

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії
Проф. Сергій Вікторович Рябухін
Протокол № _____ засідання кафедри
від “ _____ ” _____ 20__ р.

**ВПЛИВ ПРИРОДИ ПРОТИІОНУ КАТІОННИХ ПОЛІМЕТИНОВИХ
БАРВНИКІВ З РІЗНОЮ БУДОВОЮ КІНЦЕВИХ ГРУП НА
ФОТОВОЛЬТАЇЧНІ ПАРАМЕТРИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА
ЇХ ОСНОВІ**

Випускна кваліфікаційна робота магістерки
студентки спеціальності

102 Хімія

ОП «Хемоінформатика»

Матюшенко Світлани Олександрівни

Науковий керівник
доцент кафедри супрамолекулярної хімії
кандидат хімічних наук
Булавко Геннадій Володимирович

Оцінка захисту роботи

Київ – 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Ключові слова: поліметинові барвники, фотоерс, сонячні комірки, спектрально-люмінісцентні властивості, поліметини, фотоіндуковане перенесення, йонні пари

Виявлено, що природа аніону катіонних поліметинових барвників у полімерних сонячних комірках впливає на фотоерс. На підставі дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей встановлено, що поліметини утворюють в них контактні йонні пари. Показано, що різниця в поведінці аніонів визначається їх здатністю до фотоіндукованого перенесення електрона в цих парах.

ABSTRACT

Key words : polymethine dyes, photoers, solar cells, spectral-luminescent properties, polymethines, photoinduced transfer, ion pairs

It was found that the nature of the anion of cationic polymethine dyes in polymer solar cells affects the photovoltage. Based on the study of spectral luminescent properties it was found that polymethines form in them contact ion pairs. It is shown that the difference in behavior of anions is determined by their ability to photoinduced electron transfer in these couples.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Розділ 1. Огляд літератури	6
1.1. Органічні фотовольтаїчні пристрої та принципи їх роботи.....	6
1.2. Матеріали для органічних фотовольтаїчних пристроїв	9
1.3 Матеріали для фотовольтаїчних комірок.....	10
1.3.1 Батареї багат шарового типу.....	10
1.3.2 Батареї з об'ємним гетеропереходом.....	13
1.4 Барвники у фотовольтаїчних структурах.....	17
1.4.1 Поліметинові барвники для органічних фотовольтаїчних пристроїв.....	19
1.4.2 Вплив протиіону катіонних поліметинових барвників на їх спектрально-люмінісцентні, фотофізичні та фотохімічні властивості.....	21
Розділ 2. Експериментальна частина.....	23
2.1 Об'єкти та методи дослідженні	23
2.1.1. Методики очищення вихідних речовин та розчинників.	23
2.1.2. Методики приготування зразків для дослідження фотовольтаїчних характеристик.....	25
2.1.3. Приготування зразків для спектрально-люмінесцентних досліджень.....	26
2.1.4 Методики виміру фотоерс у зразках з вільною поверхнею і сендвіч-структурами.....	26
2.1.5. Методика калібрування джерел опромінення зразків (світлодіодів).....	27
2.1.6 Квантово-хімічні розрахунки	27
Розділ 3. Обговорення експериментальних даних	28

Висновки.....	33
Список джерел.....	34
	використаних

ВСТУП

Для створення фотовольтаїчних перетворювачів сонячної енергії використовуються структури на основі неорганічних, органічних та гібридних матеріалів [1-3]. Центрами поглинання світла та фотогенерації носіїв електричного заряду в них можуть бути органічні барвники, які мають високі коефіцієнти екстинкції в широкому спектральному діапазоні та здатні у збудженому стані як приймати, так і віддавати електрон, взаємодіючи із сусідніми донорами чи акцепторами [4]. За цими вимогами поліметинові барвники (ПБ) вигідно відрізняються від інших класів органічних барвників, оскільки їх хімічну будову і відповідно фотофізичні та фотохімічні властивості можна цілоспрямовани змінювати в широких межах [5].

Традиційно здатність барвників до переносу електрона оцінюється за співвідношенням окисно-відновних потенціалів їх хромофора та полімеру. Роль незабарвленого противоіона у фотовольтаїчних структурах з об'ємним гетерепереходом не враховувалася досі [3], а у двошарових структурах відмічалася в [6, 7].

Метою справжньої роботи було дослідження впливу природи протиіону катіонних поліметинових барвників з різною будовою кінцевих груп на фотовольтаїчні параметри полімерних композитів на їх основі.

РОЗДІЛ 1

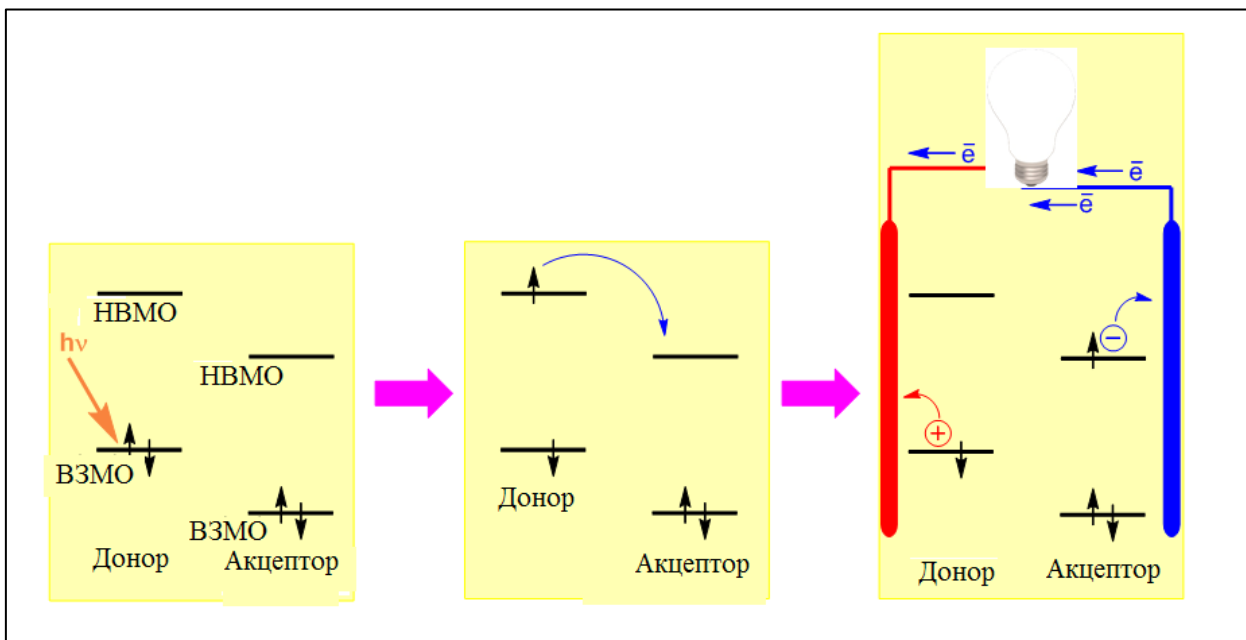
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Органічні фотовольтаїчні пристрої та принцип їх роботи

У 1953р. в дослідному центрі «Bell Labs» (Нью-Джерсі, США) при опроміненні сонячним світлом забруднених шматочків кремнію виявлено поява електричного струму. Це відкриття покладено в основу роботи першої кремнієвої сонячної батареї, винайденої в тому ж центрі, а також створення фотовольтаїчних матеріалів. [8,9] Органічні фотовольтаїчні матеріали почали отримувати з середини 80-х років минулого століття. Виробництво фотовольтаїчних пристроїв на основі таких матеріалів є дешевшим і суттєво простішим, ніж неорганічних аналогів.

Здатність органічних фотовольтаїчних матеріалів до створення наноконструкцій дозволяє досягати необхідної морфології активної кулі та більшої адаптованості форми та габаритів фотовольтаїчного пристрою. [10] Не менш важливою є відносна легкість, з якою можна змінювати структуру та хімічний склад полімерів, що дозволяє цілеспрямовано оптимізувати їх властивості залежно від специфіки застосування кінцевого матеріалу. [11] Це дає можливість створювати тонкоплівочні гнучкі панелі великих розмірів на основі органічних з'єднань, які необхідні для вирішення низки задач геліоенергетики.

Загальний принцип роботи органічного фотовольтаїчного пристрою полягає у наступному (Мал.1.1.). Механічну суміш або ковалентно пов'язані донорну та акцепторну складники розташовують між двома електродами, що мають різну роботу виходу електрона. Під дією світла відбувається перехід електрона з найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) на нижчу вакантну молекулярну орбіталь (НВМО) фрагмента донора або акцептора в залежності від того, в яку смугу поглинання проводиться збудження.



Малюнок 1.1. Схема, що ілюструє загальний принцип роботи органічного фотовольтаїчного пристрою

У разі збудження донора електрон безвипромінно переходить на НВМО акцептора, а при поглинанні світла акцептором аналогічне перенесення здійснюється з ВЗМО донора на нижчу напівзаповнену молекулярну орбіталь акцептора. В результаті на донорі виникає позитивно заряджений центр (дірка), а в акцепторі негативно заряджений центр (електрон). Різниця потенціалів між електродами обумовлює транспорт носіїв зарядів: електрони рухаються до електрода з більш низькою роботою виходу (катода), а дірки до електрода з більшою роботою виходу (аноду), створюючи тим самим електричний струм. [11] У перших фотовольтаїчних пристроях поділ зарядів досягався за рахунок потенційного бар'єру, який виникає в контактній кулі напівпровідник/метал, - бар'єра Шоттки. [12] Проте такі пристрої неефективні, оскільки фотогенерування зарядів у них відбувається тільки у тонкому шарі поблизу переходу метал - органічний шар. Вихід фотоструму зменшується також через гасіння екситонів на межі цього переходу. [13]

У найбільш удалених органічних фотовольтаїчних структурах заряди генеруються на межі шарів двох різних органічних напівпровідників (гетероперехідні елементи). Такі структури різняться матеріалами та способами виготовлення (або полімерні композити поливають розчинами, які потім випаровують, або використовують напилення у вакуумі).

Використовують два типи фотовольтаїчних структур - шаруваті та з об'ємним гетеропереходом. Головна перевага шаруватих структур полягає в тому, що у них рекомбінація фотогенерованих носіїв заряду за рахунок поділу фотоактивних шарів практично відсутня. Проте фотогенерування зарядів відбувається тільки в тонкому шарі поблизу гетеропереходу, а цією областю поглинається лише невелика частина світла, що падає. Це обмежує квантову ефективність пристрою.

У структурах з об'ємним гетеропереходом² фрагменти донора та акцептора розташовані в одному фотоактивному шарі. Зазвичай він представлений плівкою, яка знаходиться між двома електродами з різною роботою виходу електрона і містить органічні з'єднання з дірковою та електронною провідністю. За рахунок чисельних контактів між молекулами p- та n-типу по всьому об'єму активної кулі забезпечується [14] значна концентрація фотогенерованих зарядів. Сучасні фотовольтаїчні структури з об'ємним гетеропереходом (ФСОГ) є найбільш ефективними.

Будь-яка органічна сонячна батарея з об'ємним гетеропереходом містить в активному шарі суміш напівпровідникових матеріалів p- та n-типу, в якій поглинаються фотони та утворюються вільні носії зарядів. Органічні напівпровідникові матеріали p-типу виступають у ролі електродонорних компонентів, а матеріали n-типу - у ролі електроакцепторних. Фотоіндукований розподіл зарядів за участю донора та акцептора - фундаментальний принцип функціонування всіх відомих органічних фотовольтаїчних пристроїв, а також природних фотосинтетичних систем.

1.2 Матеріали для органічних фотовольтаїчних пристроїв

Правильний вибір матеріалів електродів є дуже складним завданням. Наприклад, оксид індія-олова (ІТО) може збирати з активної кулі пристрою як електроні, так і дірки. Металеві електроди (наприклад, алюміній або срібло) також можуть витягувати обидва типи носіїв зарядів. Низька селективність екстракції дірок та електронів призводить до погіршення фотовольтаїчних характеристик пристрою через масову рекомбінацію носіїв зарядів на електродах. Цю проблему можна вирішити шляхом використання буферних зарядно-транспортних куль на межі розділу між фотоактивною кулею та електродами.

Як матеріали електрон-блокуючих шарів широко використовують оксиди ванадію (V), молібдену (VI), вольфраму (VI), нікелю (II), які наносяться вакуумним напиленням [15,16]. Діоксид титану, карбонат цезію, оксид цинку або похідні фулеренів застосовуються для створення дірочно - блокуючих шарів [15-21]. Використання буферних шарів у пристроях з об'ємним гетеропереходом дозволяє досягати високих значень фактора заповнення (65-75%) та к.к.д . перетворення світла.

1.3 Матеріали для фотовольтаїчних комірок

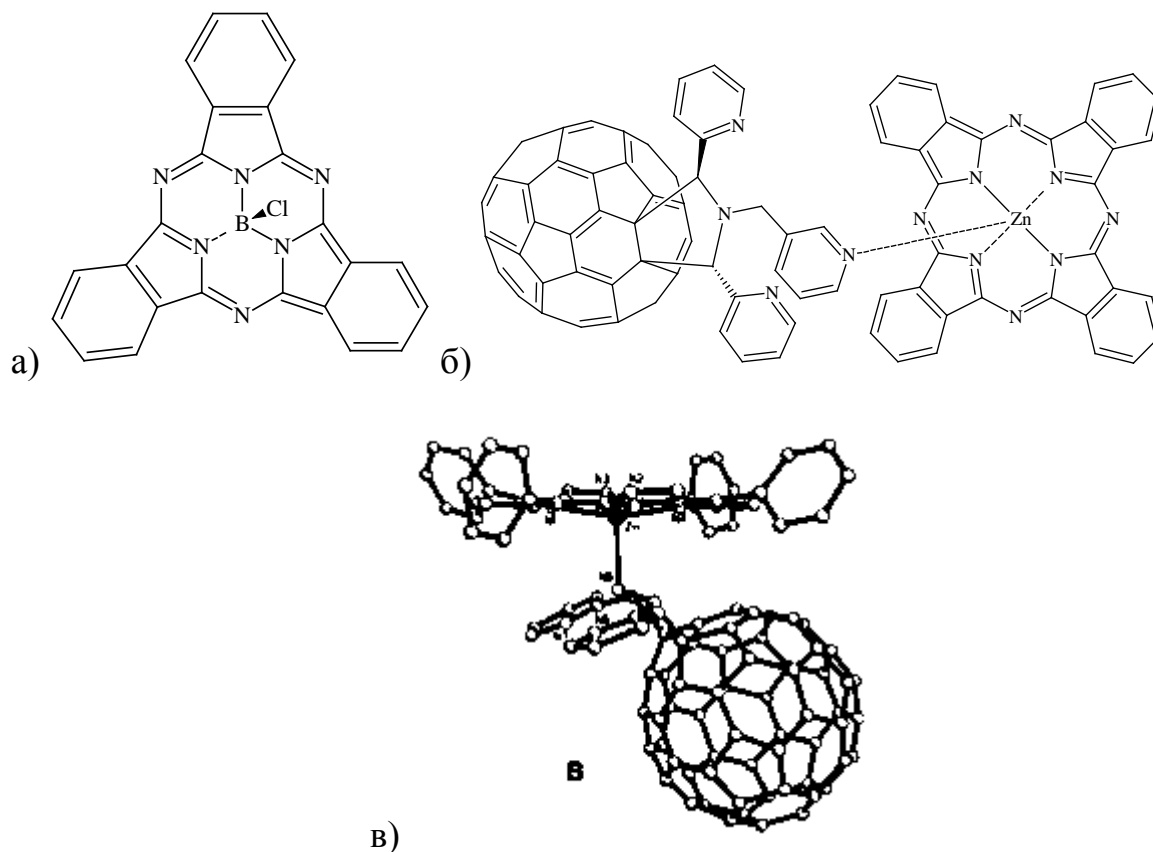
Матеріали, які використовуються в багатошарових комірках і комірках з «об'ємним гетеропереходом», дуже сильно відрізняються за будовою і властивостями.

1.3.1 Батареї багатошарового типу

Першими фотовольтаїчними комірками, що показали прийнятну ефективність (близько 1%), були батареї шарового типу. У 1980-1986 роках Ч.Танг моделював р-п переходи на основі органічних напівпровідників. Він створив перші високоефективні світловипромінюючі органічні діоди. Також Танг у 1986 році вперше довів, що у двошаровій р-п системі (фталоціанін метала (р-тип)/ сполука перилену(п-тип)) з достатньо високою ефективністю відбувається фотоіндуковане розділення зарядів. Це дозволяє перетворювати енергію світла в електричну з к.к.д. близько 1% [22]. В декількох статтях було заявлено про досягнення ефективності близько 3,6% для системи C_{60} /фталоціанін міді, проте ці результати не вдалося відтворити [23]. Для подальшого підвищення ефективності батарей шарового типу були досліджені інші матеріали. Наприклад, замість фталоціаніну міді взяли фталоціанін олова, який активно поглинає у червоній і інфрачервоній областях спектру. Це мало би привести до збільшення фототока, однак максимальна ефективність, що була досягнута, - близько 1%.

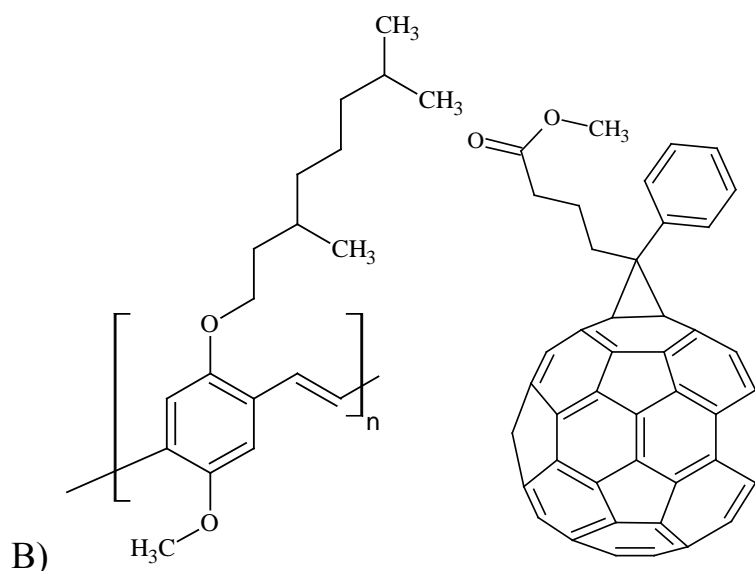
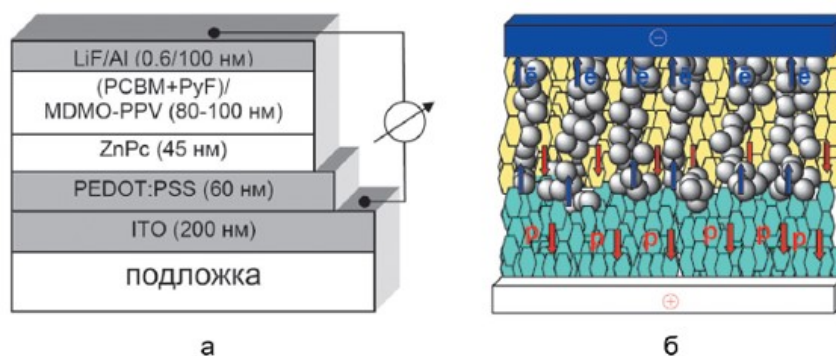
Наступним кроком була оптимізація фотовольтаїчних комірок на основі субфталоціаніна бора і C_{60} . Це збільшило ефективність до 3%. Замість немодифікованого фулерена C_{60} в якості матеріалів п-типу були використані його органічні похідні: піролідинофулерени (Мал.1.2. а). Вони містили хелатуючі піридилні групи. Прекрасна розчинність цих сполук давала змогу наносити їх методом поливу з розчину. В порівнянні з сублимацією у вакуумі цей метод більш економічний і ефективний. Однак піролідинофулерени мають як переваги, так і недоліки. Вони можуть утворювати комплекси на

границі розділу фаз з фталоціаніном цинка (Мал.1.2. б), що підвищує ефективність фотоіндукованого розділення зарядів в донорно-акцепторній системі. На (Мал.1.2. в) зображений приклад такого комплексу. Недоліком є наявність органічних груп, які сильно погіршують електротранспортні властивості фулерена. Максимальна ефективність в результаті склала 1,6% [24].



Малюнок 1.2. Субфталоціанін бора (а), тризаміщеного піролідинофулерена (PyF), що утворює комплекс з фталоціаніном цинка (б). Комплекс піролідинофулерена і тетрафенілпорфірина цинка (в)

Створення «багатокомпонентних» сонячних батарей є дуже перспективним методом. Вони мають таку назву через те, що їх структура основана на об'єднанні комірок шарового типу і комірок з гетеропереходом. Для створення такої сонячної батареї на плівку фталоціаніна цинку наносять замість шару акцепторного матеріалу шар з об'ємним гетеропереходом. Останній представляє собою суміш сполук фулерену і полісопряженого полімеру (Мал.1.3.).



Малюнок 1.3. а. Схема «багатокомплнентної комірки»

б. Процес фотоіндуційованого розділення і транспорту заряду до електродів.

Шар фталоціаніна цинку (ZnPc) блакитний; матриця полімеру (MDMO-PPV) жовта; фаза сполук фулерену (PCBM- PyF) сіра.

в. Молекулярні формули полімерів.

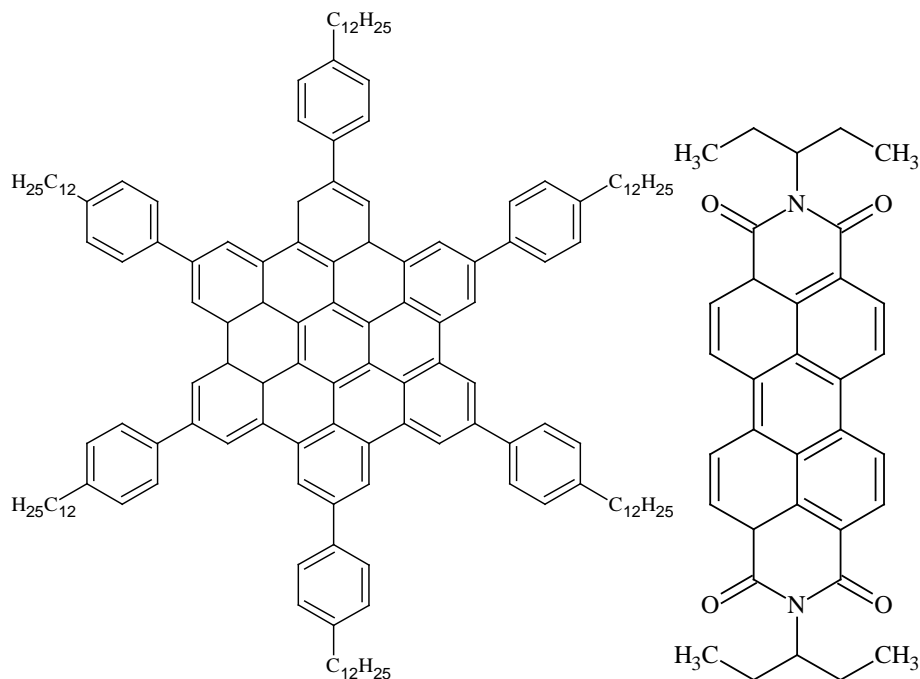
Генерація зарядів у багатокомпонентній фотовольтаїчній комірці відбувається як на границі між шаром фталоціаніна і шаром з об'ємним гетеропереходом, так і в самому шарі з об'ємним гетеропереходом (перенос полімеру на сполуку фулерена). Для досягнення найкращих характеристик в цих пристроях використовують суміш сполук фулерена, яка містить хелатуючі групи зі звичайними метанофулеренами типу PCBM.

Заміна фталоціанінів металів на інші органічні донори - найбільш перспективний метод підвищення ефективності шарового типу. Це було

доведено експериментально. При комбінації фулерена з олігоіофеновим електронодонорним матеріалом в двошаровій комірці досягається ефективність 3,4 %, яка є майже рекордом для комірок такого типу [25].

1.3.2 Батарей з об'ємним гетеропереходом

Активний шар органічних фотовольтаїчних комірок складається з донорного і акцепторного матеріалів. Це досліджується через використання матеріалів, що зазвичай високорозчинні в органічних розчинниках і наносяться з розчину. Зменшити витрати на виробництво пристроїв при використанні сучасних технологій друку (ink-jetprinting та інші) досягається за допомогою нанесення з розчину. При реалізації об'ємного гетеропереходу площа контакту між фазами донора і акцептора на кілька порядків більша, ніж у батарей шарового типу. Це призводить до того, що квантова ефективність фотоіндукованого розділення заряду наближається до 100% в шарах з об'ємним гетеропереходом .



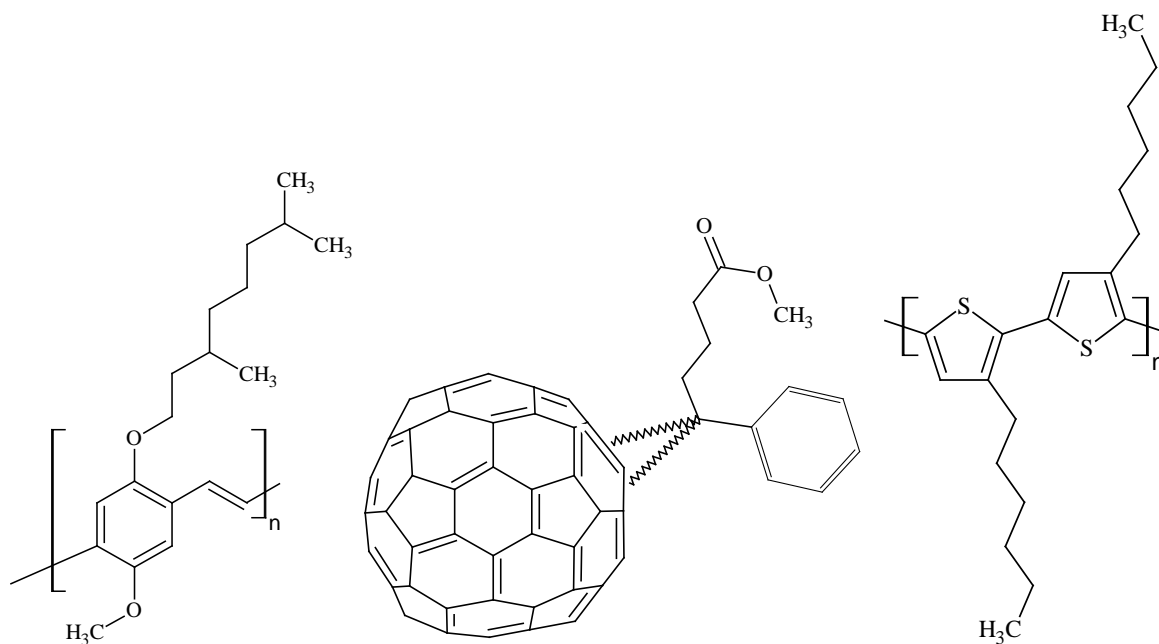
Малюнок 1.4. Сполуки бензокоронена і перилендііміда

Для органічних сонячних батарей найкращими матеріалами з гетерохромним переходом є сполуки фулеренів (n-тип) і поліспряжені

полімери (p-тип). Продовжують досліджуватися і інші комбінації матеріалів. Проте найбільшу ефективність перетворення світла можна досягти у комірках з використанням сполук фулеренів. Цікаве виключення - система на основі сполук бензокоронена і перилендііміда (Мал.1.4.).

Ці сполуки можуть впорядковуватись в стопки в активному шарі батареї, чим забезпечують оптимальну морфологію фотоактивного шару. В такому випадку ефективність перетворення монохроматичного світла з довжиною хвилі 490 нм склала 2.0% [26].

Протягом довгого часу у всіх модельних сонячних батареях використовувалась система PCBM/MDMO-PPV. В ній PCBM – це циклопропанове похідне C₆₀, а MDMO-PPV – заміщений парафеніленвінілен (Мал.1.5.)



Малюнок 1.5. Структури, що найчастіше використовуються в батареях з гетерохромним переходом.

Для системи PCBM/MDMO-PPV максимальна ефективність перетворення світла склала 2,5-2,6 %. Це було досягнуто оптимізацією всіх параметрів при створенні комірок цього типу [27]. Підвищити величину

ефективності перетворення світла майже неможливо через досягнення теоретичного максимуму для системи [28].

Наступним кроком на шляху розвитку органічної фотовольтаїки стало використання регулярних полі(3-алкілтіофенів) в якості донорних матеріалів. Зокрема використовували полі(3-гексилтіофенів), а надалі - РЗНТ [18]. Важливою перевагою РЗНТ є самоорганізація у плівках при підвищених температурах з утворенням ламінарних структур. Ці структури представляють собою стопки, що утворюються при накладанні один на одного ланцюгів полімеру. В них реалізується висока діркова рухливість (до 10^{-2} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). На відміну від системи PCBM/MDMO-PPV, РЗНТ має покращені транспортні властивості. Для досягнення високої щільності в фотовольтаїчних комірках це важливо.

Теоретичні дослідження з оптичного моделювання поглинання, відбиття, пропускання в тонких плівках на основі РЗНТ та PCBM показали, що максимально ефективна щільність току такої комірки складає близько $11\text{mA}/\text{cm}^2$. Така щільність досягається при товщині плівки не менше 170 нм. Збільшення товщини плівки до 230 нм може привести до деякого виграшу в щільності току короткого замикання. Однак існує дуже малий відсоток, що це призведе до збільшення ефективності перетворення світла [29].

Для подальшого підвищення ефективності сонячних батарей необхідна розробка донорних полімерів, які б могли поглинали світло ще в більш довгохвильовій області, ніж РЗНТ. Границя поглинання таких полімерів має знаходитись при довжинах хвиль більше 700 нм. У літературі вони називаються «lowbandgap polymers».

Так, з полімером PF10TBT вдалось досягти ефективності перетворення світла в комірці близько 4,2%, що вище, ніж в батареях з використанням РЗНТ [30].

Найкращим на сьогодні є система з комбінації PCPDTBT полімера та PCBM, яка показує ефективність перетворення світла близько 5,5 % [31].

Збільшення ефективності обумовлюється використанням алкандитіолів в якості сорозчинників при нанесення плівок. Додавання алкандитіолів впливає на морфологію активного шару батареї та забезпечує оптимальне розділення фаз між донорним полімером і акцепторною сполукою фулерена.

1.4 Барвники у фотовольтаїчних структурах

Для створення фотовольтаїчних перетворювачів сонячної енергії використовуються структури на основі неорганічних, органічних та гібридних матеріалів [1-3,32]. Центрами поглинання світла та фотогенерації носіїв електричного заряду в них можуть бути органічні барвники, які мають високий коефіцієнт екстинкції в широкому спектральному діапазоні і здатні у збуденому стані як приймати, так і віддавати електрон, взаємодіючи з сусідніми донорами або акцепторами [4,33]

Типові структури органічних барвників містять хромофори. Це спряжені системи з чергуванням подвійних і простих зв'язків з іонізованими атомами або групами атомів на кінцях. Наявність такої системи при достатній довжині викликає появу забарвлення навіть у вуглеводнів (наприклад, дифенілполієни). Іонізовані групи зі значним позитивним або негативним зарядом на кінцях хромофору називаються ауксохромами.

Ауксохроми – це атоми або атомні групи, що містять неспарені електронні пари (донори електронів: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}^-$), що здатні приймати або віддавати електрони. Приєднання їх до безбарвних хромофорів спричиняє інтенсивну забарвленість речовини. Ауксохромні групи викликають розділення зарядів в хромофорі, зміщуючи їх від себе на інші гетероатоми та атоми вуглецю. Додавання ауксохромів знижує енергію збудження молекули барвника і забезпечує поглиблення забарвлення. Це пояснюється тим, що електронна густина зміщується з рівноважного стану (тобто розділяє заряди у хромофорі) при поглинанні світла.

Барвники з спряженими зв'язками поділяються за електронною будовою на три групи ідеальних станів: ароматичні, полієнові, поліметинові. Наближення до ідеального поліметинового стану є типовим для органічних барвників.

Для ідеальних поліметинових станів є характерними вирівнювання зв'язків в хромофорі та наближення їх порядків до 1,5. Це забезпечує значну

делокалізацію π -зв'язків. Збереження вирівнювання та змінення довжини зв'язків при збудженні забезпечують досить вузьку і інтенсивну смугу поглинання поліметинових барвників. Вони також характеризуються високою альтернацією зарядів при збудженні, а відповідно і високою поляризованістю [11, 34].

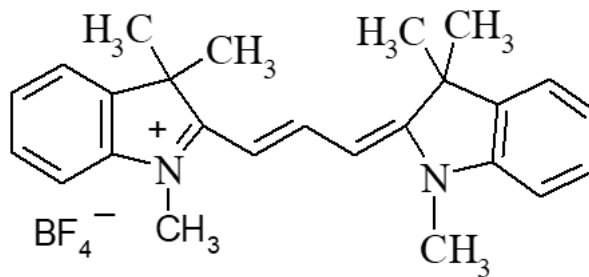
Спільність хромофорної системи є спільною характеристикою для поліметинових (ціанінових) органічних барвників. Вони мають найбільший діапазон зміни фотохімічних та фотофізичних параметрів серед усіх органічних барвників. До ціанінових барвників відносять спряжені поліметинові ланцюги з непарною кількістю метинових груп. Останні мають на кінцях гетероатоми або гетероциклічні групи.

В поліметинових барвниках тип провідності (електронний (n-тип), дірковий (p-тип) або змішаний) регулюється йонністю барвника.

Імовірність генерації електронно-діркових пар визначається відношенням потенціалів іонізації донора та спорідненістю до електрона акцептора. Це пропорційно енергіям ВЗМО та НВМО відповідно та розподілу електронної густини у молекулі, чим обумовлено зміну її дипольного моменту.

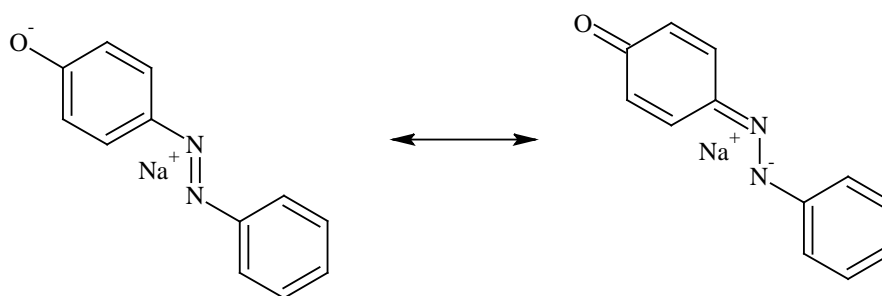
Всі органічні барвники полярні. Деякі з них - солі, інші частково поляризовані. Відповідно до цього розрізняють 3 класи [35, 11]:

1. Основні барвники – солі з забарвленим катіоном. До цього класу відносять малахітовий зелений та близькі до нього барвники тріфенілметанового ряду, а також ціаніни, солі аміноазобарвників та багато інших. На Мал.1.6. зображено приклад структурної формули барвника цієї групи.



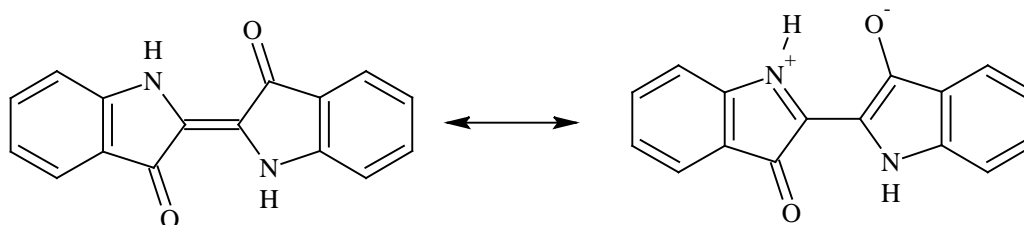
Малюнок 1.6. Структурна формула осовного барвника

2. Кислотні барвники – солі з забарвленим аніоном. До цієї групи належать фталейни в лужному розчині, солі оксиазобарвників (Мал. 1.7.) та інші.



Малюнок 1.7. Солі оксиазобарвників.

3. Внутрішньомолекулярно-іонні або біполярні барвники. Вони можуть бути представлені у формі біполярного іону, але зазвичай їх зображують в їх неполярній граничній структурі . Прикладом цього широкого класу барвників є більшість кубових барвників, багато азобарвників та індиго синій (Мал. 1.8.).



Малюнок 1.8 Індиго синій

1.4.1 Поліметинові барвники для органічних фотовольтаїчних пристроїв

Поліметинові барвники (ПБ) виділяються серед інших класів органічних красників, оскільки їх хімічну будову і відповідно фотофізичні та фотохімічні властивості можна жрегулювати в широких межах [5]. Традиційно здатність барвників до переносу електрона оцінюється за співвідношенням окисно-відновних потенціалів їх хромофора та полімера. Роль незабарвленого протиону у фотовольтаїчних структурах з об'ємним гетерепереходом не враховувалася до теперішньої години [3] , а у двошарових структурах зазначалася у [6,7] .

У поліметиновому стані (як в одному з групи ідеальних органічних сполук зі спряженими зв'язками) сильно виражена альтернатива π -електронної щільності і, відповідно, позитивних та негативних зарядів на атомах поліметинового хромофора. Ця обставина значно підвищує поляризацію зв'язків у ньому порівняно з двома першими ідеальними станами. Альтернація зарядів обумовлює максимальну зміну π -електронної густини при електронному $S_0 - S_1$ переході. Причому на атомах поліметинового хромофора відбувається навіть зміна знака заряду при збудженні : на атомах, що несуть позитивні заряди в основному стані, виникають негативні заряди у збудженому і навпаки. Тому органічні речовини в ідеальному поліметиновому стані поглинають значно менші за енергією світлові кванти, ніж у ідеальному ароматичному або полієновому станах з близьким за будовою хромофором [36].

Наявність системи зарядів, що альтернуються , в поліметинах обумовлює їх високу чутливість до міжмолекулярних взаємодій зі середою, на відміну від ароматики і полієнів . Цей факт, а також ослаблені вібронні взаємодії, значною мірою згладжують колівальну структуру в електронних спектрах барвників. Тому в їх спектрах, як правило, виявляється лише один колівальний максимум на короткохвильовому краї смуги на відміну ароматичних вуглеводнів і полієнів [37]. Типові органічні барвники електронною будовою наближаються до ідеального поліметинового стану.

Однак, залежно від структурних змін у їх молекулах, вони можуть відхилятися від нього як у бік ароматичного, так і ідеального полієнового стану.

В даний час існує безліч різноманітних синтетичних органічних барвників. Зазвичай їх систематизують за хімічними чи технічними ознаками [38]. У першому випадку на основі їхньої класифікації лежить спільність хромофорної системи. За цим ознакою виділяють поліметинові (ціанінові), арилметанові, індигоїдні, фталоціанінові та інші. Поліметини є найбільш зручними, наочними та простими об'єктами для вивчення кореляцій між будовою та властивостями. До того ж вони мають найбільший діапазон зміни фотофізичних та фотохімічних властивостей серед відомих органічних барвників [37,39]. Ціанінові барвники - це спільні поліметинові ланцюги (з непарним числом метинових груп), на кінцях яких знаходяться гетероциклічні групи або гетероатоми. [40].

1.4.2 Вплив протиіону катіонних поліметінових барвників на їх спектрально-люмінесцентні, фотофізичні та фотохімічні властивості.

У сучасній літературі дослідженню впливу природи протиіону катіонних поліметінових барвників (ПБ) на фотовольтаїчні властивості шаруватих структур на основі цих барвників приділено досить багато уваги [41-43]. Однак у цих роботах вплив аніону пов'язується головним чином з його розмірами та різною схильністю аніонів до дифузії та при цьому ніяк не розглядається вплив величини окисних потенціалів аніонів барвників на фотовольтаїчні характеристики структур на їх основі.

Зазвичай здатність барвників до перенесення електрона оцінюється за співвідношенням окисно-відновних потенціалів їх хромофора та полімеру. Роль незабарвленого протиіону, хоч і відзначалася в роботах [41,42], але разом з тим зовсім не враховувалася можливість його участі в процесах перенесення електрона.

Тому нашою метою стало дослідження впливу природи аніону на фотовольтаїчні властивості плівкових фотовольтаїчних структур із вільною поверхнею на основі фотопровідного соолігомера гліцидилкарбазолу з бутилгліцидиловим ефіром (ГКБЕ) та катіонних симетричних барвників з різними аніонами. Вибір нами ГКБЕ як електронодонорного фотопровідного полімеру обґрунтований тим, що він не поглинає у видимій та ближній ІЧ-області внаслідок чого відсутні знижуючі фотоерс з побічні електронні процеси, що мають місце при використанні РЗНТ (полі(3-гексилтіофен-2,5-дііл)). Як хромофор барвників для наших досліджень, виходячи з вищеписаних результатів, найбільш доцільно з точки зору досягнення максимальної фотоерс, використовувати хромофор з середньоелектронодонорними індоленіновими гетерозалишками .

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Об'єкти та методи дослідження

2.1.1 Методики очищення вихідних речовин та розчинників. Для очищення розчинників використані методики, описані у посиланні [44] .

Ацетон .

Для видалення залишків води ацетон піддавали кип'ятіння в колбі із зворотним холодильником протягом двох годин у присутності пентаоксиду фосфору (10 г/л) і переганяли при атмосферному тиску: т. кип. 55-56 °С/760 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,3591.

Диметилформамід .

Для очищення розчинник кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 6 годин над гідроксидом кальцію (10 г/л), після чого відганяли на колонці завдовжки 30 см під вакуумом, створюваним водоструменевим насосом: т.кип. 54-55 °С/20 мм.рт.ст. , n_D^{20} 1,4269.

Толуол .

Для видалення залишків води бензол кип'ятили з насадкою Діна-Старка протягом 4 годин, після чого додавали до нього металевий натрій і переганяли за нормального тиску: т.кип. 109-110 °С/760 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,4969.

Етанол .

Спектрально-чистий розчинник отримували перегенкою ректифіката етанолу над винною кислотою (2 г/л) при нормальному тиску: т.кіп. 78 °С , n_D^{20} 1,364.

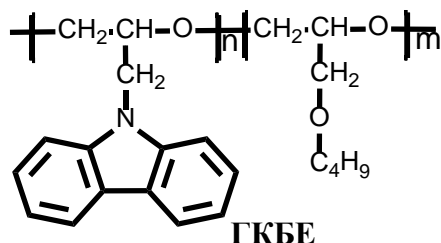
Дихлорометан спектрально-чистий .

Розчинник сушили кип'ятінням із зворотним холодильником протягом 5 годин у присутності безводного хлориду кальцію (20 г/л), після чого переганяли за нормального тиску: т.кип. 40 °С, n_D^{20} 1,424. Для видалення домішок хлороводню дихлорметан промивали в ділильній лійці насиченим водним розчином карбонату натрію, після чого шар дихлорметану відокремлювали і сушили протягом трьох днів над розжареним поташем, після чого переганяли.

Ацетонітрил .

Для отримання спектрально чистого ацетонітрилу початковий розчинник сушили над безводним хлоридом кальцію протягом трьох днів , потім розчинник зливали і переганяли його у присутності пентаоксиду фосфору (50 г/л), збираючи середню фракцію . Потім середню фракцію повторно переганяли над поташем. Т.кип . 81 – 82 °С , n_D^{20} 1,344 , d 0,805 .

Очищення соолігомеру гліцидилкарбазолу з бутилгліцидиловим ефіром (ГКБЕ) (Мал. 2.1.) шляхом переосадження останнього з ацетону . Соолігомер розчиняли в ацетоні при нагріванні, після чого розчин охолоджували до 0 °С. Осад , що випав , відфільтрували , промили і висушили.



Малюнок 2.1. Структурна формула соолігомеру гліцидилкарбазолу з бутилгліцидиловим ефіром (ГКБЕ)

Полівінілетилаль (ПВЕ) очищали за допомогою переосадження полімеру з дихлорметану . Полімер розчиняли в дихлорметані при температурі 30 °С, після чого розчин охолоджували до 0 °С. Осад , що випав , відфільтрували , промили і висушили .

2.1.2 Методики приготування зразків для дослідження фотовольтаїчних характеристик.

Зразки для фотовольтаїчних досліджень виготовлялися у вигляді структур зі вільною поверхнею . Для виготовлення структур з вільною поверхнею скляні підкладки піддавалися кип'ятінню в етанолі протягом 2 -х годин. Вони мали форму прямокутного паралелепіпеда , розміром 40×30×5 мм, покриті зверху шаром **ІТО** (Indium tin oxide; Оксид індія-олова). Після кип'ятіння підкладки витримувалися протягом 15 хв у парах киплячого ацетону, потім були розміщені в попередньо заповненому аргоном контейнері, що герметично закривався.

Фотоактивний шар наносився на підкладки методом поливу з розчинів у вигляді тонких плівок . Точно відважені на аналітичних вагах АДВ-200М кількості відповідних полімеру та барвника поміщалися у скляну ємність з притертими пробками. Після цього до отриманої суміші полімеру з барвником при перемішуванні та незначному нагріванні додавався

розчинник . Підбір розчинника здійснювався експериментальним шляхом індивідуально для кожного композита . В результаті такого підбору встановлено, що найбільш гладкі та однорідні плівки виходять при використанні толуолу . Однак толуол не завжди мав необхідну розчинну здатність по відношенню до зразків , які використовувались у наших експериментах . У таких випадках замість толуолу успішним було використання дихлорметана , що володіє значно більше високою розчинною здатністю .

Полив плівок здійснювався за допомогою семплера на спеціально обладнаній поливальній машині , а у випадку сендвіч-структур - на центрифугі в атмосфері аргону . Отримані плівки ретельно висушувалися в термошафі при температурі 70 °С протягом 24 годин . Зразки виготовляли по 3 екземпляри для кожного складу та для кожного типу (з вільною поверхнею та сендвіч-типу). Товщину отриманих плівок вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4 . Вона становила 1.5-2 мкм .

2.1.3. Приготування зразків для спектрально-люмінесцентних досліджень .

Тонкі плівки для спектральних досліджень готувалися поливом з розчинів . Полив здійснювався на попередньо промиті киплячим ацетоном кварцові підкладки з лінійними розмірами 50×10×2 мм на поливальній машині. Отримані плівки сушили в термошафі в атмосфері азоту при температурі 50 °С протягом 24 годин . Товщина плівок зразків становила 0.8-1 мкм . Спектри електронного поглинання записувалися на приладі Shimadzu 3100 (Японія), спектри люмінесценції – на приладі Solar (Білорусь).

2.1.4. Методики виміру фотоерс у зразках з вільною поверхнею і сендвіч-структурами. Вимірювання потенціалу на поверхні плівок при їх освітленні (фотоерс) проводилося за допомогою динамічного зонда (метод Кельвіна).

Як зонд використовувалася срібна пластина діаметром 4 мм. Частота коливань зонда становила 4 кГц . Усі вимірювання проводилися при температурі 20 °С. Досліджуваний зразок поміщався у спеціальну форму-шаблон та фіксувався притискними гвинтами таким чином, щоб плівка розташовувалася як можна ближче до поверхні зонда, але не торкався його. В отворі зверху розміщали джерело випромінювання – світлодіод з відомими довжиною хвилі та інтенсивністю випромінюваного світла .

До форми-шаблону із зразком підключався USB-осцилограф ВМ 8020, який з'єднувався з електронною обчислювальною машиною (ЕОМ). Далі на ЕОМ запускали програму «Disco». У вкладці «Осцилограф» цієї програми натискали кнопку «Цикл» та компенсували сигнал зонда за допомогою регулювального реостату. Після цього переходили у вкладку «Самописець» та перемикали на панелі зонда тумблер в положення «Автоматична компенсація». Натискали кнопку «Пуск», після чого установка була готовою до вимірювань. Через 10 секунд вмикали освітлення зразка. Кінетика та величина зміни фотоерс відображалася на екрані ЕОМ. Освітлення зразка продовжували доти , доки не встановлювалося стаціонарне значення фотоерс. Після цього вимикали зовнішнє освітлення та реєстрували кінетику спаду фотоерс . Вимірювання повторювали для кожного зразка по тричі. Зберігали отримані дані у вигляді текстового файлу та проводили їх обробку за допомогою програмного пакету OriginPro 8.5. Статистична обробка отриманих

2.1.5. Методика калібрування джерел опромінення зразків (світлодіодів).

Калібрування світлодіодів та вимір інтенсивності світла, що випромінюється даними світлодіодами, проводилося з використанням бази приладів Інституту фізики НАН України . Тестовані світлодіоди поміщалися в затемнену камеру вимірювального пристрою . Вимірювальний прилад підключався до ЕОМ, на якій у відповідній програмі встановлювалися параметри калібрування. Потім тестований світлодіод вмикався та на екрані

ЕОМ відображалося значення інтенсивності світла у Вт/м² . Вимірювання проводилися по три рази для кожного світлодіода , після чого вироблялася статистична обробка отриманих даних відповідно до методик, описаних у джерелах [45-47] .

2.1.6. Квантово-хімічні розрахунки .

Усі квантово-хімічні розрахунки виконані неемпіричним методом DFT/B3LYP в базисі 6-31G(d, p) попередньої оптимізації геометрії молекул у тому самому базисі з використанням програмного пакета Firefly . Розрахунки виконані з використанням обчислювальних ресурсів об'єднаного обчислювального кластера НТК «Інститут монокристалів» та Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України у складі Українського національного гриду .

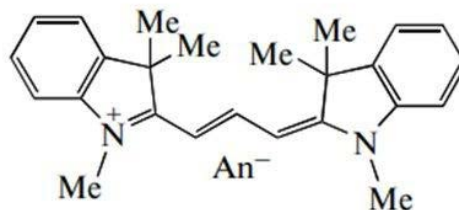
РОЗДІЛ 3.

ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Виявлено, що природа аніону катіонних поліметинових барвників у сонячних полімерних комірках впливає на фотоерс. З дослідження спектральнолюмінісцентних властивостей встановлено, що поліметини утворюють у них контактні іонні пари. Показано, що відмінність у поведінці аніонів визначається їхньою здатністю до фотоіндукованого перенесення електрона в цих парах.

Фотовольтаїчні властивості структур на основі іонних органічних барвників обумовлені не лише будовою хромофора, а й природою протиіону . Ключову роль у ній відіграють окисно-відновні властивості протиіона . Вони відповідають за його здатність до фотоіндукованого перенесення електрона в

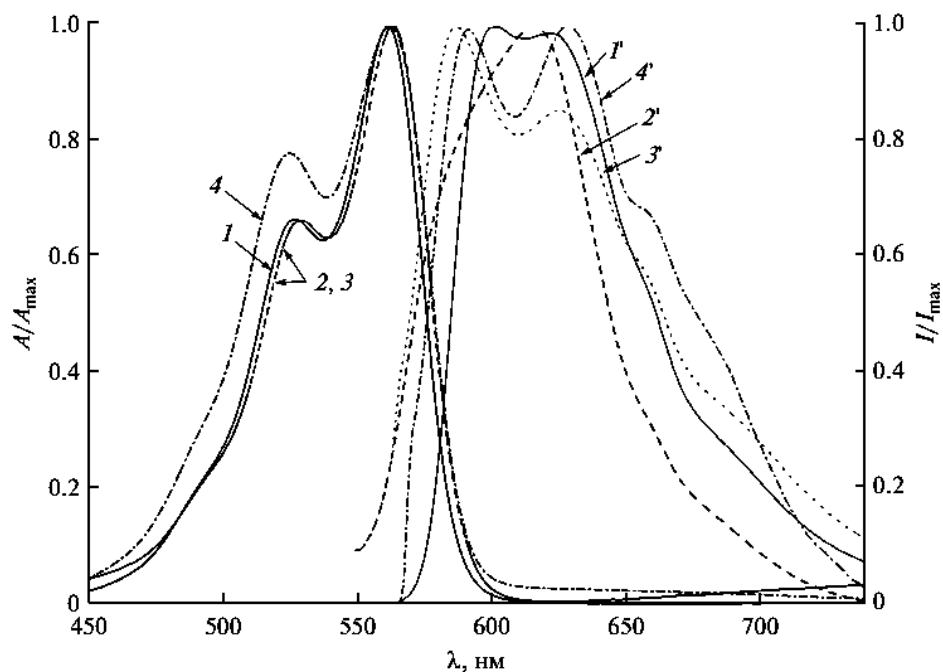
іонних парак барвників, що призводить до утворення радикальних частинок. Останні у свою чергу беруть участь у фотопроцесах у сонячній комірці. Ці особливості іонних органічних барвників необхідно враховувати при розробці фотовольтаїчних перетворювачів сонячної енергії на їх основі.



1–7, де An: BF₄ (1), ClO₄ (2), PF₆ (3), Cl (4), Br (5), I (6), C₆H₅SO₃Me (7).

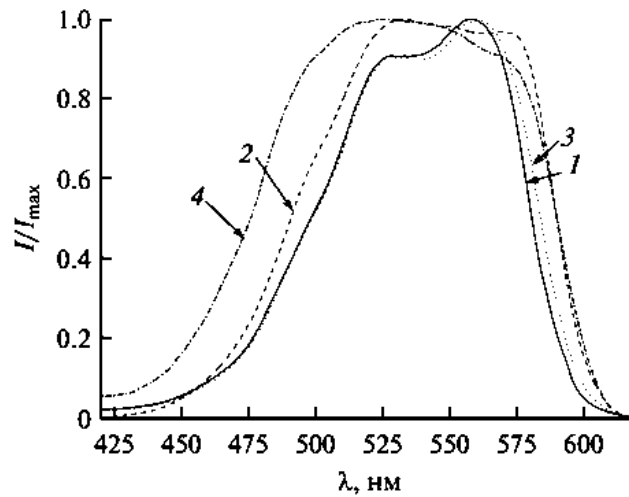
Малюнок 3.1. Структурні формули ПБ 1-7

У видимій області спектра плівки фотонапівпровідникових композитів (ФК) на основі соолігомера гліцидилкарбазолу з бутилгліцидиловим ефіром (ГКБЕ) та ПБ 1–7 (Мал. 3.1) мають одну смугу поглинання (мал.1), положення та форма якої практично не змінюється в інтервалі концентрацій барвника від 1 до 10%. Форма полоси подібна до такої в рідких розчинниках і має універсальний контур, характерний для типових органічних барвників [48], причому вона практично не залежить від природи аніону у згаданому вище робочому інтервалі концентрацій. (Мал. 3.2.). У зв'язку з цим несподіваним виявилось те, що в спектрах флуоресценції у всьому цьому інтервалі концентрацій (Мал. 3.2.) виявилася сильна залежність положення та форми полос від природи аніону. Аналогічна тенденція має місце і в спектрах збудження флуоресценції (Мал. 3.3.). Спектр залежить від тривалості хвилі реєстрації. Залежність спектрів флуоресценції та збудження флуоресценції від природи аніону вказує на те, що у збудженому стані ПБ 1-7 утворюють контактні іонні пари [49,50]. Аніон у контактних іонних парак ПБ 1-7 локалізується в області п'ятиланкового гетероциклу [51,52], оскільки саме в ній зосереджено максимальний позитивний заряд, що виходить з даних квантово-хімічного розрахунку.



Малюнок 3.2. Нормовані електронні спектри поглинання A/A_{\max} (1-4) та флуоресценції I/I_{\max} (1'-4') плівок ГКБЕ + ПБ5 (1,1'), ПБ4 (2,2'), ПБ1 (3,3'), ПБ6 (4,4'). Концентрації ПБ 10 мас.%. $\lambda_{\text{збудж флуоресценції}}=532\text{нм}$.

Для оцінки зарядового поля в області локалізації аніону підсумуємо значення зарядів на скелетних атомах п'ятиланкового гетероциклу, NCH₃-групі та α -вуглецевому атомі поліметинового ланцюга разом із пов'язаними з ними атомами водороду. В основному стані сумарний заряд дорівнює 0.255, а в збудженому – 0.291. Зростання позитивного заряду в збудженому стані повинно призвести до утворення більш тісної іонної пари в ньому порівняно з основним. Це підтверджується значно сильнішою залежністю спектрів флуоресценції та збудження флуоресценції, ніж спектрів поглинання від природи аніону (рис. 1 і 2).



Малюнок 3.3 . Нормовані спектри збудження флуоресценції плівок ГКБЕ + ПБ5 (1), ПБ4 (2), ПБ1 (3), ПБ6 (4). Концентрації ПБ 10 мас.%. $\lambda_{\text{реєстр}}=700\text{нм}$

Для зразків ФК з високою концентрацією барвників (>5 мас. %) виявлено фотовольтаїчний ефект (Таблиця 3.1). У ПБ 1-4 він значно більший, ніж у ПБ 5-7. При зміні концентрації ПБ від 10 до 20 мас. % максимальне значення V_p ($V_{p\text{max}}$), яке визначали в процесі опромінення зразків світлом, мало відрізняється у групах барвників: $+(310 \pm 30)$ мВ для ПБ 1-4 (1-я група) та (110 ± 10) мВ для ПБ 5-7 (2-а група). Залежності V_p від години (t) у 1-й та 2-й групах також сильно відрізняються. У ПБ 1-4 зростання і особливо релаксація фотоерс відповідно після включення і вимкнення світла протікає набагато швидше, ніж у ПБ 5-7. Далі досягається практично рівні значення фотоерс в обох групах барвників, величина якої зберігається десятки хвилин. На даному проміжку часу вплив природи аніону нівелюється, оскільки подальші події визначаються природою полімеру, зокрема енергетичними ловушками по всьому об'єму. Вони можуть захоплювати нерівноважні носії заряду, які повинні мати малу швидкість вивільнення з пасток, внаслідок низького значення зовнішнього електричного поля в зразках із вільною поверхнею [33]. Показово, що відмінність у величині та кінетиці

фотовольтаїчного ефекту між 1 та 2 групами ПБ значно більша, ніж усередині груп.

Структура	Аніон	Окисний потенціал аніону*, еВ	Фото-ерс, мВ
ГКБЕ + 10% ПБ1	BF_4^-	-6,75**	+310
ГКБЕ + 10% ПБ2	ClO_4^-	-5,25	+280
ГКБЕ + 10% ПБ3	PF_4^-	-7,35**	+300
ГКБЕ + 10% ПБ4	Cl^-	-3,61	+290
ГКБЕ + 10% ПБ5	Br^-	-3,36	+110
ГКБЕ + 10% ПБ6	I^-	-3,06	+90
ГКБЕ + 10% ПБ7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}^-$	-	+90

Таблиця 3.1. Значення окисних потенціалів аніонів ПБ 1-7 та фотоерс у структурах на основі ДКБЕ, вміст в яких ПБ 1-7 – 10мас.%

* Значення окисного потенціалу відповідає значенню енергії спорідненості до електрона зі зворотнім знаком нейтрального радикалу відповідного аніону.

**Розраховано кватово-хімічним методом

Це нетривіальний результат, тому що контраст в електронній і стеричній будові аніонів у кожній групі не менше такого між аніонами різних груп, а порівняно з аніонами Cl^- (ПБ 4) і Br^- (ПБ 6), що належать відповідно 1й і 2й групам, навіть більше (Таб. 3.1). Отже, фотовольтаїчний відгук ПБ 1-7 пов'язаний із загальною макроскопічною властивістю аніонів, а не мікроскопічними особливостями їхньої структури.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що природа незабарвленого протиону в катіонних поліметинових барвниках (де низьке значення окисного потенціалу протийона) суттєво впливає на їх фотовольтаїчні властивості.
2. Показано, що тенденція впливу протиону не залежить від будови кінцевих груп барвників і зберігається при зміні електронодонорності останніх.
3. Встановлено, що ключову роль у впливі протиону грають його окисно - відновлювальні властивості. Вони відповідають за його здатність до фотоіндукованого перенесення електрона в іонних парах барвників, що

призводить до утворення радикальних частинок, що беруть участь у фотопроцесах у полімерній сонячній комірни.

4. Досліджено та виявлено, що вплив протиіону поширюється на барвники не тільки із середньою електронодонорністю кінцевих груп, а й із сильною та слабкою електронодонорністю також.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Алферов Ж.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 7. С. 587.
2. Heeger Alan J. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 10.
3. Булавко Г.В., Ищенко А.А. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 7. С. 575.
4. Sonar P., Fong Lim J.P., Chan K.L. // Energy & Environ. Sci. 2011. V. 4. № 5. P. 1558.
5. Ищенко А.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1708.

6. Benmansour H., Castro F.A., Nagel M., Heier J., Hany R., Nüesch F. // *Chimia*. 2007. V. 61. № 12. P. 787.
7. Malinkiewicz O., Grancha T., Molina8Ontoria A., Sori8 ano A., Brine H., Bolink H.J. // *Advanced Energy Ma terials*. 2013. V. 3. № 4. P. 472.
8. *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*. (Eds S.-S.Sun, N.S.Sariciftci). CRC Press; Taylor and Francis Group, Boca Raton, CA, 2005
9. A.Goetzberger, C.Hebling, H.-W.Schock. *Mater. Sci. Eng.*, 40, 1 (2003)
10. A.Ishchenko. In *Speciality Polymers. Materials and Application*. (Ed. F.Mohammad). I.K. International Publishing House Pvt., New Delhi; Bangalore; Mumbai, 2007
11. Н.А.Давиденко, А.А.Ищенко, Н.Г.Кувшинский. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей*. Наукова думка, Киев, 2005
12. T.Moriizumi, K.Kudo. *Appl. Phys. Lett.*, 38, 85 (1981)
13. V.Choong, Y.Park, Y.Gao, T.Wehrmeister, K.Mullen, B.R.Hsieh, B.V.Tang. *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1492 (1996)
14. M.Hiramoto, H.Fujiwara, M.Yokoyama. *J. Appl. Phys.*, 72, 3781 (1992)
15. Tao, C. Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells / C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, W. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.94. – P.43311 154
16. Liao, H.-H. Highly efficient inverted polymer solar cell by low temperature annealing of Cs₂CO₃ interlayer / H.-H. Liao, L.-M. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.92. – P.173303
17. Morteani, A.C. Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions / A.C. Morteani, P. Sreearunothai, L.M. Herz, R.T. Phillips, R.H. Friend, C. Silva // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.92. –P.247240
18. Koster, L.A.J. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells / L.A.J. Koster, E.C.P. Smiths, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.72. – P. 085205
19. Piliego, C. Charge transfer state in highly efficient polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells / C. Piliego, M. A. Loi // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V 22. – P.4141–4150

20. Blom, P. W. M. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells / P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, D. E. Markov // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P.1551–1566
21. Nelson, J. / Nelson J. // *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press. – 2003
22. Tang C.W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. P. 183.
23. Peumans P., Forrest S.R. // Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 126-128.
24. Koeppe R., Troshin P.A., Lyubovskaya R.N., Sariciftci N.S. // Complexation of pyrrolidinofullerenes and zinc-phthalocyanine in a bilayer organic solar cell structure. *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 244102.
25. Schulze K., Uhrich C., Schüppel R., Leo K., Pfeiffer M., Brier E., Reinold E., Bäuerle P. // Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C60. *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2872-2875.
26. Schmidt-Mende L., Fechtenkotter A., Mullen K., Moons E., Friend R.H., MacKenzie J.D. // Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science*. 2001. V. 293. P. 1119-1122.
27. Shaheen S.E., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Padinger F., Fromherz T., Hummelen J.C. // 2.5 % efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 841-843.
28. Hoppe H., Sariciftci N.S. // Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. P. 1924-1945.
29. Schilinsky P., Waldauf C., Brabec C. // Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. P. 1669.
30. Slooff L.H., Veenstra S.C., Kroon J.M., Moet D.J.D., Sweelssen J., Koetse M.M. // Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modelling. *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 143506. 31. Peet J., Kim J.Y., Coates N.E., Ma W.L., Moses D., Heeger A.J., Bazan G.C.
31. Muhlbacher D., Scharber M., Morana M., Zhu Z., Waller D., Gaudiana R., Brabec C. // High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2884-2889.
32. Bliznyuk V.N., Gasiorowski J., Ishchenko A.A., Bulavko G.V., Derevyanko N.A., Sariciftci N.S. // *Organic Electronics*. 2014. V. 15. P. 1105.

33. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005. С. 295.
34. Karl Martin Karlsson, Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden, 2011.
35. А.И. Киприанов, Введение в электронную теорию органических соединений, Наукова думка, Киев, 1975.
36. Bach G., Daehne S. / In book «Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Vol. IVB. Heterocyclic compounds (Chapter 15) / Ed. M.Sainsbury: Amsterdam, Elsevier Science, 1997, p.383.
37. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. - Киев: Наукова думка, 1994.
38. Ищенко А.А., Зубаровский В.М., Громова Г.А., Деревянко Н.А. // Журн. органической химии, 1987, т.23, №3, с.621.
39. Ищенко А.А. // Успехи химии, 1991, т.60, №8, с.1708.
40. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. - Киев: Наукова думка, 1979.
41. Н.А.Давиденко, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич, Н.Г.Спицына, А.С. Лобач. С.Л.Студзинский. Химия высоких энергий, 40, 381 (2006)
42. W.R.Barger, E.Hur, G.Ferraudi, C.C.Leznoff, T.Nyokong, I.Rozenthal, A.W.Snow, M.J.Stillman, D.Wohrle. Phtalocyanines, Properties and Applications. VCH, New York, 1989
43. W.J.E.Beek, M.M.Wienk, R.A.J.Janssen. J. Mater. Chem., 15, 2985 (2005)
44. M.D.Irwin, D.B.Buchholz, A.W.Hains, R.P.H.Chang, T.J.Marks. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 105, 2787 (2008)
45. F.Liu, S.Shao, X.Guo, Y.Zhao, Z.Xie. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94, 842 (2010)
46. L.I.Fenenko, A.A.Ishchenko, A.B.Verbitsky, Ya.I.Vertsimakha. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 426, 157 (2005)
47. E.Kymakis, E.Stratakis, E.Koudoumas. Thin Solid Films, 515, 8598 (2007)
48. Ищенко А.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1708

49. Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Mikhailov V.P., Avdeev V.I. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. № 1. P. 99.
50. Ishchenko A.A. // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. № 7. P. 1525.
51. Комаров И.В., Туров А.В., Корнилов М.Ю., Дервянко Н.А., Ищенко А.А. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 10. С. 2356.
52. Bouit P.A., Aronica Ch., Toupet L., Le Guennic B., An8 draud Ch., Maury O. // JACS. 2010. V. 132. № 12. P. 4328.