

文章编号: 1007-2780(2013)05-0653-08

液晶材料在有机光伏器件中的应用研究进展

马 恒, 姜璐璐, 李 萌, 李晨希, 蒋玉荣

(河南师范大学 物理与电子工程学院, 河南省光伏材料重点实验室, 河南 新乡 453007, E-mail: hengma@henannu.edu.cn)

摘 要: 液晶材料应用于有机半导体器件是近年该领域的研究热点之一。文章就液晶材料的半导体性质以及在有机光伏器件中的应用进行文献调研和述评。介绍了有机太阳能电池的基本原理、器件结构和液晶基本知识。分析了液晶分子自身作为给体或受体材料的研究现状, 同时, 对液晶材料作为添加剂在有机光伏器件中的应用进行了调查。结论认为, 基于有机成分的液晶分子由于自身的有序性, 在有机半导体器件制备过程中充当活性材料, 有利于生成的激子解离和载流子的输运。作为添加剂, 液晶分子参与诱导活性材料有序结晶, 改善异质结界面及微观结构, 同样提高激子解离效率和载流子输运能力。两者都能够有效提高有机光伏器件的转换效率。最后, 对基于液晶材料的有机光伏器件的研究趋势进行了展望。

关 键 词: 太阳能电池; 液晶; 有序性; 诱导结晶; 有机半导体

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20132805.0653

Research Progress of Liquid Crystal Material Applied in Organic Photovoltaic Devices

MA Heng, JIANG Lu-lu, LI Meng, LI Chen-xi, JIANG Yu-rong

(Department of Physics, Henan Normal University, Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China, E-mail: hengma@henannu.edu.cn)

Abstract: Liquid crystal (LC) material used in organic semiconductor device is one of the areas of research focuses in recent years. This paper reports and reviews the semiconductor properties and applications in organic photovoltaic (OPV) of LC materials. The principles and device structure of OPV, and the basic knowledge of LCs are introduced. The research statuses of LC materials used as electron donor or acceptor in organic semiconductor devices are discussed. Meanwhile, as a semiconductor doping, the application of LC materials in OPV is also investigated. In conclusion, the ordered LC molecule is conducive to exciton dissociation and carrier transport as LCs is used as active layer material in OPV. When LC material is mixed into the active material of OPV, LC molecules will play a positive role in the crystallization process of the active layer. The doping of LCs in active layer can ameliorate the heterojunction interface and microstructure, and hence improve the efficiency of exciton dissociation and carrier transport capability. Both of the two aspects can effectively improve the power conversion efficiency of OPV. Finally, the development tendency in the future of OPV based on the LC material is prospected.

Key words: solar cell; liquid crystal; order; induced crystallization; organic semiconductor

收稿日期: 2013-07-18; 修订日期: 2013-07-29

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11074066)

作者简介: 马恒(1963—), 男, 河南方城人, 博士, 教授, 主要从事太阳能电池、液晶材料等方面的研究。

1 有机光伏器件

1.1 概述

关于有机太阳能电池 (Organic Photovoltaic OPV) 的研究历史与硅基太阳能电池相差无几。第一个硅基太阳能电池由贝尔实验室于 1954 年制造,其能量转化效率为 4%^[1-2];OPV 的研究始于 1959 年,其结构为单晶蒽夹在两个电极之间构成^[3]。

1986 年 Tang 等^[4]首次提出电子给体(p 型)/电子受体(n 型)有机双层异质结的概念,制备了双层 OPV,其能量转换效率约 1%,填充因子达到 0.65。经过近 30 年的发展,OPV 的结构、材料以及制作工艺都得到了深入研究,能量转换效率也得到了大幅提高。例如,单质结 OPV 器件效率最高为 4%^[5]。OPV 的效率在实验室中已达到 5%^[6-8],6.1% 的器件已见报道^[9]。经过改进器件结构,效率又得到进一步提高。如:2009 年,Chen 等^[10]所报道的 OPV 器件光电转换效率为 6.77%;2011 年三菱化学和东京大学共同研究的 OPV 效率达到 9.2%;目前 Heliatek 公司最新报道的 OPV 效率已超过 10%^[11]。

1.2 OPV 工作原理

如图 1 所示,光照射到有机电池活性层后,产生束缚在一起的电子空穴对(激子),激子在功函数不同的两端电极作用下解离后形成载流子,最后由载流子定向迁移形成光电流^[12]。

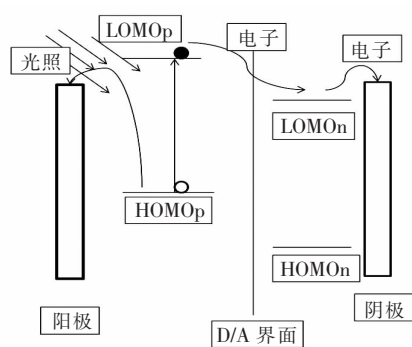


图 1 OPV 的工作原理

Fig. 1 Work principle of OPV

一般认为,OPV 的物理过程如下^[13]。

(1) 光照和激子产生

有机物分子吸收光后,电子将由分子基态 HOMO 轨道跃迁至 LOMO 轨道,在 HOMO 轨

道上形成一个空穴,即 HOMO 轨道中的空穴与 LOMO 轨道上的电子相互束缚形成电子空穴对,即激子。

(2) 激子的扩散和解离

激子经过扩散到达给体与受体界面,界面附近的激子通过内建电场的辅助,克服激子中电子空穴对之间的库伦束缚力后,进行电荷转移,即电荷由给体 LOMO 能级转移到受体 LOMO 能级,形成电荷转移复合物。其中的电子空穴对需再次克服库伦束缚力后才能解离为定域化的自由电荷。

(3) 电荷的输运与收集

自由电荷即正、负载流子在有机活性层中输运,分别到达阳极和阴极附近,被电极收集形成两电极间电压,外部短路后形成光电流。

1.3 OPV 器件结构

1.3.1 单层器件

单层器件是指只有一层同质单极性的有机半导体材料内嵌于两个电极之间的结构器件。其结构为阴极/同质活性层/阳极。在短路情况下,两个电极的功函数不同,可以产生一个电场,电子从低功函数的电极传递到高功函数电极从而产生光电流。由于电子-空穴均在同一种材料中传递,所以其光电转化率比较低^[14]。

1.3.2 分子 D-A 结器件

分子 D-A (Donor-给体, Acceptor-受体) 结器件是指具有给体(P 型半导体)-受体(N 型半导体)的异质结结构。利用半导体层间的 D/A 界面以及电子-空穴分别在不同的材料中传递的特性,即电子在 n 型受体材料中传输,而空穴则在 p 型给体材料中传输,使分离效率提高。该结构又可称为 p-n 异质结结构。

1.3.3 双层异质结器件

双层异质结结构是给体和受体有机材料分层排列于两个电极之间,形成平面型 D-A 界面的结构器件。其电荷分离的驱动力主要是给体和受体的最低空置轨道(LUMO)能级差^[15]。与单层器件相比,双层器件的最大优点是同时提供了电子和空穴传输通道。

1.3.4 本体异质结器件

本体异质结器件是给体和受体在整个活性层的范围内充分混合,D-A 界面分布于整个活性层。本体异质结可通过将含有给体和受体材料的

混合溶液以旋涂的方式制备,还可以通过热处理的方式将真空蒸镀的平面型双层薄膜转换为本体异质结结构。

1.3.5 叠层结构器件

叠层结构器件是将两个或两个以上的器件单元以串联的方式做成一个器件,以便最大限度地吸收光谱,提高电池的开路电压和效率。叠层器件可利用不同材料对光的吸收特性,增加对太阳光谱的吸收,提高能量转换效率和减少器件退化^[16]。

1.3.6 p-i-n 结构

p-i-n 结构 OPV 中,p,i 和 n 分别指 p 型材料层、本征吸收 i 层和 n 型材料层。该结构器件中,光吸收和电荷载流子的传输是两个独立的过程。空穴和电子分别通过 p 层和 n 层传输到电极,通过改变宽带隙材料层的厚度来提高电池的性能^[17]。

1.4 影响 OPV 能量转换效率的因素

经历几十年的发展,OPV 器件在制作工艺及性能等方面都有很大改善,效率有所提高,但是相比无机太阳能电池,其效率、稳定性以及大面积生产等方面与商业化应用还有较大差距。

目前,制约 OPV 效率提高的因素很多,其中,聚合物光伏材料的载流子迁移率低,太阳光吸收效率低以及吸收谱带较窄等问题是主要的影响因素。随着 OPV 研究的不断深入,研究者发现在异质界面上生长出分子水平光滑的高度有序表面和界面是提高效率的一种有效方法。具有自组装特性的液晶材料自然是较理想的一种选择。因此,把高度有序性液晶材料引入有机光伏器件制造是液晶性物质在光电子方面应用的一个崭新领域,也可能是液晶材料未来研究的热点之一。

2 实验材料

2.1 概述

液晶是一类能够在分子以及超分子水平上通过自组织形成有序排列的功能性软材料。影响液晶形成的因素主要取决于分子结构以及分子间的相互作用等^[18-19]。根据形成条件,液晶可分为热致液晶和溶致液晶。观察分子排列方式,液晶分子可分为向列型、近晶型、胆甾型、柱状型等。

(1)溶致液晶,将某些有机物溶解在某些溶剂中,由于溶剂破坏结晶品格而形成的液晶,称为溶

致液晶^[20]。

(2)热致液晶,热致液晶是由于温度变化而出现的液晶相。低温下它是晶体结构,高温时则变为液体,在中间温度则可能以多种液晶态存在^[21]。目前用于显示的液晶材料基本上都是热致液晶。在热致液晶中,又根据液晶分子排列结构分为 3 大类:近晶相(Smectic)、向列相(Nematic)和胆甾相(Cholesteric)^[22-23]。其中存在于胆甾相中的蓝相液晶,由于其无双折射现象和选择性反射可见光等特性,在光电和光子领域越来越受到人们的关注^[24-25]。

2.2 盘状液晶材料

盘状液晶是由大环、平面盘状堆砌的盘状分子构成的,其轴向垂直于分子平面。该分子的特殊形状决定了其形成液晶相的基本类型为向列相和柱状相(见图 2)。在柱状相中,分子堆积成有序度不同的柱状结构,可分为六方有序柱状相、六方无序柱状相等,其有序度依次提高^[26]。

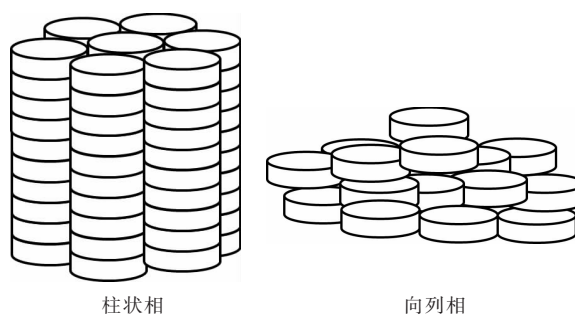


图 2 盘状分子的柱状相和向列相

Fig. 2 Nematic and columnar phase of discotic liquid crystal molecules

盘状液晶分子易于形成柱状相,具有较高的电导特性,是理想的载流子传输材料,载流子迁移率会随着盘状基元增大而增大^[26],可用于光电器件的制备和改性。

酞菁衍生物是电子共轭的芳香大环状化合物。在柱状相中,空穴载流子迁移率高于 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,但其熔点高、难溶于一般有机溶剂、易结晶等缺陷限制了其应用。侧链的长度对酞菁衍生物的电导性能几乎没有影响,只是改变液晶相转变温度,构成载流子通道的是芳香环之间的分子轨道上电子云相互交叠,而金属轨道对载流子通道没有贡献^[27]。

在酞菁衍生物中,电荷传输性能最好的是酞

菁锗衍生物,具有较窄的禁带宽度,被认为是典型的半导体。酞菁锗衍生物载流子迁移率随着温度的升高逐渐增加。酞菁锗衍生物较高的载流子迁移率主要是由于锗原子两个酞菁芳香核相互交叠,形成了稳定的载流子通道^[28]。酞菁衍生物的二聚体、三聚体也能形成有序的柱状相,也可以提高载流子迁移率。酞菁盘状液晶材料最重要的优点是其在可见光区和近红外区均有较强的吸收^[29]。

3 液晶材料在 OPV 中的应用

3.1 概述

第一个 OPV 在 1986 年用酞菁衍生物和茚四羧酸衍生物制得,转化效率约 1%^[30]。通过盘状液晶六苯并冠组装成的太阳能电池其能量转换效率能够达到约 2%^[31]。近年来,研究者关于液晶在 OPV 中的应用方面做了大量工作^[32-33]。结果表明,将液晶材料自组装特性用于 OPV 方面,可以有效提高 OPV 的能量转换效率。

液晶材料的有序及定向特性可以从不同方面来提高 OPV 的效率。通过液晶分子的有序诱导,可以提高 OPV 薄膜的有序性,提高电池内载流子迁移率及光吸收效率,从而改善电池器件的性能。例如,分子结构高度稳定的苯并菲类衍生物掺杂进 OPV 中,可提高载流子迁移率,该类液晶分子在 OPV 中的应用受到广泛关注^[30,34-38]。近年来,一些新合成的液晶材料可以通过提高电流密度来提高 OPV 的效率^[39-41],有些液晶材料能够通过增加光的吸收来提高 OPV 的效率^[42]。利用液晶材料的高度有序性,其应用于 OPV 可以分为两个方面。一方面,液晶本身作为半导体材料,即电子给体或是受体。另一方面,通过液晶分子的掺杂改善有机薄膜晶相,从而提高激子生成和解离效率,同时也利于电子和空穴的传输,最终达到提高 OPV 性能的目标。

3.2 液晶作为给体受体应用于 OPV

截止 20 世纪末,研究者已经发现很多液晶材料具有半导体特性,将液晶材料作为电子给体或者受体应用到有机半导体器件制作。例如,TPAC 和 TPD 液晶分子可作为空穴传输层,而盘状液晶 Triphenylene 和 Phthalocyanine 衍生物^[43],棒状液晶 2-Phenylnaphthalene、Dialkylterthiophene 和 2,5-Phenylbenzothiazole 衍

物^[32,44],网状液晶 Dialkylfluorene polymers^[45-46]等,这些分子都可以作为电子受体。

盘状液晶 HBC12(如图 3)可作为电子给体制成 OPV 器件,其有序的分子结构更有利于电子空穴分开传输^[47](见图 3)。作为 OPV 活性层电子给体,它是一种支化的具有大的共轭环的盘状分子,在液晶温度下自组装成二维柱状有序结构。在 490 nm 波长条件下光照,设备开路电压为 0.69 V,短路电流为 33.5 mA/cm²,填充因子为 40。光电转换效率最大达到了 1.95%。HBC12 作为电子给体,PDI 作为电子受体,较高的能级差有利于形成较高的开路电压^[48-49],器件的能量转换效率可达到 2%。其他的液晶材料 DG14, 10 和系列的 HBCmn,例如 6F-HBC、sym2F-HBC 以及 asym2F-HBC 均可作为空穴传输材料用于 OPV 器件^[39,50]。

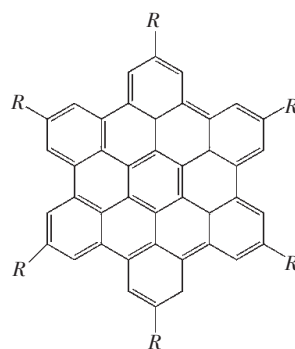


图 3 HBC12 化学结构式(R=PhC12H25)

Fig. 3 Chemical structure of HBC12

2007 年,Sun^[51]等将液晶材料喹琳应用于双层或者体相异质结有机光伏器件,喹琳分子作为活性层中的电子给体材料,PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)作为电子受体材料。喹琳分子在太阳光谱范围具有高的吸收效率,能级也与 PCBM 能够很好地匹配,有利于电荷分离和电荷传输。喹琳分子具有均一有序排列的结构,有利于电荷传输和光的捕获。

2013 年,Singh^[35]报道,一种新型的液晶材料 3,6-dithienylcarbazole 作为电子给体,丙烯腈作为电子受体应用于 OPV 中,其转换效率达到 2.65%。

3.3 液晶作为添加剂应用于 OPV

液晶性物质具有极强的自组装能力,在一定条件下能够形成有序的液晶相微观结构。利用液

晶性材料优越的形貌控制能力调控 OPV 的异质结界面及微观结构,不仅可以实现 D 材料和 A 材料在纳米尺度上的相分离,而且还可以提高整个活性层纳米复合材料微观结构的有序性,从而利于激子分离、电荷转移以及输运,进而提高器件光电转换效率^[52]。

苯并菲盘状液晶分子含有刚性核平面和六条或更多的柔链,这些分子通过中心的刚性芳香核之间的大 π 键和柔性链之间的范德华力自组装成高度有序的六方柱状相,电子或空穴沿着其中心柱进行有效地传递,从而具有较好的电荷传输性质。如图 4 所示,衍生物 A 分子的空穴传输速率常数($5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$)约为电子传输速率常数的 10 倍。衍生物 C 分子的空穴传输速率常数($3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$)约为电子传输速率常数的 10 倍。电荷传输性能越好,则掺有该液晶的太阳能电池光电转换效率就越高^[53]。

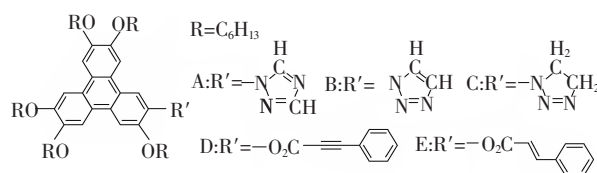


图 4 苯并菲衍生物的化学结构

Fig. 4 Chemical structure of Benzene derivatives

2010 年,Jeong^[54] 将向列液晶 4-cyano-40-pentylbiphenyl 和 4-cyano-40-octylbiphenyl 作为添加剂应用到 OPV 中,作为电荷传输的通道,与 P3HT:PC61BM 相混合,相比未添加向列液晶的光电转换效率从 2.14% 提高到 3.72%。Yilmazcanli^[55] 报道,具有液晶性的 Chiral (S)-5-octyloxy-2-[4-(2-methylbutoxy)-phenylimino]-methyl-phenol 使 OPV 电流密度从 4.1 mA/cm² 提高到 11.2 mA/cm²。光电转换效率从 1.1% 提高到 2.9%。

2011 年,Zheng^[56] 通过添加盘状液晶 HAT4 (图 5),在开路电压没有减小的情况下 OPV 的电

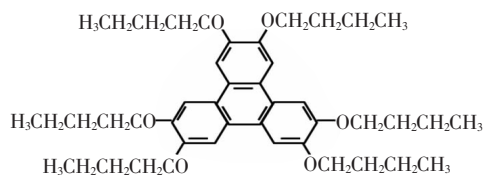


图 5 HAT4 化学结构式

Fig. 5 Chemical structure of HAT4

流密度和填充因子都有提高。HAT4 作为电子和空穴的运输通道,将 OPV 转换效率从 2.1% 提高到 3.5%。

2011 年, Lee^[57] 的一篇文献指出,将聚(丙烯酸酰胺)盘状液晶作为电荷运输隔层插入 OPV 中,实验结果显示该液晶可促进光吸收增加 16%,进而提高 OPV 光电转换效率。

2013 年, Chi^[58] 的一篇文献报道,液晶材料也可以用于染料敏化太阳能电池中。例如具有一个 $C=C$ 键的液晶材料 1-[(4-ethenylphenyl)methyl]-3-butyl-imidazolium iodide (EBII) 和有两个 $C=C$ 键的 1-[(4-ethenylphenyl)methyl]-3-vinyl-imidazolium iodide (EVII) 作为固态电解质用于敏化太阳能电池中(图 6),前者的良好电荷传输性以及低电子空穴复合率使电池光电转换效率高达 4.7%,而后者使用后的效率为 3.8%。

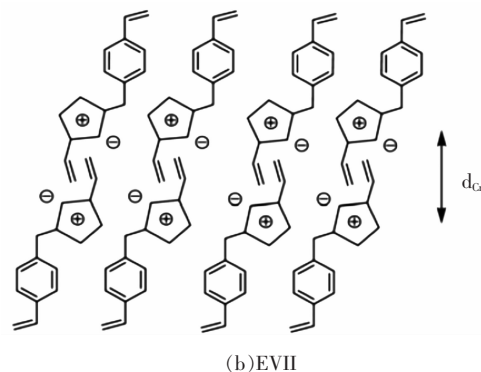
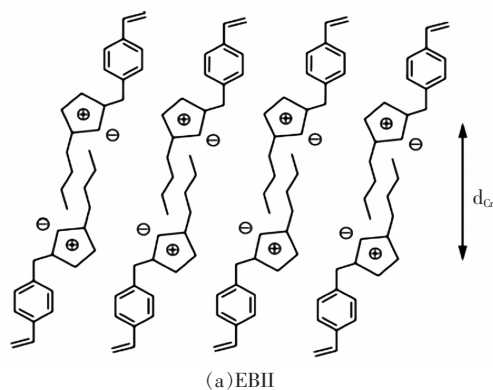


图 6 EBII 与 EVII 化学结构式

Fig. 6 Chemical structure of EBII EVII

4 结 论

具有较好载流子输运性能以及自组装特性的液晶材料分子在 OPV 中的应用是液晶材料应用领域的一个新的拓展。液晶材料作为 OPV 器件中的活性材料(给体或受体)以及添加剂都能够有

效提高 OPV 的能量转换效率,然而,目前在 OPV 中使用液晶材料的相对较少,工艺简单。因此,合成具有较好空穴、电子传送性能以及良好自组装特性的液晶材料和改进制作工艺对 OPV 未来的发展具有十分重要的意义和潜力。基于以上分析,笔者认为,未来关于液晶材料的应用研究工作需要从以下几个方面进行突破。

(1)在给体材料和受体材料方面,合成和利用具有较好的半导体性能的液晶材料,实现新材料与给体材料 HOMO 能级或受体材料 LUMO 能

级更好匹配,从而有利于活性层中激子的分离以及空穴、电子的传输,从而达到提高器件光电性能的目的。

(2)在添加剂方面,利用液晶材料的自组装特性和分子之间相互作用,通过引入新型的液晶材料,改进薄膜制作工艺,优化活性层内部给体材料和受体材料的分布,更好地控制 OPV 的异质结界面及微观结构,从而增强激子分离、电荷转移以及输运能力。进而提高器件光电转换效率。

参 考 文 献:

- [1] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [J]. *J. Appl. Phys.*, 1954, 25(5): 676-677.
- [2] Mbr P. Silicon solar energy converters [J]. *J. Appl. Phys.*, 1955, 26(5): 534-540.
- [3] Nicholas G, Martin P, Harmut K. Photogeneration of charge carriers in tetracene [J]. *J. Chem. Phys.*, 1966, 45(7): 2639.
- [4] Hsiang C, Hou J H, Zhang S Q, *et al.* Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency [J]. *Nat. Photonics*, 2009, 3(11): 649-653.
- [5] 张天慧,朴玲钰,赵谡玲,等.有机太阳能电池材料研究新进展 [J]. *有机化学*, 2011, 31(2): 260-272.
- [6] Young K J, Hee K S, H-h L, *et al.* New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based Titanium oxide as an optical spacer [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(5): 572-576.
- [7] Reyes-reyes M, Kim K, Carroll D L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends. [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(8): 83506(1-3).
- [8] Xue J E, Rand B P, Uchida S, *et al.* A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(1): 66-71.
- [9] Kim K, Liu J W, Namboothiry M A, *et al.* Roles of donor and acceptor nanodomains in 6 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(16): 163511(1-3).
- [10] Service R F. Outlook brightens for plastic solar cells [J]. *Science*, 2011, (332): 293.
- [11] Steffanie R. Heliatick sets new world record efficiency of 10.7% for its organic tandem cell[EB/OL]. Heliatick: Nigel Robson[2012-7-24]. http://www.helitek.com/wp-content/uploads/2012/09/120427_PI_Heliatick-world-record-10_7-percent-efficiency.pdf.
- [12] 李萌,王传坤,李晨希,等.基于富勒烯类材料太阳能电池研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 2013, 32(2): 70-76.
- [13] 黄维,密保秀,高志强.有机电子学 [M]. 北京:科学出版社, 2011: 224-241.
- [14] Dieter W, Dieter M. Organic solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 1991, 3(3): 129-138.
- [15] Zhao Y, Xie Z Y, Qin C J, *et al.* Enhanced charge collection in polymer photovoltaic cells by using an ethanol-soluble conjugated polyfluorene as cathode buffer layer [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 2009, 93(5): 604-608.
- [16] Tetsuo S. *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* [M]. Access Online Via Elsevier, 2006.
- [17] 张剑,杨秀程,冯晓东.有机太阳能电池结构研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 2012, 11(31): 75-78.
- [18] Krishna B H, Sandeep K. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40(1): 306-319.
- [19] 王海涛,李敏,白炳莲.几类非常规液晶材料的研究进展 [J]. *化学通报*, 2012, 75(1): 27-30.
- [20] 白玉勤,郭金宝,魏杰.可聚合型溶致液晶组装体的研究进展 [J]. *信息记录材料*, 2012, 13(1): 18-27.
- [21] 肖中鹏,麦堪成,曹民,等.热致液晶聚合物的研究进展 [J]. *广州化工*, 2013, 41(3): 9-12.

- [22] 托合塔尔汗沙拉,郭金宝,魏杰.碳纳米管/热致液晶复合材料的研究进展[J].信息记录材料,2010,(6):37-49.
- [23] 刘萍.高性能热致液晶聚合物 LCP 基板卷材开发与应用[J].印制电路信息,2010,2(1):20-22.
- [24] 陈锡敏, 闻建勋. 含氟二苯乙炔类蓝相液晶的研究进展[J]. 液晶与显示, 2013, 28(1): 33-44.
- [25] 周路,张丹,郑致刚,等. 偶氮分子掺杂对蓝相液晶选择性反射波长的影响[J]. 液晶与显示, 2013, 28(1): 7-14.
- [26] Cornil J, Lemaire V, Calbert J, *et al.* Charge transport in discotic liquid crystals: A molecular scale description [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(10): 726-729.
- [27] Van D A, Warman J M. The core-size effect on the mobility of charge in discotic liquid crystalline materials [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(2): 130-133.
- [28] Van D A, Warman J M, Hiroshi H, *et al.* Charge transport in the mesomorphic free-radical compound bis (octakis (dodecyloxy) phthalocyaninato) lutetium (III) [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(45): 9224-9232.
- [29] Saad M, Ali B, Bader G, *et al.* Macrodiscotic liquid crystals derived from planar phthalocyanine oligomers [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45(25): 4865-4868.
- [30] Van N F, Picken S J, Arend-Jan S, *et al.* Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: toward molecular wires and molecular ionoelectronics [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(40): 9957-9965.
- [31] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48(2): 183-185.
- [32] Funahashi M, Hanna J. Fast hole transport in a new calamitic liquid crystal of 2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(11): 2184-2187.
- [33] Hanna J, Kogo K, Toshio Y, *et al.* Ferroelectric charge-transport liquid crystal material[P]:EP, EP0972817 [P]. 2004-10-13.
- [34] Chen J N, Peng T Y, Fan K, *et al.* Optimization of plastic crystal Ionic liquid electrolyte for solid-state dye-sensitized solar cell [J]. *Electrochim. Acta*, 2013,(94):1-6
- [35] Schmidt-mende L, Fichtenkötter A, Müllen K, *et al.* Efficient organic photovoltaics from soluble discotic liquid crystalline materials [J]. *Phys. E: Low-dimens. Syst. Nanostruct.*, 2002, 14(1): 263-267.
- [36] Funahashi M, Tamaoki N. Electronic conduction in the chiral nematic phase of an oligothiophene derivative [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2006, 7(6): 1193-1197.
- [37] Yazaki S, Funahashi M, Takashi K. An electrochromic nanostructured liquid crystal consisting of π -conjugated and Ionic moieties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(40): 13206-13207.
- [38] Keiji T, Hiroaki I, Jun-ichi H. Reinvestigation of carrier transport properties in liquid crystalline 2-phenylbenzothiazole derivatives [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(42): 12041-12044.
- [39] Singh M, Kurchania R, Mikroyannidis J A, *et al.* An a-d-a small molecule based on the 3, 6-dithienylcarbazole electron donor (d) unit and nitrophenyl acrylonitrile electron acceptor (a) units for solution processed organic solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(6): 2297-2306.
- [40] Zhou J Y, Wan X J, Liu Y S, *et al.* Small molecules based on benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene unit for high-performance solution-processed organic solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(39): 16345-16351.
- [41] Kwang A S, Taewon B, Sakthivel P, *et al.* Development of dye-sensitized solar cells composed of liquid crystal embedded, electrospun POLY (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofibers as polymer GEL electrolytes [J]. *ACS Appl. Mater. & Interfac.*, 2012, 4(4): 2096-2100.
- [42] 姜鸿基,邓先宇,黄维.基于富勒烯和噻吩聚合物的本体异质结太阳能电池[J].化学进展,2008,20(9):1361-1374.
- [43] Adam D, Haarer D, Closs F, *et al.* Discotic liquid crystals-A new class of fast photoconductors [J]. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, 97(10): 1366-1370.
- [44] Funahashi M, Hanna J. Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenyl-naphthalene liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(5): 602-604.
- [45] Redecker M, Bradley D, Inbasekaran M, *et al.* Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(11): 1565-1567.
- [46] Redecker M, Bradley D, Inbasekaran M, *et al.* Mobility enhancement through homogeneous nematic alignment of a liquid-crystalline polyfluorene [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(10): 1400-1402.

- [47] Craats A D, Warman J M, Fechtenkötter A, *et al.* Record charge carrier mobility in a room-temperature discotic liquid-crystalline derivative of hexabenzo coronene [J]. *Adv. Mater.*, 1999, 11(17): 1469-1472.
- [48] Schmidt-mende L, Fechtenkötter A, Müllen K, *et al.* Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics [J]. *Science*, 2001, 293(5532): 1119-1122.
- [49] Suk S W, Hwan-hee J, Mi-kyoung K, *et al.* Effects of functional groups at perylene diimide derivatives on organic photovoltaic device application [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16(4): 384-390.
- [50] Christian H, Weickert J, Al-hussein M, *et al.* Discotic materials for organic solar cells: effects of chemical structure on assembly and performance [J]. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, 2010, 94(3): 560-567.
- [51] Sun Q J, Dai L M, Zhou X L, *et al.* Bilayer-and bulk-heterojunction solar cells using liquid crystalline porphyrins as donors by solution processing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(25): 253253-253505.
- [52] 陈伟. 液晶诱导取向调控聚合物/ZnO 纳米晶杂化太阳能电池微观结构及其性能 [D]. 南昌:南昌大学, 2012.
- [53] 杨琼芬, 聂汉, 陈自然, 等. 三唑和环戊烯苯并菲衍生物盘状液晶分子的电荷传输性质 [J]. *物理学报*, 2012, 61(6): 63102-63102.
- [54] Jeong S, Kwon Y, Choi B, *et al.* Effects of nematic liquid crystal additives on the performance of polymer solar cells [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, 211(23): 2474-2479.
- [55] Yilmaz C N, Günes S, Pivrikas A, *et al.* Chiral (S)-5-octyloxy-2-[(4-(2-methylbutoxy)-phenylimino)-methyl]-phenol liquid crystalline compound as additive into polymer solar cells [J]. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, 2010, 94(6): 1089-1099.
- [56] Zheng Q, Fang G J, Bai W B, *et al.* Efficiency improvement in organic solar cells by inserting a discotic liquid crystal [J]. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, 2011, 95(8): 2200-2205.
- [57] Lee Chun-che, Huang W Y. Insertion of poly (acrylamide) disc-columnar liquid crystals as a functional template in organic photovoltaics [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 126(S2): E70-E77.
- [58] Seok C W, Harim J, Jin K S, *et al.* Ionic liquid crystals: Synthesis, structure and applications to I2-free solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *Macromol. Res.*, 2013, 21(3): 315-320.