

# Fullereenittomat push-pull-tyyppiset akseptorimateriaalit BHJ-aurinkokennoissa

Juuso Pietarinen

Pro gradu -tutkielma

2022

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun Yliopisto

## Sisällys

<b>1</b>	<b>Johdanto</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Teoria</b> .....	<b>5</b>
2.1	Bulk heterojunction -kennon rakenne ja toiminta .....	5
2.2	Kennoparametrit .....	6
2.3	C <sub>60</sub> - ja C <sub>70</sub> -fullereenit .....	8
<b>3</b>	<b>A-D-A- tai push-pull-tyyppiset pienmolekyylakseptorit fullereenin korvikkeena</b> .....	<b>10</b>
3.1	IDTT-pohjaiset materiaalit.....	11
3.2	IDT- ja IDF-pohjaiset materiaalit .....	30
3.3	Fluoreeni ja muunlaiset materiaalit.....	37
3.4	Bentsotiadiatsoli-pohjaiset materiaalit.....	42
<b>4</b>	<b>Yhteenveto</b> .....	<b>64</b>
<b>5</b>	<b>Viiteluettelo</b> .....	<b>66</b>

### Lyhennetaulukko

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy	
<b>(photo)CELIV</b>	Charge Extraction (of photogenerated charge carriers) in a Linearly Increasing Voltage	
<b>CV</b>	Cyclic Voltammetry	Syklinen Voltammetria
<b>DCI</b>	Dicyanomethyleneindanone	Disyanometyleeni-indanoni
<b>DIO</b>	1,8-Diiodooctane	1,8-dijodioktaani
<b>EQE</b>	External Quantum Efficiency	
<b>GISAXS</b>	Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering	
<b>GIWAXS</b>	Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering	
<b>GIXD</b>	Grazing Incidence X-ray Diffraction	
<b>RMS</b>	Root Mean Square	Neliöllinen keskiarvo
<b>R-SoXS</b>	Resonant Soft X-ray Scattering	
<b>SCLC</b>	Space-Charge-Limited Current	
<b>SWV</b>	Square Wave Voltammetry	
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy	
<b>TPC</b>	Transient Photocurrent	
<b>TPV</b>	Transient Photovoltage	
<b>XRD</b>	X-ray Diffraction	Röntgendiffraktio

# 1 Johdanto

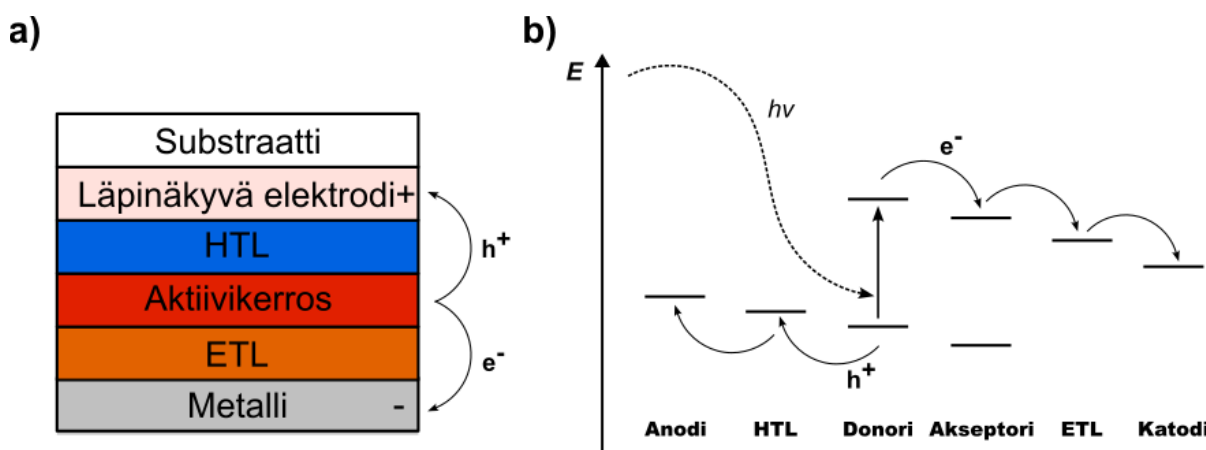
Orgaanisten aurinkokennojen noin kolmenkymmenen vuoden taival on nähnyt suurta kehitystä ensimmäisten kennojen 1 % hyötysuhteista päätyen lopulta jopa yli 12 % yltäviin hyötysuhteisiin.<sup>1</sup> Hyötysuhdetutkimus painottui pitkän aikaa lähinnä donoripolymeerien optimointiin käyttäen PCBM-fullereenia eräänlaisena standardiakseptorina sen hyvien varauksenkuljetusominaisuuksiensa takia. Näyttäisi kuitenkin siltä, että fullereeni on pitkälti saavuttanut huippunsa orgaanisten aurinkokennojen kehitystaivalen varrella ja tutkimussuunta on alkanut kääntyä kohti vaihtoehtoisia akseptorimateriaaleja.<sup>2</sup> Yhtenä motiivina fullereenin korvaamiselle on sen kallis hinta hankalasta tuotantoprosessista johtuen, mikä orgaanisten aurinkokennojen kaupallistamisen lähestyessä on hyvin negatiivinen ominaisuus. Tämän lisäksi fullereenilla on havaittu myös ikävä taipumus aggregoitua ajanmyötä kennon hienorakenteessa johtaen vakaviin stabiilisuusongelmiin ja tehden siitä siis kelpaamattoman materiaalin käytännöllisiin aurinkokennoihin. Myös absorptio-ominaisuudet ovat hankalasti säädettävissä fullereenijohdannaisien tapauksessa, mikä johtaa absorptioprofiilin huonoon kattavuuteen.

Polymeeriakseptorien ohella yhtenä vaihtoehtona fullereenille on alettu tutkia pienimolekyylisiä akseptoreita niiden helpon muokattavuuden ja polymeereihin verrattuna tasalaatuisen tuotantoprosessin takia. Tämän kirjallisuustutkielman painopisteenä toimivat push-pull-tyyppiset pienimolekyyliakseptorit niiden erittäin lupaavaksi osoittautuneen kehityssuunnan takia. Esimerkiksi ITIC-niminen molekyyli (akseptori **1**, kuva 3) tuotti hyvää tulosta ja C<sub>71</sub>-fullereenia hipovan hyötysuhteen.<sup>16</sup> ITIC ja sen johdannaiset ovat yhtenä materiaalityyppinä osoittautuneet jo fullereenia paremmin suoriutuviksi<sup>33</sup>, joten fullereenin korvausyritykset ovat päässet hyvään alkuun. Tämän pro gradu -tutkielman tavoitteena on siis pureutua muutamien akseptorityyppien molekyylisuunnittelun yksityiskohtiin erilaisten muokkauksien vaikutuksien selvittämiseksi ja niillä saavutettujen tulosten kartoittamiseksi.

## 2 Teoria

### 2.1 Bulk heterojunction -kennon rakenne ja toiminta

Orgaaninen bulk heterojunction (BHJ) -aurinkokenno koostuu kahdesta elektrodista, joista läpinäkyvä elektrodi toimii tyypillisesti anodina ja metallielektrodi katodina. Elektrodien väliin on sijoitettu varaukset toisistaan erottava puolijohteista valmistettu aktiivikerros, jonka hienorakenne on BHJ-kennossa seoksenomainen eli donori- ja akseptorimolekyylit on sekoitettu osittain keskenään elektroni-injektion parantamiseksi. Näiden kennon toiminnan mahdollistavien osien lisäksi käytetään usein myös aukonsiirto- (HTL) ja elektroninsiirtokerroksia (ETL), jotka sijoittuvat aktiivikerroksen ja elektrodien välille parantaen varauksenkuljettajien liikkuvuutta kennorakenteessa (kuva 1a).<sup>3</sup>



Kuva 1. a) BHJ-kennon poikkileikkaus ja b) esimerkkikennorakenteen energiatasodiagrammi, jossa on kuvattuna varauksen erotus fotonin donorimateriaalissa aiheuttaman virityksen seurauksena.

Prosessi valon muuttamiseksi sähköenergiaksi alkaa valon fotonien ( $h\nu$ ) päästyä kennon aktiivikerrokseen, jossa ne absorboituvat akseptori- ja donorimolekyyleihin aiheuttaen niihin viritystiloja eli eksitoneja (kuva 1b). Eksitonin ajaututtua donori-akseptori-rajapinnalle donorimolekyyli luovuttaa elektronin matalamman LUMO-tason omaavalle akseptorille, josta se siirtyy vastaavalla tavalla elektroninsiirtokerroksen kautta katodin Fermi-tasolle. Viritystilan ja elektroninluovutuksen myötä donorimolekyyliin jäänyt elektroniaukko siirtyy vastaavasti aukonsiirtokerroksen korkeamman HOMO-tason kautta edelleen anodin Fermi-

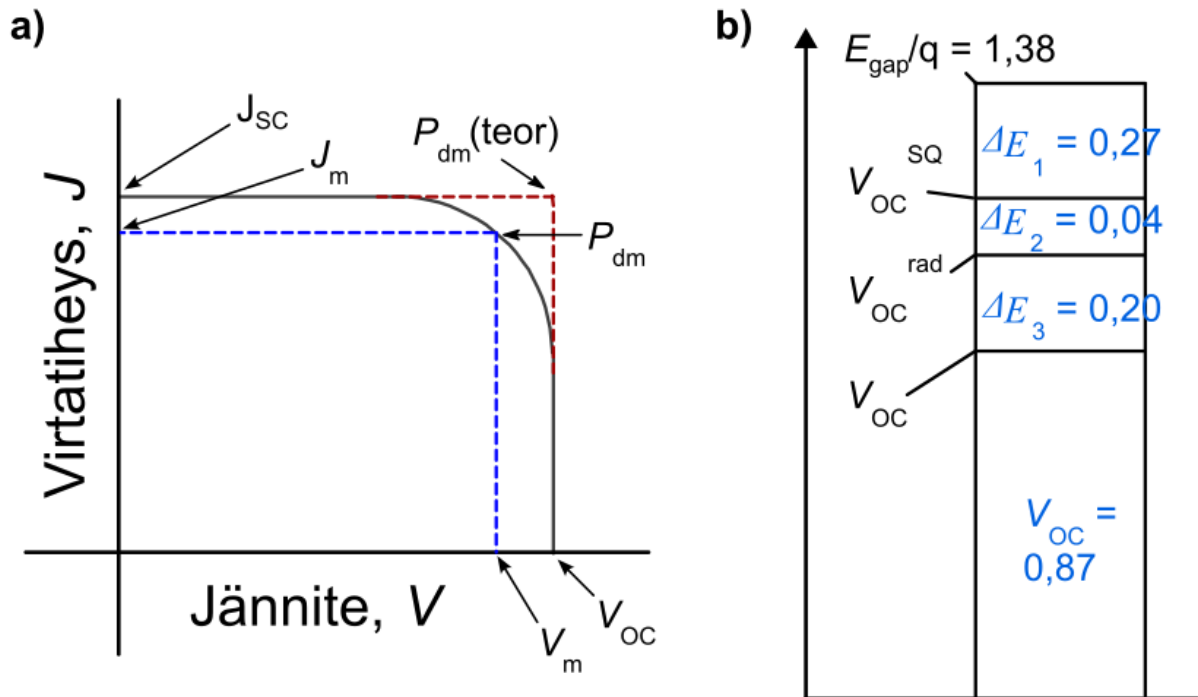
tasolle. Varauksien erotuksen myötä muodostuva sähkövirta saadaan lopulta kerättyä talteen elektrodit toisiinsa yhteen kytkävän ulkoisen virtapiirin avulla.

Eksitonit voivat kuitenkin helposti rekombinoitua keskenään, jolloin fotonin virittämät elektronit palaavat takaisin alemmille energiatasoilleen, mikäli ne eivät pääse purkautumaan akseptorimolekyylin LUMO-tasolle. Tästä syystä BHJ-hienorakenteen avulla saavutettu donori-akseptori-molekyyliden rajapinnan pieni keskimääräinen etäisyys eksitonin viritysohjasta on olennainen osa kennon tehokasta toimintaa, minkä takia aktiivikerroksen sopivan hienorakenteen saavuttaminen on tärkeä ottaa huomioon materiaalien suunnittelussa.<sup>4</sup>

## 2.2 Kennoparametrit

Kennon tuottama sähkövirta määritellään valovirtatiheytenä  $J$  ( $A/cm^2$ ), jota havainnollistetaan kuvassa 2a jännitteen  $V$  funktiona. Kennon teoreettinen hyötysuhde selvitetään kytkemällä kenno oikosulkuun (short circuit), jolloin  $J$  saavuttaa maksimiarvonsa  $J_{SC}$  jännitteen nollakohdassa. Jännitteen maksimiarvo  $V_{OC}$  saadaan kennon avoimesta kytkennästä (open circuit) virtatiheyden nollakohdasta. Kennon tehotiheys (power density)  $P_d$  lasketaan kaavan  $\frac{P}{A} = P_d = JV$  mukaan, jolloin teoreettinen tehotiheys  $P_{dm}(teor)$  saadaan arvojen  $J_{SC}$  ja  $V_{OC}$  välisestä tulosta, joka on esitetty kuvassa 2a punaisella katkoviivalla. Vastaavasti kennon todellisen tehotiheyden maksimi  $P_{dm}$  (sininen katkoviiva) saadaan laskettua käyrän kohdasta, jossa kennon koearvojen  $J_m$  ja  $V_m$  välinen tulo on mahdollisimman suuri. Teoreettisen ja käytännön tehotiheyksien maksimien välistä suhdetta voidaan havainnollistaa helposti täytekertoimen  $FF$  (fill factor) avulla.<sup>5</sup>

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{SC} V_{OC}} = \frac{P_{dm}}{P_{dm}(teor)}$$



Kuva 2. a) Virtatiheys-jännite-kuvaaja kuvitteelliselle aurinkokennolle<sup>5</sup> ja b) havainnollistava energiahäviökaavio esimerkkiaktiivikerroksessa D18:Y6 (yksiköt voltteja)<sup>7</sup>.

Kun tiedetään kennoon saapuvan valon intensiteetti  $P_0$ , voidaan  $JV$ -kuvaajaa hyödyntäen laskea kennon hyötysuhde (power conversion efficiency,  $PCE$ ), eli osuus saapuvan valon energiasta, minkä kenno kykenee muuttamaan sähköenergiaksi<sup>6</sup>:

$$PCE = \frac{J_m V_m}{P_0} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_0}$$

Orgaanisissa kennorakenteissa ilmenee aina myös hyötysuhteeseen negatiivisesti vaikuttavaa energiahäviötä ( $E_{loss}$ ), joka määritellään kaavalla

$$E_{loss} = E_g - e V_{oc}$$

, jossa  $E_g$  on akseptorimolekyylin kaistaväli ja  $e$  on elektronin varaus. Energiahäviötä voidaan tarvittaessa tarkastella myös jakamalla se kolmeen eri komponenttiin  $EQE_{EL}$  (ulkoisen

elektroluminesenssin kvanttitehokkuus, External Electroluminescence Quantum Efficiency) -mittaustuloksia hyödyntäen:

- $\Delta E_1$ , eli säteilevään rekombinaatioon (radiative recombination), joka juontaa juurensa kaistavälin yläpuolella tapahtuvaan absorptioon
- $\Delta E_2$ , eli kaistavälin alapuolella tapahtuva säteilevä rekombinaatio
- $\Delta E_3$ , eli säteilemätön rekombinaatio (nonradiative recombination)

Kuvassa 2b näkyy tyypillinen energiahäviöjakauma orgaanisessa aurinkokennossa ja sen suhde akseptorin kaistaväliin:<sup>7</sup>  $\Delta E_1$ -termi on toistaiseksi osoittautunut välttämättömäksi ominaisuudeksi kaikissa kennorakenteissa ja näyttäisi olevan yleensä suuruusluokkaa  $\sim 0,25$  V.<sup>8</sup>  $\Delta E_2$ -termi on yleensä matala ja johtaa juurensa hienorakenteen epäsuotuisten aggregaattien aiheuttamiin 'varausloukkuihin', ja  $\Delta E_3$ -termin suuruuteen voidaan vaikuttaa donori- ja akseptori-molekyyliden välisten energiataserojen kaventamisella.

### 2.3 C<sub>60</sub>- ja C<sub>70</sub>-fullereenit

Orgaanisten aurinkokennojen tutkimuksen alkuvaiheissa fullereenin huomattiin olevan uusi, hyvät ominaisuudet omaava akseptorimateriaali, kun N. Sariciftci ym. julkaisivat vuonna 1992 ensimmäisen artikkelin, jossa käytettiin C<sub>60</sub>-akseptoria kaksitasoisessa aurinkokennorakenteessa.<sup>9</sup> Fullereenin suosion kasvaessa on alettu hyödyntämään myös erilaisia johdannaisia, joista aurinkokennojen kannalta tärkeimmiksi ovat lopulta nousseet PC<sub>60</sub>BM ja C<sub>70</sub>-fullereenista johdettu PC<sub>70</sub>BM. Näiden fullereenien johdannaisia on jo pitkään hyödynnetty kennorakenteissa niiden hyvän elektronien vastaanottokyvyn sekä fullereenin kolmiulotteisuudesta johtuvan hyvän elektronien liikkuvuuden takia. Yhdisteet ovat myös kykeneviä muodostamaan hyvän yhteyden donorimateriaalien kanssa BHJ-hienorakenteessa.<sup>10</sup> Näistä hyvistä ominaisuuksista johtuen fullereenista muodostui eräänlainen standardiakseptori, johon erilaisia donoreita ja muita kennon osia on pyritty sovittamaan.

Noin 25 vuoden tutkimuksen jälkeen yleisimpien fullereenien aurinkokennosovellutukset näyttävät kuitenkin saavuttaneen huippunsa. C<sub>60</sub> ja sen johdannaiset omaavat huonon absorptioprofiilin näkyvän aallonpituuden alueella fullereenipallon symmetriasta johtuen,



mikä rajoittaa valmiin laitteen hyötysuhdetta.<sup>10</sup> PC<sub>70</sub>BM on kehitetty korjaamaan tätä ongelmaa soikiomaisemman muotonsa avulla, mutta eräänlaisena pullonkaulana toimii edelleen sen huonot absorptio-ominaisuudet ultravioletti- ja infrapuna-alueella. Fullereeniyksikkö rajoittaa molekyyli suunnittelumahdollisuuksia, jonka johdosta näiden ongelmien yhtäaikainen ratkaisu on osoittautunut hankalaksi.<sup>11</sup> Absorptio-ongelmien lisäksi fullereenijohdannaisien on havaittu aggregoituvan ja diffundoituvan kennorakenteessa ajan myötä muodostaen erillisiä puhtaita saarekkeitä, jotka siten huonontavat kennon toimintaa häiritsemällä varauksenkuljetusta aktiivikerroksessa donori-akseptori-rajapinta-alan pienenemisen johdosta.<sup>12</sup>

Tämän lisäksi on herätty myös fullereenien valmistuksen monimutkaisuudesta aiheutuvaan hintaongelmaan, josta kärsivät erityisesti paremmin suoriutuvat C<sub>70</sub>-johdannaiset. Fullereeneja valmistetaan hiilinoesta, joka tuotetaan pyrolysoimalla aromaattisia hiilivetyjä, laserleikkaamalla grafiittia tai muodostamalla kipinä kahden grafiittielektrodin välille inertissä kaasukehässä. Syntynyt noki liuotetaan, Soxhlet-uutetaan ja erotetaan kromatografialla.<sup>13</sup> Tämän spesifin tuotantomenetelyn takia fullereenijohdannaiset voivat siis tehdä aurinkokennoista liian kalliita ja mahdollisesti rajoittaa saatavuutta kennojen kaupallistamisvaiheessa. Fullereenit näyttäisivät siis tulleen palveluksensa päätökseen eräänlaisena aurinkokennojen tutkimuksen standardiakseptorina.

### **3 A-D-A- tai push-pull-tyyppiset pienmolekyyliaakseptorit fullereenin korvikkeena**

Fullereenien korvaamiseksi on tutkittu monenlaisia pienmolekyylisiä ja polymeerisiä akseptorimateriaaleja, joista molemmilla on omat hyvät puolensa. Polymeeriakseptorit kykenevät tyypillisesti loistaviin varauksensiirto-ominaisuuksiin pitkän konjugoituneen rakenteensa takia, jolloin molekyylin sisäinen varauksenkuljetus on helppoa, kun taas pienmolekyyliset akseptorit saavuttavat helpommin korkeita jännitteitä verrattaen helposti säädettävien energiatasojensa ansiosta. Polymeerien ongelmana on kuitenkin tuotantoerien väliset välttämättömät laatuvihtelut polymerointireaktion tarkan hallitsemisen mahdottomuudesta johtuen, mikä ei ole ongelma pienmolekyyliakseptoreille johtaen tasalaatuisampiin tuloksiin tuotantoerien välillä. Lisäksi pienmolekyylit ovat tyypillisesti tehokkaammin kiteytyviä polymeereihin verrattuna samalla, kun materiaalien puhdistus valmistuksen yhteydessä on helpompaa. Suurta huomiota saaneet push-pull-tyyppiset pienmolekyyliaakseptorit ovat osoittautuneet lupaaviksi ja helposti säädeltäviksi materiaaleiksi fullereenin korvaajaa hakiessa ja ovat puskeneet hyötysuhteillaan jo reilusti ohi lähes kaikista fullereenipohjaisista kennoista.

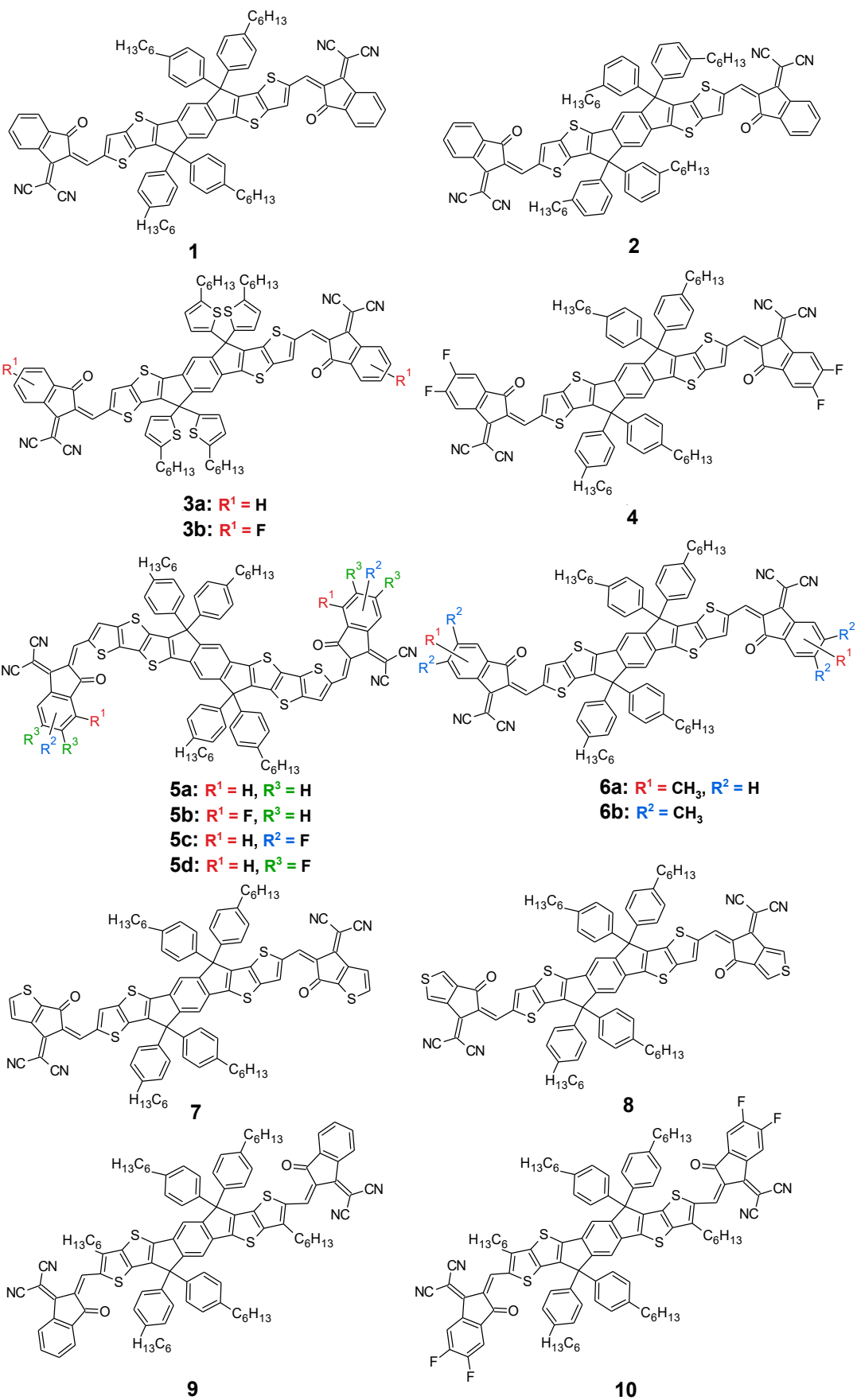
Nämä tikapuumaisen rakenteen omaavat materiaalit koostuvat kahdesta akseptoriyksiköstä (A), jotka on liitetty toisiinsa verrattaen isokokoisella fuusioiduista aromaattisista renkaista ja liukoisuutta parantavista sivuketjuista koostuvalla donoriyksiköllä (D). Molekyylin eri osissa sijaitsevat elektronirikkaat ja -köyhät osat parantavat aktiivikerroksen rajapintakontaktia nostamalla eksitonien liikkuvuutta J-aggregaattien muodostamisen kautta, mikä kontribuoi myös energiatasovälin kaventamiseen ja absorptioprofiilin punasiirtymään.<sup>14</sup> Pienmolekyylisille materiaaleille suhteellisen pitkän konjugoituneen rakenteensa ansiosta nämä materiaalit omaavat lisäksi hyvän molekyylin sisäisen varauksensiirron ja laajan A- ja D-yksikköjä vaihtelemalla hienosäädettävän absorptioprofiilin. Materiaalityypin isoille donoriyksiköille ominainen tasomainen rakenne mahdollistaa myös hyvän pakkautumisen A-D-A -molekyyliden kesken, mikä parantaa kontaktia ja tukevoittaa hienorakennetta samalla kun aktiivikerroksen sisäinen aggregoituminen rajoittuu pitkien, tasosta ulos pistävien, sivuketjujen johdosta.<sup>15</sup> Näiden ominaisuuksiensa ansiosta A-D-A -materiaalit ovat

osoittautuneet lupaavaksi akseptorivaihtoehdoksi ja niitä käydään tarkemmin läpi tässä kappaleessa.

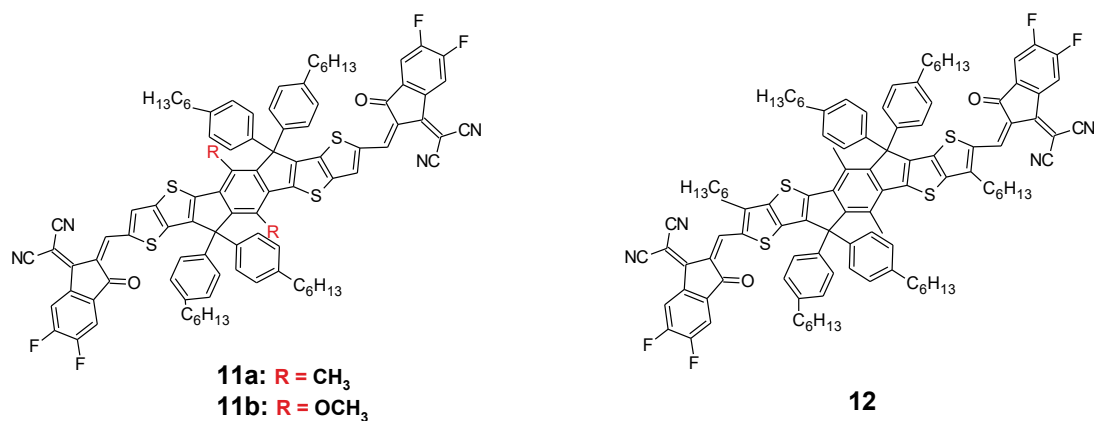
### 3.1 IDTT-pohjaiset materiaalit

Lupaavia donoriyksikköjä A-D-A -materiaaleille ovat IDT (indacenodithiophene) ja IDTT (indacenodithienothiophene), joiden monista johdannaisista etenkin ITIC (Yhdiste **1**, Kuva 3) ja sen johdannaiset ovat saaneet huomiota niillä saavutettujen korkeiden hyötysuhteiden johdosta. Yhdisteestä raportoi ensimmäisenä Zhan ryhmään<sup>16</sup>, kun he vertailivat PTB7-TH-donorin kanssa pariutettua akseptoria **1** vastaavan rakenteen fullereenikennoihin kennorakenteessa ITO/PEDOT:PSS/PTB7-TH:**Akseptori**/PDIN/Al. Yhdisteen **1** havaittiin omaavan suhteellisen kapean kaistavälin ja hyvät liuosabsorptio-ominaisuudet aallonpituusvälillä 500–750 nm, saavuttaen absorptiomaksimin arvon  $1,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (taulukko 2). Syklinen voltammetria (Cyclic Voltammetry, CV)-mittauksilla selvitetty HOMO-taso oli yhdisteelle **1** huomattavasti kohonnut  $C_{71}$ -akseptorin -6,1 eV:n tasoon verrattuna ja LUMO-taso oli hieman (noin 0,14 eV)  $C_{71}$ -akseptorin vastaavaa -3,7 eV:n tasoa matalampi ollen kuitenkin tarpeeksi korkea hyvän jännitteen mahdollistamiseksi kennossa. Filmiabsorptiomittauksia liukseen verrattaessa huomataan 38 nm:n punasiirtymä absorptiomaksimissa ja 780 nm:iin päätyvässä absorptio-alkupisteessä. Yhdisteistä muodostettiin koekennot ja tuloksena saatiin suorituskyvyltään fullereenikennojen välille sijoittuva aktiivikerros **1** (taulukko 1).  $C_{60}$ -fullereenikenno omasi hieman paremman jännitteen ja täytekertoimen akseptorista **1** valmistettuun kennoon verrattuna, mutta jäi selvästi jälkeen virtatiheyden arvoissa luultavasti huonommista absorptio-ominaisuuksista johtuen.  $C_{71}$ -fullereenista valmistettu kenno sen sijaan pärjasi kaikkien parametriensa suhteen yhdisteestä **1** valmistettua kennoa paremmin saavuttaen parhaan hyötysuhteen hyvin yhteensopivan donoripolymeerin kanssa. Yhdisteelle **1** suoritettiin Space Charge Limited Current (SCLC)-mittaukset varauksenkuljettajien arvojen selvittämiseksi ja ne näkyvät taulukossa 2 aiemmin mitattujen<sup>17,18</sup>  $C_{61}$ - ja  $C_{71}$ -yhdisteiden elektroninsiirtoarvojen ohella. Pelkästä akseptorifilmistä mitattuna paljastuu yhdisteen **1** tehokas elektroninsiirtokyky, joka viittaa hyvään pakkautumiseen ja järjestäytymiseen. Elektroninsiirtoarvot ovat kuitenkin selvästi huonommat  $C_{71}$ -akseptorifilmin vastaaviin verrattuna, mikä näkyy yhdisteestä **1** valmistetun kennon matalammassa täytekertoimen arvossa. Myös seosfilmistä mitatut varauksenkuljetusarvot ovat suhteellisen hyvin tasapainossa, mutta samaan aikaan suhde

$\mu_e/\mu_h$  on tarpeeksi korkea selittääkseen matalan täyttekertoimen arvon. Yhdisteestä **1** valmistetulle kennolle suoritetuista External Quantum Efficiency (EQE)-mittauksista paljastuu kennon omaavan fotonivasteen maksimin 650 nm:n kohdalla 72,6 %:n vastearvolla ja 350–750 nm:n vastealueellaan, jonka läpi valovaste vaihtelee 42–60 %:n välillä. Seosfilmeille suoritetuista atomivoimamikroskoopi (Atomic Force Microscopy, AFM)-mittauksista paljastuu yhdistettä **1** käyttävän aktiivikerroksen omaavan 2,0 nm:n pinnan karkeuden neliöllisen keskiarvon (Root Mean Square, RMS), mikä viittaa seoksen suhteellisen hyvään hienorakenteeseen ja kontaktin muodostukseen muihin kennon osiin. Lisäksi tehdyt röntgendiffraktio (X-ray Diffraction, XRD)- ja läpäisyelektronimikroskopia (Transmission Electron Microscopy, TEM)-mittaukset tukevat havaintoja paljastaen tehokkaan  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisen sopivasti rajoitetun aggregaation ohella.



Kuva 3. ITTT-pohjaisten yhdisteiden ja niiden johdannaisten (1–10) rakennekaavat.



*Kuva 4. IDTT-pohjaisten yhdisteiden ja niiden johdannaisten (11–12) rakennekaavat.*

*Taulukko 1. IDTT-pohjaisten akseptorien koekennojen parametritaulukko.*

Donori: Akseptori (w/w) [additiivi]	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$FF$ (%)	$PCE$ (%)	$E_{loss}$ (eV)	$\Delta E_1$ (eV)	$\Delta E_2$ (eV)	$\Delta E_3$ (eV)
PTB7-TH:PC <sub>61</sub> BM (1:1,5) <sup>16</sup>	0,83	11,9	61,1	6,1	-	-	-	-
PTB7-TH:PC <sub>71</sub> BM (1:1,5) <sup>16</sup>	0,82	14,8	62,0	7,5	-	-	-	-
PTB7-TH:1 (1:1,3) <sup>16</sup>	0,81	14,2	59,1	6,8	-	-	-	-
J61:1 (1:1) <sup>20</sup>	0,86	18,0	65,5	10,6	-	-	-	-
J61:2 (1:1) <sup>20</sup>	0,91	18,3	70,6	11,8	-	-	-	-
FTAZ:3a (1:1,5) [0,25 % DIO] <sup>21</sup>	0,92	15,8	61,3	8,9	-	-	-	-
FTAZ:3b (1:1,5) [0,25 % DIO] <sup>21</sup>	0,85	19,3	73,7	12,1	-	-	-	-
PBDB-T:1 (1:1) [0,5 % DIO] <sup>25</sup>	0,90	17,0	72,1	11,1	0,69	-	-	-
PBDBT-SF:4 (1:1) [0,5 % DIO] <sup>24</sup>	0,88	20,9	71,9	13,1	0,66	-	-	-
FTAZ:5a (1:1,5) [0,25 % DIO] <sup>26</sup>	0,96	13,7	59,2	7,7	0,61	-	-	-
FTAZ:5b (1:1,5) [0,25 % DIO] <sup>26</sup>	0,93	16,7	64,7	10,1	0,63	-	-	-
FTAZ:5c (1:1,5)	0,91	17,8	67,7	10,8	0,62	-	-	-

[0,25 % DIO] <sup>26</sup>									
FTAZ:5d (1:1,5)									
[0,25 % DIO] <sup>26</sup>	0,85	19,7	68,5	11,5	0,62	-	-	-	-
PBDB-T:6a (1:1)									
[1 % DIO] <sup>27</sup>	0,94	17,4	73,5	12,1	-	-	-	-	-
PBDB-T:6b (1:1)									
[1 % DIO] <sup>27</sup>	0,97	16,5	70,6	11,3	-	-	-	-	-
PBDB-T:1 (1:1)									
[1 % DIO] <sup>28</sup>	0,93	17,0	67,0	10,6	-	-	-	-	-
PBDB-T:7 (1:1)									
[1 % DIO] <sup>28</sup>	1,01	15,9	71,0	11,4	-	-	-	-	-
PBT1-EH:1 (1:1) <sup>29</sup>	0,99	15,7	63,4	9,8	-	-	-	-	-
PBT1-EH:8 (1:1) <sup>29</sup>	0,95	16,5	75,1	11,8	-	-	-	-	-
PBDB-T:1 (1:1) <sup>30</sup>	0,91	16,3	70,0	10,2	0,69	-	-	-	-
PBDB-T:9 (1:1) <sup>30</sup>	0,97	16,4	73,0	11,6	0,63	-	-	-	-
PM7:4 (1:1)									
[1 % DIO] <sup>31</sup>	0,86	20,2	71,8	12,5	0,65	-	-	-	-
PM7:9 (1:1)									
[1 % DIO] <sup>31</sup>	1,01	13,6	59,8	8,21	-	-	-	-	-
PM7:10 (1:1,25)									
[0,5 % CN & DIO] <sup>31</sup>	0,90	21,6	74,3	14,5	0,62	-	-	-	-
PM6:4 (1:1)									
[1 % DIO] <sup>32</sup>	0,85	20,0	75,2	12,8	0,76	0,28	0,15	0,33	
PM6:11a (1:1)									
[0,5 % DIO] <sup>32</sup>	0,88	22,1	72,8	14,2	0,67	0,27	0,10	0,30	
PM6:11b (1:1)									
[0,5 % DIO] <sup>32</sup>	0,86	21,7	72,0	13,4	0,71	0,27	0,12	0,32	
PM6:12 (1:1)									
[0,5 % DIO] <sup>33</sup>	0,90	22,3	77,6	15,6	-	-	-	-	
<b>Donori:Akseptori</b>	<b>V<sub>oc</sub></b>	<b>J<sub>sc</sub></b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>	<b>E<sub>loss</sub></b>	<b>ΔE<sub>1</sub></b>	<b>ΔE<sub>2</sub></b>	<b>ΔE<sub>3</sub></b>	
(w/w) [additiivi]	(V)	(mA cm <sup>-2</sup> )	(%)	(%)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	

Taulukko 2. IDTT-pohjaisten akseptorien varauksenkuljettajien arvot seos- ja puhtasfilmeissä, sekä absorptio-ominaisuudet a) liuoksessa ja b) puhtasfilmissä.

Yhdiste	Seosfilmi			Akseptori						
	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\mu_h$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\frac{\mu_e}{\mu_h}$	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$E_{g,opt}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$\lambda_{max}^a$ (nm)	$\lambda_{max}^b$ (nm)	$\lambda_{on}^b$ (nm)
PC <sub>61</sub> BM <sup>17</sup>	-	-	-	$2,0 \cdot 10^{-7}$	2,0	-370	-6,10	-	-	-
PC <sub>71</sub> BM <sup>18</sup>	-	-	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,70	-3,90	-5,90	-	-	-
1 <sup>16</sup>	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	2,6	$3,0 \cdot 10^{-4}$	1,59	-3,83	-5,48	664	702	775
1 <sup>20</sup>	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,51	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,59	-3,84	-5,54	670	700	782
2 <sup>20</sup>	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,84	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1,58	-3,82	-5,52	670	700	784
3a <sup>21,22</sup>	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,19	$6,1 \cdot 10^{-4}$	1,60	-3,93	-5,66	668	706	775
3b <sup>21</sup>	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,28	-	1,55	-4,01	-5,74	677	728	800
1 <sup>25</sup>	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,5	$3,6 \cdot 10^{-4}$	1,59	-3,89	-5,50	-	700	780
4 <sup>24</sup>	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1,3	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1,51	-4,14	-5,66	700	717	835
5a <sup>26</sup>	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,08	$6,1 \cdot 10^{-5}$	1,57	-3,88	-5,45	692	706	790
5b <sup>26</sup>	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,41	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,56	3,97	-5,54	710	720	780
5c <sup>26</sup>	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,61	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,52	-3,98	-5,52	704	728	830
5d <sup>26</sup>	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,70	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,48	-4,02	-5,52	710	744	825
6a <sup>27</sup>	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,33	-	1,60	-3,98	-5,58	685	700	800
6b <sup>27</sup>	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,20	-	1,63	-3,93	-5,56	680	692	795
1 <sup>28</sup>	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-	-	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,59	-3,90	-5,50	680	705	785
7 <sup>28</sup>	$6,7 \cdot 10^{-4}$	-	-	$9,3 \cdot 10^{-4}$	1,67	-3,76	-5,47	640	670	742
1 <sup>29</sup>	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,7	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,60	-3,93	-5,61	665	705	775
8 <sup>29</sup>	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,6	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1,58	-3,96	-5,62	678	720	785
1 <sup>30</sup>	-	-	-	-	1,58	-4,01	-5,68	677	714	784
9 <sup>30</sup>	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,73	-	1,60	-3,92	-5,73	686	709	776
4 <sup>31</sup>	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,72	$3,5 \cdot 10^{-4}$	1,51	-4,17	-5,75	684	730	820
9 <sup>31</sup>	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,41	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,60	-3,92	-5,73	686	716	776
10 <sup>31</sup>	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,89	$4,3 \cdot 10^{-4}$	1,52	-4,03	-5,77	698	736	815
4 <sup>32</sup>	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	1,4	-	1,51	-4,26	-5,74	684	730	820
11a <sup>32</sup>	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1,0	-	1,46	-4,19	-5,69	720	763	849
11b <sup>32</sup>	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,1	-	1,48	-4,27	-5,72	710	761	839
12 <sup>33</sup>	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,95	-	1,49	-3,94	-5,71	-	762	830



Yhdisteen **1** johdannaisessa, akseptorissa **2** (kuva 3), liukoisuutta parantavat sivuketjut ovat eri kohdissa fenyyliisubstituentteja. Kyseisen muutoksen morfologiavaikutuksia on tutkittu J61-polymeeridonoria<sup>19</sup> käyttäen.<sup>20</sup> Yhdisteiden liuosabsorptioprofiilit selvitettiin UV-Vis-mittauksilla, ja yhdisteiden liuosabsorptioprofiilit paljastuivat identtisiksi välillä 530–740 nm, absorptiomaksimin asettuessa 670 nm:n kohdalle (taulukko 2). Filmiabsorptiomittauksissa huomataan absorptiomaksimin punasiirtyvän noin 30 nm molemmilla yhdisteillä samalla kun absorptio-alkamispaikka  $\lambda_{on}$  punasiirtyi 42 nm (yhdiste **1**) ja 44 nm (yhdiste **2**), minkä lisäksi akseptorin **2** absorptiokertoimen maksimin ( $1,06 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) havaittiin olevan selvästi korkeampi yhdisteen **1** vastaavaan arvoon ( $1,00 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) verrattuna, mikä viittaa mahdollisesti pakkaantumisen aikaansaamiin tehostettuihin absorptio-ominaisuuksiin. CV-mittauksilla selvitettyt energiatasot näkyvät taulukossa 2, josta nähdään yhdisteen **2** HOMO- ja LUMO-tasojen nousevan 0,02 eV:n verran, enteillen hieman korkeampaa jännitettä kennorakenteessa. Akseptoreista valmistettiin koekennot rakenteella ITO/PEDOT:PSS/J61:**Akseptori**/PDINO/Al, jossa push-pull-tyyppisten molekyylien tapaisesti myös kyseisen ryhmän käyttämällä polymeeridonorilla oli tasomainen rakenne, joka mahdollisti erinomaisen pakkautumisen aktiivikerroksen materiaalien kesken. Taulukossa 1 listattuja parametrejä tarkastellessa huomataan yhdisteen **2** omaavan kaikinpuolin paremmat ominaisuudet erityisesti täytekerroksen suhteen (5 %-yksikön ero), mikä korkeamman virtatiheyden ohella juontaa juurensa voimistuneeseen valonkorjuutehokkuuteen. Varmistus tälle tulee kennoille suoritetuista EQE-mittauksista, joista nähdään molempien kennojen lähes identtinen valovaste 320–780 nm:n välillä, mutta yhdisteestä **2** valmistetun kennon vaste on 5–10 %-yksikköä parempi aallonpituusvälillä 560–700 nm, mikä vastaa absorptioprofiilihavaintoja. Molemmista akseptoreista tehtiin kennoja myös jopa 350 nm:n paksuisilla aktiivikerroksilla, jota kohti edettäessä nähtiin kennojen noin 3–4 %-yksikön hyötysuhteen lasku 100 nm:n paksuiseen optimiaktiivikerrokseen verrattuna.

Puhdasfilmien hienorakenteen morfologiaa tutkittiin Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS)-mittauksilla, joista paljastui *meta*-substituoidun yhdisteen **2** kiteiden orientoituvan aktiivikerroksen hienorakenteessa tasomaista pakkautumista suosien, yhdisteen **1** kiteiden asettuessa sekä tasomaisesti että reunoittain toistensa suhteen.<sup>20</sup> Lisäksi yhdisteen **1** kiteen koherenssipituuden laskettiin olevan 19,6 Å, joka on selvästi uuden yhdisteen **2** 46,9 Å:n vastaavaa arvoa lyhyempi viitaten *meta*-substituoidun sivuketjun

selvästi voimakkaampiin kiteytymisominaisuuksiin. Myös yhdisteiden pinnan karkeuden neliöllinen keskiarvo selvitetiin AFM-mittauksilla, ja yhdisteen **2** arvo (0,953 nm) paljastui noin 1,5-kertaiseksi vertailuakseptorin vastaavaan verrattuna. Mittaukset suoritettiin myös seosfilmeille, ja sama trendi toistuu seosfilmeissä yhdistettä **2** käyttävän aktiivikerroksen pakkautuessa huomattavasti tiiviimmin ja kiteytyen paremmin. AFM-mittauksilla selvitetty pinnan karkeuden RMS-arvo on seosfilmeille samaa suuruusluokkaa, eli voimakkaammasta kiteytymisestä huolimatta yhdiste **2** ei kuitenkaan aggregoidu seoksessa liikaa ja kykenee siten muodostamaan hyvän kontaktin donoripolymeeriin ja muihin kennon osiin. SCLC-mittauksilla selvitettyt varauksenkuljettaja-arvot näkyvät taulukossa 2, ja puhtasfilmeille suoritetuista mittauksista havaitaan selvä ero elektronikuljettajien nopeuksissa yhdisteen **2** suoriutuen selvästi paremmin järjestäytymis- ja kiteytymisominaisuuksiensa mukaisesti. Seosfilmeistä selvitettyt  $\mu_e$ - ja  $\mu_h$ -arvot ovat vastaavanlaiset, yhdisteestä **2** valmistetun seoksen elektronikuljetusnopeuden ollessa parempi sen aukonkuljetusarvon samalla laskiessa yhdisteen **1** seosfilmiin verrattuna. Silloin  $\mu_e/\mu_h$ -suhde on tasapainoisempi johtaen vähentyneeseen rekombinaatioon ja sitä kautta parantuneeseen täytekertoimeen.

Vastaavalla sivuketjujen manipulaatiolla erinomaisia tuloksia ovat raportoineet myös Zhao et al<sup>21</sup> akseptoreillaan **3a** ja **3b** (Kuva 3), joiden avulla on pyritty selvittämään akseptorin **1** sivuketjujen tiofeenisubstituoinnin ja DCI-pääteryhmien (disyanometyleeni-indanoni) fluoraamisen vaikutusta suorituskykyyn. Liuosabsorptiomittauksissa he havaitsivat fluoratulla **3b** akseptorilla hieman kohonneen absorptiokertoimen maksimin ( $1,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 677 nm:n kohdalla, mikä oli yhdisteen **3a**<sup>22</sup> vastaavaan arvoon ( $1,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) verrattuna korkeampi ja punasiirtynyt 9 nm:n verran (taulukko 2). Lisäksi kaventuneen kaistavälin ja tehostuneiden molekyylien välisten fluori-rikki-, fluori-vety- ja fluori- $\pi$ -vuorovaikutuksien seurauksena yhdiste **3b** omasi selvästi NIR-aallonpituuksille laajentuneen absorptioprofiilin välillä 500—750 nm, mikä on yhdisteen **3a** absorptioprofiiliin (550—730 nm) verrattuna selvästi kattavampi. Filmiabsorptiossa havaitaan sama trendi eli yhdisteen **3b** paremmat pakkautumisominaisuudet saavat aikaan voimakkaamman punasiirtymän absorptiomaksimissa ja absorptioprofiilin reunassa kuin yhdisteellä **3a**. Fluorobentsotriatsolipohjaiseen FTAZ-polymeeridonoriin<sup>23</sup> yhdistettynä rakenteessa ITO/ZnO/FTAZ:**akseptori**/MoO<sub>x</sub>/Ag uusi akseptori tuotti parhaassa koekennossaan 12,1 %:n hyötysuhteen 120 nm:n filmin paksuudella, mikä oli vastaavaan yhdistettä **3a** käyttäen

valmistettuun kennoon verrattuna noin 3 %-yksikköä parempi merkittävästi kohonneesta virtatiheydestään ( $\Delta J_{sc} = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) ja täytekertoimestaan ( $\Delta FF = 12,5 \text{ %-yksikköä}$ ) johtuen (taulukko 1). Fluorauksesta johtuva HOMO- ja LUMO-tasojen lasku sai kuitenkin aikaan madaltuneen jännitteen yhdisteestä **3b** valmistetussa kennossa, mutta sen paremmat pakkautumis- ja absorptio-ominaisuudet johtivat muiden parametrien merkittävään kasvuun. Laitteiden EQE-mittaustuloksista nähdään yhdistettä **3b** hyödyntävän kennon omaavan kaikin puolin kattavamman, punasiirtyneemmän ja voimakkaamman valovasteen kontrolliin verrattuna, vaihdellen 400–770 nm:n välillä 50–80 %. Seosfilmeistä SCLC-mittauksilla selvitetyt varauksenkuljettajaominaisuudet näkyvät taulukossa 2 ja niistä havaitaan yhdistettä **3b** käyttävän kennon kuljetusominaisuuksien merkittävä kasvu ja parempi tasapainoisuus yhdisteestä **3a** valmistetun kennon vastaaviin verrattuna. Akseptorista **3b** valmistetun seosfilmin parempi pakkautuminen todetaan myös GIWAXS-mittauksilla, ja lisäksi suoritettut TEM- ja Resonant Soft X-ray Scattering (R-SoXS)-mittaukset paljastavat fluoratun yhdisteen aggregoituvan ja kiteytyvän huomattavasti paremmin hienorakenteessa auttaen muodostamaan homogeenisemmän rakenteen varauksenkuljetuksen helpottamiseksi.

Vastaavaa fluorausstrategiaa on hyödynnetty myös yhdisteen **4** (Kuva 3) valmistuksessa, jossa yhdisteen **1** päässä olevien DCI-ryhmien fenyyliareneihin on liitetty kaksi fluoriyksikköä molemmiin puolin molekyylin kaistavälin kaventamiseksi.<sup>24</sup> Koska yhdisteen **4** HOMO- ja LUMO-tasot olivat fluorauksen takia melko matalat yhdisteeseen **1** ja yleiseen PBDB-T-donoriin verrattuna (taulukko 2), oli kennon optimoimiseksi käytettävä komplementaariset energiatasot omaavaa PBDB-T-SF-donoria. PBDB-T-SF:**4** -aktiivikerroksella rakennettu kenno paljastuikin hyvin tehokkaaksi (13,1 % *PCE*) kontrollikennon (PBDB-T:**1**)<sup>25</sup> 11,1 % hyötysuhteeseen verrattuna (taulukko 1) kennorakennetta ITO/ZnO/**Aktiivikerros**/MoO<sub>3</sub>/Al käyttäen. Huomattavin fluorauksen aiheuttama parannus näkyi virtatiheyden nousussa kontrollikennon 17,0 mA/cm<sup>2</sup> -arvoa verrattaessa yhdisteen **4** arvoon 20,5 mA/cm<sup>2</sup>. Nousun havaittiin johtuvan parantuneesta absorptiokertoimen arvosta (0,06·10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>:n nousu) ja voimakkaammasta  $\pi$ - $\pi$ -vuorovaikutuksesta riippuvasta puhtasfilmin absorptiomaksimin punasiirtymästä 740 nm:iin, joka on yhdisteen **1** vastaavaan verrattuna punasiirtynyt 40 nm. Korkean jännitteen ja täytekertoimen arvoihin näyttävät vaikuttavan myös SCLC-metodilla selvitetyt korkeat ja tasapainoiset elektronin- ja aukonliikkuvuusarvot, jotka johtuvat

fluorauksen aiheuttamista molekyylien välisistä vuorovaikutuksista (taulukko 2). Myös energiahäviö ( $E_{\text{loss}}$ ) pieneni 0,03 eV ja eksitonien dissosiaatiotodennäköisyys ( $P_{\text{diss}}$ ) kasvoi 3 %-yksiköllä, samalla kun EQE-käyrästä tuli laajempi (vastealue 400–760 nm) ja kohonneempi (maksimi EQE 83 %, vrt. kontrollikennon 77 %). Puhdasfilmeille suoritetuista XRD-mittauksista varmistuu uuden yhdisteen omaavan paremman molekyylien välisen järjestäytymisen, mikä tukee havaintoja varauksenkuljettajien arvoissa. Sama trendi nähdään myös seosfilmeille suoritetuista AFM- ja TEM-mittauksista, joista nähdään yhdisteen **4** suotuisimmat kiteytymis- ja aggregaatio-ominaisuudet hienorakenteessa johtaen hyvään kontaktiin. Huomiotava on myös donorin optimointi, jonka avulla saavutettiin noin 34 % suhteellinen absorptiomaksimin kasvu kontrollidonoriin nähden, joka myös kontribuoi kohonneeseen virtatiheyteen. Teollista prosessointia silmällä pitäen lupaavana ominaisuutena koekenno oli joustava myös filmin paksuuden suhteen, eikä hyötysuhteessa näkynyt juuri mitään muutosta 100–150 nm:n välillä.

Dai ryhmineen<sup>26</sup> sovelsi vastaavanlaisia fluorattuja DCI-yksiköitä IDTT-rungon johdannaiseen IDBT:in, jossa IDTT-rungon molempiin päihin on liitetty yksi lisätiofeeni konjugaation jatkamiseksi varauksenkuljetuksen parantamisen toivossa. Lopputuloksena syntyneen yhdistesarjan (akseptorit **5a–d**, kuva 3) energiatasot mitattiin CV-mittauksilla (taulukko 2) ja niitä tarkastelemalla huomataan odotettu fluorauksen myötä tapahtuva LUMO-tason madaltuminen ja siitä johtuva kaistavälin kaventuminen, minkä seurauksena difluoratuun yhdisteen **5d** kaistaväli on selkeästi kapein. Liuoksesta suoritetuista UV-vis-mittaustuloksista selviää fluoraamattoman yhdisteen **5a** hieman muita sinisiirtyneempi absorptiomaksimin arvo (taulukko 2), mutta muuten yhdisteiden maksimipisteet olivat lähellä toisiaan yhdisteen **5d** absorptiokertoimen ollessa muita hieman korkeampi. Erot tulevat paremmin esiin filmiabsorptiosta, jossa näkyy yhdisteiden absorptioon punasiirtymä koesarjassa edettäessä yhdisteen **5d** maksimin ollessa korkeimmalla aallonpituudella (744 nm). FTAZ-donorin kanssa pariutettuna ITO/ZnO/**Aktiivikerros**/MoO<sub>x</sub>/Ag -rakenteessa akseptori **5d** suoriutui lupaavasti 11,5 %:n hyötysuhteella korkean 19,7 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden ja 68,5 %:n täytekertoimen kantamana matalasta LUMO:sta johtuvasta suhteellisen alhaisesta 0,85 V:n jännitteestä huolimatta (taulukko 1). Muihin koesarjan akseptorien suoriutumiseen verrattuna **5d** oli selvästi paras virtatiheydensä ja täytekertoimensa suhteen, mutta matalammasta LUMO-tasosta johtuen omasi selkeästi huonoimman jännitteen. Kokonaisenergiähäviön arvot olivat

kaikille kennoille lähes samanlaiset ( $0,62 \pm 0,01$  eV) viitaten kennorakenteen tehokkuuteen. EQE-mittauksista paljastuu yhdisteestä **5a** valmistetun kennon selkeästi huonoin ja kapein valovaste, joka koesarjassa edettäessä paranee ja laajenee difluorotusta yhdisteestä **5d** valmistetun kennon valovasteen ollessa selkeästi paras kaikilta osin (korkeimmillaan 78 % välillä 400–810 nm) tukien korkeita virtatiheyden arvoja.

SCLC-mittauksilla selvitettyt varauksenkuljettaja-arvot puhtasfilmeistä näkyvät taulukossa 2 ja niistä paljastuu selvä fluorauksen myötä parantuva elektroninsiirtokyky.<sup>26</sup> Seosfilmeille tehdyistä mittauksista nähdään vastaava trendi elektroninsiirtokyvyn kasvaessa merkittävästi koesarjassa akseptoria **5d** käyttävää seosta kohti edettäessä samalla, kun  $\mu_h$  laskee hieman, jolloin arvot ovat myös parhaiten tasapainossa toistensa suhteen aktiivikerroksessa FTAZ:**5d**. Seosfilmeille suoritetuista Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering (GISAXS)-mittauksista selviää sarjan yhdisteiden **5a–d** omaavan 32,6; 27,0; 39,0 ja 42,0 nm aluekoot hienorakenteessa viitaten yhdisteen **5d** tehokkaaseen kiteytymiseen ja sopivasti rajautuneeseen aggregaatioon, mikä mahdollistaa hyvät varauksenkuljetusominaisuudet. Laskettu molekyylin eksitonien dissosiaatiotodennäköisyys oli myös lupaava 95,5 % yhdisteelle **5d**, mikä oli 1 %-yksikköä muiden yhdisteiden vastaavaa arvoa korkeampi.

Yhdisteen **1** energiatasojen hienosäätämiseksi on kokeiltu myös DCI-yksiköiden metylointia.<sup>27</sup> Kyseisessä tutkimuksessa verrattiin metyloidun (**6a** Kuva 3) ja dimetyloidun (**6b** Kuva 3) DCI:n vaikutusta yhdisteen **1** ominaisuuksiin. Odotusten mukaisesti yhdisteiden **6a** ja **6b** LUMO-tasot nousivat vastaavasti 0,04 ja 0,09 eV ja HOMO-tasot suunnilleen samassa suhteessa, mutta filmien absorptioprofiileissa ei havaittu merkittäviä muutoksia metyloimattomaan akseptoriin **1** verrattuna (taulukko 2). Kennorakenteella ITO/ZnO/PBDB-T:**akseptori**/MoO<sub>3</sub>/Al rakennetuista testikennoista selvästi parhaaksi osoittautui **6a** 0,94 V:n jännitteen ja 17,4 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden johdosta (taulukko 1). Yhdisteestä **1** valmistettuun kontrollikennoon verrattuna saavutettiin siis 0,04 V:n jännitteen nousu ja suhteellisen hyvä viratiheyden nousu, mikä johti 0,8 %-yksikön hyötysuhteen nousuun. Akseptorista **6b** valmistetun kennon jännite oli 0,07 V yhdisteen **1** kennoon verrattuna korkeampi, mutta muut parametrit osoittautuivat huonommiksi, jolloin kennon teho jäi alhaiseksi. Kennoille suoritetuista EQE-mittauksista paljastuu sama trendi kuin absorptiomittauksistakin, eli kaikkien koekennojen valovaste oli lähes identtinen akseptorista **6a** valmistetun kennon suoriutuen muutaman prosenttiyksikön verran paremmin yhdistettä **6b** käyttävään kennoon verrattuna koko 350–760 nm:n

vastealueella tukien korkeampia virtatiheyden arvoja. Seosfilmeistä SCLC-mittauksilla selvitettyt varauksenkuljettajien liikkuvuusarvot olivat yhdisteen **6a** kennolle hieman korkeammat ja tasapainoisemmat kuin verrokkikennoilla, minkä havaittiin johtuvan suotuisasta aktiivikerroksen hienorakenteesta seosfilmeille suoritettujen GIWAXS-mittaustulosten mukaisesti. Lisäksi suoritetuista liukoisuusmittauksista voidaan päätellä, että kennojen väliset toimintaerot johtuivat pääsääntöisesti yhdisteen **6a** selvästi parhaasta liukoisuudesta ryhmän käyttämään liuottimeen (klooribentseeni) johtaen suotuisampaan sekoittumiseen aktiivikerroksessa.

Metyloinnin lisäksi akseptoripääteryhmien muokkaamiseksi on kokeiltu myös DCI-yksiköiden fenyylionan vaihtamista tiofeeniksi. Tällä tavoin LUMO-tasojen kohottamiseksi kehitettiin akseptori **7** (kuva 3), jota vertailtiin yhdisteeseen **1**.<sup>28</sup> CV-mittauksilla selvitettyt HOMO- ja LUMO-tasot olivat yhdisteelle **7** -5,47 eV ja -3,76 eV eli akseptoriin **1** verrattuna LUMO-taso kohosi 0,14 eV:lla pääteryhmien tiofeenin paremmista elektroninluovutusominaisuuksista johtuen (taulukko 2). Absorptiomittauksista paljastuu uuden yhdisteen huonommat absorptio-ominaisuudet koko sen absorptioprofiilin ollessa kontrolliin verrattuna sinisiirtynyt noin 35 nm:n verran sekä liuoksessa että filmissä. Rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:**akseptori**/PFN-Br/Al luotu akseptoria **7** käyttävä kenno saavutti korkean 1,01 V  $V_{oc}$ :n ja hyvän täytekertoimen, joita verrattaessa yhdisteestä **1** valmistetun kennon vastaaviin havaitaan merkittävä nousu jännitteessä pienen täytekertoimen kohoamisen ohella. Toisaalta virtatiheys laskee melko paljon, minkä seurauksena akseptorista **7** valmistetun kennon hyötysuhteeksi saatiin 11,4 %, joka oli 0,8 %-yksikköä yhdisteen **1** kennoa korkeampi (taulukko 1). Havaittu virtatiheyden lasku näytti lähinnä johtuvan huonontuneesta absorptioprofiilista, joka nähtiin absorptiomaksimin sinisiirtymästä ja kennojen EQE-ominaisuuksista, joissa kaventunut absorptioprofiili näkyi NIR-alueella 50 nm:n erona uuden yhdisteen valovasteen ollessa 400–650 nm:n välillä kontrollikennoa korkeampi. Jännitteen ja täytekertoimen parantuminen johtui R-SoXS-mittauksilla selvitetystä paremmista  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisominaisuuksista, joiden ansiosta havaittiin merkittävä nousu elektronien liikkuvuudessa sekä seos- että puhtasfilmeissä (taulukko 2). Lisäksi yhdisteen **7** seosfilmeissä havaittiin AFM- ja TEM-mittauksissa tasapainotetumpi ja paremmin sekoittunut aktiivikerroksen hienorakenne, minkä johdosta varauksenkuljettajien rekombinaatio vähenee parantaen täytekeroita.

Hyvin samanlaista strategiaa ovat hyödyntäneet myös Xie ja muut valmistamassaan akseptorimolekyylissä **8** (kuva 3).<sup>29</sup> Yhdisteen **1** DCI-yksiköiden fenyylit on korvattu tiofeenillä kuten yhdisteessä **7**, mutta 2- ja 3-asemien sijaan tiofeeni on fuusiossa 3- ja 4-asemistaan, jolloin molekyylin konjugaatio muuttuu, kaistaväli kaventuu ja molekyylien väliset rikki-rikki-vuorovaikutukset voimistuvat. Yhdisteen **8** HOMO- ja LUMO-tasojen mitattiin olevan 0,01 eV ja 0,03 eV akseptorin **1** tasojen matalammat, ja optinen kaistaväli oli 0,01 eV yhdisteen **1** ja 0,09 eV yhdisteen **7**<sup>28</sup> kaistaväliä kapeampi (taulukko 2). Koekennot valmistettiin rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PBT1-EH:**akseptori**/Zracac/Al jolloin yhdisteestä **8** valmistettu kenno suoriutui hyvin 11,8 %:n hyötysuhteellaan, joka akseptoria **1** käyttävään kennoon verrattuna oli 2 %-yksikköä korkeampi (taulukko 1). Uusi yhdiste saavutti paremman virtatiheyden ja merkittävästi paremman täytekertoimen, mikä johti parempaan suoriutumiseen hieman matalammasta jännitteestä huolimatta. EQE-mittauksista nähdään uuden yhdisteen kennon omaavan kontrolliin verrattuna hieman voimakkaamman ja NIR-alueelle laajentuneen valovasteen, mikä vastaa absorptioprofiileissa havaittuja trendejä yhdisteen **8** omassa vahvemman ja punasiirtyneemmän absorptio- että filmimittauksissa. Varauksenkuljettajien liikkuvuudet mitattiin (taulukko 2), jolloin selvisi yhdisteen **8** hieman kohonneet elektronin- ja aukonliikkuvuusarvot, jotka olivat 0,10 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ja 0,19 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> yhdisteen **1** vastaavia arvoja korkeammat, todennäköisesti molekyylin päissä voimistuneista S-S-vuorovaikutuksista johtuen. Varauksenkuljetusarvot ovat myös hieman paremmin tasapainossa toistensa suhteen (akseptorista **8** valmistetun kennon suhde 1,6 ja kontrollikennon 1,7), mikä vähentää varauksenkuljettajien rekombinaatiota. Grazing-Incidence X-ray Diffraction (GIXD)-mittaustuloksista selviää puhtasfilmien selvät morfologiaerot yhdisteen **8** pakkautuessa tiukemmin tason myötäisesti tiofeenisubstituutiosta johtuen samalla, kun kiteen muodostusominaisuus paranee. Seosfilmien hienorakennetta R-SoXS-mittauksilla tarkastellessa nähtiin uuden yhdisteen aggregoituvan suotuisammin donoripolymeeriin sekoitettuna, jolloin varauksensiirto tehostui johtaen parempaan täytekertoimen arvoon.

Sivuketjusubstituutiota konformeerien rajoittamiseksi ja stabiloimiseksi on hyödynnetty tutkimuksessa, jossa yhdisteen **1** keskusyksikön ulompiin tiofeeneihin on liitetty heksyyli-sivuketju (kuva 3).<sup>30</sup> Tuloksena saatua yhdistettä **9** verrattiin akseptoriin **1** ja molemmille suoritetuista DFT-laskelmista paljastui uuden yhdisteen omaavan vain yhden

vallitsevan konformeerin yhdisteen **1** kahden mahdollisen sijaan, mikä viittasi steerisen esteen aikaansaamaan haluttuun vaikutukseen. Yhdiste **9** omasi hyvän liukoisuuden yleisiin liuottimiin dikloorimetaanin ja tetrahydrofuraanin ohella, ja kloroformiliuoksissa suoritetuista absorptiomittauksista paljastui uuden yhdisteen merkittävästi korkeampi ja hieman punasiirtynyt absorptiomaksimi ( $2,64 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; 686 nm) yhdisteen **1** vastaaviin ( $1,72^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; 676 nm) verrattuna (taulukko 2). Ohutfilmeistä suoritettu absorptiomittaus paljasti yhdisteestä **9** valmistetun filmin absorption punasiirtyvän 23 nm yhdisteen **1** vastaavan punasiirtyessä 37 nm:n verran, mikä viittaa uuden yhdisteen rajoittuneempaan pakkaantumiseen puhtaissa akseptorifilmeissä. Yhdisteen **9** optinen kaistaväli ja CV-mittauksilla selvitetyt HOMO- ja LUMO-arvot näkyvät taulukossa 2, ja niistä selviää uuden yhdisteen marginaalisesti (0,02 eV) kapeampi kaistaväli ja 0,19 eV korkeampi LUMO-arvo. Yhdisteistä valmistettiin koekennot konfiguraatiolla ITO/ZnO/PFN/PBDB-T:**Akseptori**/MoO<sub>3</sub>/Ag, joista akseptorin **9** koekenno suoriutui hieman paremmin 11,6 %:n hyötysuhteellaan, joka oli 1,4 %-yksikköä vertailukennoa korkeampi. Odotetunlaisesti uutta yhdistettä käyttävän kennon jännitteessä havaittiin pieni nousu sen korkeammasta LUMU-tasosta johtuen, minkä lisäksi myös virtatiheys ja täytekerroin kokivat nousua (taulukko 1). Kennoille suoritetuista EQE-mittauksista selvisi yhdistettä **9** käyttävän kennon omaavan hyvän 75 %:n ja jopa 80 %:iin asti yltävän valovasteen 520–710 nm:n välillä, mikä oli selvästi parempi verrattuna vertailukennon 70–78 %:n välillä vaihtelevaan vasteeseen. Akseptorin **1** kenno omasi kuitenkin yhdistettä **9** käyttävää kennoa paremman vasteen välillä 710–800 nm, mikä tukee absorptioprofiileissa nähtyjä eroja. Yhdisteestä **9** valmistetun kennon varauksenkuljettaja-arvot selvitettiin SCLC-mittauksilla (taulukko 2) ja niiden huomattiin olevan hyvin tasapainossa toistensa kanssa  $0,73 \mu_e/\mu_h$ -suhteella. Tämä on aiemmissa tutkimuksissa<sup>20</sup> mitattuun yhdisteen **1** vastaavaan 0,51-suhdelukuun merkittävästi parempi, mikä johtaa korkeampiin tätekertoimen ja virtatiheyden arvoihin vähentyneen rekombinaation seurauksena. Lisäksi  $E_{\text{loss}}$ -arvon laskettiin olevan yhdistettä **9** käyttävälle kennolle 0,63 eV, joka on 0,06 eV yhdisteestä **1** valmistetun kennon vastaavaa pienempi johtuen korkeammasta jännitteen arvosta. Pelkille akseptorifilmeille suoritetuista GIXD-mittauksista paljastui yhdisteiden omaavan merkittävästi erilaiset kideominaisuudet: akseptori **1** omasi paremman  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumisen pakkautuen tasomaisesti paremmin, mutta yhdiste **9** vaikutti pakkaantuvan hieman paremmin tason myötäisesti viitaten mahdollisesti huonompiin kideominaisuuksiin sivuketjulisäyksen seurauksena. Akseptorin **9**



seosfilmille suoritettua GIXD-mittauksesta paljastui yhdisteen hyvät  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumisominaisuudet valitun donori-polymeerin kanssa, mikä selitti hyvät varauksenkuljettajien arvot. Lisäksi termogravimetrisellä analyysillä (TGA) selvitetty 5 % massahäviön lämpötilan arvo ( $T_d = 5\%$ ) 352 °C:ssa viittaa hyvään lämpöstabiiliuteen.

Tiofeenien substituutioidea on hiottu entisestään yhdistämällä akseptorit **4**<sup>24</sup> ja **9**<sup>30</sup>, minkä tuloksena saatiin yhdiste **10** (kuva 3).<sup>31</sup> Kyseisessä tutkimuksessa pyrittiin tasapainottamaan sivuketjumuokkauksella saavutetun stereoisomeerivalinnan madaltamaa kiteytymistäipumusta pääteryhmien fluorauksella, mikä on esimerkiksi yhdisteen **4** tapauksessa havaittu laajentavan absorptioprofiilia ja parantavan kiteytymis- ja pakkaantumisominaisuuksia molekyylien välisten vuorovaikutuksien avulla. Muokkausvaikutuksien tutkimiseksi näitä kolmea yhdistettä vertailtiin keskenään aloittaen liuosabsorptiomittauksista, joista paljastui yhdisteiden omaavan samankaltaiset absorptioprofiilit välillä 600–730 nm. Yhdisteen **10** havaittiin omaavan selvästi korkeimman absorptiokertoimen arvon ( $2,68 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 698 nm:ssä, mikä oli yhdisteiden **9** ( $2,34 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; 686 nm) ja **4** ( $2,04 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; 684 nm) arvoihin verrattuna merkittävästi korkeampi ja punasiirtyneempi (taulukko 2) paljastaen sivuketjumuokkauksen ja fluorauksen aikaansaamat synergistiset vaikutukset. Filmeistä mitatusta absorptiosta selviää yhdisteen **4** odotetun mukainen voimakas absorptiomaksimin 46 nm:n punasiirtymä, jolloin yhdisteen **10** punasiirtyessä 38 nm:llä niiden absorptiomaksimit ovat lähes samalla aallonpituudella keskenään todistaen sivuketjumuokkauksen vaikuttavan negatiivisesti pakkautumisominaisuuksiin. CV-mittauksilla selvitettiin HOMO- ja LUMO-arvot, joista paljastui yhdisteen **10** sivuketjumuokkauksen aikaansaama, joskin yhdisteeseen **9** verrattuna fluorien tasapainottavasta vaikutuksesta johtuen lievempi nousu LUMO-arvoissa. Akseptoreista valmistettiin koekennot rakenteella ITO/ZnO/PM7:**Akseptori**/MoO<sub>3</sub>/Ag, joista optimoimaton yhdisteestä **10** valmistettu kenno suoriutui hyvin saavuttaen 12,1 %:n hötösuhteen ja korkean 0,96 V:n jännitteen vastaavan yhdisteestä **4** valmistetun kennon saavuttaessa 10,2 %:n hötösuhteen ja 0,88 V:n jännitteen. Yhdistettä **9** käyttävä kenno selvisi selvästi huonoiten jopa optimointikäsitteilyiden jälkeen saavuttaen korkean 1,01 V:n jännitteen, mutta omasi muuten huonot parametrit todennäköisesti leveän kaistavälin kanssa huonosti yhteensopivasta donorista johtuen. Taulukossa 1 näkyvät optimoidut kennoparametrit muuttuivat samaan suuntaan kaikilla yhdisteillä, mutta erityisesti yhdisteiden **9** ja **10**

tapauksessa jännite laskee virtatiheyden ja täytekerroimen kasvaessa eli pakkaantumisoiminaisuudet korostuvat ja lopputuloksena on akseptorista **10** valmistetun kennon korkea 14,5 % hyötysuhde kaikkien parantuneiden parametriensä seurauksena.

Seosfilmeistä SCLC-mittauksilla selvitetty varauksenkuljettaja-arvot on listattu taulukossa 2, josta näkyy akseptoria **10** sisältävän seosfilmin selvästi korkeimmat ja myöskin sopusuhtaisimmat varauksenkuljettaja-arvot yhdisteen **4** seosfilmin seurattessa perässä.<sup>31</sup> Näissäkin havaitaan ero yhdisteen **9** varauksenkuljettaja-arvoissa verrattuna edelliseen tutkimukseen<sup>30</sup>, etenkin elektroniliikkuvuusarvoissa, mikä jälleen viittaa huonoon yhteensopivuuteen PM7-donorin kanssa. Tämänkin huomioiden yhdisteen **9** seosfilmi jäi liikkuvuusarvoissaan selvästi fluorattujen yhdisteiden jälkeen vaikka suhdeluku paranikin, mikä tuo jälleen esiin sivuketjumuokkauksen aikaansaaneen pakkautumisvajeongelman. Koekenoille suoritetuista EQE-mittauksista nähtiin absorptiomittauksia tukevat havainnot, joiden mukaisesti yhdisteestä **10** valmistettu kenno omasi voimakkaan valovasteen välillä 350–800 nm yltyen jopa 80 %:iin välillä 500–770 nm. Havaintoja verrattaessa akseptorista **4** valmistetun kennon hieman kapeampaan 400–800 nm vastealueeseen ja valovasteen 70–80 % arvoon aallonpituusvälillä 550–780 nm saadaan varmistus mitatun korkean virtatiheyden ja varauksenkuljettajien liikkuvuusarvojen alkuperälle. Akseptorifilmeille suoritetuista GIWAXS-mittauksista havaittiin yhdisteen **4** omaavan paremmat järjestäytymisoiminaisuudet sivuketjullisiin molekyyleihin verrattuna, mutta (010)  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumispäikeistä havaittiin kaikkien yhdisteiden noin 3,62 Å:n tasomainen pakkautumisetäisyys. Tämän lisäksi yhdiste **10** omasi merkittävästi pisimmän 1,5 nm kiteen koherenssipituuden, verrattuna yhdisteen **4** 1,36 nm ja yhdisteen **9** 1,30 nm:iin. Lisäksi myös seosfilmeille suoritettiin samat mittaukset, joista nähtiin yhdisteestä **9** valmistetun seosfilmin (010)  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumispäikeistä laskettu 3,9 Å:n d-pakkautumisetäisyys ja 11,8 Å:n kiteen koherenssipituus, mistä havaitaan pakkautumisetäisyyden kasvaneen seoksessa ja siten huonontaneen varauksensiirto-ominaisuuksia. Sen sijaan molempien yhdisteiden **4** ja **10** seosfilmien vastaavien arvojen havaittiin olevan 3,61 Å ja 12,9 Å viitaten merkittävästi parempiin järjestäytymis- ja kiteytymisoiminaisuuksiin. RSoXS-mittauksilla selvitettiin seosfilmien hienorakenteen ominaisuuksia vielä pidemmälle, minkä tuloksena paljastui yhdisteestä **4** valmistetun seosfilmin selvästi voimakkain signaali 0,0047 Å<sup>-1</sup>, josta laskettiin pitkä 133,6 nm faasierottumisen pituusarvo. Akseptorista **10** valmistetun seosfilmin vastaava

signaali sijaitsi  $0,0134 \text{ \AA}^{-1}$  ja siitä laskettu faasierotuksen pituusarvo oli  $46,9 \text{ nm}$  viitaten paljon hillitympään faasikokoon ja tätä myötä tehostuneeseen varauksenkeruuseen. Yhdisteen **9** seosfilmin tulokset taas osoittivat akseptorin sekoittuvan liian hyvin donoripolymeerin kanssa, jolloin sopivaa hienorakennetta ei koskaan päässyt syntymään. AFM-mittauksilla selvitetty pinnan karkeuden neliölliset keskiarvot paljastuivat yhdisteelle **10** 1,7-kertaisiksi  $3,21$  arvollaan, mikä voi osaltaan selittää parempaa kontaktia laajemmassa kennorakenteessa johtaen sitä kautta harvempaan rekombinaatioon. Kyseistä havaintoa tukee myös säteilemättömän rekombinaation arvot, jotka ovat selvästi pienimmät uudelle yhdisteelle **10**.

Hieman erilaista muokkausstrategiaa on käytetty saman ryhmän tutkimuksessa, jossa yhdisteen **4** keskusyksikön fenyylirengas substituutiin joko metyyllillä tai metoksilla (**11a** ja **11b**, kuva 4) absorptio- ja energiatasojen hienosäätämiseksi sekä mahdollisten energiahäviö- ja virtatiheysparannuksien saavuttamiseksi.<sup>32</sup> Liuosabsorptiomittauksista selvisi yhdisteiden **11a** ja **b** omaavan  $720$  ja  $710 \text{ nm}$ :n aallonpituudella sijaitsevan absorptiomaksimin, joka oli selvästi punasiirtynyt vertailuakseptorin **4** vastaavaan  $694 \text{ nm}$ :n absorptiomaksimin sijaintiin nähden (taulukko 2). Filmistä mitatuista absorptio-ominaisuuksista selvisi kaikkien akseptorien absorptiomaksimien punasiirtyneen noin  $50 \text{ nm}$ :n verran ja absorptio-alkupisteen havaittiin olevan korkein yhdisteelle **11a** kokeiden  $68 \text{ nm}$ :n punasiirtymän liuokseen verrattuna. Tuloksista voidaan päätellä tehtyjen muutoksien aiheuttavan vain pieniä muutoksia pakkautumis- ja aggregaatio-ominaisuuksiin, sen sijaan laajentaen absorptio-ominaisuuksia infrapuna-alueella kohti auttaen saavuttamaan korkeampia virtatiheyden arvoja. Square-Wave Voltammetria (SWV) -mittauksilla selvitetystä HOMO- ja LUMO-arvoista havaitaan metyloidun yhdisteen **11a** HOMO- ja erityisesti LUMO-arvojen olevan selvästi kohonneet verrattuna kahteen muuhun akseptoriin, joiden energiatasojakauma oli lähes identtinen. Lisäksi molempien yhdisteiden kaistaväli kaventui kontrolliakseptoriin verrattuna korreloiden punasiirtyneiden absorptiomaksimien kanssa. Yhdisteistä valmistettiin koekennot rakenteella ITO/ZnO/PM6:**Akseptori**/MoO<sub>3</sub>/Ag ja niistä mitatut parametrit on listattu taulukossa 1. Kuten absorptio-ominaisuuksista oli pääteltävissä, uudet yhdisteet omasivat selvästi (jopa yli  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) korkeammat virtatiheyden arvot kontrolliin verrattuna kohonneen jännitteen ja toisaalta laskeneen täytekertoimen ohella, mikä johti yhdisteestä **11a** valmistetun kennon parhaimpaan  $14,2 \%$ :n höyrysuhteeseen. Kapeimmasta optisesta kaistavälistään huolimatta **11a** saavutti korkeimman jännitteen arvon, mikä johtui

merkittävästi muihin verrattuna kohonneesta LUMO-tasosta. Laitteille suoritetuista EQE-mittauksista paljastuu yhdisteiden omaavan samanlaiset valovasteet 500–600 nm:n välillä (75–80 %), mutta yhdisteet **11a** ja **b** omasivat selvästi infrapuna-aallonpituuksille päin laajentuneen vasteprofiilin samaan tyyliin kuin absorptiomittauksienkin tuloksissa havaittiin.

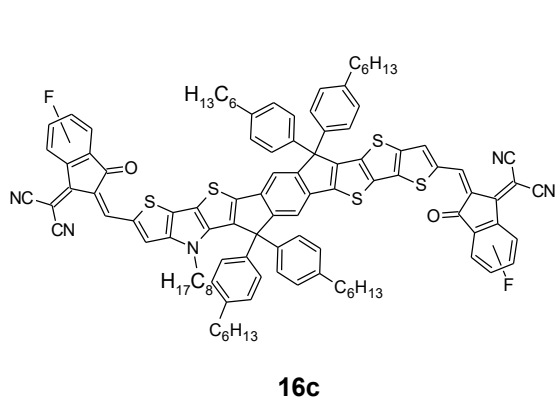
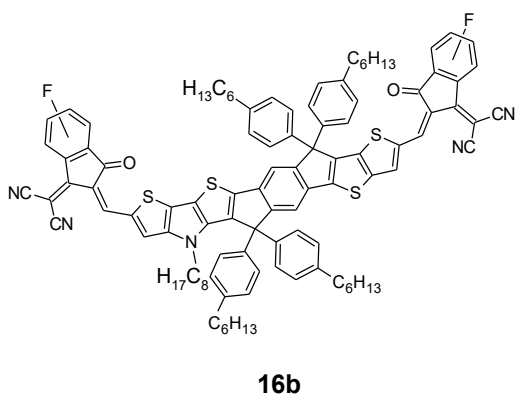
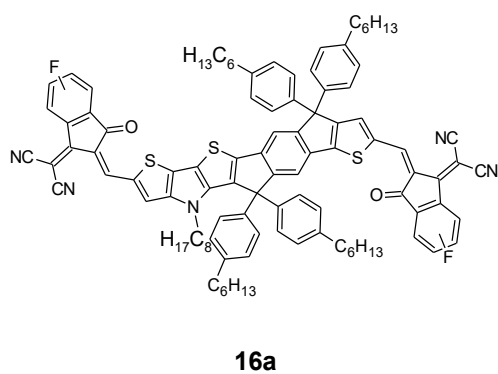
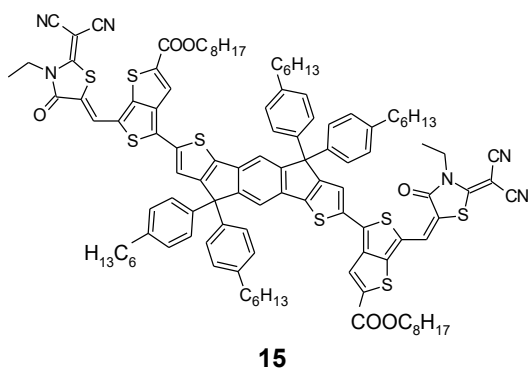
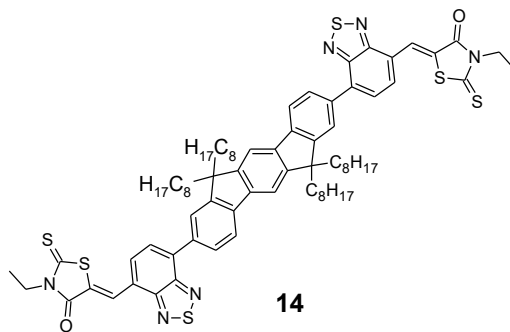
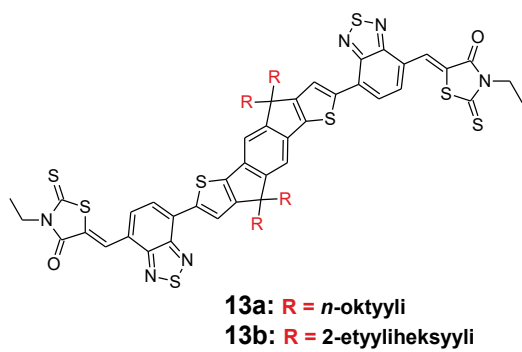
Taulukossa 2 on listattu seosfilmeistä SCLC-mittauksilla selvitettyt varauksenkuljettaja-arvot ja niistä huomataan kaikkien eri akseptoreista valmistettujen aktiivikerrosten omaavan hyvät ja tasapainoiset elektronin- ja aukonliikkuvuudet paremmuusjärjestyksessä **4**, **11a** ja **11b**.<sup>32</sup> Vaikka kaikkien yhdisteiden  $\mu_e/\mu_h$ -suhdeluvut olivat 1 tai lähellä sitä, olivat yhdisteestä **4** valmistetun kennon varauksenkuljetusarvot kuitenkin selvästi eniten epätasapainossa suhteella 1,4. Tämä yhdistelmä voi selittää akseptorin **4** aikaansaaman yhtäaikaisesti selvästi parhaan täytekertoimen arvon ja matalimman virtatiheyden, mikä viittaa mahdollisesti rekombinaatio-ongelmiin. Pelkille akseptorifilmeille suoritettut GIWAXS-mittaukset paljastivat akseptorien omaavan samanlaiset järjestäytymisominaisuudet, mutta kiteiden koherenssipituuksissa oli havaittavissa selviä eroja. Yhdisteestä **11b** valmistettu filmi vei voiton selvästi pisimmälläään 12,93 Å:n koherenssipituusarvolla, joka verrattuna yhdisteen **11a** 10,59 Å:n ja akseptorin **4** 10,69 Å:n vastaaviin arvoihin on merkittävästi pidempi. Myös seosfilmeille suoritettut GIWAXS-mittaukset osoittavat kaikkien seosfilmien omaavan tiiviin tasomaisen pakkautumisen, mutta tällä kertaa yhdisteestä **11a** valmistettu seosfilmi omasi selvästi pisimmän kiteiden koherenssipituuden (23,48 Å). Verrattuna yhdisteiden **11b** ja **4** vastaaviin arvoihin, 15,53 ja 15,11 Å, ero on merkittävä ja viittaa sopivaan aggregaatioon donoripolymeerin kanssa sekoitettuna. AFM-mittauksista selvitettyt pinnankarkeuden neliölliset keskiarvot olivat yhdisteille **4**, **11a** ja **11b** 2,68; 2,04 ja 1,77 nm. Lisäksi faasikuvista näkyi akseptorin **4** selvästi voimakkain kitetyishalukkuus. Energiahäviölaskelmista selvisi yhdisteistä **11a** ja **11b** valmistettujen kennojen omaavan selkeästi alemmat 0,03–0,05 eV säteilevän rekombinaation hävikkiarvot ( $\Delta E_2$ ) verrattuna yhdistettä **4** hyödyntävän kennon 0,15 eV:n arvoon (taulukko 1). Akseptorista **11a** valmistettu kenno omasi myös selkeästi alimman 0,10 eV säteilemättömän rekombinaation arvon ( $\Delta E_3$ ), selittäen kennon tehokkaan suoriutumisen kaikilla osa-alueilla.

Kyseinen tutkimussarja kulminoitui lopulta tutkimukseen, jossa yhdisteissä **9–11a**<sup>30,31,32</sup> tehtyjä substituointeja sovellettiin yhdessä samaan akseptoriin **12** (kuva 4). Tavoitteena oli yhdistää tiofeenin sivuketjuilla saadun konformaatiolukon ja IDTT-rungon keskusfenyylin

substituoinnin aikaansaamat vaikutukset fluorauksen aiheuttaman LUMO-tason laskun vastapainottamiseksi.<sup>33</sup> Puhdasfilmiabsorptiomittauksista uuden yhdisteen havaittiin omaavan lähes samanlaisen absorptioprofiilin yhdisteen **11a** kanssa, mutta yhdisteen **12** absorption alkamispiste oli sinisiirtynyt 19 nm:n verran akseptorin **11a** vastaavaan nähden (taulukko 2) todennäköisesti hieman leveämmästä kaistavälistöön johtuen. CV-mittauksella selvitettyjä HOMO- ja LUMO-arvoja tarkastellessa huomataan LUMO-tason kokeneen merkittävää nousua yhdisteeseen **11a** verrattuna ollen sama kuin fluoraamattomilla yhdisteillä **1** ja **9**. Yhdisteestä valmistettiin koekenno rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PM6:**12**/PDINO/Al, jolla kenno saavutti lupaavan 15,6 %:n hyötysuhteen hyvin suoriutuneisiin **10** ja **11a** kennoihin verrattuna kaikkien parantuneiden parametriensa ja erityisesti kohonneen täytekertoimensa ansiosta (taulukko 1). EQE-mittauksista nähtiin valovasteen olevan lähes täysin samanlainen yhdisteestä **11a** valmistetun kennon kanssa omaten voimakkaan yli 70 % valovasteen koko 460–780 nm alueen läpi mahdollistaen korkean virtatiheyden. Kuten kennolla **11a**, myös yhdisteestä **12** valmistetun kennon varauksenkuljetusarvot ovat lähes täysin tasapainossa keskenään (taulukko 2) mahdollistaen korkean täytekertoimen arvon vähentyneen rekombinaation ansiosta. Päätelmä varmistui myös suoritetuista rekombinaatiolaskuista, joiden mukaan rekombinaation tapahtuminen kennossa oli olemattomalla tasolla. Lisäksi suoritettut AFM-mittaukset paljastivat yhdisteen **12** pienen pinnan karkeuden RMS-arvon (1,44 nm) ja hienorakenteen erinomaiset kide- ja järjestäytymisominaisuudet, mitkä mahdollistivat loistavat varauksenkuljetusominaisuudet hyvän kennorakennekontaktin avulla. Komplementaaristen absorptioprofiilien omaavilla donoripolymeereillä nämä NFA:t ovat siis tuottaneet lupaavia tuloksia

## 3.2 IDT- ja IDF-pohjaiset materiaalit

Hieman erilaista IDT-runkoa käyttäen Baran ja Ashraf kumppaneineen<sup>34</sup> tutkivat akseptorien **13a** ja **14** (Kuva 5) toimintaa ternäarisissä ja tavallisissa binäärisissä kennorakenteissa. Nämä materiaalit olivat *n*-oktyyli-sivuketjuilla substituoituja IDT- ja IDF-runkoja (indacenodifluorene), joiden molemmissa päissä oli bentsotiatsoli- ja rodaniini-yksiköt A-D-A-rakenteen saavuttamiseksi. P3HT-donoriin pariutettuna yhdisteestä **13a** valmistettu kenno saavutti 6,3 %:n ja ternäarisestä seoksesta **13a:14** valmistettu kenno vastaavasti 7,7 %:n hyötysuhteen, joka oli vastaavaan **13a:PC<sub>60</sub>BM**-akseptoriseosta käyttävän kennon 3,6 %:n hyötysuhteeseen verrattuna yli kaksinkertainen (taulukko 3). Akseptorista **13a** valmistetun kennon parempi suoriutuminen saavutettiin matalasta LUMO-tasosta johtuvan korkean virtatiheyden avulla yhdistettynä hyvään (530–700 nm) absorptioprofiiliin, jonka paremmasta kattavuudesta myös ternäarisen kennon korkeampi virtatiheys johtui (**14** absorptio 400–550 nm). Ternäaristä **13a:14**-akseptoriseosta käytävä kenno saavutti korkeamman täytekertoimen arvon paremman energiatasojen lomittumisen ansiosta, minkä seurauksena rekombinaatio vähenee varauksenkuljetuksen parantuessa (taulukko 4). Hyötysuhteen optimoimiseksi ryhmä vaihtoi parhaiten suoriutuneen kennon donorin matalan kaistavälin ja komplementaarisen absorptioprofiilin (420–720 nm) omaavaan PBDTTT-EFT donoriin, jolla saavutettiin korkea 11,0 %:n hyötysuhde ilman akseptorien mittasuhteiden optimointia. Kennoille suoritetuista EQE-mittauksista voidaan todeta ternäaristen **13a:14**-kennojen omaavan selvästi paremman ja kattavamman valovasteen pelkistä akseptoreista **13a** ja **14** valmistettuihin kennoihin verrattuna, mistä ternäaristen kennojen huomattavasti kohonneet virtatiheyden arvot johtuivat. Ternäariset seokset saavat aikaan myös stabiilimman mikrorakenteen aktiivikerroksessa johtaen aggregaation vähenemiseen ja varauksenkuljetuksen paranemiseen hienorakenteen stabilisoituessa, mikä todetaan myös GIWAXS-mittaustuloksien osoittamista sopivista sekoittumis- ja kiteytymisominaisuuksista donoripolymeerin kanssa yhdistettynä.



*Kuva 5. IDT-pohjaisten yhdisteiden ja niiden johdannaisten rakennekaavat.*

Taulukko 3. IDT- ja IDF-pohjaisten kennojen parametritaulukko.

Donori: <b>Akseptori</b> (w/w) [additiivi]	<b>Voc</b> (V)	<b>Jsc</b> (mA cm <sup>-2</sup> )	<b>FF</b> (%)	<b>PCE</b> (%)
P3HT: <b>13a</b> (1:1) <sup>34</sup>	0,72	13,9	60,0	6,3
P3HT: <b>13a:14</b> (1:0,7:0,3) <sup>34</sup>	0,82	14,4	64,0	7,7
P3HT: <b>13a:PC<sub>60</sub>BM</b> (1:0,7:0,3) <sup>34</sup>	0,59	11,9	51,0	3,6
PBDTTT-EFT: <b>13a:14</b> (1:0,5:0,5) <sup>34</sup>	1,03	17,2	60,0	11,0
PffBT4T-2DT: <b>13b</b> (1:1) [mesityleeni] <sup>36</sup>	1,02	17,2	63,0	11,1
PffBT4T-2DT: <b>13b</b> (1:1) [klooribentseeni] <sup>36</sup>	1,05	15,4	62,0	10,2
PTB7-Th: <b>PC<sub>71</sub>BM</b> (1:1,5) [3 % DIO] <sup>37</sup>	0,79	16,6	67,0	9,0
PTB7-Th: <b>15</b> (1:1,5) [1 % DIO] <sup>37</sup>	0,87	16,5	70,0	10,1
PBDB-T: <b>16a</b> (1:1) [0,5 % DIO] <sup>39</sup>	0,86	22,4	72,4	14,0
PBDB-T: <b>16b</b> (1:1) [0,5 % DIO] <sup>39</sup>	0,87	19,7	66,2	11,4
PBDB-T: <b>16c</b> (1:1) [0,5 % DIO] <sup>39</sup>	0,89	20,0	69,3	12,3



Taulukko 4. IDT- ja IDF-pohjaisten akseptorien varauksenkuljettajien arvot seos- ja puhdasfilmeissä, sekä absorptio-ominaisuudet <sup>a)</sup> liuoksessa ja <sup>b)</sup> puhdasfilmässä.

Yhdiste	Seosfilmi			Akseptori						
	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\mu_h$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\frac{\mu_e}{\mu_h}$	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$E_{g,opt}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$\lambda_{max}^a$ (nm)	$\lambda_{max}^b$ (nm)	$\lambda_{on}^b$ (nm)
<b>13a</b> <sup>34</sup>	-	-	-	$5,4 \cdot 10^{-4}$	1,63	-3,9	-5,45	600	690	770
<b>13a:14</b> <b>(0,7:0,3)</b> <b>34</b>	-	-	-	$5,5 \cdot 10^{-4}$	1,63/ ?	-3,9/ -3,7	-5,45/ -5,75	600/ 500	690/ 530	770/ 610
<b>13a:</b> <b>PC<sub>60</sub>BM</b> <sup>3</sup> <b>4</b>	-	-	-	-	1,63/ ?	-3,9/ -4,05	-5,45/ -6,1	600/ 340	550/ 340	770/ 600
<b>13a:14</b> <b>(0,5:0,5)</b> <b>34</b>	-	-	-	-	1,63/ ?	-3,9/ -3,7	-5,45/ -5,75	600/ 500	690/ 530	770/ 610
<b>13b</b> <b>[mesit]</b> <sup>36</sup>	-	-	-	-	1,68	-3,9	-5,58	-	680	776
<b>13b</b> <b>[kb]</b> <sup>36</sup>	-	-	-	-	1,68	-3,9	-5,58	-	680	775
<b>15</b> <sup>37</sup>	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	0,50	-	1,54	-3,63	-5,5	660	740	805
<b>15</b> <sup>37</sup> <b>[1 % DIO]</b>	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,47	-	1,54	-3,63	-5,5	660	740	805
<b>PC<sub>71</sub>BM</b>	-	-	-	-	1,70	-3,75	-5,7	-	-	-
<b>16a</b> <sup>39</sup>	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	1,0	-	1,44	-3,96	-5,51	739	775	857
<b>16b</b> <sup>39</sup>	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,80	-	1,42	-4,04	-5,46	742	766	874
<b>16c</b> <sup>39</sup>	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,96	-	1,43	-4,07	-5,40	746	761	866

Yhdistettä **13b** (kuva 5)<sup>35</sup>, jonka sivuketjut ovat 2-etyyliheksyyliä *n*-oktyylin sijasta, on myös hyödynnetty tutkimuksessa, jossa PffBT4T-2DT donorin kanssa rakennettujen erilaisilla liuottimilla prosessoitujen kennojen hyötysuhteita vertailtiin keskenään.<sup>36</sup> Parhaaksi laitteeksi osoittautui mesityleenillä prosessoitu kenno, jonka hyötysuhde oli parhaillaan 11,1 % ja keskivertolaitteella 10,7 %. Tätä verrattiin klooribentseenillä prosessoituun kennoon, jonka paras hyötysuhde oli 10,2 % ja sen keskiarvo 8,4 % (taulukko 3). Klooraamattomilla liuottimilla saatiin siis tasalaatuisempia aktiivikerroksia, minkä arveltiin johtuvan

klooribentseeniliuoksen korkeasta viskositeetistä toisiin liuottimiin verrattuna. Mesityleenillä prosessoitujen kennojen virtatiheys oli lähes  $2 \text{ mA/cm}^2$  klooribentseenillä prosessoitua kennoa korkeampi, mikä johtui paremman liuosprosessoinnin avulla saavutetusta vankemmasta hienorakenteesta, josta lievä absorptiokertoimen kohoaminen johtui. Vaikka mesityleenikennon  $V_{oc}$  laski hieman ja filmin paksuus oli vain 80 nm (vrt. klooribentseenikennon 100 nm), saatiin silti aikaan huomattava ero hyötysuhteessa. EQE-mittauksista paljastuu syy mesityleenikennon parempaan suoriutumiseen klooribentseenin valovasteen ollessa selvästi matalampi lähes koko absorptioaallonpituusalueella (400–725 nm), mikä johtaa merkittävään eroon virtatiheyksissä. Tulos on lupaava, sillä kennojen kaupallistamisvaiheessa olisi todennäköisesti myös kysyntää kloorattujen liuottimien käytön vähentämiselle niiden ympäristöhaittojen vuoksi.

IDT-pohjaisilla materiaaleilla tulosta ovat saaneet myös Liu ja muut<sup>37</sup> akseptorillaan **15** (Kuva 5), jossa IDT-yksikön molemmiin puoliin on liitetty esterisivuketjulla substituoitu T*b*T (tieno[3,4-*b*]tiofeeni)- ja disyanovinyylirodaniini-yksiköt (RCN). Kapealla kaistavälillään ja hieman kohonneella LUMO-tasollaan yhdiste **15** auttoi saavuttamaan hyvän jännitteen PC<sub>71</sub>BM-akseptorista rakennettuun vertailukennoon nähden kennorakennetta ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:**akseptori**/PFN/Al käyttäen. Kennoja luotiin myös eri aktiivikerroksen paksuudella, joista parhaaksi osoittautui 130 nm:n paksuisen aktiivikerroksen omaava akseptorista **15** rakennettu kenno, jolla oli vahva absorptio 550–800 nm:n välillä (taulukko 4). Kyseinen kenno pärjasi hyvin hienorakenteensa vahvasta tasomaisesta pakkautumisesta johtuvista hyvistä varauksenkuljettajien erotusominaisuuksista sekä aukon- ja elektroninliikkuvuuksista, minkä seurauksena saavutettiin korkeat virtatiheyden ( $16,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) ja täytekertoimen (70 %) arvot (taulukko 3). Vastaavaa PC<sub>71</sub>BM-akseptoria käyttävää kontrollikennoa tarkastellessa sen kaikki ominaisuudet virtatiheyttä lukuunottamatta olivat hieman akseptorista **15** valmistettu kennoa huonompia, mikä johti noin 1 %-yksikköä matalampaan hyötysuhteeseen. Akseptorin **15** huono puoli on kuitenkin sen vaatima DIO:lla (1,8-dijodioktaani) tehtävä lisäainekäsittely liuosprosessoinnin aikana. Ilman vaadittua 1 %:n DIO:n lisäystä vastaavan kennon hyötysuhde laskee yli puoleen (4,5 %) selvästi laskeneen virtatiheyden ( $12,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) ja 39 % täytekertoimen johdosta, mikä viittaa hienorakenteen morfologian huonontumiseen lisäaineen puuttuessa. Tämä on todettavissa varauksenkuljettajien arvoista, jotka ovat DIO-prosessoituun kennoon verrattuna ala-arvoiset

(taulukko 4). Myös EQE-mittauksista havaittiin DIO-käsittelyn vaikutus käsittelemättömän kennon fotonivasteen ollessa reilusti matalampi lähes koko absorptioalueen läpi. GIXD- ja R-SoXS-mittauksista paljastui DIO-käsittelyn kennon selkeästi parantuneet kiteytymisominaisuudet sopivasti rajoittuneen hienorakenteen aggregoitumisen ohella, mikä johti täyttekertoimen merkittävään nousuun vähentyneen rekombinaation seurauksena. DIO:n on havaittu huonontavan kennojen fotostabiiliutta<sup>38</sup> radikaalin muodostuksen kautta, mikäli prosessoitua filmiä ei huuhdella hyvin esimerkiksi metanolilla tai käsitellä vahvassa vakuuissa lisäainejäämien poistamiseksi, mikä ei teollisessa mittakaavassa ole välttämättä toteutettavissa.

INP- (indacenobis(ditienopyrroli)), IDT-, IDTT- ja IDTTT-runkojen erilaisilla fuusioilla on pyritty rakentamaan epäsymmetrisiä konjugoituja rakenteita symmetrian rikkomisen vaikutuksen tutkimiseksi.<sup>39</sup> Yhdisteiden konjugaatio pitenee koesarjassa **16a—c** edettäessä, ja sen myötä myös DCI-pääteryhmien konformaatio muuttuu, yhdisteen **16b** ollessa C-kirjaimen muotoinen ja yhdisteiden **16a** ja **16c** ollessa S-kirjaimen muotoiset (kuva 5). Konjugaation kasvamisen myötä liuosabsorptiokerroin kasvaa absorptiomaksimin lievän punasiirtymän ohella (taulukko 4). Filmiabsorptiota liuokseen verrattaessa huomattiin kuitenkin käänteinen trendi, jonka mukaisesti yhdisteen **16a** absorptiomaksimi punasiirtyi kaikista eniten 36 nm:n verran päätyen punasiirtyneimmäksi absorptiomaksimiksi suotuisista pakkautumisominaisuuksista johtuen.  $\lambda_{on}$ -arvo on yhdisteelle **16a** kuitenkin kaikista matalin, eli pidentyvän konjugaation myötä saavutetaan laajempi absorptioprofiili. CV-mittauksilla selvitetystä HOMO- ja LUMO-tasoista nähdään yhdisteen **16a** selvästi muita korkeampi LUMO-taso, mutta samanaikaisesti myös matalin HOMO-taso, jolloin levein kaistaväli on syyppää kapeimpaan absorptioprofiiliin. Yhdisteistä valmistettiin koekennot rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PBDB-T:**Akseptori**/Phen-NaDPO/Ag ja akseptorista **16a** valmistetun kennon huomattiin suoriutuvan selvästi parhaiten sen merkittävästi korkeimman virtatiheyden (ero yli 2,4 mA cm<sup>-2</sup>) ja täyttekertoimen johdosta (taulukko 3). Merkillisesti nähtiin yhdisteestä **16a** valmistetun kennon jännitteen (0,86 V) olevan alhaisin sen korkeimmasta LUMO-tasostaan huolimatta, minkä on A-D-A-rakenteissa huomattu yleensä korreloivan korkean jännitteen kanssa. Tämän poikkeavuuden arveltiin olevan sivuvaikutus yhdisteiden epäsymmetrisyydestä. Suoritetuista EQE-mittauksista paljastui akseptorista **16a** valmistetun kennon selvästi voimakkain ja laajin valovaste, joka 500—750 nm:n välillä ylsi jopa yli 80 %:iin

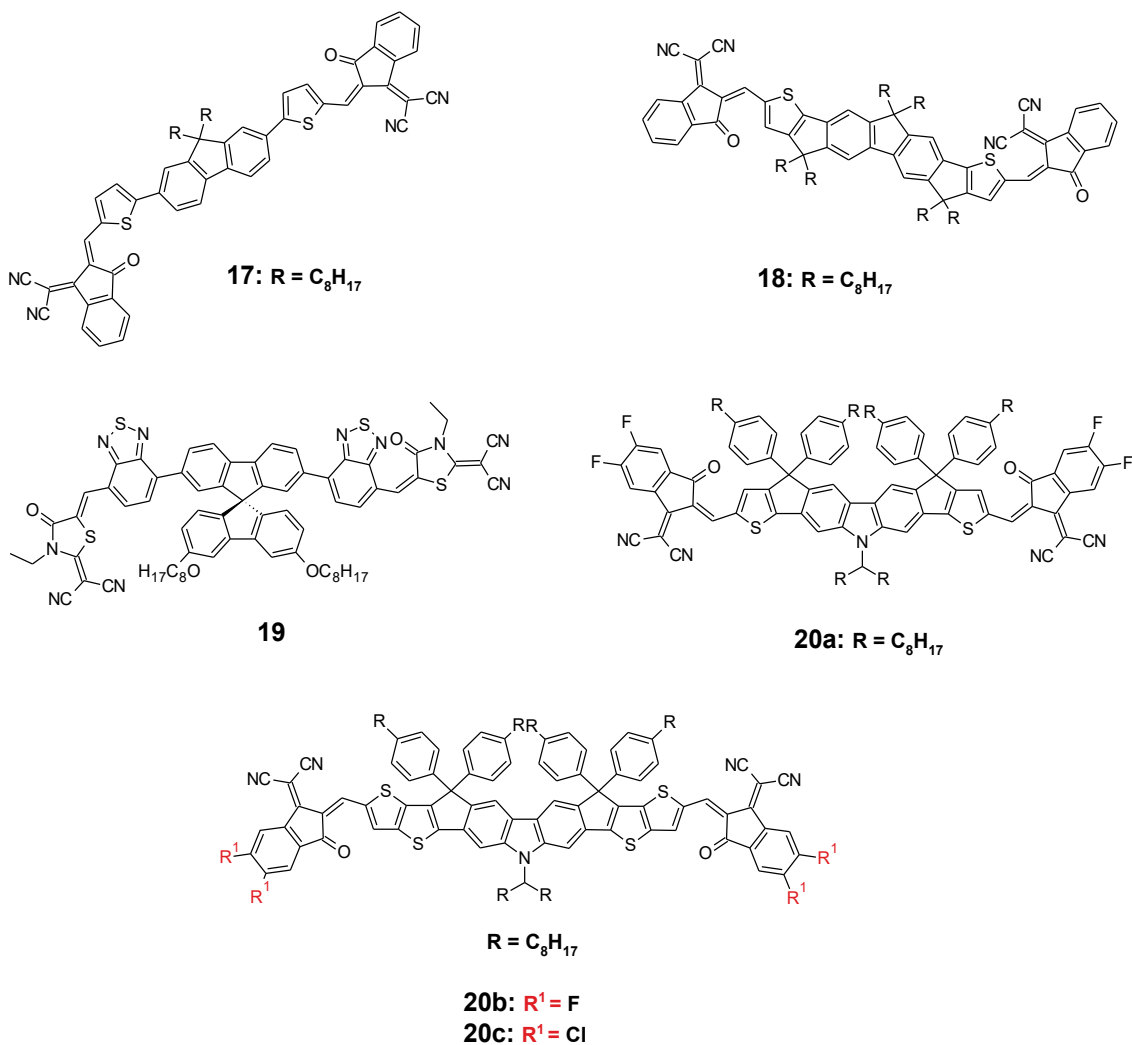
viitaten suotuisiin kiteytymis- ja aggregaatio-ominaisuuksiin aktiivikerroksen hienorakenteessa. Laitteille suoritettujen SCLC-mittausten tulokset ovat taulukossa 4 ja niistä havaitaan  $\mu_e$ - ja  $\mu_h$ -arvojen kasvavan konjugaation mukana, mutta samalla nähdään eri konformaation omaavan yhdisteen **16b** hienorakenteessa aikaansaamien arvojen olevan huonoiten tasapainossa keskenään yhdisteiden **16a** ja **16b** vastaavasti aiheuttamien suhdelukujen ollessa lähes tasan 1 johtaen selvästi korkeampiin  $J_{sc}$ - ja  $FF$ -arvoihin.

Yhdisteiden morfologiaa tutkittiin GIWAXS-mittauksilla puhdasfilmeistä, joista havaittiin yhdisteen **16b** löyhin pakkaantuminen 2,5 nm:n pakkaantumisetäisyydellään, joka on yhdisteiden **16a** ja **c** vastaaviin verrattuna noin 0,6 nm pidempi.<sup>39</sup> R-SoXS-mittauksista nähdään yhdisteestä **16b** tehdyn seosfilmin omaavan liian vahvan kiteytymisen ja aggregaation hienorakenteessa johtaen jopa 114 nm pituiseen aluekokoon, joka on 24 nm yhdisteitä **16a** ja **16c** käyttävien kennojen aluekokoa pidempi, minkä seurauksena rekombinaation todennäköisyys kasvaa ja täytekerroin laskee.

### 3.3 Fluoreeni ja muunlaiset materiaalit

Vaikka IDT- ja IDTT-pohjaiset A-D-A -materiaalit ovat saavuttaneet suurta suosiota, on hyviin tuloksiin päästy myös rakenteilla joiden keskiössä on fluoreeni ja sen johdannaiset. Fluoreenin yleisyydestä, edullisesta hankintahinnasta ja elektroniominaisuuksista inspiroituneena Li ryhmiseen<sup>40</sup> kehitti akseptorin **17** (kuva 6), jossa fluoreenin molempiin fenyyliiniryhmiin oli liitetty tiofeeni ja näihin tiofeeneihin DCI-akseptoriyksiköt energiatasojen säätämiseksi. Kyseistä rakennetta hienosäädettiin myöhemmin eri ryhmän toimesta yhdistämällä tiofeenien 3-positio yhden sivuketjutetun hiilen kautta fluoreenin fenyyliiniryhmien luoden fuusioidun renkaan, minkä seurauksena syntynyt yhdiste **18** (kuva 6)<sup>41</sup> osoitti lupaavia ominaisuuksia ja sitä vertailtiin alkuperäiseen akseptoriin **17** muokkauksen vaikutuksen kartoittamiseksi. Pieni muokkaus jäykistää molekyylin runkorakennetta konformeerien suhteen tehden siitä tasomaisemman parantaen samalla molekyylin  $\pi$ -konjugaatiota. Tämä vaikutus on nähtävissä heti HOMO- ja LUMO-mittauksissa, joista paljastuu yhdisteen **18** selvästi kohonnut HOMO- ja lievästi kohonnut LUMO-taso (taulukko 6). Alkuperäiseen molekyyliin **17** verrattuna vastaavat arvot ovat 0,24 eV ja 0,08 eV korkeammat, eli myös yhdisteen **18** 1,63 eV:n kaistaväli on yhdisteen **17** 1,82 eV:n kaistaväliä kapeampi. Vastaava konjugaation ja tasomaisuuden vaikutus nähdään myös filmin absorptioprofiilissa, joka on akseptorin **18** tapauksessa punasiirtynyt 65 nm. Liuksesta mitattu absorptiokertoimen maksimi on  $2,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , joka on yhdisteen **17**  $9,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  maksimiin verrattuna lähes kolmikertainen. PBDB-T -donorin kanssa valmistetussa koekennossa yhdisteen **18** avulla saavutettiin hyvä 0,95 V:n jännite, 16,1 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheys ja 67 %:n täytekertoimen, joista saatiin 10,1 %:n hyötysuhde (taulukko 5). Vastaavaan yhdisteestä **17** valmistettuun kennoon verrattuna jännite pysyi ennallaan, mutta  $J_{sc}$  nousi jopa yli 5 mA cm<sup>-2</sup> ja täytekertoimessa havaittiin 6 %-yksikön nousu, mitkä johtivat korkeaan hyötysuhteeseen akseptorista **17** valmistetun kennon 5,9 %:n hyötysuhteeseen verrattuna. Virtatiheyden erot johtuvat suurilta osin akseptorin **18** aiheuttamasta huomattavasti voimakkaammasta ja punasiirtyneestä absorptiosta, joka toimii komplementaarisesti käytetyn donorin kanssa. Virtatiheyden kasvun syy näkyi myös EQE-tuloksista, jotka osoittivat yhdisteen omaavan merkittävästi korkeamman valovasteen 470–700 nm:n välillä laajentuneen vasteprofiilin lisäksi. Parantunut täytekertoimen johtuu hyvästä pakkautumisesta, joka todetaan seosfilmien AFM-, TEM- ja XRD-mittauksista. Sama trendi nähdään myös huomattavasti kohonneista varauksenkuljettajien

liikkuvuusarvoista, joista yhdistefilmissä akseptori **18** aikaansai jopa 2- ja 1,6-kertaiset aukon- ja elektroninliikkuvuusarvot akseptorin **17** vastaaviin verrattuna myös niiden tasapainoisuuden säilyessä pitäen rekombinaation hillityissä mitoissa (taulukko 6).



*Kuva 6. Fluoreenipohjaisten yhdisteiden rakennekaavat.*

Taulukko 5. Fluoreenin ja muunlaisten A-D-A-materiaalien koekennojen parametritaulukko.

Donori:Akseptori (w/w) [additiivi]	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$FF$ (%)	$PCE$ (%)	$E_{loss}$ (eV)	$\Delta E_1$ (eV)	$\Delta E_2$ (eV)	$\Delta E_3$ (eV)
PBDB-T: <b>17</b> (1:1,2) [CB + 0,3 % DIO] <sup>41</sup>	0,93	10,3	59,0	5,9	-	-	-	-
PBDB-T: <b>18</b> (1:1,2) [0,3 % DIO] <sup>41</sup>	0,95	16,1	67,0	10,1	-	-	-	-
PTB7-Th: <b>19</b> (1:1,2) [0,75 % DIO] <sup>42</sup>	0,90	17,3	65,2	10,1	-	-	-	-
PM6: <b>20a</b> (1:1,2) [0,1 % DIO] <sup>43</sup>	0,94	20,2	79,4	13,4	0,68	-	-	0,289
PM6: <b>20b</b> (1:1,1) [0,5 % DPE] <sup>43</sup>	0,95	21,7	67,6	13,9	0,60	-	-	0,267
PM6: <b>20c</b> (1:1) [0,5 % DIO] <sup>43</sup>	0,92	22,6	74,0	15,4	0,55	-	-	0,269

Taulukko 6. Fluoreenin ja muunlaisten A-D-A-materiaalien varauksenkuljettajien arvot seos- ja puhdasfilmeissä, sekä absorptio-ominaisuudet <sup>a)</sup> liuoksessa ja <sup>b)</sup> puhdasfilmissä.

Yhdiste	Seosfilmi			Akseptori						
	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\mu_h$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\frac{\mu_e}{\mu_h}$	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$E_{g,opt}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$\lambda_{max}^a$ (nm)	$\lambda_{max}^b$ (nm)	$\lambda_{on}^b$ (nm)
<b>17</b> <sup>41</sup>	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,94	-	1,82	-3,18	-5,67	587	610	710
<b>18</b> <sup>41</sup>	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,71	-	1,63	-3,1	-5,43	665	695	750
<b>19</b> <sup>42</sup>	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1,5	-	2,05	-3,86	-5,93	495	505	610
<b>20a</b> <sup>43</sup>	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	1,3	-	1,63	-3,92	-5,79	672	701	780
<b>20b</b> <sup>43</sup>	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	1,1	-	1,55	-3,91	-5,69	676	725	820
<b>20c</b> <sup>43</sup>	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	1,3	-	1,47	-4,03	-5,72	690	753	880

Fluoreenipohjaisia A-D-A-materiaaleja on valmistettu myös spirobifluoreenista, jossa fluoreeniyksikön bentseenirenkaat toisiinsa liittävä metyleenisilta muodostaa sidokset myös toiseen kohtisuorassa olevaan fluoreeniin. Zhang ja muut <sup>42</sup> pyrkivät hyödyntämään spirobifluoreenin 3D-rakennetta aktiivikerroksen hienorakenteen stabiloimiseksi akseptorillaan **19** (Kuva 6), jossa spirobifluoreenin molempiin päihin oli liitetty bentsoitiadiatsoli-ryhmä (BT) ja näihin edelleen RCN-akseptoriyksiköt. Lisäksi

runkorankenteeseen oli liitetty sivuketjuja liukoisuuden parantamiseksi. CV-mittauksilla selvitettyt HOMO- ja LUMO-tasot olivat -5,93 ja -3,86 eV, jolloin korkea HOMO-taso aiheuttaa myös leveän kaistavälin ( $E_{g,opt} = 2,05$  eV) (taulukko 6). Liuosabsorptiomittauksista selvisi suhteellisen hyvä 495 nm:n  $7,8 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> absorptiomaksimi, joka filmiksi valettaessa punasiirtyi hieman (10 nm) ja kattoi 400–600 nm alueen. Yleisen PTB7-Th-polymeeridonoriin kanssa ITO/ZnO/PTB7-Th:**19**/MoO<sub>3</sub>/Ag-rakenteella valmistetut koekennot omasivat kohtalaisen jännitteen ja täytekertoimen sekä melko korkean 17,3 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden, joiden avulla saavutettiin 10,1 %:n hyötysuhde (taulukko 5). SCLC-mittauksilla selvitetty aukon- ja elektroninliikkuvuusarvot näkyvät taulukossa 6 ja niiden havaittiin olevan hyvin tasapainossa toistensa kanssa ( $E/H = 1,47$ ). Kennon EQE-käyrästä selvitetty kvanttitehokkuus on 450–750 nm:n alueella lähellä mitattua 78 %:n maksimiarvoa, mikä johtui käytetyn donoriin hyvästä komplementaarista absorptiosta ja johti korkeaan virtatiheyden arvoon. Ryhmä selvitti myös DIO-lisäaineen vaikutusta kennojen suoriutumiseen ja kokeen tuloksena havaittiin lisäaineettoman kennon saavuttavan noin 2 %-yksikköä huonomman hyötysuhteen. Höytysuhteen madaltuminen johtui merkittävästä 1,6 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden ja 7,4 %-yksikön täytekertoimen laskusta. R-SoXS-mittauksilla selvitettiin kennojen morfologiaa ja DIO-käsitellyn kennon havaitaan omaavan selkeästi paremmat aggregaatio-ominaisuudet tehostuneen kiteytymisen ohella aktiivikerroksen hienorakenteessa, mikä johtaa selkeästi parempaan täytekertoimeen. Myös AFM- ja TEM-kuvaukset vahvistavat tämän, jolloin voidaan päätellä myös DIO-käsitellyn kennon paremman pakkautumisen johtavan hieman parempaan kvanttivasteeseen ja sitä kautta parantuneeseen virtatiheyteen.

Fluoreenin johdannaista käytettiin A-D-A-tyylisen akseptorin runkona tutkimuksessa, jossa pidentyneen konjugaation ja pääteryhmien kloorauksen vaikutusta tutkittiin kehitetyille yhdisteille **20a–c** (kuva 6).<sup>43</sup> Edettäessä koesarjassa **20a–c** huomataan liuosabsorptiokertoimen arvossa tasaista nousua yhdisteen **20a**  $2,18 \cdot 10^5$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> arvosta yhdisteen **20c**  $2,36 \cdot 10^5$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> arvoon absorptiomaksimien punasiirtyessä samaan aikaan (taulukko 6). Absorptiomaksimien nousun arveltiin johtuvan kloorin ja elektronirikkaan keskusyksikön välisestä vuorovaikutuksesta, mikä mahdollistaa hyvän molekyyllinsisäisen varauksensiirron. Filmiabsorptiossa nähtiin kaikkien akseptorien osalta selvää punasiirtymää absorptioprofiileissa, mutta **20c** punasiirtyi erityisen paljon absorptiomaksimin noustessa 63 nm ja absorption alkupisteen siirtyessä jopa 100 nm, viitaten loistaviin pakkautumis- ja



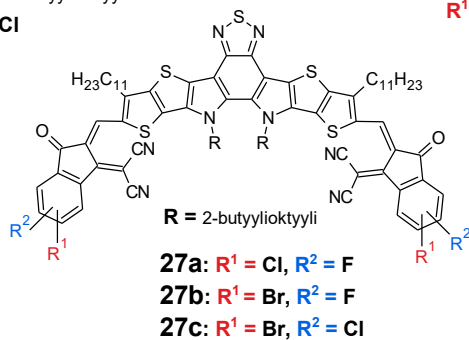
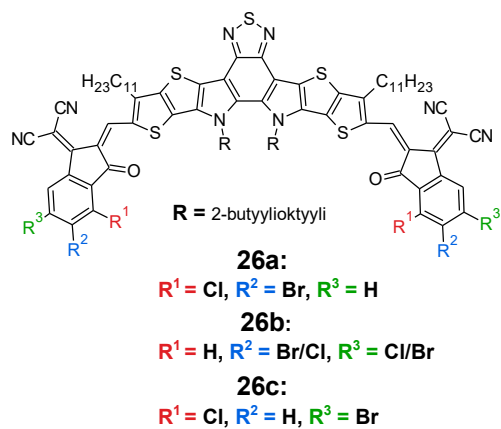
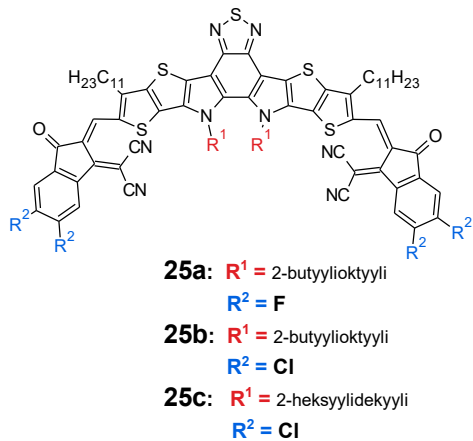
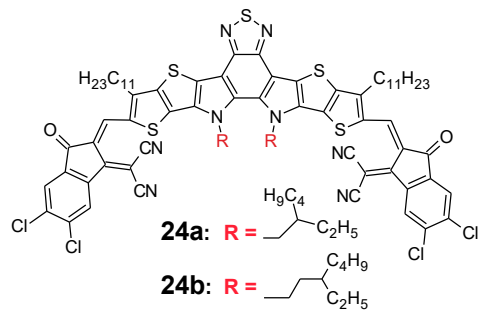
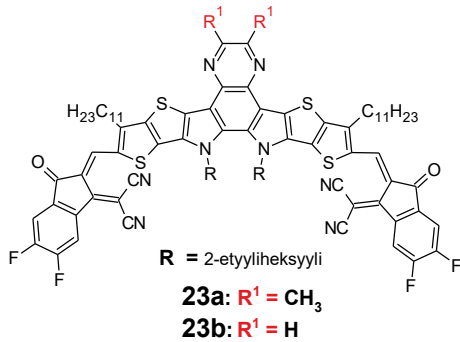
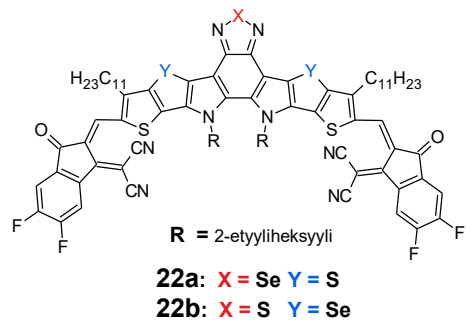
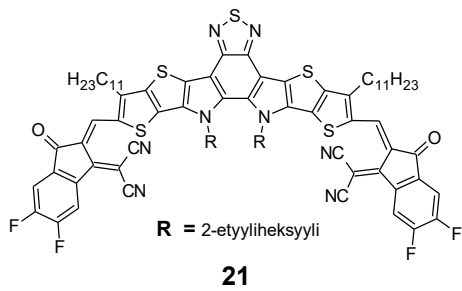
kiteytymisominaisuuksiin. Yhdisteestä **20b** valmistetun filmin absorptiomaksimissa havaitaan myöskin selvä 49 nm:n punasiirtymä absorptioon alkupisteen punasiirtyessä 50 nm:n verran, mikä tuo esiin pääteryhmien kloorauksen suuren vaikutuksen absorptio-ominaisuuksiin. Rakenteella ITO/ZnO/C-PCBSD/PM6:**Akseptori**/MoO<sub>3</sub>/Al valmistettujen koekennojen parametrit näkyvät taulukossa 5, josta näkyy yhdisteen **20c** selvästi paras 15,4 %:n höytysuhde sen erinomaisesta virtatiheydestä ja täytekertoimesta johtuen. Korkeat virtatiheyden ja täytekertoimen arvot tukevat absorptiomittauksista saatuja havaintoja hieman laskeneen jännitteen ohella syventyneestä LUMO-tasosta johtuen. Laitteille suoritetuista EQE-mittauksista paljastui yhdisteiden suhteellisen tasaiset valovasteet ja vaikka yhdisteen **20c** kennorakenteessa aikaansaama valovasteen maksimiarvo (81 %) oli muita akseptoreita matalampi, oli sen valovaste muuten tasaisempi ja korkeampi koko 400–830 nm välillä. Tämän lisäksi kennoille suoritetuista  $E_{loss}$ -laskelmista selviää yhdisteiden **20a–c** vastaavien koekennojen omaavan koesarjaa myöten laskevan kokonaisenergiähäviön arvon (taulukko 5), mutta säteilemättömän rekombinaation  $\Delta E_3$ -arvo oli matalin yhdisteellä **20b** (0,002 eV alhaisempi kuin yhdisteellä **20c**). Kennoille suoritettiin lisäksi SCLC-mittaukset varauksenkuljetusominaisuuksien selvittämiseksi (taulukko 6) ja yhdisteestä **20c** valmistetulla aktiivikerroksella havaittiin jopa yli kaksinkertaiset ja suhteellisen hyvin tasapainossa olevat arvot, mikä sekin tuki hyviä virtatiheyden arvoja. Syy-seuraus varmistui seosfilmeille suoritetuista GIWAXS-mittauksista, joista nähdään yhdisteen **20c** aktiivikerroksen selvästi pisin 43 Å:n koherenssipituus tiiviin pakkautumisen ohella, AFM-mittauksissa havaitun selvästi matalimman 1,94 nm pinnan karkeuden RMS-arvon lisäksi, mikä mahdollistaa hyvän kontaktin donoriin aktiivikerroksen hienorakenteessa.

### 3.4 Bentsotiadiatsoli-pohjaiset materiaalit

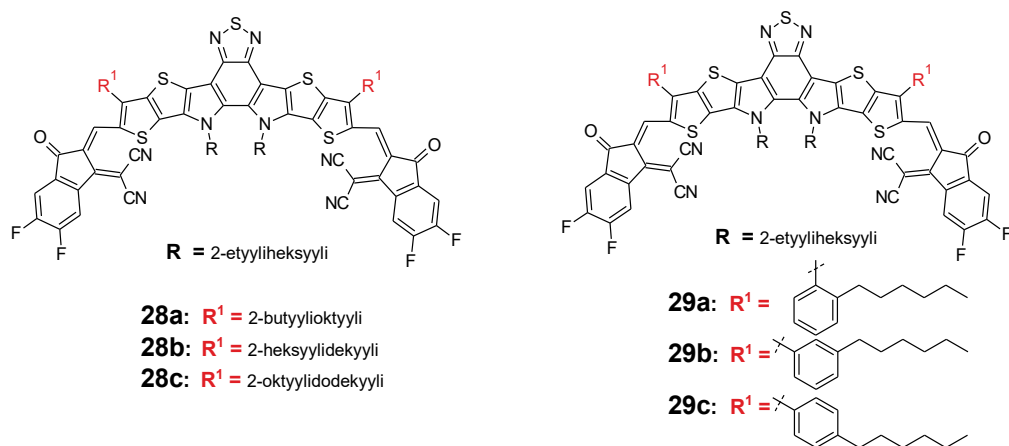
Yhtenä keinona energiatasojen hiomiseen on tutkittu myös elektroniköyhien yksikköjen käyttämistä push-pull-molekyylien keskimmäisenä yksikkönä saaden aikaan A-D-A-D-A-tyyppisen rakenteen. Tähän tarkoitukseen bentsotiadiatsoli (BT) ja bentsotriatsoli (BTA) ovat osoittautuneet erinomaisiksi vaihtoehdoiksi, joista esimerkkinä toimii kuvassa 7 näkyvä BT-ytiminen molekyyli **21**.<sup>44</sup>

Akseptorin **21** keskusyksikkö ditienotiofeeni[3,2-b]-pyrrolobentsotiadiatsoli (TPBT) on siis jo itsessään D-A-D-tyyppinen molekyyli BT:n toimiessa akseptorina ja TP-yksiköiden toimiessa donoreina.<sup>44</sup> Absorption parantamiseksi TPBT-yksikön molempiin päihin on liitetty fluorisubstituoidut DCI-ryhmät, minkä lisäksi liukoisuuden ja aggregaation tasapainoittamiseksi TP-yksiköihin on liitetty pitkät sivuketjut sen tiofeeni- ja pyrroliryhmiin. CV-mittauksilla selvitettyinä molekyylin HOMO- ja LUMO-tasot olivat -5,65 eV ja -4,10 eV (taulukko 6) ja liuoksesta mitattu absorptiomaksimi oli 731 nm aallonpituudella. Valetusta filmistä mitattu optinen kaistaväli ( $E_g^{opt}$ ) oli 1,33 eV ja punasiirtynyt absorptiomaksimin arvo oli 821 nm:n aallonpituudella  $1,07 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . PM6-donoripolymeerin ( $E_g^{opt} = 1,81 \text{ eV}$ ) kanssa sekoitettuna (1,2:1 A/D) 0,5 m-% 1-kloorinaftaleeni ja 110 °C:n lämpökäsittelyllä optimoidun aktiivikerroksen absorptiomaksimi sinisiirtyi hieman (n. 5 nm). Kyseinen optimoitu kenno saavutti rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PM6:**21**/PDINO/Al 0,83 V:n jännitteen, 25,3 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden ja 74,8 %:n täytekertoimen, mikä johti korkeaan 15,7 %:n hyötysuhteeseen (taulukko 7). Aukon- ja elektroninliikkuvuusarvot kennossa selvitettiin SCLC-mittauksilla (taulukko 8), joista paljastui korkeat joskin keskenään epätasapainossa olevat varauksenkuljetusarvot. Puhdasfilmistä mitattuna elektroninliikkuvuus oli vielä korkeampi viitaten akseptorin erinomaisiin järjestäytymis- ja kiteytymisominaisuuksiin mahdollistaen hyvän varauksenkuljetuksen. Kennoja valmistettiin myös eri aktiivikerroksen paksuuksilla, joista parhaiten suoriutuneen 150 nm:n kennon lisäksi valmistettiin 200 , 250 ja 300 nm:n paksuiset aktiivikerrokset omaavat kennot. Paksuuden kasvaessa elektroninliikkuvuusarvot kasvoivat merkittävästi, kun esimerkiksi 200 nm:n kennon  $\mu_e$  nousi  $2,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  ja  $\mu_h$   $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . 250 nm:n paksuisessa kennossa  $\mu_e$  taas kasvoi mutta  $\mu_h$  laski merkittävästi ( $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), jolloin arvot eivät olleet enää ollenkaan tasapainossa keskenään. Paksuuden kasvaessa selvänä trendinä oli myös virtatiheyden nousu ja täytekertoimen runsas lasku todennäköisesti rekombinaatiosta johtuen jännitteen pysyessä tasaisena, mikä johti

hyötysuhteen laskemiseen 14,1 % 250 nm ja 13,6 % 300 nm. Tätä havaintoa tukee myös suoritettut AFM- ja TEM-mittaukset morfologian tutkimiseksi, mistä paljastuu aktiivikerroksen huippuluokkaisen hienorakenteen olevan vastuussa kennojen hyvästä suorituskyvystä, paksuuden vaikuttaessa siihen negatiivisesti. Lisäksi sopiva D/A-molekyylien välinen HOMO-tasojen ero saa aikaan hyvän varauksien erottumisen pitäen samalla energiahäviön ( $E_{\text{loss}}$ ) matalana.



Kuva 7. Bentsotiadiatsoli-pohjaisten akseptorien ja niiden johdannaisten (21–27) rakennekaavat.



Kuva 8. Bentsotiadiatsoli-pohjaisten akseptorien ja niiden johdannaisten (28–29) rakennekaavat.

Taulukko 7. BT- ja BTA-pohjaisten akseptorien koekennojen parametritaulukko. \* = blade-coating-menetelmällä valmistettu filmi

Donori: Akseptori (w/w)	$V_{oc}$	$J_{sc}$	$FF$	$PCE$	$E_{loss}$	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$
[additiivi]	(V)	( $mA\ cm^{-2}$ )	(%)	(%)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
PM6:21 (1:1,2)	0,83	25,3	74,8	15,7	-	-	-	-
[0,5 % CN] <sup>44</sup>								
PM6:21 (1:1,2)	0,83	24,8	74	15,4	0,575	0,254	0,065	0,238
[0,5 % CN] <sup>45</sup>								
PM6:22a (1:1,2)	0,82	25,5	75,0	15,8	0,555	0,256	0,083	0,216
[0,5 % CN] <sup>45</sup>								
PM6:22b (1:1,2)	0,83	24,3	70,0	14,6	0,563	0,254	0,074	0,235
[0,5 % CN] <sup>45</sup>								
PM6:23a (1:1,2)	0,89	22,2	67,1	13,3	0,520	0,260	0,050	0,210
[0,5 % CN] <sup>46</sup>								
PM6:23b (1:1,2)	0,86	25,4	76,3	16,6	0,540	0,260	0,060	0,220
[0,5 % CN] <sup>46</sup>								
PM6:24a (1:1,2) <sup>47</sup>	0,84	25,8	74,1	16,1	-	-	-	-
PM6:24b (1:1,2) <sup>47</sup>	0,85	25,9	74,9	16,5	-	-	-	-
PM6:21 (1:1)	0,83	24,9	75,3	15,6	0,573	0,264	0,074	0,230
[2 % CN] <sup>48</sup>								
PM6:24a (1:1)	0,87	25,4	75,0	16,5	0,533	0,263	0,065	0,206
[2 % CN] <sup>48</sup>								
PM6:21 (1:1,2)	0,84	24,6	74,0	15,3	-	-	-	-
[0,5 % DIO] <sup>49</sup>								
PM6:25a (1:1,2)	0,86	25,3	76,0	16,4	-	-	-	-
[0,5 % DIO] <sup>49</sup>								

PM6-T1: <b>25a</b> (1:1,2) [THF] <sup>49</sup>	0,85	25,2	75,0	16,1	-	-	-	-
PM6: <b>24a</b> (1:1,1) [2 % CN] <sup>50</sup>	0,87	25,2	74,3	16,3	0,534	0,263	0,049	0,219
PM6: <b>25b</b> (1:1,2) [0,4 % DIO] <sup>50</sup>	0,86	25,6	77,6	17,0	0,533	0,262	0,050	0,225
PM6: <b>25c</b> (1:1,2) [0,4 % DIO] <sup>50</sup>	0,86	24,2	74,8	15,6	0,537	0,262	0,055	0,217
PM6: <b>24a*</b> (1:1) [0,5 % CN] <sup>50</sup>	0,84	21,7	63,5	11,5	-	-	-	-
PM6: <b>25b*</b> (1:1) [0,1 % DIO] <sup>50</sup>	0,83	26,0	71,6	15,5	-	-	-	-
PM6: <b>25c*</b> (1:1) [0,1 % DIO] <sup>50</sup>	0,81	19,4	68,9	10,8	-	-	-	-
PM6: <b>26a</b> (1:1,2) [0,5 % CN] <sup>52</sup>	0,91	23,5	79,0	16,8	-	-	-	-
PM6: <b>26b</b> (1:1,2) [0,5 % CN] <sup>52</sup>	0,85	23,7	72,2	14,6	-	-	-	-
PM6: <b>26c</b> (1:1,2) [0,5 % CN] <sup>52</sup>	0,85	25,0	73,6	15,5	-	-	-	-
PM6: <b>27a</b> (1:1,2) <sup>53</sup>	0,85	26,5	77,9	17,5	-	-	-	-
PM6: <b>27b</b> (1:1,2) <sup>53</sup>	0,85	25,8	75,0	16,5	-	-	-	-
PM6: <b>27c</b> (1:1,2) <sup>53</sup>	0,86	22,1	71,6	13,6	-	-	-	-
PM6: <b>21</b> <sup>54</sup>	0,84	25,9	76,0	16,6	0,560	0,270	0,040	0,250
PM6: <b>28a</b> (1:1,2) [0,25 % DIO] <sup>54</sup>	0,87	25,7	81,5	18,3	0,550	0,270	0,050	0,240
PM6: <b>28b</b> (1:1,2) [0,25 % DIO] <sup>54</sup>	0,88	25,1	78,8	17,4	0,550	0,270	0,050	0,250
PM6: <b>28c</b> (1:1,2) [0,25 % DIO] <sup>54</sup>	0,89	24,6	74,6	16,3	0,530	0,270	0,050	0,220
PTQ10: <b>29a</b> (1:1,2) [0,7 % CN] <sup>55</sup>	0,92	22,8	76,2	16,0	-	-	-	-
PTQ10: <b>29b</b> (1:1,2) [0,7 % CN] <sup>55</sup>	0,88	25,3	79,3	17,7	-	-	-	-
PTQ10: <b>29c</b> (1:1,2) [0,7 % CN] <sup>55</sup>	0,89	24,7	77,9	17,1	-	-	-	-
Donori: <b>Akseptori</b> (w/w) [additiivi]	<b>V<sub>oc</sub></b> <b>(V)</b>	<b>J<sub>sc</sub></b> <b>(mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF</b> <b>(%)</b>	<b>PCE</b> <b>(%)</b>	<b>E<sub>loss</sub></b> <b>(eV)</b>	<b>ΔE<sub>1</sub></b> <b>(eV)</b>	<b>ΔE<sub>2</sub></b> <b>(eV)</b>	<b>ΔE<sub>3</sub></b> <b>(eV)</b>

Taulukko 8. BT- ja BTA-pohjaisten akseptorien varauksenkuljettajien arvot seos- ja puhdasfilmeissä, sekä absorptio-ominaisuudet e) liuoksessa ja b) puhdasfilmässä. \* = blade-coating-menetelmällä valmistettu filmi.

Yhdiste	Seosfilmi			Akseptori						
	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\mu_h$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$\frac{\mu_e}{\mu_h}$	$\mu_e$ ( $\frac{cm^2}{Vs}$ )	$E_{g,opt}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$\lambda_{max}^a$ (nm)	$\lambda_{max}^b$ (nm)	$\lambda_{on}^b$ (nm)
21 <sup>44</sup>	5,9·10 <sup>-4</sup>	2,0·10 <sup>-4</sup>	3,0	1,48·10 <sup>-3</sup>	1,33	-4,10	-5,65	731	821	931
21 <sup>45</sup>	4,2·10 <sup>-4</sup>	4,9·10 <sup>-4</sup>	0,86	-	1,36	-3,84	-5,61	729	830	912
22a <sup>45</sup>	4,8·10 <sup>-4</sup>	5,1·10 <sup>-4</sup>	0,94	-	1,31	-3,83	-5,55	745	860	946
22b <sup>45</sup>	3,3·10 <sup>-4</sup>	4,2·10 <sup>-4</sup>	0,79	-	1,34	-3,84	-5,58	745	850	922
23a <sup>46</sup>	3,7·10 <sup>-4</sup>	0,6·10 <sup>-4</sup>	6,2	-	1,35	-3,85	-5,59	750	828	900
23b <sup>46</sup>	2,9·10 <sup>-4</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>	2,2	-	1,35	-3,88	-5,62	735	833	910
24a <sup>47</sup>	3,9·10 <sup>-4</sup>	7,5·10 <sup>-4</sup>	0,52	-	1,35	-4,00	-5,65	746	844	916
24b <sup>47</sup>	4,5·10 <sup>-4</sup>	7,7·10 <sup>-4</sup>	0,58	-	1,35	-3,98	-5,63	743	836	920
21 <sup>48</sup>	7,3·10 <sup>-5</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>	0,56	-	1,41	-4,02	-5,65	723	816	920
24a <sup>48</sup>	1,6·10 <sup>-4</sup>	2,1·10 <sup>-4</sup>	0,76	-	1,40	-4,12	-5,68	746	839	925
21 <sup>49</sup>	2,0·10 <sup>-4</sup>	-	-	1,4·10 <sup>-4</sup>	1,33	-4,10	-5,65	-	820	920
25a <sup>49</sup>	8,2·10 <sup>-4</sup>	-	-	7,4·10 <sup>-4</sup>	1,33	-4,06	-5,68	-	820	920
24a <sup>50</sup>	2,9·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	1,40	-4,12	-5,68	737	830	905
25b <sup>50</sup>	2,9·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	1,33	-4,09	-5,66	735	830	908
25c <sup>50</sup>	3,1·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	1,33	-4,09	-5,68	735	830	910
24a <sup>*50</sup>	9,2·10 <sup>-6</sup>	-	-	-	1,40	-4,12	-5,68	-	-	-
25b <sup>*50</sup>	1,9·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	1,33	-4,09	-5,66	-	-	-
25c <sup>*50</sup>	8,3·10 <sup>-6</sup>	-	-	-	1,33	-4,09	-5,68	-	-	-
26a <sup>52</sup>	4,1·10 <sup>-4</sup>	6,4·10 <sup>-4</sup>	1,6	-	1,38	-4,00	-5,79	746	826	898
26b <sup>52</sup>	4,3·10 <sup>-4</sup>	8,0·10 <sup>-4</sup>	1,9	-	1,33	-4,03	-5,79	747	842	930
26c <sup>52</sup>	4,2·10 <sup>-4</sup>	7,6·10 <sup>-4</sup>	1,8	-	1,33	-4,04	-5,80	754	843	934
27a <sup>53</sup>	4,5·10 <sup>-4</sup>	8,5·10 <sup>-4</sup>	0,53	7,8·10 <sup>-4</sup>	1,33	-4,03	-5,74	740	830	932
27b <sup>53</sup>	2,8·10 <sup>-4</sup>	6,0·10 <sup>-4</sup>	0,47	5,3·10 <sup>-4</sup>	1,32	-4,03	-5,73	743	832	939
27c <sup>53</sup>	1,1·10 <sup>-4</sup>	3,4·10 <sup>-4</sup>	0,32	2,3·10 <sup>-4</sup>	1,33	-4,02	-5,72	747	834	932
21 <sup>54</sup>	3,7·10 <sup>-4</sup>	1,8·10 <sup>-4</sup>	2,0	4,5·10 <sup>-4</sup>	1,39	-4,07	-5,74	731	835	917
28a <sup>54</sup>	5,8·10 <sup>-4</sup>	3,6·10 <sup>-4</sup>	1,6	6,8·10 <sup>-4</sup>	1,42	-3,90	-5,68	731	807	886
28b <sup>54</sup>	4,6·10 <sup>-4</sup>	1,8·10 <sup>-4</sup>	2,6	5,5·10 <sup>-4</sup>	1,43	-3,90	-5,71	731	807	865
28c <sup>54</sup>	2,3·10 <sup>-4</sup>	1,6·10 <sup>-4</sup>	1,4	4,9·10 <sup>-4</sup>	1,42	-3,91	-5,71	731	807	875
29a <sup>55</sup>	3,0·10 <sup>-4</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>	2,3	3,3·10 <sup>-4</sup>	1,39	-3,76	-5,53	730	790	892
29b <sup>55</sup>	4,3·10 <sup>-4</sup>	2,9·10 <sup>-4</sup>	1,5	6,4·10 <sup>-4</sup>	1,35	-3,86	-5,59	728	806	919
29c <sup>55</sup>	3,6·10 <sup>-4</sup>	2,0·10 <sup>-4</sup>	1,8	5,2·10 <sup>-4</sup>	1,36	-3,85	-5,59	728	805	912

Akseptorin **21** lupaava suorituskky on inspiroinut paljon tutkimusta myös sen johdannaisia kohden, joista seleenisubstituoitu **22a** (kuva 7) on saavuttanut menestystä.<sup>45</sup> Ryhmä valmisti kaksi erilaista yhdistettä: **22a**, jossa akseptorin **21** bentsotiadiatsoliyksikön rikki substituoiitiin seleenillä ja **22b** (kuva 7), jossa yhdisteen **21** tienotiofeeniyksikköjen keskustaa lähinnä olevat rikkit korvattiin seleenillä. Taulukossa 8 näkyvissä liuosabsorptiomittaustuloksissa havaitaan molempien seleenisubstituoitujen akseptorien omaavan kontrollinäytteenä käytetyn yhdisteen **21** absorptiomaksimiin (absorptiokerroin  $1,52 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) verrattuna punasiirtyneet absorptiomaksimit 745 nm:ssä ( $1,53 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  **22a**,  $1,60 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  **22b**). Tämä osoitti seleenin aikaansaavan paremman järjestäytymisen Se-Se-kytkennöistä johtuen, parantaen molekyyllinsisäisiä varauksensiirto-ominaisuuksista. Vastaavat tulokset havaittiin myös filmistä mitatuilla absorptioprofiileilla, jossa kaikkien kohdalla havaittiin voimakas punasiirtymä, mikä viittasi hyvään pakkautuvuuteen erityisesti selenoitujen yhdisteiden osalta. Erityisen voimakas punasiirtymä liuokseen verrattuna havaittiin akseptorin **22a** tapauksessa absorption alkamisasteessa, jossa tapahtui nousu 798 nm:stä 946 nm:iin. CV-mittauksista havaittiin LUMO-tasojen pysyneen lähes täysin muuttumattomana, mutta HOMO-tasoissa havaittiin nousua, joka näkyy myös selenoitujen yhdisteiden kaventuneessa kaistavälissä  $E_g^{\text{opt}}$  verrattuna kontrolliin. Akseptoreita vertailtiin tekemällä niistä koekennot rakenteeseen ITO/PEDOT:PSS/PM6:**Akseptori**/PNDIT-F3N/Ag. Yhdisteestä **22a** valmistettu kenno suoriutui parhaiten saavuttaen erityisen korkean virtatiheyden johtaen 16,0 %:n hyötysuhteeseen (taulukko 7). Akseptorista **21** valmistettuun kontrollikennoon verrattuna parametrit olivat muuten melko samat, mutta virtatiheydessä oli huomattava  $0,81 \text{ mA cm}^{-2}$  nousu. Akseptorista **22b** valmistetussa kennossa taas havaittiin virtatiheyden ( $24,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) ja täytekertoimen (70 %) lasku yhdisteestä **21** valmistettuun vertailukennoon verrattuna, parantuneesta absorptioprofiilista huolimatta, mikä johti lopulta 14,9 % hyötysuhteeseen. EQE-mittauksista selviää, että yhdisteen **22b** kennorakenteen fotonivaste oli muita yhdisteitä selvästi huonompi 660–810 nm alueella, josta sen poikkeavuudet johtuivat, kun taas yhdisteen **22a** kennorakenteen parantunut suorituskky johtui sen 840–1000 nm alueelle laajentuneesta fotonivasteesta. Seosfilmeille suoritetuista varauksenkuljettajien liikkuvuusmittauksista (SCLC) selvisi monoselenoidun akseptorin hyvin keskenään tasapainossa olevat  $\mu_e$  ja  $\mu_h$ , jotka on listattu taulukossa 8. Yhdisteestä **21** valmistetun kontrollikennon  $\mu_e$  ja  $\mu_h$  -arvoihin verrattaessa etenkin elektroniliikkuvuuksissa oli huomattava ero, mutta myös aukonsiirto-ominaisuuksissa havaittiin muutosta vastaavien



erojen ollessa vielä suuremmat yhdisteestä **22b** valmistetun kennon  $\mu_e$  ja  $\mu_h$  -arvoihin verrattuna. Lisäksi kennoille suoritetuista  $E_{\text{loss}}$  -energiahäviölaskelmista selviää kennojen omaavan samanlaiset säteilevän rekombinaation arvot  $\Delta E_1$  (noin 0,255 eV) ja  $\Delta E_2$  (0,07 eV ympärillä), mutta säteilemättömän rekombinaation  $\Delta E_3$ -arvoissa havaittiin yhdisteestä **22a** valmistetun kennon tapauksessa selkeä 0,02 eV:n lasku muihin kennoihin verrattuna sen 0,22 eV:n arvolla (taulukko 7). Kennojen morfologiaeroja tutkittiin GIWAXS-mittauksilla, joista selvisi selenoitujen akseptorien omaavan lyhyemmät  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumisetäisyydet selenoimattomaan verrattuna (3,51 Å **21**, 3,48 Å **22a** ja 3,35 Å **22b**). Donoripolymeerin kanssa sekoitettuna etenkin diselenoidun yhdisteen (010)-koherenssipituus (22,8 Å) oli monoselenoidun yhdisteen koherenssipituutta (26,8 Å) huomattavasti lyhyempi, eli diselenoidun yhdisteen kanssa muodostettu kenno on hieman pirstoutuneempi johtaen huonompiin varauksenkuljetusominaisuuksiin ja pienentäen täytekerrointa. Lisäksi RSoXS-mittauksista selviää, että **21** ja **22b** omaavat karkeamman pintamorfologian neliöllisen keskiarvon (1,13 ja 1,16 nm) yhdisteen **22a** 1,06 nm verrattuna, jolloin monoselenoidun akseptorin sileämpi pinta mahdollistaa paremman kontaktin elektrodin kanssa parantaen kennon toimintaa. Eroavaisuudet täytekertoimissa johtuivat myös sarja- ( $R_s$ ) ja sivuvastuksien ( $R_{sh}$ ) arvoista, jotka olivat 5,2  $\Omega\text{cm}^2$  ja 2,0  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$  yhdisteellä **21** ja 6,0  $\Omega\text{cm}^2$  ja 1,9  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$  akseptorilla **22b**. Yhdisteellä **22a** arvot olivat vastaavasti 3,9  $\Omega\text{cm}^2$  ja 2,6  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ , jolloin  $R_{sh}$ :n selvä nousu ja  $R_s$ :n selvä lasku toimivat täytekertoimen hyväksi.

BT-keskussyksikön muokkausta on kokeiltu myös tutkimuksessa, jossa yhdisteen **21** bentsotiadiatsolin tiadiatsoliosa korvattiin pyratsiinillä (**23b**, kuva 7) tai metyyli-substituoidulla pyratsiinillä **23a**. Tavoitteena oli parantaa varauksensiirtoa ja molekyylien välistä pakkautumista.<sup>46</sup> CV-mittauksilla selvitettyt HOMO- ja LUMO-tasot on listattu taulukossa 8 ja niistä paljastuu yhdisteen **23b** molempien energiatasojen olevan 0,03 eV alemmat, jolloin hieman matalampi LUMO enteilee matalampaa jännitteen arvoa. Liuosabsorptiomittauksista selviää yhdisteiden muuten identtiset absorptioprofiilit ja niiden intensiteetit, mutta yhdisteen **23a** absorptiomaksimi ja koko profiili on punasiirtynyt 17 nm:llä. Ohutfilmiabsorptiomittauksissa havaittiin huomattava ero liuokseen verrattuna: yhdisteen **23a** absorptiomaksimi oli punasiirtynyt 78 nm:ä ja yhdisteen **23b** 98 nm:ä, mikä viittaa yhdisteen **23b** tehostuneisiin pakkautumisominaisuuksiin. Koekennot valmistettiin rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PM6:**23a**—**b**/ZnO NPs/Al, josta mitattuna yhdisteestä **23a**

valmistetun kennon jännite oli 0,89 V:a, virtatiheys 21,9 mA cm<sup>-2</sup> ja täyterroin 67,1 %:a, johtaen 13,1 %:n hyötysuhteeseen (taulukko 7). Odotetunlaisesti akseptorista **23b** valmistetun kennorakenteen tuottama jännite oli hieman (0,03 V) alempi, mutta se saavutti reilusti korkeamman 25,2 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden, 75,8 %:n täytekertoimen ja 16,4 %:n hyötysuhteen. Taulukossa 8 näkyvät seosfilmeistä SCLC-mittauksilla selvitettyt  $\mu_e/\mu_h$  varauksenkuljettaja-arvot, jotka olivat yhdisteen **23b** kennorakenteessa selkeästi toistensa suhteen paremmin tasapainossa hieman laskeneesta  $\mu_e$ -arvosta ja parantuneesta aukonsiirtokyvystä johtuen, mikä osoitti yhdisteen muodostavan paremman hienorakenteen donoripolymeerin kanssa (taulukko 8). Tasapainotettu varauksensiirto johtaa myös vähentyneeseen rekombinaatioon ja korkeampaan täytekertoimen arvoon. EQE-mittauksista paljastuu yhdisteestä **23b** valmistetun kennorakenteen omaavan 350–950 nm alueella kauttaaltaan paremman paikoitellen jopa 85 %:n valovasteen ja noin 20 nm NIR-alueelle laajentuneen vasteprofiilin yhdisteestä **23a** valmistettuun kennoon verrattuna, mikä tuki mitattuja korkeampia virtatiheyden arvoja. Pelkistä akseptorifilmeistä tehdyt GIXD-tutkimukset paljastivat yhdisteen **23a** olevan kiteytyvämpi, kun taas **23b** omasi tiheämmät  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisominaisuudet saaden aikaan paremman kontaktin kiteiden välillä, mikä tuki aiempia havaintoja. Hienorakenteen tutkimiseksi myös seosfilmeille suoritettiin GIXD-mittaukset, joista selvisi akseptorin **23a** aggregoitumishalukkuuden olevan jopa liian voimakas johtaen donori-akseptori-rajapinta-alan pienenemiseen ja huonompaan kontaktiin, mistä johtuva rekombinaatio aiheutti matalan täytekertoimen arvon. Sen sijaan yhdisteestä **23b** valmistettu seosfilmi osoitti voimakasta  $\pi$ - $\pi$ -vuorovaikutusta johtaen suotuisiin varauksenkuljetusominaisuuksiin. Lisäksi suoritettut TEM-mittaukset osoittavat saman trendin: **23a** oli taipuvainen muodostamaan heterogeenisemmän hienorakenteen aggregoitumisominaisuuksiensa takia ja **23b** muodosti tasalaatuisen jakauman hienorakenteessa johtaen parempaan kontaktiin. Kennoille suoritettiin myös energiahäviölaskelmat, joista paljastui yhdisteiden lähes samanlaiset yhdistetyn energiahäviön arvot vain 0,02 eV:n erolla. Tarkemmista energiahäviölaskelmista paljastui kennojen välisen energiahäviöeron johtuvan yhdisteestä **23b** valmistetun kennon korkeammista  $\Delta E_2$ - ja  $\Delta E_3$ -arvoista (taulukko 7).

Myös **21**-molekyylin pääteryhmien substituoinnilla ja keskusyksikön sivuketjujen muuntamisella on saatu lupaavia tuloksia. Yu ja Ma ryhmineen<sup>47</sup> tutkivat näiden vaikutusta

akseptorien suorituskykyyn valmistamalla kloorisubstituoidut **24a**- ja **24b**-molekyylit (kuva 7), joissa kloorauksen lisäksi keskusyksikön pyrroliryhmien 2-etyyliheksyyliisivuketjut oli korvattu 3-etyyliheptyyliketjuilla. Kloorin lisääminen molekyylin pääteryhmiin voi aiheuttaa liukoisuusongelmia, joita pidemmät sivuketjut **24b**-molekyylissä ovat tasapainottamassa aggregaation parantamisen ohella. Yhdisteen **24b** havaittiin olevan hyvin liukeneva kloroformiin, mikä helpottaa laitevalmistusta. Lisäksi pieni sivuketjun muutos aiheutti yllättävän 0,2 eV:n nousun HOMO- ja LUMO-tasoissa akseptorin **24a** -5,65 ja -4,00 eV:iin verrattuna (taulukko 8), mikä enteili korkeampaa jännitettä yhdisteestä **24b** valmistettavalle kennolle. Liuosabsorptiomittauksissa **24b** osoitti voimakasta absorptiota 600–800 nm alueella ja omasi  $1,4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  absorptiokertoimen maksimin 743 nm:ssä siinä missä **24a** omasi  $1,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  absorptiokertoimen 746 nm:n kohdalla. Filmistä mitattuna akseptorien absorptiomaksimit punasiirtyivät merkittävästi ja absorptioon alkupisteet siirtyivät 920 ja 916 nm:iin, mutta yhdisteen **24b** absorptioprofiilissa havaittiin hieman parempaa absorptiota 700–780 nm:n alueella viitaten sivuketjujen aikaansaamaan parempaan pakkautuvuuteen. Akseptorien suoriutumista vertailtiin valmistamalla koekennot donoripolymeerin PM6 kanssa rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PM6:**Akseptori**/PNDIT-F3N/Ag 100 nm:n aktiivikerroksen paksuudella. Akseptorista **24b** valmistetut kennot suoriutuivat hieman paremmin, omaten  $25,9 \text{ mA cm}^{-2}$  virtatiheyden, joka oli yhdisteen **24a** aikaansaaman arvon ( $25,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ) kanssa lähes identtinen. Sivuketjumuunneltu akseptori saavutti kuitenkin 0,013 V korkeamman 0,85 V:n jännitteen, minkä lisäksi sen 74,9 %:n täytekertoimen oli yhdisteestä **24a** valmistetun kennon vastaavaa 0,8%-yksikköä korkeampi ja tuloksena oli 16,5 %:n hyötysuhde. Seosfilmeistä SCLC-mittauksella selvitettyt varauksenkuljettajaominaisuudet olivat yhdisteestä **24b** valmistetulla kennolla hyvin tasapainossa keskenään ( $\mu_h/\mu_e = 1,72$ ), paremmin kuin yhdisteestä **24a** valmistetun kennon vastaavat, joiden  $\mu_h/\mu_e$  suhde oli 1,92. Ero johtuu lähinnä akseptorin **24b** aikaansaamista korkeammista elektroninliikkuvuusarvoista kennorakenteessa verrattuna akseptorista **24a** valmistetun kennon vastaavaan, mistä voidaan päätellä varauksenkuljettajaominaisuuksien kontribuoivan sivuketjumuokatun akseptorin parempaan täytekertoimeen. GIWAXS-mittauksilla selvitettyinä yhdisteestä **24b** tehdyn seosfilmin (010)-koherenssipituus oli 4 Å korkeampi kuin yhdisteen **24a** seosfilmillä, mikä viittasi jälleen parempaan pakkautumiseen ja selitti paremmat varauksenliikkuvuusarvot. Lisäksi suoritetuista AFM-tutkimuksista paljastui yhdisteen **24b** aikaansaaman aktiivikerroksen hienorakenteen hieman suurempi aluekoko, mikä tuki varauksenkuljettajahavaintoja.

Virtatiheyden lievää poikkeavuutta selvitettiin EQE-mittauksilla, joista paljastui yhdisteestä **24a** valmistetun kennorakenteen omaavan hieman huonomman kvanttivasteen 720–780 nm:n välillä selittäen erot. Molempien molekyylien havaittiin myös olevan kohtuullisen lämpökestäviä termogravimetrisessä analyysissä, josta niiden 5 % massahäviön lämpöarvoksi ( $T_d$ ) selvisi 319 °C akseptorille **24a** ja 321 °C yhdisteelle **24b**.

Samaa strategiaa ovat käyttäneet myös Cui Y., Yao H. ja Zhang J. ryhmineen tutkimuksessa, jossa vertailtiin akseptorin **24a** suoriutumista klooraamattomaan (fluorisubstituoituun) yhdisteeseen **21**.<sup>48</sup> CV-mittauksilla selvitettyt energiatasot on listattu taulukossa 8 ja niistä huomataan yhdisteen **24a** hieman madaltunut HOMO-arvo ja huomattavasti madaltunut (0,10 eV) LUMO-arvo verrattuna yhdisteen **21** vastaaviin. Liuosabsorptiomittauksissa yhdisteen **21** absorptiomaksimi oli 732 nm:ssä ja akseptorin **24a** oli punasiirtynyt 14 nm:llä 746 nm:iin. Filmiabsorptiomittauksissa yhdisteen **24a** absorptiomaksimi kokee liuokseen verrattuna merkittävän 93 nm:n punasiirtymän 839 nm:in  $1,09 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  absorptiokertoimella. Vastaavasti **21** punasiirtyi hieman vähemmän 816 nm:iin ja omasi  $9,9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  absorptiokertoimen ja yhdisteillä havaittiin olevan lähes identtiset kaistavälit. Akseptoreista tehtiin koekennot PM6-polymeridonoriin kanssa kennorakenteessa ITO/ZnO/PM6:**Akseptori**/MoO<sub>3</sub>/Al optimoidulla 1:1 akseptori-donori-suhteella ja 2 v-% CN lisäainetta käyttäen. Kloorattu akseptori suoriutui hyvin saavuttaen 25,4 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden, kloorisubstituinnista huolimatta yllättävän korkean 0,87 V:n jännitteen ja 75 %:n täytekertoimen johtaen 16,5 %:n hyötysuhteeseen (taulukko 7). Akseptoriin **21** verrattuna havaittiin siis 0,033 V:n jännitteen ja 0,5 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden nousu. SCLC-mittauksilla selvitettyt aukon- ja elektroninliikkuvuusarvot donori-akseptori-seoksessa olivat klooratulle yhdisteelle **24a** hyvin tasapainossa toistensa suhteen ( $\mu_e/\mu_h = 0,76$ ) ja myös kaikinpuolin korkeammat yhdisteen **21** vastaaviin verrattuna (taulukko 8) selittäen virtatiheydessä havaittavia eroja. Ryhmä suoritti myös Transient Photovoltage (TPV)-mittauksen selvittääkseen varauksenkuljettajien eliniän  $\tau$ , joka oli klooratulle akseptorille 2,5  $\mu\text{s}$  ja akseptorille **21** 1,5  $\mu\text{s}$ , mikä voisi osittain selittää korkeamman virtatiheyden. EQE-käyriä tarkastellessa selviää hyvä 75–85 % fotonivaste 500–800 nm alueella molemmille kennoille, mutta klooratun akseptorin vaste oli noin 15 nm laajempi, mikä vastasi absorptioprofiilituloksia. Shockley-Quiesser (SQ)-teorian mukaisilla energiahäviö laskuilla selvitetty  $\Delta E_2$  oli yhdisteestä **24a** valmistetulle kennolle 0,065 eV, joka on 0,009 eV pienempi

kuin kontrollikennon vastaava (taulukko 7). Lisäksi laskettu säteilemättömän rekombinaation aiheuttama energiahäviö oli yhdisteestä **24a** valmistetulle kennolle 0,206 eV, verrattuna akseptorista **21** valmistetun kennon 0,230 eV:in, mikä todennäköisesti johti suureen eroon kennojen välisissä jännitteissä akseptorin **24a** matalammasta LUMO-tasosta huolimatta. Ryhmän tekemät koekennot olivat kaikki 0,09 cm<sup>2</sup> kokoisia, mutta he kokeilivat tehdä myös 1 cm<sup>2</sup> laajuisen kennon, joka sekin suoriutui lupaavasti omaten 0,859 V:n jännitteen, 25 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden, 71,3 %:n täytekertoimen ja 15,3 %:n hyötysuhteen, mikä on lupaava suunta skaalausta ajatellen.

Myös pidempiä TPBT-runkoon liitettyjä sivuketjuja käyttäen on saatu mielenkiintoisia tuloksia, kuten akseptorin **25a** (kuva 7) tapauksessa.<sup>49</sup> Kyseisen akseptorin sivuketjuina toimivien 2-butyylionktyyli -ryhmien tarkoituksena oli saada aikaan mahdollisimman hyvä liukoisuus, jotta prosessointi olisi helpompaa, tasalaatuisempaa ja johtaisi myös aktiivikerroksen parempaan suorituskykyyn. Kontrolliakseptorina käytettiin yhdistettä **21** ja CV-mittaus paljasti niiden omaavan identtiset -4,06 eV LUMO- ja -5,68 HOMO-tasot sekä 1,33 eV:n optisen kaistavälin  $E_g^{opt}$  (taulukossa 8). Filmeistä mitattu absorptiomaksimi oli molemmille yhdisteille noin 820 nm:n kohdalla, jossa yhdisteen **25a** absorptiomaksimin arvo oli hieman korkeampi ja molempien yhdisteiden absorptiokattavuus oli välillä 600–880 nm. Yhdisteistä valmistettiin koekennot konfiguraatiolla ITO/PEDOT:PSS/PM6:**akseptori**/PFN-Br/Al ja tuloksena saatiin odotusten mukaisesti korkeamman jännitteen (0,86 V) omaava kenno akseptorista **21** tehtyyn kontrollikennoon verrattuna (0,84 V). Lisäksi yhdisteestä **25a** valmistetulle kennolle mitattiin 25,3 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheys, 76 %:n täytekertoimen ja 16,4 %:n hyötysuhde, jotka kaikki olivat hieman korkeammat kuin kontrollikennon vastaavat arvot (taulukko 7). Erityisesti virtatiheyden arvossa oli tapahtunut kasvua (0,7 mA cm<sup>-2</sup>) ja myös täytekertoimessa havaittiin kahden prosenttiyksikön nousu. Yhdisteen **25a** aktiivikerroksen elektroniliikkuvuusarvoksi selvitettiin Charge Extraction of photogenerated charge carriers by Linearly Increasing Voltage (photo-CELIV)-mittauksilla  $8,2 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, joka oli kontrollikennon vastaavaan verrattuna merkittävästi korkeampi ja oli puhtasfilmien SCLC-mittauksilla selvitettyihin elektroninsiirto-ominaisuuksiin nähden huomattavasti kohonnut molemmilla yhdisteillä (taulukko 8). Puhtaille filmeille suoritetuista GIWAXS-mittauksista selvisi uuden yhdisteen omaavan tiukemman  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisen (3,61 Å verrattuna kontrollikennon 3,65 Å:iin), mikä selittää merkittävät erot varauksenkuljettajien

liikkuvuusarvoissa. Myös TPV-mittauksilla selvitetty varauksen rekombinaatioajat (1,44  $\mu\text{s}$  **25a**, 1,15  $\mu\text{s}$  **21**) auttavat selittämään poikkeavuuksia suoriutumisessa, sillä pidemmät eksitonien eliniät ennen rekombinaatiota parantavat suoraan *J-V*-käyrän arvoja. Aktiivikerrosseoksista suoritettut GIWAXS-mittaukset tuottivat samankaltaiset tulokset kuin puhtaillekin filmeille, eli uuden yhdisteen 3,67 Å:n  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisetäisyys paljastui 0,05 Å lyhyemmäksi kontrollikennon vastaavaan verrattuna. Myös kiteiden (010)-koherenssipituuksissa (17,7 Å **25a**) havaittiin 0,6 Å:n kasvu, joka selittää parempia varauksenkuljetusominaisuuksia seosfilmissä. Lisäksi TEM-mittauksista selviää uuden yhdisteen omaavan voimakkaammat aggregaatio-ominaisuudet, jotka johtivat korkeampiin täytekertoimen ja virtatiheyden arvoihin. Sivuketjumuokkauksen liukoisuusvaikutuksien tutkimiseksi ryhmä valmisti lisää koekennoja yhdistämällä polymeeridonori PM6 polymeerin T1 kanssa, saaden aikaan paremmat liukoisuusominaisuudet omaavan terpolymeerin PM6-T1. Yhdisteen **25a** ja donorin PM6-T1 yhdistelmästä luotiin kennoja käyttäen erilaisia yleisiä prosessointiliuottimia (klooribentseeni, *orto*-diklooribentseeni, kloroformi, *orto*-ksyleeni, 1,2,4-TMB ja tetrahydrofuraani), joista parhaaksi osoittautui THF:llä valmistettu kenno hyötysuhteellaan 16,1 % (taulukot 7 ja 9). Kloroformikkenno suoriutui toiseksi parhaiten, mutta sen 5 %-yksikköä alhaisempi täytekerron, 0,2 mA cm<sup>-2</sup> alhaisempi virtatiheys ja 0,016 V korkeampi jännite johtivat vain 15,5 %:n hyötysuhteeseen (taulukko 9). Samalla tavoin THF-liuotinta käyttäen akseptorista **21** valmistetulla kennolla havaittiin huomattavasti alhaisempi 8,3 %:n hyötysuhde, joka johtui täysin yhdisteen huonommista liukoisuusominaisuuksista. THF-kennolle ei suoritettu erikseen varauksenkuljettajien liikkuvuusmittauksia, mutta täytekerronta verrattaessa PM6-polymeerillä ja normaalilla prosessoinnilla valmistetun kennon vastaavaan voidaan päätellä varauksenkuljetusominaisuuksien olevan vähintäänkin samaa suuruusluokkaa. Ryhmä halusi selvittää myös DIO-lisäaineeseen verrattuna ympäristöystävällisempien halogeeniomattomien prosessoinnin lisäaineiden (difenyylieetteri [DPE], *N*-metyylipyrrolidoni ja anisoli) käyttöä vastaavassa akseptorin **25a** kennokonfiguraatiossa. Tuloksena saaduista kennoista difenyylieetteriä käytettäen valmistettu suoriutui parhaiten saavuttaen 15,5 % hyötysuhteen, mikä on lupaava merkki prosessoinnin tulevaa skaalausta ajatellen. Skaalaus mielessä pitäen koekennoja valmistettiin myös isommalla pinta-alalla (1,07 cm<sup>2</sup>) ja käyttäen blade-coating menetelmää spin-coating-menetelmällä valmistetun kontrollikennon rinnalla. Suuremmalla pinta-alalla valmistettu spin-coating-menetelmällä tehty kenno sai tässä suuremmassa kennossa alentuneen 14,8 %:n

hyötysuhteen, joka oli lähes sama kuin blade-coating-menetelmällä valmistetun kennon 14,4 %:n hyötysuhde, osoittaen blade-coating-menetelmän toimivuuden tälle materiaalille laajemman pinta-alan kennoissa.

Taulukko 9. Eri liuottimilla prosessoitujen yhdisteistä **25a** PM6-T1 -polymeeridonoriseosta käyttäen spin-coating-menetelmällä valmistettujen kennojen parametritaulukko.<sup>49</sup>

Liutotin	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Klooribentseeni	0,87	24,8	72	15,5
orto-diklooribentseeni	0,86	22,1	66	12,6
kloroformi	0,87	25,4	70	15,5
orto-ksyleeni	0,87	24,5	72	15,3
1,2,4-TMB	0,85	24,3	72	14,9
tetrahydrofuraani	0,85	25,2	75	16,1

Vastaavaa sivuketjumuokkauksen vaikutuksen selvitystä on suoritettu myös saman ryhmän tutkimuksessa, jossa yhdistettä **24a** käytettiin kontrollina uusia akseptoreita **25b** ja **25c** (kuva 7) tutkiessa.<sup>50</sup> CV-mittauksista selvisi yhdisteen **25b** omaavan -4,09 eV:n LUMO- ja -5,66 eV:n HOMO-tason (taulukko 8), jotka ovat lähes täysin identtiset akseptorin **25c** vastaaviin. Myös yhdisteiden optiset kaistavälit ( $E_g^{opt} = 1,33$  eV) olivat odotetusti samanlaiset, eli sivuketjumuutoksilla ei siis ollut juurikaan vaikutusta yhdisteiden energiatasoihin. Liuosabsorptiomittauksista selvisi jokaisen yhdisteen absorptiokertoimen kasvavan sivuketjujen pituuden mukaan, mikä viittasi parempiin pakkautumisominaisuuksiin. Myös absorptioprofiilien reunat punasiirtyivät sivuketjujen pituuden kasvun myötä viitaten parantuneeseen aggregaatiotehokkuuteen. Filmistä tehdyistä absorptiomittauksista selviää huomattava absorptiomaksimin 90 nm punasiirtymä 746 nm:stä 836 nm:iin liuosmittauksiin verrattuna (taulukko 8), mikä myöskin viittaa parempiin pakkautumisominaisuuksiin. Yhdisteistä tehtiin koekennot rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PM6:**Akseptori**/PDINO/Al. Parametrimittauksista selvisi pisimmät 2-heksyyliidekyyli-sivuketjut omaavan akseptorin **25c** suoriutuvan kennoista huonoiten 15,6 %:n hyötysuhteellaan, joka on kontrollikennon 16,3 %:n hyötysuhdetta merkittävästi alempi, lähinnä 1 mA/cm<sup>2</sup> matalamman 24,2 mA/cm<sup>2</sup> virtatiheyden johdosta (taulukko 7). Yhdisteestä **25b** valmistettu kenno sen sijaan pärjäsi

selvästi parhaiten muihin kennoihin verrattuna alentuneesta jännitteestä huolimatta, saavuttaen 17 %:n hyötysuhteen johtuen hyvästä 77,6 %:n täytekertoimesta ja 25,6 mA/cm<sup>2</sup> virtatiheydestä, jotka molemmat ovat muiden kennojen vastaaviin arvoihin verrattuna kohonneet merkittävästi. EQE-mittaustuloksista paljastui yhdisteestä **25b** valmistetun kennon omaavan muita kennoja paremman valovasteen melkein koko 450–850 nm välillä, mikä selittää yhdisteen aikaansaaman korkean virtatiheyden arvon. Puhtaille filmeille suoritetuista GIWAXS-mittauksista paljastuu yhdisteen **25b** omaavan akseptoreista lyhyimmän 1,84 Å  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisetaisyyden, mutta huonoimmat kideominaisuudet seosfilmeistä mitatuista (010)-koherenssipituuksista selvitettyinä. Akseptoreista valmistettiin myös laajemman pinta-alan (1 cm<sup>2</sup>) koekennot spin-coating- ja blade-coating-menetelmillä prosessointimenetelmien vaikutuksen vertailemiseksi. Kaikkien spin-coating-menetelmällä valmistettujen kennojen hyötysuhteet putosivat noin 1 %-yksikön verran, jolloin parhaiten suoriutuvan akseptorista **25b** valmistetun kennon hyötysuhteeksi jäi 16 % laskun johtuen lähinnä merkittävästä tiputuksesta täytekertoimen arvossa (71,6 %). CELIV-mittauksilla selvitetty spin-coatingilla valettujen kennojen varauksenkuljettaja-arvot on listattu taulukossa 8 ja käyttäytyivät GIWAXS-tuloksista tehtyjen havaintojen mukaisesti johtuen yhdisteiden samalla toisistaan poikkeavista mutta kuitenkin tasapainotetuista hienorakenteominaisuuksista. Hienorakenteen tasalaatuisuus tarkastettiin laserilla suoritettulla EQE-kartoituksella, joka paljasti kennojen hyvän valovasteen koko pinta-alaltaan. AFM-mittauksista selvitettyä sekä yhdisteestä **24a** että yhdisteestä **25b** rakennetut kennot osoittivat hyvät aktiivikerroksen erotusominaisuudet ja sileän pinnan mahdollistaen hyvän kontaktin muihin kennon komponentteihin. Yhdisteen **25c** pinnan karkeusarvot ( $R_q$ ) olivat 7,92 nm, jopa yli 6 nm korkeampi kuin muiden mikä voi osaltaan selittää huonon hyötysuhteen arvon hyvistä  $\mu_e$ -arvoista huolimatta. Kennojen  $E_{loss}$ -arvot laskettiin ja yhdisteiden jännitehäviöiden havaittiin olevan erittäin lähellä toisiaan, yhdisteen **25c** aiheuttaen marginaalisesti korkeamman yhdistetyn jännitehäviön arvon (taulukko 7)

Yhdisteestä **25b** blade-coating-menetelmällä valmistettu kenno<sup>50</sup> suoriutui hyvin, saavuttaen 15,5 % hyötysuhteen (taulukko 7, merkitty symbolilla \*) hieman kohonneen virtatiheyden ja runsaasti laskeneen täytekertoimen ja jännitteen seurauksena. Kyseinen kenno on kuitenkin suhteellisen lähellä spin-coating-menetelmällä valmistetun kennon suoriutumista kun verrataan yhdisteistä **24a** ja **25c** vastaaviin blade-coatingilla valmistettuihin kennoihin, joiden



hyötysuhteet laskivat merkittävästi kaikkien parametrien huononemisen seurauksena johtuen todennäköisesti menetelmään huonommin soveltuvista liukoisuus- ja pakkautumisominaisuuksista. Varauksenkuljettaja-arvoja tarkastellessa blade-coatingilla valmistetun yhdisteen **25b** kennossa nähdään  $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  lasku, kun muissa kennoissa vastaava lasku on noin 70 % luokkaa (taulukko 8, merkitty symbolilla \*), mikä selittää niissä nähtävän reilun laskun täytekertoimen ja virtatiheyden arvoissa. AFM-mittauksista paljastuu kaikkien kennojen suurentuneet  $R_q$ -arvot ja huomataan blade-coatingilla valmistetun yhdisteen **25b** kennon kärsivän vain hieman huonotuneesta aktiivikerroksen hienorakenteen erotusominaisuudesta, mikä ei kuitenkaan johda aluekoon liikaan pienenemiseen. Tämä johtuu todennäköisesti heikommista kiteenmuodostumistominaisuuksista joista näyttäisi olevan hyötyä blade-coating-menetelmän pidempiin prosessointiliuoksen haihtumisaikoihin yhdistettynä, jolloin aggregaatiota pääsee tapahtumaan eri tavoin kuin spin-coating-menetelmää käytettäessä.<sup>51</sup> Muiden kennojen AFM-mittauksista paljastuu paikoittain liian isot aluekoot, mikä vahvistuu EQE-kartoituksesta jossa yhdisteistä **24a** ja **25c** blade-coatingilla valmistetujen kennojen pinnoilta paljastuu paikoitellen huonomman valovasteen antavia alueita, joita ei yhdisteestä **25b** blade-coatingilla valmistetulla kennolla juurikaan ollut.<sup>50</sup> Lopuksi ryhmä valmisti vielä spin-coating-menetelmällä koekennoja erilaisilla aktiivikerroksen paksuuksilla. Aiemmin läpikäytyt optimikennot olivat kaikki 100 nm:n paksuudella valmistettuja ja aktiivikerroksen paksuuden kasvamisen myötä myös jännite ja täytekerroin pienenevät rekombinaation todennäköisyyksien kasvaessa. Virtatiheydessä havaittiin pientä nousua kaikilla kennoilla, mikä johtui paksuuden myötä parantuvasta absorptiosta. Kaikki kennot kykenivät säilyttämään yli 85 % hyötysuhteestaan jopa 300 nm paksuuteen asti, mikä on lupaava merkki teollista prosessointia silmälläpitäen.

Pääteryhmien substituointi-idea on hiottu entisestään tutkimuksessa, jossa yhdisteen **21** pääteryhmät dihalogenoitiin bromilla ja kloorilla DCI-ryhmän fenyylin eri substituutiopositioita käyttäen (kuva 7).<sup>52</sup> Yhdisteiden **26a–c** todettiin olevan hyvin liukenevia kloroformiin ja suoritetuista liuosabsorptiomittauksista huomattiin yhdisteen **26a** sinisiirtyneempi absorptioprofiili ja hieman muita matalampi absorptiomaksimin arvo ( $2,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) 746 nm:ssä (taulukko 8). Yhdisteen **26b** absorptiomaksimi oli  $2,14 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  sijaiten 747 nm:ssä, mutta yhdisteen **26c** absorptiomaksimi oli muita selvästi punasiirtyneempi 754 nm:n kohdalla. Filmistä mitatut absorptiot paljastivat kaikkien

yhdisteiden punasiirtyneen merkittävästi, mutta erityisesti yhdisteet **26b—c** punasiirtyivät eniten viitaten niiden parempiin  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisominaisuuksiin. CV-mittauksilla selvitetty HOMO/LUMO-arvot olivat muuten samanlaiset, mutta yhdisteen **26a** LUMO-arvossa havaittiin pieni mutta selvä nousu (taulukko 8) ja vastaavalla tavalla myös optisen kaistavälin arvo oli poikkeava akseptorilla **26a**. Akseptoreista luotiin koekennot rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PM6:**26a—c**/PNDIT-F3N/Ag, joista parhaiten suoriutuvaksi osoittautui yhdisteestä **26a** valmistettu kenno LUMO-tasostaan odotetusti johtuvan korkean 0,91 V:n jännitteen ja 79 %:n täytekertoimen ansiosta 23,5 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden ohella johtaen 16,8 %:n hyötysuhteeseen. Kennoista toiseksi parhaiten suoriutuva oli **26c** lähinnä hyvän 25,0 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheydensä ansiosta johtaen matalimmasta 0,845 V:n jännitteestä huolimatta 15,5 %:n hyötysuhteeseen, kun taas **26b** putosi kaikkien parametriensa osalta näiden kahden välille saavuttaen surkeimman hyötysuhteen. Ryhmän suorittamista Transient Photocurrent (TPC)- ja TPV-kokeista selvisi varauksen rekombinaatioajan olevan kennoille **26a—c** 2,52, 1,01 ja 1,46  $\mu$ s, joten yhdisteen **26a** voidaan turvallisesti sanoa omaavan parhaat varauksenkuljettajien rekombinaation vastaiset ominaisuudet. SCLC-mittauksilla selvitetty varauksenkuljettajien liikkuvuusarvot on listattu taulukossa 8. Vaikka arvoista nähdään yhdisteen **26a** omaavan hieman pienemmän elektroniliikkuvuusarvon ja merkittävästi pienemmän aukonliikkuvuusarvon, ovat arvot kuitenkin hyvässä suhteessa toisiinsa ( $\mu_e/\mu_h$  1,6) verraten **26b—c** vastaaviin 1,9 ja 1,8 suhdelukuihin, mikä tukee havaintoja rekombinaatioajasta. Akseptorifilmeille suoritetuista GIWAXS-mittauksista selviää yhdisteen **26a** omaavan selvästi heikoimmat kiteenmuodostusominaisuudet päätellen  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumispiikeistä selvitetystä (010)-koherenssipituuksista, jotka ovat yhdisteille **26a—c** 10,1, 17,2 ja 15,6 Å. Täysin sama trendi nähdään myös seosfilmeille suoritetuista GIWAXS-mittauksista ja havainnot osuvat hyvin yhteen myös varauksenkuljettajamittauksien tuloksien kanssa. Seosfilmeille tehtiin lisäksi AFM-mittauksia hienorakenteen yksityiskohtien selvittämiseksi ja yhdisteestä **26a** valmistetun seosfilmin huomattiin omaavan selvästi matalimman pinnan karkeuden neliöllisen keskiarvon (1,28 nm), verrattuna seosfilmien **26b—c** vastaaviin 1,63 ja 1,42 nm:n arvoihin. Lisäksi AFM-faasikuvauksista oli havaittavissa yhdisteestä **26a** valmistetun seosfilmin pienin hienorakenteen aluekoko, mikä varmistui myös GISAXS-mittauksilla selvitettyillä 20,3, 43,1 ja 37,2 nm:n aluekoon mitoilla yhdisteille **26a—c**. Liian suuret aggregaattialueet huonontavat varauksenkuljettajien dissosiaatiota ja niiden kulkeutumista elektrodeille asti, joten aggregaatio-ominaisuuksiensa takia yhdisteistä

**26b—c** valmistetut kennot eivät saavuttaneet tarpeeksi korkeaa virtatiheyttä hyvästä punasiirtyneestä absorptioprofiilista huolimatta.

Vastaavalla pääteryhmien substituutiostrategialla edettiin tutkimuksessa, jossa pääteryhmät dihalogenoitiin käyttäen kolmea erilaista fluorin, bromin ja kloorin yhdistelmää niiden synergististen vaikutusten selvittämiseksi.<sup>53</sup> Yhdiste **27a** dihalogenoitiin fluorilla ja kloorilla, **27b** bromilla ja fluorilla ja **27c** bromilla ja kloorilla (kuva 7). CV-mittauksista selvitettyt energiatasot olivat kaikille yhdisteille lähes täysin samat (1,33 eV) optisen kaistavälin ohella (taulukko 8). Liuosmittauksissa akseptorit omasivat hyvän absorption 450—800 nm:n alueella ja absorptiomaksimit yhdisteille **27a—c** olivat 740, 743 ja 747 nm. Ohutfilmeistä mitattuna yhdisteiden absorptioprofiilit laajenivat 500—920 nm alueelle ja absorptiomaksimit olivat punasiirtyneet samassa järjestyksessä 830, 832 ja 834 nm viitaten kaikkien yhdisteiden omaavan tehokkaat  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisominaisuudet. Yhdisteistä valmistettiin koekennot rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PM6:**akseptori**/PDIN/Ag, ja taulukossa 7 listatuissa parametrimittauksista selviää kloori-fluori substituoidusta yhdisteestä **27a** valmistetun kennon selvästi paras 17,5 %:n hyötysuhde, johtuen korkeista 26,5 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden ja 77,9 %:n täytekertoimen arvoista. Yhdisteestä **27c** valmistetun kennon 0,86 V:n jännite oli joukon korkein, mutta yhdiste suoriutui kennorakenteessa muilta osin merkittävästi muita huonommin saavuttaen 22,1 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheyden ja 71,6 %:n täytekertoimen, jolloin tuloksena oli 13,6 %:n hyötysuhde. Yksi selitys yhdistettä **27a** hyödyntävän kennon korkealle virtatiheyden arvolle löytyy EQE-käyrästä, josta selviää erinomainen noin 80 %:n fotonivaste 500—800 nm:n välillä antaen sille huomattavan eron muihin akseptoreihin, vaikka fotonivaste 300—400 nm alueella olikin yhdisteestä **27b** valmistettua kennoa heikompi. SCLC-mittauksilla selvitetty varauksenkuljettajien liikkuvuusarvot näkyvät taulukossa 8 ja niistä havaitaan yhdisteestä **27a** valmistetun kennon selvästi parhaat ja tasapainoisimmat varauksenkuljetusominaisuudet, mikä tukee sen saavuttamia muihin koekennoihin verrattuna merkittävästi korkeampia virtatiheyden ja täytekertoimen arvoja. AFM-mittauksilla saaduista faasikuvista selviää yhdisteistä **27a** ja **27b** valmistettujen aktiivikerrosten omaavan kuitumaisia pintakiderakenteita viitaten huomattavasti parempiin kideominaisuuksiin valituilla halogenointiyhdistelmillä verrattuna akseptorista **27c** valmistetun kennon vastaaviin. Tätä havaintoa tukevat osittain myös pintamorfoloian karkeuden neliölliset keskiarvot, jotka ovat järjestyksessä **27a—c** 2,7 nm; 1,9 nm ja 0,9 nm.

Yhdisteen **27a** havaittiin siis saavan aikana selvästi karkeimman pinnan hienorakenteen valamisen yhteydessä kiteytymisominaisuuksistaan johtuen, mutta karkeus ei kuitenkaan estä hyvää kontaktia muuhun kennorakenteeseen. Myös TEM-kuvaukset osoittavat täysin saman trendin, joka osuu yhteen yhdisteiden täytekertoimien ja  $\mu_e/\mu_h$  -arvoista havaitun trendin kanssa siirryttäessä yhdisteestä **27a** yhdisteeseen **27c**. Akseptorifilmeille suoritetuista röntgendiffraktiomittauksista (2D-GIXD) paljastuu yhdisteiden omaavan odotetusti samanlaiset tasomaiset pakkautumisominaisuudet, mutta yhdisteen **27a** diffraktiointensiteetti on muihin yhdistefilmeihin verrattuna voimakkaampi, mikä osoittaa sen kykenevän tehokkaampaan molekyylienväliseen pakkautumiseen. Sama trendi nähdään myös seosfilmeille suoritetuissa diffraktiomittauksissa järjestyksessä **27a—c** 24,9 Å:stä 23,8 Å:iin laskevan kiteiden koherenssipituuksien (010) lisäksi. Fluori-kloori-dihalogenoitu yhdiste **27a** näyttäisi siis omaavan etenkin bromi-kloori-yhdisteeseen **27c** verrattuna selvästi paremmat kideominaisuudet, saaden aikaan paremman aktiivikerroksen hienorakenteen ja sitä myötä tehostuneet varauksenkuljetusominaisuudet.

Aiemmin läpikäytyjen yhdisteen **21** sivuketjumuokkauksien lisäksi myös sen ulommaisten tiofeenyksikköjen sivuketjujen substituointia on tutkittu morfologian parantamista ajatellen, kuten yhdisteiden **28a—c** (kuva 8) tapauksessa, jossa alkuperäiset undekyyli sivuketjut on korvattu erilaisilla haaroittuneilla ketjuilla alkaen 2-butylioktyylistä päättyen 2-oktyylidekyyliin.<sup>54</sup> Liuosabsorptiomittauksista selvisi koko koesarjan lähes identtiset absorptioprofiilit akseptori kontrolliin **21** verrattuna 731 nm:iin sijoittuvalla absorptiomaksimilla. Ohutfilmeistä mitattuna sekä kontrollin että koesarjan filmien absorptioprofiilit laajenevat hieman ja yhdisteiden **28a—c** absorptiomaksimi punasiirtyy 807 nm:iin kontrolliakseptorin vastaavan siirtyessä 820 nm:iin. CV-mittauksilla selvitettyt HOMO-tasot olivat sarjalle **28a—c** -5,68—-5,71 eV välillä (taulukko 8), eli muutosta yhdisteen **21** vastaavaan -5,74 eV:n tasoon ei ole tapahtunut. Koesarjan -3,9 eV LUMO-tasoa tarkastellessa huomataan niiden olevan 0,17 eV korkeampi kontrolliin verrattuna, johtaen hieman (0,03 eV) laajentuneisiin kaistavälin arvoihin. Yksikidekristallografisesta-analyysistä selvisi yhdisteen **21** kaltaisille molekyylielle tyypillisen tasomaisen  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisen vallitsevan koko koesarjalle, mutta lisäksi yhdisteiden **28a—c** huomattiin muodostavan merkittävästi tiiviimpiä molekyylinvälisiä yhteyksiä johtuen muunnelluista haaroittuneista sivuketjuista. Akseptorin **21** pääosin tasossa vuorovaikuttavat sivuketjut muodostavat siten yksinkertaisemman

tasomaisen symmetrian, kun taas koesarjan **28a–c** sivuketjut saavat aikaan rotaatiosymmetriaa ja sitä kautta tehokkaammat molekyylienväliset yhteydet mahdollistaen erilaiset ja voimistuneet varauksenkuljetusominaisuudet. Ohutfilmeille suoritetuilla GIWAXS-mittauksilla todennettiin samat pakkautumispreferenssit, mutta yhdisteiden **28a–c**  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisetäisyyksissä havaittiin pieni kasvu viitaten prosessointimenetelmän vaikutukseen kiteiden muodostuksessa. Yhdisteen **21** huomattiin muodostavan kiteiden lisäksi myös amorfisia alueita, mitä ei yhdisteiden **28a–c** koefilmeissä havaittu.

Yhdisteistä muodostettiin koekennot konfiguraatiolla PM6:**Akseptori**, ja yhdisteestä **28a** valmistettu kenno paljastui selvästi parhaiten suoriutuvaksi 0,87 V:n jännitteellä, 25,7 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheydellä ja 81,5 %:n täytekertoimella, mikä johti 18,3 %:n hyötysuhteeseen (taulukko 7).<sup>54</sup> Kontrollikennoon verrattuna virtatiheyttä lukuunottamatta kaikissa parametreissa tapahtui selkeää nousua, mutta virtatiheyden arvo oli kontrollikennolla 25,9 mA cm<sup>-2</sup> eli 0,19 yksikköä korkeampi. SCLC-mittauksilla selvitetty varauksenkuljettajien liikkuvuusarvot  $\mu_e$  ja  $\mu_h$  olivat korkeimmat yhdisteestä **28a** valmistetulle aktiivikerrokselle (taulukko 8) ja myöskin erittäin hyvin tasapainossa suhdeluvulla 1,62 tukien kidemittauksista saatuja havaintoja. Lisäksi suoritetuista  $P_{diss}$ -laskuista selviää yhdisteestä **28a** valmistetun seosfilmin omaavan parhaat varauksenkuljettajien erottamisominaisuudet selittäen korkean täytekertoimen arvon. Energiahäviö-analyysistä ( $E_{loss}$ ) paljastui kontrollin ja koesarjan seosfilmien lähes identtiset energiahäviön lähteet, vain säteilemättömän rekombinaation arvoissa oli eroa. Yhdisteestä **21** valmistetun laitteen havaittiin omaavan korkeimman  $\Delta E_3$ :n arvon (0,25 eV), jonka havaittiin pienenevän edettäessä koesarjassa yhdisteestä **28a** (0,24 eV) yhdisteeseen **28c** (0,22 eV), lukuunottamatta yhdistettä **28b**, josta saadussa kennorakenteessa  $\Delta E_3$  pysyi samana kontrolliin nähden (taulukko 7). Aktiivikerroksen hienorakenteen morfologiaa tarkasteltiin GIWAXS-mittauksilla, joista havaittiin akseptorista **21** valmistetun seosfilmin omaavan vahvimman  $\pi$ - $\pi$ -diffraktiopiikin ja 24,7 Å:n kiteiden koherenssipituuden. Yhdisteistä **28a–c** valmistetuista seosfilmeistä havaittiin niiden omaavan lyhyemmät koherenssipituudet välillä 17,4–18,4 Å ja sivuketjun pituuden mukaan kasvavan  $\pi$ - $\pi$ -pakkautumisetäisyyden, mistä johtuen **28a** oli kaikista yhdisteistä pakkautuvin valitun donorin kanssa sekoitettuna. Lisäksi havaittiin yhdisteestä **28a** valmistetun seoksen omaavan merkittävästi pidemmän koherenssipituuden seosfilmissä (4,3 nm) verrattuna puhtasfilmiin (2,8 nm), mikä kielii sivuketjumuutoksen aikaansaamista suotuisista järjestäytymisominaisuuksista seosfilmeissä.

Lisäksi suoritetuista AFM-mittauksista selvisi pintamorfologian laatuero eri seosten välillä ja etenkin yhdiste **28c** erottui joukosta valtavilla kiteillään, jotka tekivät hienorakenteesta hyvin heterogeenisen. Sen sijaan yhdiste **28a** muodosti kuitumaisia kiderakenteita koko hienorakenteensa halki saaden aikaan sopivan homogeenisen seoksen ja sitä kautta tehostetut varauksenkuljettajien erottelu- ja kuljetusominaisuudet. Ryhmä valmisti akseptoreista myös käänteisen kennorakenteen koekennot, jotka suoriutuivat lähes yhtä hyvin normaaleihin koekennoihin verrattuna (**28a** hyötysuhde 18,1 %), mikä voi olla hyödyksi erilaisia kennotyyppejä punnittaessa kaupallistamisvaiheessa.

Vastaavaa tiofeeniyksikköjen sivuketjusubstituutiostartegiaa on käyty läpi myös tutkimuksessa, jonka yhdisteissä **29a–c** (kuva 8) hyödynnettiin *orto-*, *meta-* ja *para-* substituoituja fenyyliheksyyleitä sivuketjuorientaation roolin selvittämiseksi.<sup>55</sup> Kaikki akseptorit omasivat hyvän liukoisuuden kloroformissa, klooribentseenissä ja toluenissa, joista kloroformiliuokselle suoritetuista absorptiomittauksista selvisi yhdisteiden omaavan lähes identtiset absorptioprofiilit välillä 300–780 nm absorptiomaksimeilla 730 nm (**29a**) ja 728 nm (**29b–c**). Yhdisteistä valettiin filmit ja niille suoritetuista absorptiomittauksista paljastui yhdisteiden **29a–c** filmien absorptiomaksimien 60, 78 ja 77 nm:n punasiirtymät, joissa havaittavat erot viittaavat akseptorin **29a** huonompiin pakkautumisominaisuuksiin. Laskettu  $E_g^{opt}$ -arvo oli yhdisteelle **29a** hieman korkeampi muihin akseptoreihin verrattuna ja CV-mittauksilla selvitettyissä LUMO/HOMO-arvoissa nähtiin vastaava trendi yhdisteen **29a** erityisesti LUMO-tason ollessa hieman kohonnut muihin akseptoreihin nähden (taulukko 8). Yhdisteistä valmistettiin koekennot rakenteella ITO/PEDOT:PSS/PTQ10:**29**/PNDIT-F3N/Ag, ja parhaiten suoriutuvaksi akseptoriksi paljastui *meta*-substituoitu akseptori **29b** hyvällä 0,88 V:n jännitteellä, 25,3 mA cm<sup>-2</sup> virtatiheydellä ja 79,3 %:n täytekertoimella, johtaen 17,7 %:n hyötysuhteeseen. Akseptori **29a** saavutti selkeästi korkeimman jännitteen (0,92 V) johtuen sen kohonneesta LUMO-arvosta, mutta hävisi täytekertoimen ja virtatiheyden arvoissa muille todennäköisesti huonompien pakkautumisominaisuuksiensa takia. Laitteille suoritetuista EQE-mittauksista selvisi akseptoreista **29b–c** valmistettujen kennojen laajat ja voimakkaat valovasteen arvot jopa 83,3 % EQE-maksimilla. Yhdisteestä **29a** valmistettu kenno omasi hieman kapeamman ja vaimeamman valovasteen 78 % maksimilla selittäen sen matalammat virtatiheyden arvot.

Seosfilmeille suoritetuilla SCLC-mittauksilla selvitetty varauksenkuljettajien liikkuvuusarvot on listattu taulukkoon 8 ja niistä nähdään yhdisteen **29b** tuottavan kennorakenteessa selkeästi voimakkaimmat ja tasapainoisimmat varauksenkuljetusominaisuudet tukien havainnot virtatiheydestä ja täytekertoimesta, mikä osuu myös hyvin yhteen aiemmin tehdyistä havainnoista *meta*-substituoitujen alkyyliketjujen tehostetusta aggregaatiosta yhdisteellä **2**.<sup>20,55</sup> Yhdisteen **29a** tuottamia kuljetusominaisuuksia tarkastellessa paljastui sen jäävän selvästi muiden jalkoihin tukien havainnot huonosta suoriutumisesta korkeasta jännitteestä huolimatta. Pelkille akseptorifilmeille suoritetut GIWAXS-mittaukset paljastivat yhdisteiden **29a—c** omaavan 3,57; 3,45 ja 3,55 Å:n  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumisetäisyydet ja 1,5; 2,8 ja 1,7 nm:n kiteen koherenssipituudet tasomaisen pakkaantumisen ohella. Tämän lisäksi yhdisteiden **29b—c** fenyyliisivuketjujen havaittiin muodostavan tasosta ulospäin osoittavia 'siltoja', mikä tukee varauksenkuljettajien arvoissa nähtäviä eroja etenkin akseptorin **29b** osalta. PTQ10:**29a—c** -seosfilmeille suoritetut GIWAXS-mittaukset osoittivat vastaavan trendin paljastaen akseptorista **29b** valmistetun seoksen 7,7 nm:n koherenssipituuden toisaalta pisimmän 2,9 nm  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumisetäisyyden ohella, mikä todistaa sen parhaat aggregaatio-ominaisuudet ja hyvän kontaktinmuodostuksen donoripolymeeriin,  $\pi$ - $\pi$ -pakkaantumisen ollessa koesarjan heikoin. Havainnot varmistettiin AFM- ja TEM-mittauksilla, joista paljastui kaikkien seosfilmien omaavan pinnan karkeuden RMS-arvon välillä 1,0—1,2 nm. *Orto*-substituoidun yhdisteen **29a** seosfilmin huomattiin omaavan voimakkaimman erottumisen akseptorin ja donorin välillä mikä huononsi hienorakenteen laatua ja vaikeutti varauksenkuljettajien erotuksen saavuttamista. Molekyyli geometrian selvittämiseksi suoritetuilla DFT-laskelmilla paljastui yhdisteiden heksyyli ketjujen asettuvan merkittävästi eri tavoin: akseptorin **29a** heksyyli ketjut asettuivat vaakatasoon, yhdisteen **29b** ketjut viistottain ja yhdisteen **29c** ketjut pystyasentoon, tukien havaittuja eroja varauksenkuljettajien arvoissa.

## 4 Yhteenveto

Fullereenin korvaaminen pienmolekyylisillä push-pull-tyyppin akseptoreilla näyttäisi tarkastellun datan valossa olevan hyvinkin mahdollista vaikka fullereenia käytetään vielä akseptoritutkimuksissa. Toisaalta sitä käytetään lähinnä ternäristen aktiivikerrosseosten absorptioprofiilin täydentämisessä kuten akseptorin **13a** tapauksessa.<sup>34</sup> Tässä tutkielmassa on nostettu esille vain muutamia fullereenikontrollikennoja, mutta näihin verrattuna uudet push-pull-akseptorit ovat jo menneet selvästi ohi suorituskyvysään.<sup>16,37</sup>

Push-pull-materiaalien yhtenä hienosäätämiskeinona on käytetty heteroatomisubstituutiota, jonka avulla on pyritty muuttamaan akseptorin energiatasoja jännite- ja absorptioominaisuuksien muuttamiseksi. Fluorausta käytettäessä tapahtuu HOMO- ja LUMO-tason laskua, joka johtaa jännitteen laskemiseen kennorakenteessa. Esimerkkinä tästä toimii yhdiste **3b**<sup>21</sup>, jossa fluoratulle akseptorille tyypilliseen tapaan havaitaan madaltuneet jännitteen arvot samalla kun tehostuneiden molekyyliensisäisten ja -välisten vuorovaikutusten johdosta parantunut pakkautuminen saa aikaan kohonneet varauksenkuljetusominaisuudet johtaen korkeaan täytekerroimen arvoon. Samassa esimerkissä nähtävä merkittävä virtatiheyden nousu johtuu myös fluorauksen aikaansaamasta kaistavälin kaventumisesta ja sen myötä parantuneesta absorptioprofiilista.

Toinen tärkeä tutkimushaara on push-pull-rakenteen tasomaiseen pitkän konjugaation runkoon liitettävien liukoisuutta parantavien sivuketjusubstituenttien vaikutusten tasapainottaminen, sillä niillä on kauaskantoisia vaikutuksia kennorakenteen toimintaan ja valitun filminvalmistusmenetelmän toimivuuteen. Hyvänä esimerkkinä tästä toimii yhdistesarja **25a—c**<sup>49,50</sup>, jossa akseptoria **25a** tutkittiin eri liuottimilla prosessoituna spin-coating-menetelmää kennojen valmistukseen käyttäen. Tuloksista huomataan, että halogenoimattomilla liuottimilla pystytään saamaan kloorattuja liuottimia parempia tuloksia tuotantomenetelmien optimoinnin ja oikeanlaisen molekyyliuunnittelun myötä (taulukko 9).<sup>49</sup> Samaa akseptorisarjaa käyttäen valmistettiin koekennoja myös blade-coating-menetelmää hyödyntäen, minkä tuloksena havaittiin keskipituiset sivuketjut omaavan yhdisteen **25b** suoriutuvan hyvin ison pinta-alan (0,81 cm<sup>2</sup>) kennoissa (taulukot 7 ja 8, merkattu symbolilla \*).<sup>50</sup> Näistä tutkimuksista nähdään kuinka liukoisuusominaisuudet vaikuttavat aktiivikerroksen hienorakenteeseen ja kuinka tämä käyttäytyminen muuttuu



prosessointimenetelmää vaihtaessa. Nämä ovatkin olennaisia kysymyksiä, kun tämän tyyppisten aurinkokennojen hyötysuhteet alkavat lähenemään 20 %:a<sup>54</sup> ja laitteiden kaupallistaminen alkaa olemaan ajankohtainen ajatus.

Eräänä ongelmana monilla käsitellyistä akseptoreista on prosessointimenetelmän vaatima lisäaine, joka tuo mukanaan omia ongelmiaan. Esimerkiksi yhdisteen **15** tapauksessa DIO-lisäaineen jättäminen pois kennon valmistuksen yhteydessä johti kennon suorituskyvyn merkittävään laskuun.<sup>37</sup> Sen sijaan esimerkiksi yhdisteestä **25a** valmistettiin koekennoja muutamilla eri tyyppisillä halogenoimattomilla lisäaineilla, minkä tuloksena raportoitiin jopa 15,5 %:n hyötysuhde difenyylietteriä (diphenyl ether, DPE) käyttäen.<sup>49</sup> DIO:n tyyppisistä lisäaineista on myös ympäristövaikutusten lisäksi motiivia hankkiutua eroon negatiivisten stabiilisuusvaikutusten takia. DIO-lisäaineen on havaittu huonontavan kennojen fotostabiiliutta fotoradikaalinmuodostuksen kautta, jos kennoa ei huuhdella hyvin valmistuksen yhteydessä, mikä voi olla hankalaa teollisen mittakaavan tuotannossa.<sup>38</sup>

Push-pull-materiaalien suoriutuminen kennorakenteissa on siis jo erittäin vaikuttavalla tasolla, mutta vaikka nopean kehitysvauhdin tuottamat tulokset ovatkin lupaavia, on vielä ratkaistava monia ongelmia ennen kennojen kaupallistamista. Kun kennot alkavat ylittämään 20 % hyötysuhteita, olisikin ehkä aika alkaa panostamaan materiaalien stabiilisuuteen. Tällä hetkellä lähes kaikki tutkielmassa käsitellyistä kennoista omaavat hyvät lämpöstabiilisuusomaisuudet, mutta yleensä laitteet pysyvät toimintakuntoisena pidemmän aikaa vain laboratorio-olosuhteissa. Stabiilisuus yhdistettynä teollisen mittakaavan tuotantoprosesseihin saisikin kennot jo hyvin lähelle kaupallistamistavoitetta.

## 5 Viiteluettelo

- <sup>1</sup> An M., Xie F., Geng X., Zhang J., Jiang J., Lei Z., He D., Xiao Z., Ding L. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1602509.
- <sup>2</sup> Facchetti A. *Mater. Today*, **2013**, *16*, 123.
- <sup>3</sup> Glatthaar M., Niggemann M., Zimmermann B., Lewer P., Riede M., Hinsch A., Luther J. *Thin Solid Films*, **2005**, *491*, 298.
- <sup>4</sup> Moliton A., Nunzi J.-M. *Polym. Int.*, **2006**, *55*, 583.
- <sup>5</sup> Nelson J. *The Physics of Solar Cells. Imperial College Press: London*, **2003**, 1.
- <sup>6</sup> Rand B.P., Genoe J., Heremans P., Poortmans J. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **2007**, *15*, 659.
- <sup>7</sup> Hofinger J., Putz C., Mayr F., Gugujonovic K., Wielend D., Scharber M.C. *Mater. Adv.*, **2021**, *2*, 4291.
- <sup>8</sup> Karki A., Vollbrecht J., Dixon A.L., Schopp N., Schrock M., Reddy G.N.M., Nguyen T.-Q. *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1903868.
- <sup>9</sup> Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A. J., Wudl F. *Science*, **1992**, *258*, 1474
- <sup>10</sup> He Y., Li Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 1970.
- <sup>11</sup> Baran D., Kirchartz T., Wheeler S., Dimitrov S., Abdelsamie M., Gorman J., Ashraf R. S., Holliday S., Wadsworth A., Gasparini N., Kaienburg P., Yan H., Amassian A., Brabec C. J., Durrant J. R., McCulloch I. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, 3783.
- <sup>12</sup> Nielsen C. B., Holliday S., Chen H.-Y., Cryer S. J., McCulloch I. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 2803.
- <sup>13</sup> Katz E.; Chapter 13 – Fullerene Thin Films as Photovoltaic Material In: *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, 1; Soga Tetsuo; Elsevier, **2006**, 369.
- <sup>14</sup> Li Q.-Y., Xiao J., Tang L.-M., Wang H.-C., Chen Z., Yang Z., Yip H.-L., Xu Y.-X. *Org. Electron.*, **2017**, *44*, 217.
- <sup>15</sup> Zhao F., Dai S., Wu Y., Zhang Q., Wang J., Jiang L., Ling Q., Wei Z., Ma W., You W., Wang C., Zhan X. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1700144.
- <sup>16</sup> Lin Y., Wang J., Zhang Z.-G., Bai H., Li Y., Zhu D., Zhan X. *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 1170.
- <sup>17</sup> Mihailitchi V. D., van Duren J. K.J., Blom P. W.M., Hummelen J. C., Janssen R. A.J., Kroon J. M., Rispen M. T., Verhees W.J. H., Wienk M. M. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 43.
- <sup>18</sup> Ebenhoch B., Thomson S. A.J., Genevičius K., Juška G., Samuel I. D.W. *Org. Electron.*, **2015**, *22*, 62.
- <sup>19</sup> Bin H., Zhang Z.-G., Gao L., Chen S., Zhong L., Xue L., Yang C., Li Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 4657.
- <sup>20</sup> Yang Y., Zhang Z.-G., Bin H., Chen S., Gao L., Xue L., Yang C., Li Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 15011.
- <sup>21</sup> Zhao F., Dai S., Wu Y., Zhang Q., Wang J., Jiang L., Ling Q., Wei Z., Ma W., You W., Wang C., Zhan X. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1700144.
- <sup>22</sup> Lin Y., Zhao F., He Q., Huo L., Wu Y., Parker T. C., Ma W., Sun Y., Wang C., Zhu D., Heeger A. J., Marder S. R., Zhan X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 4955.
- <sup>23</sup> Price S.C., Stuart A.C., Yang L., Zhou H., You W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4625.
- <sup>24</sup> Zhao W., Li S., Yao H., Zhang S., Zhang Y., Yang B., Hou J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 7148.
- <sup>25</sup> Zhao W., Qian D., Zhang S., Li S., Inganas O., Gao F., Hou J. *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 4734.
- <sup>26</sup> Dai S., Zhao F., Zhang Q., Lau T.-K., Li T., Liu K., Ling Q., Wang C., Lu X., You W., Zhan X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 1336.
- <sup>27</sup> Li S., Ye L., Zhao W., Zhang S., Mukherjee S., Ade H., Hou J. *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 9423.
- <sup>28</sup> Yao H., Ye L., Hou J., Jang B., Han G., Cui Y., Su G.M., Wang C., Gao B., Yu R., Zhang H., Yi Y., Woo H.Y., Ade H., Hou J. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1700254.
- <sup>29</sup> Xie D., Liu T., Gao W., Zhong C., Huo L., Luo Z., Wu K., Xiong W., Liu F., Sun Y., Yang C. *Sol. RRL*, **2017**, *1*, 1700044.
- <sup>30</sup> Zhang Z., Yu J., Yin X., Hu Z., Jiang Y., Sun J., Zhou J., Zhang F., Russell T.P., Liu F., Tang W. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1705095.
- <sup>31</sup> Zhang Z., Liu X., Yu J., Wang H., Zhang M., Yang L., Geng R., Cao J., Du F., Liu F., Tang W. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 13279.
- <sup>32</sup> Zhang Z., Wang H., Yu J., Sun R., Xu J., Yang L., Geng R., Cao J., Du F., Min J., Liu F., Tang W. *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 1297.
- <sup>33</sup> Zhang Z., Guang S., Yu J., Wang H., Cao J., Du F., Wang X., Tang W. *Sci. Bull.*, **2020**, *65*, 1533.
- <sup>34</sup> Baran D., Ashraf R.S., Hanifi D.A., Abdelsamie M., Gasparini N., Röhr J.A., Holliday S., Wadsworth A., Lockett S., Neophytou M., Emmott C.J.M., Nelson J., Brabec C.J., Amassian A., Salteo A., Kirchartz T., Durrant J.R., McCulloch I. *Nat. Mater.*, **2017**, *16*, 363.

- <sup>35</sup> Holliday S., Ashraf R.S., Wadsworth A., Baran D., Yousaf S.A., Nielsen C.B., Tan C.-H., Dimitrov S.D., Shang Z., Gasparini N., Alamoudi M., Laquai F., Brabec C.J., Salleo A., Durrant J.R., McCulloch I. *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 11585.
- <sup>36</sup> Wadsworth A., Ashraf R.S., Abdelsamie M., Pont S., Little M., Moser M., Hamid Z., Neophytou M., Zhang W., Amassian A., Durrant J.R., Baran D., McCulloch I. *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 1494.
- <sup>37</sup> Liu F., Zhou Z., Zhang C., Vergote T., Fan H., Liu F., Zhu X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 15523.
- <sup>38</sup> de Villers B.J.T., O'Hara K.A., Ostrowski D.P., Biddle P.H., Shaheen S.E., Chabynyc M.L., Olson D.C., Kopidakis N. *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 876.
- <sup>39</sup> Yang L., Song X., Yu J., Wang H., Zhang Z., Geng R., Cao J., Baran D., Tang W. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 22279.
- <sup>40</sup> Li M., Liu Y., Ni W., Liu F., Feng H., Zhang Y., Liu T., Zhang H., Wan X., Kan B., Zhang Q., Russell T.P., Chen Y. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 10409.
- <sup>41</sup> Qiu N., Zhang H., Wan X., Li C., Ke X., Feng H., Kan B., Zhang H., Zhang Q., Lu Y., Chen Y. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1604964.
- <sup>42</sup> Zhang G., Yang G., Yan H., Kim J.-H., Ade H., Wu W., Xu X., Duan Y., Peng Q. *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1606054.
- <sup>43</sup> Chen T.-W., Peng K.-L., Lin Y.-W., Su Y.-J., Ma K.-J., Hong L., Chang C.-C., Hou J., Hsu C.-S. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 1131.
- <sup>44</sup> Zou Y., Yuan J., Zhang Y., Zhou L., Zhang G., Yip H.-L., Lau T.-K., Lu X., Zhu C., Peng H., Johnson P.A., Leclerc M., Cao Y., Ulanski J., Li Y. *Joule*, **2019**, *3*, 1140.
- <sup>45</sup> Yu H., Qi Z., Zhang J., Wang Z., Sun R., Chang Y., Sun H., Zhou W., Min J., Ade H., Yan H. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *29*, 23756.
- <sup>46</sup> Zhou Z., Liu W., Zhou G., Zhang M., Qian D., Zhang J., Chen S., Xu S., Yang C., Gao F., Zhu H., Liu F., Zhu X. *Adv. Mater.*, **2020**, *32*, 1906324.
- <sup>47</sup> Yu H., Ma R., Xiao Y., Zhang J., Liu T., Luo Z., Chen Y., Bai F., Lu X., Yan H., Lin H. *Mater. Chem. Front.*, **2020**, *4*, 2428.
- <sup>48</sup> Cui Y., Yao H., Zhang J., Zhang T., Wang Y., Hong L., Xian K., Xu B., Zhang S., Peng J., Wei Z., Gao F., Hou J. *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 2515.
- <sup>49</sup> Hong L., Yao H., Wu Z., Cui Y., Zhang T., Xu Y., Yu R., Liao Q., Gao B., Xian K., Woo H.Y., Ge Z., Hou J. *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1903441.
- <sup>50</sup> Cui Y., Yao H., Hong L., Zhang T., Tang Y., Lin B., Xian K., Gao B., An C., Bi P., Ma W., Hou J. *Natl. Sci. Rev.*, **2020**, *7*, 1239.
- <sup>51</sup> McDowell C., Abdelsamie M., Toney M.F., Bazan G.C. *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1707114.
- <sup>52</sup> Luo Z., Ma R., Chen Z., Xiao Y., Zhang G., Liu T., Sun R., Zhan Q., Zou Y., Zhong C., Chen Y., Sun H., Chai G., Chen K., Gua X., Min J., Lu X., Yang C., Yan H. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 2002649.
- <sup>53</sup> Wang L., An Q., Yan L., Bai H.-R., Jiang M., Mahmood A., Yang C., Zhi H., Wang J.-L. *Energy Environ. Sci.*, **2022**, *15*, 320.
- <sup>54</sup> Li C., Zhou J., Song J., Xu J., Zhang H., Zhang X., Guo J., Zhu L., Wei D., Han G., Min J., Zhang Y., Xie Z., Yi Y., Yan H., Gao F., Liu F., Sun Y. *Nat. Energy*, **2021**, *6*, 605.
- <sup>55</sup> Chai G., Chang Y., Zhang J., Xu X., Yu L., Zou X., Li X., Chen Y., Luo S., Liu B., Bai F., Luo Z., Yu H., Liang J., Liu T., Wong K.S., Zhou H., Peng Q., Yan H. *Energy Environ. Sci.*, **2021**, *14*, 3469.