

Oona Lehtonen

**UUDET POLYMEERIDONORIT
JA FULLEREEENITTOMAT
PIENIMOLEKYYLISET AKSEPTORIT
POLYMEERIAURINKOENNOISSA**

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta (ENS)
Tarkastaja: Yliopistonlehtori, dosentti Terttu Hukka
Huhtikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Oona Lehtonen: Uudet polymeeridonorit ja fullereenittomat pienimolekyyliset akseptorit polymeeriaurinkokennoissa
New polymer donors and non-fullerene small-molecular acceptors in polymer solar cells
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma
Huhtikuu 2020

Ilmastonmuutoksen sekä uusiutumattomien energialähteiden rajallisuuden takia uusiutuvien energialähteiden käyttö on kasvanut paljon viime vuosina. Polymeeriaurinkokennot (PSC) ovat yksinkertaisia, edullisia ja kestäväen kehityksen mukaisia, minkä ansiosta ne ovat hyvä vaihtoehto energiantuotannossa. Ongelmana on kuitenkin polymeeriaurinkokennojen heikko hyötysuhde (PCE). Kuitenkin PSC:ien tutkimukseen on panostettu paljon ja hyötysuhdetta on saatu nostettua jonkin verran erilaisilla keinoilla. Tämän työn tarkoituksena on ollut etsiä kirjallisuudesta vuosina 2018–2020 julkaistuja, hyötysuhteeltaan 14,2 % ylittäviä polymeeriaurinkokennoja, joissa donorina (D) eli elektronin luovuttajana on polymeeri ja akseptorina (A) eli elektronin vastaanottajana on fullereeniton pienimolekyylinen (NFA). Työssä esitellään 19 erilaista donori–akseptori (D–A) -paria, joiden avulla on saatu yli 14,2 % PCE-arvoja. Työn tavoite on selvittää, minkälaisia rakenteita ja ominaisuuksia tehokkaissa kennoissa käytetyillä donoreilla ja akseptoreilla on, minkälaisia molekyylihallinnusmenetelmiä on käytetty niiden tutkimisessa ja minkälaisia tuloksia on saatu.

Viime vuosina julkaistut tehokkaat kennot ovat olleet massaheteroliitoksellisia (BHJ). Kahden viime vuoden aikana on syntetisoitu muutamia tehokkaita NFA:ita ja lukuisia tehokkaita polymeeridonoreita. Tyypillisiä piirteitä akseptoreille ovat akseptori–donori–akseptori (A–D–A) -rakenne, elektroniköyhä fuusioitu rengas ytimenä sekä kloori- tai fluoriatomit molekyyliarakenteessa. Lisäksi tyypillistä on, että energiatasoja muokataan pitkällä konjugoituneilla hiiliketjuilla ja elektroneja puoleensavetävillä tai luovuttavilla substituenteilla. NFA:illa on aina kapea kaistarako. Polymeeridonoreille tyypillistä on, että ne ovat tiofeenijohdannaisia ja niillä on donori–akseptori (D–A) -kopolymeerirakenne. Lisäksi donoreissa käytetään terpolymeerirakenteita. Elektronien luovuttajaksikkönä donoreissa toimii usein bentsoditiofeeni (BDT) -yksikkö. Donoreissa käytetään myös paljon elektroneja puoleensa vetäviä substituenteja, (esim. klooriatomeita ja esteriryhmiä) energiatasojen muokkaamisessa. Polymeeridonoreilla on keskisuuri tai laaja kaistarako. Tehokkaiden D–A-parien suunnittelussa pitää ottaa huomioon kummankin komponentin energiatasot, absorptioalueet ja morfologia. Tällä hetkellä korkein saavutettu PCE:n arvo on 18,22 %, joka saavutettiin D–A-parilla D18:Y6. Donori D18 on D–A-kopolymeeri, jonka akseptoriyksikkönä käytetään fuusioitua rengasrakennetta. Akseptori Y6 perustuu fuusioituun elektroniköyhään ytimeen.

Yleisin aktiivisen kerroksen laskennallisessa molekyylihallinnuksessa käytetty menetelmä on tiheysfunktionaaliteoria (DFT). Lisäksi on käytetty ajasta riippuvaa DFT:tä (TD-DFT) ja molekyyliidynamiikan (MD) simulaatiota. Laskennallisen molekyylihallinnuksen avulla on saatu tehokkaasti selvitettyä D–A-parien optimaalisia molekyyliarakenteita ja rajaorbitaalien energioita sekä kuinka erilaisten yksiköiden (esim. klooriatomin ja esterisubstituentin) lisääminen polymeerien tai akseptorien runkoon vaikuttaa orbitaalienergioihin, hyötysuhteeseen ja muihin ominaisuuksiin. Teoreettisen laskennallisen tarkastelun avulla on esimerkiksi saatu syvempi ymmärrys molekyylien konformaatioista sekä varauksen muodostumisesta ja siirtymisestä aktiivisessa kerroksessa.

On havaittavissa, että vuosien tutkimus on alkanut tuottamaan tulosta. Orgaanisten materiaalien käyttäytymisestä aurinkosähkösovelluksissa ymmärretään yhä enemmän. Joidenkin yhdisteiden tapauksessa ymmärryksen lisääntyminen on paljolti laskennallisen molekyylihallinnuksen ansiota. Ymmärryksen lisääntymisen myötä polymeeriaurinkokennoista on saatu tehokkaampia ja on keksitty uusia yhä parempia keinoja (esim. tehokas molekyyliarakenteen muokkaus, aukkojen kuljetuskerroksen (HTL) muokkaus ja platina (II) -kompleksointi) saavuttaa tehokkaita D–A-pareja. Aktiivisen kerroksen materiaaleja kehitetään jatkuvasti paremmiksi.

Avainsanat: polymeeridonori, fullereeniton akseptori, hyötysuhde, laskennallinen molekyylihallinnus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. POLYMEERIAURINKOKENNOT	3
2.1 Massaheteroliitoksellisen kennon rakenne	3
2.1.1 Aktiivinen kerros	4
2.1.2 Akseptori.....	5
2.1.3 Donori	5
2.2 Toiminta	6
2.3 Aurinkokennojen toimintaa karakterisoivat suureet.....	8
3. TEHOKKAAT DONORI–AKSEPTORI-PARIT	9
3.1 Fluorattu indaseenoditienotiofeenipohjainen akseptori.....	9
3.1.1 Bentsoditiofeenipohjainen kloorattu kopolymeeridonori.....	10
3.1.2 Bentsoditiofeenipohjainen fluorattu kopolymeeridonori	12
3.1.3 Bentsoditiofeenipohjainen esterisubstituoitu kopolymeeridonori..	13
3.1.4 Ympäristöystävällinen bentsoditiofeenipohjainen esterisubstituoitu terpolymeeridonori	15
3.2 Akseptori fuusoidulla rengasrakenteella ja elektroniköyhällä bentsotiadiatsoliytimellä	16
3.2.1 Bentsoditiofeenipohjainen fluorattu kopolymeeridonori	17
3.2.2 Bentsoditiofeeni–bentsotriatsoli-pohjainen kolymeeridonori	18
3.2.3 Platina (II) -kompleksinen bentsoditiofeeni–tetratsiini-pohjainen kopolymeeridonori.....	19
3.2.4 Bentsoditiofeenipohjainen fluori- ja alkoksyyli-substituoitu kopolymeeridonori.....	21
3.2.5 Bentsoditiofeenipohjainen fluori- ja esterisubstituoitu terpolymeeridonori	22
3.2.6 Bentsoditiofeeni–tiopyranoni-pohjainen kopolymeeridonori.....	23
3.2.7 Bentsoditiofeenipohjainen kloorattu kopolymeeridonori.....	24
3.2.8 Bentsoditiofeeni–tiadiatsoli-pohjainen kopolymeeridonori	25
3.3 Akseptori pitkällä alkyyilisivuketjuilla, fuusoidulla rengasrakenteella ja elektroniköyhällä bentsotiadiatsoliytimellä	26
3.3.1 Bentsoditiofeenipohjainen fluorattu kopolymeeridonori	27
3.3.2 Ympäristöystävällinen bentsoditiofeenipohjainen esterisubstituoitu terpolymeeridonori	27
3.4 Malononitriili–karbatsoli-pohjainen kloorattu akseptori.....	28

3.5	Kloorattu akseptori fuusoidulla rengasrakenteella ja elektroniköyhällä bentsotiadiatsoliytimellä	30
3.6	Akseptori kinoksaliini-pohjaisella fuusoidulla rengasrakenteella ja malononitriili ryhmillä.....	31
3.7	Malononitriili-pyrroli-pohjainen kloorattu akseptori fuusoidulla rengasrakenteella	33
3.8	Malononitriili-pyrroli-pohjainen fluorattu akseptori fuusioudulla asymmetrisellä rengasrakenteella	34
4.	LASKENNALLINEN MOLEKYYLIMALLINNUS	36
4.1	Kloori- ja fluoriatomien vaikutukset polymeeridonoreissa	37
4.2	Sähköstaattisen potentiaalin ja molekyylienvälisen sähkökentän merkitys	37
4.3	Elektroneja puoleensa vetävän esterisubstituoidun tiofeeni -yksikön vaikutukset.....	38
4.4	Molekyyligeometrian optimointi ja varauksen muodostuminen	39
4.5	Fluori-esteri-tiofeeni -substituentin vaikutukset.....	40
4.6	Kloorauksen ja fluorauksen sekä konjugoituneen ytimen vaikutukset akseptoriin	41
4.7	Kloori- ja fluoriatomien vaikutukset akseptoreissa	41
4.8	Konformaation vaikutukset aurinkosähköominaisuuksiin	42
5.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	44
	LÄHTEET	46
	LIITE 1: YHTEENVETOTAULUKKO	51

LYHENTEET JA MERKINNÄT

A	akseptori
A–D–A	akseptori–donori–akseptori
Ag	hopea
Al	alumiini
AQx-1	2,2'-((2Z,2'Z)-((13,14-bis(2-etyyliheksyyli)-6,7-dimetyyli-3,10-diundekyyli-13,14-dihydrothieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-f]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[2,3-h]kinoksaliini-2,11-diyyli)bis(metaaniyyliylideeni))bis(5,6-difluori-3-okso-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indeeni-2,1-diyylideeni))dimalononitriili (2,2'-((2Z,2'Z)-((13,14-bis(2-ethylhexyl)-6,7-dimethyl-3,10-diundecyl-13,14-dihydrothieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-f]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[2,3-h]quinoxaline-2,11-diyl)bis(methaneylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)
AQx-2	2,2'-((2Z,2'Z)-((13,14-bis(2-etyyliheksyyli)-3,10-diundekyyli-13,14-dihydrothieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-f]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[2,3-h]kinoksaliini-2,11-diyyli)bis(metaaniyyliylideeni))bis(5,6-difluori-3-okso-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indeeni-2,1-diyylideeni))dimalononitriili (2,2'-((2Z,2'Z)-((13,14-bis(2-ethylhexyl)-3,10-diundecyl-13,14-dihydrothieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-f]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[2,3-h]quinoxaline-2,11-diyl)bis(methaneylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)
BDD	1,3-bis(4-(2-etyyliheksyyli)tiopen-2-yyli)-5,7-bis(2-alkyyli)bentso[1,2-c:4,5-c']dithiofeeni-4,8-dioni (1,3-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-5,7-bis(2-alkyl)benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione)
BDT	bentso[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiofeeni (benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene)
BDT-T	bis(2-etyyliheksyyli)tiopenyyli)-substituoitu bentsodithiofeeni (bis(2-ethylhexyl thiophenyl) -substituted benzodithiophene)
BHJ	massaheteroliitoksenen (bulk heterojunction)
BO	2-butyyl-1-oktyyli
BT	2,1,3-bentsotiadiatsoli (2,1,3-benzothiadiazole)
BTP-4F	BTP-4F-8, BTPPT-4F, Y6,
BTP-4CI	Y7, kloorattu BTP-4F-8 eli kloorattu Y6
BTP-4F-8	BTP-4F, BTPPT-4F, Y6
BTP-4F-12	BTP-4F-8:n eli Y6:n 2-etyyliheksyylisivuketjut on korvattu 2-butyyl- lioktyylisivuketjulla
BTPPT-4F	BTP-4F, BTP-4F-8, Y6
CF	kloroformi
CT	varauksen siirto (charge transfer)
CV	syklinen voltammetria (cyclic voltammetry)
C-PCBSD	fullereenia sisältävä välikerros: 3' <i>H</i> -Syklopropa[1,9][5,6]fullereeni-C60-lh-3'-butaanihappo (3' <i>H</i> -Cyclopropa[1,9][5,6]fullerene-C60-lh-3'-butanoic acid)
C8	oktyyliketju
D	donori
D–A	donori–akseptori
DBE	dibentsyylietteri
DFT	tiheysfunktionaaliteoria (density functional theory)

DMSO	dimetyylisulfoksidi
DOS	tilan tiheys (density of states)
DTBT	ditieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]bentso[1,2-c][1,2,5]tiadiatsoli (dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazole)
DTP	ditieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrroli (dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol)
DTTC	ditieno[3,2- <i>b</i>]tiofeenisyklopentakarbatsoli (dithieno[3,2- <i>b</i>]thiophenecyclopentacarbazole)
DTTC-4Cl	klooria sisältävä DTTC-pohjainen fullereeniton akseptori
DTPP	5 <i>H</i> -ditieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]tiopyran-5-oni (5 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]thiopyran-5-one)
D16	tiolaktonipohjainen kopolymeeridonori
D18	DTBT-akseptoriyksikön sisältävä kopolymeeridonori
ESP	sähköstaattinen potentiaali (electrostatic potential)
EST	esterisubstituoitu tiofeeni (ester group-substituted thiophene)
ETL	elektronin siirtokerros (electron transporting layer)
EQE	ulkoinen kvanttitehokkuus (external quantum efficiency)
FAB	fluori- ja alkoksyyli-substituoitu bentseeni (fluorine- and alkoxy-substituted benzene)
FE-T	fluori- ja esterisubstituoitu tiofeeni
FF	täyttökerroin (fill-factor)
FRA	fuusioiturenkainen akseptori (fused-ring acceptor)
FRAL	fuusioiturenkainen aromaattinen laktoni
GIWAXS	pyyhkäisytulokulman röntgensäteiden sironta (grazing-incidence wide-angle X-ray scattering)
HOMO	korkein miehitetty molekyyliorbitaali (highest occupied molecular orbital)
HTL	aukkojen siirtokerros (hole transporting layer)
IC	2-(3-okso-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-1-yyliideeni)malononitriili (2-(3-oxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-1-ylidene)malononitrile)
IC-2Cl	dikloorattu IC
IC-2F	difluorattu IC
ICT	sisäinen varauksen siirto (internal charge transfer)
IDTT	6,12-dihydro-ditienoindeeno[2,3- <i>d</i> :2',3'- <i>d</i> ']-s-indaseeno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b</i> ']ditiofeeni (6,12-dihydro-dithienoindeeno[2,3- <i>d</i> :2',3'- <i>d</i> ']-s-indaceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b</i> ']dithiophene)
IPTBO-ydin	BO-DTP-pohjainen ydin akseptorissa
IPTBO-4Cl	IPTBO-ytimen ja kaksi IC-2Cl-sivuryhmää sisältävä akseptori
IPT-ydin	C8-DTP-ydin
IPT-4F	IPT-ytimen ja kaksi IC-2F-sivuryhmää sisältävä akseptori
ITIC	3,9-bis(2-metyleni-(3-(1,1-disyanometyleeni)-indanoni))- 5,5,11,11-tetrakis(4-heksyylifenyli)-ditieno[2,3- <i>d</i> :2',3'- <i>d</i> ']-s-inda- seeno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b</i> ']ditiofeeni (3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))- 5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3- <i>d</i> :2',3'- <i>d</i> ']-s-inda- ceno[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b</i> ']dithiophene)
ITO	indiumtinaoksidi (indium tin oxide)
IT-4F	fluorattu ITIC
J_{sc}	oikosulkuvirran tiheys (short-circuit current)
k	rekombinaationopeusvakio
LUMO	alin miehittämättömän molekyyliorbitaali (lowest unoccupied molecular orbital)
MD	molekyylidynamiikka (molecular dynamics)
MoO ₃	molybdeenitrioksidi (molybdenum trioxide)
NBG	kapea kaistarako (narrow-band gap)

NFA	fullereeniton akseptori (non-fullerene molecular acceptor)
OSC	orgaaninen aurinkokenno (organic solar cell)
OTF	pienimolekyylinen elektrolyytti: 3,3',3'',3'''-(9',9'-bis(4-(5(4-(octyylioksi)fenyyli)-1,3,4-oksadiatsol-2-yyli)bentsyyli)-9 <i>H</i> ,9' <i>H</i> ,9'' <i>H</i> [2,2':7',2''-terfluoreeni]-9,9,9'',9'''-tetrayyli)tetrakis(<i>N,N,N</i> -trimetyylipropan-1-aminiumbromidi (3,3',3'',3'''-(9',9'-bis(4-(5(4-(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzyl)-9 <i>H</i> ,9' <i>H</i> ,9'' <i>H</i> [2,2':7',2''-terfluorene]-9,9,9'',9'''-tetrayl)tetrakis(<i>N,N,N</i> -trimethylpropan-1-aminiumbromide)
PBDB-TF	PBDB-T-2F, PM6
PBDB-TF-T1	T1, Ympäristöystävällinen BDT-pohjainen esterisubstituoitu terpoly-meeridonori
PBDB-T-2F	BDT-T-pohjainen fluorattu kopolymeeridonori, (PBDB-TF, PM6) poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-etyyliheksyyli-3-fluori)tiopen-2-yyli)-bentso)[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]ditiifeeni)- <i>alt</i> -(5,5-(1',3'-di-2-tienyyli-5,7'-bis(2-etyyliheksyyli)bentso[1',2'- <i>c</i> :4',5- <i>c'</i>]ditiifeeni-4,8-dioni) (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiopen-2-yl)-benzo)[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene)- <i>alt</i> -(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5,7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'- <i>c</i> :4',5- <i>c'</i>]dithiophene-4,8-dione))
PBDB-T-2Cl	BDT-T-pohjainen kloorattu kopolymeeridonori, poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-etyyliheksyyli-3-kloori)tiopen-2-yyli)-bentso)[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]ditiifeeni)- <i>alt</i> -(5,5-(1',3'-di-2-tienyyli-5,7'-bis(2-etyyliheksyyli)bentso[1',2'- <i>c</i> :4',5- <i>c'</i>]ditiifeeni-4,8-dioni) (poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-chloro)thiopen-2-yl)-benzo)[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene)- <i>alt</i> -(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5,7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'- <i>c</i> :4',5- <i>c'</i>]dithiophene-4,8-dione))
PC ₆₁ BM	(6,6)-fenyyli-C61-butyylihapon metyyliesteri
PC ₇₁ BM	(6,6)-fenyyli-C71-butyylihapon metyyliesteri
PCE	hyötysuhde (power conversion efficiency)
PDIN	peryleenipohjainen kennon välimateriaali
PDINO	amino <i>N</i> -oksidilla funktionalisoitu peryleenidiimidi (perylene diimide functionalized with amino <i>N</i> -oxide)
PEDOT:PSS	poly(3,4-etyleenidioksytiofeeni):polystyreenisulfonaatti (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate)
PFN	poly[(9,9-bis(30-(<i>N,N</i> -dimetyyliamino)propyyli)-2,7-fluoreeni)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyylifluoreeni)] (poly[(9,9-bis(30-(<i>N,N</i> -dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctylfluorene)])
PFN-Br	poly[(9,9-bis(3'-((<i>N,N</i> -dimetyyli)- <i>N</i> -etyyliammonium)-propyyli)-2,7-fluoreeni)- <i>alt</i> -2,7-fluoreeni)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyylifluoreeni)]dibromidi (poly[(9,9-bis(3'-((<i>N,N</i> -dimethyl)- <i>N</i> -ethylammonium)-propyl)-2,7-fluorene)- <i>alt</i> -2,7-fluorene)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctylfluorene)]dibromide)
PFNDI-Br	polymeeriaurinkokennoissa käytettävä valoaktiivisen kerroksen vaarausten kuljettajien keräystä edistävä katodivälikerros (cathode interlayer to facilitate charge-carrier collection from the photoactive layer)
PM6	PBDB-TF, PBDB-T-2F
PM7	PBDB-T-2Cl
PNDIT-F3N	(9,9-bis(3'-(<i>N,N</i> -dimetyyliamino)propyyli)-2,7-fluoreeni)- <i>alt</i> -5,5'-bis(2,2'-tiofeeni)-2,6-naftaleeni-1,4,5,8-tetrakarboksyyli- <i>N,N'</i> -di(2-etyyliheksyyli)imidi (9,9-bis(3'-(<i>N,N</i> -dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)- <i>alt</i> -5,5'-bis(2,2'-thiophene)-2,6-naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic- <i>N,N'</i> -di(2-ethylhexyl)imide
PSC	polymeeriaurinkokenno (polymer solar cell)

PSFTZ	4,8-bis(5-((2-butylylioktyyli)tio)-4-fluoritiofen-2-yyli)benso[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiofeeni- <i>alt</i> -3,6-bis(4-oktyyliitiofen-2-yyli)-1,2,4,5-tetratsiini (4,8-bis(5-((2-butyloctyl)thio)-4-fluorothiophen-2-yl)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophene- <i>alt</i> -3,6-bis(4-octylthiophen-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine)
Pt-PSFTZ	platina (II) -kompleksinen PSFTZ
PTO2	BDT-pohjainen esterisubstituoitu kopolymeeridonori
P2F-EHp	BDT-TzBI-pohjainen kopolymeeridonori
SMA	pieni molekyyliakseptori (small molecule acceptor)
SWV	neliöaaltovoltammetria (square wave voltammetry)
s-TZ	s-tetratsiini
S1	BDT-pohjainen FE-T-yksiköllinen terpolymeeridonori
TD-DFT	ajasta riippuva tiheysfunktionaaliteoria (time dependent density functional theory)
THF	tetrahydrofuraani
TPBT	dithienotiofeeni[3.2- <i>b</i>]pyrrolobentsotriadiatsoli (dithienothiophen[3.2- <i>b</i>]-pyrrolobenzothiadiazole)
TzBI	imidifunktionalisoitu bentsotriatsoli (imide-functionalized benzotriazole)
UPS	ultraviolettelektronispektroskopia (ultraviolet photoelectron spectroscopy)
V_{oc}	avoimen piirin jännite (open-circuit voltage)
WBG	laaja kaistarako (wide-band gap)
WO_x	volframioksidi
W1	1,2-difluori-4,5-bis(oktyylioksi)benseeniyksikön sisältävä polymeeri (polymer with a 1,2-difluoro-4,5-bis(octyloxy)benzene unit)
Y6	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2etyyliheksyyli)-3,9-diundekyyli-12,13-dihydro-[1,2,5]tiadiatsolo[3,4- <i>e</i>]thieno[2,"3':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2- <i>g</i>]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2- <i>b</i>]indoli-2,10-diyli))bis(metanyyliylideeni))bis(5,6-difluori-3-okso-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indeeni-2,1-diyylideeni))dimalononitriili (2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4- <i>e</i>]thieno[2,"3':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2- <i>g</i>]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2- <i>b</i>]indole-2,10-diyl))bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)
ZnO	sinkkioksidi
γ_s	pinnan vapaa energia (surface free energy)
μ_h	aukkojen liikkuvuus
μ_e	elektronien liikkuvuus

1. JOHDANTO

On tieteellisesti osoitettu, että globaalit keskilämpötilat nousevat vähintään 4 °C vuoteen 2100 mennessä ja 1,5–2 kertaisesti mantereilla sekä pohjoisilla alueilla, jos kasvihuonekaasupäästöjen kasvu jatkuu nykyisellä tahdilla [1]. Energiantuotannolla on merkittävä vaikutus ilmastonmuutokseen. Uusiutuvien energialähteiden käyttö vähentää huomattavasti kasvihuonekaasupäästöjä ja ilman saastumista. Ne myös lisäävät energiantuotannon monipuolisuutta ja energiantuotannon varmuutta. [2] Vuonna 2005 maailman sähköenergiasta aurinkosähköllä tuotettiin 4 TWh kuitenkin vuonna 2017 luku oli jo 144 TWh, mikä tosin tarkoittaa vain 1,7 % maailman sähköntuotannosta [3, s. 24–25]. Tuotannon määrä tulee kasvamaan, kunhan aurinkosähköteknologiaa saadaan kehitettyä eteenpäin, niin että aurinkokennoteknologiasta tulee yhä edullisempi energiantuotantomuoto. Tällöin se on myös kilpailukykyisempi perinteisten energiantuotantomuotojen kanssa.

Erilaisten aurinkosähkötekniikoiden joukossa polymeeriaurinkokennot (PSC, polymer solar cell) tarjoavat ainutlaatuisia näkymiä ja mahdollisuuksia, mutta haasteena on niiden tehokkuuden ja stabiilisuuden parantaminen. Erityisesti polymeeristen aurinkosähköjärjestelmien tehonmuutossuhteen (PCE, power conversion efficiency) parantaminen on saanut paljon huomiota viime vuosina ja siihen on kohdistettu paljon tutkimusta. Kun PCE saadaan optimaaliseksi, tarjoavat PSC:t huomattavia etuja verrattuna ensimmäisen ja toisen sukupolven yksi- ja monikiteisiin piipohjaisiin aurinkokennoihin. Niillä on mahdollista saada yksinkertaisia, kevyitä, joustavia ja läpinäkyviä aurinkosähkörakenteita, jotka pystytään valmistamaan edullisesti rullalta rullalle (roll to roll) -painomenetelmällä. [4,5]

Tämän työn tarkoituksena on selvittää, miten polymeeriaurinkokennojen tehokkuutta on saatu parannettua vuosina 2018–2020. Tarkoitus on siis saada selville, millaisia molekyyliarakenteita ja ominaisuuksia vaaditaan akseptoreilta (A) eli elektronin vastaanottajilta ja donoreilta (D) eli elektronin luovuttajilta, jotta ne voivat muodostaa tehokkaita kennoarakenteita. Tarkoitus on myös perehtyä parametreihin, jotka tällä hetkellä rajoittavat tehokkuutta sekä aurinkokennomateriaalien ympäristöystävällisyyteen. Lisäksi tutkitaan, miten laskennallista molekyylihallinnusta on hyödynnetty polymeeriaurinkokennojen kehittämisessä ja millaisia tuloksia erilaisilla mallinnusmenetelmillä ja -ohjelmilla on saatu

tehokkaiden kennojen materiaalien ominaisuuksista. Työssä keskitytään vain saatuihin tuloksiin ja laskennallisen molekyylihallinnuksen taustateoria jätetään vähemmälle.

Tässä tutkielmassa on ensin luvussa 2 käsitellään polymeeriaurinkokennojen rakennetta, toimintaa ja suureita, joilla aurinkokennojen toimintaa luonnehditaan. Sen jälkeen luvussa 3 keskitytään menetelmiin, joilla kennojen tehokkuutta on saatu nostettua vuoden 2018 toukokuuhun mennessä saavutetusta 14,2 % PCE-arvosta ja tehokkaissa kennoissa olevien donori–akseptori (D–A) -parien ominaisuuksiin ja rakenteisiin. Luvussa 4 tarkastellaan laskennallista molekyylihallinnusta, sen käyttöä aurinkokennorakenteiden optimoinnissa sekä tuloksia, joita sen avulla on saatu. Viimeisessä luvussa kootaan yhteen tärkeimmät tulokset sekä johtopäätökset.

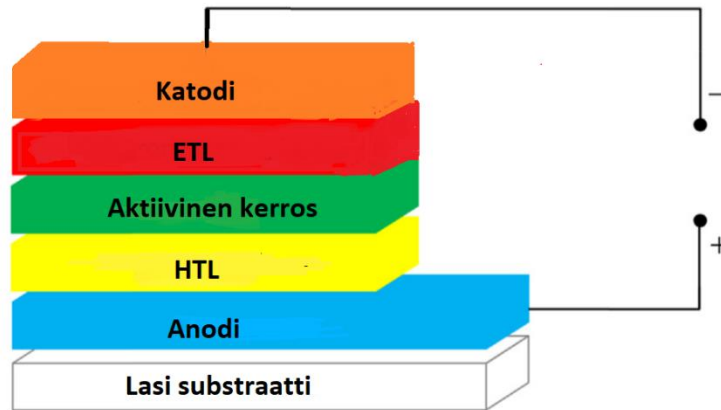
2. POLYMEERIAURINKOKENNOT

Luvussa 2 käsitellään polymeeriaurinkokennojen rakennetta, toimintaa sekä suureita, joilla polymeeriaurinkokennoja karakterisoidaan. Ensimmäiseksi luvussa 2.1 esitellään, mistä komponenteista tyypillinen orgaaninen aurinkokenno muodostuu, minkä jälkeen luvussa 2.1.1 keskitytään aktiiviseen kerrokseen, sillä se on tärkein komponentti aurinkokennoissa. Viimeiseksi luvuissa 2.1.2 ja 2.1.3 keskitytään aktiivisen kerroksen komponenttien, donorin ja akseptorin ominaisuuksiin. Tämän jälkeen luvussa 2.2 perehdytään polymeeriaurinkokennojen toimintaan. Viimeiseksi luvussa 2.3 käsitellään tärkeitä suureita, joilla polymeeriaurinkokennoja karakterisoidaan.

2.1 Massaheteroliitoksellisen kennon rakenne

Orgaanisilla aurinkokennoilla on kolme päärakennetta: yksikerroksinen, kaksikerroksinen ja massaheteroliitoksinen (BHJ, bulk heterojunction) kenno [6]. BHJ-kennot voidaan jakaa kolmeen erilaiseen: yksiliitokselliseen, kolmikomponenttiseen (ternary) sekä useampiitokselliseen tandem-kennoon [7,8]. Nykyään tutkimuksissa sekä tässä työssä keskitytään BHJ-rakenteeseen ja erityisesti yksiliitoksellisiin binäärisiin BHJ-kennoihin johdettua kolmesta merkittävästä syystä. Ensinnäkin yksi- ja kaksikerroksisilla kennolla ei ole saavutettu hyviä PCE:n arvoja. Toiseksi kolmikomponenttiset kennot eivät ole yhtä vakaasti ja ympäristöystävällisiä kuin yksiliitokselliset BHJ-kennot. Kolmanneksi kolmikomponenttiset kennot ja tandem-kennot ovat monimutkaisempia rakenteeltaan. [6,7]

BHJ-rakenteiset binääriset aurinkokennot koostuvat ytimeistä eli aktiivisesta kerroksesta, jossa on elektronin luovuttajamateriaali eli donori ja elektronin vastaanottajamateriaali eli akseptori (jatkossa työssä käytetään näistä suomen kielessä hyväksytyjä nimityksiä donori ja akseptori). Aktiivista kerrosta ympäröivät aukkojen kuljetuskerros (HTL, hole-transporting layer) ja elektronien kuljetuskerros (ETL, electron transporting layer). Näitä kaikkia ympäröivät positiivinen ja negatiivinen elektrodi eli anodi ja katodi. Lisäksi kennossa on substraatti, joka yleensä on lasi [6]. Tyypillinen yksiliitoksellinen BHJ on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1 Tyypillinen yksiliitoksellinen BHJ, joka koostuu substraatista, pohjaelektrodista, aukkojen estokerroksesta, aktiivisesta kerroksesta, elektronien estokerroksesta ja ylimmästä elektrodikerroksesta. Muokattu lähteestä [9].

Polymeeriaurinkokennoissa pohjaelektrodina käytetään usein läpinäkyvää indium-tinoksidia (ITO, indium tin oxide) ja ylimpänä elektrodikerroksena jotakin metallia, esimerkiksi alumiinia (Al) tai hopeaa (Ag) [10]. Aktiivisessa kerroksessa donorina käytetään yleensä konjugoitua polymeeriä, kopolymeeriä tai oligomeeriä ja akseptorina käytetään pientä molekyyliä, joka on fullereeni- tai ei-fullereenipohjainen [6,11]. Aukkojen kuljetuskerroksena yleisin on poly(3,4-etylenidioksitiofeeni):polystyreenisulfonaatti (PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate)-emulsio. Elektronien kuljetuskerroksena (katodivälikerroksena) tyypillisimpiä ovat poly[(9,9-bis(30-(N,N-dimetyyliamino)propyyli)-2,7-fluoreeni)-alt-2,7-(9,9-dioctyylifluoreeni)] (PFN, poly[(9,9-bis(30(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9dioctylfluorene)]) johdannaiset ja molybdeenitrioksidi (MoO_3 , molybdenum trioxide). [10]

2.1.1 Aktiivinen kerros

Kennon ydin eli aktiivinen kerros on sijoitettuna elektrodien väliin. Aktiivisessa kerroksessa on seos, jossa on donori ja akseptori. Seoksessa donori ja akseptori ovat järjestäytyneet läpäiseväksi verkoksi. Rakenteen ansiosta aktiivisen kerroksen morfologiaa pystytään kontrolloimaan hyvin ja kenno saadaan toimimaan todennäköisemmin halutulla tavalla. [6]

Morfologian hallitseminen on tärkeää, sillä D–A-seoksen morfologia mikro- ja nanomitakaavassa on kriittinen tekijä, joka määrittää BHJ-polymeeriaurinkokennojen PCE:n arvon [10]. Tämä johtuu siitä, että varauksen siirto, kuljettaminen ja kerääminen ovat voimakkaasti riippuvaisia aktiivisesta kerroksesta [12]. Siksi onkin tärkeää ymmärtää, mitä ominaisuuksia akseptori- ja donorimateriaaleilta vaaditaan.

2.1.2 Akseptori

Fullereenijohdannaiset, erityisesti (6,6)-fenyyli-C61-butyylihapon metyyliesteri (PC₆₁BM) ja (6,6)-fenyyli-C71-butyylihapon metyyliesteri (PC₇₁BM), akseptorimateriaaleina olivat hallitsevassa asemassa polymeeriaurinkokennojen suunnittelun varhaisessa vaiheessa. Niillä on monia etuja, kuten korkea elektroniaffiniteetti, isotrooppinen varauskuljetus ainitlaatuisen pallomaisen geometrian ansiosta ja alimman miehittämättömän molekyyliorbitaalin energiataso (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) sopii hyvin yhteen monien donorimateriaalien kanssa. Fullereenijohdannaisilla on kuitenkin joitakin huonoja luontaisia ominaisuuksia, kuten huono absorptiokyky ja korkeat tuotantokustannukset, jotka rajoittivat vahvasti PCE:n paranemista. [9]

Fullereenijohdannaisten huonojen ominaisuuksien ja korkeiden tuotantokustannusten takia nykyään tutkimus on keskittynyt fullereenittomien polymeeriaurinkokennojen tutkimiseen ja pienmolekyyliakseptorien (SMA, small molecule acceptor) kehittämiseen. Verattuna fullereeniakseptoreihin, aktiivisen kerroksen morfologia on stabiilimpi ja synteesikustannukset ovat halvemmat. Lisäksi SMA:illa on hyvä valonkeruukyky ja energiataason muokkaus on helppoa. [9]

Nykyään tyypillinen ominaisuus tehokkaille fullereenittomille akseptoreille (NFA, non-fullerene molecular acceptor) on käyttää konjugoituja akseptori–donori–akseptori (A–(π)–D–(π)–A) -runkoja. A–D–A-rakenteisilla NFA:illa on tasomainen molekyyli rakenne sp²-hybridisoitujen hiilten ansiosta. Molekyyli rakennetta voidaan helposti muokata ja myös energiatasoja voidaan tarvittaessa hienosäätää, mikä mahdollistaa fullereenittomien akseptorien huomattavasti paremman optisen absorptiokyvyn ja absorptioalueen laajenemisen. [13, s. 3465, 14] A–D–A-runkoisilla NFA:illa on kapea kaistarako, eli korkeimman miehitetyn molekyyliorbitaalin (HOMO, highest occupied molecular orbital) ja LUMO:n välinen erotus on pieni. Tämän ansiosta niillä on leveä absorptioalue. [13,15,16] Tällä hetkellä tyypillinen A–D–A-runko koostuu fuusioitujen renkaiden muodostamasta donoriytimestä ja sitä ympäröivistä kahdesta akseptori pääteryhmästä. Tällaisia A–D–A-runkoisia fuusioituneita akseptoreja kutsutaan FRA-akseptoreiksi (FRA, fused-ring acceptors). [17]

2.1.3 Donori

Liukoisuus, absorptio, energiatasot, liikkuvuus ja morfologia ovat huomionarvoisia tekijöitä, kun kehitetään korkealaatuisia polymeeridonoreita aurinkosähkösovelluksiin. Hyvä liukoisuuden muokattavuus voi johtaa hyviin kalvon ominaisuuksiin ja läpäisevään verkkoon, mistä on apua korkean PCE:n saavuttamiseksi. Tietyn polymeerin liukoisuutta

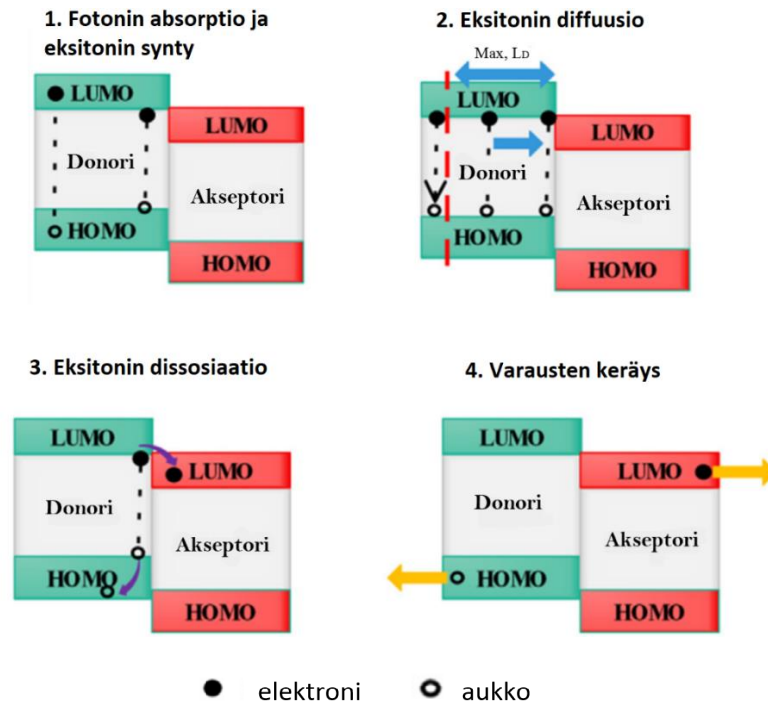
säätävät useat rakenteelliset tekijät, kuten polymeroitumisaste, ketjun pituus, aromaattiset ryhmät, polymeerin säännöllisyys ja molekyylien väliset vuorovaikutukset. [18]

Lisäksi tärkeä ominaisuus on polymeeridonoriin kaistaraon leveys, sillä aurinkokennojen absorptiospektri riippuu siitä. Auringonvalon hyödyntämiseksi täysimääräisesti on välttämätöntä kehittää sopivia keskisuurella tai leveällä kaistaraolla toimivia luovuttajapolymeerejä, joilla on komplementaarinen absorptio matalakaistarakoisen NFA:n kanssa. [5] Näiden lisäksi donorin morfologisilla ominaisuuksilla, kuten kiteisyydellä, koolla ja puhautudella, on myös suuri merkitys PSC-laitteiden aurinkosähkön suorituskyvyille [18]. Kiteisyys ei saa olla liian suuri, koska se vaikeuttaa faasierottelun hallitsemista aktiivisessa kerroksessa [19].

Donori–akseptori (D–A) -kopolymeerirakenne on tyypillinen polymeeridonoreille [18]. Tiofeeni ja sen johdannaiset ovat laajalti käytettyjä polymeeridonoreina. Nykyään tutkimuksessa keskitytään paljon tiofeenipohjaisten yksiköiden modifioimiseen, esimerkiksi kiinnittämällä elektroneja luovuttavia tai vetäviä ryhmiä, konjugoitujen materiaalien energiatasojen virittämiseksi. Tämä on merkittävä keino, jolla kennoista on saatu tehokkaampia. [20]

2.2 Toiminta

Polymeeriaurinkokennojen toiminta perustuu siihen, että ne pystyvät muuttamaan aurin gon näkyvää valonsäteilyä tasavirtasähköksi [16]. Valosähköinen prosessi sisältää seuraavat vaiheet: 1. fotonien absorptio valoaktiiviseen materiaaliin, joka aiheuttaa elektroni–aukko-parin eli eksitonin synnyn, 2. syntyneen elektronin ja aukon erottuminen toisistaan, 3. dissosiaatio, jolloin donorin LUMO-tasolla oleva elektroni tippuu akseptorin LUMO-tasolle [10], 4. aukon ja elektronin kulkeutuminen vastakkaisille elektrodeille sekä elektronien kerääminen toisella elektrodilla ja aukkojen kerääminen vastakkaisella elektrodilla. [16,21] Valosähköisen prosessin vaiheet on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2 Polymeeriaurinkokennojen toimintaperiaate, muokattu lähteestä [9].

PSC:n tapauksessa aktiivinen kerros koostuu p-tyyppin puolijohtavasta polymeeristä, joka toimii elektronin luovuttajana eli donorina ja n-tyyppin pienestä molekyylisestä, joka toimii elektronin vastaanottajana eli akseptorina [16]. Akseptorina toimiva pieni molekyyli, sekä donorina toimiva polymeeri ovat rakenteeltaan konjugoituneita, eli niiden hiilen yksinkertaiset ja kaksoissidokset vaihtelevat. Tämän ansiosta, kun fotoni on absorboitunut aurinkokennon aktiiviseen kerrokseen, pystyy donorilla oleva elektroni siirtymään HOMO:lta LUMO:lle. Tällöin syntyy kuvan 2 ensimmäisen kohdan mukaisesti elektroni–aukko-pari eli eksitoni. [21] HOMO–LUMO-tasojen välistä erotusta kutsutaan HOMO–LUMO-raoksi ("band gap") [16].

Kuten kuvan 2 toisessa ja kolmannessa kohdassa on esitetty, eksitoni siirtyy diffuusion vaikutuksesta D–A-rajapintaan, jossa se dissosioituu ja syntyy D^+ - ja A^- -varaus [16]. Tällöin donorin LUMO-tasolla oleva elektroni tippuu akseptorin LUMO-tasolle [10]. Rajoitettava tekijä tehokkaan aurinkosähkölaitteen saamiseksi on eksitonin diffuusioprosessi. Eksitonien tehokkaassa diffuusiassa ja dissosiaatiossa on tärkeää, että kerrosten paksuus on vain noin 10–20 nm, koska muuten tapahtuu ei-toivottu varausten yhdistyminen eli rekombinaatio, eikä seuraavaa vaihetta, eli varausten erottelua, tapahdu. Kuvassa 2, toisessa kohdassa max, L_D kuvaa tätä pituutta. [6,22]

Koska kennossa olevilla elektrodeilla on erisuuruinen työfunktio, tapahtuu erimerkkisten varausten (D^+ - ja A^-) erottelu, eli varaukset kulkeutuvat vastakkaisille elektrodeille. Varausten kulkeutumisen jälkeen tapahtuu elektronien kerääminen toisella elektrodilla ja aukkojen kerääminen vastakkaisella elektrodilla kuvan 2 kohdan 4. mukaisesti. [16]

2.3 Aurinkokennojen toimintaa karakterisoivat suureet

PCE:n lisäksi on neljä parametria, joilla yleensä karakterisoidaan aurinkokennoja. Nämä parametrit ovat: avoimen piirin jännite (V_{OC} , open-circuit voltage), oikosulkuvirran tiheys (J_{SC} , short-circuit current), täyttökerroin (FF , fill-factor) sekä ulkoinen kvanttitehokkuus (EQE, external quantum efficiency). [10,11]

V_{OC} määritellään maksimijännitteeksi, joka saadaan, kun aurinkokennossa ei synny virtaa. Donorin HOMO- ja akseptorin LUMO-tason välinen energiarako on päärajoittava tekijä V_{OC} :n arvossa. [10] Laitteella voidaan saavuttaa korkea V_{OC} valitsemalla D–A-pari niin, että akseptorin LUMO-taso on mahdollisimman korkealla ja donorin HOMO-taso mahdollisimman alhaalla. Pitää kuitenkin ottaa huomioon, että energiatasojen tulee olla optimaalisessa suhteessa toisiinsa energiahäviöiden minimoimiseksi. [15] V_{OC} :n arvoon vaikuttavat myös rajapinnoissa tapahtuvat energiahäviöt, kun varaus siirtyy rajapinnan läpi. V_{OC} :n arvo vaikuttaa suoraan myös PCE:n arvoon [10], joten sen kasvattaminen erilaisilla menetelmillä (esim. polymeerin molekyyliarakenteen muokkaus) on hyvä keino saavuttaa tehokkaampia kennorakenteita.

J_{SC} on suurin virrantiheys, joka saadaan, kun aurinkokennon yli ei ole jännitettä. Se riippuu varauksen muodostustehokkuudesta BHJ:ssa ja todennäköisyydestä, että nämä varaukset kerätään elektrodeilla. [10]

Aurinkosähköparametri FF kuvaa sitä, kuinka paljon muodostuneista varauksista onnistutaan keräämään elektrodeilla, eli osuutta, joka ei rekombinoidu diffuusion tai dissosiaation aikana. FF riippuu merkittävästi välikerroksen ja aktiivikerroksen ominaisuuksista ja sen parantamiseksi tulisi varauksen rekombinaatio estää kerrosten välissä ja BHJ:ssa. Lisäksi tasapainoinen elektronien ja aukkojen liikkuvuus (μ_e/μ_h) auttaa saavuttamaan paremman FF :n. Myös FF :lla on merkittävä rooli PCE:n parantamisessa. [23]

Ulkoisella kvanttitehokkuudella, EQE, kuvataan sitä, kuinka paljon absorboituneista fotoneista johtaa varauksen kantajaparin muodostumiseen (eli kuinka paljon absorboituneista varauksista ei rekombinoidu) ja kuinka paljon fotonin aikaansaamista kantajista onnistutaan keräämään elektrodeilla. Siihen kuinka paljon varausten kantajia onnistutaan keräämään elektrodeilla vaikuttaa paljon aukkojen ja elektronien liikkuvuus. [11] Optimaalisella aurinkokennolla PCE, V_{OC} , J_{SC} , FF sekä EQE ovat mahdollisimman suuria, kuitenkin ottaen huomioon teoreettiset rajoitteet.

3. TEHOKKAAT DONORI–AKSEPTORI-PARIT

Vuoden 2018 toukokuun mennessä suurin saavutettu PCE oli 14,2 % [24]. Tutkimuksissa on kuitenkin osoitettu, että hieman yli 20 %:n PCE on mahdollinen yksiliitokselliselle BHJ-polymeeriaurinkokennolle [11,25]. Korkeiden aurinkosähköparametrien saavuttamiseksi tarvitaan kuitenkin komponenttien herkkä ja tasapainoinen sekoittuminen BHJ:ssa sekä D–A-parin toisiaan täydentävät absorptiot, sopivat energiatasot ja morfologia [19]. Keskeisin haaste on tehokkaan varauksen erottamisen ja kuljettamisen sekä pienen jännitehäviön mahdollistaminen samanaikaisesti [26].

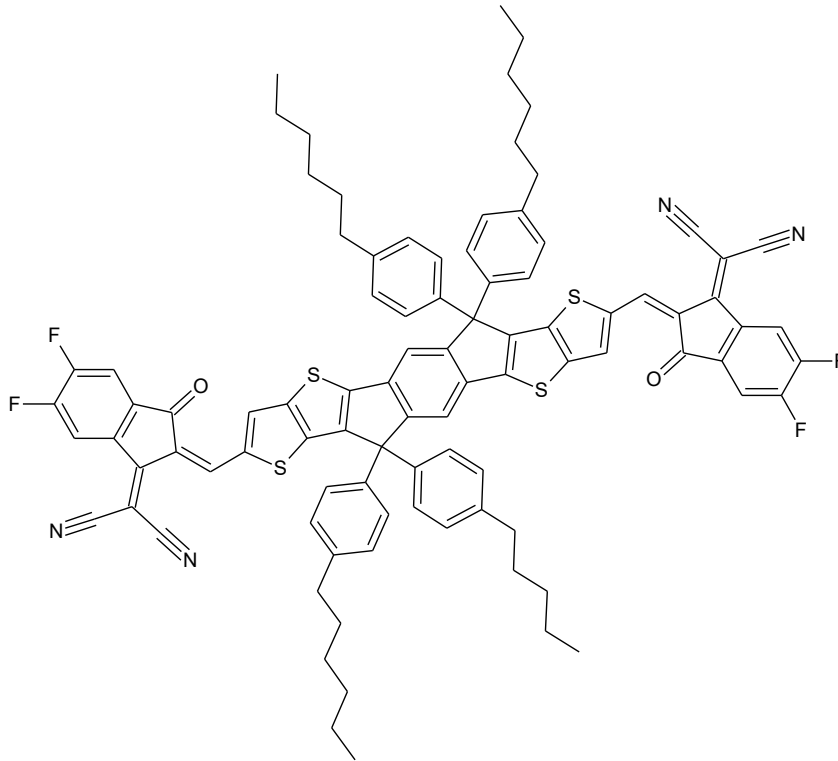
Oletukset yli 20 %:n PCE:n saavuttamiseksi edellyttävät vähintään 90 %:n EQE:n saavuttamista ja vähintään FF :n arvoa 0,7. Viimeaikaisisten julkaisujen perusteella nämä oletukset ovat hyvin realistisia. 20 %:n saavuttaminen edellyttää myös sitä, että on saatava suurempi varausten liikkuvuus BHJ-nanomorfologiassa, jotta rekombinaatiota ei ehtisi tapahtua. [11] Tämä olisi mahdollista, jos saataisiin lisättyä varauksenkantajan liikkuvuutta arvoihin $> 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ja aktiivisen kerroksen paksuutta arvoihin $> 200 \text{ nm}$, tai pienentämällä rekombinaationopeusvakio (k) arvoon $\leq 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Tällä hetkellä aukkojen ja elektronien liikkuvuuksien arvot ovat noin $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, aktiivinen kerros on tyypillisesti noin 100 nm ja rekombinaationopeusvakion arvo noin $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. [27]

Optimaalisen tehokkaan polymeeriaurinkokennon aikaansaamiseksi on käytetty monenlaisia menetelmiä. Luvussa 3 esitellään 19 tehokasta D–A-paria, joilla PCE:n arvoa on saatu nostettua toukokuussa 2018 saavutetusta 14,2 %:n arvosta. Tehokkaat akseptorit on kerätty alalukuihin 3.1–3.8 ja jos akseptorilla on saavutettu yli 14,2 %:n hyötysuhteita eri donorimateriaaleilla, ne on koottu edelleen alalukuihin. Kaikki tehokkaat D–A-parit ja niillä saavutetut PCE:t löytyvät myös yhteenvetotaulukosta, joka on liitteenä 1.

3.1 Fluorattu indaseenoditienotiofeenipohjainen akseptori

IT-4F on vuonna 2017 syntetisoitu FRA-rakenteinen NFA. IT-4F on muokattu fluoraamalla akseptori 3,9-bis(2-metyyleeni-(3-(1,1-disyanometyleeni)-indanoni))-5,5,11,11-tetrakis(4-heksyyli-fenyli)-ditieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaseeno[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiiofeeniä (ITIC), minkä seurauksena saatiin ITIC:iin verrattuna alhaisempi HOMO- ja LUMO-taso sekä parempi absorptiokerroin. [28] Kuten kuvassa 3 on esitetty, IT-4F koostuu 6,12-dihydroditienoindeeno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaseeno[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiiofeeniytimeistä (IDTT, 6,12-di-

hydro-dithienoindeeno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-*s*-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophene), jonka kahdesta sp^3 -hybridisoituneesta hiilestä haarautuu yhteensä neljä sivuketjua. Hyvin konjugoituneen rungon ansiosta akseptorilla on vahvat π - π -vuorovaikutukset. [29]



Kuva 3 Fluoriatun fullereenittoman ITIC-akseptorin eli IT-4F:n molekyyli rakenne, muokattu lähteestä [29].

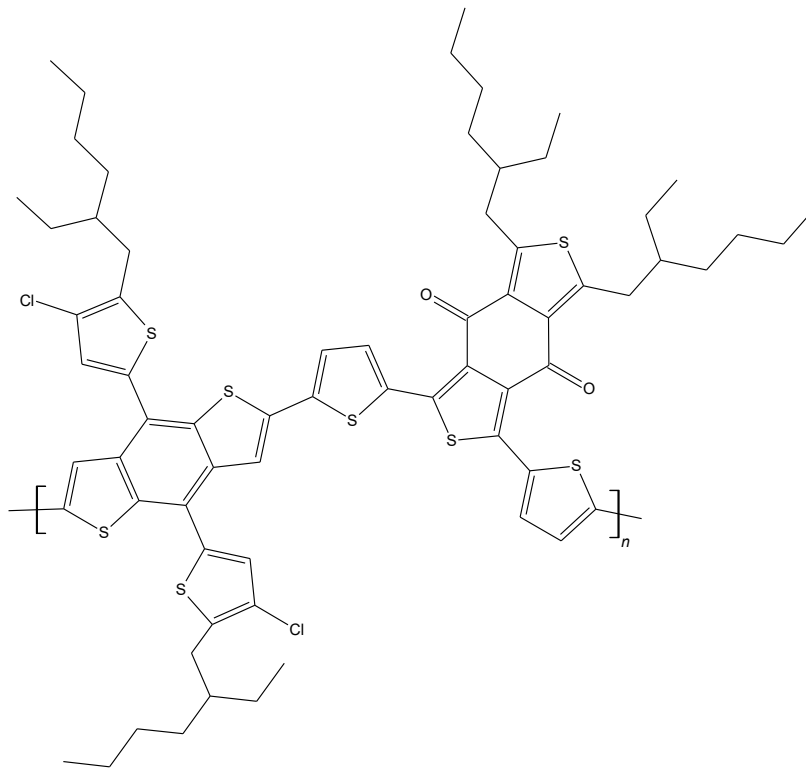
Alalukuihin 3.1.1–3.1.4 on koottuna polymeeridonorit, jotka IT-4F:n kanssa ovat tuottaneet tehokkaita kennorakenteita ja korkeita PCE:n arvoja. Alaluvuissa käsitellään polymeerien ominaisuuksia ja aurinkosähköparametrit, jotka kyseisellä kennorakenteella on saavutettu.

3.1.1 Bentsoditiofeenipohjainen kloorattu kopolymeeridonori

D–A-kopolymeeridonori poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-etyyliheksyyli-3-kloori)tiofen-2-yyli)-bentso)[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiofeeni)-*alt*-(5,5-(1',3'-di-2-tienyyli-5,7'-bis(2-etyyliheksyyli)bentso[1',2'-*c*:4',5-*c'*]dithiofeeni-4,8-dioni) (PBDB-T-2Cl), koostuu bentso[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiofeenistä (BDT, benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene), jossa on kaksi etyyliheksyyli-tiofenyyli substituenttia (BDT-T, bis(2-etyyliheksyyli-tiofenyyli); bis(2-ethylhexyl thiophenyl), jotka on kloorattu, ja 1,3-bis(4-(2-etyyliheksyyli)tiofen-2-yyli)-5,7-bis(2-alkyyli)bentso[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiofeeni-4,8-dionista (BDD, 1,3-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-5,7-bis(2-alkyl)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]dithiophene-4,8-dione) [30]. PBDB-T-2Cl (tunnetaan myös nimellä PM7 [31]) on kopolymeeridonori PBDB-T-2F:n (tunnetaan myös nimellä PBDB-TF [23,

32] ja PM6 [26] eli poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-etyyliheksyyli-3-fluori)tiofen-2-yyli)-bentso)[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiofeeni))-*alt*-(5,5-(1',3'-di-2-tienyyli-5,7'-bis(2-etyyliheksyyli)bentso[1',2'-*c*:4',5-*c'*]dithiofeeni-4,8-dioni)) [32] kloorianalogi [30].

Fluorin tavoin kloori on elektronegatiivinen ja siksi klooria voidaan käyttää konjugoitujen polymeerien molekyylienergiatasojen virittämiseen. Tällöin saadaan alhaisempi polymeerin HOMO-taso, joka johtaa parempaan V_{oc} :n arvoon. Lisäksi klooratuilla polymeereillä on usein suurempi varauksen kantajan liikkuvuus ja siten parempi aurinkosähkön tuottamiskyky. [30] Kopolymeeridonoriin PBDB-T-2Cl molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4 Kopolymeeridonori PBDB-T-2Cl:n (PM7) molekyyli rakenne, muokattu lähteestä [30].

PBDB-T-2Cl:llä ja IT-4F:llä on toisiaan täydentävät absorptiospektrit ja hyvin yhteensopivat energiatasot. Tämän ansiosta PBDB-T-2Cl:IT-4F-pohjaisella kennolla, jonka rakenne oli ITO/ZnO/aktiivinen kerros/MoO₃/Al, saavutettiin PCE:n arvo 14,4 %, V_{oc} = 0,86 V, J_{sc} = 21,80 mA cm⁻² ja FF = 0,76. Laitteella saavutettiin hieman alle 80 %:n EQE:n arvo. [30]

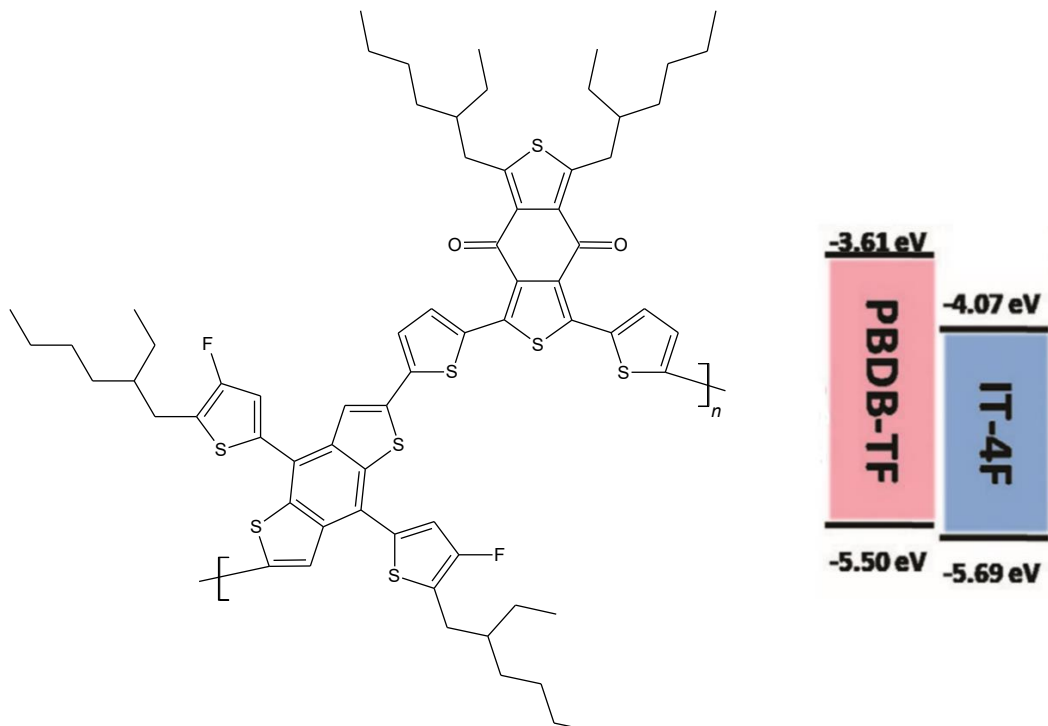
Fluoripitoisia polymeerejä on käytetty laajasti tehokkaissa PSC:ssa, kuitenkin fluoratut polymeerit ovat melko kalliita johtuen niiden monimutkaisesta synteesistä ja alhaisesta saantoprosentista valmistuksessa. Tästä syystä nykypäivänä fluoriatomeja onkin kor-

vattu kloorilla, jonka synteesikustannukset ovat huomattavasti edullisemmat. Kloorauksella saadut tulokset ovat olleet hyviä, koska esimerkiksi PBDB-T-2F:IT-4F -pohjaisella PSC:lla saatiin vain PCE:n arvo 13,2 %. Lisäksi kloorijohdoksella valmistettu kenno oli hieman stabiilimpi, kuin PBDB-T-2F-pohjainen kenno. [30]

Tämän perusteella voidaan siis sanoa, että donorilla ja akseptorilla on oltava ainakin toisiaan täydentävät absorptiospektrit ja yhteen sopivat energiatasot, jotta kennon tehokkuutta saadaan nostettua. Tehokas energiatasojen muokkaaminen ja varauksen kantajan liikkuvuuden tehostaminen on mahdollista suorittaa fluori- tai klooriatomeilla. Laitteella on kuitenkin melko heikko EQE:n arvo, jonka seurauksena PCE on melko matala.

3.1.2 Bentsoditiofeenipohjainen fluorattu kopolymeeridonori

Kopolymeeridonori PBDB-TF (ks. 3.1.1) eli poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-etyyliheksyyli-3-fluori)tiofen-2-yyli)-bentso)[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiofeeni))-*alt*-(5,5-(1',3'-di-2-tienyyli-5,7'-bis(2-etyyliheksyyli)bentso[1',2'-*c*:4',5-*c'*]dithiofeeni-4,8-dioni [32], joka tunnetaan myös nimillä PBDB-T-2F [30] ja PM6 [26], koostuu BDT-ytimellisestä BDT-T:stä, jonka sivuryhmät on fluorattu ja BDD-yksiköstä, kuten kuvassa 5 on esitetty. [23] Polymeeridonorin ja akseptorin energiatasokaavio on myös esitetty kuvassa 5.



Kuva 5 Kopolymeeridonori PBDB-TF:n (s.o. PBDB-T-2F, PM6) molekyyli rakenne sekä PBDB-TF:n ja IT-4F:n energiatasokaavio. Muokattu lähteestä [23].

Kun muodostettiin PBDB-TF:IT-4F-pohjainen laite, saavutettiin PCE:n arvo 14,57 %, $V_{oc} = 0,87$ V, $J_{sc} = 20,73$ mA cm⁻² ja $FF = 80,79$ %. EQE:n arvoksi saatiin noin 80 %. BHJ:ssa aukkojen liikkuvuudeksi (μ_h) mitattiin $2,07 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹ ja elektronien liikkuvuudeksi (μ_e) $1,82 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹, jolloin näiden suhteeksi saatiin 0,88. Tasapainoinen μ_e/μ_h auttaa saavuttamaan paremman FF :n [23]

Tulokset saatiin kennolla, jonka rakenne oli: lasi/ITO/HTL/aktiivinen kerros/PFN-Br/Al, missä HTL sisälsi perinteisen PEDOT:PSS-emulsion lisäksi volframioksidi (WO_x)-nanohiukkasia. BHJ:n paksuudella 100 nm, emulsiolla, joka koostui 50 % PEDOT:PSS:stä ja 50 % WO_x-nanohiukkasista tuotti parhaan laitteen suorituskyvyn. Vastaava laite ilman WO_x-nanohiukkasia tuottaa vain PCE:n 13,29 %, FF :n 73,87 % sekä μ_h :n $2,64 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹ ja μ_e :n $3,08 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹, jolloin näiden suhde oli 1,17. [23]

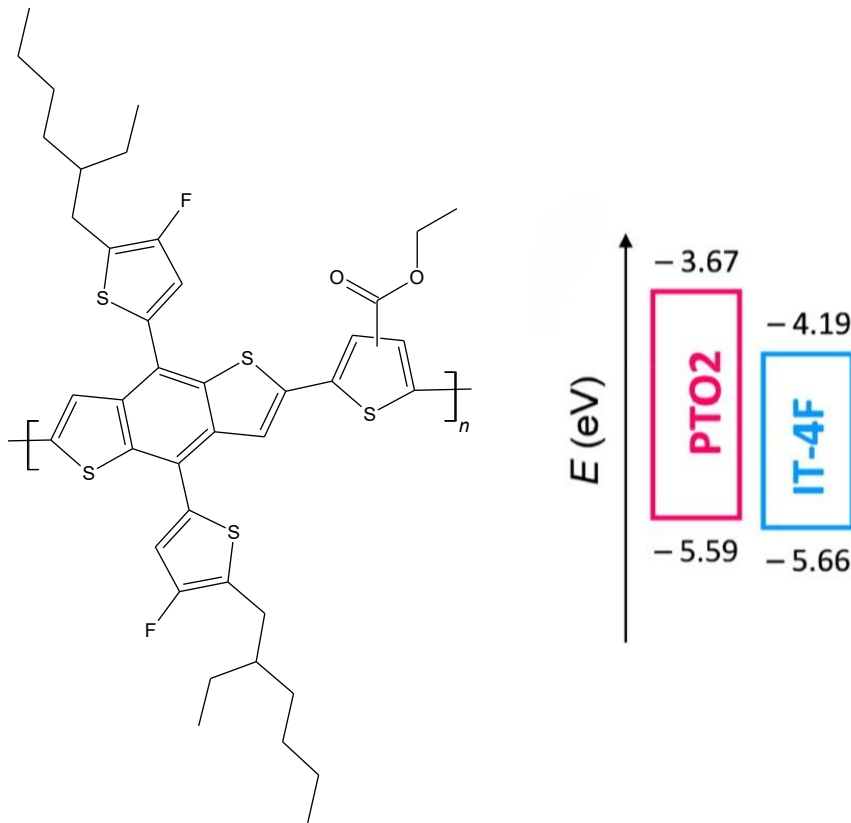
Tämä johtuu siitä, että tutkimuksissa on osoitettu BHJ-kalvojen morfologia riippuvan kriittisesti taustalla olevan rajapintakerroksen pinnan vapaasta energiasta (γ_s , surface free energy) ja se on rajoittava tekijä monissa hyvissä materiaaleissa [33]. Siksi tyydyttävien laitekäyttäytymisten aikaansaamiseksi pintakerrosten γ_s :aa tulisi saada paremmaksi. Tutkimuksissa on myös havaittu, että metallioksidinanohiukkasilla on korkeampi γ_s , kuin konjugoituneissa polymeerikalvoissa, joten kun WO_x-nanohiukkasia lisätään PEDOT:PSS-emulsioon HTL:n γ_s paranee ja aktiivisen kerroksen morfologia on optimaalinen ja on mahdollista saavuttaa suurempia PCE:n ja FF :n arvoja. [23]

Optimaalisen kennon suunnittelussa on tärkeää donori- ja akseptorimateriaalien lisäksi ottaa huomioon rajapintakerrosten HTL:n sekä ETL:n ominaisuudet. Kun nämä ovat optimaaliset, on mahdollista saavuttaa tehokkaampia kennorakenteita. WO_x-nanohiukkasien lisääminen HTL:een on selvästi tehokas tapa saada hyvä FF sekä parantaa PCE:n arvoa, mutta se kuitenkin mutkistaa kennon rakennetta, lisää kennon valmistuskustannuksia ja vaatii enemmän tarkkuutta suunnittelussa. Mahdollisesti tätä menetelmää voidaan kuitenkin soveltaa tulevaisuudessa HTL:n modifioinnissa, jos kennorakenne on jommuuten todella tehokas.

3.1.3 Bentsoditiofeenipohjainen esterisubstituoitu kopolymeridonori

Bentsoditiofeenipohjaisen (BDT) kopolymeridonori PTO2:n valmistuksessa on käytetty lähtökomponentteina trimetyylitinalla funktionalisoitua bis(4-fluoritiofenyyli)bentsobitiofeeniyksikköä (ks. 3.1.2) ja esterisubstituoitua dibromitiofeeniä (etyyli-2,5-dibromitiofeeni-3-karboksylaatti). Elektroneja vetävät substituentit, s.o. fluoriatomit ja esteriryhmä, voivat siirtää HOMO- ja LUMO-tasoa alaspäin mahdollistaen korkean V_{oc} :n. [34]

PTO2:n molekyyli rakenne sekä akseptorin ja donorin HOMO–LUMO-energiatasot, jotka on mitattu neliöaaltovoltammetrialla, on esitetty kuvassa 6.



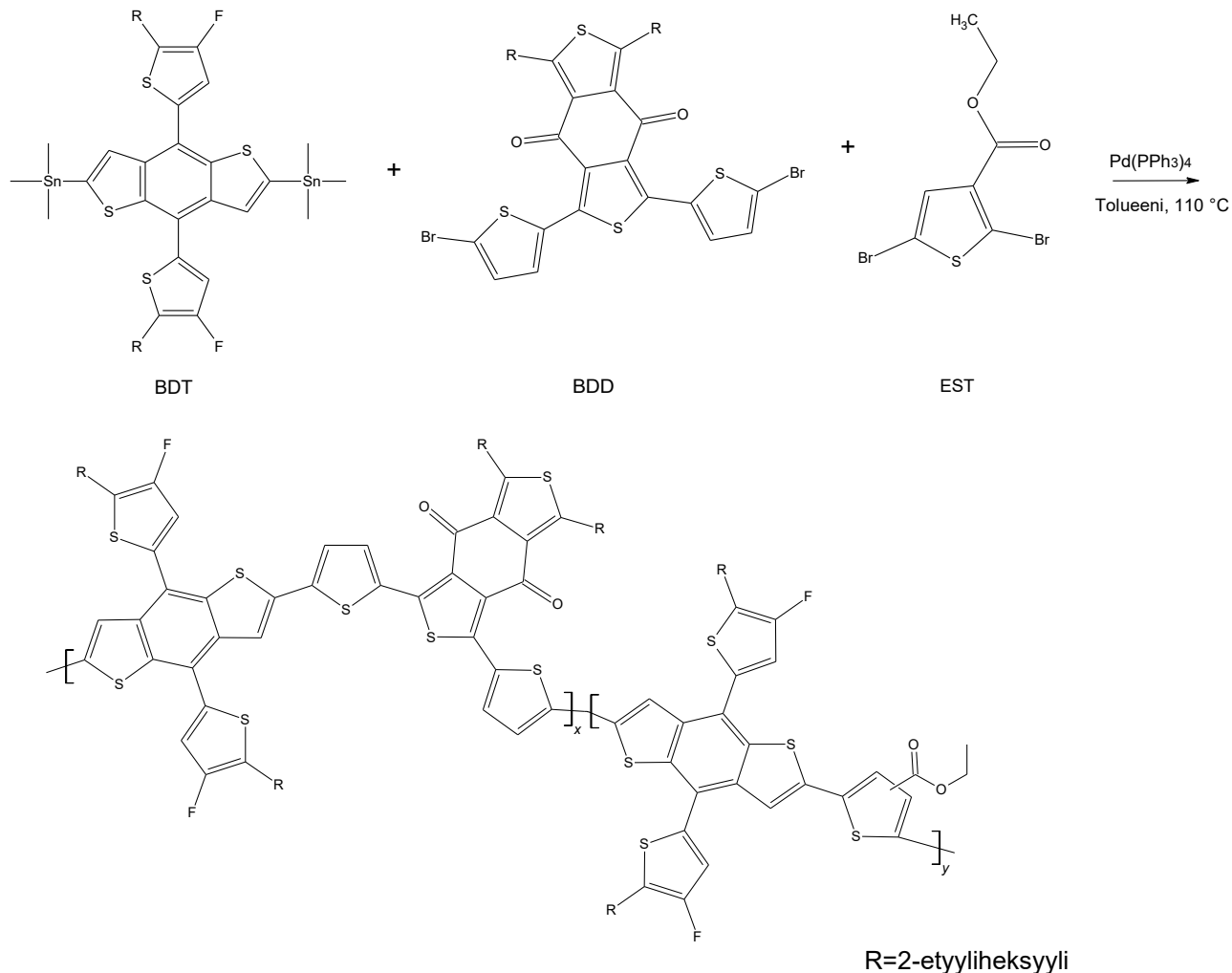
Kuva 6 Kopolymeeridonorin PTO2 molekyyli rakenne sekä donorin ja akseptorin energiatasokaavio. Muokattu lähteestä [34].

PTO2:n ja akseptorin IT-4F:n yhteensopivuutta testattiin kennolla, jonka rakenne oli ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PFN-Br/Al. Kun aktiivisen kerroksen paksuus oli noin 100 nm laitteella saavutettiin PCE 14,7 %, V_{oc} 0,91 V, J_{sc} 21,5 mAcm^{-2} ja FF 0,75. Lisäksi EQE maksimiksi saatiin 87 %. Aukkojen ja elektronien liikkuvuudeksi mitattiin $\mu_h = 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ja $\mu_e = 6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [34]

On siis havaittavissa, että useampi elektroneja puoleensa vetävä substituentti polymeerin molekyyli rakenteessa on hyvä keino muokata energiatasoja ja näin saavuttaa tehokkaampi kennorakenne. Kuitenkin, jotta tällä D–A-parilla saavutettaisiin parempi PCE, pitäisi aktiivisen kerroksen paksuutta saada suurennettua, nostettua hieman EQE:n arvoa ja parannettua elektronien liikkuvuutta.

3.1.4 Ympäristöystävällinen bentsoditiofeenipohjainen esterisubstituoitu terpolymeeridonori

Vuonna 2019 julkaistu terpolymeeri, T1, koostuu PBDB-TF-kopolymeeristä (ks. kuva 5, 3.1.2) ja bis(4-fluoritiofenyyli)bentsobistiofeeniyksikköön (BDD-T, ks. kuva 5, 3.1.2) kiinnitetystä elektroneja puoleensa vetävästä esterisubstituoidusta tiofeeniyksiköstä (EST, ester group-substituted thiophene), jota on käytetty myös PTO2:ssa (ks. 3.1.3). Kuvassa 7 on esitetty terpolymeeri T1:n synteesi BDT-, BDD- (ks. 3.1.1) ja EST-yksiköistä ja muodostuvan polymeerin, T1, molekyyli rakenne. T1 koostuu kahdesta toistuvasta rakenneyksiköstä. Ensimmäinen rakenneyksikkö koostuu BDT- ja BDD-yksiköstä ja toinen BDT- ja EST-yksiköstä. Kun syntetisoidussa polymeerissä EST-yksikön osuus oli 0,2 ja BDD-yksikön osuus 0,8, saatiin optimaalisimmat tulokset. [35]



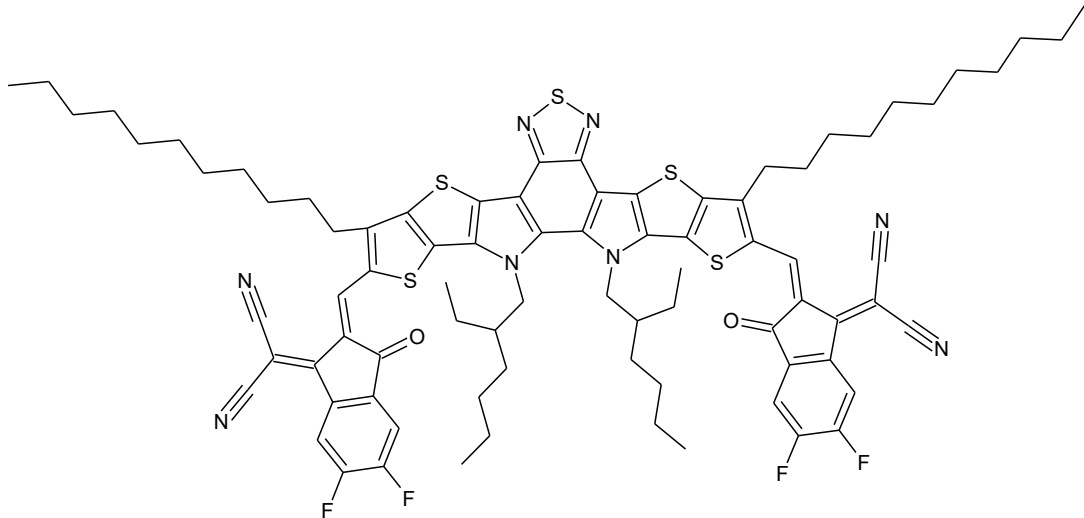
Kuva 7 Terpolymeeri T1:n synteesi ja molekyyli rakenne, jossa PBDB-TF:n rakenteeseen on lisätty BDT ja EST-yksiköt, eli kopolymeeri PTO2. Muokattu lähteestä [35].

Kopolymeerin tehokkuutta testattiin kennolla, jonka rakenne oli ITO/ZnO/aktiivinen kerros/MoO₃/Al. Aktiivisen kerroksen paksuuden ollessa 100 nm kopolymeeri tuottaa IT-4F:n kanssa PCE:n 15,1 %, V_{oc}:n 0.899 V, J_{sc}:n 21,5 mAcm⁻², FF:n 0,78 ja yli 80 %:n EQE:n. Varausten liikkuvuudeksi mitattiin vain $9,85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. PBDB-TF:IT-4F perustuvalla aurinkokennolla saatiin PCE:n arvoksi vain 13,8 %. Tämä on seurausta siitä, että verrattuna PBDB-TF:ään syntetisoitu kopolymeeri tuottaa alhaisempia HOMO-tasoja (-5,45 eV vrt. -5,48 eV) ja omaa laajemman optisen absorption. [35]

Tuloksista voidaan havaita, että kopolymeerirakenne donorissa on tehokas ja toteuttamiskelpoinen menetelmä optimoida polymeerivalosähköisten materiaalien ominaisuuksia. Säätämällä kopolymeerien koostumussuhdetta voidaan saada laaja optinen absorptio, sopivat energiatasot ja siten parantaa orgaanisten aurinkokennojen suorituskykyä [35]. Tämä on myös huomattavasti yksinkertaisempi tapa parantaa PCE:n arvoa, kuin WO_x-nanohiukkasten lisääminen HTL:een, joka esiteltiin luvussa 3.1.2.

3.2 Akseptori fuusoidulla rengasrakenteella ja elektroniköyhällä bentsotiadiatsoliytimellä

Akseptori 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-etyyliheksyyli)-3,9-diundekyyli-12,13-dihydro[1,2,5]tiadiatsolo[3,4-*e*]tieno[2,"3':4',5']tieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-*g*]tieno[2',3':4,5]tieno[3,2-*b*]indoli-2,10-diiyyli)bis(metanyyliylideeni))bis(5,6-difluori-3-okso-2,3-dihydro-1*H*-indeeni-2,1-diiylideeni))dimalonitriili (Y6) on vuonna 2019 syntetisoitu FRA-rakenteinen akseptori. Y6 suunniteltiin perustuen strategiaan, jossa käytetään tikapuu-tyyppisesti yhdistettyä aromaattista fuusioitua rengasrakennetta, jossa on elektroniköyhä ydin keskusyksikkönä. NFA-molekyylä, Y6, perustuu ditienotiofen[3.2-*b*]pyrrolobentsotiadiatsoli-keskusyksikköön (TPBT, dithienothiophen[3.2-*b*] pyrrolobenzothiadiazole), jossa elektroniköyhä bentsotiadiatsoliyksikkö (BT, benzothiadiazole) säätelee elektroniaffiniteettia ja absorptiota. Näin saadulla akseptorilla Y6 on kapea kaistarako (HOMO/LUMO = -5,65/ -4,10 eV). [26] Akseptori Y6 tunnetaan myös nimillä: BTPPT-4F, BTP-4F ja BTP-4F-8 [19,36–37]. Akseptorin molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 8.

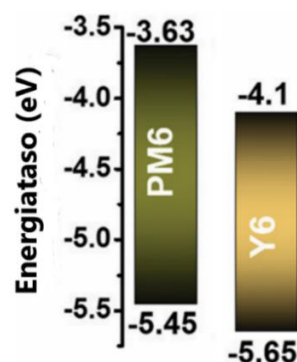


Kuva 8 Fullereenittoman akseptorin Y6 molekyyli rakenne, muokattu lähteestä [26].

Y6 sopii hyvin useiden polymeeridonoreiden pariin ja Y6:n molekyyli rakenteesta on myös otettu paljon mallia uusien akseptorien suunnittelussa. Alalukuihin 3.2.1–3.2.8 on koottu polymeeridonorit, jotka Y6:n kanssa ovat tuottaneet tehokkaita kennorakenteita ja korkeita PCE:n arvoja. Alaluvuissa käsitellään polymeerien ominaisuuksia ja aurinkosähköparametrejä, jotka kyseisellä kennorakenteella on saavutettu.

3.2.1 Bentsoditiofeenipohjainen fluorattu kopolymeeridonori

Konjugoitu polymeeridonori PM6 (kuva 5, tunnetaan myös nimillä PBDB-TF ja PBDB-T-2F) on D–A-rakenteinen ja sillä on keskisuuri kaistarako. PM6:n energiatasot sopivat hyvin yhteen Y6:n kanssa, jolla on kapea kaistarako. [26, 38, s. 4] Energiatasojen yhteensopivuus akseptorin Y6 kanssa on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9 Y6:n ja PM6:n HOMO–LUMO-energiatasot mitattuna syklistä voltammetrialla, muokattu lähteestä [20].

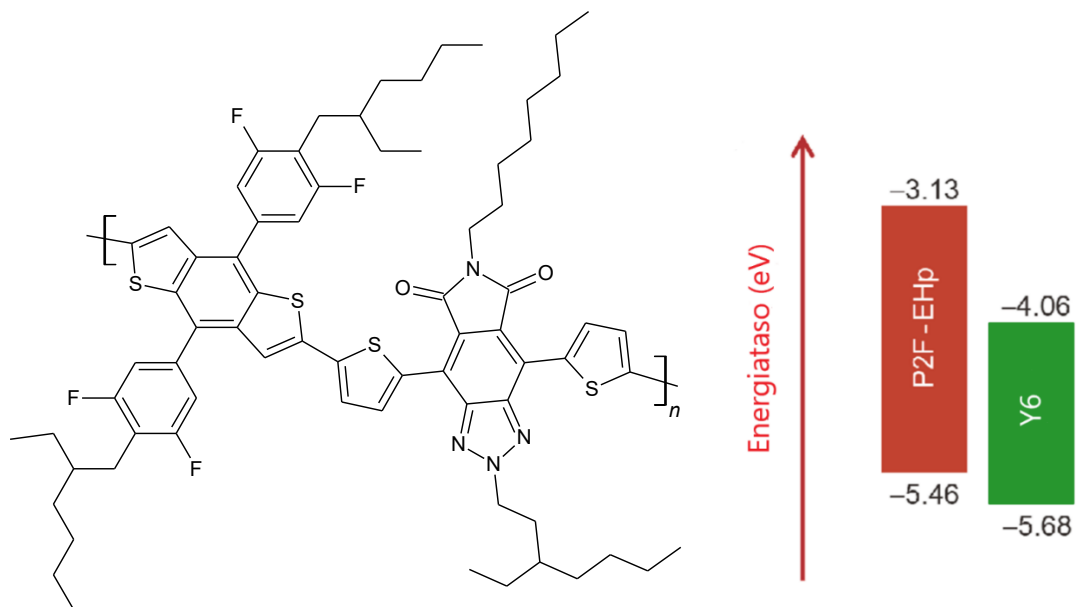
PM6:Y6-pohjaisella kennolla, jonka rakenne oli: ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PDINO/Al ja aktiivisen kerroksen paksuus oli 150 nm, saavutettiin PCE:n arvo 15,7 %, V_{oc} 0,83 V, J_{sc} 25,3 mAcm² ja FF 74,8 %. Lisäksi saavutettiin yli 80 %:n EQE. Varausten

liikkuvuus oli vain $9.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Kennoa testattiin myös aktiivisen kerroksen ollessa 300 nm, jolloin saatiin yhä melko hyvä PCE 13,6 %. [26]

PM6 oli ensimmäinen polymeeridonori, jota käytettiin uuden syntetisoidun akseptorin kanssa. Tämän perusteella saatiin lupaavia tuloksia siitä, että elektroniköyhä ydin fuusoidussa renkaassa on hyvin toimiva ratkaisu. Vaikka PM6:Y6-pohjaisen kennon PCE ei ole optimaalinen heikon V_{OC} :n, FF:n ja varausten liikkuvuuden takia, antaa se kuitenkin paljon inspiraatiota paremmin Y6:n energiatasoihin yhteensopivien polymeeridonorien syntetisoimiseksi. Lisäksi se myös antaa mallia uudenlaisten akseptorien suunnittelulle. Lisäksi voi myös havaita, että akseptori sopii paremmin PM6:n pariin, kuin IT-4F, joka esiteltiin luvussa 3.1.2.

3.2.2 Bentsoditiofeeni–bentsotriatsoli-pohjainen kolymeeridonori

Laajan kaistaraon D–A-kopolymeeridonori, P2F-EHp, koostuu heikosta BDT elektronidonorista ja heikosta elektroneja vetävästä imidifunktionalisoidusta bentsotriatsoli (TzBI, imide-functionalized benzotriazole) -yksiköstä, kuten kuvassa 10 on esitetty. Polymeerin suhteellisen matala HOMO-energiataso ja laaja kaistarako sopivat hyvin Y6:n (tunnetaan myös nimellä BTPTT-4F) energiatasoihin. Myös donorin ja akseptorin sykli- sellä voltammetrialla mitatut HOMO–LUMO-energiatasot on esitetty kuvassa 10. [19]



Kuva 10 Kopolymeeridonori P2F-EHp:n molekyyli rakenne sekä donorin ja akseptorin energiatasokaavio. Muokattu lähteestä [19].

P2F-EHp:n ja Y6:n yhteensopivuutta tarkasteltiin valmistamalla aurinkokenno, jossa on tavanomainen konfiguraatio: ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PFNDI-Br/Ag, missä

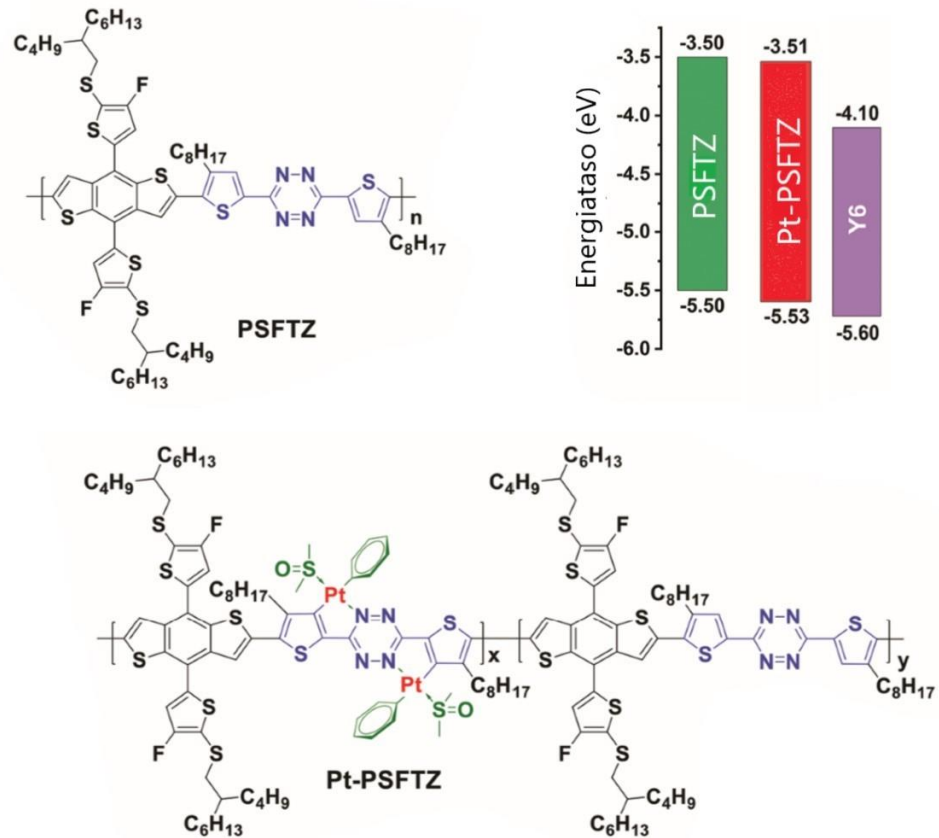
PFNDI-Br on polymeeriaurinkokennoissa käytettävä valoaktiivisen kerroksen varausten kuljettajien keräystä edistävä katodivälikerros [19,39]. P2F-EHp:Y6 -pohjaisen kennon aktiivisen kerroksen paksuus oli ~120 nm. Aktiivisessa kerroksessa liuottimena käytettiin kloroformia (CF) ja lisäaineena dibentsyylieetteriä (DBE) aktiivisen kerroksen morfologian optimoimiseksi, kenno ei siis ole ympäristöystävällinen liuottimien kannalta. Tehokkuus 16,02 % saavutettiin lisäämällä 1,0 % DBE:tä. Tällöin $V_{oc} = 0,81$ V, $FF = 74,11$ %, $J_{sc} = 26,68$ mAcm⁻² ja EQE oli hieman yli 80 %. Elektronien liikkuvuus μ_e kennossa oli $0,8 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹ ja aukkojen liikkuvuus, μ_h $1,18 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹. [19]

TzBI-yksikkö yhdessä BDT-yksikön kanssa on hyvä keino saada polymeerille laaja kaistarako, joka puolestaan aikaansaa komplementaarisen absorptio kapean kaistaraon akseptorin kanssa. Laajemman kaistaraon ja parempien varausten liikkuvuuden ansiosta P2F-EHp sopii selvästi paremmin yhteen Y6:n kanssa, kuin edellisessä luvussa 3.2.1 esitellyn PM6:n kanssa. Kuitenkin, jotta kyseisellä D–A-parilla saavutettaisiin parempi PCE, pitäisi yhä ainakin EQE:n arvoa ja varausten liikkuvuutta saada parannettua.

3.2.3 Platina (II) -kompleksinen bentsoditiofeeni–tetratsiini-pohjainen kopolymeeridonori

Syntetisoitu D–A-kopolymeeri 4,8-bis(5-((2-butylylioktyyli)tio)-4-fluoritiofen-2-yyli)bentso[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiofeeni-*alt*-3,6-bis(4-oktyylitiofen-2-yyli)-1,2,4,5-tetratsiini (PSFTZ) koostuu s-tetratsiini-akseptorilohkosta (s-TZ, s-tetrazine acceptor block) ja BDT-donoriyksiköstä. Kopolymeerillä on hyvä optinen absorptio ja energiatasot, jotka sopivat hyvin yhteen Y6:n kanssa, jolla on kapea kaistarako. [22] Kopolymeerin molekyyli rakenne ja energiatasot on esitetty kuvassa 11.

Kuitenkin johtuen PSFTZ:n voimakkaasta aggregaatiosta, aktiivisen kerroksen faasierottelu oli suhteellisen heikko suurilla pinnoilla, mikä lisäsi varauksen rekombinaation todennäköisyyttä ja johti laitteen huonoon suorituskykyyn. Kennorakenteen ollessa lasi/ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/OTF/Al saadaan vain PCE 13,03 %. Muiden aurinkosähköparametrien ollessa seuraavanlaiset: V_{oc} 0,80 V, J_{sc} 25,10 mAcm⁻² ja FF 64,9 %. Tästä syystä PSFTZ:n joukkoon lisättiin pieni määrä platina(II)difenyyliidimetyylisulfoksidia (Pt(Ph)₂(DMSO)₂), jolloin saatiin muodostettua kuvan 11 mukainen platina (II) -kompleksi (Pt-PSFTZ) ja alennettua HOMO- ja LUMO-energiatasoja hieman, kuten kuvasta 11 voi nähdä. [22]



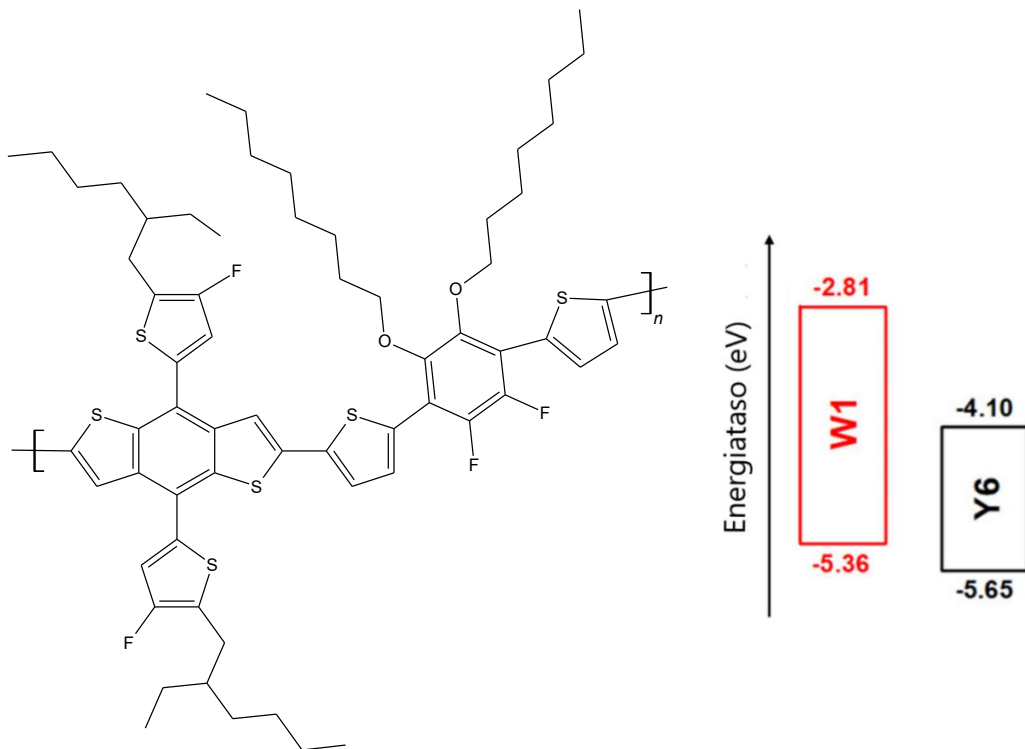
Kuva 11 Kopolymeeridonorin PSFTZ molekyyli rakenne, platina (II)-kompleksisen PSFTZ:n rakenne, jossa $x=0,1$ ja $y=0,9$ sekä PSFTZ:n, kompleksisen PSFTZ:n ja Y6:n syklistä voltammetrilla mitatut energiatasot. Muokattu lähteestä [22].

Kun platina (II)-kompleksin osuus kopolymerissä oli 0,1 saatiin huomattava parannus PCE:ssä, jonka arvoksi saatiin 16,35 %. Myös muissa aurinkosähköparametreissa tapahtui kehitystä, V_{oc} :n, J_{sc} :n ja FF :n arvoksi saatiin: 0,81 V, 26,45 mAcm^{-2} ja 76,3 %. Kompleksissa tilava bentseenirengas lisää steriisiä esteitä polymeerinpäätetjussa ja ehkäisee polymeerin aggraatiota. Tämä mahdollisti hyvän morfologian ja sen, että aktiivisen kerroksen faasierottelusta saatiin ihanteellisempaa, koska sen toimintaa pystyttiin säätelemään kompleksoitumisasteen avulla. Tämä myös paransi eksitonien diffuusiota ja dissosiaatiota. [22]

Uusi platina (II) -kompleksointistrategia polytyyppiheterosyklisen polymeerien luovuttajien kiteisyyden ja molekyyli-pakkautumisen säätelemiseksi on tehokas menetelmä parantaa PCE:n arvoa ja optimoida polymeerin morfologia. Kuitenkin strategia vaatii toimiakseen polymeeridonorin, jolla on polytyyppiheterosyklinen runko. Lisäksi kompleksointiprosessi on melko monimutkainen ja lisää synteesikustannuksia, luvussa 3.1.2 esitellyn WO_x -nanohiukkasten lisäyksen tavoin.

3.2.4 Bentsoditiofeenipohjainen fluori- ja alkoksyyli-substituoitu kopolymeridonori

Kopolymeridonori W1 luotiin käyttämällä fluori- ja alkoksyyli-substituoituja bentseenejä (FAB, fluorine- and alkoxyl-substituted benzene) rakennuspalikoina. FAB:n erittäin aromaattisen bentseenirenkaan ja fluoriatomien ansiosta on mahdollista saada aikaan laaja kaistarakoinen polymeeri, jolla on alhaiset HOMO–LUMO-energiatasot. Lisäksi fluorin ja alkoksyylin aikaansaamat S–O, S–F ja H–F vuorovaikutukset voivat lukita konformaation ja parantaa kopolymerien varauksenkuljetuskykyä BHJ:ssa. Alkoksyyliyhdytymät voivat myös lisätä kopolymerin liukoisuutta. Kopolymeridonori W1, jonka molekyyli rakenne koostuu 1,2-difluori-4,5-bis(oktyylioksi)bentseeniyksiköstä (A-lohko) ja BDT-yksiköstä (D-lohko), on esitetty kuvassa 12. Lisäksi kuvassa 12 on esitetty W1:n ja Y6:n HOMO–LUMO-energiatasot, jotka on mitattu syklisellä voltammetrialla. [40]



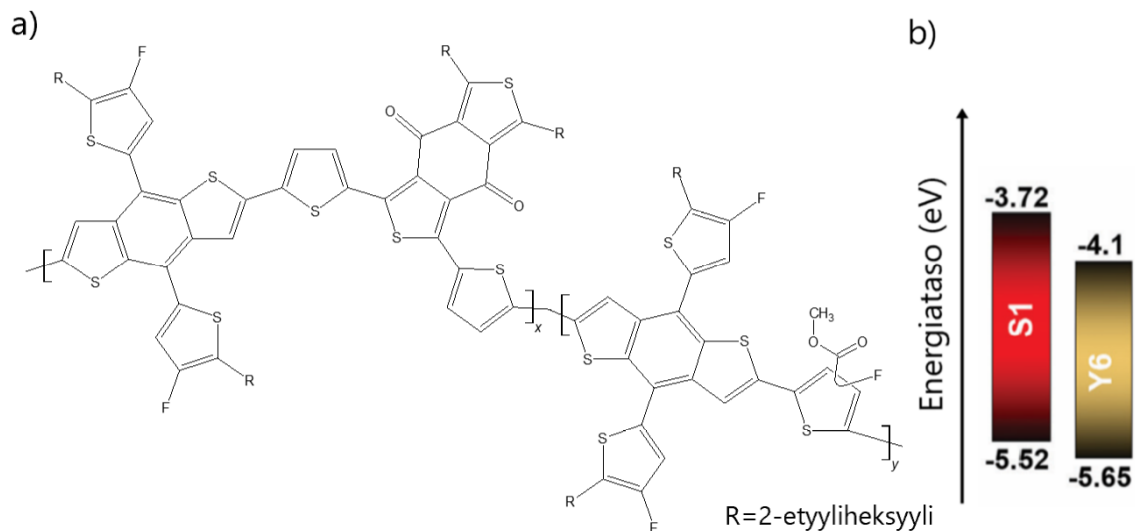
Kuva 12 Donorin W1 molekyyli rakenne sekä W1:n ja Y6:n HOMO–LUMO-energiat. Muokattu lähteestä [40].

Kuvasta 12 voi nähdä, että W1 omaa erittäin laajan kaistaraon 2,16 eV ja näin myös voimakkaan absorptioon. W1:Y6-pohjaista laitetta testattiin käyttämällä kennorakennetta ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PDIN/Ag, missä aktiivisen kerroksen paksuus oli 105 nm. Aurinkokennot tuottivat PCE:n 16,16 %, V_{oc} :n 0,88 V, J_{sc} :n 25,87 mA cm⁻² ja FF:n 70,7 %. Lisäksi saavutettiin maksimi EQE:n arvoksi 85 %. Aukkojen liikkuvuudeksi (μ_h) saatiin $3,23 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹ ja elektroninen liikkuvuudeksi (μ_e) saatiin $1,51 \times 10^{-4}$ cm²V⁻²s⁻¹. [40]

Alkoksyyli ja fluori rakenteiden käyttäminen samanaikaisesti on tehokas tapa parantaa polymeerin varauksenkuljetuskykyä ja liukoisuutta sekä alentaa HOMO-tasoa ja parantaa V_{OC} :n arvoa. Lisäksi rakenne aikaansaa erittäin laajan kaistaraon, jonka käyttäminen aurinkosähkösovelluksissa sopivan akseptorin kanssa on toimiva ratkaisu ja hyvä keino parantaa PCE:ta. Kuitenkin varaustenliikkuvuuden suhde on melko suuri (2,14), joka rajoittaa FF :n arvoa vain 70 %:iin ja estää mahdollisesti paremman PCE:n saavuttamisen.

3.2.5 Bentsoditiofeenipohjainen fluori- ja esterisubstituoitu terpolymeeridonori

Terpolymeeri S1 on muokattu terpolymeeri T1:stä, joka puolestaan on muokattu polymeeridonori PM6:sta (ks. 3.1.2, kuva 5). S1 sisältää monotiofeeni-yksikön, joka sisältää kaksi elektroneja puoleensa vetävää substituenttia, fluorin (F) ja esterin (E), (FE-T, a monothiophene functionalized with both an electron-withdrawing fluorine atom (F) and an ester group (E)). S1 sisältää FE-T-yksikköä 20% ja PM6-yksikköä 80 %. Syntetisoidun terpolymeerin S1 molekyyli rakenne sekä Y6:n ja S1:n HOMO–LUMO-energiatasot on esitetty kuvassa 13. [20]



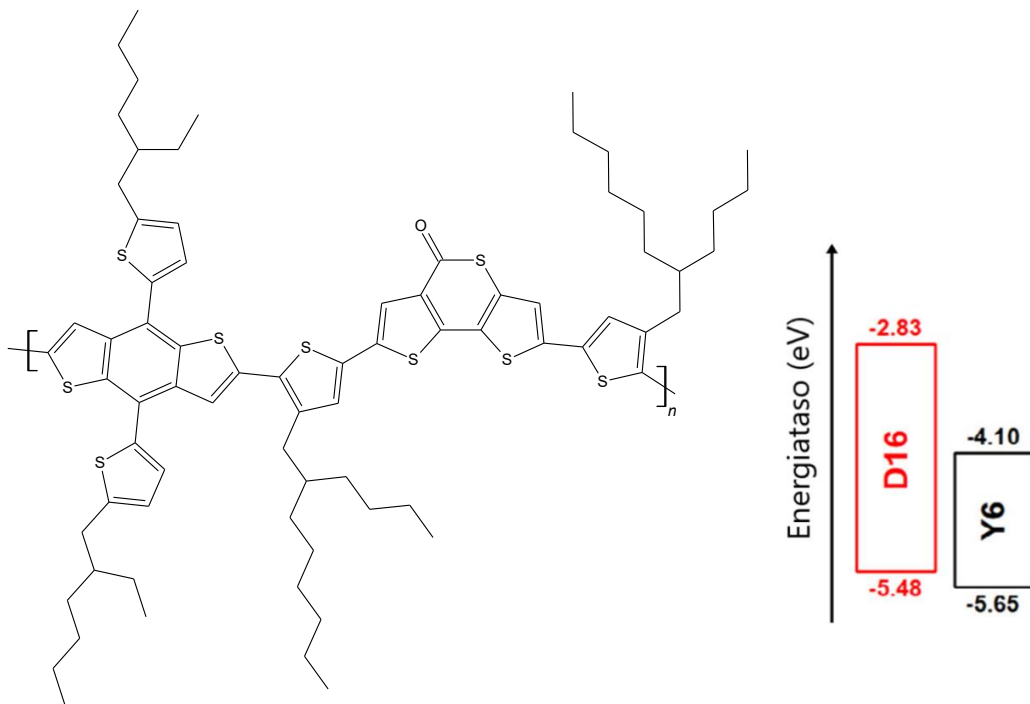
Kuva 13 a) Terpolymeerin S1 molekyyli rakenne, missä $x=0,8$ ja $y=0,2$. **b)** Akseptorin Y6 ja donorin S1 energiatasokaavio, muokattu lähteestä [20].

Verrattuna PM6 polymeeriin, jossa ei ole FE-T-yksikköä (eli kuvassa 13 $y=0$), S1:llä HOMO-taso on matalammalla, jonka ansiosta saavutetaan korkeampi V_{OC} . Tämän seurauksena S1:Y6-pohjaisella kennolla saavutettiin korkeampi PCE 16,42 %, V_{OC} 0,877 V, J_{SC} 25,402 mAcm^{-2} sekä FF 0,737. Laitteella saavutettiin myös yli 80 %:n EQE:n arvo. Aukkojen liikkuvuudeksi saatiin $7,01 \times 10^{-4}$ ja elektronien liikkuvuudeksi $4,43 \times 10^{-4} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [20]

FE-T-yksikkö on tehokas menetelmä saavuttaa optimaaliset energiatasot ja näin saada aikaan laite, jolla on hyvä kyky tuottaa aurinkosähköä. Sillä esteriryhmän ansiosta on mahdollista, että kaistarako pysyy leveänä ja fluoriatomit siirtävät HOMO-tasoa tehokkaasti alaspäin. Verrattuna luvussa 3.1.4 esitettyyn terpolymeeriin T1 (kuva 7), jossa käytettiin FE-T-yksikön sijaan EST-yksikköä, havaitaan että esterin ja fluorin yhdistelmä polymeerin rungossa on tehokkaampi menetelmä nostaa PCE:n arvoa, kuin pelkän esteriyksikön käyttö. Kuitenkin myös S1:Y6-pohjaisen kennon varausten liikkuvuus on melko heikkoa ja niiden suhde (1,58) on epätasapainossa, jonka takia *FF* jää aika pieneksi.

3.2.6 Bentsoditiofeeni–tiopyranoni-pohjainen kopolymeeridonori

D16 on D–A-kopolymeeri, joka perustuu fuusioituneen aromaattisen laktoniyksikön (FRAL) käyttöön rakennuspalikkana. D16:ssa FRAL-rakennuspalikka on tiolaktoniyksikkö nimeltään 5*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiopyran-5-oni (DTTP, 5*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiopyran-5-one). Tiolaktoni-yksikön ansiosta kopolymeerillä on tehostunut π–π-pi-noutuminen, joka saa aikaan hyvän aukkojen liikkuvuuden BHJ:ssa, sekä matala HOMO-taso, jonka ansiosta se sopii hyvin Y6:n pariaksi. Kuvassa 14 on esitetty D16:n molekyyli rakenne sekä akseptorin ja donorin energiatasokaavio. [41]



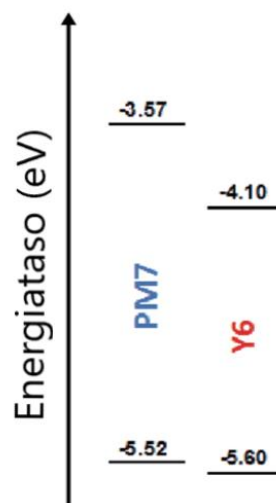
Kuva 14 Polymeeridonorin D16 molekyyli rakenne sekä D16:n ja Y6:n energiatasokaavio, muokattu lähteestä [41].

D–A-parin D16:Y6 suorituskykyä arvioitiin tavanomaisella aurinkokennorakenteella: ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PDIN/Ag. Kennolla saavutettiin korkea PCE 16,72 %, kun $V_{oc} = 0,85$ V, $J_{sc} = 26,61$ mAcm⁻² ja $FF = 73,8$ %. Lisäksi saavutettiin yli 80 %:n EQE. Aukkojen liikkuvuudeksi (μ_h) saatiin $2,82 \times 10^{-4}$ ja elektronien liikkuvuudeksi (μ_e) $2,81 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹. [41]

FRAL rakennuspalikan käyttö polymeerin rungossa vaikuttaa todella lupaavalta keinolta parantaa orgaanisten aurinkokennojen PCE:n arvoa. D16:Y6-pohjaisella kennolla on todella tasapainoinen varausten liikkuvuus ja FF :n sekä EQE:n arvot ovat melko lupaavia.

3.2.7 Bentsoditiofeenipohjainen kloorattu kopolymeeridonori

Kopolymeeridonori PM7 (tunnetaan myös nimellä PBDB-T-2Cl, ks. 3.1.1, kuva 4) on muokattu PM6:sta (ks. 3.1.2, kuva 5) [30,31]. PM7:lla BDT-ytimen sivuryhmän fluorauksen sijaan on käytetty kloorausta. PM7:llä on hyvin samanlaiset morfologiset ominaisuudet ja absorptiospektri. Sillä on kuitenkin alhaisempi HOMO-taso ja suurempi kaistarako akseptorin HOMO:n donorin LUMO:n välillä. Tämän ansiosta PM7:llä on mahdollisuus saavuttaa suurempi V_{oc} ja muut aurinkosähköparametrit. Kuvassa 15 on esitetty kopolymeeridonori PM7:n ja akseptori Y6:n HOMO–LUMO-energiatasot. [31]



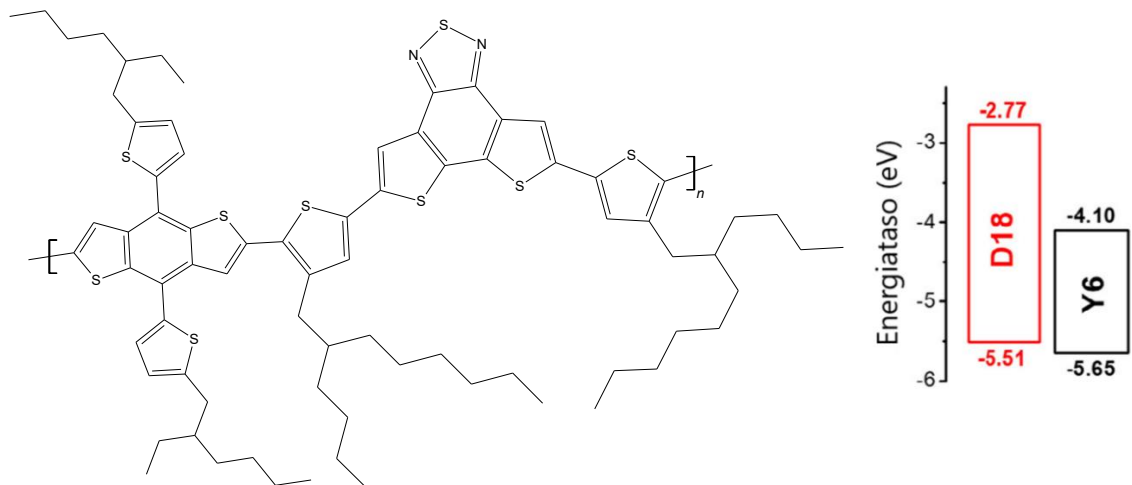
Kuva 15 Donorin PM7 ja akseptorin Y6 energiatasokaavio, muokattu lähteestä [31].

PM7:Y6-pohjaista laitetta testattiin kennorakenteella ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PNDIT-F3N/Ag, missä aktiivisen kerroksen paksuus oli noin 105 nm. Kuten odottaa saattoi, saavutettiin suurempi V_{oc} , J_{sc} ja FF , joiden arvoiksi saatiin 0,897 V, 25,644 mAcm⁻² ja 74 %. Näiden seurauksena saatiin myös korkea PCE:n arvo 17,037 %. Aukkojen liikkuvuudeksi saatiin $7,46 \times 10^{-4}$ ja elektronien liikkuvuudeksi $4,66 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹. [31]

Kuten jo aiemmin luvussa 3.1.1 todettiin, klooraus on huomattavasti yksinkertaisempaa, kuin fluoraus ja näin synteetikustannukset ovat pienemmät. Klooraus fluorauksen sijasta siis tässäkin tapauksessa on toimiva keino parantaa polymeerin ominaisuuksia ja näin PCE:n arvoa. Verrattuna luvussa 3.2.1 esiteltyyn PM6:Y6-pohjaiseen kennoon, tuottaa tämä rakenne huomattavasti suuremman V_{oc} :n, jonka ansiosta on myös mahdollisuus saavuttaa suurempi PCE, vaikka varausten liikkuvuuksien suhde (1,601) on yhä epätasapainossa ja FF ei ole optimaalinen.

3.2.8 Bentsoditiofeeni–tiadiatsoli-pohjainen kopolymeeridonori

D18 on vuonna 2020 julkaistu tehokas kopolymeeridonori, joka on muokattu D16:sta (ks. 3.2.6). D18:ssa käytetään fuusioiturenkaista akseptoriyksikköä, ditieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]bentso[1,2-c][1,2,5]tiadiatsolia (DTBT, ditieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazole) tiolaktoniysikön DTTP tilalla. DTBT-yksikkö on vahvasti elektroneja puoleensavetävä ja tasomaisempi, kuin DTTP. Näiden ominaisuuksien takia kopolymeerillä on matalampi HOMO-taso kuin D16:lla, tehostunut π - π -pinoutuminen ja parempi aukkojen liikkuvuus. Näiden ominaisuuksien ansiosta on mahdollista saavuttaa myös parempi laitteen suorituskyky. [42] Kopolymerin D18 molekyylirakenne sekä Y6:n että D18:n syklisellä voltammetrialla mitatut HOMO–LUMO-tasot on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16 Kopolymeeridonorin D18 molekyylirakenne sekä akseptorin ja donorin energiaditasokaavio, muokattu lähteestä [42].

D18:n suorituskyky mitattiin aurinkokennolla, jonka rakenne oli ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PDIN/Ag, missä aktiivisen kerroksen paksuus oli 103 nm ja liuottimena käytettiin kloroformia. D18:Y6 kenoilla saavutettiin PCE 18,22%, V_{oc} 0,859 V, J_{sc} 27,70 mA cm⁻² ja FF 76,6 %. Tämä on tällä hetkellä korkein PCE-arvo, joka on saavutettu yksiliitoksellisella binäärisellä BHJ-kennolla. Kennolla saavutettiin myös

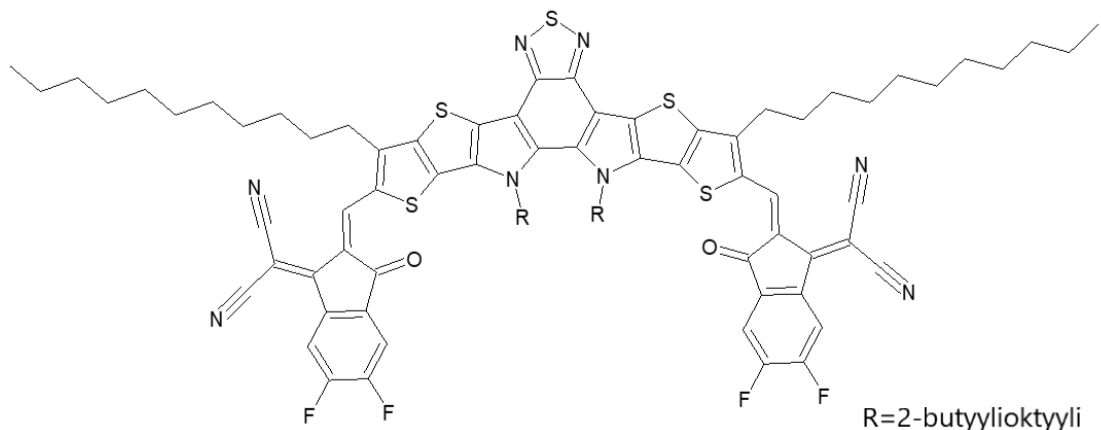
noin 85 %:n EQE:n arvo. Aukkojen liikkuvuudeksi (μ_h) D18:Y6 -seoksessa saatiin $1,49 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ja elektronien liikkuvuudeksi (μ_e) $1,40 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [42]

D18:lla saavutettiin suuremmat aurinkosähköparametrit verrattuna D16:een. Vaikka varausten liikkuvuudet olivat jonkin verran heikommat D18:Y6-filmillä, kuin D16:Y6-filmillä, on varausten keskinäinen liikkuvuus kuitenkin tasapainoissa. Myös tämä tutkimus osoittaa, että on todella tehokasta käyttää sekä D–A-rakenteisen donorin että akseptorin rungossa elektroneja vahvasti puoleensavetävää fuusoitua rengasrakenteista yksikköä.

Suuren molekyyli-tason ansiosta DTBT-yksikkö rungossa aikaansaa paremman morfologian, kuin aikaisemmin esitellyt yksiköt. DTBT-yksikön käyttäminen osana polymeerirunkoa vaikuttaa kaikkein potentiaalisimmalta keinolta saavuttaa korkea PCE. Vaikka kenno ei olekaan ympäristöystävällinen CF-liuottimen takia, tämä tutkimus voi auttaa soveltamaan tehokasta DTBT-yksikköä liukoisempien polymeeridonorien rungossa.

3.3 Akseptori pitkillä alkyylisivuketjuilla, fuusoidulla rengasrakenteella ja elektroniköyhällä bentsotiadiatsoliytimellä

BTP-4F-12 on vuonna 2019 julkaistu akseptori, joka on saatu modifoimalla Y6:sta (ks. 3.2), joka tunnetaan myös nimellä BTP-4F-8. Y6:n alkyylisivuketjuja muokkaamalla luotiin uusi NFA, BTP-4F-12. BTP-4F-12:ssa sivuketjuina (R) on 2-butylylioktyyliryhmiä, kun taas Y6:lla sivuketjut ovat 2-etyyliheksyyliiryhmiä. [37] Akseptorin molekyyli-rakenne on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17 Akseptorin BTP-4F-12 molekyyli-rakenne, muokattu lähteestä [37].

BTP-4F-12:sta HOMO–LUMO-energiatasot vastaavat Y6:n tasoja. Akseptorilla on kuitenkin parempi kiteisyys ja suurempi elektronien liikkuvuus kuin Y6:lla. Lisäksi BTP-4F-12 osoitti parantuneen liukoisuuden joihinkin vähemmän myrkyllisiin liuottimiin, minkä

ansiosta on mahdollista tutkia sen sovelluksia ympäristöystävällisissä käsittelymenetelmissä. [37]

Alalukuihin 3.3.1 ja 3.3.2 on koottuna polymeeridonorit, jotka BTP-4F-12:sta kanssa ovat tuottaneet tehokkaita kennorakenteita ja korkeita PCE:n arvoja. Alaluvuissa käsitellään polymeerien ominaisuuksia ja aurinkosähköparametrit, jotka kyseisellä kennorakenteella on saavutettu.

3.3.1 Bentsoditiofeenipohjainen fluorattu kopolymeeridonori

Kopolymeeri PBDB-TF (ks. 3.1.2, 3.2.1, kuva 5) omaa laajan kaistaraon, kuten jo aiemmin luvussa 3.1.2 esiteltiin. Johtuen BTP-4F-12:sta yhtäläisistä energiatasoista Y6:n kanssa, polymeerin energiatasot sopivat hyvin yhteen myös akseptorin BTP-4F-12 kanssa, kuten aiemmasta kuvasta 9 voi nähdä.

PBDB-TF:BTP-4F-12-pohjaisen laitteen suorituskykyä testattiin kennolla, jonka rakenne oli: ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PFN-Br/Al, jossa aktiivisen kerroksen pinta-ala oli $0,037 \text{ cm}^2$ ja liuottimena toimi CF. Laitte tuotti PCE:n 16,4 %, V_{OC} :n 0,855 V, J_{SC} :n $25,3 \text{ mAcm}^{-2}$ ja FF :n 0,76. Laitteella saavutettiin hieman yli 80 %:n EQE ja varausten liikkuvuudeksi saatiin $8,2 \times 10^{-4} \text{ cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$. [37]

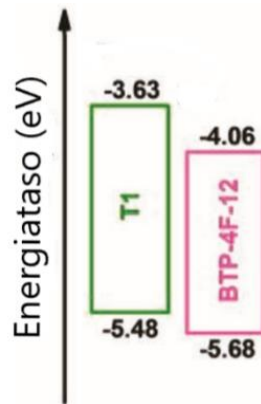
Akseptorin pidentyneen alkyylisivuketjun ansiosta saatiin PBDB-TF:BTP-4F-12-pohjaisella laitteella huomattavasti parantunut varausten liikkuvuus, kuin akseptorin ollessa Y6:n. Lisäksi saatiin suurempi V_{OC} ja FF , joiden ansiosta myös PCE oli merkittävästi parempi. Aktiivisten materiaalien pienellä muokkauksella on siis mahdollista saavuttaa huomattavia parannuksia laitteen toiminnassa. Alkyylisivuketjujen pidentäminen on todella yksinkertainen ja tämän tutkimuksen perusteella toimiva tapa saada kasvatettua PCE:n arvoa Y6:n tapaisilla akseptoreilla.

3.3.2 Ympäristöystävällinen bentsoditiofeenipohjainen esterisubstituoitu terpolymeeridonori

Tällä hetkellä yleisesti käytettyjä prosessoivia liuottimia korkean suorituskyvyn OPV-materiaaleille ovat klooribentseeni ja CF. Poolisten ominaisuuksien ansiosta ne liuottavat erinomaisesti konjugoituneita molekyyliä. Nämä liuottimet eivät kuitenkaan ole ympäristöystävällisiä, minkä vuoksi on pyritty kehittämään akseptoreita, jotka liukenisivat ympäristöystävällisimpiin luottimiin. [37]

Akseptorin BTP-4F-12 käyttöä ympäristöystävällisissä ja skaalautuvissa prosessointiolosuhteissa tutkittiin korvaamalla kopolymeeridonori PBDB-TF terpolymeeri PBDB-TF-T1:llä (T1). Terpolymeerin molekyyli rakenne on esitetty jo aiemmin kuvassa 7, missä

toistuvan PBDB-TF-yksikön osuus (x) on 0,8 ja toistuvan PTO2-yksikön osuus (y) on 0,2. Syntetisoidun terpolymeerin energiatasokaavio yhdessä akseptorin kanssa on esitetty kuvassa 18. [37]



Kuva 18 Donorin ja akseptorin energiatasokaavio, muokattu lähteestä [37].

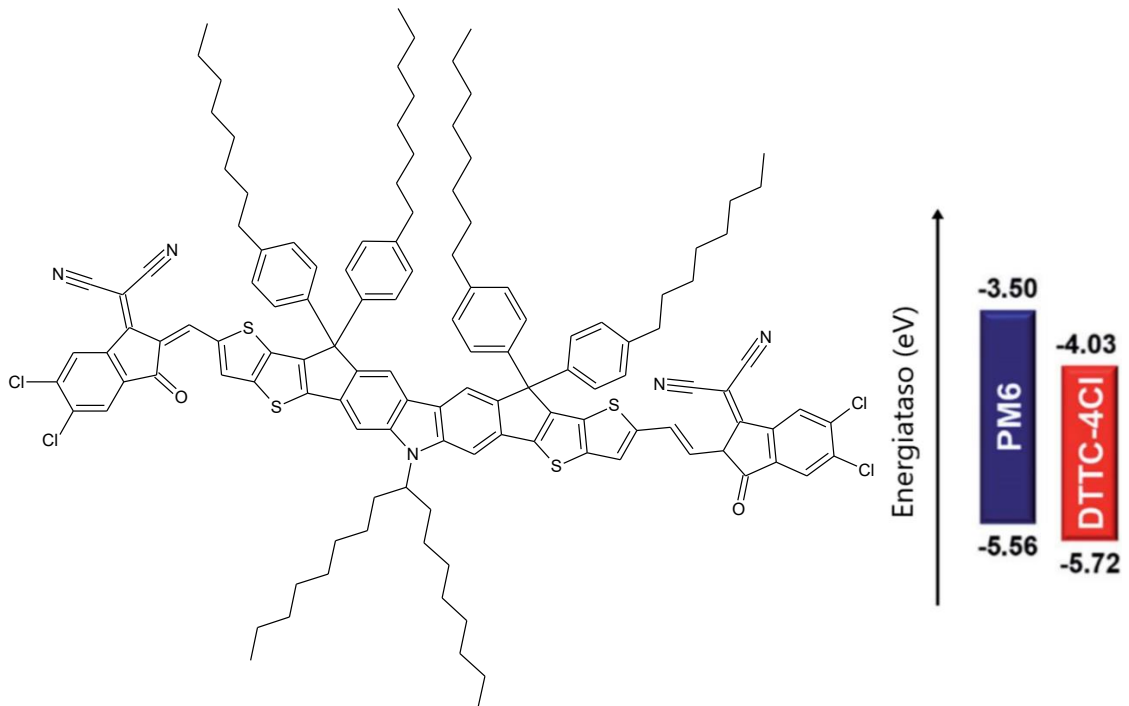
Terpolymeerillä saadaan parannettua BHJ:n aktiivisen kerroksen liuoskäsittelykykyä valmistuksessa, jonka ansiosta pystytään käyttämään ei-kloori/ei-aromaattista liuotinta. Käyttämällä samaa laiterakennetta ja samanlaisia valmistusolosuhteita, kuin luvussa 3.3.1, jossa käytettiin CF-liuotinta, mutta korvaamalla liuotin tetrahydrofuraanilla (THF), saatiin lupaavia tuloksia. THF-pohjainen kenno saavutti PCE:n 16,1%. Syyskuuhun 2019 mennessä tämä on korkein hyötysuhde, joka on saatu käyttämällä halogeenittomia liuottimia orgaanisissa kennoissa. Muut aurinkosähköparametrit V_{oc} , J_{sc} ja FF olivat 0,853 V, 25,2 mAcm⁻² ja 0,75. Lisäksi saavutettiin hieman yli 80 %:n EQE. [37]

Tuloksista nähdään, että ympäristöystävällisemmällä kennolla saavutetut tulokset eivät ole paljoa heikommat, verrattuna luvussa 3.3.1 esitettyyn kennoon, jossa käytettiin CF-liuotinta. Aktiivisten materiaalien pienellä muokkauksella on siis mahdollista saavuttaa huomattavia parannuksia liukoisuudessa. Tämä antaa hienoja mahdollisuuksia kehittää polymeeriaurinkokennoja niin, että ne ovat ympäristöystävällisempiä, joka kaupallistumista ajatellen on tärkeää.

3.4 Malononitriili–karbatsoli-pohjainen kloorattu akseptori

DTTC-4Cl on vuonna 2020 julkaistu fullereeniton A–D–A-akseptori. Se koostuu dithieno[3,2-*b*]tiofeenisyklopentakarbatsoliytimestä (DTTC, dithieno[3,2-*b*]thiophenecyclopentacarbazole) ja kahdesta diklooratusta 2-(3-okso-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yyli-deeni)malononitriili (IC, 2-(3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-ylidene)malononitrile) -sivuryhmästä (IC-2Cl) [17]. [43] Akseptorin DTTC-4Cl molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 19.

Akseptorin pariaksi valittiin polymeeridonori PM6 (tunnetaan myös nimellä PBDB-TF), jonka molekyyli rakenne on esitetty jo aiemmin kuvassa 5. PM6:lla on korkea suorituskyky johtuen sen matalasta energiatasosta ja voimakkaasta absorptiosta. DTTC-4Cl osoittaa komplementaarisia absorptioita ja hyvin sovitettua HOMO- ja LUMO-tasoa PM6:n kanssa. [43] Kyseinen D–A-pari täyttää siis luvun 3 alussa esitetyt edellytykset korkean suorituskyvyn orgaanisen aurinkokennon (OSC, organic solar cell) rakentamiseksi. Akseptorin ja donorin syklisellä voltammetrialla mitatut HOMO–LUMO-energiatasot on esitetty myös kuvassa 19.



Kuva 19 Akseptori DTTC-4Cl:n molekyyli rakenne sekä akseptorin ja donorin energiatasokaavio, muokattu lähteestä [43].

D–A-parin suorituskykyä testattiin kennolla, jonka rakenne oli ITO/ZnO/C-PCBSD/aktiivinen kerros/MoO₃/Al, jossa fullereenipitoinen C-PCBSD-välikerros pystyy tarjoamaan ylimääräisen eksitonin dissosioitumisen ja paremman J_{SC} -suorituskyvyn [43,44]. PM6:DTTC-4Cl-pohjaisella laitteella saavutettiin PCE 15,42 %, V_{OC} 0,92 V, J_{SC} 22,64 mAcm⁻² ja FF 74,04 %. EQE:n arvoksi saatiin noin 80 %. Elektronien liikkuvuudeksi saatiin $7,91 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹ ja aukkojen liikkuvuudeksi $6,22 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹. [43]

Karbatsoliytimen hyvin konjugoituneen rungon ansiosta akseptorilla on vahvat π – π -vuorovaikutukset. Konjugoitunut molekyyli rakenne auttaa myös J_{SC} :n suorituskyvyn kasvattamisessa, mikä puolestaan edesauttaa PCE:n parantamista. Kloorauksen avulla puolestaan pystytään siirtämään edullisesti ja yksinkertaisesti HOMO-tasoa alaspäin, joka lisää V_{OC} :n arvoa, kuten jo aiemmin luvussa 3.2.7 on tullut esille. Lisäksi myös kloorauk-

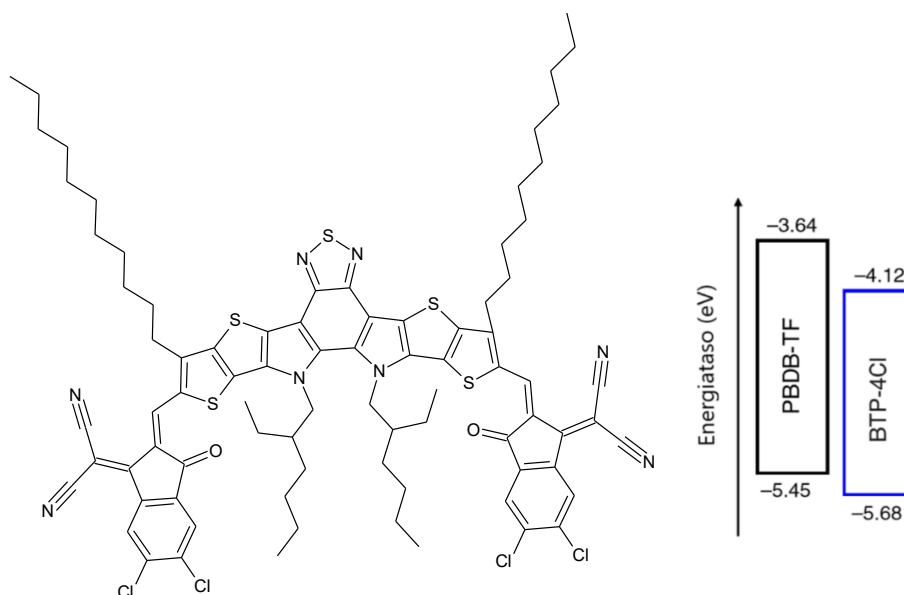
sella aikaansaadaan voimakkaita π - π -vuorovaikutuksia. Vaikka fullereenipohjaiset akseptorit eivät osoittautuneet tehokkaiksi, on kuitenkin fullereenipitoinen välikerros oikeanlaisessa kennossa selvästi toimiva tapa saavuttaa hyviä hyötysuhteita.

Karbatsoliydin ja klooraus yhdessä aikaansaavat hyvät morfologiset ominaisuudet akseptorille, jonka ansiosta on mahdollista tuottaa tehokkaasti aurinkosähköä. Kennolla saavutettu tasapainoinen varausten liikkuvuus sekä suuri FF ja J_{sc} antavat lupaavia tuloksia sille, että tämänlaisten rakenteiden käyttö fullereenittomilla akseptoreilla voisi lisääntyä.

3.5 Kloorattu akseptori fuusoidulla rengasrakenteella ja elektroniköyhällä bentsotiadiatsoliytimellä

BTP-4Cl (Y7) on kesäkuussa 2019 julkaistu akseptori. Luvussa 3.3 esitellyn akseptorin tapaan, myös BTP-4Cl on modifioitu Y6:sta (ks. 3.2), joka tunnetaan myös nimellä BTP-4F. BTP-4Cl:n rakenne on muuten sama kuin Y6:lla, mutta Y6:n fluoriatomit korvattiin kloorilla, jolloin saatiin alemmaksi siirtyneet energiatasot. [36] BTP-4Cl:n molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 20.

BTP-4Cl:n aurinkosähkön suorituskykyä tutkittiin OPV-solulla, jonka rakenne oli ITO/ZnO-nanohiukkasia/aktiivinen kerros/MoO₃/Al. Donoriksi valittiin PBDB-TF (kuva 5), koska sillä on laaja kaistarako ja sopivat energiatasot toimiakseen akseptorin parina. Aktiivisen kerroksen paksuus oli 100 nm. Polymeeridonorin ja akseptorin neliöaalto voltammetria menetelmällä mitatut HOMO–LUMO-energiatasot on esitetty myös kuvassa 20. [36]



Kuva 20) Akseptorin, BTP-4Cl rakenne sekä donorin ja akseptorin HOMO–LUMO-energiatasot. Muokattu lähteestä [36].

Laajentuneen optisen absorptioin vaikutuksesta BTP-4Cl-pohjainen laite tuottaa korkean V_{OC} :n 0,867 V ja J_{SC} :n 25,44 mAcm⁻² sekä FF:n 0,750 ja saavuttaa 16,5 %:n hyötysuhteen. EQE-arvo on yli 75 % alueella 500 - 800 nm, ja EQE-maksimi arvo on melkein 85 %. Varausten liikkuvuudeksi mitattiin $1,82 \times 10^{-4}$ cm²V⁻¹s⁻¹. [36]

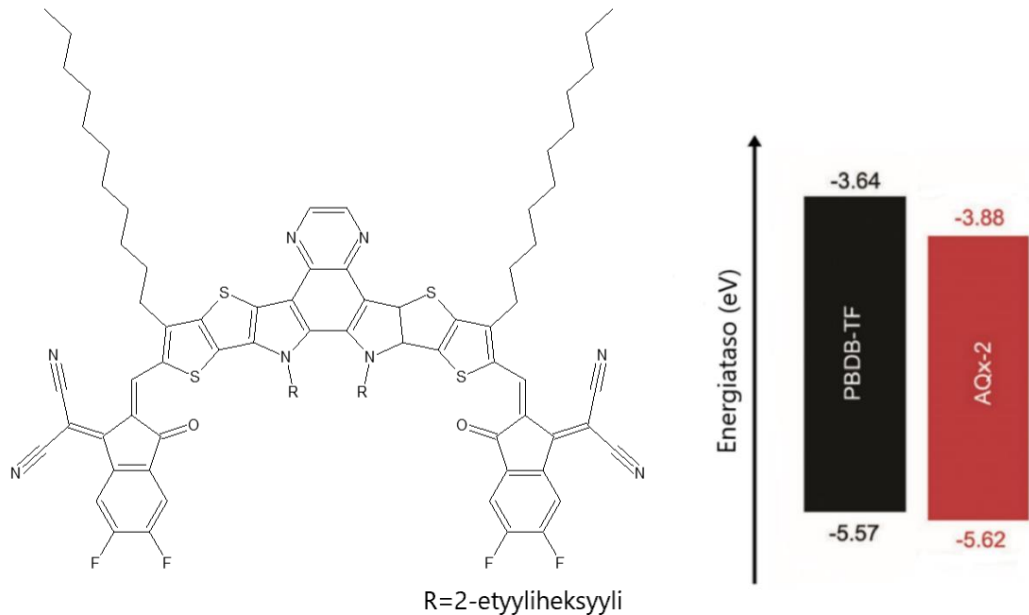
Myös tämä tutkimus osoittaa, että akseptorien klooraus on todella tehokas molekyyli-suunnittelustrategia ja on yleistä, että huippusuorituskykyiset akseptorit sisältävät klooriatomeja. Sillä kloorauksen ansiosta saavutetaan laajempi absorptio, parempi ja tasapainoisempi varausten liikkuvuus ja kapeampi kaistarako, kuin fluoratulla akseptorilla. Näiden ansiosta voidaan saavuttaa suurempi J_{SC} ja pienempi energiahäviövarasten siirrossa. Pienen energiahäviön ansiosta soivaan saavuttaa myös suurempi V_{OC} , vaikka akseptorin LUMO-taso onkin alempana. [36] PBDB-TF:BTP-4Cl-pohjaisella laitteella voisi olla hyvät mahdollisuudet saavuttaa yli 20 %:n PCE:n arvo, sillä FF on yli 0,7 ja EQE:n maksimi arvo on melkein 90 %. Kuitenkin varausten liikkuvuutta pitäisi saada yhä kasvatettua jonkin verran muokkaamalla aktiivista kerrosta tehokkaammaksi.

3.6 Akseptori kinoksaliini-pohjaisella fuusoidulla rengasrakenteella ja malononitriili ryhmillä

Vuonna 2020 on julkaistu akseptori 2,2'-((2Z,2'Z)-((13,14-bis(2-etyyliheksyyli)-3,10-diundekyyli-13,14-dihydrotieno[2'',3'':4',5']tieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-f]tieno[2'',3'':4',5']tieno[2',3':4,5]pyrrolo[2,3-h]kinoksaliini-2,11-diyyli)bis(metaaniyyliylideeni))bis(5,6-difluori-3-okso-2,3-dihydro-1*H*-indeeni-2,1-diyylideeni))dimalononitriili, (AQx-2) joka sisältää kinoksaliini-ryhmän fuusioitujen renkaiden ytimenä. Kinoksaliiniosa helpottaa varausten muodostumista ja elektronien kuljetusta sekä tehostaa molekyylien välistä pakkautumista, minkä ansiosta akseptorilla on vahvat molekyylienväliset π-π-vuorovaikutukset. [32]

Varauksen muodostumisen manipulointi mahdollisimman tehokkaaksi niin, että V_{OC} ei kärsi, on osoittautunut haastavaksi fullereenittomilla akseptoreilla. Sitä varten on kehitetty akseptori AQx-2. AQx-2 kehitettiin akseptorista 2,2'-((2Z,2'Z)-((13,14-bis(2-etyyliheksyyli)-6,7-dimetyyli-3,10-diundekyyli-13,14-dihydrotieno[2'',3'':4',5']tieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-f]tieno[2'',3'':4',5']tieno[2',3':4,5]pyrrolo[2,3-h]kinoksaliini-2,11-diyyli)bis(metaaniyyliylideeni))bis(5,6-difluori-3-okso-2,3-dihydro-1*H*-indeeni-2,1-diyylideeni))dimalononitriili (AQx-1) niin, että AQx-1:stä poistettiin elektroneja luovuttavat metyyliiryhmät sivusubstituenteilta, jonka avulla morfologiasta saatiin optimaalisempi. Akseptorin AQx-2 tehokkuutta testattiin kennolla, jonka rakenne oli ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/ZnO NPs/Al, johon donoriksi valittiin PBDB-TF (kuva 5) [32]. Kuvassa 21

on esitetty sekä akseptorin rakenne, että akseptorin ja donorin HOMO- ja LUMO-energiat.



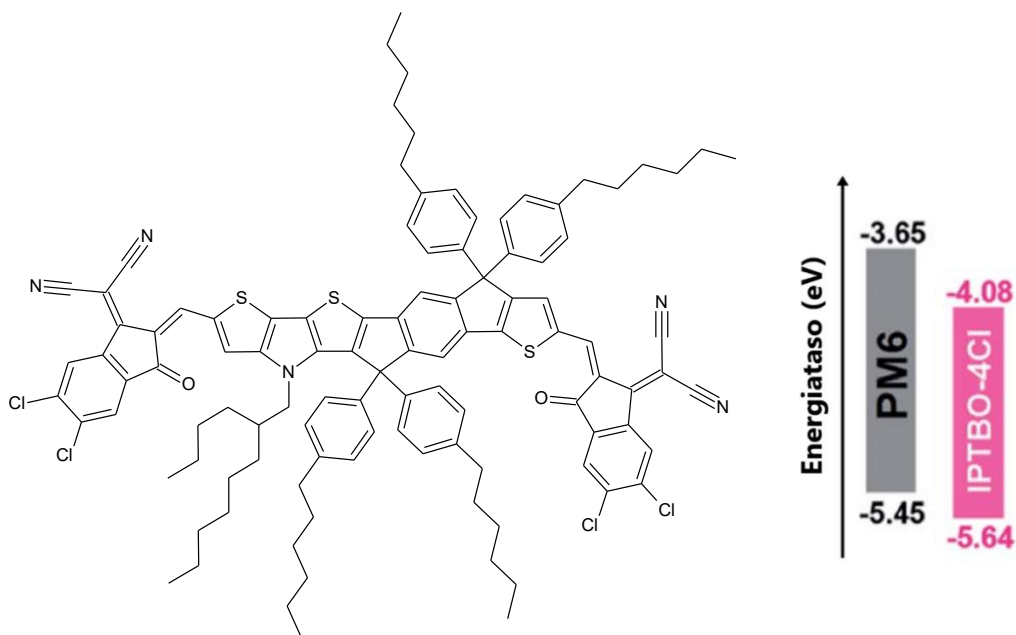
Kuva 21 Akseptorin AQx-2 molekyyli rakenne sekä energiatasokaavio donorin ja akseptorin HOMO- ja LUMO-energiatasoista. Muokattu lähteestä [32].

AQx-2-pohjaisella BHJ-seoksella on hyvä morfologia, joka lisää varauksen muodostumista ja kuljetusta sekä vähentää rekombinaatiota. PBDB-TF:AQx-2-pohjaisella laitteella saavutettiin PCE 16,43 % ja parametrien arvot V_{oc} 0,86 eV, J_{sc} 25,16 mAcm^{-2} ja FF 75,80 %. Myös hieman yli 80 %:n EQE:n arvo saavutettiin. Aukkojen liikkuvuudeksi saatiin $1,34 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ja elektronien liikkuvuudeksi $2,89 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Kun taas AQx-1:llä saatiin samanlaisella kennolla vain PCE 13,13 %, V_{oc} 0,89 V, J_{sc} 22,18 mAcm^{-2} ja FF 67,14 %. Aukkojen liikkuvuus oli $0,58 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ja elektronien liikkuvuus $3,72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, eli varausten liikkuvuuksien suhde on huomattavasti epätasapainoisempi. [32]

Tämä tutkimus osoittaa, että pienellä morfologian optimoinnilla voidaan saavuttaa huomattavia parannuksia FF:n ja PCE:n arvossa ja vain pieni häviö V_{oc} :n arvossa. Tulevaisuudessa siis pitäisikin keskittyä yhä enemmän myös morfologian parantamiseen. Koska sen avulla voidaan selvästikin saada akseptoreista yhä tehokkaampia. Lisäksi kinoksaliini-osa, osana akseptorin rakennetta, on tehokas tapa tasapainottaa paremmin V_{oc} :n ja varauksenkantajan muodostumisen suhdetta. Tämä antaa lupaavia näkymiä sille, että kinoksaliini-ryhmän käyttö voisi lisääntyä korkean suorituskyvyn orgaanisissa aurinkosähkösovelluksissa.

3.7 Malononitriili–pyrroli-pohjainen kloorattu akseptori fuusioidulla rengasrakenteella

IPTBO-4Cl on vuonna 2020 julkaistu FRA-akseptori. IPTBO-4Cl koostuu IPTBO-ytimestä ja kahdesta IC-2Cl-sivuryhmästä (ks. 3.4). IPTBO-ydin sisältää haarautuneen 2-butyyl-1-oktyyliryhmän (BO, 2-butyl-1-octyl) ja elektroneja luovuttavan dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrroli-donorisyksikön (DTP, dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol) [45]. Akseptorin molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 22. Akseptorin aurinkosähköominaisuuksien testaamista varten valittiin polymeeridonori PM6 (kuva 5). PM6:lla on energiatasot, jotka sopivat hyvin akseptorin matalaan HOMO-tasoon. [17] Kuvasta 22 löytyy myös PM6:n ja IPTBO-4Cl:n energiatasokaavio.



Kuva 22 Akseptorin IPTBO-4Cl molekyyli rakenne sekä akseptorin ja donorin HOMO–LUMO-energiatasot. Muokattu lähteestä [17].

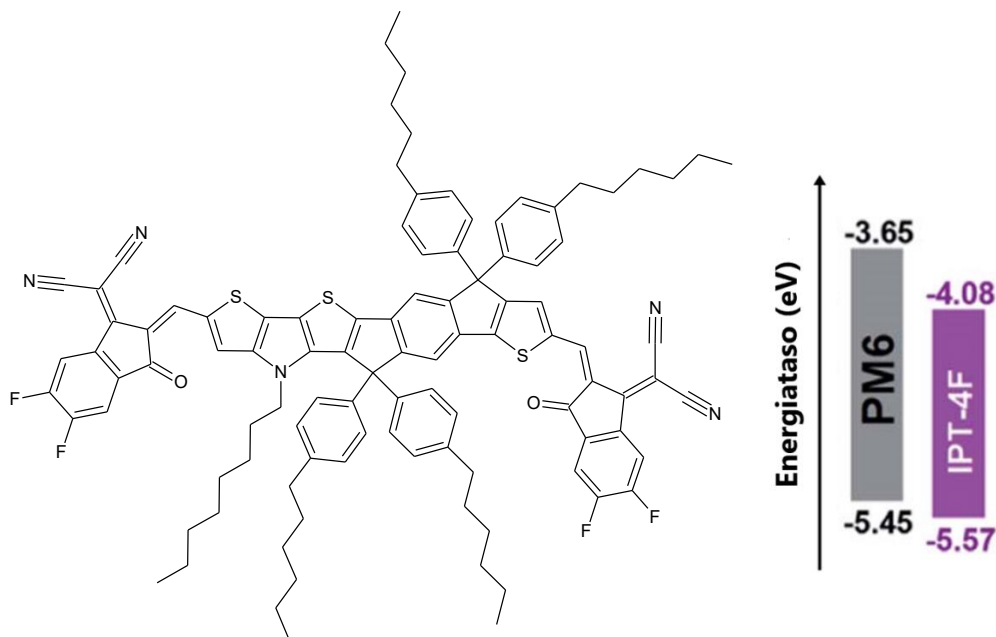
PM6:IPTBO-4Cl -pohjaisella kennolla, jonka rakenne oli ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros/PDIN/Al, saavutettiin PCE 15,00 %, V_{OC} 0,893 V, J_{SC} 23,15 mA cm⁻² ja FF 72,57 % . Lisäksi IPTBO-4Cl-pohjainen kenno saavuttaa yli 80 % EQE:n. Aukkojen liikkuvuudeksi mitattiin 1.96×10^{-4} cm²V⁻¹s⁻¹ ja elektronien liikkuvuudeksi 1.24×10^{-4} cm²V⁻¹s⁻¹. [17]

A–D–A rakenne, jossa donoriytimenä on haaroittunut fuusioitunut DTP ja pääteryhmät on kloorattu, on hyvä keino saada aikaan tehokas akseptori. FRA:lla, jolla on IC-2Cl-akseptoripää, on taipumus myötävaikuttaa J_{SC} :n arvoihin [17], joka puolestaan parantaa PCE:tä. Lisäksi pääteryhmien kloorauksella on saatu alhaiset energiatasot ja laaja absorptioalue, joka edesauttaa aurinkoenergian konversioprosessissa ja parantaa näin myös PCE:ta.

Esimerkiksi kun vertaa PM6:Y6-pohjaiseen kennoon, saavutetaan tällä rakenteella hieman huonommat aurinkosähköparametrit, mutta kuitenkin parempi varausten liikkuvuus. Akseptori vaikuttaa lupaavalta ja mahdollisesti lisätutkimuksen avulla akseptorille voidaan syntetisoida tehokkaampia donoripareja, joilla saadaan nostettua PCE:n arvoa. Tämä tutkimus vahvistaa sen, että FRA-rakenne on tehokas tapa tuottaa hyviä akseptoreita.

3.8 Malononitriili–pyrroli-pohjainen fluorattu akseptori fuusioudella asymmetrisellä rengasrakenteella

Asymmetrinen IPT-4F on vuonna 2020 julkaistu FRA-akseptori. IPT-4F koostuu IPT-ytimestä ja kahdesta difluoratussa 2-(3-okso-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yylideeni)malononitriili (IC, 2-(3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-ylidene)malononitrile) -sivuryhmästä (IC-2F). IPT-ydin koostuu lineaarisesta oktyyliketjusta (C8) ja DTP:stä (ks. 3.7). Akseptorin molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 23. Akseptorin aurinkosähköominaisuuksien testaamista varten valittiin polymeeridonori PM6 (kuva 5). PM6:lla on energiatasot, jotka sopivat hyvin akseptorin matalaan HOMO-tasoon. [17] Kuvassa 23 on esitetty myös PM6:n ja IPT-4F:n energiatasokaavio.



Kuva 23 Akseptorin IPT-4F molekyyli rakenne sekä PM6:n ja IPT-4F:n HOMO–LUMO-energiatasot. Muokattu lähteestä [17].

PM6:IPT-4F-pohjaisella kennolla, jonka rakenne oli ITO/PEDOT:PSS/aktiivinen kerros /PDIN/Al, saavutettiin PCE 14,96 %, V_{oc} 0,914 V, J_{sc} 22,08 mAcm^{-2} ja FF 74,15 % . Lisäksi IPTBO-4Cl-pohjainen kenno saavuttaa noin 80 % EQE:n. Aukkojen liikkuvuudeksi mitattiin $1,80 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ja elektronien liikkuvuus $1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [17]

Vahvasti elektroneja puoleensavetävien IC-2F-ryhmien ansiosta akseptorin molekyylienergian tasoja saatiin siirrettyä alaspäin ja absorptioaluetta laajennettua. Lisäksi asymmetrinen ydin tasapainottaa pitkien sivuketjujen aiheuttamaa aggregaatioefektiä. [17] Verrattuna PM6:Y6 pohjaiseen kennoon, saavuttaa tämä kenno hieman heikomman J_{sc} :n ja FF :n, mutta paremman V_{oc} :n sekä varausten liikkuvuuden. Kuitenkin tulokset ovat lupaavia, sillä esimerkiksi polymeeridonorin yksinkertaisella muokkauksella voisi saada kennon PCE:tä nostettua. Tämäkin tutkimus siis vahvistaa sen, että FRA-rakenne on tehokas tapa syntetisoida tehokkaita akseptoreita.

4. LASKENNALLINEN MOLEKYYLIMALLINNUS

Uusien puolijohdemateriaalien suunnittelu BHJ:lle voi olla pitkä ja kallis prosessi, joka sisältää monia erilaisia kokeita. Siksi on kätevää suorittaa laskennallisia mallinnuksia, joilla voidaan tutkia uusien materiaalien sovellettavuutta ennen niiden syntetisointia. [46] Lisäksi laskennallisia menetelmiä käytetään, jotta ymmärrettäisiin paremmin valosähköisen prosessin eri vaiheita [47].

Laskennalliset menetelmät, kuten tiheysfunktionaaliteoria (DFT, density functional theory) ja sen aika riippuvainen menetelmä (TD-DFT, time-dependent density functional theory), ovat osoittautuneet hyviksi keinoiksi tutkia aurinkosähköisten materiaalien elektronista rakennetta. Lisäksi molekyylien dynamiikan (MD, molecular dynamics) simulointitutkimusten ja kvanttikemiallisten laskujen avulla voidaan saada tietoa kennon mikrorakenteesta ja morfologiasta. Esimerkiksi siitä, miten molekyyli rakenne ja sen muokkaus vaikuttavat kennon toimintaan ja aurinkosähköparametreihin. [48] Lisäksi teoreettisen tarkastelun avulla saadaan esimerkiksi laskettua molekyylien HOMO–LUMO-energiatasoja eli rajaorbitaaleja, optimoitua molekyyli rakenne, jonka avulla voidaan ymmärtää paremmin molekyylin käyttäytymistä sekä tietoa varauksenkuljettajan ominaisuuksista. [46]

Luvussa 4 käsitellään laskennallista molekyyli mallinnusta. Alaluvuissa 4.1–4.8 käsitellään käytettyjä laskentamenetelmiä ja -ohjelmia sekä tuloksia, joita on saatu edellisessä luvussa esitetyistä D–A-pareista teoreettisen tarkastelun avulla. Myös nämä tulokset on koottu yhteenvetotaulukkoon, joka löytyy liitteenä 1.

P2F-EHp:Y6, W1:Y6, D16:Y6, PM7:Y6, D18:Y6, PBDB-TF:BTP-4F-12 ja T1:BTP-4F-12 -pohjaisille kennoille sekä WO_x-nanohiukkasia sisältävälle PBDB-TF:IT-4F-kennoille ja platina (II) -kompleksiselle PSFTZ:lle, ei ole tiettävästi tehty teoreettista tutkimusta. Kuitenkin esimerkiksi D16:Y6, PM7:Y6 ja PBDB-TF:BTP-4F-12-pohjaisille kennoille sekä lukuisille muille luvussa 3 esitetyille D–A-pareille on tehty kokeellisesti mittauksia, joita voisi selvittää myös laskennallisesti. Tämä voisi viitata siihen, että aikaisempien laskennallisten molekyyli mallinnusten avulla tiedetään jo paljon molekyylien muokkaamisesta ja keskinäisestä käyttäytymisestä.

4.1 Kloori- ja fluoriatomien vaikutukset polymeeridonoreissa

Polymeeridonori PBDB-T-2Cl:lle, joka esiteltiin luvussa 3.1.1 on tehty laskennallista molekyylihallinnusta. Laskennallisen molekyylihallinnuksen avulla on selvitetty, mitä vaikutuksia on aurinkosähköominaisuuksiin, kun konjugoidun polymeeridonorin fluoriatomit korvataan kloorilla. [30]

Tätä varten on määritetty diedrikulmat ja energiavallit tiofeenin ja BDT:n väliselle kiertymiselle. Laskut on suoritettu klooria sekä fluoria sisältävälle polymeerille. Laskut suoritettiin DFT:llä B3LYP-funktionaalia ja 6-31G(d,p)-kantafunktiota käyttäen. Tulokset osoittivat, että optimaalinen diedrikulma ja rakenneyksiköiden välinen kiertymäväli on hyvin samanlainen molemmilla molekyyliellä, mutta kloorattu molekyyli esiintyy *meta*-asemassa suhteessa kiertyvään sidokseen ja vaikuttaa vähemmän konjugoidun rungon konformaatioon kuin fluori. Tämän ansiosta klooratulla polymeerillä on optimaalisempi molekyyli rakenne ja parempi aggregaatio-käyttäytyminen. [30]

Lisäksi on laskettu BDT-T-2F:n ja BDT-T-2Cl:n optimaaliset geometriat ja molekyylienergian tasot. Diedrikulmat tiofeeni- ja BDT-yksikön välillä ovat kaikki $\approx 53^\circ$. Verrattuna BDTT-2F:ään BDT-T-2Cl:llä oli hieman alhaisempi laskettu HOMO-taso (-5,40 eV vrt. -5,33 eV), mikä tarkoittaa sitä, että kloorilla on suurempi elektroneja puoleensa vetävä vaikutus BDT-yksikössä. Lisäksi T-Cl:llä on suurempi dipolimomentti kuin T-F:llä, vaikka kloorin elektronegatiivisuus on pienempi. Tämän ansiosta HOMO voi olla tehokkaammin delokalisoitunut halogeeniatomiin T-Cl:ssä kuin T-F:ssä. [30]

Teoreettiset laskutulokset osoittavat siis, että fluorin korvaaminen kloorilla voi alentaa polymeerin HOMO-tasoa, mutta ei vaikuta rungon konformaatioon negatiivisesti. Laskennallisen molekyylihallinnuksen avulla saatiin varmistus siitä, että korkean suorituskyvyn polymeeridonoreiden suunnittelussa voidaan käyttää klooria fluorin sijasta, joka halventaa huomattavasti synteesikustannuksia ja näin kennojen hintaa.

4.2 Sähköstaattisen potentiaalin ja molekyylienvälisen sähkökentän merkitys

Luvussa 3.1.3 esitellyn PTO2:IT-4F-pohjaisen kennon varauksen muodostumista ja erottumista tutkittiin kemiallisten rakenteiden näkökulmasta. Jotta saatiin tietoa varauksen siirtymisestä, selvitettiin miten molekyylien sähköstaattinen potentiaali (ESP, electrostatic potential) ja varauksensiirto-olosuhteet vaikuttavat siihen. Lisäksi tutkittiin staattisen varauksen jakautumista akseptori- ja donorimolekyylien ympärillä. [34]

Ensin optimoitiin PTO2:n ja IT-4F:n molekyyli geometriat. Sen jälkeen suoritettiin molekyylien välinen sitoutumisenergia- ja varauksen siirto (CT, charge transfer) -laskut. ESP

ja molekyylien välinen vuorovaikutuksen selvittäminen suoritettiin Gaussian 09:lla B3LYP -funktionaalilla ja 6-31G(d,p) -kantafunktiolla. Sitoutumisenergiat korjattiin DFT-D3:lla. Virittyneen tilan laskelmat saatiin TD-DFT:llä CAM-B3LYP -funktionaalilla ja 6-31G(d,p)-kantafunktiolla. ESP-analyysi jokaiselle atomille, aluejakaumat, elektroni- aukko-etäisyys ja suotuisin energia selvitettiin aaltofunktionaalisen ohjelmiston Multiwfn avulla. [34]

PTO2:lla on negatiiviset ESP-arvot suurimmassa osassa konjugoitua runkoa, erityisesti BDT-yksiköissä. IT-4F:llä kemiallisilla ryhmillä, joissa on vahvoja elektronegatiivisia atomeja, kuten happea, typpeä ja fluoria, on negatiivinen ESP, kun taas suurimmalla osalla sen konjugoidusta pinnasta on positiivinen ESP. Koska akseptorilla on symmetrinen rakenne, kokonaismolekyyli-dipoli on pieni vahvoista elektroneja vetävistä substituenteista huolimatta. PTO2:IT-4F:n molekyylien väliset sitoutumisenergiat ovat alueella n. -100 – -150 kJmol⁻¹. Tulokset viittaavat siihen, että IT-4F:llä on vahva ei-kovalenttinen vuorovaikutus PTO2:n kanssa. PTO2:n ja IT-4F:n välinen molekyylienvälinen sähkökenttä on siis suuri. Kun laskettiin alhaisimman viritetyn tilan varaustiheysjakaumat PTO2:IT-4F:lle, havaittiin aukkotiheyttä donorissa, mikä viittaa siihen, että varauksensiirto tapahtuu akseptorin virityksen jälkeen. [34]

Teoreettiset tutkimukset osoittavat siis, että PTO2:lla ja IT-4F:llä on hyvä ESP ja niiden välille muodostettu sähkökenttä voi auttaa varauksien erottamisessa. Tulokset osoittavat, että mitä suurempi ero akseptorin ja donorin ESP:n välillä, sitä parempi varauksen siirto on. Tulokset viittaavat siihen, että orgaanisia aurinkokennoja voidaan parantaa edelleen ESP:n moduloinnilla. Laskennallisen molekyyli-mallinnuksen ansiosta voidaan ymmärtää yhä paremmin suurten ESP-erojen merkitys ja ottaa se huomioon fotoaktiivisten materiaalien suunnittelussa, joka avaa uuden mahdollisuuden PCE-arvojen parantamiselle.

4.3 Elektroneja puoleensa vetävän esterisubstituoidun tiofeeni-yksikön vaikutukset

Luvussa 3.1.4 esitellylle syntetisoidulle kopolymeerille T1 suoritettiin DFT-laskut B3LYP-funktionaalilla ja 6-31G(d,p)-kantafunktiolla. Laskujen avulla selvitettiin molekyyli-rakenteen geometria, molekyylin energiatasot ja aaltofunktion jakaumat rajaorbitaaleille. Näiden avulla on tarkoitus selvittää EST-yksikön vaikutukset polymeerin kemialliseen geometriaan ja rajamolekyyliorbitaaleihin. [35]

Molekyyli-rakenteen geometriasta voidaan havaita, että EST-yksikön tuominen johtaa suureen yli 20 °:een diedrikulmaan konjugoidussa rungossa, mikä voi johtua esteriryhmän steerisistä esteistä ja vaikuttaa molekyylien väliseen pakkautumiseen filmissä.

Laskettujen energiatasojen avulla nähdään, että EST-yksikön tuominen polymeerin runkoon johtaa ylöspäin siirtyneisiin LUMO-tasoihin (-2,67 eV vrt. -2,64 eV) ja alaspäin siirtyneisiin HOMO-tasoihin (-4,99 eV vrt. -5,05 eV), eli suurempaan kaistarakoon. Energiatasot mitattiin myös neliöaaltovoltammetrian avulla ja saadut tulokset olivat teoreettisten laskelmien mukaiset. [35]

DFT-laskujen avulla saadaan luotettavia tietoja molekyylien geometriasta ja rajaorbitaaleista. Tietojen avulla pystytään helpottamaan synteesiprosessia ja välttämään epäsuotuisien kopolymeerirakenteiden syntetisoiminen, mikä säästää aikaa ja rahaa.

4.4 Molekyyli geometrian optimointi ja varauksen muodostuminen

Luvussa 3.2.1 esitetylle akseptorille Y6 on tehty laskennallista molekyyli mallinnusta. Y6:n 3D-rakenteen parempaa ymmärrystä varten suoritettiin akseptorin geometria optimointi DFT:llä ω B97X-D -funktionaalilla ja 6-31+G(d,p) -kantafunktiolla. Kaikissa laskuissa käytettiin Gaussian 16 -ohjelmiston versiota B.01. [26]

Akseptori koostuu kahdesta tasomaisesta yksiköstä, jonka keskellä on kiertyminen johduen typpi-atomeihin kiinnittyneistä alkyyliryhmistä. Tämä johtaa N-C-C-N-diedrikulmaan $-17,5^\circ$ typpiatomien sivuketjujen ollessa kohtisuorassa päätasoon nähden. N-alkyyli sivuketjuilla on kolme mahdollista järjestystä. Stabiilimassa rakenteessa on kaksi suurta sivuketjua, jotka suuntautuvat kohti ydintä. Konjugoitunut ydin pystyy streeristen ominaisuuksien ansiosta estämään liiallisen aggregaation. [26]

Myöhemmin PM6:Y6-pohjaisen kennon aktiivisia materiaaleja on tutkittu vielä lisää. Selvitettiin laskennallisen molekyyli mallinnuksen avulla käänteisen laitteen (inverted solar cell) vapaan varauksen muodostumista sisäisen sähkökentän, lämpötilan ja viritysenergian funktiona. Tällöin simulointimenetelmä koostui seuraavista vaiheista: (i) Y6:n kvanttikemialliset laskut kaasufaasissa, (ii) voimakentän parametrisointi ja molekyyli dynamiikan (MD) simulaatiot, (iii) laskelmat sähköstaattisesta vaikutuksesta kaasufaasin energiaan (kidekenttä). [49]

Ensimmäisen vaiheen DFT-laskut suoritettiin käyttämällä B3LYP-funktionaalia ja 6-311G(d,p)-kantafunktiota. Niiden avulla laskettiin perustilan konfiguraatio, sähköpotentiaali ja atomin kvadrupolimomenttitensori. Lisäksi Y6:n mallikiteessä laskettiin tilojen tiheys (DOS, density of states) elektroneille ja aukoille. Optimoitua konfiguraatiota käytettiin atomin osittaisen varauksen laskemiseen ja polarisoituvan voimakentän parametri-

soinnissa vaiheessa (ii). Toisessa vaiheessa morfologiset simulaatiot suoritettiin käyttämällä GROMACS-simulaatiopakettia. Kolmannessa vaiheessa sähköstaattiset vaikutukset laskettiin käyttämällä Thole-mallia ja GDMA-ohjelmaa. [49]

Teoreettinen mallinnus viittaa siihen, että sähköstaattinen rajapintakenttä auttaa CT-tilan dissosiaatiota ja se on tarpeeksi suuri kompensoimaan Coulombin dissosiaatioesteen [46]. Syvällisempi ymmärrys akseptorin optimaalisesta geometriasta on luultavasti auttanut sopivampien donorien suunnittelussa. Lisäksi monipuoliset mallinnukset liittyen varauksen muodostumiseen erilaisissa olosuhteissa voi auttaa laitteen suunnittelussa mahdollisimman tehokkaaksi.

4.5 Fluori-esteri-tiofeeni -substituentin vaikutukset

Luvussa 3.2.5 esitetylle polymeeridonori S1:lle on tehty laskennallista molekyyllimallinnusta. Donorille on suoritettu DFT-laskut B3LYP -funktioaalilla ja 6-31G(d,p)-kantafunktiolla polymeerin optimaalisen geometrian ja rajamolekyyliorbitaalien selvittämiseksi. [20]

Optimoidusta geometriasta nähdään, että esteri-tiofeeni (ET) -yksikön lisääminen johtaa parantuneisiin diedrikulmiin $27,35^\circ$ ja $8,18^\circ$ konjugoidussa rungossa, jonka aiheuttaa esteriryhmän steerinen estevaikutus. Fluoriatomilla on pieni koko ja suuri elektronegatiivisuus, jonka ansiosta se pystyy laskemaan energiatasoa tehokkaasti ilman steerisiä esteitä. Lisäksi se voi muodostaa ei-kovalenttisia vuorovaikutuksia, mikä johtaa lukittautuneeseen konformaatioon. FE-T-yksikön kanssa esiintyy pienentyneet diedrikulmat ($25,32^\circ$ ja $0,8^\circ$). Lisäksi polymeerirungolla on lukittautunut konformaatio (johtuen FE-T-yksikön mahdollistamista ei-kovalenttisista S-O- ja S-F-vuorovaikutuksista), joka aikaansaa pidentyneen π -elektronien delokalisaation ja matalamman HOMO-tason verrattuna PM6:een, jonka rakenteessa ei ole FE-T-yksikköä. Teoreettisten laskelmien paikkansapitävyys varmistettiin syklisellä voltammetrialla (CV, cyclic voltammetry) mittauksella ja ultravioletielektronispektroskopia (UPS, ultraviolet photoelectron spectroscopy) kokeella. UPS:lla ja CV:lla saadut tulokset olivat yhtenevät teoreettisten laskelmien kanssa. [20]

FE-T-yksikön ansiosta saatiin optimaaliset energiatasot sekä tasapaino kiteisyyden ja liukoisuuden välillä aktiivisessa kerroksessa. Se on siis todella tehokas rakennuspalikka polymeerin rungossa. Laskennallisesti saatu tieto geometriasta FE-T-yksiköllä ja ilman auttaa ymmärtämään tarkasti millaisia muutoksia FE-T yksikkö saa rungossa.

4.6 Kloorauksen ja fluorauksen sekä konjugoituneen ytimen vaikutukset akseptoriin

Myös luvussa 3.4 esitetylle akseptorille, DTTC-4Cl:lle, on selvitetty laskennallisen molekyylihallinnuksen avulla kloorauksen ja fluorauksen vaikutuksia. Akseptorin HOMO:n ja LUMO:n selvittämiseksi suoritettiin DFT-laskut B3LYP-funktionaalilla ja 6-31G(d,p)-kantafunktiolla, joilla selvitettiin myös elektronijakaumat ja optimoitiin molekyylin geometria. [43]

Teoreettisen tarkastelun avulla DTTC-4Cl:lle HOMO/LUMO-energiatasoiksi saatiin -5,72/-3,67 eV, eli HOMO–LUMO-rako oli 2,05 eV. DTTC-4F:lle puolestaan saatiin -5,69/-3,61 eV, eli HOMO–LUMO-rako oli 2,08 eV. Tuloksista havaittiin, että 2Cl-IC:llä on voimakkaampi elektronien vetokyky kuin 2F-IC:llä, tästä syystä DTTC-4Cl:llä on alaspäin siirtyneempi HOMO–LUMO kuin DTTC-4F:llä. [43]

Lisäksi kyseiselle akseptorille on tutkittu konjugoituneen DTTC-ytimen vaikutuksia. Tätä varten DFT-laskut tehtiin myös DTTC-4F:lle. HOMO/LUMO-energiatasoiksi saatiin -5,76/-3,66, eli HOMO–LUMO-rako oli 2,10 eV. Verrattuna DTTC-4F:ään, DTTC-4F:llä on ylöspäin siirtynyt HOMO–LUMO, joka voidaan katsoa johtuvan DTTC-ytimen voimakkaammasta elektroninluovutusominaisuudesta kuin DTTC-ytimellä. HOMO/LUMO-elektronitiheysjakaumien perusteella on yksiselitteistä, että heptasykliset ja epäsykliset A–D–A-rakenteet helpottavat π -elektronien delokalisaatiota varmistuen tehokkaan molekyylin sisäisen varauksen siirron (ICT, internal charge transfer). Akseptoreille mitattiin UV-vis absorptiospektrit ja energiatasot mitattiin CV:lla. Kokeellisilla menetelmillä saadut tulokset vastasivat laskennallisia. [43] Myös siis tämä tutkimus osoittaa, että teoreettisella tutkimuksella saa luotettavaa tietoa rajaorbitaaleista. Lisäksi tutkimus osoittaa, että klooraus on tehokasta. Näitä tietoja voidaan mahdollisesti hyödyntää, jos DTTC-4Cl:lle syntetisoidaan pari uusia donoreita tai halutaan muokata akseptorin rakennetta esimerkiksi erilaisilla substituenteilla.

4.7 Kloori- ja fluoriatomien vaikutukset akseptoreissa

Myös luvussa 3.5 esitetylle akseptorille BTP-4Cl:lle on tutkittu halogeeniatomien vaihdon vaikutusta geometrioihin ja sähköisiin ominaisuuksiin laskennallisen molekyylihallinnuksen avulla. Akseptorille suoritettiin DFT-laskut käyttäen B3LYP-funktionaalia ja (6–31G**) -kantafunktiota, jossa molekyylihallinnuksen rakentamiseksi pitkät alkyylisivuketjut yksinkertaistettiin metyyli- tai etyyliryhmiksi. BTP-4Cl:n ja BTP-4F:n molekyylihallinnat selvitettiin Gaussian 09:lla. Coulombin vuorovaikutusenergia elektronien ja aukkojen väliselle vetovoimalle selvitettiin aaltofunktionaalisen ohjelmiston Multiwfn avulla. [36]

Optimoiduista molekyylien geometrioista ja rajaorbitaalien aaltofunktion jakaumista BTP-4F:lla ja BTP-4Cl:lla havaitaan pieniä eroavaisuuksia. Kloorauksen seurauksena HOMO- ja LUMO-taso on siirtynyt alaspäin. Fluoratulla akseptorilla HOMO/LUMO-taso on -5,60 eV/-3,55 eV, kun taas klooratulla HOMO/LUMO-taso on -5,65 eV/-3,63 eV. Kloorauksen seurauksena siis kaistarako pienenee hieman. Tulokset varmistettiin neliöaalto voltammetria mittauksilla ja UPS-mittauksilla. Tulokset vastasivat teoreettisia laskelmia. Lisäksi havaitaan, että akseptorit ovat aksiaalisymmetrisiä, jonka ansiosta on mahdollista saavuttaa suuri dipolimomentti. Suuri dipolimomentti auttaa varauksen erottumisessa sekä suuremman FF:n saavuttamisessa. BTP-4F:lle dipolimomentiksi saatiin 0,8653 ja BTP-4Cl 0,6882 Debyetä. Koska kloori–hiili-sidoksella on suurempi dipolimomentti kuin fluori–hiili-sidoksella, dipolisuunta BTP-4Cl:ssä kääntyy vastakkaiseen suuntaan kuin BTP-4F:ssä. [36]

BTP-4X:n (X=F tai Cl) virittyneistä tiloista tehtiin laskelmat. Alhaisempien viritettyjen tilojen varaustiheysjakaumista laskettu Coulombin vuorovaikutusenergia elektronien ja aukkojen väliselle vetovoimalle on BTP-4F:lle 2,24 eV ja BTP-4Cl:lle 2,21 eV. BTP-4Cl:n pienempi vuorovaikutusenergian arvo viittaa siihen, että sillä on suurempi varaustiheyden delokalisaatio. Sen ansiosta voidaan saada pienempi energiahäviö varauksen siirrossa BHJ:ssa. Lisäksi lasketusta absorptiospektristä nähtiin, että BTP-4Cl:llä on laajempi absorptio alue ja suurempi molaarinen absorptiokerroin kuin BTP-4F:llä. Akseptoreille suoritettiin myös UV-vis mittaukset, jotka antoivat samankaltaisia tuloksia, kuin laskennallisesti. [36] Havaitaan, että myös tämän akseptorin tapauksessa klooraus on tehokkaampi menetelmä saada toivotunlaiset ominaisuudet.

4.8 Konformaation vaikutukset aurinkosähköominaisuuksiin

FRA-akseptoreille IPTBO-4Cl:lle, joka on esitetty kappaleessa 3.7 ja IPT-4F:lle, joka on esitetty kappaleessa 3.8 on tehty laskennallista molekyylihallinnusta. Akseptoreille tehtiin teoreettinen mallinnus potentiaalienergiapinnan skannauksella, jotta saataisiin selvitettyä *N*-alkyyliketjun konformaation mahdolliset vaikutukset liukoisuuteen, aggregaatioon ja molekyylien pinoutumiseen. Mallinnus tehtiin BO-ketjun sisältävälle DTP-ytimelle ja lineaariselle C8-pohjaiselle DTP-ytimelle. [17]

Tulokset osoittivat, että C8:n konformaatiolla ei ole merkitystä molekyylin aggregaatioon. Haaroittuneen BO-ketjun toinen käsi voi venyä asentoihin, jotka ovat suunnilleen kohtisuorassa runko-osaan nähden, mikä tehokkaasti voi tukahduttaa molekyylin aggregaation. Lisäksi suuri kloorisubstituentti sivuketjun pääteryhmässä pidentää merkittävästi selkärangan pinoamisaluetta, joka parantaa aggregaatio käyttäytymistä. Tulosten perusteella oletettiin, että selkärangan kyljentason suurin paljain pituus (L_b) voi ylettyä kahteen

eri asentoon. Kahden kyljen kokonais L_b :n arvioidaan olevan 28,01 Å IPT-4F:lle ja 25,85 Å IPTBO-4Cl:lle. Keskiuurien L_b -arvojen ansiosta molekyyleillä voi olla optimaalinen tasapaino liukoisuuden, aggregaation ja π - π -pinoutumisen välillä. Pyyhkäisy tulokulman röntgensironna (GIWAXS, grazing-incidence wide-angle X-ray scattering) -mittaukset suoritettiin, jotta pystyttiin arvioimaan molekyylin π - π pinoutumista ennustavien laskelmien oikeellisuus. Tulokset olivat teoreettisten laskelmien ja oletuksen mukaiset. [17]

Molekyylin konformaation, koon, pinta-alan, pinnan ESP ja potentiaalienergiapinnan skannauksessa teoreettinen simulointi ja DFT-laskenta perustuivat B3LYP-funktionaalin ja 6-31G(d,p) -kantafunktion käyttöön. Sen jälkeen, kun molekyylit oli optimoitu ja laskettu DFT:lla, molekyylin laskentatiedostoja käytettiin edelleen sähköstaattisen potentiaalin laskemiseen Multiwfn-ohjelmistolla. Molekyylin pinnan sähköstaattinen potentiaali kartoitettiin VMD-ohjelmistolla. Van der Waals -pinta määritettiin elektronitiheydellä $0,001 \text{ e Bohr}^{-3}$, ja kaikki molekyylin kokoon liittyvä informaatio laskettiin Multiwfn:llä. [17]

Havaitaan, että laskennallisen molekyylimallinnuksen ansiosta pystytään ennustamaan luotettavasti molekyylirakenteen ja konformaatioiden vaikutusista aggregaatio käyttäytymiseen ja molekyylin pinoutumiseen. Näin mahdollisesti tulevaisuudessa pystytään syntetisoimaan yhä potentiaalisempia akseptoreja ja käyttämään konformaatioiden vaikutusta hyödyksi PCE:n parantamisessa sekä välttämään täysin epäsovien akseptorien syntetisoiminen.

Lisäksi Luvussa 3.6 esitetylle PBDB-TF:AQx-2-pohjaiselle kennolle on tehty laskennallista molekyylimallinnusta. Akseptorin AQx-2 geometria on optimoitu teoreettisesti ja energiatasot selvitetty. HOMO-tasoksi saatiin -5,58 eV ja LUMO-tasoksi -3,51 eV. Kuitenkaan tarkempaa tietoa, esimerkiksi mitä menetelmää käyttäen tai millä ohjelmalla mallinnus on tehty, ei löydy. [32]

5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Polymeeriaurinkokennoilla on mahdollista tuottaa energiaa päästöttömästi sekä edullisesti, minkä ansiosta niiden käyttö energiantuotannossa on potentiaalinen ratkaisu ilmastomuutoksen hallitsemiseen. Ongelmana on kuitenkin vielä ollut PSC:ien heikko hyötysuhde. PCE:n nostaminen on tärkeää, jotta PSC:t kaupallistuisivat ja niillä pystytäisiin tuottamaan energiaa ekotehokkaasti ja minimoimaan materiaalien käyttöä. Työssä perehdyttiin PSC:ien rakenteeseen ja toimintaan sekä koottiin vuosina 2018–2020 julkaistuja D–A-pareja, joiden hyötysuhde ylitti 14,2 %. Lisäksi tutkittiin tuoksia, joita laskennallisella molekyyli-mallinnuksella on saatu tehokkaimmista D–A-pareista. Työssä käsiteltiin 19 julkaistua polymeeri–pienmolekyylimallinparia.

Tyypillisiä rakenteellisia piirteitä tehokkaille donoreille on D–A-kopolymeerirakenne ja BDT-yksikkö D-lohkona. Donoreiden A-lohkoa modifoimalla on saatu tehokkaasti nostettua PCE-arvoja. Tehokkaat akseptorit ovat rakenteeltaan tyypillisesti A–D–A-runkoisia. Niissä esiintyy usein D-ytimenä fuusoitunut rengas, joka on elektroniköyhä ja akseptori lohkoina malononitriliä. Lisäksi akseptoreilla on rungossa tyypillisesti kloori- tai fluoriatomeita substituentteina. Tutkimuksissa on yleisesti todettu toimivaksi käyttää fullereenittomia akseptoreita, joilla on kapea kaistarako ja polymeeridonoreita, joilla on laaja kaistarako. Molekyyli-mallinnuksella on selvitetty D–A-parien optimaalisia molekyyli-rakenteita, rajaorbitaaleja sekä miten erilaisten yksiköiden (esim. klooriatomin tai esterisubstituentin) lisääminen polymeerien tai akseptorien runkoon vaikuttaa orbitaalienergioihin, konformaatioihin ja muihin ominaisuuksiin. Teoreettisen tarkastelun avulla on saatu yksityiskohtaisempi ymmärrys mm. molekyylien sähköstaattisesta potentiaalista, konformaatiosta sekä varauksen muodostumisesta ja siirtymisestä aktiivisessa kerroksessa.

Viimeisen kahden vuoden aikana erityisesti akseptoria Y6 on tutkittu paljon, kokeellisesti sekä laskennallisilla menetelmin, ja juuri sen ominaisuuksiin sopivia donoreita on syntetisoitu. Ensimmäinen polymeeridonori, jota käytettiin Y6:n parina oli PM6. PM6:Y6-pohjaisella kennolla saavutettiin 15,7 %:n hyötysuhde. Tällä hetkellä suurin saavutettu PCE binäärisellä yksiliitoksellisella kennolla on 18,22 %, joka saavutettiin D18:Y6-pohjaisella kennolla. Polymeerien muokkaaminen akseptorin ominaisuuksiin sopiviksi on siis tehokas keino saavuttaa korkeita PCE:n arvoja.

Vaikka yksiliitoksellinen binäärinen BHJ-polymeeriaurinkokenno on kehityksessä jäljessä verrattuna tandem- ja kolmikomponenttiseen ternary-kennoon, on se kuitenkin hyvin lupaava aurinkosähköteknologia. Vuosien aikana, melko lyhyessä ajassa, PCE:n arvoa on saatu nostettua tehokkaasti tutkimuksen ansiosta. Sillä Maria Pullisen kandidaatin- ja diplomityön perusteella vuonna 2016 PCE-arvot olivat vain noin 11 % ja vuonna 2018 noin 14 %. Tämän tutkimuksen perusteella vuoden 2020 huhtikuuhun mennessä korkein saavutettu hyötysuhde on jo melkein 19 %. Tutkimukset kuitenkin osoittavat, että hieman yli 20 %:n tehonmuutossuhde on mahdollista saavuttaa binäärisellä yksiliitoksellisella BHJ-kennolla, joten lisätutkimus on vielä tarpeen.

Tulevaisuudessa pitäisi tutkia ainakin millaisia tuloksia D18 tuottaisi muiden akseptorien kanssa, kokeellisesti tai laskennallista molekyyllimallinnusta hyödyntäen. D18:Y6-pohjaiselle kennolle ei myöskään ole tehty teoreettista tutkimusta, joten myös se voisi olla hyödyllistä. Näin saataisiin yksityiskohtaisempaa ymmärrystä molekyylien keskinäisistä ominaisuuksista. Myös muille D–A-pareille voisi tehdä syvällisempää teoreettista tarkastelua, esimerkiksi selvittää paremmin elektronisia ominaisuuksia, elektronitiheysjakaumia, värähtelytiloja, molekyylien välisiä vuorovaikutuksia ja muuta spektroskopista dataa. Sillä nyt teoreettinen tarkastelu on usein lähinnä vain geometrian optimointia ja rajaorbitaalien selvittämistä. Erityisesti tällä hetkellä hyötysuhteen kasvua rajoittavia asioita, eli varausten liikkuvuutta, aktiivisen kerroksen paksuuden vaikutuksia ja EQE:n arvoon vaikuttavia asioita voisi tutkia laskennallisesti.

Lisäksi myös uusien akseptorien ja donorien syntetisoimista pitää jatkaa niin, että kokeillaan pieniä variaatioita (kuten alkyyliketjun pidennys, konjugoituneisuuden muokkaus, substituenttien lisääminen) nykyisiin sekä myös kehittää aivan uusia ja erilaisia komponentteja. Lisäksi voisi mahdollisesti hyödyntää WO_x -nanohiukkasia sellaisen kennon HTL:ssa, jonka PCE on todella lähellä optimaalista, jolloin kennosta saataisiin maksimaalisen tehokas. Kaupallistumista ajatellen PSC:ien kehityksessä olisi myös suotuisaa ottaa ympäristöystävällisyys huomioon. Tutkimusten perusteella liukoisempien terpolymeridonorien käyttö kennorakenteissa kopolymeridonorien sijaan voisi olla ratkaisu tähän.

LÄHTEET

- [1] B. Obama, The irreversible momentum of clean energy, *Science*, Jan 2017, vol. 355(6321), pp.126–129, DOI: 10.1126/science.aam6284
- [2] A. Piebalgs, Uusiutuviien energialähteiden käytöllä on merkitystä, Luxembourg: Publications Office, 2008, 24 s. Saatavissa: <http://bookshop.europa.eu/uri?target=EUB:NOTICE:KO7807244:FI:HTML>
- [3] Key world energy statistics, International Energy Agency (IEA), 2019, 81 p. Saatavissa: https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/Key_World_Energy_Statistics_2019.pdf
- [4] Z. Ling, Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology 1st ed., Springer London, 2011, pp. 251–270. Saatavissa: <http://www.springer.com/series/8059>
- [5] D. Leiping, N.K. Elumalai, Y. Zhang, and A. Uddin, Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 193, May 2019, pp. 22–65. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.033>
- [6] N. Chalabi, A. Guen-Bouazza, Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Electrotehnica, Electronica, Automatica (EEA)*, vol. 67 Jan 2019, pp. 5–12. Saatavissa: <http://search.proquest.com/docview/2199048969/>
- [7] C. Yong, Y. Huifeng, H. Ling, Z. Tao, X. Ye, X. Kaihu, G. Bowei, Q. Jinzhao, Z. Jianqi, W. Zhixiang, H. Jianhui, Achieving Over 15% Efficiency in Organic Photovoltaic Cells via Copolymer Design, *Advanced Materials*, vol. 31(14), Apr 2019, pp. 1–7, DOI: 10.1002/adma.201808356.
- [8] Q. Qiao, K. Iniewski, T. Ameri, Organic solar cells : materials, devices, interfaces, and modeling, CRC Press, 2015, 9781315215327, 446 p. Saatavissa: <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1201/b18072>
- [9] H. Li, J. Wang, Y. Wang, F. Bu, W. Shen, J. Liu, L. Huang, W. Wang, L.A. Belfiore, J. Tang, The progress of non-fullerene small molecular acceptors for high efficiency polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 190, Feb 2019, pp. 83–97, DOI: 10.1016/j.solmat.2018.10.016.
- [10] A. Gusain, R. Faria, P. Miranda, Polymer Solar Cells-Interfacial Processes Related to Performance Issues, *Frontiers In Chemistry*, vol. 7, Feb 2019, 30809519, 61 p., DOI: 10.3389/fchem.2019.00061.
- [11] A. Heeger, 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation, *Advanced Materials*, vol. 26(1), Jan 2014, pp. 10–28, DOI: 10.1002/adma.201304373.
- [12] F. Huang, H-L. Yip, Y. Cao, Polymer photovoltaics: materials, physics, and device engineering, Royal Society of Chemistry, 2016, 422 p. Saatavissa: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPMPDE01/polymer-photovoltaics/polymer-photovoltaics>

- [13] G. Zhang, J. Zhao, P. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang, and H. Yan, Nonfullerene Acceptor Molecules for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Chemical Reviews*, vol. 118, Apr 2018, pp. 507–3447, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00535.
- [14] Z. Zhang, W. Liu, T. Rehman, H-X. Ju, J. Mai, X. Lu, M. Shi, J. Zhu, C-Z. Li, and H. Chen, Energy-level modulation of non-fullerene acceptors to achieve high-efficiency polymer solar cells at a diminished energy offset. *Journal of Materials Chemistry A.*, vol. 5(20), May 2017, pp.9649–9654, DOI: 10.1039/c7ta01554b.
- [15] L. Duan, NK. Elumulai, Y. Zhang and A. Uddin, Progress in Non-Fullerene Acceptor Based Organic Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 193, May 2019, pp. 22–65, Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.033>
- [16] V. Mittal, *Polymers for Energy Storage and Conversion*, John Wiley and Sons, 2013, 258 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/9781118734162>
- [17] Y. Linqiang, H. Zhenghao, Z. Zhuohan, C. Jinru, W. Hongtao, Y. Jiangsheng, Z. Fujun and T. Weihua, Molecular engineering of acceptors to control aggregation for optimized nonfullerene solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8(11), Jan 2020, pp. 5458–5466, Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/D0TA00651C>
- [18] F. Huang, H-L. Yip, Y. Cao, *Polymer photovoltaics: materials, physics, and device engineering*, Cambridge, England: Royal Society of Chemistry, 2016, Saatavissa: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPMPDE01/polymer-photovoltaics/polymer-photovoltaics>
- [19] B. Fan, D. Zhang, M. Li, W. Zhong, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang and Y. Cao, Achieving over 16% Efficiency for Single-Junction Organic Solar Cells, *Science China Chemistry*, Vol. 62(6), 2019, pp. 746–752, DOI: 10.1007/s11426-019-9457-5.
- [20] H. Sun, T. Liu, J. Yu, T-K. Lau, G. Zhang, Y. Zhang, M. Su, Y. Tang, R. Ma, B. Liu, J. Liang, K. Feng, X. Lu, X. Guo, F. Gao, H. Yan, A monothiophene unit incorporating both fluoro and ester substitution enabling high-performance donor polymers for non-fullerene solar cells with 16.4% efficiency, *Energy Environ Science*, vol. 12(11), Nov 2019, pp. 3195–3416. DOI: 10.1039/c9ee01890e
- [21] J. Cirák, Concept of Organic Photovoltaics: Operational Principles and Materials, *Acta Electrotechnica et Informatica*, Vol. 13(1), 2013, pp. 32-36. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.2478/aeei-2013-0006>.
- [22] X. Xu, K. Feng, Z. Bi, W. Ma, G. Zhang and Q. Peng, Single-Junction Polymer Solar Cells with 16.35% Efficiency Enabled by a Platinum(II) Complexation Strategy, *Advanced Materials*, vol. 31(29), July 2019, 1901872, 7 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/adma.201901872>.
- [23] Z. Zheng, Q. Hu, S. Zhang, D. Zhang, J. Wang, S. Xie, R. Wang, Y. Qin, W. Li, L. Hong, N.Liang, F. Liu, Y. Zhang, Z. Wei, Z. Tang, T. Russell, J. Hou, H. Zhou, A Highly Efficient Non-Fullerene Organic Solar Cell with a Fill Factor over 0.80 Enabled by a Fine-Tuned Hole-Transporting Layer, *Advanced Materials*, vol. 30(34), Aug 2018, 1801801, 9 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/adma.201801801>

- [24] S. Li, L. Ye, W. Zhao, H. Yan, B. Yang, D. Liu, W. Li, H. Ade, J. Hou, A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2% Efficiency in Polymer Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140(23), June 2018, pp. 7159–7167, DOI :10.1021/jacs.8b02695.
- [25] RAJ. Janssen, J. Nelson, Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics, *Advanced Materials*, vol. 25(13), Apr 2013, pp. 1847–1858. DOI: 10.1002/adma.201202873
- [26] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, HL. Yip, TK. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, PA. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, Y. Zou, Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core, *Joule*, vol. 3(4), 2019, pp. 1140–1151. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>
- [27] Y. Firdaus, Firdaus, Yuliar ; V. Le Corre, J. Khan, Z. Kan, F. Laquai, P. Beaujuge, T. Anthopoulos, Key Parameters Requirements for Non-Fullerene-Based Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiency >20%, *Advanced Science*, Vol. 6(9), May 2019, 1802028 10 p, DOI: 10.1002/advs.201802028.
- [28] W. Zhao, S Li, H. Yao, S Zhang, Y. Zhang, B. Yang and J. Hou, Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139(21), May 2017, pp. 7148–7151, DOI:10.1021/jacs.7b02677.
- [29] Z. Fei, F. Eisner, X. Jiao, M. Azzouzi, J. Röhr, Y Han, M. Shahid, A. Chesman, C. Easton, C. Mcneill, T. Anthopoulos, J. Nelson, M. Heeney, An Alkylated Indacenodithieno[3,2-b]thiophene-Based Nonfullerene Acceptor with High Crystallinity Exhibiting Single Junction Solar Cell Efficiencies Greater Than 13% with Low Voltage Losses, *Advanced Materials*, vol. 30(8), Feb 2018, 1705209. DOI: 10.1002/adma.201705209
- [30] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, J. Hou, Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor, *Advanced Materials*, vol. 30(20), May 2018, 1800868, 7 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/adma.201800868>.
- [31] M. Ruijie, L. Tao, L. Zhenghui, G. Qing, X. Yiqun, C. Yuzhong, L. Xiaojun, L. Siwei, L. Xinhui, Z. Maojie, L. Yongfang and Y. He, Improving open-circuit voltage by a chlorinated polymer donor endows binary organic solar cells efficiencies over 17%, *SCIENCE CHINA Chemistry*, vol. 63(3), March 2020, pp. 325–330 <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9669-3>.
- [32] Z. Zichun, L. Wenrui, Z. Guanqing, Z. Ming, Q. Deping, Z. Jianyun, C. Shanshan, X. Shengjie, Y. Changduk, G. Feng, Z. Haiming, L. Feng and Z. Xiaozhang, Subtle Molecular Tailoring Induces Significant Morphology Optimization Enabling over 16% Efficiency Organic Solar Cells with Efficient Charge Generation, *Advanced Materials*, vol. 32(4), Jan 2020, 1906324, 8 p., (Supporting Information), Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/adma.201906324>.
- [33] V. Varun, K. Kazuaki, K. Takeshi, K. Tomoyuki, O. Itaru, T. Kazuo, M. Hideyuki, Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation, *Nature Photonics*, May 2015, pp. 403–408, DOI: 10.1038/NPHOTON.2015.84

- [34] H. Yao, Y. Cui, D. Qian, C. Ponseca, A. Honarfar, Y. Xu, J. Xin, Z. Chen, L. Hong, B. Gao, R. Yu, Y. Zu, W. Ma, P. Chabera, T. Pullerits, A. Yartsev, F. Gao and J. Hou, 14.7% Efficiency Organic Photovoltaic Cells Enabled by Active Materials with a Large Electrostatic Potential Difference, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141(19), May 2019, pp. 7743–7750, (Supporting Information), DOI: 10.1021/jacs.8b12937.
- [35] Y. Cui, H. Yao, L. Hong, T. Zhang, Y. Xu, K. Xian, B. Gao, J. Qin, J. Zhang, Z. Wei and J. Hou, Achieving Over 15% Efficiency in Organic Photovoltaic Cells via Copolymer Design, *Advanced materials*, vol. 31(14), Apr 2019, 1906324, 7 p. Saataavissa: <https://doi.org/10.1002/adma.201808356>.
- [36] Y. Cui, Y. Huifeng, Z. Jianqi, Z. Tao, W. Yuming, H. Ling, X. Kaihu, X. Bowei, Z. Shaoqing, P. Jing, W. Zhixiang, G. Feng and H. Jianhui, Over 16% Efficiency Organic Photovoltaic Cells Enabled by a Chlorinated Acceptor with Increased Open-Circuit Voltages, *Nature Communications*, vol. 10: 2515, June 2019, 8 p., Saataavissa: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10351-5>.
- [37] H. Ling, Y. Huifeng, W. Ziang, C. Yong, Z. Tao, X. Ye, Y. Runnan, L. Qing, G. Bowei, X. Kaihu, Y.W. Han, G. Ziyi and H. Jianhui, Eco-Compatible Solvent-Processed Organic Photovoltaic Cells with Over 16% Efficiency, *Advanced Materials*, vol. 31(39), Sept 2019, 1903441, 7 p., Saataavissa: <https://doi.org/10.1002/adma.201903441>.
- [38] Z. Zhong, Y. Yao, Y. Long, X. Ye, Z. Shaoqing and H. Jianhui, PBDB-T and its derivatives: A family of polymer donors enables over 17% efficiency in organic photovoltaics, *Materials today*, Dec 2019, in Press. Saataavissa: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.10.023>.
- [39] T. Jia, Z. Li, L. Ying, J. Jia, B. Fan, W. Zhong, F. Pan, P. He, J. Chen, F. Huang and Y. Cao, Asymmetric Alkyl Side-Chain Engineering of Naphthalene Diimide-Based n-Type Polymers for Efficient All-Polymer Solar Cells. *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 39(14), July 2018 Saataavissa: <https://doi.org/10.1002/marc.201700765>
- [40] W. Tan, Q. Jianqiang, X. Zuo, M. Xianyi, Z. Chuantian, Y. Bin, T. Hairen, Y. Junliang, Y. Shangfeng, K. Sun, X. Suyuan and D. Liming, A 2.16 eV bandgap polymer donor gives 16% power conversion efficiency, *Science Bulletin*, vol. 65(3), Feb 2020, pp. 179–181. Saataavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.11.030>
- [41] X. Ji, J. Ke, J. Yufan, Q. Jianqiang, W. Tan, L. Jinfeng, L. Qishi, P. Haili, L. Xiongfeng, S. Anxin, M. Xianyi, Z. Lixiu, L. Ling, L. Wenting, F. Zhimin, J. Xue, X. Zuo, F. Yaqing, Z. Xiaotao, S. Kuan, Y. Shangfeng, S. Shengwei and D. Liming, Thiolactone copolymer donor gifts organic solar cells a 16.72% efficiency, vol. 64(21), Nov 2019, pp 1573–1576. Saataavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.10.002>.
- [42] L. Qishi, J. Yufan, J. Ke, Q. Jianqiang, X. Jingui, L. Wenting, X. Ji, L. Jinfeng, X. Zuo, S. Kuan, Y. Shangfeng, Z. Xiaotao and D. Liming, 18% Efficiency organic solar cells, *Science Bulletin*, vol. 65(4), Feb 2020, pp. 272–275, Saataavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.01.001>.
- [43] C. Tsung-Wei, P. Kuan-Lin, L. You-Wei, S. Yi-Jia, M. Ko-Jui, C.C. Ling, H. Jianhui and H. Chain-Shu, A chlorinated nonacyclic carbazole-based acceptor affords over 15% efficiency in organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry*

- A., vol. 8(3), 2020, pp. 1131–1137, Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/C9TA12605H>.
- [44] Syncom WWW-sivut, Products, C-PCBSD, Saatavissa: <https://www.syncom.eu/products/c-pcbsd/> (Viitattu 23.4.2020)
- [45] G. Lin, Y. Qin, Y.-S. Guan, H. Xu, W. Xu, D. Zhu, π -Conjugated dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (DTP) oligomers for organic thin-film transistors, RSC Advances, Vol. 6(6), Jan 2016, pp. 4872-4876, DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra24845k>
- [46] O. Ostroverkhova, Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. Chemical Reviews, vol. 116(22), Nov 2016, pp. 13279–13412, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00127.
- [47] B. Leandro, F.N. Cleber, A. Moyses and K. Marlus, Molecular origin of efficient hole transfer from non-fullerene acceptors: insights from first-principles calculations, Journal of Materials Chemistry C, vol. 7(39), 2019, pp.12180–12193, DOI:10.1039/c9tc03563j
- [48] MA Izquierdo, R. Broer, RWA. Havenith, Theoretical Study of the Charge Transfer Exciton Binding Energy in Semiconductor Materials for Polymer:Fullerene-Based Bulk Heterojunction Solar Cells, The journal of physical chemistry A, vol. 123(6), Feb 2019, pp. 1233–1242, DOI: 10.1021/acs.jpca.8b12292
- [49] L. Perdigón-Toro, H. Zhang, A. Markina, J. Yuan, S. Hosseini, C. Wolff, G. Zuo, M. Stolterfoht, Y. Zou, F. Gao, D. Andrienko, S. Shoae, and D. Neher, Barrierless Free Charge Generation in the High-Performance PM6:Y6 Bulk Heterojunction Non-Fullerene Solar Cell, Advance Materials, vol. 32(9), 2020, 1906763, 9 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/adma.201906763>.

LIITE 1: YHTEENVETOTAULUKKO

D-A-pari	PCE (%)	Laskennallinen molekyylimallinnus (+/- = kyllä/ei)	Mallinnettu asia	Mallinnusohjelma	Viite
PBDB-T-2CI:IT-4F	14,4	+	tiofeenin ja BDT:n väliset kiertyvät esteet klooria sekä fluoria sisältävälle polymeerille	ei löydy tietoa	[30]
PBDB-TF:IT-4F	14,57	-	-	-	[23]
PTO2:IT-4F	14,7	+	PTO2:n ja IT-4F:n molekyyligeometriat. Molekyylien välinen sitoutumisenergia- ja varauksen siirto (CT) - laskut	Gaussian 09 ja aaltofunktionaalinen ohjelmisto Multiwfn	[34]
T1:IT-4F	15,1	+	molekyylirakenteen geometria, molekyylin energiatasot ja aaltofunktion jakaumat rajaorbitaaleille.	ei löydy tietoa	[35]
PM6:IPT-4F	14,96	+	Molekyylin konformaatio, koko, pinta-ala, pinnan ESP, potentiaalienergiapinnan skannaus ja elektrostaattinen potentiaali	Multiwfn ja VMD-ohjelmisto	[17]
PM6:IPTBO-4CI	15,00	+	-II-	Aaltofunktionaalinen ohjelmisto Multiwfn ja VMD-ohjelmisto	[17]
PM6:DTTC-4CI	15,42	+	Elektronijakaumat ja optimaalinen molekyylin geometria	ei löydy tietoa	[43]
T1:BTP-4F-12	16,1	-	-	-	[37]
PBDB-TF:BTP-4F-12	16,4	-	-	-	[37]
PBDB-TF:AQx-2	16,43	+	Optimoitu geometria ja energiatasot	ei löydy tietoa	[32]
PBDB-TF:BTP-4CI	16,5	+	Molekyyligeometria ja rajaorbitaalit	Gaussian 09 ja Multiwfn	[36]
PM6:Y6	15,7	+	geometrian optimointi, Y6:n kvanttikemialliset laskelmat, molekyyliidynamiikan (MD) simulaatiot, laskelmat sähköstaattisesta vaikutuksesta	Gaussian 16 versio B.01, GROMACS-simulaatiopaketti ja GDMA-ohjelma	[26] [49]
P2F-EHp:Y6	16,02	-	-	-	[19]
W1:Y6	16,16	-	-	-	[40]
PSFTZ:Y6	16,35	-	-	-	[22]
S1:Y6	16,42	+	S1:n optimaalinen geometria ja rajamolekyyliorbitaalit	ei löydy tietoa	[20]
D16:Y6	16,72	-	-	-	[41]
PM7:Y6	17,04	-	-	-	[31]
D18:Y6	18,22	-	-	-	[42]