

不良溶剂诱导全聚合物太阳能电池活性层的表面功函变化

李洪爱¹, 宋春鹏¹, 曲轶^{1,3}, 张吉东²

(1. 长春理工大学, 高功率半导体激光国家重点实验室, 长春 130022;

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

3. 海南师范大学物理与电子工程学院, 海口 571158)

摘要 使用甲醇溶剂熏蒸聚(4,8-双[5-(2-乙基己基)噻吩-2-基]苯并[1,2-b;4,5-b']双噻吩-2,6-双基-4-(2-乙基己基)-3-氟代噻吩[3,4-b]噻吩-2-羧基-2,6-双基)(PTB7-Th)和聚[N,N'-双(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺-2,6-双基-并-5,5'-(2,2'-双噻吩)](N2200)二元混合的活性层薄膜,发现其活性层和镀金探针间的接触电势差从37 mV升高到160 mV,表明活性层表面功函由4.71 eV降低到4.59 eV. XPS结果表明,由于甲醇和N2200之间更强的相互作用,在溶剂熏蒸过程中有更多的N2200分子扩散到薄膜表面.扩散引起了活性层表面功函的减小,使活性层和电极之间能级更加匹配,形成了更好的欧姆接触,使器件的功率转化效率提高了10%以上.

关键词 全聚合物太阳能电池; 溶剂熏蒸; 活性层表面功函; 扩散

中图分类号 O646; O641

文献标志码 A

近年来有机太阳能电池由于具有质量轻、可溶液加工、易大面积制造、柔性好及成本低等优点^[1-5]成为清洁能源研究的热点.有机太阳能电池的效率主要受限于光谱吸收、激子的产生和迁移、电子和空穴的传输及收集.因此开发新材料,优化器件结构,以及形貌调控^[6-8]等不断被应用于有机太阳能电池研究方面,其中全聚合物材料由于具有较强的吸收光能力、形貌稳定性和机械性能而备受关注.Han等^[9]通过在聚(4,8-双[5-(2-乙基己基)噻吩-2-基]苯并[1,2-b;4,5-b']双噻吩-2,6-双基-4-(2-乙基己基)-3-氟代噻吩[3,4-b]噻吩-2-羧基-2,6-双基)(PTB7-Th)和聚[N,N'-双(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺-2,6-双基-并-5,5'-(2,2'-双噻吩)](N2200)二元混合活性层下增加一层敏化剂层,改变了分子间的相互作用从而减小了相区尺寸、增加了给/受体的接触面积,提高了器件效率;Wang等^[10]通过用单噻吩取代N2200中部分并噻吩和溶剂熏蒸协同作用的方法实现了激子的有效分离和载流子的有效传输,提高了器件的效率.Li等^[11]用PTB7-Th:PBDD-ff4T:N2200(PBDD-ff4T为聚噻吩衍生物)三元混合材料作为活性层增加了光吸收,加强了载流子迁移速率,同时优化了活性层形貌,从而实现了器件效率的提高.

自从Tang^[12]将给体-受体(D-A)异质结的概念引入有机太阳能电池以来,目前,单异质结有机太阳能电池的效率已经超过了12%^[13].有机太阳能电池效率的提高依赖于开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)和短路电流(J_{sc})的增大,其中短路电流取决于载流子的有效提取和收集,而载流子的有效提取和收集依赖于电极和活性层之间更好的能级匹配.为了优化活性层和电极之间的能级匹配,界面调控工程引起了人们极大的兴趣.界面调控工程主要包括引入新的界面层、表面等离子效应和纳米压印等^[14-19],其中引入新的界面层是最简单常用的方法.此外,极性溶剂处理在界面工程中也备受关注.

收稿日期: 2017-07-24. 网络出版日期: 2017-12-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: U1332116, 61430037, 11474036, 61774025)资助.

联系人简介: 曲轶,男,博士,研究员,博士生导师,主要从事半导体光电子研究. E-mail: quy@cust.edu.cn

张吉东,男,博士,研究员,博士生导师,主要从事高分子材料凝聚态结构表征研究. E-mail: jdzhang@ciac.ac.cn

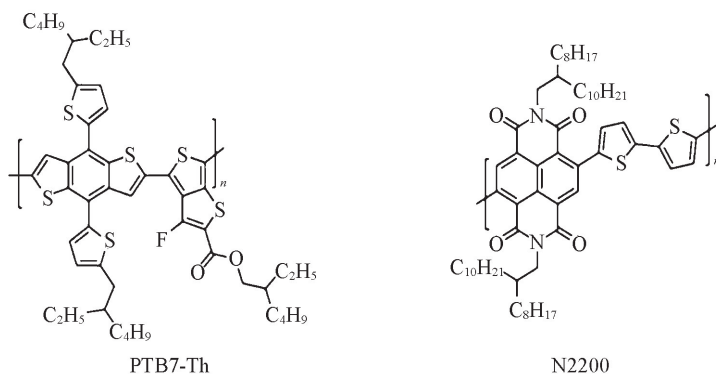
Heeger 等^[20]用甲醇处理聚苯并二噻吩和富勒烯衍生物 (PTB7: PC70BM) 体系, 提高了活性层表面和探针之间的接触电势差, 使器件的效率得到很大提高; Kemerink 等^[21]将乙醇旋涂在聚{[9-(1-辛基壬基)-9*H*-吡啶-2,7-二基]-2,5-噻吩二基-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-2,5-噻吩二基} (PCDTBT) 的衍生物和富勒烯衍生物 (PCX3: PC71BM) 二元混合的活性层上层, 乙醇通过进入 PCX3: PC71BM 对“掩埋”在内部的界面产生影响, 从而提高了器件的效率. 除了旋涂, 溶剂熏蒸也是有机太阳能电池中常用的溶剂处理方式. 溶剂熏蒸又称溶剂蒸气退火, 即将已经制好的活性层放入溶剂的蒸气氛围中, 使溶剂分子能够进入活性层进而改变薄膜分子之间的距离甚至改变分子的排列方式, 从而达到优化界面的目的. 相对于溶剂浸泡, 溶剂熏蒸方法简单且有效, 能方便地控制溶剂熏蒸时间, 更重要的是, 熏蒸过程中不会引入任何杂质污染, 因而在实际生产中具有较大优势. Yu 等^[22]采用不同溶剂熏蒸聚合物太阳能电池活性层, 其结晶性及表面成分发生了变化; Wang 等^[23]用二氯甲烷熏蒸活性层也得到了效率提高的太阳能电池器件; Ludwigs 等^[24]用氯苯和二硫化碳熏蒸活性层均提高了活性层的结晶性.

理论上, 不良溶剂不会对活性层产生任何作用, 因此溶剂熏蒸处理所选用的溶剂一般是良溶剂. 本文选择 PTB7-Th 和 N2200 的不良溶剂甲醇作为熏蒸溶剂, 发现熏蒸前后有机太阳能电池的活性层发生了类似于良溶剂处理的物质向表面扩散的作用效果. 由于 N2200 向活性层表面的扩散使活性层的表面功函减小了, 降低了活性层和电极之间的势垒, 使活性层与电极之间形成了更好的能级匹配, 有利于欧姆接触的形成及器件性能的提高.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PTB7-Th, 重均分子量 (M_w) 为 114000, 多分散系数 (PDI) 为 2.2, 加拿大 1-Material Inc. 公司; N2200, M_w 为 84000, PDI 为 3.1, 美国 Polyera 公司; PTB7-Th 和 N2200 的化学结构式如 Scheme 1 所示. 氯苯 (CB), 西格玛奥德里奇公司; 甲醇 (MT), 国药集团化学试剂有限公司; 聚(3,4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙炔磺酸盐 (PEDOT: PSS), 德国 Heraeus 公司.



Scheme 1 Chemical structures of the Donor (PTB7-Th) and Acceptor (N2200) polymers

SPI3800 型开尔文探针力显微镜 (KPFM) 和 SPI3800 型原子力显微镜 (AFM), 日本 Seiko Instrument Inc 公司; Lambda750 型光纤光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司; D8 Discover 型 X 射线衍射 (XRD) 仪, 德国 Bruker 公司; Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪, 美国赛默飞世尔科技公司; Keithley 236 源测量单元仪, 深圳市金博宇科技有限公司.

1.2 实验过程

在镀有氧化铟锡 (ITO) 的玻璃基底上制作 PTB7-Th: N2200 二元混合的全聚合物太阳能电池. 氧化铟锡基底依次用专用洗液、去离子水、丙酮和异丙醇进行超声清洗, 每次超声 20 min; 然后用氮气流吹干并经臭氧刻蚀 25 min, 在基底上旋涂一层约 24 nm 厚的 PEDOT: PSS 作为空穴传输层; 基底于 140 °C 处理 50 min, 然后迅速移入手套箱中备用. 用 PTB7-Th: N2200 (质量比为 1:1, 总浓度为 14 mg/mL)

的氯苯溶液旋涂得到活性层薄膜,旋涂速度和旋涂时间分别为 1200 r/min 和 60 s,待薄膜干燥后放入熏蒸罐中熏蒸不同的时间(1, 2 和 3 min);最后器件上分别蒸镀约 30 nm 的钙(Ca)和 100 nm 的铝(Al)作为电极.实验中器件面积为 12 mm².

2 结果与讨论

2.1 KPFM 结果分析

为了研究甲醇熏蒸对 PTB7-Th : N2200 混合活性层薄膜的作用,首先用开尔文探针力显微镜(KPFM)探索了活性层表面和探针之间的接触电势差(图1).本文中所用探针为镀金探针,共振频率为 26 kHz,弹性系数为 1.4 N/m.为了得到探针的真实功函,测试前用镀金薄膜对探针进行了校准.可以发现,当用甲醇熏蒸活性层时,活性层表面和探针之间的接触电势差(CPD)逐渐增大.未用甲醇熏蒸处理的活性层接触电势差为 37 mV,熏蒸时间分别为 1, 2 和 3 min 的活性层的接触电势差分别为 123, 151 和 160 mV,即经过甲醇熏蒸发生了约 120 mV 的电势转变,表明在熏蒸过程中表面功函发生了一个由大到小的变化,类似的溶剂处理导致表面电势转变现象在有机发光二极管中也发生过^[25].

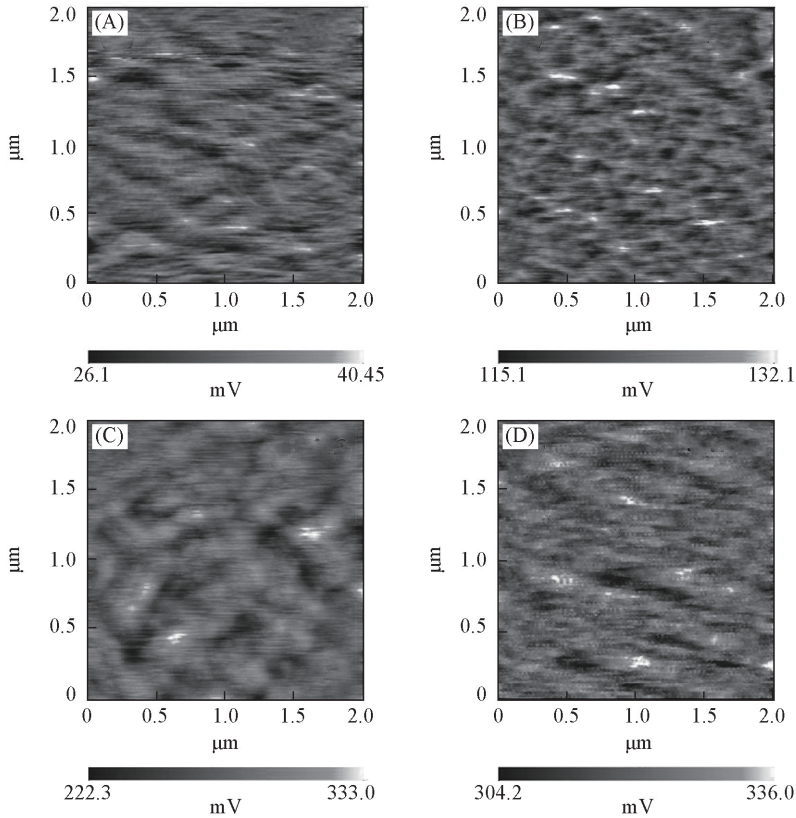


Fig.1 Contact potential difference(CPD) images of the active layer with methanol solvent vapor annealing different time obtained from KPFM

t/min: (A) 0; (B) 1; (C) 2; (D) 3.

半导体材料中物质的表面功函表示一个电子从固体内部移到此物体的表面所需要的最小能量,通常用 $\Phi = E_v - E_f$ 表示,其中: Φ 为表面功函; E_v 表示真空能级; E_f 表示费米能级.本文中对探针进行了校正,所以所用的表面功函计算公式为 $\Phi = 5.1 + e(C_{tip} - C_{sample})$,式中:5.1 为金的表面功函(eV), e 为元电荷, C_{tip} 为探针与镀金薄膜之间的接触电势差, C_{sample} 为探针与样品之间的接触电势差.通过计算,初始活性层及熏蒸 1, 2 和 3 min 样品的活性层表面功函分别为 4.71, 4.63, 4.60 和 4.59 eV.可以看出,随着熏蒸时间的增加表面功函逐渐减小,而当熏蒸时间超过 2 min 时,活性层的表面功函几乎不再变化,KPFM 的测试误差约为 10 mV,因此溶剂熏蒸 2 和 3 min 的差值在误差允许范围内,后续的研究主要集中在前 2 min.

2.2 XPS 分析

表面电势是一个对表面条件极其敏感的参数, 表面电子浓度、表面陷阱及表面复合等都会影响表面电势^[26-29], 活性层体相和表面物质成分是其中重要的 2 个方面, 为此首先用原子力显微镜研究了活性层的表面形貌(图 2). 由图 2 可见, 溶剂熏蒸前后活性层的形貌并没有发生明显的改变, 都是带有细纤维和纳米尺寸相分离的平滑表面, 这种形貌特征对有效激子分离和电子传输有利. 这种现象说明用甲醇溶剂熏蒸活性层形貌仍能保持并满足器件高性能要求. X 射线光电子能谱可测量薄膜表面 1~2 nm 深度的物质成分及含量, 由于在 PTB7-Th: N2200 活性层中, 氟元素只存在于 PTB7-Th 中, 而氮元素只存在于 N2200 中, 因此分别用氟和氮 2 种元素的含量来判断 PTB7-Th 及 N2200 的含量(图 3). 由图 3 可见, 无论是氟元素还是氮元素在溶剂熏蒸前后元素的峰值所在的位置都没有明显的变化, 分别位于 687.0 和 399.7 eV, 这意味着溶剂熏蒸处理并没有引起元素化学价等发生变化. 但随着熏蒸时间的增加, 氟元素峰值逐渐减小, 而氮元素峰值逐渐增加. 熏蒸时间为 1 min 的样品, 氟元素峰值高度由初始薄膜的 450 变为 300, 氮元素由开始的 250 变为 350; 熏蒸时间为 2 min 的样品, 氟元素和氮元素的峰值分别为 230 和 430, 虽然仍有相应减小及增加变化, 但幅度明显减小. 根据极性相近原理, 极性溶剂和极性聚合物之间有更强的相互作用. 相对于 PTB7-Th 分子, N2200 具有更强的极性, 甲醇是极性很强的溶剂, 因此 N2200 和甲醇之间将有更强的相互作用. 上述实验结果表明在甲醇的熏蒸作用下 N2200 逐渐向表面扩散, 而 PTB7-Th 没有变化或者变化的速度远小于 N2200, 并且随着熏蒸时间的增加这种扩散现象会越来越慢. 同时表明活性层表面物质含量的变化引起了活性层表面功函数的变化.

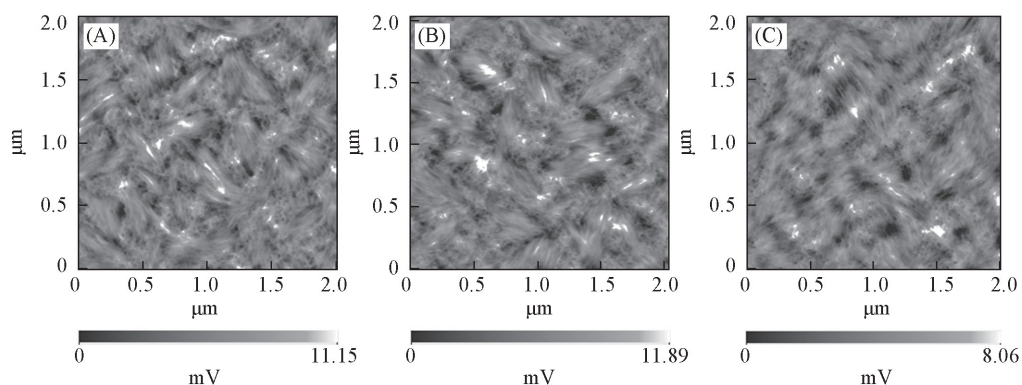


Fig.2 Surface topographic AFM images with methanol annealing

t/min : (A) 0; (B) 1; (C) 2.

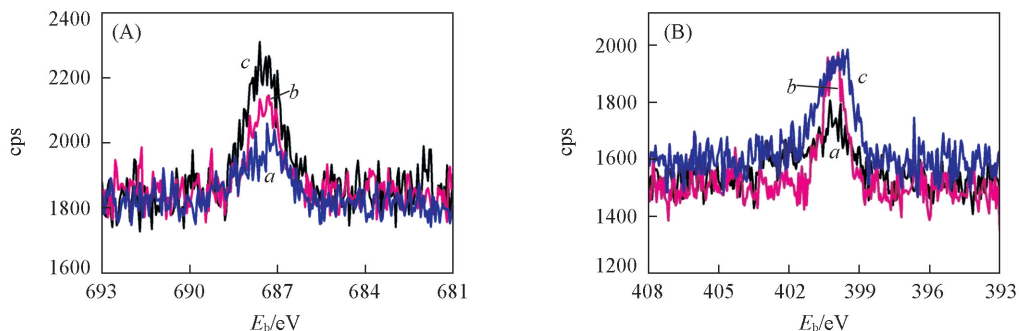


Fig.3 XPS spectra for element F_{1s} (A) and N_{1s} (B) of active layers with

methanol solvent vapor annealing

t/min : a. 0; b. 1; c. 2.

2.3 吸收光谱和结晶性分析

为了探索甲醇对 PTB7-Th: N2200 混合薄膜内部的作用效果, 测试了吸收光谱和结晶性(图 4). 从图 4(A)可以看出, 甲醇熏蒸前后光吸收范围在 480~880 nm 之间, 2 个吸收峰仍然位于 650 和 710 nm 处, 吸收峰的强度也没有任何的改变, 表明溶剂熏蒸没有改变活性层的组成. 图 4(B)中溶剂熏蒸前后

活性层的衍射图中无论是峰高还是峰的位置都没有明显的变化,说明甲醇熏蒸没有改变2种物质的结晶性.上述结果表明,溶剂熏蒸前后2种组分在薄膜内的聚集状态并没有发生变化,说明甲醇熏蒸对活性层的体相没有影响.

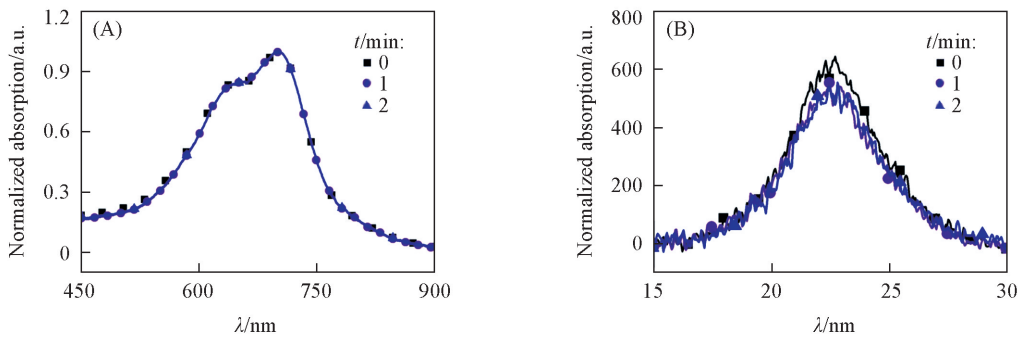


Fig.4 Vis-NIR absorption spectra(A) and XRD pattern(B) of the crystallization of PTB7-Th:N2200 in films vapor annealing by methanol

2.4 太阳能电池效率

器件铝电极的功函是 4.3 eV,而溶剂熏蒸前及熏蒸 1 和 2 min 后活性层表面功函分别为 4.71, 4.63 和 4.60 eV,活性层和金属电极之间的注入势垒分别为 0.41, 0.33 和 0.27 eV.说明经过甲醇熏蒸处理活性层和电极之间势垒降低了,有更好的能带匹配,同时能够形成更好的欧姆接触,有利于电子的注入和提取.为了探索甲醇熏蒸对器件参数和性能的影响,本文制作了正置结构的太阳能电池器件.

图 5(A)给出电池器件的结构,从下至上依次为玻璃基底/氧化钢锡/PEDOT:PSS/活性层/钙/铝.甲醇熏蒸前后各器件在 AM 1.5G, 100 mW/cm²光照下的电流-电压(*I-V*)特性曲线如图 5(B)所示,相应的器件性能参数列于表 1(器件数据来源于 4 个独立器件的平均值,误差不超过±4%).可以看出,相比于初始器件,溶剂熏蒸器件的功率转化效率(PCE)有了很大的提高,能量转化效率分别为 3.51%, 3.89%和 3.97%.相对于初始器件,溶剂熏蒸 2 min 后器件效率提高了 13%.从表 1 可以看出,相对于初始器件,溶剂熏蒸处理活性层后器件的填充因子(FF)几乎没有变化,而开路电压(V_{oc})从 0.78 V 变化到 0.80 V,稍有增加,短路电流(J_{sc})从 8.94 mA/cm²升高到 9.86 mA/cm²,有较大的变化,所以器

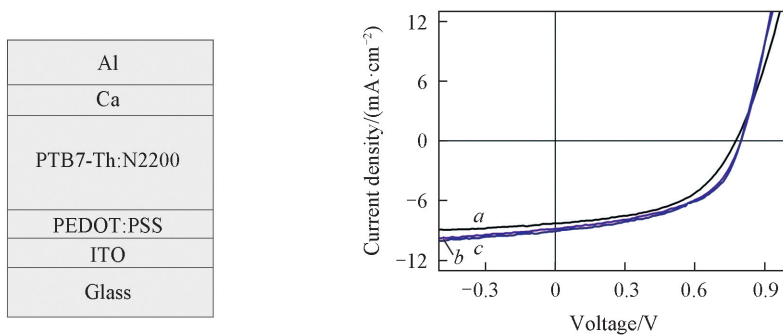


Fig.5 Conventional N2200:PTB7-Th organic bulk-heterojunction solar cells device stack(A) and current density-voltage characteristics of polymer solar cells(PSC) devices with methanol solvents treatment under 100 mW/cm AM 1.5G solar illumination based on PTB7-Th:N2200 active layer(B) *t*/min; a. 0; b. 1; c. 2.

Table 1 Photovoltaic parameters of the PTB7-Th:N2200 based solar cells measured under 100 mW/cm² AM 1.5G solar illumination

Annealing time/min	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF(%)	PCE(%)
0	0.78	8.94	0.50	3.51
1	0.80	9.56	0.51	3.89
2	0.80	9.86	0.50	3.97

件效率的提高主要归因于短路电流的大幅度提高. 这是由于活性层表面功函的改变使活性层和电极之间能级更匹配, 形成更好的欧姆接触, 这有利于载流子的提取和收集从而增大了短路电流; 开路电压的增加可能源于甲醇熏蒸后内建电场的增加.

3 结 论

通过用不良溶剂甲醇熏蒸二元混合薄膜 PTB7-Th : N2200, 使活性层表面功函从 4.71 eV 降低到 4.60 eV. XPS 结果表明, 与 PTB7-Th 相比, N2200 分子与甲醇有更强的相互作用, 在溶剂熏蒸的过程中更多的 N2200 扩散到活性层表面, 从而使表面功函减小. 表面功函的减小降低了活性层和电极之间的势垒, 有利于活性层和电极间形成更好的欧姆接触, 因而有利于电子的提取和收集, 提高了器件的效率. 这对有机太阳能电池性能改善的探索有重要意义.

参 考 文 献

- [1] Krebs F. C., *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2009**, 93(4), 465—475
- [2] Keshtov M. L., Marochkin D. V., Fu Y. Y., Xie Z. Y., Geng Y. H., Kochurov V. S., Khokhlov A. R., *Chinese. J. Polym. Sci.*, **2014**, 32(7), 844—853
- [3] Zhao Y. F., Zou W. J., Li H., Lu K., Yan W., Wei Z. X., *Chinese. J. Polym. Sci.*, **2016**, 35(2), 261—268
- [4] Burgués-Ceballos I., Stella M., Lacharaise P., Martínez-Ferrero E., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(42), 17711—17722
- [5] Yao H. F., Hou J. H., *Acta. Polym. Sin.*, **2016**, 11, 1468—1481(姚惠峰, 侯剑辉. 高分子学报, **2016**, 11, 1468—1481)
- [6] Wang F., Zhou Q. M., Zheng L. P., Cao Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2005**, 26(4), 719—722(王飞, 周清梅, 郑立平, 曹毓. 高等学校化学学报, **2005**, 26(4), 719—722)
- [7] Wu X. Y., Liu L. L., Xie Z. Q., Ma Y. G., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(3), 409—425(吴小龔, 刘琳琳, 解增旗, 马於光. 高等学校化学学报, **2016**, 37(3), 409—425)
- [8] Liao X. F., Wang J., Chen S. Y., Chen L., Chen Y. W., *Chinese. J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(4), 491—504
- [9] Zhang R., Yang H., Zhou K., Zhang J. D., Liu J. G., Yu X. H., Xing R. B., Han Y. C., *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2016**, 54(18), 1811—1819
- [10] Li Z. J., Xu X. F., Zhang W., Meng X. Y., Ma W., Yartsev A., Inganas O., Andersson M. R., Janssen R. A., Wang E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(34), 10935—10944
- [11] Su W. Y., Fan Q. P., Guo X., Guo B., Li W. B., Zhang Y. D., Zhang M. J., Li Y. F., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(38), 14752—14760
- [12] Tang C. W., *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48(2), 183—185
- [13] Li S. S., Ye L., Zhao W. C., Zhang S. Q., Mukherjee S., Ade H., Hou J. H., *Adv. Mater.*, **2016**, 28(42), 9423—9429
- [14] Wang F. Z., Tan Z. A., Li Y. F., *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8(4), 1059—1091
- [15] Liang L. Z., Wu Y., Shi J. L., Kang B. N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(8), 1661—1663(梁立志, 吴英, 石景龙, 康博南. 高等学校化学学报, **2011**, 32(8), 1661—1663)
- [16] Ren X. G., Cheng J. Q., Zhang S. Q., Li X. C., Rao T. K., Huo L. J., Hou J. H., Choy W. C. H., *Small*, **2016**, 12(37), 5200—5207
- [17] Fang M., Zhang C. M., Chen Q., *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 385, 28—33
- [18] Chen J. D., Cui C., Li Y. Q., Zhou L., Ou Q. D., Li C., Li Y., Tang J. X., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(6), 1035—1041
- [19] Choi J. H., Choi H. J., Shin J. H., Kim H. P., Jang J., Lee H., *Org. Electron.*, **2013**, 14(12), 3180—3185
- [20] Zhou H. Q., Zhang Y., Seifert J., Collins S. D., Luo C., Bazan G. C., Nguyen T. Q., Heeger A. J., *Adv. Mater.*, **2013**, 25(11), 1646—1652
- [21] Liu X., Wen W., Bazan G. C., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(33), 4505—4510
- [22] Zheng Y. F., Li S. G., Zheng D., Yu J. S., *Org. Electron.*, **2014**, 15(11), 2647—2653
- [23] Wang J. L., Liu K. K., Yan J., Wu Z., Liu F., Xiao F., Chang Z. F., Wu H. B., Cao Y., Russell T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(24), 7687—7697
- [24] Fischer F. S., Trefz D., Back J., Kayunkid N., Tornow B., Albrecht S., Yager K. G., Singh G., Karim A., Neher D., Brinkmann M., Ludwigs S., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(7), 1223—1228
- [25] Wang Q., Zhou Y., Zheng H., Shi J., Li C. Z., Su C. Q., Wang L., Luo C., Hu D. G., Pei J., Wang J., Peng J. B., Cao Y., *Org. Electron.*, **2011**, 12(11), 1858—1863
- [26] Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K., *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58(25), 2921—2923

- [27] Pingree L. S. C., Reid O. G., Ginger D. S., *Adv. Mater.*, **2009**, 21(1), 19–28
- [28] Chen H. Y., Hou J. H., Zhang S. Q., Liang Y. Y., Yang G. W., Yang Y., Yu L. P., Wu Y., Li G., *Nat. Photonics*, **2009**, 3(11), 649–653
- [29] Cui Z., Sun J., Landerer D., Sprau C., Thelen R., Colsmann A., Hölscher H., Ma W., Chi L., *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, 3(18), 1600446

Transform of Work Function of Poor-solvent Induced Active Layer Surface in All-polymer Solar Cells[†]

LI Hongai¹, SONG Chunpeng¹, QU Yi^{1,3*}, ZHANG Jidong^{2*}

(1. State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

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

3. College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract The binary of blend poly { 4, 8-bis [5-(2-ethylhexyl) thiophen-2-yl] benzo [1, 2-b : 4, 5-b'] dithiophene-alt-3-fluoro-thieno [3, 4-b] thiophene-2-carboxylate } (PTB7-Th) : poly { [N, N-bis (2-octyldodecyl) -naphthalene-1, 4, 5, 8-bis (dicarboximide) -2, 6-diyl] -alt-5, 5'-(2, 2'-bithiophene) } (N2200) (PTB7-Th : N2200) active layer films were annealed by methanol solvent. The difference of contact potential between active layer and gold-coated tip were increased from 37 mV to 160 mV, which means the surface work function decreased from 4.71 eV to 4.59 eV. XPS result showed that more N2200 diffused to surface of active layer during vapor annealing because there was a stronger interaction between poor polar solvent methanol and N2200. Such diffusion lead to the decrease of work function which was beneficial to promote energy match between electrode and active layer and the formation of better ohmic contact, which resulted in the over 10% enhance of power conversion efficiency of corresponding organic solar cells.

Keywords All-polymer solar cell; Solvent annealing; Work function of active layer surface; Diffuse (Ed.: W, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.U1332116, 61430037, 11474036, 61774025).