Supporting Information

Multifunctional Benzene-Based Solid Additive for Synergistically Boosting Efficiency and Stability in Layer-by-Layer Organic Photovoltaics

Junchen Li[1,2], Peng He[1,2], Wuchao Xie[1,2], Yujie Xie[1,2], Yongquan Fu[1,2], Shutian Huang[1,2], Guojuan Lai[1,2], Zhen Wang[1,2], Fujun Zhang[1,2]* and Xixiang Zhu[1,2]*

[1] Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Department of Physics, School of Science, Beijing JiaotongUniversity, Beijing 100044, China
[2] Tangshan Research Institute of Beijing Jiaotong University, Tangshan 063000, China
* Correspondence: fjzhang@bjtu.edu.cn, xxzhu@bjtu.edu.cn

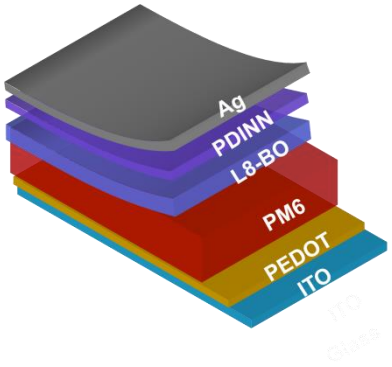


Figure S1. Schematic structure of LOPV devices.

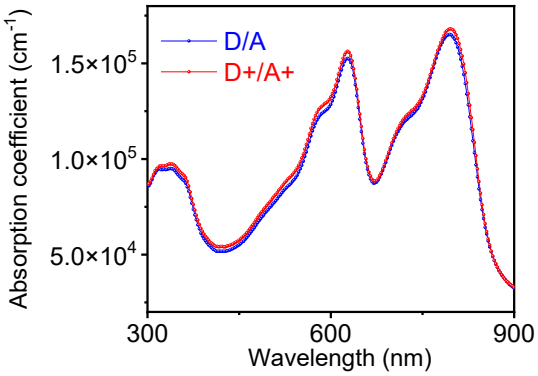


Figure S2. Absorption spectra of LbL PM6/L8-BO films without solid additive and with 0.05 wt% 4-TBA doping in both the donor-PM6 and acceptor-L8-BO layers.

Table S1. The photovoltaic parameters over time of LbL PM6/L8-BO devices without 0.05 wt% 4-TBA doping.

Hours	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [a] [%]
0	0.888 （0.886±0.001）	25.33 （25.20±0.2）	74.90% （74.70±0.1）	16.85% （16.64±0.2）
25	0.855 （0.843±0.001）	24.19 （24.00±0.1）	69.30% （69.20±0.1）	14.33% （14.10±0.2）
50	0.847 （0.84±0.002）	24.3 （24.10±0.2）	66.40% （66.20±0.2）	13.67% （13.44±0.2）
75	0.846 （0.84±0.002）	24.48 （24.10±0.2）	65.80% （65.20±0.3）	13.63% （13.42±0.2）
100	0.837 （0.83±0.004）	24.93 （24.10±0.3）	64.40% （64.00±0.2）	13.44% （13.13±0.2）
125	0.835 （0.83±0.003）	23.48 （23.17±0.3）	63.60% （62.78±0.3）	12.47% （12.12±0.2）
150	0.82 （0.82±0.002）	24.83 （24.62±0.1）	61.60% （59.94±0.3）	12.54% （12.10±0.1）
175	0.838 （0.81±0.001）	23.00 （22.84±0.1）	63.80% （59.86±0.3）	12.30% （12.06±0.1）

[a] Calculation based on 4 devices.

Table S2. The photovoltaic parameters over time of LbL PM6/L8-BO devices with 0.05 wt% 4-TBA doping in both the donor and acceptor layers.

Hours	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [a] [%]
0	0.894 （0.889±0.002）	26.74 （26.60±0.2）	75.70% （74.80±0.2）	18.10% （17.99±0.1）
25	0.885 （0.864±0.001）	25.35 （25.28±0.2）	74.00% （72.69±0.3）	16.60% (16.44±0.1)
50	0.881 （0.870±0.001）	23.38 （22.46±0.4）	74.70% （72.41±0.2）	15.39% (14.77±0.1)
75	0.868 （0.868±0.001）	24.94 （24.31±0.4）	69.80% （69.45±0.1）	15.11% (14.42±0.2)
100	0.868 （0.856±0.002）	24.46 （24.16±0.3）	70.10% （69.31±0.2）	14.88% (14.16±0.1)
125	0.859 （0.848±0.002）	24.54 （24.24±0.5）	66.20% （65.31±0.2）	13.95% (13.76±0.1)
150	0.855 （0.833±0.004）	24.91 （24.12±0.3）	65.10% （65.11±0.1）	13.87% (13.54±0.2)
175	0.855 （0.832±0.003）	24.53 （24.01±0.2）	65.60% （65.09±0.1）	13.76% (13.48±0.1)

[a] Calculation based on 4 devices.