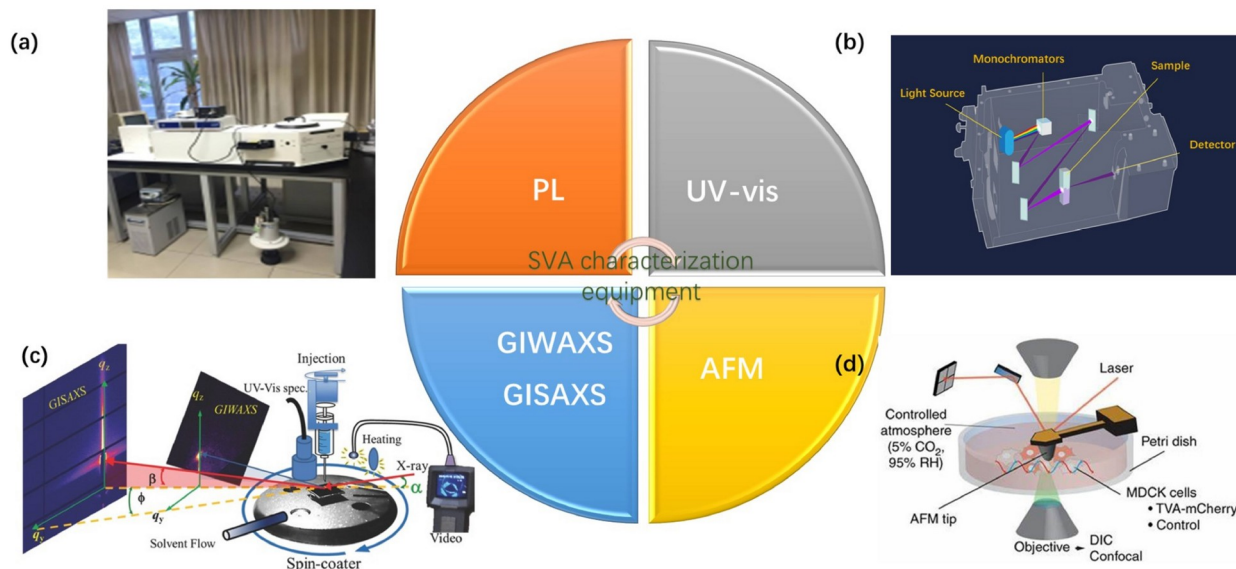


图1 (网络版彩图) (a) 荧光(PL)设备示意图; (b) 紫外-可见分光光度法(UV-vis)设备原理示意图; (c) 掠入射广角X射线散射(GIWAXS)和掠入射小角X射线散射(GISAXS)测试示意图^[29]; (d) 原子力显微镜(AFM)测试示意图

Figure 1 (Color online) (a) Schematic diagram of PL equipment; (b) schematic diagram of ultraviolet-visible (UV-vis) principle; (c) grazing incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS) and grazing incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) test diagrams^[29]; (d) atomic force microscopy (AFM) test diagram.

表 1 不同溶剂的安托万系数、饱和蒸气压和沸点

Table 1 Antoine coefficient, saturated vapor pressure and boiling point of different solvents

溶剂 ^{a)}	A	B	C	最低温度 (°C)	最高温度 (°C)	蒸气压 (mmHg)/50°C	沸点(°C)
CF	6.90328	1163.03	227.4	-30	150	513.65	61.2
FB	7.187	1381.83	235.57	-23	97	222.9	84.7
CB	6.9781	1431.05	217.56	47	147	42.6	131.7
BB	6.8606	1438.82	205.45	47	177	16.9	156.1
IB	7.0119	1640.13	208.78	17	197	4.7	188.6
THF	7.02120	1233.00	223.010	-18	107	319.80	66
CS ₂	6.85145	1122.5	236.46	-10	160	856.89	46.2
C ₃ H ₆ O ₂	7.117	1176.6	223.4	-30	235	650.75	54.7

a) CF, 氯仿; FB, 氟苯; CB, 氯苯; BB, 溴苯; IB, 碘苯; THF, 四氢呋喃; CS₂, 二硫化碳; C₃H₆O₂, 甲酸乙酯

表 2 不同供/受体薄膜的光伏性能表

Table 2 Photovoltaic performance table of different donor/acceptor films

D:A	溶剂	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
T6:N3	FB	0.834	25.72	14.8	24.50	[32]
	CB	0.846	25.81	16.2	24.61	[32]
	BB	0.836	25.82	15.3	24.68	[32]
	IB	0.834	25.91	15.2	24.70	[32]
BT-2F:N3	As Cast	0.876	19.19	48.12	8.09	[42]
	THF	0.838	23.86	70.68	14.13	[42]
	CS ₂	0.845	24.28	75.02	15.39	[42]
	CF	0.839	23.29	74.00	14.46	[42]
BSCI:IDIC-4CI	As Cast	0.900	7.7	33.9	2.35	[48]
	THF	0.929	12.9	45.6	5.45	[48]
PTB7-TH:ITIC	As Cast	0.80	14.8	60.8	7.1	[47]
	CS ₂	0.81	15.5	64.3	7.9	[47]
T4:N3	As Cast	0.807	14.94	37.54	4.54	[49]
	CS ₂	0.747	25.14	67.24	12.61	[49]

合物中的 π - π 堆积, 证明了D18:Y6在渗流阈值附近具有室温混溶性, 并且使D18:Y6的器件性能从15.75%提升到17.63%。Verploegen等^[31]在P3HT:PCBM (聚(3-己基噻吩):1-(3-甲氧羰基)丙基-1-苯基[6,6]C)聚合物富勒烯受体的体系中, 采用CF进行SVA处理使得共混膜形成更均匀的薄膜, 器件效率达到7.5%。Sun等^[32]发现溶剂CB平衡了饱和蒸气压和溶解度之间的关系, SVA处理下T6:N3小分子非富勒烯受体共混膜中缓慢的再排序过程有利于更好的相分离和适当的晶粒尺寸, 基于CB处理的全小分子有机太阳能电池(ASM-OSCs)器件表现出令人印象深刻的16.2%的PCE, 优于FB处

理(14.8%)、BB处理(15.3%)和IB处理(15.2%)的器件效率。Christina等^[33]发现, 不同的溶剂蒸气气氛(CHCl₃、THF、CS₂、C₃H₆O₂)导致各种纳米结构修饰的演变, 通过SVA处理DRCN5T:PC₇₁BM小分子和富勒烯受体得出最佳的PCE, 进而得出了溶剂的溶解度和最佳退火时间之间存在反比关系。我们发现SVA的整个过程分为三个部分, 第一部分中退火溶剂进入到薄膜中开始进行相分离; 第二部分是薄膜结构开始通过SVA线性生长和粗化, 而且不同溶剂所呈现的纳米形貌不同; 第三部分是纳米结构的过饱和, 混合相消失^[34]。

3 溶剂蒸气退火离线表征技术和装置

对于SVA来说, 有机溶剂的沸点、饱和蒸气压、相对溶解度、SVA过程的持续时间等都是影响活性层微观形貌的重要因素. 在SVA工艺过程中, 活性层由于有机溶剂的渗透而发生膨胀, 给体和受体分子的扩散率增强, 从而产生更大的结构域尺寸、更高的结晶度和纯度^[35~37]. 因此, 我们需要通过一些先进的表征技术和装置来展示SVA对微观结构的影响. 以下为目前几种非原位的表征技术, 可以深层次观察SVA后的共混膜形貌变化. 离线即代表非原位测试. 具体解释为只能表征样品处理前后的特定性质.

3.1 离线PL光谱

图2a所示为显微光致发光光谱仪. PL光谱可以通过荧光效率和发光峰位置的变化来反映溶剂挥发的相分离过程^[38]. 随着溶剂的蒸发, 聚集和团簇形成的程度会逐渐增加, 这将导致荧光效率提高^[39]. 此外, 由于聚集体和团簇的形成, 有机分子之间的相互作用会逐

渐加强, 导致荧光峰位置红移^[40]. 当相分离达到一定程度时, 荧光效率达到最大值, 荧光峰位置也将达到稳定状态. 如图3a所示, Ge等^[42]通过对纯BT-2F薄膜在550 nm处激发的发射曲线进行表征, 退火共混薄膜的PL强度显著降低, 表明BT-2F和N3之间发生电荷转移. 相比之下, As Cast (标样)共混薄膜显示出最强的PL淬灭, 归因于供体/受体解混不足^[41]. 退火后, THF、TA/CS₂和CF序列的淬火程度逐渐减轻, 表示THF和CF的相分离程度低和高, TA和CS₂的相分离程度相当, 瞬态吸收光谱进一步应用于研究供体的激子产生行为^[42].

3.2 离线UV-vis

紫外-可见分光光度法(UV-vis)是在190~800 nm波长范围内测定物质的吸光度, 用于鉴别、杂质检查和定量测定的方法^[45,46]. 图2b所示为其测量系统示意图. SVA处理可以诱导供体聚合物分子的转化, 从而提高薄膜的吸收能力^[47]. Zhang等^[48]发现通过TA和SVA的结合, BSCI:IDIC-4CI的PCE从2.35%提升到13.03%,

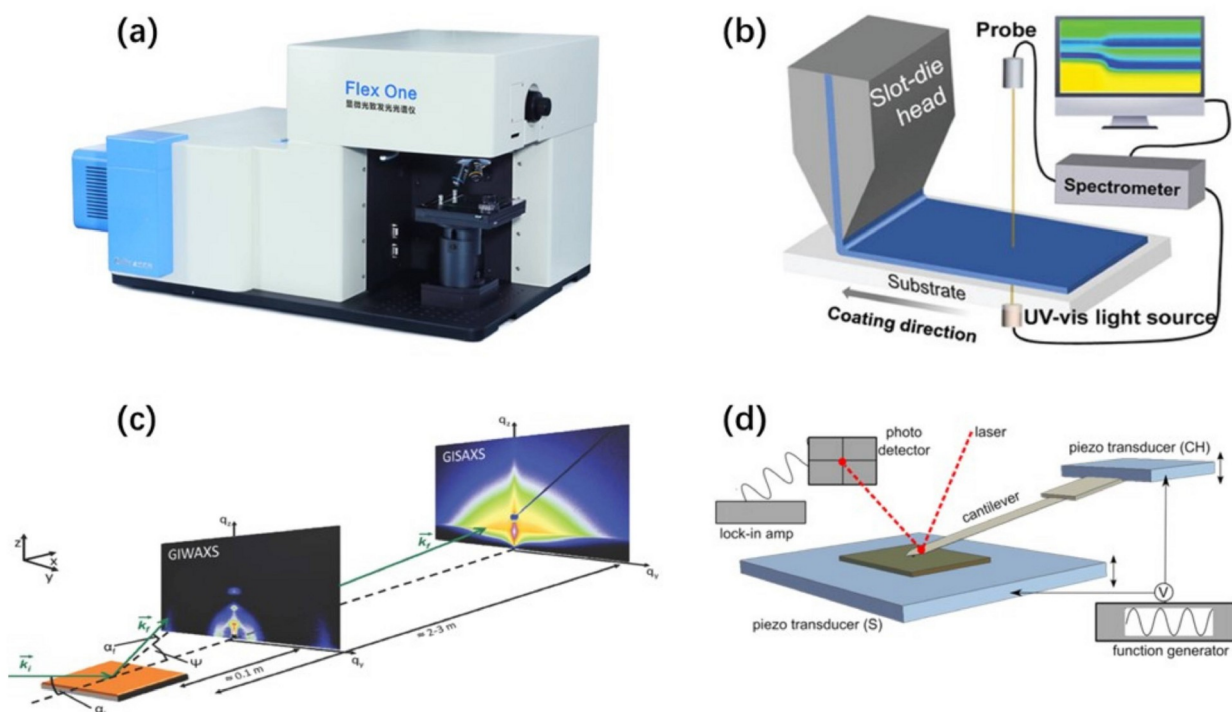


图 2 (网络版彩图) (a) 显微光致发光光谱仪; (b) 原位紫外-可见光吸收测量系统示意图^[43]; (c) GIWAXS和GISAXS实验装置示意图^[44]; (d) AFM工作原理图

Figure 2 (Color online) (a) Microscopic photoluminescence spectrometer; (b) schematic diagram of the *in situ* UV-vis absorption measurement system^[43]; (c) schematic of the GIWAXS or GISAXS experimental setup^[44]; (d) working schematic of AFM.

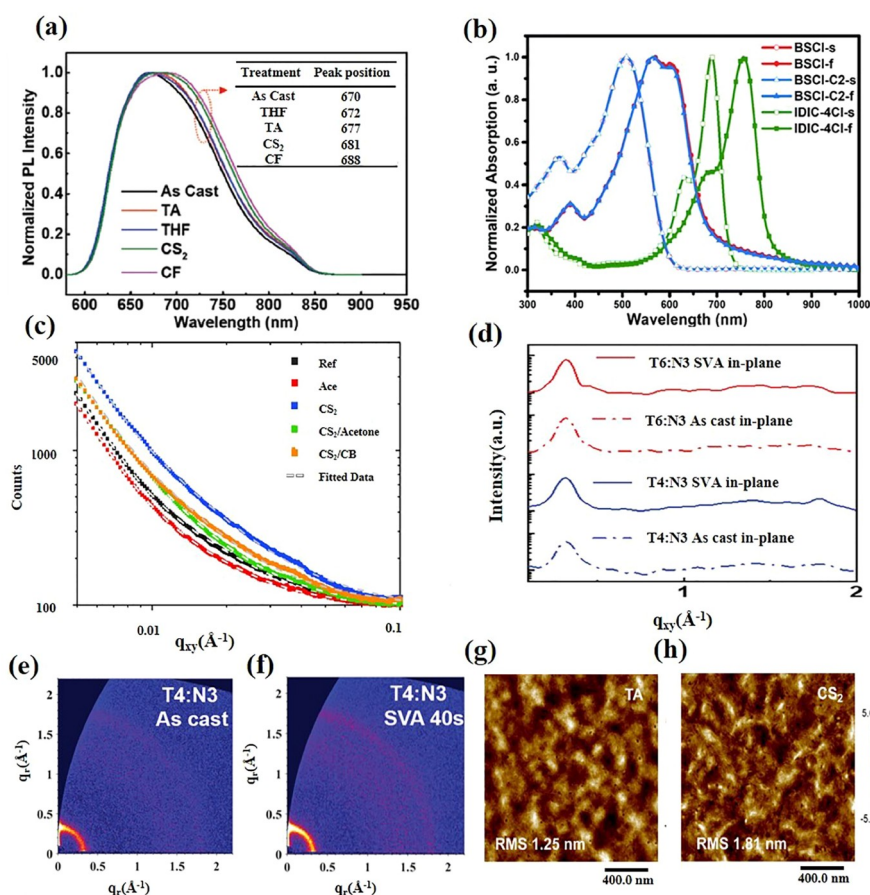


图3 (网络版彩图) (a) 有无退火处理的BT-2F薄膜的光致发光光谱^[42]; (b) 溶液和薄膜状态下小分子的紫外-可见光吸收光谱^[47]; (c) 一维GISAXS剖面图; (d) 二维GIWAXS的相应切割线图; (e, f) T4:N3共混膜SVA处理40 s后的二维GIWAXS图^[49]; (g, h) TA和CS₂处理后的AFM图^[50]

Figure 3 (Color online) (a) Photoluminescence spectra of BT-2F films without annealing treatment ^[42]; (b) ultraviolet-visible light absorption spectra of small molecules in solution and thin film ^[47]; (c) one-dimensional GISAXS profile; (d) corresponding cutting diagram of two-dimensional (2D) GIWAXS; (e, f) 2D GIWAXS diagram of T4:N3 blend film after SVA treatment for 40 s ^[49]; (g, h) AFM diagram after TA and CS₂ processing ^[50].

并通过UV-vis表征可以看出, BSCI和BSCI-C2在氯仿中的溶液表现出相同的吸收光谱(图3b), 然而, 在薄膜状态下, BSCI显示出比BSCI-C2更强的肩峰, 表明BSCI薄膜中 π - π 堆积更强, 这种现象可以归因于直链烷基链的分子堆积能力比支链更强。IDIC-4Cl薄膜的吸收光谱与BSCI的吸收光谱相得益彰, 有利于实现较高的短路电流密度(J_{sc})。Ge等^[42]运用CS₂、CF和THF对BF-2F薄膜进行了溶剂退火, 通过吸收光谱发现在550 nm处激发后, 退火处理的纯BT-2F薄膜在同一序列中表现出670、672、677、681和688 nm的红移发射峰, 证实了退火诱导的分子相互作用逐渐增加^[45], CS₂和CF的溶解性好, 可以引发比TA更强的供体相互作用。

3.3 离线GIWAXS和GISAXS

非破坏、非接触的掠入射X射线散射(grazing incidence X-ray scattering, GIXS)技术是表征薄膜材料微观结构的有效手段^[51]。根据散射角度(或可探测尺度)的不同, GIXS可以分为掠入射小角X射线散射(GISAXS)和掠入射广角X射线散射(GIWAXS)。同步辐射GIXS更兼具有高通量、表征快速的特点。GISAXS反映物质内部电子密度的分布情况, 可以检测从1 nm到数百nm尺度范围内物质的微纳结构。图2c所示为GIWAXS和GISAXS实验装置实验图。OSCs的散射信号主要由形貌因子、结构因子决定。应用Guinier方法得到活性层的旋转半径(R_g), 应用Debye-Bucherer方法或

Debye-Anderson-Brumberger模型得到相干长度^[52]. 根据二维GIWAXS的峰位、半峰宽、相对强度等, 可以得到OSCs薄膜中的晶面间距、晶粒尺寸、 π - π 堆积取向和尺寸、相对结晶度和结晶分子链取向等信息. 因此, 同步辐射GIWAXS和GISAXS方法是表征OSCs和钙钛矿电池形貌的有力工具^[44,53].

3.3.1 离线GIWAXS

GIWAXS是一种常用的无损技术, 用于表征非富勒烯受体NFA基共混薄膜的分子尺度结构信息, 包括分子堆积、分子取向、晶体相关长度(CCL)和相对结晶度. 其中, CCL可以通过Scherrer方程从衍射峰的全宽半峰(FWHM)测量, 该方程揭示了相干衍射区域的大小^[54]. 通常, 基于同步加速器的GIWAXS可以提供较短的数据收集时间和足够高的信噪比^[55].

Xu等^[49]采用GIWAXS观察用CS₂进行SVA对T4:N3和T6:N3共混薄膜的分子堆积、取向和结晶度的影响, 如图3e, f所示, (010)峰的 q_z 值在1.771 Å⁻¹处的CCL高于未经处理的共混薄膜, 这表明了更好的分子堆积顺序. Luo等^[56]发现CS₂可以有效提高晶体相干长度, 改善面对面分子的堆积顺序, 促进分子间的电荷传输, 减少载流子的结合, 提高器件性能. Jiang等^[57]发现, 与基于SVA的共混膜相比, WS+SVA的共混膜具有明显的面外(OOP) (010)和多能级的面内(IP)峰, 具有相似的 d 间距和更大的CCL值, 证明GIWAXS可以更加深入地了解不同处理策略与电荷动力学和器件性能之间的相关性.

3.3.2 离线GISAXS

在体相异质结型有机太阳能电池中, 结构域特征(如结构域大小和结构域纯度)强烈决定了器件性能, 尤其是 J_{sc} 的X射线散射技术提供直接的畴信息, 揭示畴组成变化OSCs中 J_{sc}/FF (FF为填充因子)的相关性^[58,59]. GISAXS是一种用于表征OSCs中每个相的纳米级畴大小的简单技术, 它需要样品和检测器之间有几米的距离, 以确保平行散射并获取10~100 nm尺寸尺度的信息^[54]. 采用GISAXS可以定量分析SVA处理薄膜的畴尺寸. ζ 为结构域大小, $2R_g$ 表示聚集的受体簇的大小, D 表示受体分形维数, η 为受体的相干长度^[32]. Gurney等^[60]运用GISAXS通过对PTB7-TH:ITIC共混膜进行了SVA处理, 并使用通用模型进行拟合(图3c), 发

现用CS₂处理后, ζ 从28.7 nm提升到32.5 nm, 表明SVA过程导致了更大的受体分散聚合物相, $2R_g$ 从19.7 nm提升到31.7 nm, D 从2.6降低到2.1, 表明结构域大小也会增加, η 从4.6 nm提升到8.8 nm, 表明ITIC和聚合物之间的距离也增加. 因此, 可以说, 在有效的SVA处理后, 供体和受体域的大小以及它们之间的相分离都会增加^[47].

3.4 离线AFM

具有10 nm左右的高横向分辨率的AFM是使用最广泛的工具, 用于通过捕获形貌和相位图像来探测表面特征, 通常包括粗糙度和相分离^[61]. 然而, 值得注意的是, AFM相位图像可能无法准确反映真实的空间D/A相位分布, 因为它们依赖于材料刚度的差异, 并且需要假设探针和样品之间没有黏附力, 但是无法保证这一点^[62]. 因此, 基于AFM相图像的定量结果可能会导致形态学信息不准确^[63,64].

如图2d所示, AFM是在扫描隧道显微镜(STM)基础上发展起来的, 是通过测量样品表面分子(原子)与AFM微悬探针之间的相互作用力, 来观测样品表面的形貌^[65]. Hu等^[50,66]通过比较BHJ经过TA和SVA处理过的AFM和TEM图像(图3g, h), 发现用溶剂CS₂可以提高分子聚集和结晶度, 并且可以提高相分离程度. Miller等^[67]通过AFM对溶剂退火前后的P3HT:PCBM的薄膜进行表征, 发现溶剂退火后的薄膜有10~20 nm的团簇出现, 更有序的结构为通过结晶度更高的P3HT的空穴和通过PCBM跳跃的电子提供更好的传输, 并且效率有了显著提升. Lin等^[68]通过对PFN:BHJ薄膜进行SVA处理, 发现处理后的薄膜优化了原始薄膜的陨石坑结构, 具有均匀的相分离结构, 并且表面粗糙度从5.2 nm迅速降到1.8 nm, 有利于实现更高的PCE.

4 溶剂蒸气退火原位表征技术和装置

对SVA后处理的形态演变过程通常需要几分钟或者更长时间来完成, 但却能导致活性层形态发生较大的变化, 因此想要了解活性层在不同处理下的形貌演变仍然需要具有高时空分辨率的先进表征方法. 而原位表征技术通过跟踪受特定处理技术或样品环境(如可变温度、溶剂气氛、电/磁场)影响的时间重组, 为自组装机理提供了创新的视角. 此外, 使用原位表征

工具可以帮助确定纳米结构演变的潜在驱动力, 如从铸造状态到退火状态的域重组的中间途径^[69~73].

目前对于形貌的观察大多集中在活性层后处理前后的离线表征, 实时检测后处理过程中形貌动态演变能够得到活性层在后处理下的演变机制, 开发后处理下的原位设备和实验方法对进一步提高OSCs性能具有重要的促进作用^[74,75]. 以下总结了目前几种主要的原位表征技术和装置, 可以帮助我们更好地研究SVA对共混薄膜的影响机制.

4.1 原位PL光谱

为了直接探究SVA处理中共混膜形貌的变化过程, 原位光致发光的荧光装置被用作实时测量技术来探测纳米级微观结构并观察形貌演变机制. Min等^[76]设计了一种原位PL设备用来监测SVA处理过程中活性层形貌的演变. 如图4a所示, 配备了热控样品台和受

控气氛系统, 入射激光光束与衬底法线成一定夹角(34°). 在室温条件下, 饱和的氯仿气氛(载气为氮气)中进行SVA实验, 如图5a所示, 观察到DRCN5T:PC₇₀BM运用CF蒸气在TA和SVA过程中结晶度的快速变化, 90 s左右看到PL信号迅速降低, 供体结晶度过大的性质被有效改善, 并在200 s之后PL信号呈现出线性增加的趋势, 相分离得到进一步增加. 结果发现, 与TA影响整个活性层的形貌不同, SVA能影响薄膜表面的结晶形貌和相分离.

4.2 原位拉曼与荧光技术

Miller等^[67]开发了原位拉曼和原位荧光光谱技术来观察溶剂退火下活性层原位形貌和光电变化, 实验配置如图4b所示, 他们制造了一个特殊的样品架, 其中底物倒放置在装有溶剂的培养皿的顶盖中, 激光可以穿过ITO和传输层到达活性层, 从而可以同时测

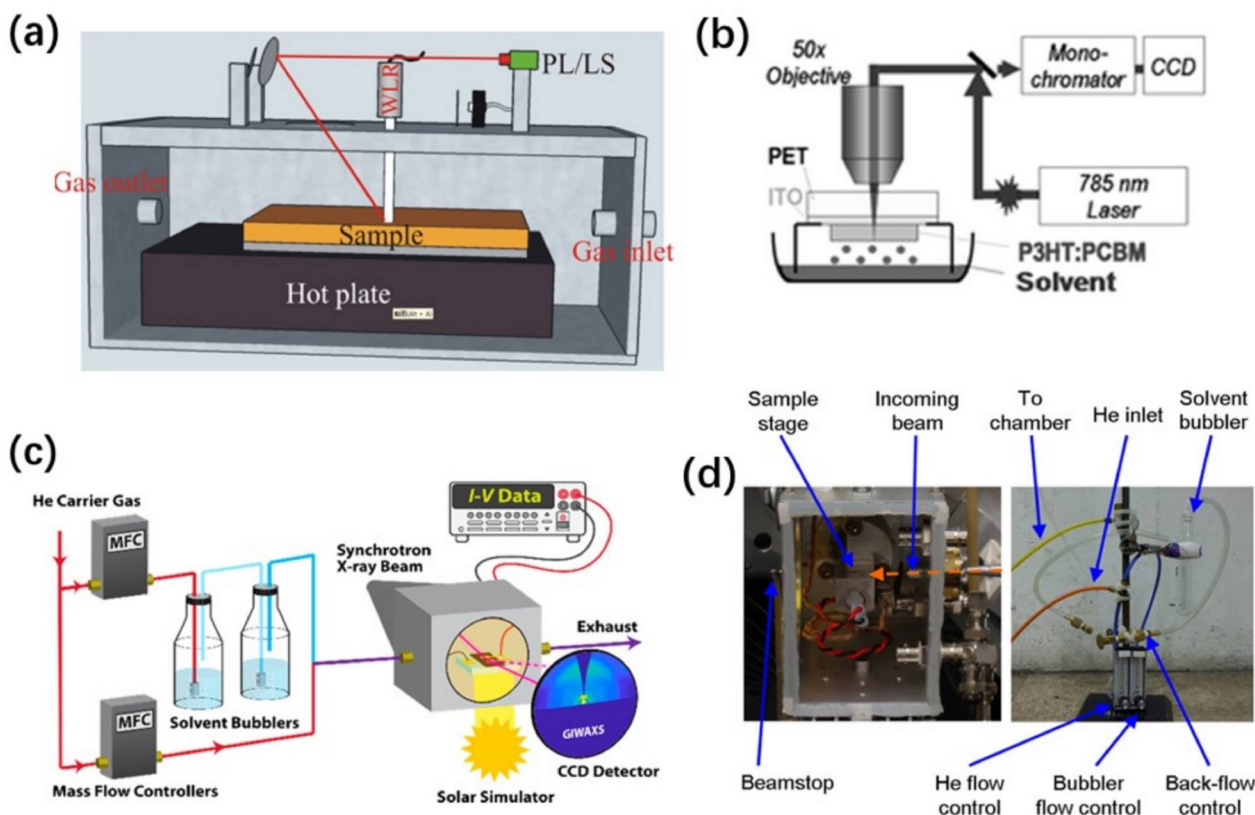


图4 (网络版彩图) (a) 原位PL荧光装置示意图^[76]; (b) 用于拉曼和荧光测试SVA过程的实验设备示意图^[67]; (c) VP-SVA装置操作示意图^[77]; (d) 原位SVA设备图^[31]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic of the *in situ* PL fluorescence device [76]; (b) schematic of the experimental equipment used for Raman and fluorescence testing of the SVA process [67]; (c) schematic diagram of the VP-SVA device operation [77]; (d) diagram of the *in situ* SVA apparatus [31].

量SVA下活性层的拉曼光谱和荧光光谱的原位演变. 如图5b所示, 715、1380和1440 cm^{-1} 的拉曼峰分别分为P3HT:PCBM的C-S-C环变形、C-C骨架拉伸和C=C环拉伸. 结果显示, 虽然C=C峰的拉曼位移几乎是恒定的, 但可以观察到SVA对半峰宽(FWHM)的影响, 在P3HT:PCBM薄膜中, 溶剂气相退火前的C=C信号要宽得多, 由于非均质系统中拉曼线的高斯宽度是其无序度量, SVA处理大大降低了P3HT:PCBM中的无序性, 并使P3HT和PCBM之间的界面形态发生改变, 并在电荷解离中发挥重要作用^[75,78].

4.3 原位紫外-可见吸收光谱

原位紫外-可见分光光度计是一种用于监测和研究化学反应、材料转变和光学性质变化的分析技术, 可用于表征有机半导体的吸收光谱. 吸收光谱峰形的

变化往往反映出其聚集形式的变化^[79-81]. 例如, 共轭的延伸产生红移, 聚集体均匀性的增加导致更尖锐的峰或肩^[82,83]. 此外, 还可以测量一定波长的吸光度变化, 以研究薄膜结晶动力学^[84]. Sun等^[32]利用原位-紫外可见光谱研究了不同溶剂对T6:N3进行溶剂退火的影响. 如图5c所示, 在第一阶段(绿色), 没有明显变化, 有限的分子运动导致共混膜内变化最小; 在第二阶段(黄色), 观察到强度显著增加, 并伴有两个吸收峰的红移. 具体来说, 对于T6的吸收峰, 与铸平膜相比, 仅出现轻微的红移, 这表明T6主链的平面性有所提升^[81,85]. 相反, N3的峰位置在788~840 nm之间表现出明显的红移^[32]. 这种明显的红移可归因于N3分子嵌入到T6基质中, 从而产生能量较低的电荷转移态^[83]. 从这些结果中, 推测共混膜中缓慢的重新排序阶段(第二阶段)可能有助于更好的相分离, 而溶剂与供体/受体材料之间

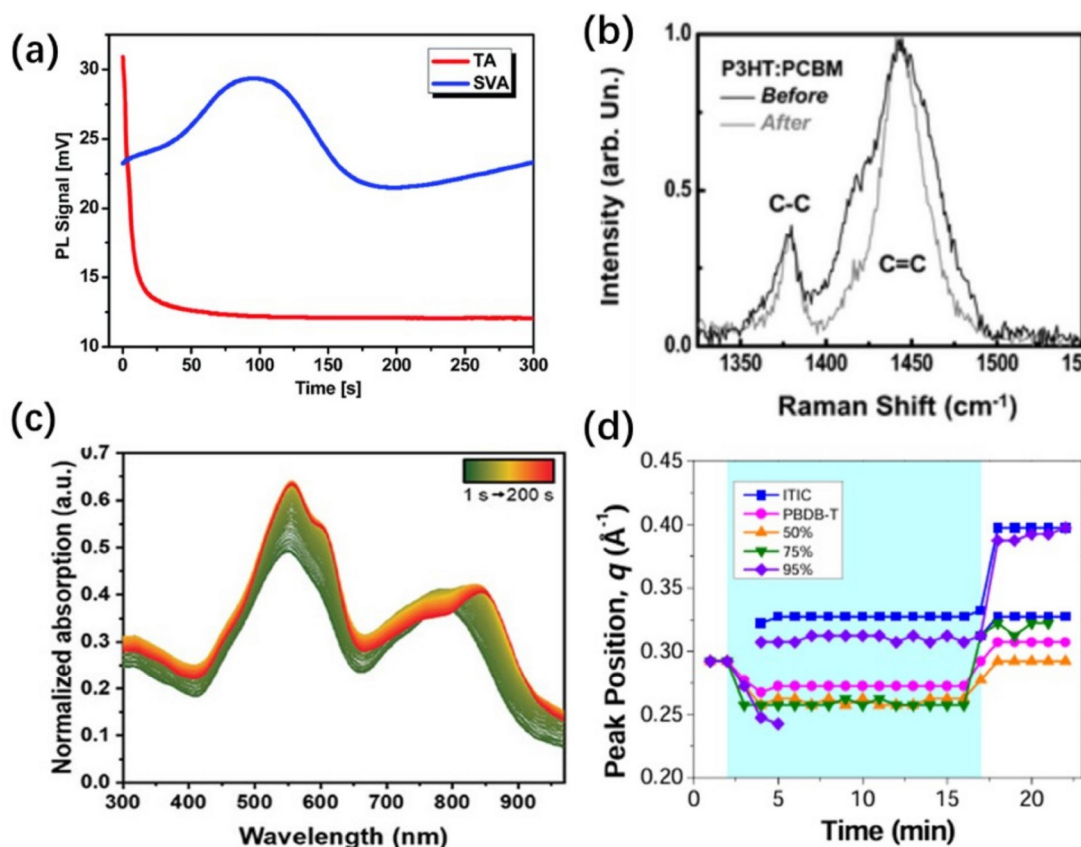


图 5 (网络版彩图) (a) DRCN5T:PC共混膜随SVA和TA处理时间的结果图^[76]; (b) P3HT:PCBM共混膜的拉曼和荧光测试结果图^[67]; (c) CB进行SVA处理的吸收光谱图^[32]; (d) 100峰位置随着SVA处理时间的变化结果图^[77]

Figure 5 (Color online) (a) Plot of the results of DRCN5T:PC blended membranes with SVA and TA treatment time ^[76]; (b) plot of Raman and fluorescence test results of P3HT:PCBM blend membranes ^[67]; (c) absorption spectra of CB subjected to SVA treatment ^[32]; (d) plot of the results of 100 peak positions change with SVA treatment time ^[77].

的过强相互作用会导致不希望的分相, 从而严重影响共混膜中的光伏性能^[52].

4.4 原位GIWAXS

SVA处理允许溶剂蒸气渗透到薄膜中, 降低玻璃化转变温度软化共混膜, 从而赋予分子结晶的流动性^[34]. 监测薄膜形貌演化的热力学和动力学, 进而明晰和优化SVA处理机制, 对建立形貌-动力学-器件性能间关系起到至关重要的作用.

Radford等^[77]设计了一种可调节气压压力的原位SVA设备, 可用于GIWAXS原位试验. 如图4c所示, 该设备以氦气为溶剂蒸气载体, 通过流量控制器与样品腔相连. 通过调节溶剂蒸气浓度, 能够重复的微调活性层内的薄膜膨胀和结构重构程度. 如图5d所示, 他们应用该设备, 系统地研究了给体聚合物PBDB-T和丰富勒烯小分子ITIC共混膜的结构随SVA处理时间的演变过程. 如图6所示, 其(100)散射峰强度伴随THF

浓度的升高而降低. 在低于溶剂饱和蒸气压的最佳退火条件下, 不损坏给体聚合物纳米互穿网络的前提下, 原位GIWAXS测量观察到了受体结晶的最优重构. Verploegen等^[31]设计了可用于原位GIWAXS的原位实验装置. 如图4d所示, 该设备样品台封闭在铝制腔室内, 氦气流过腔室, 通过给定溶剂使氦气鼓泡, 将溶剂蒸气引入腔室, 退火完成后, 氦气吹扫将溶剂从腔室内除去. 他们运用该设备, 对P3HT:PCBM共混薄膜进行原位GIWAXS测试, 发现层间距得到显著提升, FWHM降低, π - π 堆积距离减小, 得到了最优的PCE. 这些原位结果表明, 利用SVA处理来控制活性层形貌对于制备高效OSCs至关重要.

5 总结与展望

最近, 基于全聚合物的OSCs成为了研究的热点. 考虑到实际可操作性, 优化形貌的测试方法应该满足方便快捷和处理简单等优点. 同时, 在形貌控制中, 要平衡器件性能和器件稳定性的关系, 因此更加先进的离线和原位表征技术, 可以更加清楚地揭示SVA处理过程, 这对未来器件的性能提高具有重要意义. 为了促进有机太阳能电池的产业化发展, 可以从以下几个方面努力: (1) 应该发掘更加符合安全和环保的退火溶剂; (2) 溶剂退火设备也应实现产业化; (3) 表征技术的发展具有普适化; (4) 满足器件稳定性和形貌等实际应用的要求. PL光谱主要表征SVA处理对活性层相分离和结晶度的变化; 而UV-vis则主要通过物质对紫外光的吸收度, 来表征结晶强度的变化过程; 高通量的GIWAXS则是通过表征分子堆积、分子取向、晶体相关长度和相对结晶度来探究SVA对薄膜内部结构的影响机制; GISAXS主要表征OSC中每个相的纳米级畴大小, 以定量分析SVA处理薄膜的畴尺寸, AFM则是探究SVA对薄膜表面形貌和粗糙度的影响. 离线和原位测试相比, 离线测试只能表征活性层形貌SVA处理前后稳定的状态, 而原位测试则可以实时表征SVA处理过程中的结晶度和形貌变化等过程, 对探究活性层微观形貌的变化机理具有重要意义.

总之, 优化活性层形貌和调节结晶度是提高OSC器件性能和稳定性的有利途径. 本文综述了SVA处理可以增大分子的自由体积, 增强给体和受体分子的扩散率, 促进活性层重排, 产生更大的结构域尺寸, 提高

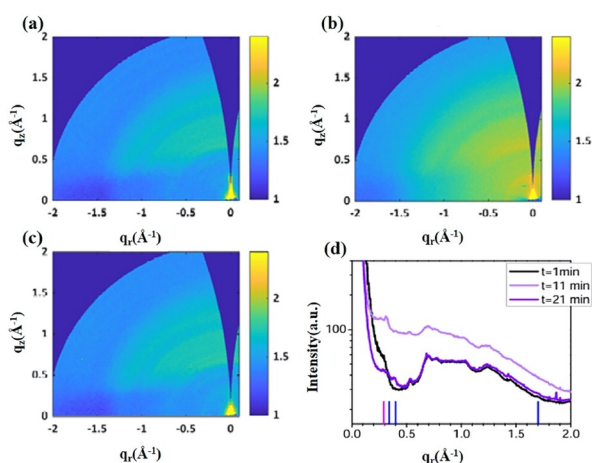


图6 (网络版彩图) 在VP-SVA过程中, ITIC、PBDB-T和活性层共混物薄膜在代表性时间的GIWAXS图: (a) 退火前($t = 1$ min); (b) 退火时($t = 11$ min); (c) 退火后($t = 21$ min). 强度以对数刻度表示. ITIC和PBDB-T在THF浓度 p/p_{sat} (THF浓度占饱和蒸气压的百分比) = 95%时退火. (d) 薄膜在退火前($t = 1$ min)、退火中($t = 11$ min)和退火后($t = 21$ min)具有代表性的面外($-15^\circ \leq \chi \leq 15^\circ$)线切面^[77]

Figure 6 (Color online) GIWAXS patterns of films of ITIC, PBDB-T, and active layer blends at representative times during the VP-SVA process: (a) before annealing ($t = 1$ min), (b) during annealing ($t = 11$ min), and (c) after annealing ($t = 21$ min). Intensities are shown on a log scale. ITIC and PBDB-T were annealed at a THF concentration of p/p_{sat} (THF concentration as a percentage of the saturation vapor pressure) = 95%. (d) Representative out-of-plane ($-15^\circ \leq \chi \leq 15^\circ$) line cuts of the films before ($t = 1$ min), during ($t = 11$ min), and after ($t = 21$ min) annealing^[77].

纯度和结晶度, 从而提高器件的稳定性. 此外, 还分析总结了各种不同的SVA表征技术和装置, 发现了SVA对活性层共混膜的影响机制, 为之后的SVA研究提供了指导和帮助.

参考文献

- Hu H, Cui Y. *CIESC J*, 2016, 67: 7–21 (in Chinese) [胡洪超, 崔英德. 化工学报, 2016, 67: 7–21]
- Parashchuk DY, Kokorin AI. *Russ J Gen Chem*, 2009, 79: 2543–2555
- Liu B, Xu Y, Xia D, Xiao C, Yang Z, Li W. *Acta Physico Chim Sin*, 2020, 0: 2009056–0
- Zhan L, Yin S, Li Y, Li S, Chen T, Sun R, Min J, Zhou G, Zhu H, Chen Y, Fang J, Ma CQ, Xia X, Lu X, Qiu H, Fu W, Chen H. *Adv Mater*, 2022, 34: e2206269
- Genene Z, Mammo W, Wang E, Andersson MR. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807275
- Lee C, Lee S, Kim GU, Lee W, Kim BJ. *Chem Rev*, 2019, 119: 8028–8086
- Yao H, Wang J, Xu Y, Zhang S, Hou J. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 822–832
- Park S, Heo SW, Lee W, Inoue D, Jiang Z, Yu K, Jinno H, Hashizume D, Sekino M, Yokota T, Fukuda K, Tajima K, Someya T. *Nature*, 2018, 561: 516–521
- Zhang L, Zhang J, Ma Y, Guo X, Huang H, Bi Z, Wang Y, Zhang Y, Xie C, Luo W, Hu X, Ma W, Yuan Y. *Org Electron*, 2024, 130: 107075
- Zhang J, Zhang Y, Zhang H, Zhang L. *CIESC J*, 2021, 72: 3421–3432 (in Chinese) [张杰, 张元晶, 张慧卿, 张磊. 化工学报, 2021, 72: 3421–3432]
- Zhao C, Wang J, Zhao X, Du Z, Yang R, Tang J. *Nanoscale*, 2021, 13: 2181–2208
- Zhang J, Liu L, Li H, Cao J, Cao Y, Yang P, Xiao M, Liu W. *Russ J Gen Chem*, 2022, 92: 2354–2362
- Tang CW. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 183–185
- Wei C, Yan Y, Zhang T, Zhao Y, Yu T. *J Mol Structure*, 2023, 1293: 136312
- Heremans P, Cheyns D, Rand BP. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1740–1747
- Qiu Y, Shi J, Peng R, Li X, Ge Z. *Adv Opt Mater*, 2024, 12: 2302548
- Xie C, Zhang B, Lv M, Ding L. *J Semicond*, 2024, 45: 020202
- Zhao J, Zhao S, Xu Z, Qiao B, Huang D, Zhao L, Li Y, Zhu Y, Wang P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 18231–18237
- Qiu B, Chen Z, Qin S, Yao J, Huang W, Meng L, Zhu H, Yang YM, Zhang ZG, Li Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 1908373
- Dang MT, Hirsch L, Wantz G, Wuest JD. *Chem Rev*, 2013, 113: 3734–3765
- Huang YC, Chuang SY, Wu MC, Chen HL, Chen CW, Su WF. *J Appl Phys*, 2009, 106: 034506
- He Z, Li S, Zeng R, Lin Y, Zhang Y, Hao Z, Zhang S, Liu F, Tang Z, Zhong H. *Adv Mater*, 2024, 36: 2404824
- Zhao F, Wang C, Zhan X. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703147
- Jiang M, Bai H, Zhi H, Yan L, Woo HY, Tong L, Wang J, Zhang F, An Q. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 3945–3953
- Casagrande TR, Júnior JVB, Desordi JC, da Cunha MRP, Gavim AEX, Vidal LN, Rodrigues PC, Coondoo I, Coutinho DJ, Faria RM, Macedo AG. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 25280–25288
- Vegso K, Siffalovic P, Jergel M, Nadazdy P, Nadazdy V, Majkova E. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 8241–8247
- Kang X, Li X, Liu H, Liang Z, Chen W, Zheng N, Qiao S, Yang R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 49849–49856
- Huq AF, Karim A. *Polymer*, 2019, 165: 101–111
- Wu WR, Su CJ, Chuang WT, Huang YC, Yang PW, Lin PC, Chen CY, Yang TY, Su AC, Wei KH, Liu CM, Jeng US. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601842
- Wang Z, Peng Z, Xiao Z, Seyitliyev D, Gundogdu K, Ding L, Ade H. *Adv Mater*, 2020, 32: 2005386
- Verploegen E, Miller CE, Schmidt K, Bao Z, Toney MF. *Chem Mater*, 2012, 24: 3923–3931
- Sun X, Lv J, Wang F, Zhang C, Zhu L, Zhang G, Xu T, Luo Z, Lin H, Ouyang X, Yang C, Yang C, Li G, Hu H. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2302731
- Du B, Ma M, Zhang P, Wu S, Bin H, Li Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 2564–2572
- Harreiß C, Langner S, Wu M, Berlinghof M, Rechberger S, Will J, Conroy M, Bangert U, Unruh T, Brabec CJ, Spiecker E. *Sol RRL*, 2022, 6:

2200127

- 35 Liang Q, Li W, Lu H, Yu Z, Zhang X, Dong Q, Song C, Miao Z, Liu J. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6: 31–50
- 36 Al-Bataineh QM, Migdadi AB, Telfah A, Ahmad AA, Alsaad AM, Tavares CJ. *Mater Chem Phys*, 2022, 290: 126387
- 37 Qin F, Li G, Liu Y, Cho Y, Pankow RM, Zhang D, Feng L, Wang Y, Jeong S, Forti G, Zheng D, Yang C, Zhou Y, Marks TJ, Facchetti A. *ACS Energy Lett*, 2023, 8: 4733–4745
- 38 Liu J, Chen L, Gao B, Cao X, Han Y, Xie Z, Wang L. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6216–6225
- 39 Liu J, Liang Q, Wang H, Li M, Han Y, Xie Z, Wang L. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 4585–4595
- 40 Zhang R, Yang H, Zhou K, Zhang J, Liu J, Yu X, Xing R, Han Y. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2016, 54: 1811–1819
- 41 Min J, Jiao X, Sgobba V, Kan B, Heumüller T, Rechberger S, Spiecker E, Guldi DM, Wan X, Chen Y, Ade H, Brabec CJ. *Nano Energy*, 2016, 28: 241–249
- 42 Ge J, Hong L, Song W, Xie L, Zhang J, Chen Z, Yu K, Peng R, Zhang X, Ge Z. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100800
- 43 Shen YF, Zhang H, Zhang J, Tian C, Shi Y, Qiu D, Zhang Z, Lu K, Wei Z. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209030
- 44 Müller-Buschbaum P. *Adv Mater*, 2014, 26: 7692–7709
- 45 Xu Y, Yao H, Ma L, Hong L, Li J, Liao Q, Zu Y, Wang J, Gao M, Ye L, Hou J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9004–9010
- 46 Xie F, Fang J, Zhang L, Deng D, Chen Y, Wei Z, Guo F, Ma CQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 11767–11777
- 47 S. Gurney R, Li W, Yan Y, Liu D, J. Pearson A, Wang T. *J Energy Chem*, 2019, 37: 148–156
- 48 Zhang Z, Wu Q, Deng D, Wu S, Sun R, Min J, Zhang J, Wei Z. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 15385–15392
- 49 Xu T, Lv J, Chen Z, Luo Z, Zhang G, Liu H, Huang H, Hu D, Lu X, Lu S, Yang C. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2210549
- 50 Hu D, Yang Q, Chen H, Wobben F, Le Corre VM, Singh R, Liu T, Ma R, Tang H, Koster LJA, Duan T, Yan H, Kan Z, Xiao Z, Lu S. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 2134–2141
- 51 Chochos CL, Choulis SA. *Prog Polym Sci*, 2011, 36: 1326–1414
- 52 Khasbaatar A, Xu Z, Lee JH, Campillo-Alvarado G, Hwang C, Onusaitis BN, Diao Y. *Chem Rev*, 2023, 123: 8395–8487
- 53 Schlupf J, Müller-Buschbaum P. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700131
- 54 Mahmood A, Wang JL. *Sol RRL*, 2020, 4: 2000337
- 55 Yang Y, Feng S, Li X, Qin M, Li L, Yang X, Tai R. *Adv Sci*, 2024, 2403778
- 56 Luo Z, Liu T, Oh J, Ma R, Miao J, Ni F, Zhang G, Sun R, Zhang C, Chen Z, Zou Y, Min J, Yang C, Yan H, Yang C. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2203200
- 57 Jiang M, Bai H, Zhi H, Sun J, Wang J, Zhang F, An Q. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 2898–2906
- 58 Gu KL, Zhou Y, Morrison WA, Park K, Park S, Bao Z. *ACS Nano*, 2018, 12: 1473–1481
- 59 Li Y, Song W, Zhang J, Zhang X, Ge Z. *Sci China Mater*, 2023, 66: 1719–1726
- 60 Li W, Cai J, Cai F, Yan Y, Yi H, Gurney RS, Liu D, Iraqi A, Wang T. *Nano Energy*, 2018, 44: 155–163
- 61 Mahdy S, Feteha M, Soliman M, Hussien H, Sadat-Shafai T, Ebrahim S. *J Mater Sci*, 2023, 58: 17543–17556
- 62 Choi J, Song CE, Lim E. *Materials*, 2024, 17: 1875
- 63 Chen W, Nikiforov MP, Darling SB. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8045–8074
- 64 Yu T, Ma D. *Sol RRL*, 2024, 8: 2300751
- 65 Zhang H, Jia C, Xiao Y, Zhang J, Yu J, Li X, Hamid N, Sun A. *Food Chem*, 2024, 439: 138150
- 66 Hu D, Chen Q, Zhang J, Lu S. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 5256–5260
- 67 Miller S, Fanchini G, Lin YY, Li C, Chen CW, Su WF, Chhowalla M. *J Mater Chem*, 2008, 18: 306–312
- 68 Lin H, Yao X, Li M, Yu X, Du X, Yang G, Zheng C, Tao S. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 15529–15537
- 69 Thurn-Albrecht T, Derouchey J, Russell TP, Kolb R. *Macromolecules*, 2002, 35: 8106–8110
- 70 Shelton CK, Jones RL, Dura JA, Epps Thomas H. I. *Macromolecules*, 2016, 49: 7525–7534
- 71 Heinzer MJ, Han S, Pople JA, Baird DG, Martin SM. *Macromolecules*, 2012, 45: 3480–3486
- 72 Bai W, Yager KG, Ross CA. *Macromolecules*, 2015, 48: 8574–8584
- 73 Shelton CK, Epps TH. *Polymer*, 2016, 105: 545–561
- 74 Rivnay J, Steyrleuthner R, Jimison LH, Casadei A, Chen Z, Toney MF, Facchetti A, Neher D, Salleo A. *Macromolecules*, 2011, 44: 5246–5255
- 75 Yang L, Zhang S, He C, Zhang J, Yao H, Yang Y, Zhang Y, Zhao W, Hou J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1958–1966

- 76 Min J, Güldal NS, Guo J, Fang C, Jiao X, Hu H, Heumüller T, Ade H, Brabec CJ. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 18101–18110
- 77 Radford CL, Pettipas RD, Kelly TL. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 6450–6455
- 78 More KS, Mirgane HA, Shankar S S, Bhuyan NN, Mishra A, Bhosale SV, Shrama GD. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6: 8857–8866
- 79 Shao B, Vanden Bout DA. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 9786–9791
- 80 Noriega R. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1800096
- 81 Steyrlleuthner R, Schubert M, Howard I, Klaumünzer B, Schilling K, Chen Z, Saalfrank P, Laquai F, Facchetti A, Neher D. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18303–18317
- 82 Yan H. *Highl Sci Eng Technol*, 2024, 96: 215–219
- 83 Vogelsang J, Adachi T, Brazard J, vanden Bout DA, Barbara PF. *Nat Mater*, 2011, 10: 942–946
- 84 Giussani E, Brambilla L, Fazzi D, Sommer M, Kayunkid N, Brinkmann M, Castiglioni C. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 2062–2073
- 85 Ro HW, Downing JM, Engmann S, Herzing AA, DeLongchamp DM, Richter LJ, Mukherjee S, Ade H, Abdelsamie M, Jagadamma LK, Amassian A, Liu Y, Yan H. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2835–2846

Advances in solvent annealing characterization techniques for organic solar cells

Jialiang Hao^{1,2}, Yang Feng², Qianyi Ma², Chunxia Hong², Xiuhong Li², Fenggang Bian², Yuanyang Wang^{1*}, Chunming Yang^{2*}

¹ College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030000, China

² Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200000, China

*Corresponding authors (email: yywangs@163.com; yangcm@sari.ac.cn)

Abstract: Organic solar cells (OSCs) are considered to be the most promising green energy technology of the 21st century due to their low cost and significant advantages such as their lightweight and tunability. The morphology adjustment and crystallinity of OSCs active layer are related to the performance of the device. Therefore, various post-treatment strategies to optimize morphology and adjust crystallinity have been proposed, such as hot annealing (TA), solvent annealing (SVA), and additives. However, the poor compatibility of additives will affect the device performance. TA and SVA are both popular post-treatment strategies. Thermal annealing is to optimize the surface morphology of the active layer by heating the molecules to provide driving force. Unlike thermal annealing, solvent vapor annealing can penetrate into the membrane to provide free volume for molecular movement, and its advantages such as simple operation and flexible control methods have aroused people's interest. However, the mechanism by which solvent vapor affects the active layer of OSCs is not well understood, which inhibits the development of SVA. Therefore, we summarize several popular dynamic characterization techniques and devices, including different test techniques such as Raman fluorescence spectroscopy (PL), UV-visible absorption spectroscopy (UV-vis), grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS), and grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS). This review allows researchers to gain a comprehensive understanding of the dynamic processes of SVA, potentially improving device performance. Finally, the challenges and future development of SVA characterization techniques in OSCs are briefly reviewed.

Keywords: crystallization, kinetics, solar energy, solvent annealing, active layer, morphology

doi: [10.1360/SSC-2024-0141](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0141)