

文章编号: 1000-7032(2024)02-0215-16

## 非富勒烯有机体异质结中磁光电流及 相干自旋混合理论研究进展

阚利萱<sup>1,2</sup>, 胡佳骥<sup>1,2</sup>, 王 恺<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京交通大学 唐山研究院, 河北 唐山 063000;

2. 北京交通大学 物理科学与工程学院, 光电子技术研究所, 发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044)

**摘要:** 有机非富勒烯分子受体, 又称稠环电子受体, 由于其优良的光电转换性质, 现已成为备受关注的有机光电子材料之一。基于该类材料所发展的有机体异质结太阳能电池, 其能量转换效率已逼近 20%。而制备高效稳定的有机体异质结太阳能电池离不开对材料物性和光伏过程的深入探索。在众多研究体系中, 非富勒烯光伏自旋动力学的发展尚处于起步阶段, 其内在的光物理机理尚未明确。而光激发磁光电流技术能通过监测有机体异质结中极化子对的解离, 在器件工作状态下, 原位表征光伏自旋动力学过程。本文结合实验和理论研究, 科学地阐述目前主流的有机磁光电流理论基础及函数模型, 如低磁场下的超精细耦合效应和自旋-轨道耦合效应, 高磁场下的  $\Delta g$  机制; 探讨不同有机体异质结在不同表征条件下如偏压、温度、光强的信号差异; 最后, 讨论了超快光谱技术在有机体异质结体系中的应用。

**关键词:** 非富勒烯受体; 有机体异质结太阳能电池; 电荷转移态; 磁光电流; 极化子对

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230281

## Research Progresses on Magneto-photocurrent and Coherent Spin Mixing Theory in Nonfullerene Organic Bulk Heterojunctions

KAN Lixuan<sup>1,2</sup>, HU Jiaji<sup>1,2</sup>, WANG Kai<sup>1,2\*</sup>

(1. Tangshan Research Institute of Beijing Jiaotong University, Tangshan 063000, China;

2. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronics Technology, School of Physical Science and Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

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

**Abstract:** Organic nonfullerene acceptors, also called fused-ring electron acceptors, are the present one of the mostly attractive organic optoelectronic materials due to their prominent photoelectric conversion property. Based on these materials for the development of organic bulk heterojunction solar cells, their power conversion efficiencies have approached 20% already. Fabrications of highly efficient and stable organic photovoltaic devices are inseparable with continuous explorations on material properties and photovoltaic processes. Among many research systems, the growth of the nonfullerene photovoltaic spin dynamics remains in its infant stage, and its underlying physical mechanism is not yet clear. The photoexcited magneto-photocurrent technique can rationally monitor the polaron pair dissociation at charge transfer states, for a device at working conditions, the technique acts as a powerful tool for *in-situ* characterizations of photovoltaic spin dynamics. This article contains a joint of experimental and theoretical studies, to scientifically elucidate the present mainstream theories and functional models. These include the hyperfine interaction and the spin-orbit coupling effect at low magnetic fields, and the  $\Delta g$  mechanism at high magnetic fields. The paper explores signal differences in different organic heterojunctions under various characterization conditions,

收稿日期: 2023-11-10; 修订日期: 2023-11-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费重点资助(2023JBZY002); 唐山科技局项目(23130226E)

Supported by The Fundamental Research Funds for The Central Universities(2023JBZY002); Tangshan Science and Technology Bureau(23130226E)

such as bias, temperature and light intensity. Finally, we discuss the applications of the ultrafast spectroscopic technique in the organic bulk heterojunction systems.

**Key words:** non-fullerene acceptors; organic bulk heterojunction solar cells; charge transfer states; magneto-photo-current; polaron pairs

## 1 引 言

相比于硅晶无机太阳能电池,基于非富勒烯受体的有机体异质结太阳能电池在绿色新能源、大面积、柔性可穿戴、光伏集成一体化等方面具有潜在的应用价值<sup>[1-7]</sup>。该类受体材料具备分子结构可塑性强、元素易取代、能与多类聚合物给体能级相匹配的特点,其能量转换效率在近十年得到了迅猛发展,现已逼近 20%<sup>[8-17]</sup>,打破了传统富勒烯衍生物分子在有机太阳能电池领域的统治地位,预计在现阶段及未来仍有巨大的发展空间和市场潜力。此外,非富勒烯受体能够与有机-无机杂化钙钛矿<sup>[18-19]</sup>、硅晶<sup>[19-20]</sup>半导体材料形成高效稳定的叠层光伏器件,还可应用于光电探测<sup>[21]</sup>、电荷载流子传输层<sup>[22]</sup>、客体掺杂<sup>[23]</sup>,得到了科研工作者和公司企业的广泛青睐。

在该类有机光伏体系中,非富勒烯受体需要搭配有机聚合物给体来组建有效的二元、三元体异质结,这既能满足光吸收互补又能保证正负电荷载流子输运平衡。其中,给-受体电荷转移态是该体系的核心单元,主导着光生激子解离、正负电荷提取、能量损耗的重要任务<sup>[24]</sup>。北京大学占肖卫教授于 2015 年首次报道了令业界瞩目的非富勒烯明星分子材料 ITIC<sup>[25]</sup>,极大地推动了高效非富勒烯有机体异质结光伏器件的蓬勃发展。随后,侯剑辉教授等<sup>[26]</sup>选用聚合物给体 PBDB-T 与非富勒烯受体 ITIC 共混作为光伏活性层,将有机体异质结太阳能电池效率提高到 11%。2019 年,邹应萍教授等<sup>[27]</sup>通过分子设计合成了非富勒烯受体 Y6,使其与聚合物给体 PM6 共混将光伏效率提升至 15.7%,这也是单结有机太阳能电池效率首次突破了 15%。此外,国内外各课题组相继在材料合成、器件效率、稳定性等方面做出了杰出贡献<sup>[28-30]</sup>。而成功的分子设计、高效稳定的器件制备离不开对材料物性和光伏过程的深入探索。在众多研究体系中,非富勒烯光伏自旋动力学的发展尚属起步阶段,电荷转移态下与自旋态相关的极化子对解离、极化子输运、反向极化子转移、三重态激子-氧反应等诸多问题尚未明确。事实上,有

机半导体中与自旋态相关的研究多集中在有机热激活延迟荧光材料<sup>[31-33]</sup>、有机自旋阀<sup>[34]</sup>、热激子发光<sup>[35]</sup>和磁隧穿结<sup>[36]</sup>。

由于太阳能电池具有光电响应特征,而磁场可用于调控与自旋态相关的光物理过程,因此可通过磁光电流来研究光伏自旋动力学。磁光电流(Magneto-photocurrent, MPC)是通过不同波长和光功率密度的光源来激发光电子器件,探测光电流随扫描磁场的变化规律。这是一种在器件工作状态下,原位探测自旋态的表征方法<sup>[37-44]</sup>,也是研究光激发态动力学的强有力工具之一。由于目前对磁光电流的理论研究较少,为了澄清有机体异质结中磁光电流的内在光物理机理,本文对有机体异质结磁光电流理论与实验进行了详细梳理和总结,具体内容包括:(1)有机体异质结的极化子对模型及其框架下的高磁场磁光电流理论( $\Delta g$  机制)与低磁场磁光电流理论(自旋-轨道耦合,超精细相互作用);(2)不同有机体异质结在不同条件下(偏压,温度,光强)的磁光电流信号以及磁光电流理论模型的应用;(3)超快光谱技术在有机体异质结体系中的应用。

## 2 磁光电流的理论基础

首先,有机体异质结光物理过程可以通过图 1 来表示。某一给体或受体分子在光激发下成为受激分子,根据光学跃迁选择定律在分子内产生单重态激子,该激子扩散至给-受体分子界面形成分子间极化子对,又称电荷转移态激子。在有机体异质结中,极化子对是带电量相同、保持一定间距且分别位于给-受体分子上的电子-空穴对。电荷转移态(CT)由给受体分子轨道杂化而形成,属于界面能量态,根据极化子的自旋取向可将其划分为自旋反平行电荷转移单重态( $CT_s$ )和自旋平行电荷转移三重态( $CT_t$ )<sup>[45-48]</sup>。极化子对在该能量态下可进一步解离来形成自由极化子和光电流。如图 1 所示,该体系下的整个光伏过程与分子自旋态紧密相连,各能量态的解离速率、复合速率及其之间的转换率直接影响光电流的大小和能量损耗。图中标注的速率包括:电荷转移单重态解

离速率( $k_s$ )、电荷转移三重态解离速率( $k_T$ )、电荷转移单重态融合速率( $f_s$ )、电荷转移三重态融合速率( $f_T$ )、极化子反向传递速率( $f_r$ )、单-三重态自旋混合速率( $\omega_{S \leftrightarrow T}$ ),以及电荷转移单重态和三重态的衰减速率( $\gamma_s = k_s + f_s$ )和( $\gamma_T = k_T + f_T$ )。事实上,这7种速率之间存在一定的竞争关系,例如,当 $k_s \gg \omega_{S \leftrightarrow T}$ 时,极化子对可以快速解离为自由极化子,并且不受相干自旋混合效应的影响。如果 $\omega_{S \leftrightarrow T} > k_s$ ,同时 $f_T > k_T$ ,极化子对将受到自旋

混合影响并转变为分子内三重态激子,产生非辐射复合和能量损耗,抑制光电流的产生<sup>[41,49-53]</sup>。该体系下的电荷转移态是解离核心单元,此外,CT<sub>S</sub>和CT<sub>T</sub>之间存在系间窜梭,窜梭速率受分子的内场场强影响,如超精细耦合场、自旋轨道耦合场以及正负极化子的相对朗德 $g$ -因子差,量化该类光物理参数能够深入了解分子的本征物理属性。在理论研究方面,电荷转移态下自旋相干混合模型是分析磁光电流的线型和变化规律的重要方法之一<sup>[46,54-56]</sup>。

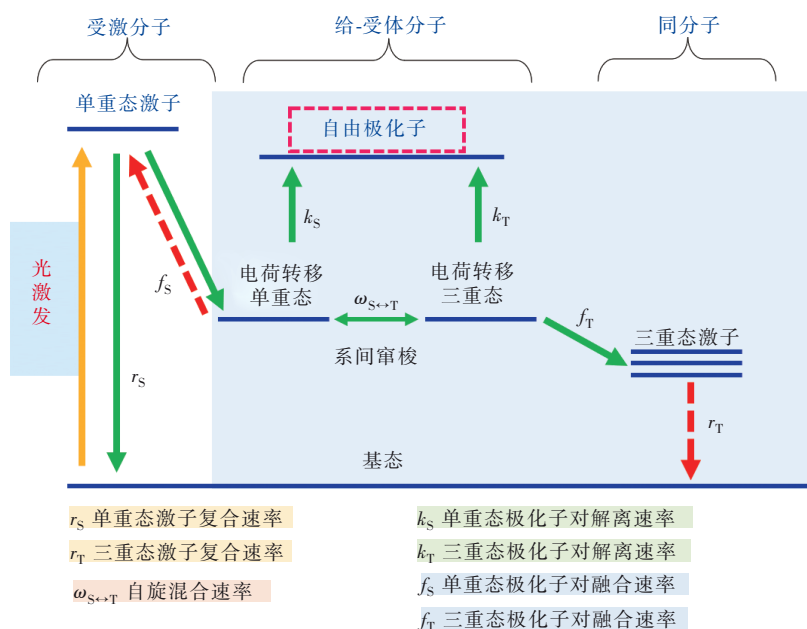


图1 有机给-受体体异质结的光物理过程

Fig.1 Photophysical process of an organic donor-acceptor bulk heterojunction

对于磁光电流表征技术来讲,外加磁场可以被当作“探针”来扰动分子内场,其中高场可使三重态能级发生塞曼劈裂,也可产生自旋进动<sup>[57-59]</sup>。如图2所示,当外加磁场为零时,极化子仅受内场(即超精细耦合场<sup>[60-62]</sup>或自旋-轨道耦合场<sup>[63-65]</sup>)的影响,并且可以在内场作用下产生自旋进动(图2(a)、(b))。当外场强度逐渐增大并与内场场强相当时(0~20 mT),一方面,内场能够被有效地干扰;另一方面,二者能够产生矢量叠加并同时负责自旋进动(图2(c)、(d))。当外场继续增大时(>20 mT),内场被完全抑制并且不再对自旋进动产生任何影响;而塞曼效应致三重态能级劈裂会变得越来越显著,高场下的自旋混合主要由 $|S\rangle$ 和 $|T_0\rangle$ 来决定<sup>[37]</sup>,其中成对的自旋极化子在强磁场作用下发生拉莫尔进动,其相对进动频率由正负极化子的朗德 $g$ -因子差来决定,如图2(e)所示。

综上所述,自旋相干混合理论中磁光电流( $J_{MPC}$ )是高磁场磁光电流( $J_{HF MPC}$ )和低磁场磁光电流( $J_{LF MPC}$ )的加和,可通过以下公式来计算:

$$J_{MPC}(\%) = \frac{S_B - S_0}{S_0} \times 100\% \equiv J_{HF MPC}(\%) + J_{LF MPC}(\%), \quad (1)$$

其中, $S_B$ 和 $S_0$ 分别代表有/无磁场下测得的光电流。 $S_B$ 的完整物理表达式为<sup>[66]</sup>:

$$S_B \propto \sum_{S,T} k_{S,T} \int_0^\infty \text{tr} [P_{S,T} \rho(t)] dt, \quad (2)$$

$k_{S,T}$ 代表CT<sub>S</sub>与CT<sub>T</sub>的解离速率, $\text{tr}[\dots]$ 表示自旋态投影算子 $P_{S,T}$ 与时变自旋密度矩阵 $\rho(t)$ 相乘的积。这里的时变自旋密度矩阵 $\rho(t)$ 能够进一步表示为<sup>[66]</sup>:

$$\rho(t) = e^{\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}} \rho_0 e^{\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}}, \quad (3)$$

其中, $\rho_0$ 项代表电荷转移态下 $t = 0$  s时的自旋密度矩阵。哈密顿算符 $\mathcal{H}$ 定义为 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - i\hbar\Gamma/2, \hbar$

为约化普朗克常数,  $\mathcal{H}_0$  由交换相互作用( $\mathcal{H}_{ex}$ )、超精细场( $\mathcal{H}_{HF}$ )、塞曼劈裂( $\mathcal{H}_z$ )以及自旋-轨道耦合场( $\mathcal{H}_{SO}$ )四部分组成。此外,  $\Gamma$  代表  $CT_s$  与  $CT_T$  的自旋相关衰变率的总和, 其物理表达式为  $\Gamma = \sum_{S,T} \gamma_{S,T} P_{S,T}$ 。可

以看出, 该模型中磁光电流信号由公式(3)的哈密顿算符来决定。接下来, 本文将对由超精细耦合作用和自旋轨道耦合作用所导致的磁场磁光电流、 $\Delta g$  机制所导致的高场磁光电流<sup>[67-68]</sup>以及热自旋极化理论<sup>[69-70]</sup>进行详细讨论。

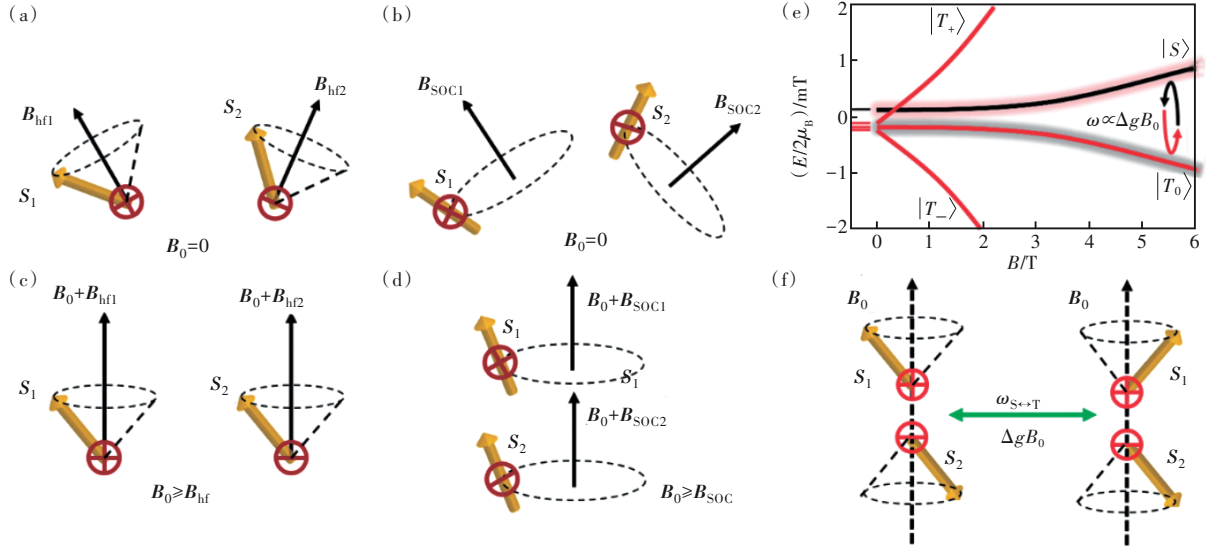


图2 半经典模型下的自旋混合机制图示。(a)在  $B_0 = 0$  条件下的超精细相互作用;(b)在  $B_0 \geq B_{HF}$  条件下的超精细相互作用;(c)在  $B_0 = 0$  条件下的自旋轨道耦合作用;(d)在  $B_0 \geq B_{SOC}$  条件下的自旋轨道耦合作用;(e)塞曼劈裂及自旋混合效应;(f)  $\Delta g$  机制描述

Fig.2 Pictorial illustrations of the semiclassical approach for the coherent spin mixing mechanism. (a) Hyperfine interaction at  $B_0 = 0$ . (b) Hyperfine interaction at  $B_0 \geq B_{HF}$ . (c) Spin orbit coupling at  $B_0 = 0$ . (d) Spin orbit coupling at  $B_0 \geq B_{SOC}$ . (e) Magnetic field-dependent energy splitting and the spin mixing due to the Zeeman effect. (f) Spin precessions due to the  $\Delta g$  mechanism

## 2.1 低场下的超精细相互作用

如图2(a)所示, 当外加磁场为零时, 考虑到自旋极化子的自旋角动量  $S_1$  和  $S_2$  及其相应的超精细耦合场  $B_{hf1}$  和  $B_{hf2}$ <sup>[71]</sup>, 有机体异质结中的正负极化子会发生自旋进动, 自旋平行( $\uparrow\uparrow$ )和反平行( $\uparrow\downarrow$ )发生周期性变化, 并在  $CT_s$  与  $CT_T$  之间产生自旋混合<sup>[72-73]</sup>。等效超精细场  $B_{HF}$  一般在 10 mT 左右。在外加低场  $B_0$  作用下 ( $< 20$  mT),  $B_0$  能够与  $B_{HF}$  叠加形成内部有效场, 此时的自旋混合由  $B_0 + B_{HF}$  来决定。当  $B_0$  继续增强并远大于  $B_{HF}$  时 ( $B_0 \gg B_{HF}$ ),  $B_{HF}$  被完全抑制 (如图2(c)), 此时自旋混合仅由外场  $B_0$  来决定<sup>[66]</sup>。如果仅考虑超精细耦合作用, 低场磁光电流的线型可通过以下方程来描述<sup>[54]</sup>:

$$J_{LFMPC}(\%) = \frac{C_{HF} B^2}{(B^2 + B_{HF}^2)} \times 100\%, \quad (4)$$

$$B_{HF} = \left[ \left( \frac{a_{HF}}{\mu_B} \right)^2 + \left( \frac{\hbar\gamma}{\mu_B} \right)^2 \right]^{0.5} / p_1, \quad (5)$$

公式(4)~(5)中  $a_{HF}$  为材料的超精细场系数。  $\gamma$  为电荷转移态平均衰减率即  $\gamma = (\gamma_s + \gamma_T)/2$ , 这里的  $\gamma_s$  和  $\gamma_T$  分别代表  $CT_s$  与  $CT_T$  的衰减速率。  $C_{HF}$  是表达式中建模的无量纲量,  $C_{HF}$  与  $CT_s$  衰减率和  $CT_T$  衰减率的比例  $\gamma_s/\gamma_T$  有关。通常情况下, 当  $C_{HF} > 0$  时, 低场磁光电流表现出正效应并且  $\gamma_s/\gamma_T < 1$ ; 当  $C_{HF} < 0$  时, 低场磁光电流表现出负效应并且  $\gamma_s/\gamma_T > 1$ 。  $\mu_B$  为玻尔磁矩。公式(4)~(5)可应用于磁光电流线型拟合, 根据实验数据可得出有机体异质结超精细场以及电荷转移态平均衰减率等物理参数。

## 2.2 低场下的自旋轨道耦合效应

与超精细耦合作用不同, 自旋轨道耦合是电子自旋角动量与其轨道角动量之间的相互作用, 其大小与原子序数的四次方成正比。在低原子质量分子体系中, 自旋轨道耦合效应通常被忽略。当有机材料中含有原子序数较大的化学元素 (如铱、硫、氯等) 时, 自旋轨道耦合对磁场效应具有显

著的影响<sup>[63, 74-77]</sup>。如图2(b)所示, 在零磁场下, 正负极化子的自旋磁矩和核磁矩相互作用进而产生自旋轨道耦合场  $B_{SO}$ 。当外加磁场  $B_0$  时(如图2(d)),  $B_0$  和  $B_{SO}$  共同作用于正负极化子, 类似低场下的超精细耦合效应。

由此可见, 超精细耦合和自旋轨道耦合是有机体异质结中低磁场效应的两个主要影响因素。在现阶段有机非富勒烯材料体系中, 针对二者复合效应的研究较少, 阻碍了对该体系下自旋态机制的理解。如果综合考虑两者的共同影响, 低场磁光电流的线型表达式应为<sup>[63]</sup>:

$$J_{LFMPC}(\%) = A_{HF} \frac{B^2}{(B^2 + B_{HF}^2)} + A_{SO} \frac{B^2}{(B^2 + B_{SO}^2)}, \quad (6)$$

其中,  $A_{HF}$  与  $A_{SO}$  为无量纲常数。该公式适用于含原子序数较大的有机分子体系。通过该公式所拟合的低场磁光电流可以得到有机体异质结的  $B_{HF}$  以及  $B_{SO}$ 。

### 2.3 高场下的 $\Delta g$ 机制

在有机体异质结中, 高场下的磁光电流效应需要采用  $\Delta g$  机制<sup>[54]</sup>, 该机制源于正负极化子的朗德  $g$  因子差值<sup>[66]</sup> ( $\Delta g = g_e - g_h$ )。如图2(f)所示, 极化子对的总自旋为  $S_{total} = S_1 + S_2$ 。单重态  $|S\rangle$  和三重态  $|T_0\rangle$  自旋构型分别为 ( $|S_{total}| = 0, S_z = 0$ ) 和 ( $|S_{total}| = 1, S_z = 0$ )。外加高磁场  $B_0$  能够对正负极化子自旋产生磁矩, 进而导致拉莫尔进动; 正负自旋极化子的进动频率  $\omega_{s \leftrightarrow T}$  与  $\Delta g B_0$  成正比<sup>[78]</sup>, 在该情况下, 正负极化子在  $CT_s$  和  $CT_T$  之间产生自旋混合, 其自旋态在  $CT_s$  和  $CT_T$  之间连续振荡<sup>[54]</sup>。基于  $\Delta g$  机制的高场磁光电流可以表示为<sup>[54]</sup>:

$$J_{HFMP}(\%) = \frac{cB^2}{(B^2 + b^2)} \times 100\%, \quad (7)$$

其中,

$$c = (k_T \gamma_s - k_s \gamma_T) / [(k_s (\gamma_s + \gamma_T))], \quad (8)$$

$$b^2 = [4J_{ex}^2 + \hbar^2 (\gamma_s + \gamma_T)^2] \gamma_s \gamma_T / [\Delta g \mu_B (\gamma_s + \gamma_T)]^2, \quad (9)$$

$J_{ex}$  为交换相互作用强度。根据上述公式对高场磁光电流进行线型分析, 能够提取电荷转移单重态的衰减速率  $\gamma_s$  以及三重态的衰减速率  $\gamma_T$ 。

此外, 热自旋极化现象也会改变高磁场下的磁光电流效应<sup>[37]</sup>, 该机制通过低温影响热平衡来改变极化子对的自旋态, 而在常温下基本可以忽略。Vardeny 等<sup>[66]</sup>将热自旋极化与  $\Delta g$  机制综合考虑, 提出了  $\Delta g$  色散弛豫模型用于拟合

低温下的高磁场磁光电流效应。本文详细讨论了影响不同外部条件下磁光电流的低磁场与高磁场机制。低磁场下, 如果有机光伏系统为低原子质量分子, 仅需要考虑超精细相互作用。如果存在重元素原子, 超精细相互作用和自旋-轨道耦合共同作用产生低磁场磁光电流。在常温高磁场下, 使用  $\Delta g$  机制能对高磁场磁光电流进行分析。若存在温度改变等情况, 则需要考虑热自旋极化理论。

## 3 相关实验进展

### 3.1 磁光电流与偏压的依赖关系

近年来, 半透明有机太阳能电池 (ST-OSCs) 在建筑光伏一体化与物联网等方面有着广阔的应用前景<sup>[79]</sup>。由于给-受体材料分子设计的多样性, 使得 ST-OSCs 具有可定制和不连续的吸收特性, 一部分光子可以被 ST-OSCs 捕获用于供电, 而另一部分可以穿透 ST-OSCs 用于日常需求。实验中常用的聚合物给体与非富勒烯受体结构如图3所示。Cui 等<sup>[79]</sup>通过氯化合成了非富勒烯受体 IEICO-4Cl, 搭配不同的聚合物给体 (J52、PBDB-T 和 PTB7-Th) 来促进分子内电荷转移, 得到了能量转换效率 PCE 为 8.38%、平均透光率 AVT 为 25.7% 的 ST-OSCs, 如图4(a)所示。同时, Zhang 等<sup>[80]</sup>通过引入介质反射镜来控制波长的反射强度, 使得 ST-OSCs 透光强度分布更加均匀, 能够应用在建筑物自供电窗户方面(图4(b))。

针对 ST-OSCs 的磁光电流效应, Wang 等<sup>[81]</sup>使用 PTB7-Th 给体与 IEICO-4F 受体制备了 AVT 为 26.8% 的 ST-OSCs, 并使用磁光电流技术原位表征了其自旋动力学过程。图4(c)为 ITO(玻璃)/ZnO/PTB7-Th: IEICO-4F/MoO<sub>3</sub>/Au/Ag 组成的 ST-OSCs 结构示意图, 图4(d)~(g)则是在正偏置电压下测量的磁光电流信号, 使用的光激发波长为 532 nm(图4(d))、635 nm(图4(e))、721 nm(图4(f))和 980 nm(图4(g))。由于内建电场被正向偏压逐渐中和, 磁光电流表现为从正效应到负效应的信号反转, 且与偏压强度呈正相关。此时磁光电流都表现为相似的线型, 低磁场下光电流具有强烈的磁场依赖性, 而高磁场下光电流发生饱和。当施加负向偏压时, 不同光激发波长下的 ST-OSCs 的磁光电流基本不被偏压影响(图4(h)~(j))。显然, 外加偏压与光激发波长都会影响极

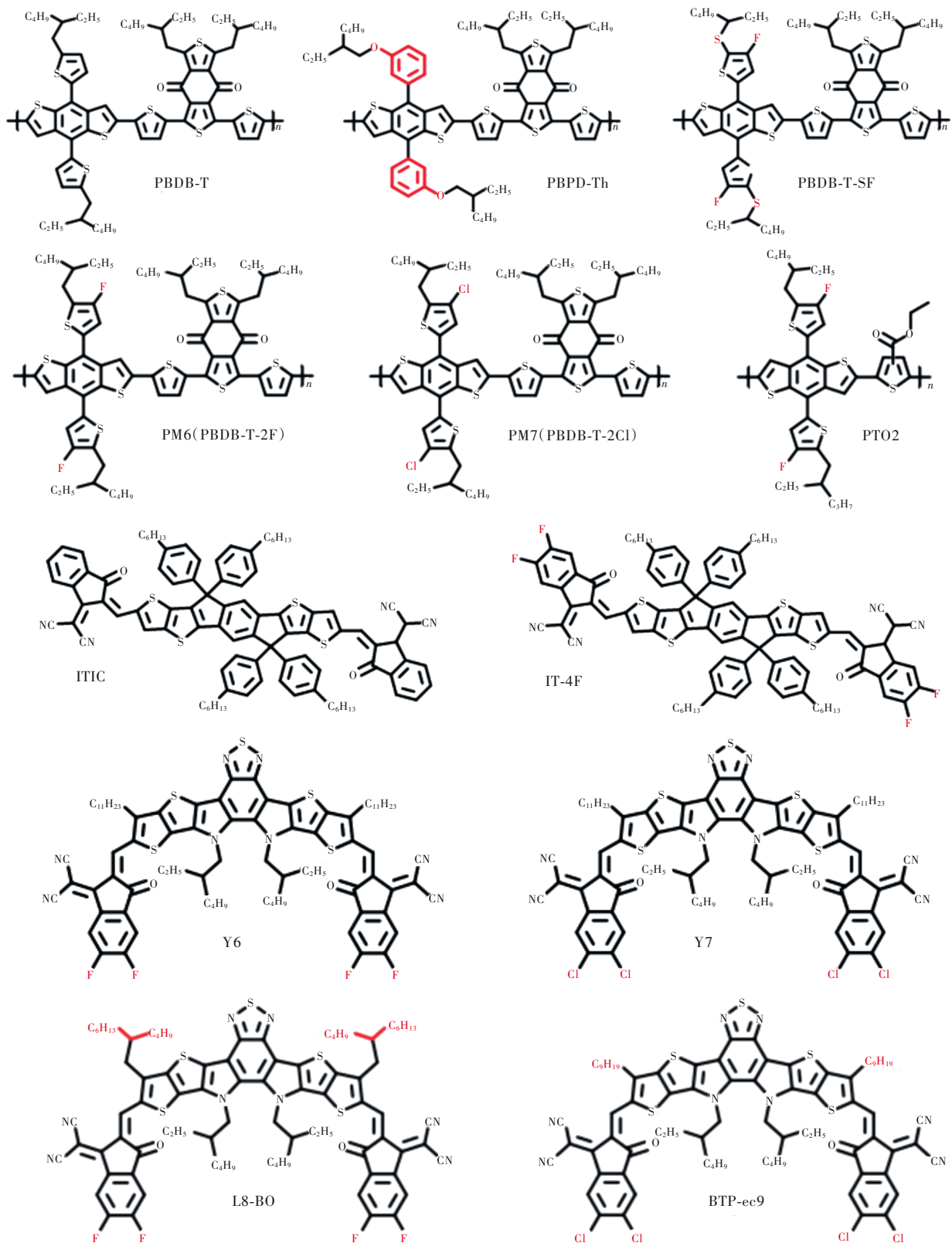


图 3 一些常用的分子给体和受体材料(PBDB-T, BPPD-Th, PBDB-T-SF, PM6, PM7, PTO2, L8-BO, BTP-ec9, IT-4F, IT-IC, Y6, Y7)

Fig.3 Some commonly used molecular donors and acceptors (PBDB-T, BPPD-Th, PBDB-T-SF, PM6, PM7, PTO2, L8-BO, BTP-ec9, IT-4F, IT-IC, Y6, Y7)

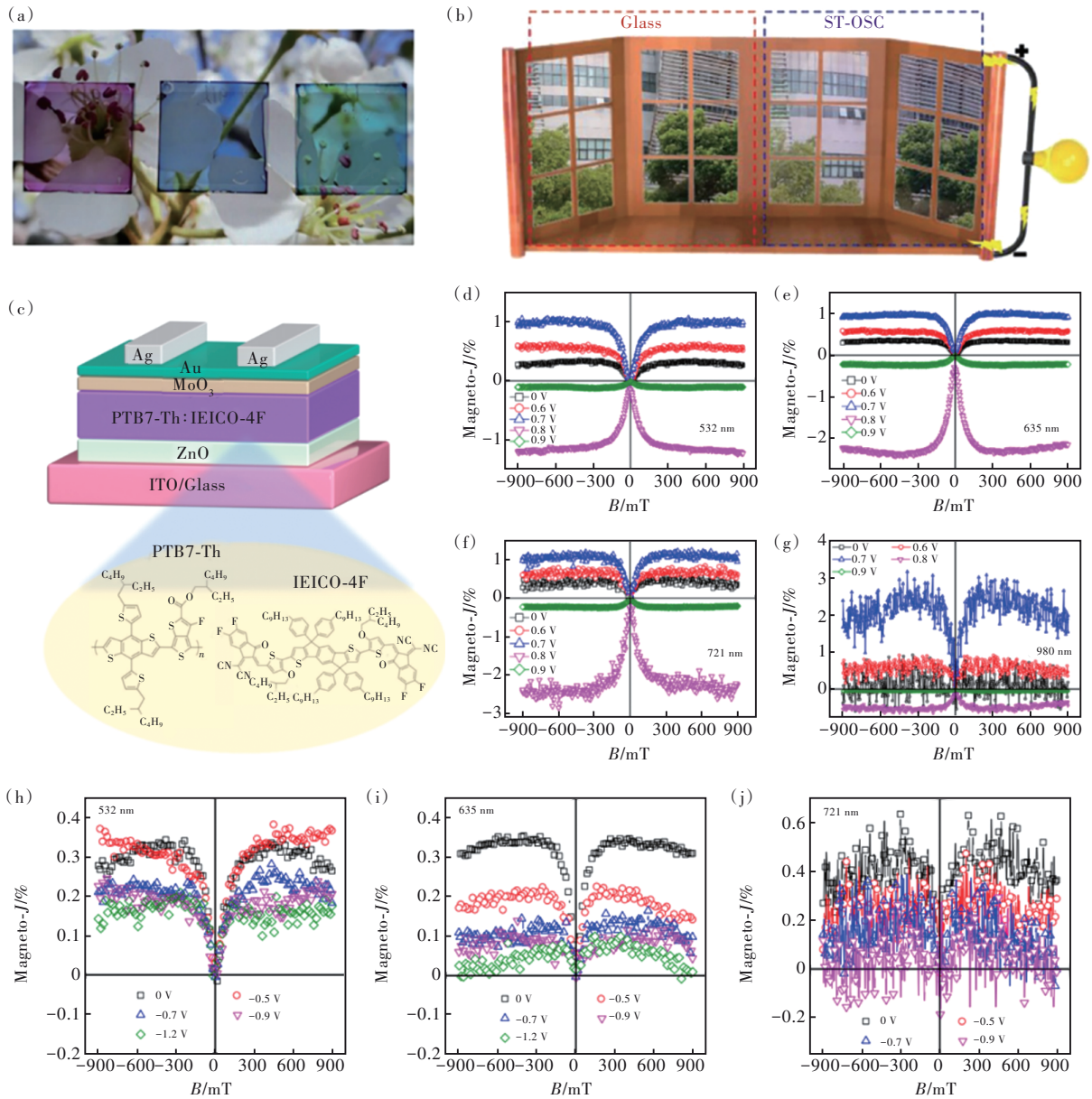


图 4 (a)采用不同光伏材料的 ST-OSCs 照片<sup>[79]</sup>; (b)ST-OSCs 作为建筑物自供电窗户示意图<sup>[80]</sup>; (c)ITO(玻璃)/ZnO/PTB7-Th:IEICO-4F/MoO<sub>3</sub>/Au/Ag 组成的 ST-OSC 示意图; 532 nm (d)、635 nm (e)、721 nm (f) 和 980 nm (g) 不同光激发波长下, ST-OSCs 在恒定直流正偏置电压下的实验结果; 532 nm (h)、635 nm (i) 和 721 nm (j) 不同光激发波长下, ST-OSCs 在恒定直流负偏置电压下的实验结果

Fig.4 (a)Photographic images for ST-OSCs using different organic materials<sup>[79]</sup>. (b)Schematic illustration of ST-OSCs for an application of self-powered windows<sup>[80]</sup>. (c)The pictorial illustration for the ST-OSC comprising ITO(glass)/ZnO/PTB7-Th:IEICO-4F/MoO<sub>3</sub>/Au/Ag. Experimental results of positive bias voltage dependent magneto-photocurrent for the ST-OSC due to different photoexcitation wavelengths, for instance 532 nm(d), 635 nm(e), 721 nm(f) and 980 nm(g), respectively. Experimental results of negative bias voltage dependent magneto-photocurrent due to different photoexcitation wavelengths, such as 532 nm(h), 635 nm(i) and 721 nm(j), respectively

化子对的自旋混合以及相关解离动力学过程。

### 3.2 零偏压下的磁光电流

相比 3.1 节描述的外加偏压磁光电流, 零偏压下的磁光电流由于不存在电注入, 更能体现出光激发下的极化子对自旋动力学过程。Wang

等<sup>[38]</sup>于 2019 年首次报道了基于非富勒烯受体 ITIC 二元、三元体异质结的无偏压磁光电流效应, 将 ITIC 与两种不同的有机给体材料 (PBDB-T & PBPD-Th) 结合, 制备出高效稳定的二元、三元体异质结太阳能电池(图 5(a)~(d))。图 5(e)~(p)

是 4 种有机 BHJ 太阳能电池的无偏压磁光电流实验结果,分别为(e)~(g)PBDB-T:ITIC、(h)~(j)PBDB-T:PBDP-Th(4:1):ITIC、(k)~(m)PBDB-T:PBDP-Th(1:1):ITIC、(n)~(p)PBDP-Th:ITIC,其

中激发光波长  $\lambda = 721, 635, 532$  nm。在 721 nm 和 635 nm 的光激发下,高磁场磁光电流表现出负信号,证明三重态极化子反向窜梭至三重态激子,对光电流具有猝灭效应。532 nm 激发下

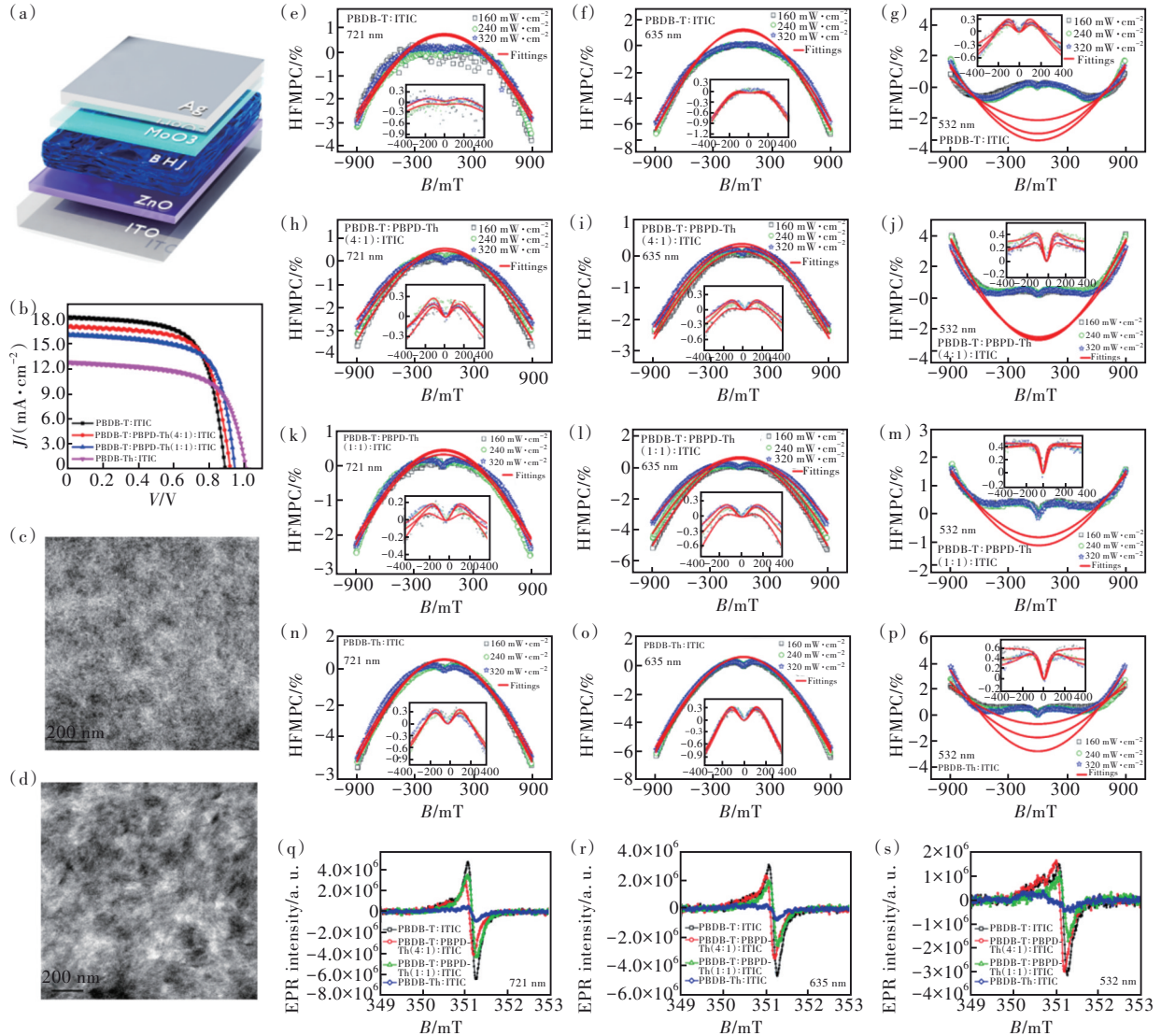


图 5 (a)由 ITO(玻璃)/ZnO/有机 BHJ/MoO<sub>3</sub>/Ag 组成的太阳能电池结构示意图;(b)二元、三元体异质结太阳能电池的  $J$ - $V$  特性曲线测量,PBDB-T 和 PBDP-Th 是给体,ITIC 是受体<sup>[38]</sup>;PBDB-T:ITIC(c)和 PBDP-Th:ITIC(d)有机体异质结的 TEM 图像;PBDB-T:ITIC((e)~(g))、PBDB-T:PBDP-Th(4:1):ITIC((h)~(j))、PBDB-T:PBDP-Th(1:1):ITIC((k)~(m))、PBDP-Th:ITIC((n)~(p))有机 BHJ 太阳能电池的 HFMPC 实验结果,光激发波长设置为  $\lambda = 721, 635, 532$  nm<sup>[82]</sup>;721 nm(q)、635 nm(r)和 532 nm(s)光激发下测量的 PBDB-T:ITIC、PBDP-Th:ITIC、PBDB-T:PBDP-Th(4:1):ITIC 和 PBDB-T:PBDP-Th(1:1):ITIC 的光诱导 EPR 光谱

Fig.5 (a) A schematic drawing of the solar cell comprising ITO (glass)/ZnO/organic BHJ/MoO<sub>3</sub>/Ag. (b) Measurements of  $J$ - $V$  characteristic curves for binary and ternary organic BHJ solar cells. PBDB-T and PBDP-Th are the molecular donors, ITIC is the molecular acceptor<sup>[38]</sup>. TEM images for the organic blends such as PBDB-T:ITIC(c) and PBDP-Th:ITIC(d). Experimental results of HFMPC and the photoactive layers are chosen to be PBDB-T:ITIC((e)~(g)), PBDB-T:PBDP-Th(4:1):ITIC((h)~(j)), PBDB-T:PBDP-Th(1:1):ITIC((k)~(m)), and PBDP-Th:ITIC((n)~(p)). The photoexcitation wavelengths are set to be  $\lambda = 721, 635, 532$  nm<sup>[82]</sup>. Light induced EPR spectra for PBDB-T:ITIC, PBDP-Th:ITIC, PBDB-T:PBDP-Th(4:1):ITIC, and PBDB-T:PBDP-Th(1:1):ITIC, the samples were measured under photo-excitation wavelengths of 721 nm(q), 635 nm(r) and 532 nm(s)



高磁场磁光电流表现出正信号,证明单重态极化子对解离能够促进光电流的产生。薄膜在 721, 635, 532 nm 光激发下的光诱导电子顺磁共振波谱(EPR)如图 5(q)~(s)所示,在任意波长光激发下,PBPD-Th:ITIC 薄膜始终具有最弱的 EPR 强度,PBDB-T:ITIC 薄膜则具有最强的 EPR 强度,证明 PBDB:ITIC 存在大量的光生极化子对。

### 3.3 磁光电流的理论解析

为进一步澄清有机体异质结中磁光电流的内在机理,Kan 等<sup>[82]</sup>基于 PBPD-Th:ITIC 器件进行了可见光范围内的磁光电流表征,利用激发态下相干自旋混合理论(公式(1)~(9))对磁光电流进行了系统完整的分析,区分并讨论了高场和低场磁光电流发生机制。图 6(b)~(d)为不同激发波长

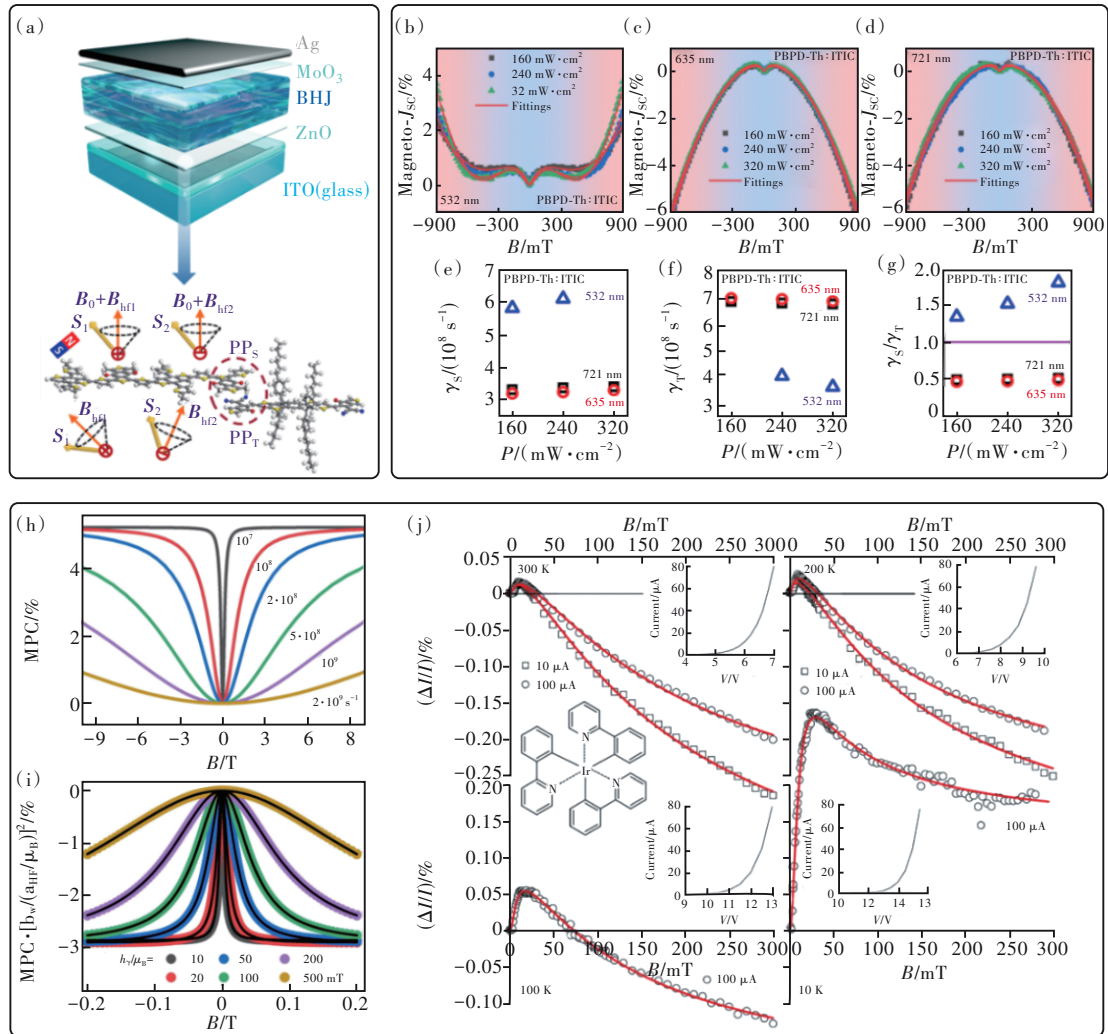


图 6 (a)结构为 ITO(玻璃)/ZnO/PBPD-Th:ITIC/MoO<sub>3</sub>/Ag 的 3D 有机太阳能电池结构图;PBPD-Th:ITIC 有机体异质结太阳能电池的光激发功率密度依赖磁光电流实验结果,光激发波长为 532 nm(b),635 nm(c),721 nm(d),光激发功率密度为 160,240,320 mW/cm<sup>2</sup>,红色实线为拟合曲线<sup>[82]</sup>;拟合得到的参数  $\gamma_s$ (e)、 $\gamma_T$ (f) 和  $\gamma_s/\gamma_T$ (g);(h)仅使用  $\Delta g$  模型模拟的高磁场磁光电流信号;(i)仅使用 HFI 模型模拟的低磁场磁光电流信号<sup>[54]</sup>;(j)使用 HFI、SOC 模型共同拟合的 ITO/PEDOT/Ir(ppy)<sub>3</sub>/Ca 器件磁场效应<sup>[63]</sup>

Fig.6 (a)The 3D view of the organic solar cell consisting of ITO(glass)/ZnO/PBPD-Th:ITIC/MoO<sub>3</sub>/Ag. Experimental results of photoexcitation power density dependent magneto-photocurrent for the PBPD-Th:ITIC based organic bulk heterojunction solar cell. The photoexcitation wavelengths are chosen to be 532 nm(b), 635 nm(c), 721 nm(d). The red solid lines are the fitting curves<sup>[82]</sup>. The extracted parameters are given as  $\gamma_s$ (e),  $\gamma_T$ (f) and  $\gamma_s/\gamma_T$ (g). (h)Simulations of high-field magneto-photocurrent signals using the  $\Delta g$  model only. (i)Simulations of low-field magneto-photocurrent signals using the HFI model only<sup>[54]</sup>. (j)Simulations of magnetic effect fitted by the combination of the HFI and SOC models for the device of the structure ITO/PEDOT/Ir(ppy)<sub>3</sub>/Ca<sup>[63]</sup>

(532, 635, 721 nm)不同光激发功率密度(160, 240, 320 mW/cm<sup>2</sup>)激发下的磁光电流与拟合曲线(红色实线)。高磁场下,磁光电流均表现出非饱和现象,具有明显的磁场依赖性。低磁场下,磁光电流由正效应翻转为负效应。综合考虑超精细相互作用、自旋-轨道耦合以及 $\Delta g$ 机制等模型,通过公式(7)~(9)对磁光电流进行拟合,提取出电荷转移态单、三重态的衰变速率( $\gamma_s, \gamma_T$ ),以及衰变速率比例 $\gamma_s/\gamma_T$ ,如图6(e)~(g)所示。在532 nm光激发下,高磁场磁光电流始终表现为正信号, $\gamma_s$ 始终大于 $\gamma_T$ ,证明了电荷转移单重态解离对光电流具有促进作用。在721 nm和635 nm光激发下,高磁场磁光电流信号表现为负信号,与532 nm光激发相反, $\gamma_s$ 与 $\gamma_T$ 比例发生反转,这是由于电荷转移三重态反向穿梭至三重态激子,对光电流具有猝灭效应。

此外, Ehrenfreund等<sup>[54]</sup>通过 $\Delta g$ 模型对高磁场磁光电流进行模拟(图6(h)),固定其余参量仅改变三重态衰减率 $\gamma_T$ ,发现 $\gamma_T$ 对高磁场磁光电流起决定作用,证明电荷转移三重态复合会抑制磁光电流的产生。图6(i)则是使用HFI模型模拟的低磁场磁光电流信号,说明衰减率的增加会促进光电流的产生。为了研究磁场效应与温度的依赖关系, Wohlgemann等<sup>[63]</sup>制备了结构为ITO/PEDOT/Ir(ppy)<sub>3</sub>/Ca的器件,测量了温度依赖的磁场效应,信号如图6(j)所示。由于重元素Ir的掺入,超精细相互作用和自旋-轨道耦合共同作用产生磁场效应。实验发现,随着温度的下降,超精细场强度上升而自旋轨道耦合场强度下降,导致0~20 mT的磁场效应为正信号且强度愈加明显。

#### 4 超快光谱技术

有机光电转换中涉及到的电荷转移和分离过程通常发生在皮秒甚至更短的时间尺度上,因此具有亚皮秒时间分辨的瞬态吸收光谱(Transient absorption, TA)是研究有机光伏材料中自旋动力学过程与光电转换的有效技术手段<sup>[83-84]</sup>。2021年,英国剑桥大学Friend教授课题组<sup>[85]</sup>报道了在非富勒烯体系中,使用超快光谱技术探测三重态形成途径,并分析了三重态对能量损失的影响,提出了将能量转换效率提高至20%的新概念。该课题组也曾利用超快光谱研究非富勒烯

有机光伏体系下的自旋动力学过程<sup>[51]</sup>。图7(a)、(b)为两种三重态形成途径,分别为Geminate途径与Non-geminate途径。Geminate途径中光激发后产生单重态激子S1,并发生电荷转移生成CT<sub>s</sub>。此时CT<sub>s</sub>不能充分解离成自由电荷,而是发生自旋混合生成CT<sub>T</sub>。CT<sub>T</sub>在给体或受体上发生向低能量三重态激子T1的反向电荷转移。而在Non-geminate途径中,CT<sub>s</sub>解离成自由电荷,然后自由电荷进行重组形成比例为3:1的CT<sub>T</sub>与CT<sub>s</sub>。

针对两种不同的三重态形成途径, Friend等<sup>[85]</sup>使用瞬态吸收光谱与瞬态电子顺磁共振谱对PM6:Y6与PTB7-Th:IEICO-2F两种共混物进行表征,如图7(c)~(f)所示。图7(c)、(f)将瞬态吸收光谱与三重态敏化实验结合,验证了1450 nm与1350 nm处分别为受体Y6与IEICO-2F的T1态。在体异质结瞬态吸收光谱中,Y6的T1态的吸收仍存在,而IEICO-2F的T1态的吸收消失,这说明PM6:Y6共混物三重态形成途径为Non-geminate。此外,从IEICO-2F的T1态提取的瞬态吸收动力学没有光强依赖性,而Y6的T1态提取的瞬态吸收动力学的光强依赖性非常明显(图7(d)、(g)),这也为Non-geminate途径形成三重态提供了额外的证据。同时,PM6:Y6与PTB7-Th:IEICO-2F两种共混物的瞬态电子顺磁共振谱可以用于研究Geminate途径,由于没有任何具有 $aeeaae$ 或 $eaeeaa$ 极化模式的三重态物种,证实了PM6:Y6与PTB7-Th:IEICO-2F两种共混物中不存在Geminate途径。根据上述研究, Friend等认为电荷转移和局域激子杂化对CT<sub>T</sub>与CT<sub>s</sub>能级存在影响(图7(i)、(j))。通过降低三重态电荷转移态至分子三重态的反向电荷转移速率,抑制三重态激子形成,能够将能量转换效率提高至20%。

此外, Zhang等<sup>[86]</sup>利用高时间分辨的宽带瞬态吸收光谱研究了有机光伏PM6:Y6的电子转移与空穴转移过程,使用550 nm泵浦对PM6给体与体异质结PM6:Y6进行选择激发,证明了体异质结中电荷转移态的产生(图8(a)、(b))。光激发聚合物给体形成单重态激子,并扩散到给-受体界面形成电荷转移态,最后电子空穴解离生成自由电荷。同时使用750 nm泵浦对Y6小分子受体进行选择激发,激发

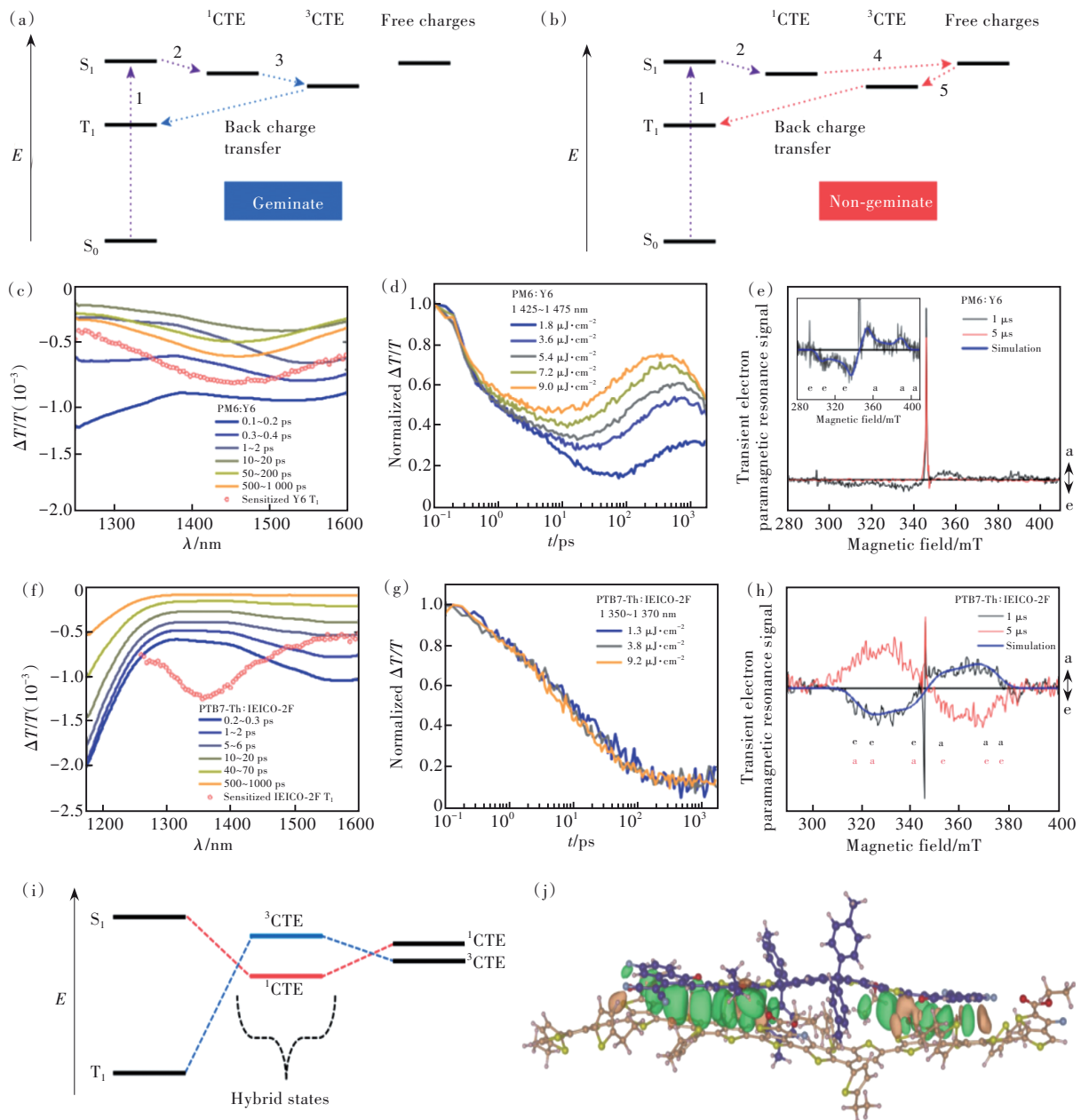


图 7 (a)~(b)三重态形成途径;(c)PM6:Y6共混物红外区瞬态吸收光谱;(d)PM6:Y6共混物归一化瞬态吸收动力学;(e)PM6:Y6共混物瞬态电子顺磁共振谱;(f)PTB7-Th:IEICO-2F共混物红外区瞬态吸收光谱;(g)PTB7-Th:IEICO-2F共混物归一化瞬态吸收动力学;(h)PTB7-Th:IEICO-2F共混物的瞬态电子顺磁共振谱;(i)电荷转移和局域激子杂化对CT<sub>s</sub>和CT<sub>r</sub>能量排序的影响示意图;(j)优化后的超分子构型<sup>[85]</sup>

Fig.7 (a)~(b)Triplet formation pathways. (c)Transient absorption spectra in the infrared region of the PM6:Y6 blend. (d)Normalized transient absorption kinetics of the PM6:Y6 blend. (e)Transient electron paramagnetic resonance spectra of the PM6:Y6 blend. (f)Transient absorption spectra in the infrared region of the PTB7-Th:IEICO-2F blend. (g)Normalized transient absorption kinetics of the PTB7-Th:IEICO-2F blend. (h)Transient electron paramagnetic resonance spectra of the PTB7-Th:IEICO-2F blend. (i)Schematic of the effect of hybridization between charge-transfer and local excitons on the energetic ordering of the CT<sub>s</sub> and the CT<sub>r</sub>. (j)The optimized supramolecular configuration<sup>[85]</sup>

态动力学过程表现出和上文相同的两步转换过程;此外,体异质结在红外区域还存在一个激发态吸收峰 i-EX(图 8(c)),这与 Y6 受体的峰

相似(图 8(d)),表明空穴转移过程起源于受体激发态。图 8(e)~(f)分别为从图 8(a)~(d)中提取的不同延迟时间下的 TA 光谱。

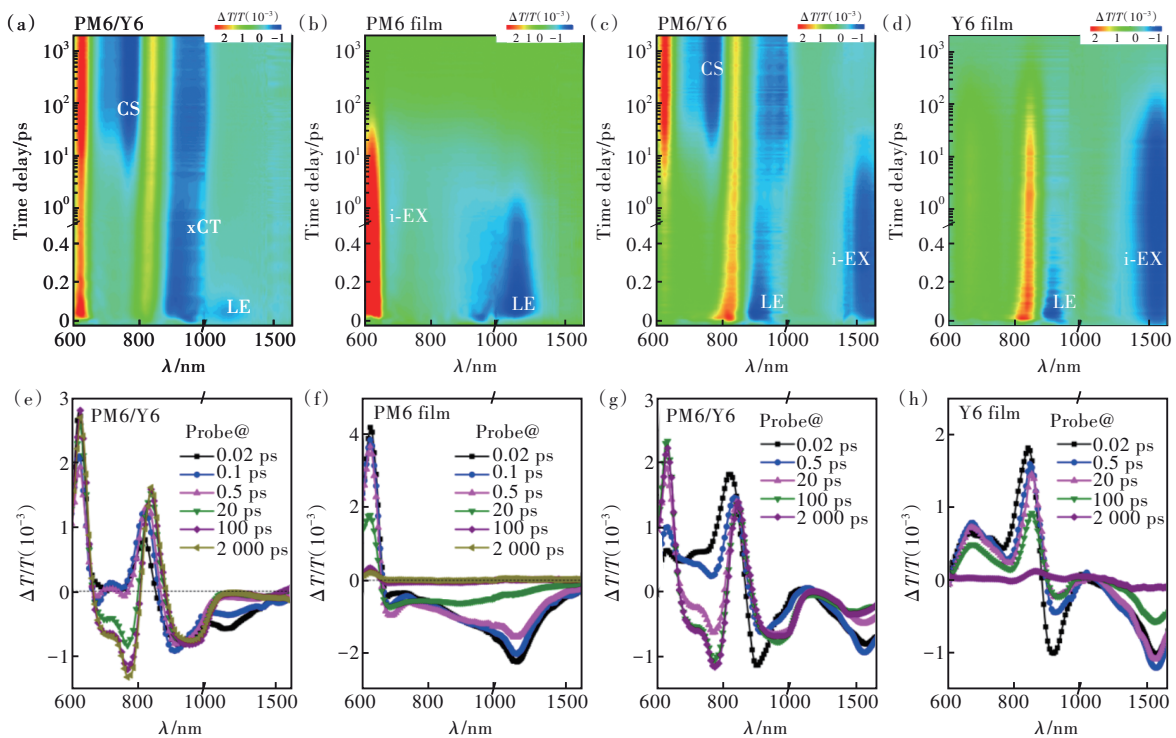


图 8 PM6/Y6 共混膜中的电子转移动力学:550 nm 泵浦下的 PM6/Y6 共混物(a)和纯 PM6 膜(b)的 TA 光谱;PM6/Y6 共混膜(c)和 PM6 纯膜(f)在不同延迟时间下的 TA 光谱。PM6/Y6 共混膜中的空穴转移动力学:750 nm 泵浦下的 PM6/Y6 共混膜(c)和纯 Y6 膜(d)的 TA 光谱;PM6/Y6 共混膜(g)和 Y6 纯膜(h)在不同延迟时间下的 TA 光谱<sup>[86]</sup>

Fig.8 Electron transfer dynamics in the PM6/Y6 blend film. TA data recorded from the PM6/Y6 blend(a) and neat PM6 films (b) with pump at 550 nm. TA spectra recorded from the PM6/Y6 blend(e) and neat PM6 films (f) at different time delays. Hole transfer from the i-EX state in the blend PM6/Y6 film. Broadband TA data of the PM6/Y6 blend(c) and neat Y6 films(d) with pump at 750 nm. TA spectra from the two samples at different time delays are shown in (g)-(h)<sup>[86]</sup>

## 5 总 结

本文通过探讨现阶段有机半导体及体异质结自旋动力学理论研究进展,从理论和实验两方面对现阶段有机体异质结光伏体系中的磁光电流进行了精确全面的解释。总结了高磁场磁光电流中的  $\Delta g$  机制和热自旋极化理论,低磁场磁光电流中的超精细相互作用和自旋-轨道耦合。探索了有机体异质结在不同条件下(偏压,温度,光强)的磁光电流信号以及磁光电流理论模型的应用,阐述了相干自旋混合理论,从根源解释了高场和低场磁光电流的发生机理及光物理过程。最后,针对超快光谱技术,讨论了超快光谱在自旋动力学过程与光电转换中的应用。

目前,非富勒烯有机光伏中针对自旋物理及光物理现象的研究较少,其自旋动力学机理尚不明确。磁光电流与超快光谱技术可作为探测有机光伏自旋态的强有力实验工具,能够揭示有机体异质结系统的电学、光学和磁学性质,澄清内在自旋混合速率、极化子对解离速率、极化子至三重态反向传输等竞争关系。研究磁光电流与超快光谱技术不仅有助于完善有机半导体器件物理理论体系,也有助于合成新功能有机半导体材料,对新材料的开发以及光伏效率提升具有深远意义。

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.20230281>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] HOU J H, INGANÄS O, FRIEND R H, *et al.* Organic solar cells based on non-fullerene acceptors [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(2): 119-128.
- [ 2 ] DUAN L P, HOEX B, UDDIN A. Progress in semitransparent organic solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2021, 5(5): 2100041.

- [ 3 ] HU Z H, WANG J, MA X L, *et al.* Semitransparent organic solar cells exhibiting 13.02% efficiency and 20.2% average visible transmittance [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(11): 6797-6804.
- [ 4 ] WANG D, LIU H R, LI Y H, *et al.* High-performance and eco-friendly semitransparent organic solar cells for greenhouse applications [J]. *Joule*, 2021, 5(4): 945-957.
- [ 5 ] HU Z H, WANG J, MA X L, *et al.* A critical review on semitransparent organic solar cells [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105376.
- [ 6 ] QIN F, SUN L L, CHEN H T, *et al.* 54 cm<sup>2</sup> large-area flexible organic solar modules with efficiency above 13% [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(39): 2103017.
- [ 7 ] 丁磊, 佛婉贞, 董豪杰. 基于新型复合传输层的有机太阳能电池模组器件 [J]. *发光学报*, 2021, 42(2): 231-240.  
DING L, FO W Z, DONG H J. Organic solar cell module device based on a novel composite transport layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2): 231-240. (in Chinese)
- [ 8 ] CUI Y, XU Y, YAO H F, *et al.* Single-junction organic photovoltaic cell with 19% efficiency [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(41): 2102420.
- [ 9 ] JIANG K, ZHANG J, ZHONG C, *et al.* Suppressed recombination loss in organic photovoltaics adopting a planar-mixed heterojunction architecture [J]. *Nat. Energy*, 2022, 7(11): 1076-1086.
- [ 10 ] JIN K, XIAO Z, DING L M. 18.69% PCE from organic solar cells [J]. *J. Semicond.*, 2021, 42(6): 060502.
- [ 11 ] LIU F, ZHOU L, LIU W R, *et al.* Organic solar cells with 18% efficiency enabled by an alloy acceptor: a two-in-one strategy [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(27): 2100830.
- [ 12 ] FU H T, PENG Z X, FAN Q P, *et al.* A top-down strategy to engineer active layer morphology for highly efficient and stable all-polymer solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(33): 2202608.
- [ 13 ] HE C L, CHEN Z, WANG T H, *et al.* Asymmetric electron acceptor enables highly luminescent organic solar cells with certified efficiency over 18% [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 2598.
- [ 14 ] HE C L, PAN Y W, OUYANG Y N, *et al.* Manipulating the D: A interfacial energetics and intermolecular packing for 19.2% efficiency organic photovoltaics [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15(6): 2537-2544.
- [ 15 ] SONG X, ZHANG K, GUO R J, *et al.* Process-aid solid engineering triggers delicately modulation of Y-series non-fullerene acceptor for efficient organic solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(20): 2200907.
- [ 16 ] YIN B Y, CHEN Z L, PANG S T, *et al.* The renaissance of oligothiophene-based donor-acceptor polymers in organic solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(15): 2104050.
- [ 17 ] ZHANG Y D, JI Y T, ZHANG Y Y, *et al.* Recent progress of Y6-derived asymmetric fused ring electron acceptors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(35): 2205115.
- [ 18 ] YUAN J B, ZHANG X L, SUN J G, *et al.* Hybrid perovskite quantum dot/non-fullerene molecule solar cells with efficiency over 15% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(27): 2101272.
- [ 19 ] BRINKMANN K O, BECKER T, ZIMMERMANN F, *et al.* Perovskite-organic tandem solar cells with indium oxide interconnect [J]. *Nature*, 2022, 604(7905): 280-286.
- [ 20 ] HOU Y, AYDIN E, DE BASTIANI M, *et al.* Efficient tandem solar cells with solution-processed perovskite on textured crystalline silicon [J]. *Science*, 2020, 367(6482): 1135-1140.
- [ 21 ] QIN M C, LI Q Y, GUO Y L, *et al.* Organic photodiodes for near-infrared light detection [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2020, 35(11): 114001.
- [ 22 ] FAN B B, MENG D, PENG D H, *et al.* Perylene bisimides as efficient electron transport layers in planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *Sci. China Chem.*, 2016, 59(12): 1658-1662.
- [ 23 ] HU L, YOU W, SUN L L, *et al.* Surface doping of non-fullerene photoactive layer by soluble polyoxometalate for printable organic solar cells [J]. *Chem. Commun.*, 2021, 57(21): 2689-2692.
- [ 24 ] 张彩霞, 张湘鹏, 张家豪, 等. 非富勒烯有机太阳能电池研究进展: 从器件物理到磁场效应 [J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1598-1613.  
ZHANG C X, ZHANG X P, ZHANG J H, *et al.* Advances in non-fullerene organic solar cells: from device physics to magnetic field effects [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(12): 1598-1613. (in Chinese)
- [ 25 ] LIN Y Z, WANG J Y, ZHANG Z G, *et al.* An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(7): 1170-1174.

- [ 26 ] ZHAO W C, QIAN D P, ZHANG S Q, *et al.* Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(23): 4734-4739.
- [ 27 ] YUAN J, ZHANG Y Q, ZHOU L Y, *et al.* Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core [J]. *Joule*, 2019, 3(4): 1140-1151.
- [ 28 ] BAO S N, YANG H, FAN H Y, *et al.* Volatilizable solid additive-assisted treatment enables organic solar cells with efficiency over 18.8% and fill factor exceeding 80% [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(48): 2105301.
- [ 29 ] KARUTHEATH S, GORENFLOT J, FIRDAUS Y, *et al.* Intrinsic efficiency limits in low-bandgap non-fullerene acceptor organic solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(3): 378-384.
- [ 30 ] 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.
- [ 31 ] LI M, LI S H, ZHANG D D, *et al.* Stable enantiomers displaying thermally activated delayed fluorescence: efficient OLEDs with circularly polarized electroluminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(11): 2889-2893.
- [ 32 ] 谭文乐, 俞越, 胡德华, 等. 有机发光二极管蓝光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 1-11.  
TAN W L, YU Y, HU D H, *et al.* Recent progress of blue-light emitting materials for organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 1-11. (in Chinese)
- [ 33 ] XU J, TANG X T, ZHAO X, *et al.* Abnormal reverse intersystem crossing of polaron-pair states and its conversion to intersystem crossing *via* the regulation of intermolecular electron-hole spacing distance [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2020, 14(2): 024011.
- [ 34 ] WANG J Y, ZHANG C, LIU H L, *et al.* Spin-optoelectronic devices based on hybrid organic-inorganic trihalide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 129.
- [ 35 ] TANG X T, PAN R H, ZHAO X, *et al.* Full confinement of high-lying triplet states to achieve high-level reverse intersystem crossing in rubrene: a strategy for obtaining the record-high EQE of 16.1% with low efficiency roll-off [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(51): 2005765.
- [ 36 ] WEN Z, LI C, WU D, *et al.* Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions [J]. *Nat. Mater.*, 2013, 12(7): 617-621.
- [ 37 ] KHACHATRYAN B, DEVIR-WOLFMAN A H, TZABARI L, *et al.* Magnetophotocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic cells at low temperatures and high magnetic fields [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2016, 5(4): 044001.
- [ 38 ] ZHAO F G, WANG K, DUAN J S, *et al.* Spin-dependent electron-hole recombination and dissociation in nonfullerene acceptor ITIC-based organic photovoltaic systems [J]. *Sol. RRL*, 2019, 3(7): 1900063.
- [ 39 ] ZHANG C X, WANG K, ZHAO F G, *et al.* Essential relation of spin states, trap states and photo-induced polarization for efficient charge dissociation in a polymer-nonfullerene based organic photovoltaic system [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105324.
- [ 40 ] HUYNH U N V, BASEL T P, EHRENFREUND E, *et al.* Transient magnetophotoinduced absorption studies of photoexcitations in  $\pi$ -conjugated donor-acceptor copolymers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119(1): 017401.
- [ 41 ] KHANAL D R, LAFALCE E, VALY VARDENY Z. Studies of photoexcitations in polymer/non-fullerene blend for high-efficiency organic solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 118(20): 202109.
- [ 42 ] BEARDMORE J P, ANTILL L M, WOODWARD J R. Optical absorption and magnetic field effect based imaging of transient radicals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(29): 8494-8497.
- [ 43 ] LUAN L, WANG K, XU L, *et al.* Optically tunable magneto-capacitance based on electron-hole pairs in organic electronic devices [J]. *Org. Electron.*, 2017, 49: 300-304.
- [ 44 ] HU B, YAN L, SHAO M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(14-15): 1500-1516.
- [ 45 ] DONG Y F, CHA H, BRISTOW H L, *et al.* Correlating charge-transfer state lifetimes with material energetics in polymer: non-fullerene acceptor organic solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(20): 7599-7603.
- [ 46 ] KOTOVA M S, LONDI G, JUNKER J, *et al.* On the absence of triplet exciton loss pathways in non-fullerene acceptor based organic solar cells [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(6): 1641-1649.
- [ 47 ] HE Y K, WANG B Z, LÜER L, *et al.* Unraveling the charge-carrier dynamics from the femtosecond to the microsecond time scale in double-cable polymer-based single-component organic solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(3):

- 2103406.
- [ 48 ] HINRICHSEN T F, CHAN C C S, MA C, *et al.* Long-lived and disorder-free charge transfer states enable endothermic charge separation in efficient non-fullerene organic solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 5617.
- [ 49 ] HUYNH U N V, BASEL T P, EHRENFREUND E, *et al.* Transient magnetic field effect of photoexcitations in donor-acceptor organic semiconductors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(16): 4544-4549.
- [ 50 ] QIN L Q, LIU X Z, ZHANG X, *et al.* Triplet acceptors with a D-A structure and twisted conformation for efficient organic solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(35): 15043-15049.
- [ 51 ] RAO A, CHOW P C Y, GÉLINAS S, *et al.* The role of spin in the kinetic control of recombination in organic photovoltaics [J]. *Nature*, 2013, 500(7463): 435-439.
- [ 52 ] REINEKE S, BALDO M A. Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4(1): 3797.
- [ 53 ] XU Z H, HU B. Photovoltaic processes of singlet and triplet excited states in organic solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(17): 2611-2617.
- [ 54 ] NIKIFOROV D, EHRENFREUND E. Magnetic field effects of charge transfer excitons in organic semiconductor devices [J]. *Isr. J. Chem.*, 2022, 62(7-8): e202100091.
- [ 55 ] EHRENFREUND E, VARDENY Z V. Effects of magnetic field on conductance and electroluminescence in organic devices [J]. *Isr. J. Chem.*, 2012, 52(6): 552-562.
- [ 56 ] ZHAO X, CHEN J, WU Y T, *et al.* Evolution between exciton and exciplex emission in planar heterojunction OLEDs with different hole-injection characteristics [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2023, 19(5): 054067.
- [ 57 ] WAGEMANS W, JANSSEN P, SCHELLEKENS A J, *et al.* The many faces of organic magnetoresistance [J]. *Spin*, 2011, 1(1): 93-108.
- [ 58 ] JANSSEN P, COX M, WOUTERS S H W, *et al.* Tuning organic magnetoresistance in polymer-fullerene blends by controlling spin reaction pathways [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4(1): 2286.
- [ 59 ] KRAFFERT F, STEYRLEUTHNER R, ALBRECHT S, *et al.* Charge separation in PCPDTBT:PCBM blends from an EPR perspective [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(49): 28482-28493.
- [ 60 ] SHENG Y, NGUYEN T D, VEERARAGHAVAN G, *et al.* Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 74(4): 045213.
- [ 61 ] NGUYEN T D, SHENG Y G, RYBICKI J, *et al.* Magnetoresistance in  $\pi$ -conjugated organic sandwich devices with varying hyperfine and spin-orbit coupling strengths, and varying dopant concentrations [J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17(19): 1995-2001.
- [ 62 ] GILLET A J, TONNELÉ C, LONDI G, *et al.* Spontaneous exciton dissociation enables spin state interconversion in delayed fluorescence organic semiconductors [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 6640.
- [ 63 ] SHENG Y, NGUYEN T D, VEERARAGHAVAN G, *et al.* Effect of spin-orbit coupling on magnetoresistance in organic semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75(3): 035202.
- [ 64 ] NIU L B, CHEN L J, CHEN P, *et al.* Hyperfine interaction *vs.* spin-orbit coupling in organic semiconductors [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(112): 111421-111426.
- [ 65 ] RYBICKI J, NGUYEN T D, SHENG Y, *et al.* Spin-orbit coupling and spin relaxation rate in singly charged  $\pi$ -conjugated polymer chains [J]. *Synth. Met.*, 2010, 160(3-4): 280-284.
- [ 66 ] DEVIR-WOLFMAN A H, KHACHATRYAN B, GAUTAM B R, *et al.* Short-lived charge-transfer excitons in organic photovoltaic cells studied by high-field magneto-photocurrent [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 4529.
- [ 67 ] NGUYEN T D, HUKIC-MARKOSIAN G, WANG F J, *et al.* Isotope effect in spin response of  $\pi$ -conjugated polymer films and devices [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9(4): 345-352.
- [ 68 ] NIKIFOROV D, KHACHATRYAN B, TILCHIN J, *et al.* Effect of *g*-factor anisotropy in the magnetoresponse of organic light-emitting diodes at high magnetic fields [J]. *Phys. Rev. B*, 2018, 98(23): 235204.
- [ 69 ] KRINICHNYI V I, TROSHIN P A, DENISOV N N. Structural effect of fullerene derivative on polaron relaxation and charge transfer in poly(3-hexylthiophene)/fullerene composite [J]. *Acta Mater.*, 2008, 56(15): 3982-3989.
- [ 70 ] KRINICHNYI V I, YUDANOVA E I, DENISOV N N. Light-induced EPR study of charge transfer in poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction [J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, 131(4): 044515.

- [ 71 ] WAGEMANS W, KOOPMANS B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors [J]. *Phys. Status Solidi (B)*, 2011, 248(5): 1029-1041.
- [ 72 ] SCHELLEKENS A J, WAGEMANS W, KERSTEN S P, *et al.* Microscopic modeling of magnetic-field effects on charge transport in organic semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 84(7): 075204.
- [ 73 ] NGUYEN T D, GAUTAM B R, EHRENFREUND E, *et al.* Magnetoconductance response in unipolar and bipolar organic diodes at ultrasmall fields [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105(16): 166804.
- [ 74 ] NABER W J M, FAEZ S, VAN DER WIEL W G. Organic spintronics [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40(12): R205-R228.
- [ 75 ] SUN R, WANG T, LUO Z H, *et al.* Achieving eco-compatible organic solar cells with efficiency >16.5% based on an iridium complex-incorporated polymer donor [J]. *Sol. RRL*, 2020, 4(7): 2000156.
- [ 76 ] WANG T, SUN R, SHI M M, *et al.* Solution-processed polymer solar cells with over 17% efficiency enabled by an iridium complexation approach [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(22): 2000590.
- [ 77 ] XU X P, FENG K, BI Z Z, *et al.* Single-junction polymer solar cells with 16.35% efficiency enabled by a platinum(II) complexation strategy [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(29): 1901872.
- [ 78 ] GOBBI M, ORGIU E. The rise of organic magnetoresistance: materials and challenges [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(23): 5572-5580.
- [ 79 ] CUI Y, YANG C Y, YAO H F, *et al.* Efficient semitransparent organic solar cells with tunable color enabled by an ultralow-bandgap nonfullerene acceptor [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(43): 1703080.
- [ 80 ] ZHANG J W, XU G Y, TAO F, *et al.* Highly efficient semitransparent organic solar cells with color rendering index approaching 100 [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(10): 1807159.
- [ 81 ] ZHAO F G, ZHANG J H, ZHANG C X, *et al.* Spin-optoelectronic phenomena for a semitransparent nonfullerene photovoltaic system [J]. *Sol. RRL*, 2021, 5(7): 2100207.
- [ 82 ] KAN L X, ZHAO F G, HU J J, *et al.* Insights into magneto-photocurrent and coherent spin mixing for binary and ternary nonfullerene bulk heterojunction organic solar cells [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(22): 10113-10122.
- [ 83 ] WANG R, XU J Q, FU L L, *et al.* Nonradiative triplet loss suppressed in organic photovoltaic blends with fluoridated nonfullerene acceptors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(11): 4359-4366.
- [ 84 ] CHEN Z, CHEN X, JIA Z Y, *et al.* Triplet exciton formation for non-radiative voltage loss in high-efficiency nonfullerene organic solar cells [J]. *Joule*, 2021, 5(7): 1832-1844.
- [ 85 ] GILLET A J, PRIVITERA A, DILMURAT R, *et al.* The role of charge recombination to triplet excitons in organic solar cells [J]. *Nature*, 2021, 597(7878): 666-671.
- [ 86 ] WANG R, ZHANG C F, LI Q, *et al.* Charge separation from an intra-moiety intermediate state in the high-performance PM6:Y6 organic photovoltaic blend [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(29): 12751-12759.



阚利萱(2000-),男,山东德州人,硕士研究生,2020年于北京交通大学获得学士学位,主要从事有机太阳能电池和磁场效应的研究。

E-mail: 21121648@bjtu.edu.cn



王恺(1984-),男,陕西西安人,博士,副教授,2015年于荷兰特文特大学获得博士学位,主要从事有机半导体和有机-无机杂化钙钛矿(包括手性钙钛矿)材料与器件(自旋注入、自旋输运、磁光效应、磁电效应等与自旋态相关)的光物理和自旋物理研究。

E-mail: kaiwang@bjtu.edu.cn