

文章编号: 1000-7032(2023)07-1287-13

# 利用磁-光-电综合手段解析有机与钙钛矿材料的 激发态动力学过程:实现跨学科交叉研究

祝熙翔<sup>1,2\*</sup>, 胡 斌<sup>2</sup>

(1. 北京交通大学 物理科学与工程学院, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 10044;

2. 田纳西大学 材料物理与工程学院, 田纳西 诺克斯维尔 37996)

**摘要:** 当前, 有机和钙钛矿材料在发光显示和太阳能电池等领域得到了广泛的应用。为了更好地深入研究这些材料的特性和优化其性能, 研究人员需要对它们的激发态动力学过程进行充分的了解。为此, 利用磁-光-电综合手段成为了研究这些材料的重要方法之一。通过这些手段, 可以对有机和钙钛矿材料的激发态动力学过程进行精确表征, 并得出其结构的细节特征, 如电子-空穴对分离过程和体内极化等。此外, 这些手段还可以研究材料的磁光特性和电学性质, 从而为实现这些材料的跨学科交叉研究提供支持。本文结合作者的研究工作, 阐述了基于钙钛矿和有机材料, 利用磁-光-电研究手段在非线性发光薄膜和光伏器件方面展开的相关研究。通过这些研究, 可以更好地理解这些材料的性能和特征, 并为开发更先进的光电器件奠定基础。

**关键词:** 有机; 钙钛矿; 磁-光-电; 跨学科

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230142

## Analyzing Excited State Dynamics of Organic and Perovskite Materials Using Magnetic-optical-electrical Comprehensive Methods: Achieving Interdisciplinary Research and Cross-disciplinary Collaboration

ZHU Xixiang<sup>1,2\*</sup>, HU Bin<sup>2</sup>(1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, School of Physical Science and Engineering,  
Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville 37996, USA)

\* Corresponding Author, E-mail: xxzhu@bjtu.edu.cn

**Abstract:** Currently, organic and perovskite materials have been widely used in fields such as luminescent displays and solar cells. To better understand the characteristics of these materials and optimize their performance, researchers need to have a thorough understanding of their excited state dynamics. Therefore, the use of magneto-opto-electronic comprehensive methods has become an important way to study these materials. Through these methods, the excited state dynamics of organic and perovskite materials can be accurately characterized, and detailed structural features such as electron-hole separation processes and intramolecular polarization can be obtained. In addition, these methods can also study the magneto-optical properties and electrical properties of materials, thereby providing support for interdisciplinary research on these materials. This article combines the author's research work to elaborate on the relevant research on nonlinear luminescent films and photovoltaic devices based on perovskite and organic materials using magneto-opto-electronic research methods. We can better understand the performance and characteristics of these materials and lay the foundation for the development of more advanced optoelectronic devices based on these studies.

收稿日期: 2023-06-03; 修订日期: 2023-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(62104016); 中央高校基本科研业务费专项(2021JBM042); 中国博士后科学基金(2021M690336)  
Supported by National Natural Science Foundation of China(62104016); Fundamental Research Funds for The Central Universities(2021JBM042); Project Funded by China Postdoctoral Science Foundation(2021M690336)

**Key words:** organic; perovskites; magneto-opto-electronic; interdisciplinary

## 1 引 言

基于有机和钙钛矿材料制备的光电器件是当前热门的研究领域,作为一种新型的半导体材料,其光电性能优异,尤其是在发光和太阳能电池方面具有较好的应用前景。有机材料是一类基于碳骨架的高分子材料,其在光电转换等方面具有良好的性能,如分子内共轭结构可有效扩展吸收波范围和提高电荷迁移效率、具有较高的载流子迁移率,并呈现出宽带隙和低成本等优越性能,目前基于非富勒烯受体体异质结有机光伏器件的光电转换效率已经超过 19%<sup>[1-3]</sup>。钙钛矿材料则是由钙钛矿晶格结构组成的材料,其在光伏领域拥有极高的光电转换效率,具有较快的载流子传输速度和较高的光稳定性等特点,可达到超过 24% 的高光电转换效率<sup>[4-5]</sup>;同时,钙钛矿材料在发光领域发展迅速,绿光、红光以及近红外光发光器件的外量子效率(EQE)均已超过 20%<sup>[6-7]</sup>,薄膜的光致发光量子产率(PLQY)超过 90%<sup>[8]</sup>。有机和钙钛矿材料作为新型光电材料,其激发态下的性质研究具有很重要的意义。首先,有机和钙钛矿材料的光电转换性能与其激发态下的电子结构密切相关,因此对其电子结构及激发态行为的深入研究可以为材料性能的优化提供指导。其次,对有机和钙钛矿材料激发态下的性质进行研究,可以帮助我们理解光电转换过程中发生的电子-空穴对解离、复合和极化等复杂的物理过程,从而指导材料的设计与器件的制备。此外,对有机和钙钛矿材料激发态下性质的研究有助于探究它们在荧光发光、激光和光电探测器件等领域的应用。因此,对有机和钙钛矿材料激发态下的性质进行深入研究,具有重要的理论意义和应用前景。作者利用磁场效应与外场激发(光激发和电场调制)相结合的综合研究手段对不同有机和钙钛矿光电器件以及薄膜的激发态进行了相关探索研究<sup>[9-12]</sup>。磁场效应(MFE)是指由外加磁场对有机半导体材料或者器件引起的多种性质的变化,例如光致发光、光电流、电致发光和介电常数,从而导致磁致光致发光、磁致电致发光、磁场光电流和磁场电容等与磁场效应相关的重要物理现象<sup>[13]</sup>。这些现象称为固有磁场效应,它们源自自旋相关的电子-空穴对的

复合、解离和电极化。相反,可以在有机/铁磁界面上通过自旋注入从外部引入自旋来生成外部磁场效应。磁场效应信号可由  $\frac{S_B - S_0}{S_0}$  得出,其中  $S_B$  和  $S_0$  代表有外加磁场和无外加磁场时测量的光或电信号。有机和钙钛矿材料激发态磁场效应的研究不仅有助于我们更深入地了解这些材料的电子结构、极化和光物理等性质,而且也光电器件的设计和应用提供了新的认识和思路。

本文将以在准二维钙钛矿薄膜中一个实现上转换光致发光(PL)的新方法<sup>[9]</sup>和对非富勒烯有机光伏器件中电子-空穴对分离机制的全新认识<sup>[10]</sup>为例,阐述从材料结构、薄膜调控和器件制备到利用磁-光-电综合手段探究其激发态下的物理过程。最后对利用磁-光-电综合手段解析先进光电材料的激发态动力学过程开展跨学科交叉研究的发展做出展望。

## 2 钙钛矿薄膜中的空间扩展态:从材料空间到物理空间

准二维钙钛矿发光<sup>[14-16]</sup>、激光<sup>[17-18]</sup>和光伏<sup>[19-21]</sup>方面表现出能级可调和稳定性更好的特性。本质上,准二维钙钛矿是由 Ruddlesden-Popper(RP)钙钛矿纳米层形成的,层与层之间被大量的有机配体隔开,准二维钙钛矿分子式表示为  $A_2A'_{n-1}M_nX_{3n+1}$ <sup>[22-23]</sup>。这类二维钙钛矿可以通过选择具有不同功能的  $A/A'$  分子来控制形貌结构,从而使得二维钙钛矿的光学性能具有可调性<sup>[24-25]</sup>。有研究工作指出,在二维钙钛矿中可以在材料空间上形成具有间接带隙发光特性的边缘态(Edge states)<sup>[26]</sup>。边缘态的发现引发了对薄膜发光新的思考和启发,即是否能够在物理空间中开发出“间隙态(Gap states)”作为能够在溶液制备的准二维钙钛矿薄膜中产生出多光子上转换发光的方法。在本节工作中,通过薄膜调控在准二维钙钛矿  $[(PEA)_2(MA)_4Pb_5Br_{16}(n=5)]$  薄膜中形成间隙态,并且使用连续(CW)红外激发光激发间隙态,在准二维钙钛矿  $[(PEA)_2(MA)_4Pb_5Br_{16}(n=5)]$  薄膜中实现低功耗激发下的多光子上转换 PL。更重要的是,通过磁光和极化偏振相关的研究手段,对间隙态的物理特性提出了全新的认识。本节将从材料空间到物理空间的

角度探讨钙钛矿薄膜中的空间扩展态,包括其产生、特性、应用以及可能的未来研究方向。同时,深入理解钙钛矿薄膜中的空间扩展态,可以为该类光电材料的优化设计、制备和应用提供重要的指导。

## 2.1 利用薄膜调控发现间隙态

通过使用反溶剂法制备了准二维钙钛矿 $[(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}, (n=5)]$ 薄膜,发现反溶剂法制备出的准二维钙钛矿薄膜在大约700~1 600 nm的范围内表现出吸收特性,如图1(a)所示。这一实验结果直接证明了在准二维钙钛矿 $[(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}, (n=5)]$ 薄膜中,带隙内形成并存在态,这里我们

把它称之为“间隙态”。有趣的是,当使用波长为980 nm、功率为750 mW/cm<sup>2</sup>的CW激光照射薄膜表面时,可以观察到发光峰位在520 nm的可见光的发光(图1(b))。通过使用低功耗红外波段激发光产生上转换PL的实验结果进一步证明了间隙态的存在。同时,通过测量上转换PL强度与激发光光强的关系,得到关系直线的斜率为1.7,该结果说明通过激发间隙态产生的上转换PL是双光子上转换光致发光过程(图1(c))。通过上述实验可以得到两个重要结论:第一,通过反溶剂处理的二维钙钛矿薄膜能够形成间隙态;第二,利用激发间隙态可以实现低强度激发光产生上转换PL的现象。

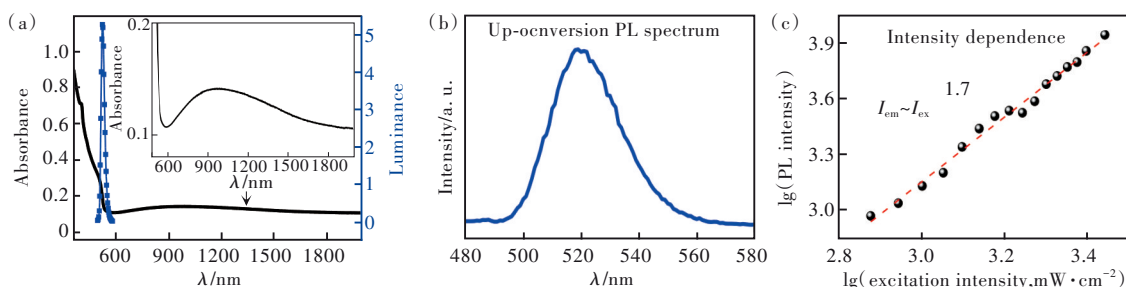


图1 二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 薄膜的光学特性。(a)吸收光谱和下转换PL光谱<sup>[9]</sup>;(b)使用980 nm CW激光(2 500 mW/cm<sup>2</sup>)激发产生的上转换PL光谱<sup>[9]</sup>;(c)上转换光致发光强度与激发光强的关系<sup>[9]</sup>。

Fig.1 Optical characteristics of 2D perovskite  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  films. (a) Absorption and down-conversion PL spectra<sup>[9]</sup>. (b) Up-conversion PL spectrum under 980 nm CW laser excitation (2 500 mW/cm<sup>2</sup>)<sup>[9]</sup>. (c) Up-conversion emission-excitation intensity dependence under up-conversion condition<sup>[9]</sup>.

为了进一步探究间隙态的形成原因,从薄膜形貌调控和材料结构两个方面进行探索,期望建立起材料空间与物理空间的联系。首先,在薄膜形貌调控方面,通过对比使用和不使用反溶剂处理薄膜的方法制备了不同的准二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 薄膜。有趣的是,与使用反溶剂处理方法得到的准二维钙钛矿相比,不使用反溶剂处理的薄膜在700~1 600 nm红外波段的吸收几乎可以忽略,如图2(a)所示。同时,当使用波长为980 nm CW激光激发没有使用反溶剂处理的薄膜时,没有观察到上转换PL现象(图2(a)中的插图)。此外,使用反溶剂处理制备的准二维钙钛矿薄膜相比不使用反溶剂的薄膜具有更长PL寿命(图2(b))。显然,在使用反溶剂处理准二维钙钛矿薄膜时,加速结晶和减少缺陷是间隙态形成和能够观察到在红外光激发下产生双光子上转换PL的主要原因。

在材料结构方面,通过调整二维钙钛矿 $n$ 值改变二维钙钛矿薄膜晶体结构,探索RP纳米层结

构与间隙态形成和产生上转换PL的关系。从图2(c)吸收谱的测量结果可以看到,随着 $n$ 值的降低,对应 $n$ 值的二维钙钛矿薄膜在700~1 600 nm红外范围的吸收随之降低,这说明间隙态也随着 $n$ 值的降低而减少,证明材料的晶体结构变化会对间隙态的形成产生影响。同时,因为间隙态的减少,当使用波长为980 nm CW激光激发小 $n$ 值的二维钙钛矿薄膜时,产生的上转换PL强度大幅降低,如图2(d)所示。因此,可以确定,在薄膜形貌调控和材料结构的调整相互协同作用下,可以在二维钙钛矿薄膜中形成物理空间上的间隙态,利用间隙态的形成和存在,使得在室温下使用低功耗980 nm CW激光器的红外光激发薄膜产生双光子上转换PL得以实现。

这里需要提及能量传递过程在影响薄膜光电特性中扮演着重要角色,而不同的二维钙钛矿薄膜中晶体结构会产生不同的能量传递过程<sup>[27-28]</sup>。因此,探究能够形成间隙态的二维钙钛矿薄膜中晶体结构是如何分布的,对于建立和理解材料空间

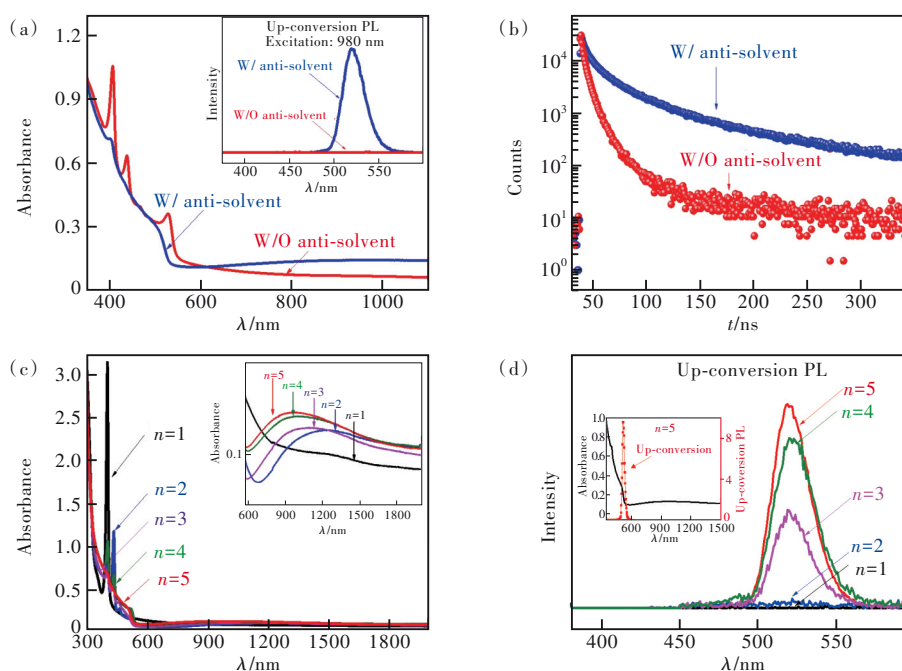


图2 使用不同方法调控准二维钙钛矿 $[(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}]$ 薄膜形貌后的光谱特性。(a)使用和不使用反溶剂处理二维钙钛矿薄膜 $[(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}, n=5]$ 的吸收光谱,插图:在980 nm CW激光激发下,使用和不使用反溶剂处理的薄膜上转换PL光谱<sup>[9]</sup>; (b)使用和不使用反溶剂处理的二维钙钛矿薄膜 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 时间分辨荧光光谱(TRPL)特性<sup>[9]</sup>; (c)不同 $n$ 值的准二维钙钛矿薄膜在300~2 000 nm范围的吸收光谱,插图:600~2 000 nm范围的吸收光谱<sup>[9]</sup>; (d)不同 $n$ 值的准二维钙钛矿薄膜在980 nm CW波激光激发(2 500 mW/cm<sup>2</sup>)下的上转换PL光谱,插图:归一化上转换和吸收光谱<sup>[9]</sup>。

Fig.2 The spectral characteristics of quasi-two-dimensional perovskite  $[(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}]$  film morphology were regulated under different methods. (a) Absorption spectra of two-dimensional perovskite thin film  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  with and without anti-solvent. Inset: Up-conversion PL spectra for thin films with and without anti-solvent treatment under 980 nm CW laser excitation<sup>[9]</sup>. (b) Quasi-2D perovskite film  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  time-resolved photoluminescence (TRPL) properties with and without anti-solvent treatment<sup>[9]</sup>. (c) Absorption spectra of quasi-2D perovskite  $[(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}]$  films with different  $n$  values in uniform dispersion measured from 300 nm to 2 000 nm. Inset: absorption spectra plotted from 600 nm to 2 000 nm<sup>[9]</sup>. (d) Up-conversion PL spectra of quasi-2D perovskite  $[(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}]$  films with different  $n$  values in uniform dispersion under CW 980 nm laser excitation(2 500 mW/cm<sup>2</sup>). Inset: normalized up-conversion and absorption spectra<sup>[9]</sup>.

与物理空间的关系和联系至关重要。准二维钙钛矿薄膜中包含不同 $n$ 值的纳米层,最终形成薄膜的相分布主要分为非均匀分布和均匀分布<sup>[27,29-30]</sup>。在非均匀分布中,纳米层从底部到顶部有序排列,能量只能在不同 $n$ 值纳米层之间发生级联转移。对于均匀分布而言,不同 $n$ 值的纳米层均匀混合,使得能量可以直接从小 $n$ 值纳米层转移到大 $n$ 值纳米层。我们对比了使用和不使用溶剂处理的二维钙钛矿薄膜,即能够产生间隙态和不存在间隙态的两种薄膜晶体结构分布。图3(a)、(b)分别是在使用反溶剂处理方法和未使用反溶剂处理方法情况下,通过薄膜底部和顶部表面激发钙钛矿薄膜时产生的PL光谱,可以看到从不同激发方向激发使用反溶剂处理

方法和未使用反溶剂处理的薄膜表面后,分别会产生相似和不相似的PL光谱。这个结果说明,使用不同方法处理的准二维钙钛矿薄膜中,不同 $n$ 值的纳米层表现出不同的分布特征。其中,使用反溶剂处理的薄膜中,不同 $n$ 值纳米层的相分布是均匀的,因此从不同激发方向激发薄膜所产生的PL光谱结果是相似的;而在未使用反溶剂处理的薄膜中,从不同激发方向激发薄膜所产生的PL光谱结果是不相似的,所以此时不同 $n$ 值纳米层的相分布为非均匀的。显然,通过使用反溶剂处理,加速结晶会导致不同 $n$ 值纳米层在准二维钙钛矿薄膜中均匀分散,从而产生间隙态。此外,二维钙钛矿电致发光(EL)相关研究发现,准二维钙钛矿薄膜中能量转移

的过程与载流子传输有关<sup>[28]</sup>。因此,我们将能够产生间隙态的薄膜制备成发光器件,发现二维钙钛矿薄膜中产生的PL和EL光谱非常相似,这一观察结果进一步证明了能量转移依赖于载流子传

输,如图3(c)、(d)所示。该实验结果不仅使我们对薄膜形貌有了更加深入全面的了解,同时也表明该薄膜具备多功能发光(电致发光和低功耗上转换光致发光)应用的潜力。

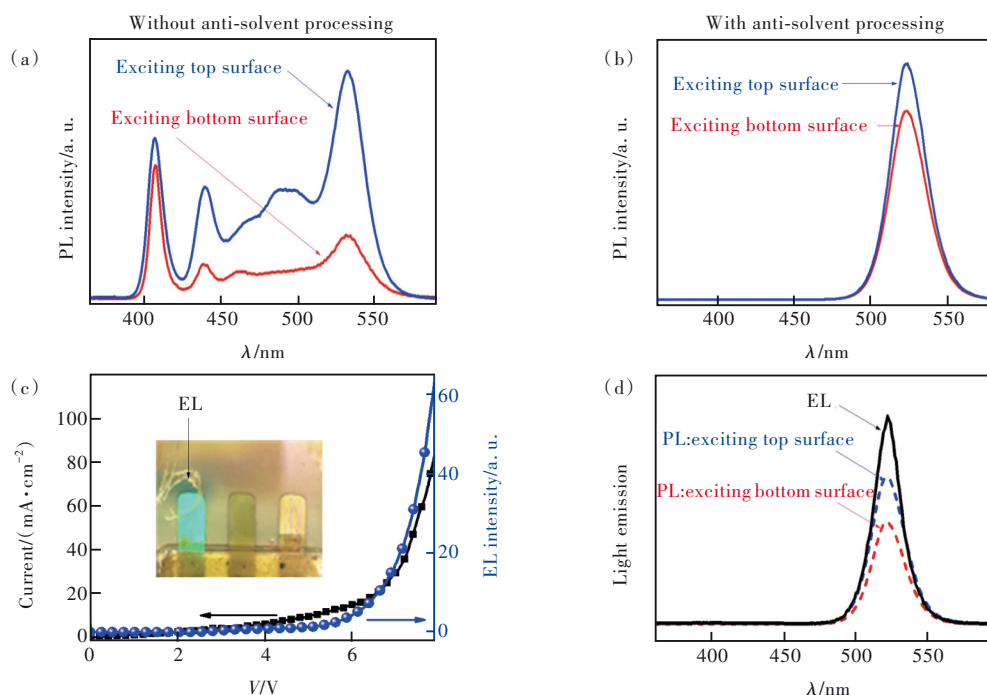


图3 准二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 薄膜均匀和非均匀分布的光谱特性。(a)不使用反溶剂处理制备的准二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 薄膜从顶部和底部激发方向的PL光谱(激发:325 nm)<sup>[9]</sup>;(b)使用反溶剂处理制备的准二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 薄膜从顶部和底部激发方向的PL光谱(激发:325 nm)<sup>[9]</sup>;(c)电流-电致发光-电压特性曲线,插图:室温条件下的EL的实物照片图像(器件的左侧)<sup>[9]</sup>;(d)通过反溶剂处理制备均匀分布的准二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 薄膜的EL和PL光谱,从ITO/PEDOT/ $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ /B-phen/LiF/Ag器件测量EL<sup>[9]</sup>。

Fig.3 Spectral characteristics of uniform and non-uniform dispersion for quasi-2D perovskite  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  films. (a) PL spectra in the direction of excitation from the top and bottom for quasi-2D perovskite  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  films prepared without anti-solvent processing (excitation: 325 nm)<sup>[9]</sup>. (b) PL spectra in the direction of excitation from the top and bottom for quasi-2D perovskite  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  films prepared with anti-solvent processing (excitation: 325 nm)<sup>[9]</sup>. (c) Current-electroluminescence-voltage characteristics. Inset: image to show EL output at ambient condition (left pixel on device)<sup>[9]</sup>. (d) EL and PL spectra for quasi-2D perovskite  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  films prepared with uniform dispersion of different- $n$ -value nanoplates through anti-solvent processing, The EL was measured from ITO/PEDOT/ $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ /B-phen/LiF/Ag device<sup>[9]</sup>.

## 2.2 利用磁光手段探索空间扩展态

在建立了从材料空间到物理空间的认知基础上,在薄膜形貌和材料结构方面我们对于间隙态的形成有了一定的认识,因此期望使用磁光手段能够更进一步探索物理空间中形成的间隙态的特性。本质上,在周期格点排列的晶体中,电子的运动是公有化的,其波函数可自由扩展到整个晶体,这种态被称为扩展态。同时,材料的导电性取决于费米能级附近是否有被电子占据的扩展态。因此间隙态可以被看作空间扩展态。磁场光致发光可以用来研究二维钙钛矿中间隙态所涉及的发光

态特性,间隙态作为空间扩展态其交换相互作用较弱,在外加磁场的作用下,不同自旋态间可发生混合产生磁场光致发光,而本征激发态则不会表现出磁场光致发光现象<sup>[11,13,31-32]</sup>。在准二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$ 薄膜中,在外加300 mT恒定磁场下监测了上转换和下转换PL强度。从图4(a)中可以看到,在980 nm CW激光激发下,施加外部磁场可以改变上转换PL的强度,产生磁场PL。相反,下转换PL在488 nm CW激光激发下没有表现出磁场光致发光现象。这个实验结果说明,间隙态本质上是存在于带隙内的,激发间隙态

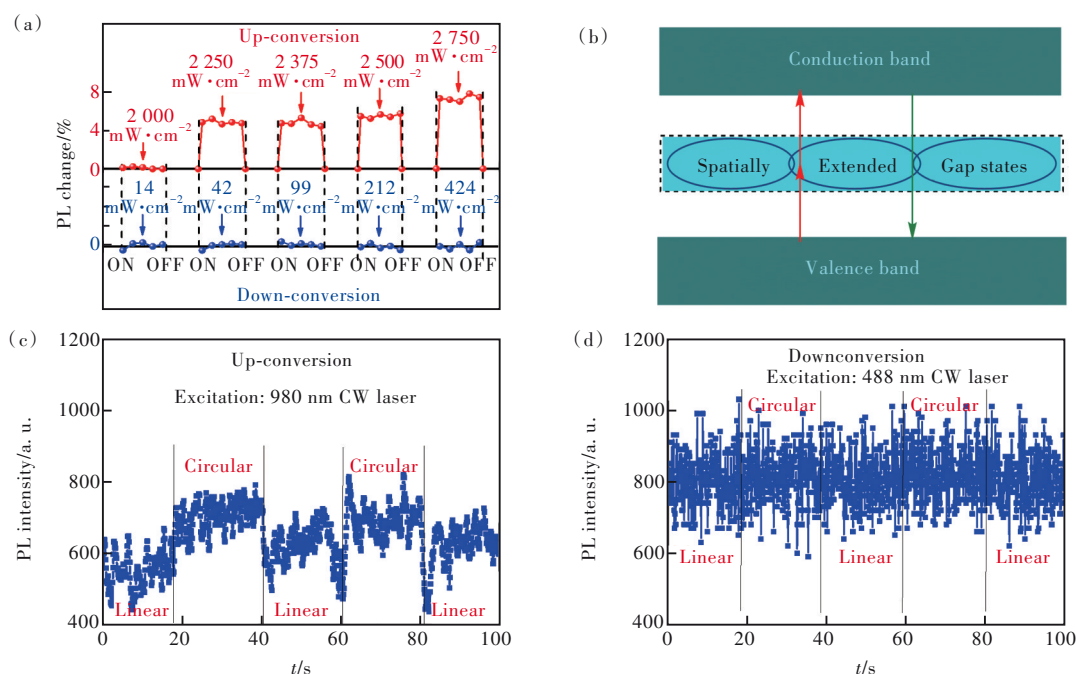


图 4 (a)在外加 300 mT 磁场中测量准二维钙钛矿  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  薄膜的磁场 PL,红色线和蓝色线分别对应在 980 nm 和 488 nm CW 激光器激发下产生的上转换磁场 PL 和下转换磁场 PL 的情况<sup>[9]</sup>; (b) 间隙态示意图,间隙态通过轨道-轨道相互作用形成空间扩展态,从而产生双光子上转换 PL<sup>[9]</sup>; (c) 在线性和圆偏振光激发下测量的上转换 PL (激发: 980 nm CW 激光束)<sup>[9]</sup>; (d) 在线性和圆偏振光激发下测量的下转换 PL (激发: 488 nm CW 激光束)<sup>[9]</sup>。

Fig.4 (a) Magneto-PL measured under 300 mT magnetic field in quasi-2D perovskite  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16}$  films. Magneto-PL measured under up-conversion (red color) and down-conversion (blue color) conditions excited by 980 nm and 488 nm CW lasers<sup>[9]</sup>. (b) Schematic diagram to show gap states, functioning as spatially extended states through orbit-orbit interaction, to generate two-photon up-conversion excitation<sup>[9]</sup>. (c) Up-conversion PL intensities measured under linearly and circularly polarized photoexcitations (excitation: 980 nm CW laser beam)<sup>[9]</sup>. (d) Down-conversion PL intensities measured under linearly and circularly polarized photoexcitations (excitation: 488 nm CW laser beam)<sup>[9]</sup>.

会在 RP 纳米层上产生空间扩展态,从而增强多光子吸收并导致上转换光致发光的产生(图 4(b))。

我们注意到,有研究工作指出,若钙钛矿中存在轨道-轨道相互作用,使用在线性和圆偏振光之间切换的方法可以改变 PL 强度<sup>[33-35]</sup>。激子可以被认为是导带最小值处  $J = 1/2$  的电子与价带最大值处  $S = 1/2$  的空穴之间的电子-空穴对。本质上,激子具有跃迁偶极子 ( $h \rightarrow e$ )、轨道动量 ( $L$ ) 和自旋动量 ( $S$ )。当光激发带隙时,入射极化激发光可以操控电子轨道动量。原则上,圆偏振激发光 ( $\sigma^+$ ) 激发两个激子之间具有同向轨道磁偶极子的轨道。这导致激子之间的同相轨道电偶极子,表明激子之间存在同相轨道-轨道相互作用。这为增强激子之间的相互作用提供了机会,从而增强了圆偏振光激发下产生的 PL。相比之下,线性偏振光 ( $\sigma^0 = \sigma^+ + \sigma^-$ ) 激发在激子之间具有相反方向的轨道磁偶极子。这会在激子之间产生异相轨道电偶极子,表现为激子之间的异相轨道-轨道相互作用。

用。这可以削弱激子之间的相互作用,降低线性偏振光产生的 PL。因此,在线性和圆偏振激发光之间切换会导致 PL 强度发生变化,从而导致  $\Delta\text{PL}$  现象。因此,通过在线性和圆偏振激发光之间切换光激发来监测 PL,可以确定是否建立了轨道-轨道相互作用。 $\Delta\text{PL}$  由  $\frac{I_{\text{Circular}} - I_{\text{Linear}}}{I_{\text{Linear}}}$  定义,其中  $I_{\text{Linear}}$  和  $I_{\text{Circular}}$  分别是线性和圆偏振光激发下的 PL 强度。使用该方法来探索间隙态作为空间扩展状态引起的双光子上转换 PL 是否涉及轨道-轨道相互作用。因此,为了进一步了解通过反溶剂处理不同  $n$  值纳米层的均匀分布而制备的准二维钙钛矿薄膜中出现的间隙态的特性,我们使用线偏振光和圆偏振光 980 nm CW 激发钙钛矿薄膜,监测双光子上转换 PL 的变化。图 4(c) 是在 980 nm CW 激光激发下,切换线性和圆偏振光激发时,在 520 nm 处监测的上转换 PL 强度。可以看到,上转换 PL 表现出光激发的偏振相关性,通过激发

间隙态产生清晰的PL变化。相反,下转换PL在没有激发间隙态的情况没有产生PL变化(图4(d))。很明显,PL变化信号揭示了间隙态本质上通过轨道-轨道相互作用,形成了空间扩展态,为准二维钙钛矿薄膜中的双光子上转换PL提供了条件。综上,本节工作通过薄膜反溶剂处理和调控 $n$ 值,从而加速薄膜结晶和造成在纳米层表面的结构形变的方法形成了间隙态,而间隙态实质上可以看作是通过轨道-轨道相互作用形成的空间扩展态。

### 3 有机光伏中的自激发解离:从磁光特性到材料结构

在新型光伏技术中,有机非富勒烯受体材料的光伏器件因其易制备、环保、柔性和半透明等特点而备受关注。而在非富勒烯光伏快速发展过程中,提出了许多新的工作机制与讨论,如激子解离驱动力不再需要满足0.3 eV的条件和激子分离非场依赖过程等<sup>[36-37]</sup>。本节阐述基于非富勒烯PM6:Y6异质结光伏器件,利用磁-光-电综合手段发现并探究非富勒烯有机太阳能电池中自激发解离过程,进而阐明非富勒烯光伏器件激子分离的重要物理过程。通过研究非富勒烯光伏器件中自激发解离现象的磁光特性和材料结构特性,探讨该现象的物理机制和影响因素,并对其在非富勒烯光伏器件中的应用前景进行了展望。这项研究不仅对于深入理解非富勒烯光伏器件的光电转化机制具有重要意义,同时对于有机材料设计和推动清洁能源的研发应用也具有重要的理论和实践价值。

#### 3.1 利用磁光手段探索自激发解离过程

当使用磁光电流手段对处于工作状态的有机体异质结PM6:Y6光伏器件进行探索时,我们期望使用不同的激发光调控不同材料在激发态下的工作状态。因此,激发光波长的选择成为首先需要考虑的问题和切入点。从图5(a)的吸收光谱中,可以看到532 nm和785 nm激发波长可以分别激发给体PM6和受体Y6。同时,在基于器件结构为ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag的非富勒烯有机光伏器件中(太阳光照下光电转换效率(PCE)为 $(15.6 \pm 0.2)\%$ ,短路电流( $J_{sc}$ )为 $(25.5 \pm 0.2)$  mA/cm<sup>2</sup>,开路电压( $V_{oc}$ )为0.83 V,填充因子(FF)为 $(73.7 \pm 0.8)\%$ ),当532 nm和785 nm两

束激发光光强设置为50 mW/cm<sup>2</sup>和25 mW/cm<sup>2</sup>时,与标准太阳光照条件下产生相同的 $J_{sc}$ 和 $V_{oc}$ 值,如图5(b)所示。有趣的是,具有宽波长光谱的太阳光和窄波长光谱的激光(532 nm和785 nm激光光束的组合)在PM6:Y6体异质结光伏器件中能够分别产生较高和较低的FF值(分别为73.7%和58.8%)。较大和较小的FF值分别对应于在体异质结中具有较低和较高的能量非均匀性(Energy disorder),从而分别导致较差和较好的电子传输。因此,使用具有宽波长光谱的激发光激发PM6:Y6体异质结有源层时产生较大的FF值(73.7%),说明此时能量非均匀性较低;而使用较窄或单一波长光谱的激发光激发PM6:Y6体异质结有源层时,产生较低的FF值(58.8%),反映了其存在更多的能量非均匀分布。

通过532 nm和785 nm激光光束同时激发给体PM6和受体Y6时,观测到的非富勒烯异质结(PM6:Y6)磁光电流(Magneto- $J_{sc}$ )的信号如图5(c)所示。早期相关研究指出,在有机太阳能电池的D:A界面处产生的磁光电流信号是由电子-空穴对产生的<sup>[38-39]</sup>。实质上,利用磁光电流来监测D:A界面的电荷分离基于以下三个连续的过程<sup>[9]</sup>。第一,由于自旋选择规则,光激发可以在有机分子中产生单重态激子。在D:A异质结内产生的电场作用下,光激发的单重激子可以迅速解离成电子和空穴。解离的电子和空穴不可避免地在D:A界面通过库仑力俘获重新复合成电子-空穴对。需要注意的是,形成电子-空穴对可以通过双分子和非双分子的复合过程发生。双分子的复合只会在光产生的单重激子解离后产生单重态电子-空穴对。然而,当自旋-轨道耦合或超精细相互作用激活自旋翻转时,部分单重态电子-空穴对可以通过系间窜越形成三重态电子-空穴对。非双分子的复合通常会产生单重态和三重态电子-空穴对,比例为1:3。因此,在光激发的情况下,D:A界面形成了单重态和三重态电子-空穴对,产生光电流。第二,由于存在允许和不允许发生的复合,单重态和三重态电子-空穴对具有不同的解离速率,导致在改变单重态/三重态比例时出现不同的光电流。第三,当自旋翻转被激活时,外加磁场可以通过系间窜越改变单重态和三重态的比例,由于单重态和三重态的解离速率不同,这会改变自由载流子密度,从而产生磁光电流信号。通常

情况下,外部磁场可以作用于体异质结太阳能电池中的D:A界面上处于电荷转移态的电子-空穴对。这是因为激子被认为是分子内的电子-空穴对,具有较强的交换能量,不允许外部磁场改变单重态/三重态比例,从而不能够产生磁光电流

现象。而在电子-空穴对中,由于交换能量较弱,外部磁场可以很容易地改变单重态/三重态比例。因此,磁光电流效应可以用于原位监测器件在工作状态下D:A界面处的电子-空穴对的解离过程(图5(d))。

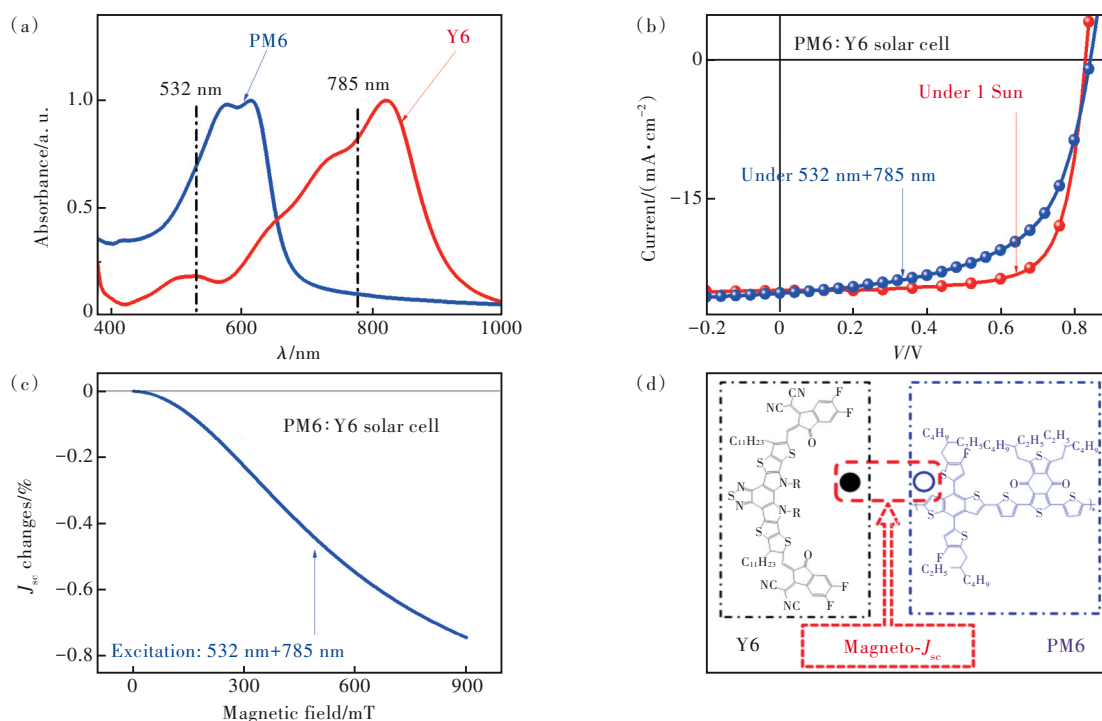


图5 PM6:Y6体异质结太阳能电池特性。(a)纯PM6和纯Y6薄膜的吸收光谱<sup>[10]</sup>;(b)通过双光束激光(532 nm和785 nm)和模拟太阳光(100 mW/cm<sup>2</sup>)在ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag结构的器件中测量的*I-V*特性曲线,双光束激光强度被设置为与标准太阳光照射下产生相同的短路电流大小的值(532 nm:50 mW/cm<sup>2</sup>,785 nm:25 mW/cm<sup>2</sup>)<sup>[10]</sup>;(c)通过使用双光束激光532 nm(50 mW/cm<sup>2</sup>)和785 nm(2.9 mW/cm<sup>2</sup>)分别激发给体PM6和受体Y6,在ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag器件中测量的磁场光电流(Magne-to-*J<sub>sc</sub>*)<sup>[10]</sup>;(d)PM6:Y6体异质结太阳能电池中D:A界面光生电子-空穴对产生的Magne-to-*J<sub>sc</sub>*信号示意图<sup>[10]</sup>。

Fig.5 Characteristics on PM6:Y6 bulk-heterojunction solar cell. (a) Absorption spectra for pristine PM6 and Y6 films<sup>[10]</sup>. (b) The *I-V* characteristics measured by double-beam laser(532 nm and 785 nm) and simulated sunlight excitation(100 mW/cm<sup>2</sup>) in ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag device. The double-beam intensity (532 nm: 50 mW/cm<sup>2</sup>, 785 nm: 25 mW/cm<sup>2</sup>) was set to obtain the same *J<sub>sc</sub>* realized by sunlight illumination. (c) Magneto-photocurrent (Magne-to-*J<sub>sc</sub>*) measured in bulk-heterojunction ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag device by using double-beam 532 nm (50 mW/cm<sup>2</sup>) and 785 nm (2.9 mW/cm<sup>2</sup>) to separately excite donor-PM6 and acceptor-Y6<sup>[10]</sup>. (d) The schematic diagram shows Magneto-*J<sub>sc</sub>* signal induced by optically generated electron-hole pairs at D:A interfaces in PM6:Y6 bulk-heterojunction solar cell<sup>[10]</sup>.

在使用磁光电流监测D:A界面处电荷的分离情况基础上,通过对器件使用外加偏压的手段进一步探索在分别激发给体PM6和受体Y6分子时,在PM6:Y6混合异质结中激子解离的机制。需要指出的是,在光激发下在D:A界面上产生电子-空穴对时,如果随着光激发强度的增加,电荷分离变得更加容易,则证明发生了自激发解离过程。图6是外加偏压相关的磁光电流结果。用光

强恒定不变(50 mW/cm<sup>2</sup>)的532 nm激光束持续激发PM6分子,此时逐渐增加785 nm激发Y6分子的光强,使光强从2.9 mW/cm<sup>2</sup>(图6(a))分别增加到8.8 mW/cm<sup>2</sup>(图6(b))和17.5 mW/cm<sup>2</sup>(图6(c)),可以观测到磁光电流信号,证实了在PM6和Y6分子同时被785 nm和532 nm CW激光激发时,电子-空穴对确实是在PM6:Y6界面处产生的。非常有趣的是,可以看到,在保持持续激发PM6分

子的光强不变的情况下,随着增加 785 nm CW 激光的光强来逐渐增加对 Y6 分子的激发,完全猝灭磁光电流信号所需要的外加临界偏压( $V_c$ )随着 Y6 分子激发光光强大大降低,从 0.58 V (图 6(a))降至 0.23 V (图 6(b))和 0.026 V (图 6(c))。完全猝灭的磁光电流信号意味着在外加临界偏压  $V_c$  作用下,电子-空穴对在 PM6:Y6 界面上完全解离。而更低的临界偏压代表着在 PM6:Y6 界面上的电子-空穴对分离更加容易。这是一个反常且很有意思的实验结果,因为正常

情况下,增强光激发会增加激子(或电子-空穴对),那么磁光电流信号和对应所需外加临界偏压也会变大。但在这里,可以看到通过增加对 Y6 分子激发光的光强增加对 Y6 分子的光激发,磁光电流信号和对应所需外加临界偏压降低,说明 PM6:Y6 界面上的电子-空穴对解离变得更加容易。这一有趣的实验结果说明了一个重要的物理过程:当 PM6:Y6 异质结中的非富勒烯 Y6 分子被光激发时,D:A 界面上电子-空穴对会产生自激发解离现象。

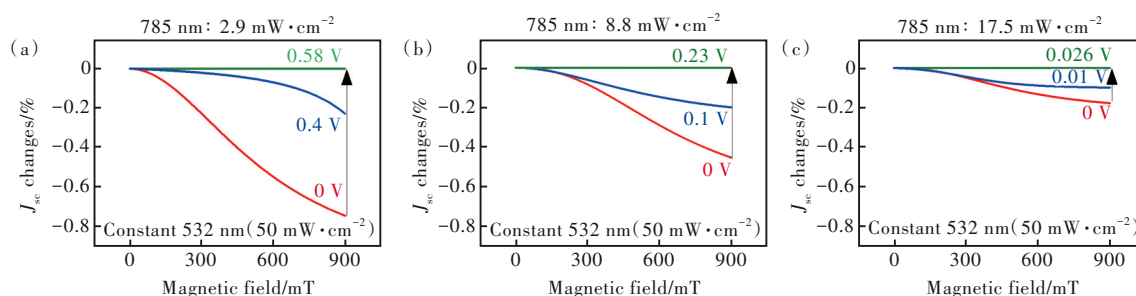


图6 通过监测完全猝灭 Magneto- $J_{sc}$  信号所需的临界偏压探索自激发解离现象。随着激发非富勒烯 Y6 分子的激发光强增加,所需要的临界偏压  $V_c$  大幅降低。在 ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag 器件中,通过在不改变的 532 nm 光强 (50 mW/cm<sup>2</sup>) 下激发给体 PM6 分子,增加激发受体 Y6 分子的 785 nm 光强,测量了 Magneto- $J_{sc}$  信号。在 785 nm 激发下,测量了不同光强的 Magneto- $J_{sc}$  与临界偏压的关系曲线<sup>[10]</sup>。(a) 2.9 mW/cm<sup>2</sup>; (b) 8.8 mW/cm<sup>2</sup>; (c) 17.5 mW/cm<sup>2</sup>。

Fig.6 Self-stimulated dissociation is shown by monitoring critical bias required to completely quenching Magneto- $J_{sc}$  signal. Critical bias  $V_c$  is largely decreased upon increasing excitation of non-fullerene Y6 molecules. Magneto- $J_{sc}$  measured by increasing 785 nm beam intensity of exciting acceptor-Y6 molecules at constant 532 nm beam intensity (50 mW/cm<sup>2</sup>) of exciting donor-PM6 molecules in ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag device. Bias-dependent Magneto- $J_{sc}$  are shown under different excitation intensities of 785 nm beam<sup>[10]</sup>. (a) 2.9 mW/cm<sup>2</sup>. (b) 8.8 mW/cm<sup>2</sup>. (c) 17.5 mW/cm<sup>2</sup>.

为了进一步证明通过光激发受体 Y6 分子存在自激发解离过程,我们设置了比对实验,即在持续使用 785 nm (25 mW/cm<sup>2</sup>) 激光强度不变的情况下激发 Y6 分子,同时逐渐增加激发给体 PM6 分子 532 nm 激光的激发光强。如图 7(a) 所示,在同样

的非富勒烯太阳能电池器件中 (ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag), 逐渐将 532 nm 激发光光强从 63 mW/cm<sup>2</sup> 分别增加至 87 mW/cm<sup>2</sup> 和 100 mW/cm<sup>2</sup>, 可以看到在 900 mT 处的磁光电流大小从 -0.21% 增加到 -0.29% 和 -0.37%。更重要的

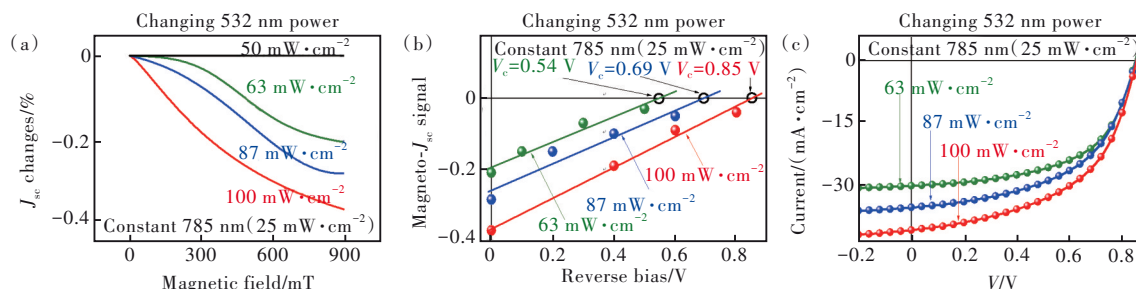


图7 在恒定的 785 nm 激发光强 (25 mW/cm<sup>2</sup>) 下,通过改变激发给体 PM6 分子的 532 nm 光强,在 ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag 器件中测量了不同的特性曲线<sup>[10]</sup>。(a) 磁光电流; (b) 磁光电流大小与外加临界偏压的关系; (c)  $I$ - $V$  特性。

Fig.7 Characteristics measured at different 532 nm beam intensities of exciting donor-PM6 molecules at constant 785 nm beam intensity (25 mW/cm<sup>2</sup>) of exciting non-fullerene acceptor-Y6 molecules in ITO/ZnO/C60-SAM/PM6:Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag device<sup>[10]</sup>. (a) Magneto- $J_{sc}$ . (b) Magneto- $J_{sc}$  versus external reverse bias. (c) The  $I$ - $V$  characteristics.

是,对应所需的能够猝灭磁光电流信号的外加临界偏压从0.54 V增加到0.69 V和0.85 V(图7(b))。从图7(c)可以看到,随着激发光强的增加,对应产生的光电流增加。这个实验结果与图6的实验结果截然相反,进一步证实了在非富勒烯PM6:Y6太阳能电池中,通过光激发受体Y6分子能够产生自激发解离现象。

### 3.2 利用磁光手段建立物理机理与材料结构联系

本节讨论通过光激发受体Y6分子能够产生自激发解离过程的潜在机制。因为光生载流子转移存在导致的体极化可能性,所以我们考虑自激发解离过程可能与Y6分子结构能够产生体极化有关。首先发现并注意到Y6分子采用了三个电子受体和两个电子给体单元进行设计,基于A-D-

A-D-A分子设计结构形成多个分子内D-A结构(图8(a))。光激发通常会导致Y6分子中D和A单元之间的分子内电荷转移,形成多个光致D<sup>+</sup>和A<sup>-</sup>。多个D<sup>+</sup>和A<sup>-</sup>提供了在Y6分子内形成空间分布的电偶极(D<sup>+</sup>→A<sup>-</sup>)的必要条件,以最大化非富勒烯体异质结界面处的电子-空穴对的解离能力,从而实现自激发解离的现象。理论模拟表明,Y6分子通过多个A-D-A-D-A分子设计形成具有空间分布的静电界面场。也有相关研究表明,Y6分子可以在PM6:Y6体异质结薄膜内形成有序的晶态形貌结构,这为增强电荷传输提供了的条件。因此,Y6分子满足形成空间分布的多个光致电偶极子(D<sup>+</sup>→A<sup>-</sup>)的必要条件,能够与PM6分子形成相互作用,从而实现在PM6:Y6界面上的自激发解离。

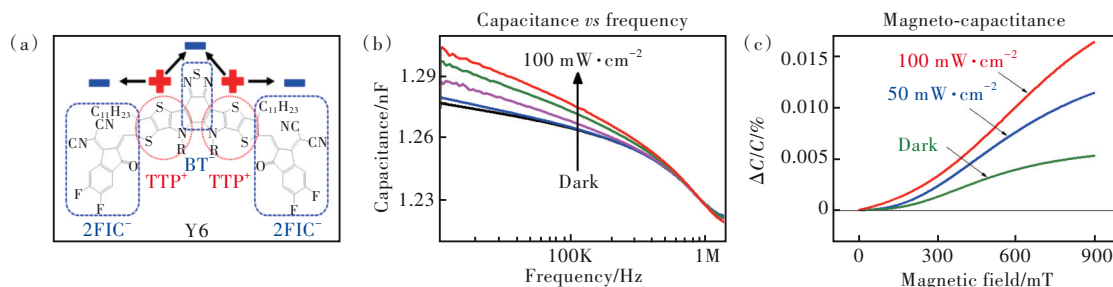


图8 (a)非富勒烯受体Y6分子中的电子受体和电子给体基团示意图,4个箭头代表非富勒烯Y6分子内的光诱导偶极子<sup>[10]</sup>; (b)在受体Y6作为单活性层器件(ITO/ZnO/C60-SAM/Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag)中,在不同强度的模拟太阳光激发下的电容-频率特性曲线<sup>[10]</sup>; (c)在不同强度模拟太阳光的激发下,测试频率为 $1 \times 10^6$  Hz处的关于体极化的磁电容测试结果<sup>[10]</sup>。

Fig.8 (a) The schematic diagram shows electron-withdrawing and electron-donating units in non-fullerene acceptor-Y6 molecules. Four arrows represent optically induced dipoles within non-fullerene Y6 molecules<sup>[10]</sup>. (b) Capacitance-frequency characteristics at different photoexcitation intensities under simulated sunlight in acceptor-Y6 single-active layer device (ITO/ZnO/C60-SAM/Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag)<sup>[10]</sup>. (c) Magneto-capacitance to show bulk polarization at  $1 \times 10^6$  Hz at different excitation intensities under simulated sunlight<sup>[10]</sup>.

我们使用磁电容测试手段来探索Y6分子内的光诱导极化。需要指出的是,往往很难在有机材料中识别光诱导极化现象。这是因为光激发有机材料通常可以同时产生三种结果:自由载流子、体极化和离子。需要强调的是,外加磁场不能影响光生载流子和离子,但会影响体极化从而产生磁电容现象。显然,磁电容测试是一种能够排除光生载流子和离子的干扰来探测光诱导极化是否存在的独特方法。光诱导极化可以产生磁电容信号的基本原理主要经历了以下三个过程<sup>[9]</sup>。第一,光诱导偶极子(D<sup>+</sup>→A<sup>-</sup>)可以被看作是由单重态和三重态构成的电荷转移态,这一现象在发光和光伏系统中有很好的体现。单重态和三重态

的光诱导偶极子具有不同的自旋结构调制轨道波函数,因此其极化程度不同,前者较高,后者较低。第二,电荷转移态具有内部电-磁耦合的电极化和自旋极化,从而能够引起自旋轨道耦合,这在有机激发物复合系统中得到了体现。第三,外部磁场可以通过自旋翻转来改变光诱导偶极子中单重态和三重态的比例。这会在偶极极化的范围引起磁电容现象,因为单重态和三重态光诱导偶极子具有不同的极化大小。图8(b)是将Y6单独作为非富勒烯器件(ITO/ZnO/C60-SAM/Y6/MoO<sub>3</sub>/Ag)中唯一的活性层时的电容-频率特性曲线。需要强调的是,我们的磁电容测量是在1 MHz频率,这个频率属于偶极极化的范围。由于自由载流子在室

温下无法对外加的磁场作出响应,因此使用磁电容能够探测非富勒烯光伏器件中是否存在光诱导体极化。从图8(c)可以看出,在黑暗条件下,Y6层表现出明显的磁电容信号。该实验结果说明在Y6分子内,由于在给电子基团和受电子基团之间形成了移动电子云,从而能在Y6分子内产生体内偶极极化。有趣的是,随着增加对Y6分子的光激发,可以看到磁电容信号随之增加。由于光生成的载流子对磁场没有任何响应,因此这种随外加光强变化的磁电容信号说明光激发Y6分子可以加强材料的体内极化,产生光诱导体极化,从而在非富勒烯光伏器件中实现自激发解离过程,促进激子解离进而提升非富勒烯光伏器件的性能。

## 4 结论与展望

本文分别基于二维钙钛矿薄膜和有机光伏器件,阐述了利用磁-光-电综合研究手段分别探索了有机和钙钛矿材料的激发态动力学的物理过程:(1)在钙钛矿材料中,利用反溶剂法和调控二维钙钛矿 $n$ 值在准二维钙钛矿 $((\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{Br}_{16})$ 薄膜中形成间隙态,使用激发波长为980 nm CW红外激光室温条件下激发间隙态,可以实现多光子红外至可见光上转换PL。更重要的是,利用磁致PL和极化偏振PL测试,间隙态通过轨道-轨道相互作用,形成空间扩展状态,使得准二维钙钛矿膜中能够在CW红外光激发下产生上转换PL。该研究深入研究了材料空间表面和物理空间扩展态的联系,为制备新型非线性光学薄膜材料以及拓展钙钛矿材料在生物标签和光电探测器方向的应用提供了重要的支持。(2)在有机材料中,利用独特的双光束激发-磁光电流测试手段,我们观察到了一个有趣的现象,即增加光激发强度会导致非富勒烯PM6:Y6体异质结太阳能电池中在D:A界面电子-空穴对的分离变得容易。这种现象呈现了一种独特的电子-空穴对分离机制:自激发解离。该研究的重要结论之一是确定了自激发解离过程对于非富勒烯光伏器件性能的重要性,这对于开发非富勒烯有机光伏启发了新思路。同时,利用磁电容测试还确定了光激发使非富勒烯分子体内结构光诱导极化增强,从而产生自激发解离现象,为设计和制备新型光伏材料提供了重要的指导。

自然界中,许多化学和物理过程充满了复杂性,理解这些过程的动力学细节对于开发新型光电功能材料至关重要。通常情况下,材料领域传统研究方

法都是通过单纯的薄膜或材料本身进行分析,然而,对于光电器件来说,器件分析通常还需要考虑界面和体内等因素。同时,光电器件在工作状态时离不开外场的作用影响,因此,磁-光-电综合手段是一种原位测量的手段,能够尽可能地在器件工作状态下测量得到数据,更加真实地反映器件在工作状态下激发态的物理过程和变化,更加有助于科研工作者分析材料与器件的特性。通过磁-光-电综合手段深入研究有机与钙钛矿材料的激发态动力学过程,实现材料和器件的磁、光和电性质全方位测量,建立材料结构-材料物性-物理过程的联系,从而分析材料的结构、电学、光学、自旋和磁学等性质,可以深入研究材料的电子结构和能带特性,了解化学反应动力学和物理性能变化,提高材料性质的控制和优化能力,能够发现并解决现有材料的弊病,并且为材料设计与制备提供参考价值。同时,为构建更加高效稳定的材料提供一定的指导和帮助,有望为各领域带来突破性的进展。更重要的是,基于物理、化学和材料等学科,可将磁-光-电综合手段研究光电材料和器件中动力学过程的方法视作一种跨学科交叉的研究方式,这一跨学科交叉研究的进展为新型光电能源材料的开发提供了关键性的支持。通过跨学科交叉研究,可以深入理解不同材料的相似和不同之处,为材料科学和器件物理领域带来更加广泛的研究视角和研究手段,促进光电材料和光电器件等科学领域的创新发展。

未来,磁-光-电综合研究手段的应用将逐渐扩展到更多的材料体系和应用领域,为材料科学提供全新的分析手段,同时也将为基础科学研究提供全新的突破口。我们将继续深入研究光电材料和器件内部动力学过程和能量输运规律,努力实现更好的薄膜和晶体质量控制。结合发展的新型实验室技术,我们期望为光电材料的设计和生产提供可靠的科学数据和技术支持。当然,该研究方式还处于完善发展阶段,未来的研究将集中在探索更多材料体系和光电器件,以及进一步深入理解材料电学、磁学和光电学性能之间的关系。此外,还需要继续改进这些技术和方法,以提高其精度和可靠性。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230142>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] GAO W, QI F, PENG Z X, *et al.* Achieving 19% power conversion efficiency in planar-mixed heterojunction organic solar cells using a pseudosymmetric electron acceptor [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(32): 2202089-1-11.
- [ 2 ] LI D H, DENG N, FU Y W, *et al.* Fibrillization of non-fullerene acceptors enables 19% efficiency pseudo-bulk heterojunction organic solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(6): 2208211.
- [ 3 ] JIANG M Y, ZHI H F, ZHANG B, *et al.* Controlling morphology and voltage loss with ternary strategy triggers efficient all-small-molecule organic solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(2): 1058-1067.
- [ 4 ] KIM G, MIN H, LEE K S, *et al.* Impact of strain relaxation on performance of  $\alpha$ -formamidinium lead iodide perovskite solar cells [J]. *Science*, 2020, 370(6512): 108-112.
- [ 5 ] XIAO K, LIN R X, HAN Q L, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm<sup>2</sup> using surface-anchoring zwitterionic antioxidant [J]. *Nat. Energy*, 2020, 5(11): 870-880.
- [ 6 ] XU W D, HU Q, BAI S, *et al.* Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(6): 418-424.
- [ 7 ] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, *et al.* Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(2): 148-155.
- [ 8 ] ZHU X X, DAI S W, LAI Y L, *et al.* Packing-shape effects of optical properties in amplified spontaneous emission through dynamics of orbit-orbit polarization interaction in hybrid perovskite quantum dots based on self-assembly [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(49): 11894-11901.
- [ 9 ] ZHU X X, XU H X, LIU Y T, *et al.* Two-photon up-conversion photoluminescence realized through spatially extended gap states in quasi-2D perovskite films [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(49): 1901240-1-8.
- [ 10 ] ZHU X X, ZHANG G C, ZHANG J, *et al.* Self-stimulated dissociation in non-fullerene organic bulk-heterojunction solar cells [J]. *Joule*, 2020, 4(11): 2443-2457.
- [ 11 ] HSIAO Y C, WU T, LI M X, *et al.* Magneto-optical studies on spin-dependent charge recombination and dissociation in perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(18): 2899-2906.
- [ 12 ] HSIAO Y C, WU T, LI M X, *et al.* Revealing optically induced dipole-dipole interaction effects on charge dissociation at donor: acceptor interfaces in organic solar cells under device-operating condition [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 595-602.
- [ 13 ] HU B, YAN L, SHAO M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(14-15): 1500-1516.
- [ 14 ] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [ 15 ] YUAN M J, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(10): 872-877.
- [ 16 ] BAN M Y, ZOU Y T, RIVETT J P H, *et al.* Solution-processed perovskite light emitting diodes with efficiency exceeding 15% through additive-controlled nanostructure tailoring [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3892-1-10.
- [ 17 ] LI M J, WEI Q, MUDULI S K, *et al.* Enhanced exciton and photon confinement in Ruddlesden-Popper perovskite microplatelets for highly stable low-threshold polarized lasing [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(23): 1707235-1-8.
- [ 18 ] RAGHAVAN C M, CHEN T P, LI S S, *et al.* Low-threshold lasing from 2D homologous organic-inorganic hybrid Ruddlesden-Popper perovskite single crystals [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(5): 3221-3228.
- [ 19 ] COHEN BEL, WIERZBOWSKA M, ETGAR L. High efficiency and high open circuit voltage in quasi 2D perovskite based solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(5): 1604733-1-7.
- [ 20 ] GRANCINI G, ROLDÁN-CARMONA C, ZIMMERMANN I, *et al.* One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15684-1-8.
- [ 21 ] QUAN L N, YUAN M J, COMIN R, *et al.* Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(8): 2649-2655.
- [ 22 ] WANG N N, CHENG L, GE R, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(11): 699-704.
- [ 23 ] YANG R, LI R Z, CAO Y, *et al.* Oriented quasi-2D perovskites for high performance optoelectronic devices [J]. *Adv.*

- Mater.*, 2018, 30(51): 1804771-1-8.
- [24] KIM Y H, KIM J S, LEE T W. Strategies to improve luminescence efficiency of metal-halide perovskites and light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1804595-1-28.
  - [25] YANG X L, ZHANG X W, DENG J X, *et al.* Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 570-1-8.
  - [26] BLANCON J C, TSAI H, NIE W, *et al.* Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites [J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1288-1292.
  - [27] SHANG Q Y, WANG Y N, ZHONG Y G, *et al.* Unveiling structurally engineered carrier dynamics in hybrid quasi-two-dimensional perovskite thin films toward controllable emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(18): 4431-4438.
  - [28] CHEN P, MENG Y, AHMADI M, *et al.* Charge-transfer *versus* energy-transfer in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 615-622.
  - [29] PEDESSEAU L, SAPORI D, TRAORE B, *et al.* Advances and promises of layered halide hybrid perovskite semiconductors [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 9776-9786.
  - [30] LIN Y, FANG Y, ZHAO J J, *et al.* Unveiling the operation mechanism of layered perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1008-1-11.
  - [31] HE L, LI M X, URBAS A, *et al.* Magnetophotoluminescence line-shape narrowing through interactions between excited states in organic semiconducting materials [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 89(15): 155304-1-6.
  - [32] WANG M S, LIN J, HSIAO Y C, *et al.* Investigating underlying mechanism in spectral narrowing phenomenon induced by microcavity in organic light emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1614-1-7.
  - [33] ZHANG J, WU T, DUAN J S, *et al.* Exploring spin-orbital coupling effects on photovoltaic actions in Sn and Pb based perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 297-303.
  - [34] QIN W, XU H X, HU B. Effects of spin states on photovoltaic actions in organo-metal halide perovskite solar cells based on circularly polarized photoexcitation [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(11): 2821-2827.
  - [35] XU H X, WANG M S, YU Z G, *et al.* Magnetic field effects on excited states, charge transport, and electrical polarization in organic semiconductors in spin and orbital regimes [J]. *Adv. Phys.*, 2019, 68(2): 49-121.
  - [36] LIU J, CHEN S S, QIAN D P, *et al.* Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force [J]. *Nat. Energy*, 2016, 1(7): 16089-1-7.
  - [37] PERDIGÓN-TORO L, ZHANG H T, MARKINA A, *et al.* Barrierless free charge generation in the high-performance PM6:Y6 bulk heterojunction non-fullerene solar cell [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(9): 1906763-1-9.
  - [38] ZANG H D, LIANG Y Y, YU L P, *et al.* Intra-molecular donor-acceptor interaction effects on charge dissociation, charge transport, and charge collection in bulk-heterojunction organic solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1(5): 923-929.
  - [39] ZANG H D, XU Z H, HU B. Magneto-optical investigations on the formation and dissociation of intermolecular charge-transfer complexes at donor-acceptor interfaces in bulk-heterojunction organic solar cells [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(17): 5704-5709.



祝熙翔(1990-),男,云南昆明人,博士,讲师,2020年于北京交通大学获得博士学位,主要从事有机光电子材料与器件的相关研究。

E-mail: xxzhu@bjtu.edu.cn