

有机太阳能电池活性层材料的研究进展

李 悦¹, 马 迪², 李国伟², 刘学斌³, 郑浩铤¹

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 邯郸 056027;
3. 中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳 518000)

摘要:有机太阳能电池(organic solar cell, OSCs)是一类重要的光伏器件,具有质量轻、易加工等优点,是光伏领域的研究热点之一。传统的有机太阳能电池采用经典的叠层结构,按照功能对叠层进行划分可分为电子传输层、活性层和空穴传输层。其中,活性层材料是实现从太阳能转换到电能的关键组分。活性层的材料种类、内部结构和表面形貌都会对整个光伏器件的能量转换效率(power conversion efficiencies, PCE)产生重要的影响。本文介绍了近年来 OSCs 活性层材料(主要包括富勒烯和非富勒烯两大类)的研究进展,并对其发展趋势进行了展望。

关键词: OSCs; 活性层材料; 富勒烯; 非富勒烯

引言

传统化石能源的大量使用导致温室气体大量排放,产生了严重的环境污染,而且对化石能源的过度依赖也造成了能源枯竭危机。太阳能因其清洁且蕴藏量丰富而受到越来越多的关注。通过低污染的太阳能电池获取稳定的能量输出,是有效利用太阳能的一种途径。自 1958 年 Kearns 和 Calvin^[1]制备出酞菁镁太阳能电池以来,有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)就引起了人们的关注,但其极低的能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)一直限制着 OSCs 的发展和应用。直到 1986 年邓青云博士^[2]发明了第一个双层异质结有机太阳能电池,激子得以有效解离成自由的电子和空穴,并沿着 n 型和 p 型材料分别扩散至电极处,使得 PCE 提高至接近 1%,为有机太阳能电池的研究做出了巨大贡献。但由于受激子扩散长度的限制,能量转换效率仍然较低。1995 年,Heeger 等^[3]提出体异质结(bulk-heterojunction, BHJ)有机太阳能电池的概念,通过制备给体材料和受体材料相互混合的相结构,为激子的有效扩散与分离增加了大量的界面,双层异质结中的激子扩散和分离问题得到了有效解决^[4]。自此,研究人员通过理论研究和材料设计,将有机太阳能电池的能量转换效率提高到 11% 以上。Jin 等^[5]基于萘并[1,2-C:5,6-C']双([1,2,5]噻二唑)(naphtho[1,2-c:5,6-c']bis([1,2,5]thiadiazole), NT)开发了新型的 π - π 共轭聚合物 PNTT,采用 PNTT:PC71BM 为活性层的倒置型结构,器件的 PCE>11%,实现了目前 NT 基共聚物太阳能电池的最高 PCE 值。Hu 等^[6]报道了一种基于窄带隙给体聚合物 PTB7 和受体小分子 ITIC 的卤化铅钙钛矿太阳能电池,PTB7:ITIC 前驱体与卤化铅充分渗透混合在钙钛矿中形成 BHJ 结构,提高了卤化铅钙钛矿太阳能电池的光伏响应,其 PCE 值超过 20%。Zhang 等^[7]基于 PCE11:PCBM 体系,通过对 PCE11 的分子量和结晶性进行优化设计,使得 PCE 可达到 11% 以上。Lin 等^[8]报道了基于中带隙聚合物给体 FTAZ 和窄带隙非富勒烯受体 IDIC 组合的太阳能电池,FTAZ:IDIC 共混物在激子扩散范围内呈现高度的相分离结构和相纯度,有利于激子分离和电荷传输,且 PCE 值达到 12.5%。

1 有机太阳能电池活性层材料的作用

有机太阳能电池采用叠层器件结构,由正极、空穴传输层、活性层、电子传输层和负极组成。其中活

性层主要由给体材料和受体材料组成,是实现光电转换的重要部分,活性层的材料对电池的整体性能具有决定性作用。受体材料的 LUMO 能级和给体材料的 HOMO 能级之间的能差决定了电池的短路电流 J_{sc} 和开路电压 V_{oc} ;给体材料和受体材料各自的相区尺寸决定了激子扩散的效率,进而影响到电荷的分离^[9]。因此,活性层材料的研究对提高有机太阳能电池的 PCE 具有重要的意义。

2 太阳能电池无机活性层材料

应用于有机太阳能电池的活性层材料主要分为无机活性层材料和有机活性层材料两大类。无机活性层材料的研究为推动太阳能电池的发展起到了关键的推动作用,根据无机材料的种类可以把太阳能电池分为三代^[10]。

第一代是以硅晶体材料为主的晶硅电池。1954 年美国贝尔实验室发明了第一块实用性的 p-n 结硅晶太阳能电池。经过数十年的发展,硅晶太阳能电池已经成为最重要的光伏器件之一,占据了全球光伏器件市场 90% 的份额^[11]。2018 年,Bullock 等^[12]用单晶硅和非单晶硅两种材料制备了异质结构的活性层,并且在活性层与阴极之间使用 TiO_x 材料作为保护层,得到了 $PCE=20.7\%$ 的晶硅电池。但是,制作单晶硅太阳能电池需要采用价格高昂的高纯度单晶硅,并且加工工艺复杂,这在一定程度上限制了硅晶太阳能电池的推广使用。

第二代是以碲化镉(CdTe)等化合物为代表的薄膜太阳能电池。CdTe 是一种具有理想带隙(1.45eV)和良好吸光能力的半导体材料,可应用于制作薄膜太阳能电池^[13]。2017 年,美国 First Solar 制备得到了 $PCE=21.5\%$ 的 CdTe 薄膜太阳能电池^[14]。但是,薄膜太阳能电池常常要使用 Cd、Te 等有毒元素,并且制备薄膜需要用到昂贵的沉积设备,增加了制备成本,限制了其应用范围。

第三代是以钙钛矿太阳能电池为代表的新一代高效电池。钙钛矿电池是近年来发展得最为迅猛的一类无机太阳能电池,2009 年钙钛矿电池刚被报道时 PCE 为 3.8%,2017 年,钙钛矿电池的 PCE 就被提升到了 22.7%^[15]。钙钛矿电池的活性层主要是由分子式为 ABX_3 的晶体构成,其中,A 代表阴离子,B 代表尺寸小于 A 的阳离子,X 代表卤素离子^[16]。钙钛矿晶体结构如图 1 所示。Miyasaka 课题组^[17]在 2009 年首次使用了 $CH_3NH_3PbBr_3$ 和 $CH_3NH_3PbI_3$ 两种钙钛矿材料作为敏化剂,构成了染料敏化太阳能电池。Sahli 等^[18]在单晶硅表面上沉积了一层钙钛矿材料,构成了双层异质结构的钙钛矿-硅晶串联电池,器件 PCE 达到 25.2%。但是钙钛矿晶体制造成本较高也限制了其应用规模。

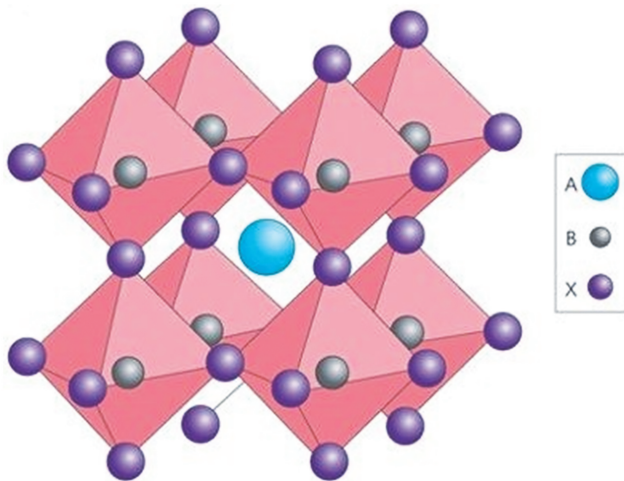


图 1 钙钛矿晶体结构

Figure 1 The structure of perovskite crystal

综上所述,无机活性层材料的显著优点是 PCE 高,但是存在的明显缺陷是加工工艺复杂,制造成本高昂,不利于进行大规模的生产和使用。

3 有机太阳能电池有机活性层材料

3.1 富勒烯体系

富勒烯体系的有机太阳能电池近期发展迅速,苯并二噻吩(BDT)是近十年来应用于有机太阳能电池活性层的重要材料之一。BDT 具有刚性的平面结构,分子间具有较强的 π - π 堆积,进而使其有着较高的电迁移率。同时,由于 BDT 的分子结构容易改变,故可通过改变其分子结构以得到不同活性材料。所以,BDT 衍生物不断应用到有机太阳能材料中,其有机光伏器件效率也在不断提高^[19, 20]。

因硫原子具有比氧原子更弱的给电子能力,采用含硫原子的基团 BDT 分子上的氧原子进行取代可以获得更好的光伏性能。Huo 等^[21, 22]将烷基侧链用于有机半导体中,被其取代后的基体有着更为有序分子堆积,同时表现出优异的光电性质。Lee 等^[23]证明二烷基硫醇取代的 BDT 聚合物均表现出比二烷基氧取代聚合物更好的光伏性能。

Kan 等^[24]设计并合成了一种新的小分子 DR3TSBDT,以二烷基硫醇取代的 BDT 作为 SM-OPV 的中心构件。如图 2 所示,DR3TSBDT 与 DR3TBDT 相比,二者化学结构类似,唯一区别是在 DR3TSBDT 中,BDT 侧链的硫原子取代了氧原子。

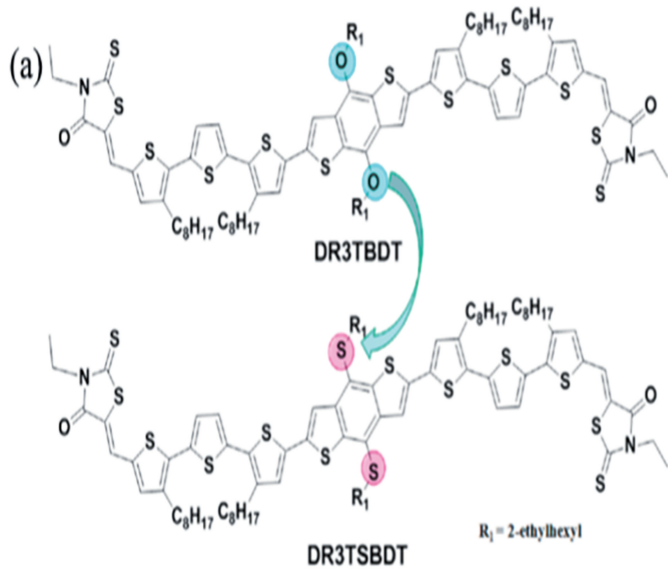


图 2 DR3TBDT 和 DR3TSBDT 的化学结构^[24]

Figure 2 Chemical structures of DR3TBDT and DR3TSBDT^[24]

实验结果表明,硫原子取代氧原子后,基于 DR3TSBDT/PC71BM 的 OPV 器件的 PCE 达到 9.95%,这是传统太阳能电池的最高值。而且该分子在普通有机溶剂(如氯仿、氯苯等)中具有良好的溶解性,具有优异的成膜性能,便于加工。此外,热重分析表明 DR3TSBDT 在氮气下具有优异的热稳定性,其耐热温度最高可达 370℃。

但是,对于二元聚合物体系,由于其活性层只含有一种给体材料和一种受体材料,容易导致吸收光谱范围较窄,从而限制了 PCE 的提高。为进一步提高器件 PCE,发展多元聚合物共混体系至关重要。随着对有机太阳能电池研究的深入,三元体系的有机太阳能电池成为了当前研究的新热点。三元体系指的是在有机太阳能电池中,其活性层包含一种给体和两种受体(或两种给体和一种受体)材料。这种组合可以扩大器件的光吸收范围,进而提高 PCE 值^[25~27]。2015 年,Liu 等^[28]研制的三元体系有机太阳能电池已

实现约 10% 以上的 PCE。由此可看出,制备和优化三元体系太阳能电池是提高 PCE 值的有效方案。

在最新的研究中,Kumari 等^[29]设计并研发出了一种新型三元体系有机太阳能电池。他们选择 PTB7-Th 和 DR3TSBDT 作为给体材料,以 PC71BM 作为受体材料(见图 3)。

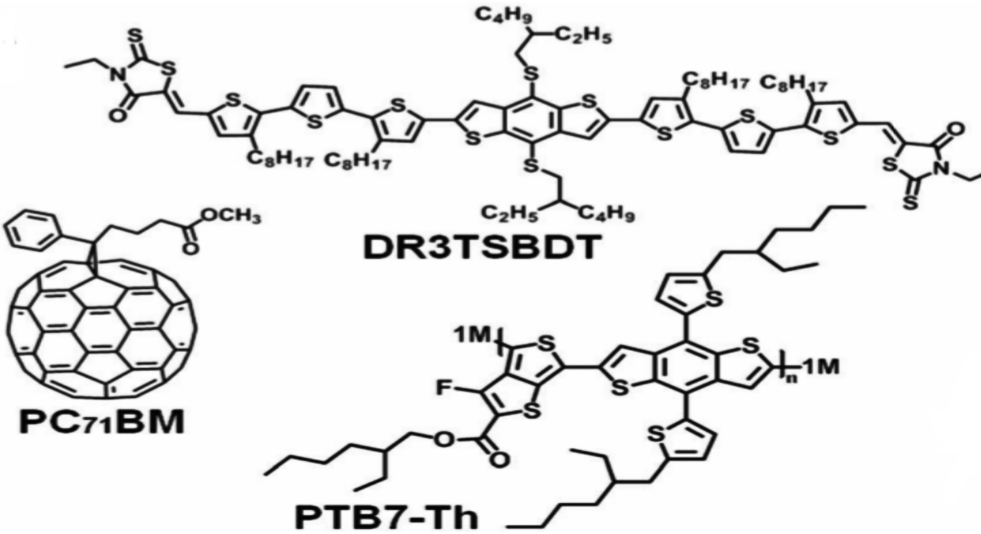


图 3 PTB7-Th, DR3TSBDT 和 PC71BM 的化学结构

Figure 3 Chemical structures of PTB7-Th, DR3TSBDT, and PC71BM

之所以选择 PTB7-Th 和 DR3TSBDT 作为给体材料,是因为 PTB7-Th 和 DR3TSBDT 的吸收光谱互相补充,可有效扩大器件的吸收范围(图 4),进而使得功率转换效率得到了极大提升。同时 PTB7-Th 和 DR3TSBDT 又具有相似的主链结构,相容性较好,可避免相分离等问题。经测试,该三元体系太阳能电池的 PCE 可达到 12.1%。

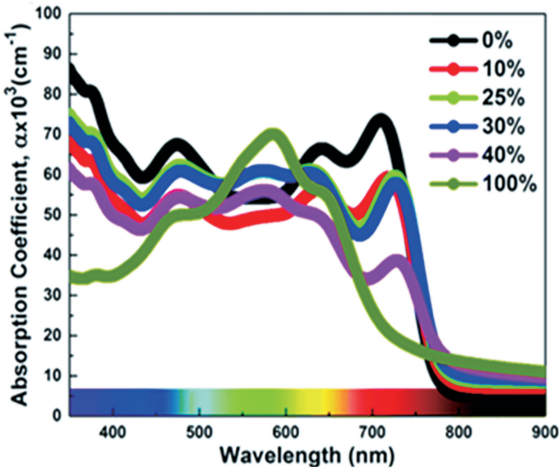


图 4 三元体系吸收光谱图^[29]

Figure 4 Absorption spectra of ternary blend films^[29]

三元体系使得有机太阳能电池的 PCE 值得到前所未有的提升,但亦存在着诸多问题。例如其使用寿命短和加工性能差等缺点使得三元体系的太阳能电池难以广泛应用,并且随着共轭聚电解质厚度的增加,PCE 值会迅速衰减。因此,解决这些问题将是未来太阳能电池的一个重要研究方向。

3.2 非富勒烯体系

在基于非富勒烯受体(NFA)太阳能电池的研究中,目前比较成功的主要包括两种类型。第一种是

以酞酰亚胺(PDI)为代表的芳香二酞酰亚胺衍生物^[30];第二种是基于稠环结构的电子受体(FREAs)。以 2015 年占肖卫课题组^[31]合成的 ADA 型结构电子受体 ITIC 类分子为代表,有效提高了电池的 PCE。其中,对 ITIC 类分子的研究是当前的热点。

占肖卫课题组^[32]还首次利用侧链共轭策略对 ITIC 进行改造,设计并合成了首个二维共轭的稠环电子受体材料 ITIC2。ITIC2 具有七并稠环骨架和共轭侧链,因此与 ITIC1 相比,表现出了红移和更高的吸收、能级和电子迁移率,并且基于 FTAZ:ITIC2 的 OSC 的 PCE 为 11.0%,远高于基于 FTAZ:ITIC1 的 PCE(8.54%)。同一课题组^[33]又将七并稠环骨架改进为九并稠环,以拓宽分子的吸收光谱,并且对其进行异构化,合成了具有相同端基和侧链的 FNIC1 和 FNIC2,结果表明,基于 PTB7-Th:FNIC2 的 OSC 的 PCE 为 13.0%,远高于基于 PTB7-Th:FNIC1 的 PCE(10.3%)。

英国帝国理工学院 Heeney 课题组^[34]对 ITIC 的改造策略是将其侧链的烷基苯替换为烷基链取代,得到了一种新的受体材料 C8-ITIC,具有更小的光学带隙、更高的吸收率和结晶度。基于 PBDB-T:C8-ITIC 的太阳能电池的 PCE 达到了 12.4%,此外,在对供体进行氟化改性后得到的 PFBDB-T:C8-ITIC 器件的 PCE 高达 13.2%。

另一种分子设计策略是将 ITIC 分子的 ADA 型结构改造为 A-DAD-A 型结构,采用此策略设计合成的非富勒烯受体可显著拓宽材料吸收光谱、提高电子迁移率并减少开路电压损失。邹应萍课题组^[35]依据此策略设计了一系列分子,Y1 和 Y2 分子分别由二硫代噻吩并[3,2-b]吡咯并苯并三唑(BZPT)基团和非卤代二氰基亚乙基衍生物(INIC 或 INTC)组成。基于 PBDB-T:Y1 的单结太阳能电池的认证效率达到了 12.6%。之后,对分子结构进一步优化,引入苯并噻二唑(BT)单元,并与氰基茚满二酮缩合而得到了 Y5^[36]。研究表明,研究 Y5 具有较合适的电化学能级和较窄的光学带隙(1.38eV)以及优异的电子迁移率($2.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。在此基础上,用并噻吩取代稠环末端的噻吩,从而得到了非富勒烯受体 Y6^[37],Y6 具有更宽的吸收谱带以及更低的光学带隙(1.33eV)。由 Y6 制成的 OPV 器件在实验室测得的 PCE 达到了 15.7%。

侯剑辉课题组^[38]对氟化非富勒烯受体 Y6 分子中的卤素原子进行替换,得到了一种新的非富勒烯受体 BTP-4Cl。因为非辐射能量损失(0.206eV)的减少,该受体具有更高的电流密度($25.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和开路电压(0.867V),基于 PBDB-TF:BTP-4Cl 器件的 PCE 达到了 16.5%,这是目前最好的效率。

基于稠环结构的电子受体(FREAs)虽然得到的效率较高,并且不断获得突破,但是由于稠环结构合成成本偏高,合成难度较大,陈红征团队^[39]尝试对其进行简化,提出使用非稠环结构作为骨架,设计合成了一类受体分子 PTICH、PTIC 和 PTICO,只需两步合成路线,而且易于纯化。与稠环电子受体 ID4F 相比,PTIC 表现出更高的 PCE(10.27%)和更好的光稳定性。

4 总结与展望

有机太阳能电池与无机太阳能电池相比,具有可加工性强、成本低廉等优势,具有更广阔的应用前景。活性层是有机太阳能电池的关键组成部件,对电池的 PCE 起着决定性的作用。虽然当前对活性层材料的研究已经取得了显著的进步,但是仍然未能进入规模化的生产和应用阶段,原因主要有两点:第一,PCE 与无机太阳能电池相比还有一定的差距,对于太阳能的使用效率还不够理想;第二,加工工艺还需要继续改进,主要包括活性层材料的溶液加工以及印刷厚度控制的问题。虽然当前有机太阳能电池活性层材料仍面临着许多问题和挑战,但是 ITIC 等具有良好可修饰性的材料的出现给予研究者们广阔的创新空间。随着对活性层材料研究的进一步开展,高 PCE、可大规模生产的有机太阳能电池将会应用到日常的生活中。

参考文献:

[1] Kearns D, Calvin M. J Cheml Phys, 1958, 29(4): 950~951.

- [2] Tang C W. ApplPhys Lett, 1986, 48(2): 183~185.
- [3] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. Science, 1995, 270(5243): 1789~1791.
- [4] Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, Marseglia E A, Friend R H, Moratti S C, Holmes A B. Nature, 1995, 376(6540): 498~500.
- [5] Jin Y C, Chen Z M, Xiao M J, Peng J J, Fan B B, Ying L, Zhang G C, Jiang X F, Yin Q W, Liang Z Q, Huang F, Cao Y. Adv Energy Mater, 2017, 7(22): 1700944.
- [6] Hu K H, Wang Z K, Meng L, Wang K L, Zhang Y, Liao L S. J Mater Chem C, 2019, 7(21): 6391~6397.
- [7] Zhang C H, Heumueller T, Gruber W, Almora O, Du X Y, Ying L, Chen J W, Unruh T, Cao Y, Li N, Brabec C J. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(20): 18555~18563.
- [8] Lin Y Z, Zhao F W, Prasad S K K, Chen J D, Cai W Z, Zhang Q Q, Chen K, Wu Y, Ma W, Gao F, Tang J X, Wang C R, You W, Hodgkiss J M, Zhan X W. AdvMater, 2018, 30(16): 1706363.
- [9] Li G, Zhu R, Yang Y. Nat Photonics, 2012, 6(3): 153~161.
- [10] Green M A. Progin Photovoltaics, 2001, 9(2): 123~135.
- [11] Liu J J, Yao Y, Xiao S Q, Gu X F. J Phys D-Appl Phys, 2018, 51(12):
- [12] Bullock J, Wan Y M, Xu Z R, Essig S, Hettick M, Wang H C, Ji W B, Boccard M, Cuevas A, Ballif C, Javey A. ACS Energy Lett, 2018, 3(3): 508~513.
- [13] Britt J, Ferekides C. Appl Phys Lett, 1993, 62(22): 2851~2852.
- [14] Green M A, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop E D, Levi D H, Hohl-Ebinger J, Ho-Baillie A W Y. Prog Photovoltaics, 2017, 25(7): 668~676.
- [15] Seok S I, Gratzel M, Park N G. Small, 2018, 14(20): 1704177.
- [16] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. Nat Photonics, 2014, 8(7): 506~514.
- [17] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. J Am Chem Soc, 2009, 131(17): 6050~6051.
- [18] Sahli F, Werner J, Kamino B A, Brauninger M, Monnard R, Paviet-Salomon B, Barraud L, Ding L, Leon J J D, Sacchetto D, Cattaneo G, Despeisse M, Boccard M, Nicolay S, Jeangros Q, Niesen B, Ballif C. Nat Mater, 2018, 17(9): 820~826.
- [19] Carsten B, Szarko J M, Son H J, Wang W, Lu L Y, He F, Rolczynski B S, Lou S J, Chen L X, Yu L P. J Am Chem Socy, 2011, 133(50): 20468~20475.
- [20] Zhou J Y, Wan X J, Liu Y S, Zuo Y, Li Z, He G R, Long G K, Ni W, Li C X, Su X C, Chen Y S. J Am Chem Soc, 2012, 134(39): 16345~16351.
- [21] Huo L J, Yi Z, Li Y F. Macromol Rapid Comm, 2009, 30(11): 925~931.
- [22] Cui C H, Wong W Y, Li Y F. Energy & Environ Sci, 2014, 7(7): 2276~2284.
- [23] Lee D, Stone S W, Ferraris J P. Chem Comm, 2011, 47(39): 10987~10989.
- [24] Kan B, Li M M, Zhang Q, Liu F, Wan X J, Wang Y C, Ni W, Long G K, Yang X, Feng H R, Zuo Y, Zhang M T, Huang F, Cao Y, Russell T P, Chen Y S. J Am Chem Soc, 2015, 137(11): 3886~3893.
- [25] Servaites J D, Savoie B M, Brink J B, Marks T J, Ratner M A. Energy & Environ Sci, 2012, 5(8): 8343~8350.
- [26] Kan B, Zhang Q, Li M M, Wan X J, Ni W, Long G K, Wang Y C, Yang X, Feng H R, Chen Y S. J Am Chem Soc, 2014, 136(44): 15529~15532.
- [27] Lee J M, Lim J, Lee N, Park H I, Lee K E, Jeon T, Nam S A, Kim J, Shin J, Kim S O. Adv Mater, 2015, 27(9): 1519~+.
- [28] Liu S H, You P, Li J H, Li J, Lee C S, Ong B S, Surya C, Yan F. Energy & Environ Sci, 2015, 8(5): 1463~1470.
- [29] Kumari T, Lee S M, Kang S H, Chen S, Yang C. Energy & EnvironSci, 2017, 10(1): 258~265.
- [30] Zhang A D, Li C, Yang F, Zhang J Q, Wang Z H, Wei Z X, Li W W. Angew Chem Int Edit, 2017, 56(10): 2694~2698.
- [31] Lin Y Z, Zhang Z G, Bai H T, Wang J Y, Yao Y H, Li Y F, Zhu D B, Zhan X W. Energy & Environ Sci, 2015, 8(2): 610~616.
- [32] Wang J Y, Wang W, Wang X H, Wu Y, Zhang Q Q, Yan C Q, Ma W, You W, Zhan X W. Adv Mater, 2017, 29(35): 1702125.
- [33] Wang J Y, Zhang J X, Xiao Y Q, Xiao T, Zhu R Y, Yan C Q, Fu Y Q, Lu G H, Lu X H, Marder S R, Zhan X W. J Am Chem Soc, 2018, 140(29): 9140~9147.
- [34] Fei Z P, Eisner F D, Jiao X C, Azzouzi M, Rohr J A, Han Y, Shahid M, Chesman A S R, Easton C D, McNeill C R, Anthopoulos T D, Nelson J, Heeney M. Adv Mater, 2018, 30(13): 1705209.
- [35] Yuan J, Huang T Y, Cheng P, Zou Y P, Zhang H T, Yang J L, Chang S Y, Zhang Z Z, Huang W C, Wang R, Meng D, Gao F, Yang Y. Nat Comm, 2019, 10: 1624.
- [36] Yuan J, Zhang Y Q, Zhou L Y, Zhang C J, Lau T K, Zhang G C, Lu X H, Yip H L, So S K, Beaupre S, Mainville M, Johnson P A, Leclerc M, Chen H G, Peng H J, Li Y F, Zou Y P. Adv Mater, 2019, 31(17): 1807577.

[37] Yuan J, Zhang Y Q, Zhou L Y, Zhang G C, Yip H L, Lau T K, Lu X H, Zhu C, Peng H J, Johnson P A, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y F, Zou Y P. *Joule*, 2019, 3(4): 1140~1151.

[38] Cui Y, Yao H F, Zhang J Q, Zhang T, Wang Y M, Hong L, Xian K H, Xu B W, Zhang S Q, Peng J, Wei Z X, Gao F, Hou J H. *Nat Comm*, 2019, 10(1): 2515.

[39] Yu Z P, Liu Z X, Chen F X, Qin R, Lau, Yin J L, Kong X Q, Lu X H, Shi M M, Li C Z, Chen H Z. *Nat Comm*, 2019, 10(1): 2152.

Research Progress on Active Layer Materials of Organic Solar Cells

LI Yue¹, MA Di², LI Guo-wei², LIU Xue-bin³, ZHENG Hao-ting¹

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China* ;
2. *The 718th Research Institute of CSIC, Handan 056027, China* ; 3. *Shenzhen Institutes of
Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518000, China*)

Abstract:Organic solar cells (OSCs) are important photovoltaic devices with light weight and easy to be processed. They are the research hotspots in the field of photovoltaics. Conventional organic solar cells adopt classical laminated structure, and consist of electron transport layer, active layer, and a hole transport layer. Among them, the active layer material is a key component to realize the conversion from solar energy to electrical energy. The material types, internal structure and surface topography of the active layer will have an important impact on the power conversion efficiencies (PCE) of the photovoltaic device. Here, we introduce the research progress of OSCs active layer materials in recent years and summarize the active layer materials of fullerene OSCs and non-fullerene OSCs, and then we predict the development trend of them.

Key words:OSCs; Active layer materials; Fullerene; Non-fullerene