

文章编号: 1672-8785(2021)08-0018-15

有机太阳能电池的活性层 后处理工艺研究进展

仝雅惠¹ 李战峰^{1*} 崔艳霞^{2*} 郝玉英^{2*} 王 华³

(1. 太原理工大学新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024;

3. 太原理工大学新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

摘 要: 有机太阳能电池(Polymer Solar Cell, PSC)由于具有环保低能耗、轻量低成本、柔性、可溶液加工和大面积印刷制备的综合性优势而受到广泛关注。活性层是 PSC 最重要的组成部分, 其形貌的调控和优化决定了器件最终的性能, 因此有必要对活性层优化工艺进行系统整理和分析。对活性层后处理工艺在 PSC 中应用的最新研究进展进行了综述, 包括热退火、溶剂蒸气退火、热退火与溶剂蒸气退火的组合、添加辅助层和极性溶剂辅助后处理等工艺, 并就其对器件性能改善的原因和对活性层形貌优化的机理进行了分析和总结, 为 PSC 性能优化研究和产业化发展提供了理论依据。

关键词: 有机太阳能电池; 活性层; 后处理工艺

中图分类号: O475 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.08.004

Research Progress of the Post-Treatment Technology of the Active Layer in Polymer Solar Cells

TONG Ya-hui¹, LI Zhan-feng^{1*}, CUI Yan-xia^{2*}, HAO Yu-ying^{2*}, WANG Hua³

(1. Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Polymer solar cells have attracted wide attention due to their comprehensive advantages of environmental protection, low energy consumption, light weight, low cost, flexibility, solution processing and large-area printing. The active layer is the most important component of PSC, and the adjustment and optimization of its morphology determine the final device performance. Therefore, it is necessary to systematically organize

收稿日期: 2021-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(61571317); 山西省重点研发计划(国际合作)项目(201603D421042); 山西省平台基地专项计划(201605D131038)

作者简介: 仝雅惠(1995-), 女, 山西大同人, 硕士研究生, 主要从事有机太阳能电池的性能优化研究。

***通讯作者:** E-mail: lizhanfeng@tyut.edu.cn (李战峰); yanxiacui@gmail.com (崔艳霞); haoyuying@tyut.edu.cn (郝玉英)

and analyze the active layer optimization process. In this paper, the latest research progress of the application of reactive layer post-treatment technology in PSC is reviewed, including the thermal annealing, solvent vapor annealing, combination of thermal annealing and solvent vapor annealing, addition of the auxiliary layer and polar solvent-assisted post-treatment. In addition, the reasons for improving the device performance and the mechanism of optimizing the morphology of the active layer are analyzed and summarized, which provide a theoretical basis for the performance optimization research and industrial development of PSC.

Key words: polymer solar cell; active layer; post-treatment technology

0 引言

化石燃料的大量开采以及温室气体的过度排放,造成了不可再生能源的日趋枯竭和严重的环境污染问题。寻求环保低廉的可再生替代能源是解决全球生态环境问题和满足世界能源需求的根本。太阳能资源的开发和光伏技术的应用使得太阳能电池成为最具发展潜力的光电技术之一。目前,应用最为广泛的晶体硅太阳能电池由于具有高光电转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)和稳定的环境适应性而实现了规模化生产。但是,高昂的制备成本和严重的能源损耗限制了其进一步发展。染料敏化太阳能电池^[1]和钙钛矿太阳能电池^[2]在保证理想的 PCE 条件下有效解决了高成本问题,尤其是钙钛矿太阳能电池的效率在短短几年内从最初不足 10% 上升到目前超过 20% 的水平,发展极其迅猛。然而电池材料的毒性和严苛的电池封装要求严重阻碍了其产业化发展。因此,具有综合性优势的 PSC 由于能够同时满足环保低能耗、轻量低成本、柔性、可溶液加工和大面积印刷制备的商业化要求而受到广泛关注。目前,单节 PSC 的最高 PCE 已经超过 18%^[3-4],而多节式新型结构的应用有望使 PSC 性能突破 30%^[5-6],显示出巨大的发展潜力。

PSC 的性能优化对其产业化发展具有十分重要的意义。主要优化方法包括设计新型光敏材料、开发新型器件结构和改进器件制备工艺等。对于体异质结(Bulk Heterojunction, BHJ)结构器件而言,其综合性能的优劣在很大程度上取决于活性层。理想的活性层形貌和相分离

结构不仅可以提高对太阳光的吸收效率,而且还有利于电荷分离和载流子传输,因此是提高器件 PCE 的关键。活性层形貌通过成膜前制备方法的改进和成膜后活性层后处理工艺的应用进行微观调控。

本文以活性层后处理工艺在 PSC 中的应用为主题展开综述,着重从器件性能改善的原因和活性层形貌优化的机理着手,对近年来活性层后处理工艺的应用研究进行系统性总结,具体包括热退火、溶剂蒸气退火、热退火与溶剂蒸气退火的组合、添加辅助层和极性溶剂辅助后处理等工艺。最后进行总结,并展望活性层后处理工艺未来的应用前景。

1 PSC 的结构和工作原理

1.1 PSC 的结构

世界上第一个 p-n 结太阳能电池由 Chapin D M 等人^[7]制备,实现了太阳能与电能的相互转换,从此揭开半导体光伏研究的序幕。随后 Kallmann H 等人^[8]利用肖特基势垒制备了单层同质结器件(见图 1(a)),并获得约 0.1% 的 PCE,从而极大推动了有机光伏领域的发展。1986 年, Tang C W 等人^[9]利用真空沉积法将酞菁铜和茚四羧酸衍生物组合制备了双层异质结器件(见图 1(b))。该器件的激子解离效率明显提高,可获得约 1% 的 PCE。但有限的界面面积导致光吸收与电荷收集难以平衡,不利于器件性能的提高。1995 年, Yu G 等人^[10]采用溶液法将 MEH-PPV 与 PCBM 共混制备了 BHJ 器件(见图 1(c)),其连续互穿的网络结构实现了给受体材料的充分接触,有效解决了激子传输距离受限的问题。溶液法的应用在简化

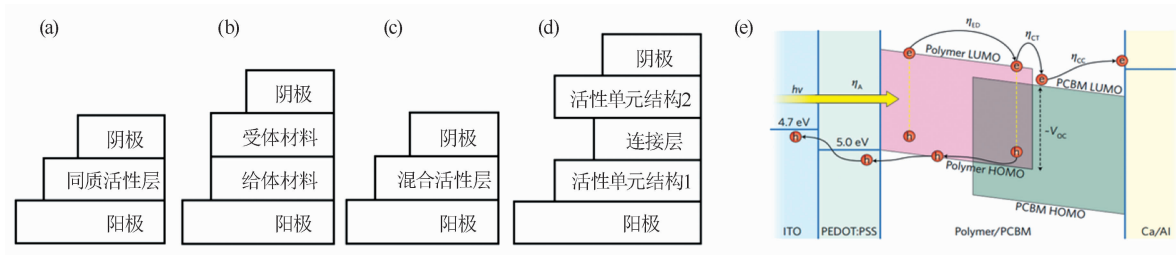


图 1 PSC 的器件结构：(a)单层器件^[11]；(b)双层器件^[11]；(c)BHJ 器件^[11]；(d)叠层器件^[11]；
(e)PSC 的工作原理图^[12]

制备工艺的同时还降低了器件成本。近几年，叠层器件受到科研工作者的关注。通过将两个或多个器件结构串联(见图 1(d))，利用不同活性层材料的互补吸收提高了对太阳光谱的利用率。但复杂的制备工艺和严苛的实验条件不利于大规模的商业化生产。迄今为止，BHJ 结构是有机光伏领域中研究最为广泛的器件类型，不仅有效解决了给受体界面面积受限的问题，而且其可溶液加工的方法使 PSC 向实用化更进了一步。

1.2 PSC 的工作原理

PSC 的工作原理主要是光生伏特效应，具体工作过程如下：活性层中的给体材料吸收光子后产生激子，并扩散迁移到给受体界面处。由于激子的结合能小于给受体材料的能级差，激子在界面处发生解离。解离后的电子和空穴在内电场的作用下分别沿聚合物给体相和受体相传输到相应的电极附近，随后被收集形成光电流和光电压。这也就意味着该器件成功地将太阳能转换成电能(见图 1(e))。反映器件光电特性的主要性能参数有短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、填充因子 FF 、串联电阻 R_s 、并联电阻 R_{sh} 以及 PCE。其中，PCE 是衡量器件性能的标准，其数值等于 J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 三个参数的乘积。 J_{sc} 是无外加偏压时器件外回路的最大电流，主要影响因素是有机材料的性能。 V_{oc} 是外部电路断路时器件两端的电压值，主要影响因素是给体材料 HOMO 能级和受体材料 LUMO 能级的差值。 FF 主要用于说明器件能够对外提供最大输出功率的能力，主要影响因素是器件的 R_s 和 R_{sh} ^[11]。总而言之，有机材料的种

类和特性、器件结构以及制备工艺水平都会不同程度地影响器件最终的性能。其中，活性层形貌的调控对器件整体性能的影响尤为重要，是 PSC 性能优化的研究热点。

2 活性层的理想形貌和制备优化

2.1 理想的活性层形貌

活性层在整个光伏过程中起着重要作用：一方面，其捕获太阳光子的效率决定了激子解离效率；另一方面，其良好的薄膜形貌可以减少器件工作过程中的能量损失，对于实现高性能 PSC 具有重要意义。研究表明，理想的活性层形貌应该具备以下两点：(1)高结晶度的给受体相相互贯穿形成网络结构；(2)形成给体材料在阳极附近富集、受体材料在阴极附近富集的垂直相分离结构(见图 2(a))。这样的活性层形貌一方面由于给受体界面的增大和连续传输通道的形成而有效提高激子解离和电荷传输效率；另一方面，由于给受体良好的堆积，可以实现高效的电荷提取和收集，并可抑制双分子复合。然而在实际的实验操作过程中，未经优化的活性层很难实现理想的形貌和相分离结构，其无序性和不连续性不仅降低了载流子迁移率，而且还造成较大的光电流损失(见图 2(a))。

2.2 活性层的制备和优化

理想活性层的获得不仅需要选择能级匹配且吸光性能优异的给受体材料，而且在制备过程中需要进行精细的调控(如添加剂的选择、金属纳米颗粒的掺杂、有机溶剂的选择、混合溶剂的应用以及给受体材料的配比等)。其中，添加剂的掺杂可以促进给体材料的聚集^[13]、

实现活性层形态的重新分布^[14], 并诱导形成理想的相分离结构(见图 2(b))^[15]。对于金属纳米颗粒的掺杂, Thaver Y 等人^[16]通过掺杂氧化镍纳米颗粒将器件性能提高了 140%; Li X 等人^[17]将金纳米颗粒嵌入活性层, 并将银纳米光栅作为电极, 利用等离子共振效应提高了器件性能。给受体材料的配比不仅对薄膜的表面形貌、结晶顺序有明显的影响, 而且还可以调控活性层的相分离结构^[18]。在选择有机溶剂时, 单一溶剂的种类和混合溶剂的比例对成膜过程中活性层的表面形貌^[19]和垂直相分离结构^[20]的形成具有明显的影响(见图 2(c))。

为了获得理想的活性层, 除了在制备过程中通过以上方法进行调控以外, 还需要在成膜后继续应用活性层后处理工艺来进行优化, 以保证高效的激子解离和传输, 从而进一步提高器件的光电性能。

3 活性层后处理工艺

活性层后处理工艺是精细调控和进一步优化薄膜形貌的重要方法, 也是必不可少的操作环节。大量研究表明, 后处理工艺可以改善活性层的相分离结构、调控给受体相区的尺寸和

纯度, 从而实现向理想活性层的过渡。

3.1 热退火工艺

3.1.1 热退火工艺的研究现状

热退火是一种借助热量使活性层形态重新排布进而起到调控作用的后处理工艺, 被广泛应用于器件性能的优化研究。将热退火工艺分别应用于 PM6:Y6 体系(16.88%)、J91:m-ITI 体系(11.63%)以及 PBDB-TF:IDIC-C4Ph 体系(14%), 均提高了器件性能。为了探究其中的机理, 研究人员通过对 P3HT:EP-PTC 薄膜进行热退火处理, 发现外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)在整个吸光范围内增加。将该工艺应用于 P3HT:PCBM 体系后发现, 它可以促使嵌在无序给体区域的富勒烯受体扩散出去, 形成大的聚集区域, 从而提高光吸收性能。为了研究其对活性层形貌的影响, Li G 等人^[22]利用原子力显微镜(Atomistic Force Microscopy, AFM)研究发现:薄膜中的分子经热退火处理后发生自组装, 形成高度有序的相分离结构。Qin Y 等人^[23]利用掠入射广角 X 射线散射(Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering, GIWAXS)研究发现:热退火在改善结晶性的同时诱导薄膜形成纤维结构,

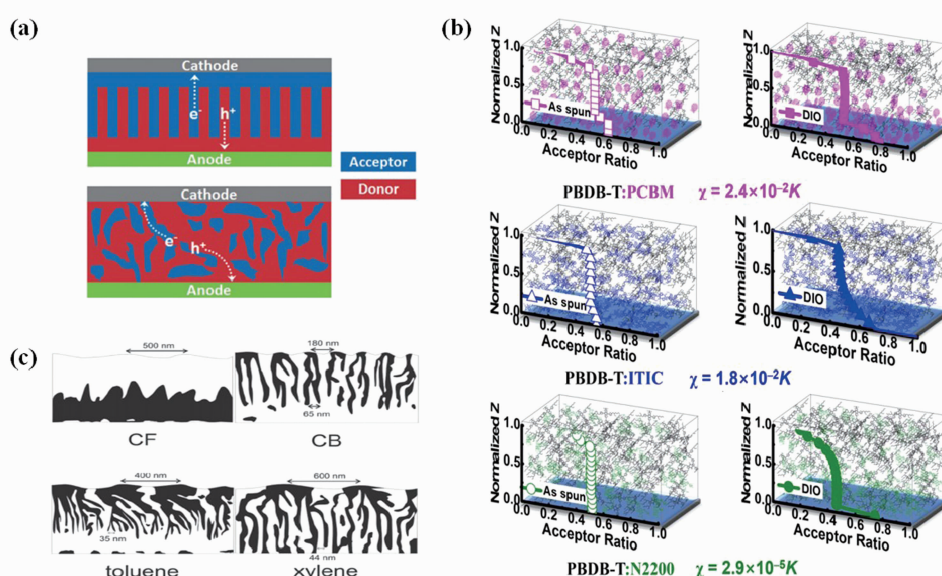


图 2 (a)理想和实际活性层的示意图^[21]; (b)不同体系的活性层在添加和未添加 DIO 时的垂直组成分布示意图^[15]; (c)使用氯仿、甲苯、氯苯和二甲苯溶液制备的 P3HT:PC₆₁BM 薄膜的结构图(黑色区域为纯 PC₆₁BM 相, 白色区域为纯 P3HT 相^[20])

增加了给受体相区界面,有助于提高电荷传输效率。热退火工艺主要通过改变活性层的相区尺寸、薄膜表面粗糙度和相区的有序性来实现对活性层形貌的微观调控,进而提高器件的PCE。

3.1.2 预退火工艺和后退火工艺

根据热退火与金属电极沉积的先后顺序,可以分为沉积电极之前的预退火和沉积电极之后的后退火。Li G 等人^[22]利用 P3HT:PCBM 体系对二者进行对比研究后发现,预退火和后退火工艺对器件的 R_s 有很大影响。随后, Ma W 等人^[24]进一步研究了该实验,并通过 AFM 对比发现:后退火处理的薄膜表面更粗糙,与金属铝电极之间的相互作用更强,形成了更好的接触界面。而对于 P3HT:PCBM 体系的倒置器件,预退火处理的薄膜具有更合适的电阻值和更大的 M_0O_3 晶粒尺寸,可有效防止载流子在晶界中被捕获,并具有更高的电荷输运效率和吸光性能。GIWAXS 和近边缘 X 射线吸收精细结构光谱技术的相关应用研究发现,经预退火处理的活性层具有更多正面朝向铝阴极的晶体,而且 PCBM 在阴极界面中的成分也相应增加,有效改善了活性层在垂直方向上的组分分布。以上这些研究表明,预退火和后退火均可有效提高器件性能,但在改善薄膜的结晶程度、电荷传输和表面形貌方面仍有一定的差异。因此,需要结合器件结构和活性层给体材料特性来选择合适的热退火工艺。

3.1.3 多阶温度退火工艺

大量文献已经证明退火温度对器件性能有很大影响。孙凯等人^[25]据此提出多阶温度退火工艺,并通过测试器件的光伏性能和稳定性发现:多阶温度退火可以通过聚合物聚集态的

分级重组使活性层中聚合物的相结构更加密集,降低活性层的反应性,从而提高器件的光伏输出性能。此外,多阶温度退火工艺还可以通过降低器件内部的极化场强来使器件内建电场在一段时间内保持稳定,从而提高器件的稳定性。然而,关于多阶温度退火工艺在其他体系中的应用研究还比较少,需要更多的实验探究和理论分析来进一步解释其作用机理,并扩充其应用范围。

3.1.4 倒置退火工艺

根据退火过程中活性层朝向的不同,可将其分为活性层一面朝上的正置退火和活性层一面朝下的倒置退火(见图 3(a))。其中,倒置退火不仅可以保持正置退火的优势,而且还可以在重力和毛细管力的驱动下进一步优化活性层的垂直相分离结构、提高给体结晶度,并在纳米尺度上形成有序的给体分子排列和相对纯净的受体相区^[26]。对于厚膜器件来说,厚活性层可以增加对入射光的有效吸收。但较短的激子扩散长度和不平衡的载流子迁移率会增加电荷复合的概率,导致低的 FF 值。Zhang X 等人^[27]据此将倒置退火工艺应用于 P3HT:ICBA 体系的厚膜 PSC 中(见图 3(b)),并利用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对活性层表面进行元素分析(见表 1),发现活性层上表面 ICBA 的含量明显增加,在垂直方向上形成了更有利于电荷收集的垂直组分分布,提高了电荷收集效率。为了进一步探究该工艺在不同体系中的应用效果,将其分别应用于 PTB7:PC₇₁BM、PffBT4T-2OD:PC₇₁BM、PTB7-Th:PC₇₁BM 和 PBDT-TSI:PC₇₁BM 等四种不同的体系中,发现倒置退火均可提高器件的性能和稳定性,因此具有一定的普适性。

表 1 根据 XPS 研究计算出经热退火和倒置退火处理后的厚 BHJ 表面 P3HT/ICBA 的重量比^[27]

薄膜上表面	C 原子含量/%	O 原子含量/%	S 原子含量/%	S/C
TA(200 nm)	87.76	5.74	6.5	1:13.5
DTA(200 nm)	89.31	6.02	4.67	1:19.1

3.1.5 电场辅助低温退火工艺

相关研究表明, 在高于玻璃化转变温度下长时间的热退火处理会使 BHJ 薄膜转变为更大的相分离状态, 不利于电荷传输。而且高温和较长时间的热退火通常对塑料/柔性衬底不利。例如, PET/ITO 衬底在超过 150 °C 的高温下会出现物理变形且电阻迅速增大^[28]。因此, 在实现 PSC 规模化生产的过程中, 降低退火温度是一个必要且关键的因素。Padinger F 等人^[29]由此开发了电场辅助低温退火工艺, 即在对器件进行热退火的

同时施加外电压以形成电场环境。该工艺在基于不耐高温的柔性衬底的器件中得到了有效应用。Vijayan R 等人^[30]研究发现, 电场辅助退火处理后, 薄膜表面的粗糙度增加, 其与电极的接触面积变大, 更有利于提高电荷提取效率(见图 3(c))。电场辅助低温退火工艺可以通过改变正向或反向偏压^[31]、电场类型(交流电或直流电)^[32]和电场方向(水平或垂直方向)^[33]来实现对薄膜形貌的精细调控, 从而获得比传统高温热退火处理更高的 PCE。

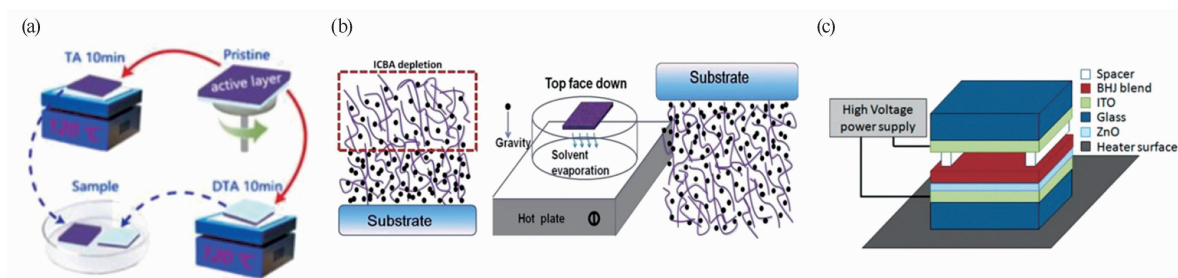


图 3 (a)倒置退火的操作示意图^[26]; (b)倒置退火在厚膜器件中应用的示意图^[27]; (c)电场辅助退火处理的实验装置图^[30]

3.2 溶剂蒸气退火工艺

3.2.1 溶剂蒸气退火工艺的研究现状

溶剂蒸气退火提供了另一种控制活性层形貌的方法, 即将活性层置于特定溶剂氛围中, 一方面通过减缓溶剂的挥发速度为活性层组分的重新排列提供充足的时间和驱动力, 从而增加薄膜中组分分子的流动性; 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。Wang Z 等人^[34]利用溶剂蒸气退火处理来提高薄膜中给体材料的 π - π 堆叠, 成功提高了 D18:Y6(PCE 从 15.42% 提高到 17.31%) 和 D18:IT-4F(PCE 从 12.46% 提高到 14.37%) 体系的器件性能。Kang X 等人^[35]利用溶剂蒸气退火处理使得共混膜形成更均匀的聚集区域, 将 PBDB-PS2F 与 IT-4F 器件效率提高到 13%。关于溶剂蒸气退火对活性层形貌优化的机理研究同样也取得了一定的进展。研究表明, 该工艺可以有效控制

BHJ 薄膜的生长速率^[36], 增加薄膜中晶体的厚度^[37], 提高垂直方向上的载流子迁移率, 从而改善薄膜的光吸收性能^[38]。

对于工艺中溶剂的选择, Huq A F 等人^[39]研究发现: 溶剂的蒸气压和各组分的相对溶解度是影响溶剂蒸气退火效果的两个重要因素。此外, 对于退火时间的调控, Babics M 等人^[40]研究发现: 随着退火时间的增加, 薄膜中相区的面积和纯度都在增加, 器件的 PCE 也在不断提高。一旦超过最佳退火时间, 退火处理对于薄膜将不再有利, 过度结晶和较大面积的相区会对电荷的传输产生明显的障碍, 进而破坏器件性能。Hu S 等人^[41]对 P3HT:PCBM 薄膜进行不同溶剂下的溶剂蒸气退火处理和同一溶剂下不同退火时间的溶剂蒸气退火处理后发现: 无论采用何种方式, 器件性能均有所提高, 且溶剂和退火时间的不同导致最终器件性能的不同。只有同时满足最优溶剂和最佳退火时间才能起到

最好的优化效果。

3.2.2 变压溶剂蒸气退火工艺

传统的溶剂蒸气退火工艺操作简单,可以一定程度地改善器件性能,因此得到了广泛应用。但是对于一些需要精确调控溶剂蒸气压的特定体系而言,该方法缺乏可重复性和可调性。为解决这个问题, Hegde R 等人^[42]提出了变压溶剂蒸气退火工艺,即通过改变活性层相对于溶剂表面的位置来实现溶剂蒸气压的调控。通过模拟镜面中子反射研究发现:处理后的活性层形成分层结构,更有利于电荷的传输。Lu G 等人^[43]将该工艺应用于 RR-P3HT:C₆₀ 体系的器件性能优化(见图 4(a)),通过精确控制蒸气压、蒸气压的增长率和退火时间来获得具有特定尺寸的 C₆₀ 纳米棒,有效改善了活性层中的组分形态。变压溶剂蒸气退火工艺虽然可以精确调控活性层形貌,但需要足够长的时间在玻璃管中创造所需的蒸气梯度,严重阻碍了实验的进程。因此, Zomerma n D 等人^[44]设计了一种变压溶剂蒸气退火系统,即通过两支气流的流速比值来调控溶剂蒸气浓度,有效弥补了耗时和不稳定的缺点,并同时实现了对薄膜聚合度、相分离度和结晶度的精细控制,从而达到了改善活性层形貌的目的。

3.2.3 混合溶剂蒸气退火工艺

混合溶剂蒸气退火工艺的提出可以有效解决多组分体系 BHJ 薄膜的形貌精确构建问题,并且多种溶剂的选择和混合比例的调控使得该方法具有广阔的应用前景。Liu J 等人^[45]通过对 PCDTBT:PC₇₀BM 体系进行混合溶剂蒸气退火处理,发现 PC₇₀BM 分子在四氢呋喃溶剂蒸气的作用下从 PCDTBT 侧链中扩散出来,形成较大的团聚体。同时, PCDTBT 链在二硫化碳溶剂蒸气的作用下形成纳米级纤维结构,精确构建了薄膜中不同组分的理想形貌(见图 4(b))。Liu J 等人^[46]紧接着将其与气相印迹法结合应用,并通过透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)发现处理后的薄膜表面上出现了规则的浮雕光栅结构。良好的透气性

在混合溶剂蒸气环境中起着输送溶剂分子的作用,更有利于纳米级相分离结构的形成。

3.2.4 多阶温度溶剂蒸气退火工艺

有研究表明,低温溶剂蒸气退火处理可以通过抑制受体材料的扩散来诱导聚合物晶体的稳定生长,更有利于形成有序的互穿网络,从而有效提高空穴迁移率和电导率。因此, Park S J 等人^[47]将低温处理和多阶温度溶剂蒸气退火结合应用于 PTB7:PCBM 体系,并利用导电原子力显微镜研究其薄膜形貌的变化。他们发现,经过处理后的薄膜显示出最短的相区间距和最大的空穴电流,且聚合物链贯穿整个表面,形成连续的互穿网络结构,并成功地将结晶度提高了 36%,有效提高了载流子的传输性能。

3.2.5 两步控制溶剂蒸气退火工艺

对于多种不同组分混合的活性层,其内部不同组分以及各组分与溶剂之间的相互作用相对复杂,因此对这类活性层形貌的优化要求更高,需要对混合薄膜中各组分的形态进行精确调控。Tang H 等人^[48]基于上述问题提出了两步控制溶剂蒸气退火工艺(见图 4(c))。经研究发现, P3HT:PCBM 混合薄膜经过第一步处理(四氢呋喃-溶剂蒸气退火)后形成较大的 PCBM 聚集体。第二步处理(二硫化碳-溶剂蒸气退火)一方面减小了 PCBM 聚集体的尺寸,另一方面提高了 P3HT 的结晶度,实现了对光敏活性层形貌的精确控制。但是关于该工艺在其他体系中应用的报道少之又少,因此需要科研工作者进一步探索和研究。

3.2.6 倒置溶剂蒸气退火工艺

由于具有强吸收光谱和易于调控的能级,非富勒烯受体弥补了传统富勒烯受体存在的缺陷,并使得器件性能取得了实质性的突破,因此有必要加强后处理工艺在非富勒烯体系中的应用研究。Zhang M 等人^[26]首次提出倒置溶剂蒸气退火工艺,并有效改善了基于富勒烯体系的活性层的相分离结构。随后, Jiao C 等人^[49]将该工艺应用于 PM7:IT-4Cl 非富勒烯体系(见图 4(d)),并利用 AFM 和 TEM 研究发

现: 经过二硫化碳-倒置溶剂蒸气退火处理后的活性层具有更强的光捕获能力和更高的电荷传输效率, 成功将 PCE 从 11.94% 提高到 13.76%。这项工作表明, 倒置溶剂蒸气退火处理在提高非富勒烯体系器件性能方面具有广阔的应用潜力。

3.2.7 电场辅助溶剂蒸气退火工艺

近年来, 一些科研小组相继报道了在活性层薄膜干燥过程中通过施加外部电场来改善活性层形貌的研究, 并取得了一定的进展。Jin H 等人^[50]通过施加高电压实现了极性聚合物分子的定向(见图 4(e)), 可以有效促进载流子传输, 并提高器件的 J_{sc} 和 EQE。随后, Bagui A 等人^[51]研究发现: 经电场辅助溶剂蒸气退火处理后薄膜的表面粗糙度增大, 一方面通过粗糙表面来提高内部的光散射和增强薄膜的光吸收, 另一方面通过增加金属电极与活性层之间的接触面积来提高电荷收集效率。Lin C C 等人^[52]继续该实验后发现: 薄膜经电场辅助溶剂蒸气退火处理后, 空穴和电子的迁移率均提高了。通过 TEM 研究发现, 这是由于受体相区尺寸变大, 在 P3HT 基体内形成了更加贯穿的网络结构, 为空穴和电子提供了更有效的传输路径。电场辅助溶剂蒸气退火工艺在大面积制备和低温处理方面具有极大的应用潜力, 为 PSC 未来商业化生产的实用性提供了理论依据。

3.2.8 原位溶剂蒸气退火工艺

为了精确调控活性层中给受体相区尺寸的大小, Zhang L 等人^[53]提出了原位溶剂蒸气退火工艺, 即在溶剂达到饱和的封闭空间中旋涂活性层溶液(见图 4(f)), 并利用共振软 X 射线散射研究发现: 由于底物的快速旋转和主溶剂的存在, 只有少数氯仿分子进入未干燥的混合薄膜中, 使得给受体的相区尺寸未发生过度增长。随后继续将该工艺应用于厚膜器件中, 同样实现了提高迁移率的目的。并且该工艺具有良好的与印刷技术结合应用的潜力。原位溶剂蒸气退火工艺在 PTB7-Th:ITIC-Th 和 PTB7-Th:IEIC 非富勒烯体系中得到成功应用, 而且在用于 PTZ1:IDIC 二元和

PTZ1:IDIC:ITIC 三元体系时分别获得了 10.11% 和 10.30% 的高 PCE, 展示出了良好的普适性和广阔的应用前景。

3.2.9 其他类型的溶剂蒸气退火工艺

与传统简单的溶剂蒸气退火工艺相比, 对实验装置和工作机理相对复杂工艺的探究少之又少, 但也取得了一定的进展。Jung B 等人^[54]于 2014 年提出了微波辅助溶剂蒸气退火工艺, 即通过氯苯分子在微波辐射中振荡来产生热量。微波极化分子借助产生的热量进行渗透, 诱导富勒烯衍生物结晶向活性层顶部扩散, 从而实现良好的相分离结构。随后, Jung B 等人^[55]又提出了高压溶剂蒸气退火工艺, 即利用丙酮蒸气分子在高蒸气压条件下穿透活性层, 诱导 PCBM 在阴极富集, 从而形成理想的垂直相分离结构。此外, 微波辅助溶剂蒸气退火工艺和高压溶剂蒸气退火工艺可与卷对卷的加工制造方法相兼容, 在未来 PSC 工业化生产中极具发展潜力。

3.3 热退火和溶剂蒸气退火的组合工艺

热退火和溶剂蒸气退火是目前 PSC 性能优化中应用最为广泛的活性层后处理工艺, 在聚合物-富勒烯体系、小分子-富勒烯体系和非富勒烯体系中均得到了成功应用。随后, 科研工作者将热退火和溶剂蒸气退火进行了组合应用。他们发现, 与单一应用相比, 组合应用时的器件性能进一步取得了突破性的提升。

3.3.1 热退火和溶剂蒸气退火组合工艺的研究现状

热退火和溶剂蒸气退火的组合工艺被尝试应用于不同体系的 PSC 中, 显著提高了器件的 PCE。这些优异的正向结果已经引起了科研工作者的广泛关注(见表 2)。与单一退火工艺相比, 热退火和溶剂蒸气退火的组合工艺可以获得更加平衡的载流子迁移率^[56]、更高的薄膜结晶度(见图 5(a))^[57] 和更理想的薄膜形貌(见图 5(b))^[58]。此外, 还有很多科研小组从其他不同方面对该工艺进行了研究, 不断验证了其有效性和实用性。

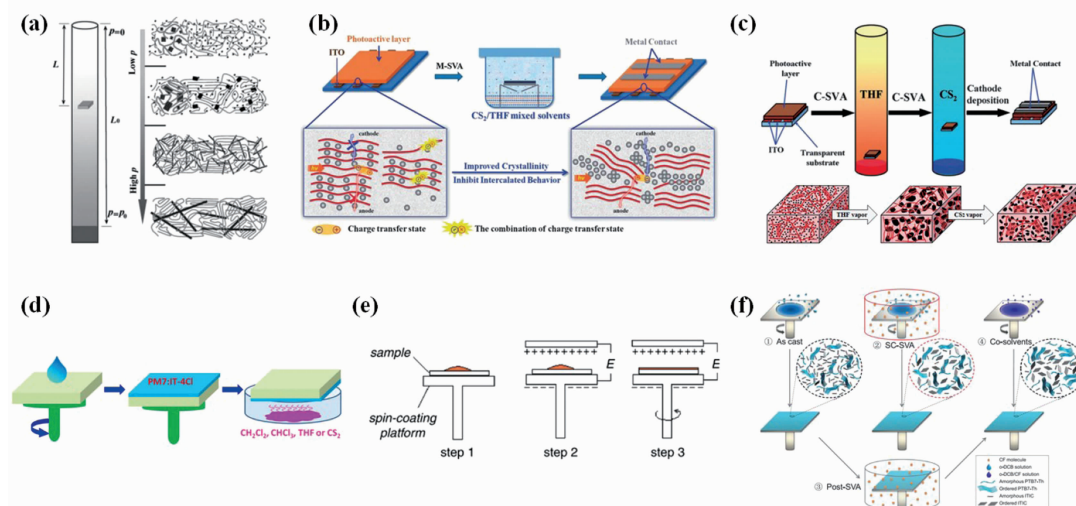


图 4 (a)变压溶剂蒸气退火的实验装置和 C_{60} 纳米棒在相应溶剂蒸气压下的形状示意图^[43]; (b)混合溶剂蒸气退火的操作流程图及活性层形貌演变示意图^[45]; (c)两步控制溶剂蒸气退火的操作流程图和薄膜形态演变示意图^[48]; (d)倒置溶剂蒸气退火的操作示意图; (e)高压电场制备极化聚合物薄膜示意图^[50]; (f)原位溶剂蒸气退火的操作示意图^[53]

表 2 不同体系的 PSC 分别经 W/O 和 TA+SVA 处理后的性能参数汇总^[18, 56-62]

BHJ 薄膜组分	后处理工艺	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	F_F	PCE/%	文献
BSCl:IDIC-4Cl	W/O	7.70	0.90	0.34	2.35	[62]
	TA+SVA	21.50	0.87	0.70	13.03	
R3T-TBFO:PC ₇₁ BM	W/O	9.32	0.91	0.63	5.34	[56]
	TA+SVA	9.87	0.89	0.72	6.32	
M1:M2:PC ₇₁ BM	W/O	12.82	0.93	0.71	8.48	[57]
	TA+SVA	14.97	0.90	0.77	10.26	
DR3TSBDT:PC ₇₁ BM	W/O	11.87	0.96	0.56	6.38	[59]
	TA+SVA	14.45	0.91	0.73	9.60	
DRCN5T:PC ₇₀ BM	W/O	7.53	0.98	0.48	3.57	[60]
	TA+SVA	14.45	0.93	0.67	8.97	
BIT6F:PC ₇₁ BM	W/O	11.61	0.91	0.60	6.66	[58]
	TA+SVA	12.97	0.91	0.73	8.80	
PTQ10:IDIC	W/O	16.07	1.00	0.65	10.41	[61]
	TA+SVA	17.81	0.97	0.74	12.70	
DRCN5T:PC ₇₁ BM	W/O	7.09	0.99	0.50	3.51	[18]
	TA+SVA	15.88	0.92	0.69	10.08	

3.3.2 不同退火顺序的组合工艺

相关研究表明,组合工艺的应用可以有效提高器件性能。而关于该工艺中热退火和溶剂蒸气退火的具体组合顺序对薄膜形貌的不同影响仍然需要进一步的深入研究。基于上述问题,Wang J L 等人^[63]将热退火和溶剂蒸气退火按照不同的顺序组合(热退火-溶剂蒸气退火和溶剂

蒸气退火-热退火)分别应用到 Th6FSe:PC₇₁BM 和 Se6FTh:PC₇₁BM 体系中。他们发现,经溶剂蒸气退火-热退火处理的活性层具有更高的粗糙度和更大的相分离尺寸,良好的双连续互穿网络与其高性能相吻合(9.26%)。随后 Liang Q 等人^[64]继续将该工艺应用于 PBDB-T:ITIC 体系,并通过 AFM 研究后发现:溶剂蒸气退火-热

退火处理可以实现 ITIC 预先结晶, 避免 PB-DB-T 结晶网络的束缚, 形成具有较大给受体界面的高结晶度互穿网络, 从而成功将器件效率提高到 10% 以上。表 3 汇总了对不同体系的 PSC 分别应用热退火-溶剂蒸气退火和溶剂蒸气退火-热退火处理后的性能参数, 再次表明二者的组合顺序可以有效调控给受体的结晶顺序及程度, 从而实现活性层中各组分的最优化结晶。

3.3.3 倒置退火和倒置溶剂蒸气退火的组合工艺

有研究表明, 将活性层倒置并利用溶剂间隙产生的毛细管压力来优化薄膜垂直相分离结构的方法是行之有效的。倒置退火和倒置溶剂蒸气退火的成功应用再次验证了该理论的可行性。因此, 二者的组合应用预期可以在保持单一应用优势的同时, 在重力和毛细管压力的共同驱动作用下, 进一步优化薄膜的垂直相分离结构。Zhang M 等人^[26]将该倒置组合工艺首次应用于 DRCN5T:PC₇₁BM 体系(见图 5(c)), 成功将 PCE 从 3.63% 提高到 9.11%。通过 TEM 研究发现, 薄膜中 PC₇₁BM 相区得到纳米级纯化, 给体分子的结晶度也相应提高, 形成了适当的相分离结构和双连续互穿的网络形貌。

3.4 添加辅助层后处理工艺

添加辅助层可以同时实现活性层形貌的纳米级调控和垂直相分离的三维形态控制, 对于提高电荷的传输和载流子迁移率具有重要意义。Villers B J T 等人^[66]研究发现, P3HT:PCBM 体系 PSC 性能低下的主要原因是不合理的垂直组分分布导致电子和空穴的提取效率不匹配。他们由此提出在薄膜顶部旋涂 PCBM 溶液, 以促进薄膜上表面的 PCBM 组分与阴极电极的接触。类似地, Xie X 等人^[21]发现 PTB7-Th:PC₇₁BM 薄膜在重力作用下也形成了给体材料在活性层表面上富集的不利结构, 并由此提出在薄膜表面上通过热蒸发沉积一层 PC₇₁BM 或 ITIC 受体辅助层。通过扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 发现, 添加受体辅助层有利于形貌改善、电荷输运以及电荷复合的抑制, 可将器件的 PCE 从 8.99% 提高到 10.25% (见图 6(a))。Kumar A 等人^[67]在添加辅助层的基础上进行了热退火处理, 有效降低了辅助层的表面粗糙度, 使辅助层与活性层的接触面更加契合, 从而帮助活性层形成更好的纳米级相分离结构。综上所述, 在活性层的薄膜表面添加辅助层工艺是制备高性能 PSC 的一种简单有效的后处理方法。

表 3 不同体系的 PSC 分别经 TA+SVA 和 SVA+TA 处理后的性能参数汇总^[63-64]

BHJ 薄膜组分	后处理工艺	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	F_F	PCE/%	文献
Th6FSe:PC ₇₁ BM	TA+SVA	11.78	0.87	0.67	7.17	[63]
	SVA+TA	11.23	0.85	0.67	6.61	
Se6FTh:PC ₇₁ BM	TA+SVA	13.56	0.86	0.71	8.44	[63]
	SVA+TA	14.30	0.87	0.72	9.26	
PBDB-T:ITIC	TA+SVA	16.31	0.89	0.69	10.01	[64]
	SVA+TA	16.75	0.90	0.73	10.95	

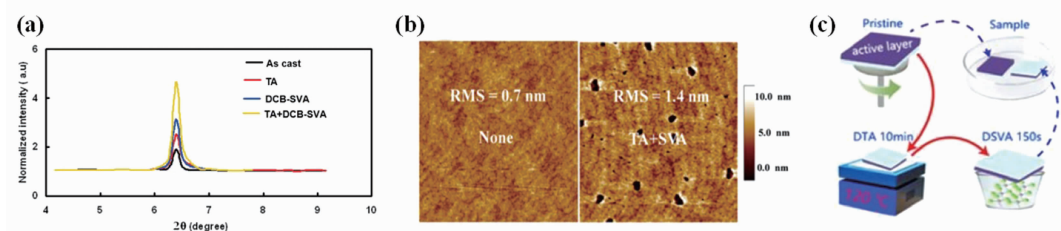


图 5 (a)活性层在不同退火条件下的 XRD 图^[65]; (b)BIT6F:PC₇₁BM 混合薄膜不经任何后处理和经组合工艺处理后的 AFM 图^[58]; (c)倒置组合工艺处理示意图^[26]

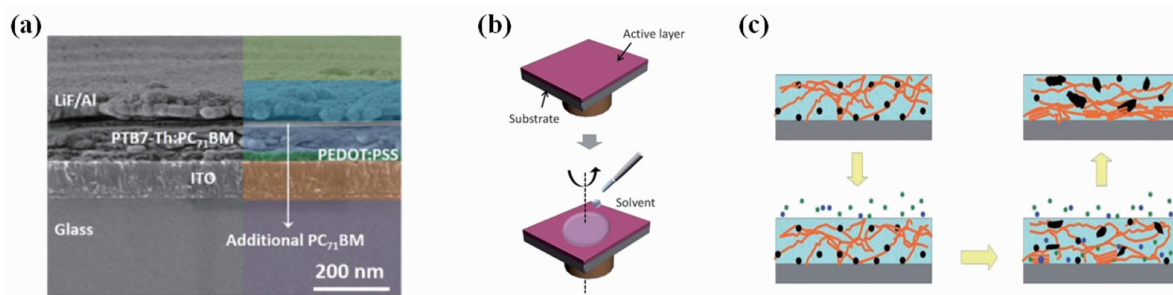


图 6 (a)添加辅助层的器件断面 SEM 图^[21]；(b)极性溶剂辅助后处理的操作示意图^[68]；
(c)极性溶剂辅助后处理的混合薄膜形态演变示意图^[70]

3.5 极性溶剂辅助后处理工艺

在活性层的薄膜表面沉积金属电极之前，采用极性溶剂处理工艺可以进一步提高薄膜的结晶度、表面形貌和光电特性，并可有效提高器件的整体性能。Nam S 等人^[68]通过去离子水、甲醇、乙醇、异丙醇和正丁醇等极性溶剂处理实现了对薄膜形貌的调控(见图 6(b))。Zhou H 等人^[69]通过研究甲醇处理对 PTB7:PC₇₀BM 活性层形貌的影响，发现处理后的器件性能在整体上得到了改善，不仅提高了阴极的真空能级，而且有效钝化了表面陷阱并增加了内置电压和表面电荷密度。Li H 等人^[70]利用混合溶剂处理来实现对活性层相分离结构的调控。处理后活性层中的 P3HT 链在阳极界面上富集，而 PCBM 在阴极界面上富集。这样的纳米级互穿网络结构更有利于载流子输运和器件性能的提高(见图 6(c))。因此，极性溶剂辅助后处理工艺这一简单技术可以同时优化活性层横向的薄膜形貌和纵向的相分离结构，在制备高性能、低成本 PSC 中具有很好的应用潜力。

4 总结与展望

活性层后处理工艺在 PSC 中的应用极其广泛。通过调控活性层中组分的结晶度、给受体相区的大小和纯度，可以提高激子扩散、激子解离和电荷传输效率，进而提高器件最终的 PCE。本文详细归纳并总结了目前研究和应用最为广泛的五种后处理工艺——热退火、溶剂蒸气退火、热退火和溶剂蒸气退火的组合、添加辅助层以及极性溶剂辅助后处理工艺。另外

还从它们改善器件性能的原因和优化活性层形貌的机理两方面进行了详细分析，为 PSC 性能优化的研究和其产业化发展提供了一定的理论依据。

实现高效稳定的 PSC 是目前有机光伏领域的研究核心，也是实现大规模商业化发展的关键。活性层后处理工艺的成功应用极大促进了这一目标的实现，但是仍然面临许多亟需解决的问题：(1)实现绿色溶剂加工。由于聚合物材料的溶解性较差，在加工和优化过程中需要使用毒性较高的卤代溶剂，不仅污染生态环境，而且还会对人类健康产生危害。因此有必要开发非卤溶剂和非卤添加剂，从而实现环境友好型 PSC 的发展。(2)提高电池稳定性。寿命短和稳定性差是目前限制 PSC 商业化发展的巨大瓶颈。通过界面修饰、掺杂添加剂以及采用极性溶剂处理等工艺可以有效缓解随时间推移而产生的 PCE 衰减。因此有必要开发新型封装技术和改进后处理工艺，从而加快 PSC 商业化应用的进程。

参考文献

- [1] Huang X W, Deng J Y, Xu L, et al. Preparation of Polymer/TiO₂ Hybrid Nanofibers Microporous Membranes and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, **70** (15): 1604–1610.
- [2] Wang Q, Chen H, Liu G, et al. Control of organic-inorganic halide perovskites in solid-istate solar cells: a perspective [J]. *Science Bulletin*, 2015, **60**(4): 405–418.

- [3] Cui Y, Yao H, Zhang J, et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2020, **32**(19): 1908205.
- [4] Liu Q S, Jiang Y F, Jin K, et al. 18% Efficiency organic solar cells [J]. *Science Bulletin*, 2020, **65**: 272–275.
- [5] Salim M B, Nekovei R, Jeyakumar R. Organic tandem solar cells with 18.6% efficiency [J]. *Solar Energy*, 2020, **198**: 160–166.
- [6] Warren E L, McMahon W E, Rienacker M, et al. A taxonomy for three-terminal tandem solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, **5**(4): 1233–1242.
- [7] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [J]. *Journal of applied physics*, 1954, **25**: 676–677.
- [8] Kallmann H, Pope M. Photovoltaic effect in organic crystals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, **30**: 585–586.
- [9] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. *Applied physics letters*, 1986, **48**: 183–185.
- [10] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [J]. *Science*, 1995, **270**(5243): 1789–1791.
- [11] 刘伟鹏. 基于新型 DPP 类聚合物材料厚活性层太阳能电池器件优化方法研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [12] Li G, Zhu R, Yang Y. Polymer solar cells [J]. *Nature photonics*, 2012, **6**(3): 153–161.
- [13] Cheng P, Yan C, Lau T K, et al. Molecular lock: a versatile key to enhance efficiency and stability of organic solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(28): 5822–5829.
- [14] Lee J K, Ma W L, Brabec C J, et al. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(11): 3619–3623.
- [15] Li Q, Wang L M, Liu S, et al. Impact of Donor-Acceptor Interaction and Solvent Additive on the Vertical Composition Distribution of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, **11**(49): 45979–45990.
- [16] Thaver Y, Oseni S O, Kaviyarasu K, et al. Metal nano-composite assisted photons harvesting in thin film organic photovoltaic [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2020, **582**: 411844.
- [17] Li X, Choy W C H, Huo L J, et al. Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2012, **24**(22): 3046–3052.
- [18] Kan B, Li M, Zhang Q, et al. A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(11): 3886–3893.
- [19] 高博文, 高潮, 阙文修, 等. 新型高效聚合物/富勒烯有机光伏电池研究进展 [J]. *物理学报*, 2012, **61**(19): 194213.
- [20] Ruderer M A, Guo S, Meier R, et al. Solvent-induced morphology in polymer-based systems for organic photovoltaics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(17): 3382–3391.
- [21] Xie X, Liu G, Cheng G, et al. Improving performance of organic solar cells by supplying additional acceptors to surface of bulk-heterojunction layers [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(11): 2793–2800.
- [22] Li G, Shrotriya V, Yao Y, et al. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**(4): 043704.
- [23] Qin Y, Uddin M A, Chen Y, et al. Highly Efficient Fullerene-Free Polymer Solar Cells Fabricated with Polythiophene Derivative [J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(42): 9416–9422.
- [24] Ma W, Yang C, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [J]. *Advanced functional materials*, 2005, **15**(10): 1617–1622.

- [25] 孙凯, 何志群, 梁春军. 多温度阶梯退火对有机聚合物太阳能电池器件性能的影响 [J]. *物理学报*, 2014, **63**(4): 048801.
- [26] Zhang M, Zhang F, An Q, et al. Nematic liquid crystal materials as a morphology regulator for ternary small molecule solar cells with power conversion efficiency exceeding 10% [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, **5**(7): 3589–3598.
- [27] Zhang X, Guo J, Lu F, et al. Simple inverted annealing process to improve charge transport capability of organic photovoltaic devices with thick active layers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(20): 10706–10713.
- [28] Zardetto V, Brown T M, Reale A, et al. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, **49**(9): 638–648.
- [29] Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, **13**(1): 85–88.
- [30] Vijayan R, Swathi K, Narayan K S. Synergistic Effects of Electric-Field-Assisted Annealing and Thermal Annealing in Bulk-Heterojunction Solar Cells [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, **9**(23): 19436–19445.
- [31] Li Y, Hou Y, Wang Y, et al. Thermal treatment under reverse bias: Effective tool for polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells [J]. *Synthetic metals*, 2008, **158**(5): 190–193.
- [32] Zhao C X, Wang X, Zeng W, et al. Organic photovoltaic power conversion efficiency improved by AC electric field alignment during fabrication [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(5): 155.
- [33] Shen Y M, Chen C S, Yang P C, et al. Improvement of surface morphology of thin films and performance by applying electric field on P3HT: PCBM based solar cells [J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2012, **99**: 263–267.
- [34] Wang Z, Peng Z, Xiao Z, et al. Thermodynamic properties and molecular packing explain performance and processing procedures of three D18: NFA organic solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2020, **32**(49): 2005386.
- [35] Kang X, Li X, Liu H, et al. Aggregation Tuning with Heavily Fluorinated Donor Polymer for Efficient Organic Solar Cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(44): 49849–49856.
- [36] Li G, Yao Y, Yang H, et al. “Solvent annealing” effect in polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene) and methanofullerenes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**(10): 1636–1644.
- [37] Lu G H, Li L G, Yang X N. Achieving Perpendicular Alignment of Rigid Polythiophene Backbones to the Substrate by Using Solvent-Vapor Treatment [J]. *Advanced materials*, 2007, **19**(21): 3594–3598.
- [38] Zhao Y, Guo X, Xie Z, et al. Solvent vapor-induced self assembly and its influence on optoelectronic conversion of poly (3-hexylthiophene): Methanofullerene bulk heterojunction photovoltaic cells [J]. *Journal of applied polymer science*, 2009, **111**(4): 1799–1804.
- [39] Huq A F, Karim A. Comparative solvent quality dependent crystallization in solvent vapor annealing of P3HT: PCBM thin films by in-situ GIWAXS [J]. *Polymer*, 2019, **165**: 101–111.
- [40] Babics M, Liang R Z, Wang K, et al. Solvent vapor annealing-mediated crystallization directs charge generation, recombination and extraction in BHJ solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(3): 789–798.
- [41] Hu S, Dyck O, Chen H, et al. The impact of selective solvents on the evolution of structure and function in solvent annealed organic photovoltaics [J]. *RSC Advances*, 2014, **4**(53): 27931–27938.
- [42] Hegde R, Henry N, Whittle B, et al. The impact of controlled solvent exposure on the morphology, structure and function of bulk heterojunction solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **107**: 112–124.

- [43] Lu G, Li L, Yang X. Creating a uniform distribution of fullerene C60 nanorods in a polymer matrix and its photovoltaic applications [J]. *Small*, 2008, **4**(5): 601–606.
- [44] Zommerman D, Kong J, McAfee S M, et al. Control and Characterization of Organic Solar Cell Morphology Through Variable-Pressure Solvent Vapor Annealing [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, **1**(10): 5663–5674.
- [45] Liu J, Chen L, Gao B, et al. Constructing the nanointerpenetrating structure of PCDTBT:PC₇₀-BM bulk heterojunction solar cells induced by aggregation of PC₇₀BM via mixed-solvent vapor annealing [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(20): 6216–6225.
- [46] Liu J, Liang Q, Wang H, et al. 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]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(9): 4585–4595.
- [47] Park S J, Lee K Y, Kim D H, et al. Improvement of electrical conductivity for high-performance organic solar cells by multi-temperature solvent annealing [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, **54**: 04DK07.
- [48] Tang H, Lu G, Li L, et al. Precise construction of PCBM aggregates for polymer solar cells via multi-step controlled solvent vapor annealing [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(4): 683–688.
- [49] Jiao C, Pang C, An Q. Nonfullerene organic photovoltaic cells exhibiting 13.76% efficiency by employing upside-down solvent vapor annealing [J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, **43**(14): 8716–8724.
- [50] Jin H, Hou Y, Shi Q, et al. Improving photovoltaic properties via electric-field-induced orientation of conjugated polymer [J]. *Solid state communications*, 2006, **140**(11): 555–558.
- [51] Bagui A, Iyer S S K. Effect of solvent annealing in the presence of electric field on P3HT:PCBM films used in organic solar cells [J]. *IEEE transactions on electron devices*, 2011, **58**(11): 4061–4066.
- [52] Lin C C, Lin Y Y, Li S S, et al. Electric field-assisted self-organization of polymer: fullerene hybrids on the photovoltaic performance [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(6): 2134–2139.
- [53] Zhang L, Lin B, Ke Z, et al. A universal approach to improve electron mobility without significant enlarging phase separation in IDT-based non-fullerene acceptor organic solar cells [J]. *Nano Energy*, 2017, **41**: 609–617.
- [54] Jung B, Kim K, Kim W. Microwave-assisted solvent vapor annealing to rapidly achieve enhanced performance of organic photovoltaics [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(36): 15175–15180.
- [55] Jung B, Kim K, Eom Y, et al. High-pressure solvent vapor annealing with a benign solvent to rapidly enhance the performance of organic photovoltaics [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, **7**(24): 13342–13349.
- [56] Qiu B, Yuan J, Zou Y, et al. An asymmetric small molecule based on thieno [2, 3-f] benzo-furan for efficient organic solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2016, **35**: 87–94.
- [57] Wang Z, Zhu X, Zhang J, et al. From alloy-like to cascade blended structure: Designing high-performance all-small-molecule ternary solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(4): 1549–1556.
- [58] Wang J L, Liu K K, Yan J, et al. Series of multifluorine substituted oligomers for organic solar cells with efficiency over 9% and fill factor of 0.77 by combination thermal and solvent vapor annealing [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(24): 7687–7697.
- [59] Kan B, Zhang Q, Li M, et al. Solution-processed organic solar cells based on dialkylthiol-substituted benzodithiophene unit with efficiency near 10% [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(44): 15529–15532.

- [60] Min J, Jiao X, Sgobba V, et al. High efficiency and stability small molecule solar cells developed by bulk microstructure fine-tuning [J]. *Nano Energy*, 2016, **28**: 241–249.
- [61] Sun C, Pan F, Bin H, et al. A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells [J]. *Nature communications*, 2018, **9**: 1–10.
- [62] Zhang Z, Wu Q, Deng D, et al. The post-treatment effects on open circuit voltages and device performances in a high efficiency all-small-molecule organic solar cell [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8** (43): 15385–15392.
- [63] Wang J L, Liu K K, Liu S, et al. Donor end-capped hexafluorinated oligomers for organic solar cells with 9.3% efficiency by engineering the position of π -bridge and sequence of two-step annealing [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(3): 1036–1046.
- [64] Liang Q, Han J, Song C, et al. Reducing the confinement of PBDB-T to ITIC to improve the crystallinity of PBDB-T/ITIC blends [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6** (32): 15610–15620.
- [65] Liu Z, Lee E C. Efficiency improvement in fullerene-layer-inserted organic bulk-heterojunction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**(2): 023104.
- [66] Villers B J T, Tassone C, Tolbert S H, et al. Improving the reproducibility of P3HT: PCBM solar cells by controlling the PCBM/cathode interface [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(44): 18978–18982.
- [67] Kumar A, Li G, Hong Z, et al. High efficiency polymer solar cells with vertically modulated nanoscale morphology [J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**: 165202.
- [68] Nam S, Jang J, Cha H, et al. Effects of direct solvent exposure on the nanoscale morphologies and electrical characteristics of PCBM-based transistors and photovoltaics [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22** (12): 5543–5549.
- [69] Zhou H, Zhang Y, Seifert J, et al. High-efficiency polymer solar cells enhanced by solvent treatment [J]. *Advanced materials*, 2013, **25** (11): 1646–1652.
- [70] Li H, Tang H, Li L, et al. Solvent-soaking treatment induced morphology evolution in P3HT/PCBM composite films [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21** (18): 6563–6568.