

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № \_\_\_\_\_ засідання кафедри

Від « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 р.

**Дослідження фотовольтаїчних властивостей комірок шаруватого типу на основі спряжених полімерів і поліметинових барвників**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра  
студента спеціальності

105 Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Нанофізика та наносенсорика»

**Поліщука Євгенія Ігоровича**

Науковий керівник

доцент кафедри

супрамолекулярної хімії

**к.хім.н. Булавко Геннадій Володимирович**

Оцінка захисту роботи

---

Київ – 2022 р.

## АНОТАЦІЯ

Поліщук Є.І. *Дослідження фотовольтаїчних властивостей комірок шаруватого типу на основі спряжених полімерів і поліметинових барвників.* – Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та наносенсорика». 56 ст., 41 рис., 47 джерел.

У ході роботи розглянуто методи виготовлення зразків напівпровідникових структур з архітектурою фотовольтаїчних елементів з комірками шаруватого типу на основі провідних полімерів та поліметинових барвників. Проведено квантово-хімічні розрахунки енергій молекулярних орбіталей мероціанінових барвників під час їхньої взаємодії з коолігофеновим полімером. Грунтуючись на цих розрахунках, було знайдено оптимальний барвник для його подальшого використання у зв'язці з двома іншими полімерами.

Ключові слова: органічні напівпровідники, ІТО, GСBE, PЗНТ, РСВМ, провідні полімери, органічні барвники, фотовольтаїка, ВЗМО, НВМО, поліметинові барвники.

## ABSTRACT

Polishchuk Y.I. Investigation of photovoltaic properties of layered cells based on conjugated polymers and polymethine dyes. - Bachelor's thesis on the specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials EP "Nanophysics and Nanosensory". 56 pp., 41 figs., 47 sources.

In the course of the work the methods of making samples of semiconductor structures with the architecture of photovoltaic elements with cells of layered type on the basis of conductive polymers and polymethine dyes are considered. Quantum chemical calculations of the energies of the molecular orbitals of merocyanine dyes during their interaction with the kooligophene polymer have been performed. Based on these calculations, the optimal dye was found for its further use in the bonding of the other two polymers.

Key words: organic semiconductors, ITO, GCBE, P3HT, PCBM, conductive polymers, organic dyes, photovoltaics, HOMO, LUMO, polymethine dyes.

## Зміст

ВСТУП.....	6
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	8
1.1. Фізичні основи фотовольтаїки у твердій органіці.....	13
1.2. Вольтамперометричні характеристики сонячних батарей.....	15
1.3. Матеріали для фотовольтаїчних комірок.....	16
1.3.1. Батареї багат шарового типу.....	16
1.3.2. Батареї з об'ємним гетеропереходом.....	19
1.4. Основні параметри фотовольтаїчних елементів.....	22
1.4.1. Напруга холостого ходу.....	23
1.4.2. Струм короткого замикання.....	24
1.4.3. Фактор заповнення.....	25
1.4.4. Зовнішня квантова ефективність (EQE).....	25
1.5. Архітектура органічних фотовольтаїчних структур.....	26
1.5.1. Морфологія фотоактивного шару.....	28
1.5.2. Захисні шари.....	29
1.6. Полімери та барвники у фотовольтаїчних структурах.....	30
1.6.1. Полімери у фотовольтаїчних структурах.....	30
1.6.2. Барвники у фотовольтаїчних структурах.....	31
2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ.....	34
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	35
3.1. Виготовлення зразків для дослідження.....	35
3.1.1. Методи очищення вихідних речовин і розчинників.....	36
3.1.2. Виготовлення зразків для спектрально-люмінесцентних вимірів.....	37

3.1.3. Методика виготовлення зразків для дослідження електрофізичних параметрів плівок композиту полімерів з барвниками та напівпровідникових органічних структур.....	38
3.1.4. Методика термічного вакуумного напилення катодів на зразки.....	39
3.1.5. Методика вимірювання фото-ЕРС у зразках з вільною поверхнею....	41
3.1.6. Опис установки і методика вимірювання вольт-амперних характеристик фотовольтаїчних елементів у світловому та темновому режимах.....	41
3.1.7. Квантово-хімічні розрахунки .....	43
4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ .....	44
4.1. Результати дослідження спектральних характеристик.....	44
4.2. Результати дослідження максимумів поглинання барвників.....	46
4.3. Квантово-хімічні розрахунки молекул N-метилкарбазола та мероціанінових барвників, використаних у роботі .....	47
ВИСНОВКИ.....	51
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	52

## ВСТУП

**Історія сучасної фотовольтаїки** починається у 1953 році зі спостереження за виникненням електричного струму в зразках, забруднених домішками кремнію, які були опромінені сонячним світлом. Ефект спостерігався в дослідницькому центрі “Bell Labs”, де була розроблена перша сонячна панель [1]. Важливість цього напрямку досліджень пов’язана зі зменшенням запасів Землі традиційних джерел енергії (вуглеводнів), що ставить перед людством питання пошуку альтернативних джерел енергії. Серед них сьогодні провідна роль відводиться сонячній енергетиці, великі перспективи якої визначають вільна енергія, що надходить від Сонця, а також її обсяг. Підраховано, що «енергетичні потреби» всього людства сьогодні становлять близько 20 ТВт, тоді як Земля отримує сонячну енергію потужністю близько  $10^5$  ТВт [14].

**Сучасні перетворювачі сонячної енергії** -- це сонячні панелі, побудовані з використанням неорганічних напівпровідникових матеріалів - кристалічного та аморфного Si, мають ефективність перетворення світла  $\sim 25\%$  і термін служби 25-30 р. [1,6,9,13], але також вони мають свої недоліки, що обумовлює їх відносно низьку поширеність. Це, перш за все, висока вартість промислового виробництва сонячних панелей з використанням аморфного та кристалічного кремнію, через що вартість одержаної таким чином енергії для споживача в кілька разів перевищує енергію, отриману з традиційних джерел (теплових, ядерних). Тобто, економічна доцільність використання сонячної енергії матиме місце лише у випадках віддаленості від традиційних джерел енергії.

Великі надії покладаються на **органічні фотовольтаїчні матеріали** та сонячні панелі на їх основі. Основними їх перевагами є простота виготовлення і, відповідно, низька вартість промислового виробництва та низька вартість енергії для споживача. Ще одна безсумнівна перевага – можливість виготовляти гнучкі панелі з органічними сонячними панелями, що для

кремнієвих батареї неможливо, оскільки вони тверді та крихкі, а тому мають велику вагу. Органічні напівпровідники утворюють гнучкі та пластикові плівки, що дозволяє використовувати їх у портативних компактних перетворювачах сонячної енергії, а також інтегрувати в одяг, покрівельні матеріали, покриття різноманітних виробів.

*Органічні фотовольтаїчні матеріали* відомі близько 30 років і лише зараз починають надходити у комерційне використання, значно поступаючись ефективності та терміну служби Si. Незважаючи на досягнення високих квантових виходів для плівок, ККД конструкцій не перевищує 11% [27], а час експлуатації – 5-7 років, що зумовлено швидкою деградацією, внаслідок окислення та реакцій між компонентами структур. З метою вирішення цих завдань, проводяться активні дослідження різноманітних матеріалів і схем побудови сонячних елементів на основі органічних напівпровідників.

Основною проблемою при дослідженні *органічних фотовольтаїчних структур* є неможливість теоретичного розрахунку параметрів майбутніх елементів. Тому єдиними способами покращення їх характеристик є експериментальні дослідження з якомога більшою кількістю різноманітних речовин, геометричних параметрів зразків та інших факторів. В результаті можна отримати або певні результати за відповідними параметрами, які визначають напрямок подальшого руху в цій зоні, або, за наявності, встановити закономірності, що дозволяють зробити певні теоретичні прогнози результатів [26, 29].

*Органічні напівпровідники* зазвичай розчиняються в органічних розчинниках, що дозволяє використовувати їх як «рідкі чорнила» і наносити на гнучкі полімерні підкладки. Ця технологія популярна в західних країнах.

*Органічна фотовольтаїка* – перспективна галузь. Великі компанії, такі як Siemens, Sharp, Konarka Technologies, вже розробляють програму впровадження органічних сонячних панелей.

## 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

В перших фотовольтаїчних пристроях розділення зарядів досягалося за рахунок потенціального бар'єру, який виникає у контактному шарі метал-напівпровідник. Ім'я йому - бар'єр Шоттки. Однак, це неефективно через фотогенерування заряду лише в тонкому шарі, поблизу переходу метал-органічний шар. Найкращі органічні фотовольтаїчні структури дають змогу зарядам генеруватись у шарі між двома різними органічними напівпровідниками [1].

У шаруватих структурах молекули з електронною (донори) та дірковою (акцептори) провідністю знаходяться у різних шарах. Фотогенерування в них відбувається на границі між двома шарами - гетеропереходом.

Перші двошарові фотовольтаїчні структури були отримані за рахунок змішування барвників, що виявляють донорні властивості (родаміни та фенілметани) з барвниками, що виявляють акцепторні властивості (фталоціаніни, наприклад тетраазабензопорфірин (рис.1.0.1) або мероціаніни). Струм у них  $I \leq 10^{-8}$  А, а напруга досягала  $U \sim 200$  мВ [1,16].

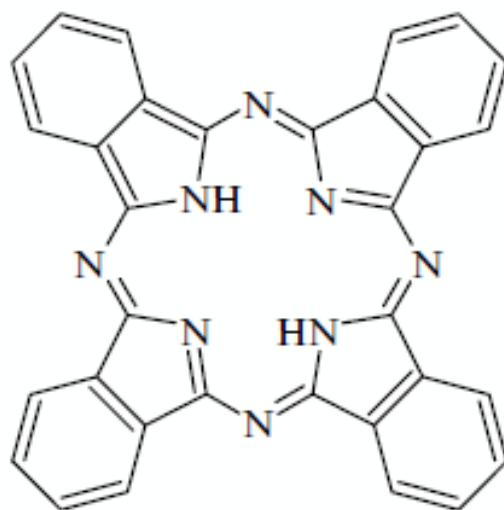


Рис. 1.0.1. Структурна формула тетраазабензопорфірину.

У 1986 році, Ч.Танг, досліджуючи властивості органічних р-п-переходів, уперше досяг ефективності перетворення енергії світла у електричну близько 1%. Опромінюючи світлом, що моделює сонячне, структуру, що складалася з плівок оксиду індій-олово, Cu-фталоціаніна (рис. 1.0.2.б), похідної перилена – 3,4,9,10-біс(1Н-бензімідазол-2,1-диілкарбоніл)перилена (РТСВІ) (рис. 1.0.2.в) та срібного катоду він виявив, що у структурі відбувається с достатньою ефективністю фотоіндуковане розділення заряду, що і зумовлює ККД 1%. В подальшому було проведено багато досліджень подібних матеріалів і структур, але помітно підвищити їх ефективність не вдалося [1, 14].

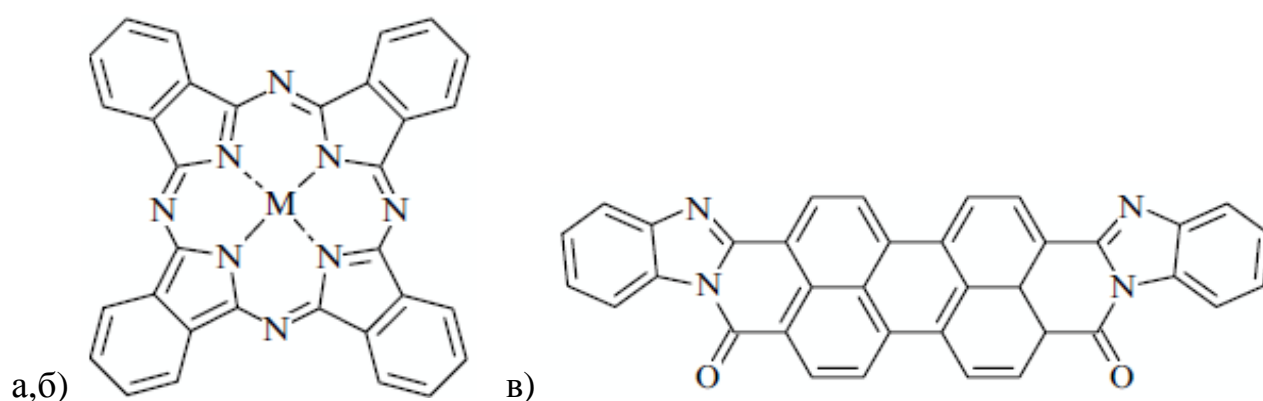


Рис. 1.0.2. (а-Zn,б-Cu) метал-фталоціанін; (в) РТСВІ

Ефективність перетворення енергії при освітленні  $75 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$  склала близько 0,95%.

Тоді ж було повідомлено про ефективне фотогенерування зарядів у області гетеропереходу між Zn-фталоціаніном (рис. 1.0.2.а) та 5,10,15,20-тетракіс (3-піридил)-порфірином (рис. 1.0.3).

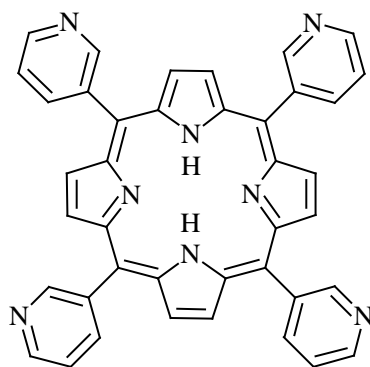


Рис. 1.0.3. Структура 5,10,15,20-тетракіс (3-піридил)-порфірин.

Починаючи з 90-их років, з метою підвищення ефективності сонячних батарей шаруватого типу, проводяться дослідження різноманітних органічних матеріалів. Помітного прогресу вдалося досягти використовуючи фотовольтаїчні структури на основі систем полімер-фулерен. Такі структури достатньо дешеві у виготовленні та мають гарні фізико-механічні властивості (гнучкість та легкість). Фулерен є сильним акцептором, а його сферична будова перешкоджає рекомбінації фотогенерованих зарядів, що і забезпечує високу ефективність батарей. Одні з найефективніших фотовольтаїчних приладів отримані з використанням сумішей похідних фулерена та спряжених полімерів. Наразі найпоширенішими матеріалами, що використовуються в якості донорів, є поліфеніленвінілен (PPV) (рис. 1.0.4.а) [2] та полі-3-н-гексилтіофен (РЗНТ) (рис. 1.0.4.б), а в якості акцептора використовується метиловий естер [6,6]-феніл-С<sub>61</sub>-масляної кислоти (PCBM) (рис. 1.0.4.в) [1, 4, 14].

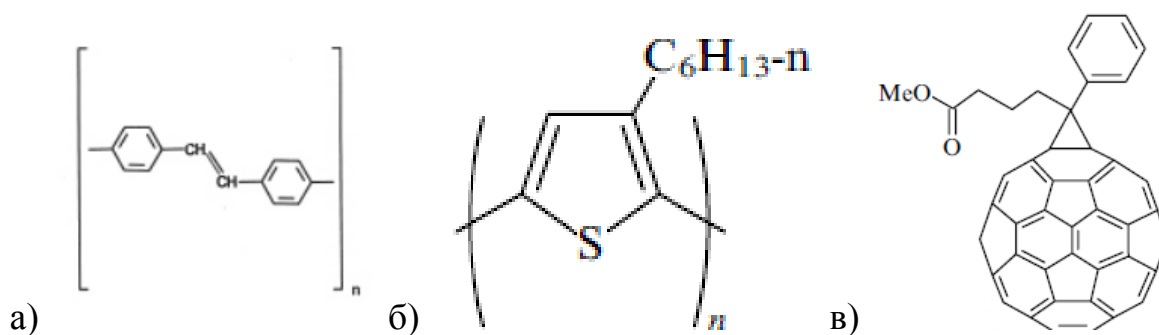


Рис. 1.0.4. а) PPV; б) P3HT; в) PCBM.

При використанні суміші PPV з PCBM було отримано ефективність перетворення сонячної енергії у електричну близько 2,5%. P3HT має меншу ширину забороненої зони та більшу рухливість зарядів у порівнянні з PPV, що дозволило у 2005 році отримати фотовольтаїчну структуру з ефективністю близько 5-6%. Дослідження інших полімерів та похідних згаданих вище сполук не дало результуючий ККД структур набагато вище 3% [14, 20-24, 27, 30].

Наразі повідомляється про досягнення ефективності, що перевищує 11% та строку роботи батареї 5-7 років для найбільш новітніх матеріалів та технічних рішень при побудові структур, але ці результати були отримані для лабораторних зразків і наразі недосяжні при масовому комерційному виробництві [3,12, 20-24, 27, 29].

Дуже перспективним для досліджень є ФСОГ на основі систем полімер-фулерен. Ця система є привабливою через невелику вартість, гарні фізико-механічні властивості і насамперед високий коефіцієнт перетворення енергії. Дуже легко це пояснюється тим фактом, що фулерен за своєю природою є акцептором, сферичної структури. Тому найбільш ефективні органічні фотовольтаїчні структури містять у собі суміші похідних фулерена( найчастіше піролідинофулерени, які містять хелатуючі піридилні групи) і спряжених полімерів. Ці похідні високо розчинні у органічних розчинниках, що дає змогу наносити методом поливу з розчину. Найбільший плюс використання піролідинофулеренів є те, що вони можуть утворювати комплекси на границі розділу фаз з фталоціаніном цинку (рис. 1.0.5).

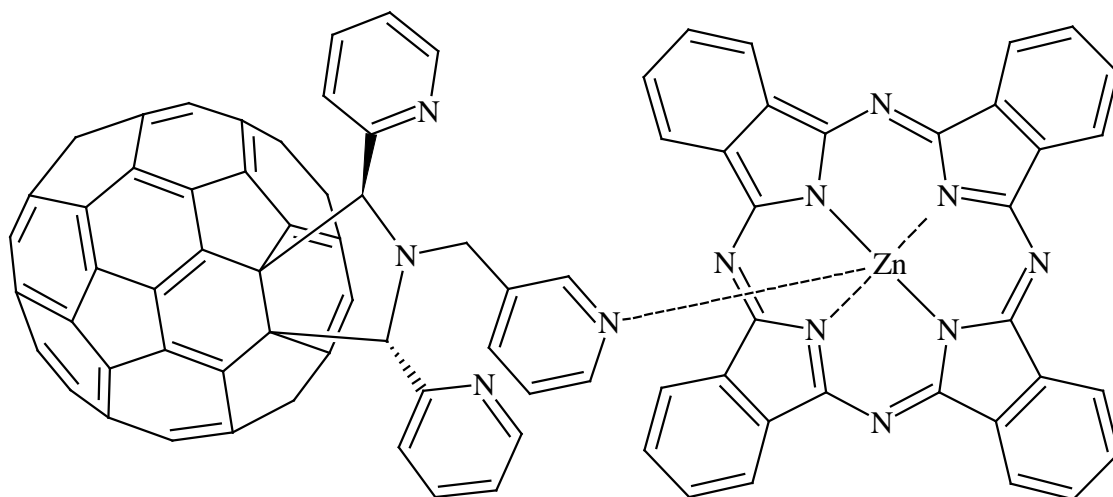


Рис. 1.0.5. Тризаміщений піролідинофулерен, який утворює комплекс з фталоціаніном цинку.

Недолік даних сполук - наявність органічних груп, які суттєво погіршують електротранспортні якості фулерену. Як результат – максимальна ефективність перетворення світла, досягнута для батарей типу піролідинофулерен-ZnP, склала 1,6%.

Також у якості прикладу можна навести ФСОГ, що містять у якості донора *полі-3-н-гексилтіофен* (РЗНТ) (рис. 1.0.4.б), акцептора – метиловий ефір (6,6)-феніл-С<sub>61</sub>-масляної кислоти (РСВМ) (рис. 1.0.4.в)

Варто зазначити, що один з найбільших показників ефективності перетворення для органічних фотовольтаїчних структур, активний шар яких містив РЗНТ і похідне фулерену, склав близько 5% для структури РЗНТ/РСВМ і 6,69% для структури, що містила РЗНТ і похідне фулерену С<sub>70</sub> (рис. 1.0.6)

Однак теоретично, ефективність перетворення енергії може досягати близько 10% для одношарових, та 15% для двошарових структур.

Для полімерних фотовольтаїчних структур було досягнуто перетворення більше 7%.

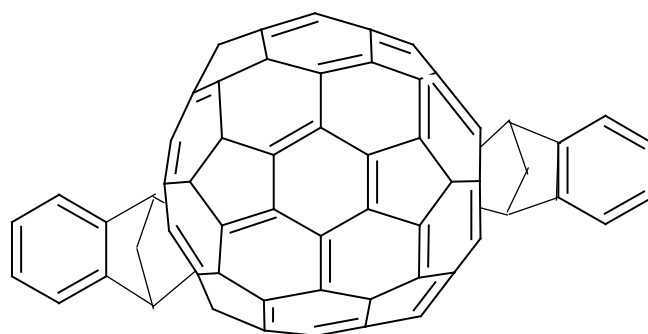


Рис. 1.0.6. Похідне фулерену С<sub>70</sub>.

## 1.1. Фізичні основи фотовольтаїки у твердій органіці

Органічні напівпровідники мають низку значних відмінностей у порівнянні з неорганічними, що викликані у першу чергу відсутністю структурованої кристалічної ґратки і, відповідно, неможливістю застосовувати зонну теорію, що справджується для молекулярних кристалів. Фотогенеровні екситони сильно зв'язані (енергія дисоціації 0.5-1eV) і потребують прикладання енергії у вигляді електричного поля для розділення екситонів на електрони та дірки, оскільки теплової енергії при кімнатній температурі, що складає  $E \sim 0,025\text{eV}$ , недостатньо, на відміну від випадку з екситонами у кристалічних напівпровідниках. Перенесення заряду відбувається за рахунок стрибків між локалізованими станами, у той час як чіткий поділ на зони та рівні відсутній, що зумовлено слабкою міжмолекулярною взаємодією (сили Ван-дер-Ваальса) порівняно з внутрішньо молекулярними зв'язками. Рухливість заряджених частинок дуже мала ( $\mu \ll 1 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{сек}}$ ) через велику неупорядкованість елементів у органічних сполуках, тож цей фактор вводить обмеження на максимальну корисну товщину плівки. Більшість органічних напівпровідників мають вузький спектр поглинання у порівнянні зі спектром сонячного світла (наприклад, поглинають в синій або зеленій області видимого світла), тобто цю проблему потрібно вирішувати використанням декількох сполук з різними спектрами поглинання [5,8,11, 20-24, 28, 29, 33].

Органічний фотовольтаїчний елемент в загальному вигляді є донорно-акцепторним комплексом з переносом заряду (КПЗ), що складається з суміші органічних молекул, які є донорами  $\pi$ -електронів та акцепторами  $\pi$ -електронів, що поєднані слабкою взаємодією. В КПЗ під дією світла відбувається перехід електрона з *вищої зайнятої молекулярної орбіталі* (ВЗМО) на *нижчу вакантну молекулярну орбіталь* (НВМО) донора або акцептора в залежності від того, в яку смугу поглинання проводиться збудження. Відповідно при збудженні

донора, електрон без випромінювання здійснює перехід на НВМО акцептора, а при поглинанні світла акцептором такий саме перенос відбувається з ВЗМО донора на *нижчу напівзаповнену орбіталь акцептора*. В результаті, у донорі виникають дірки, а у акцепторі – електрони, і, завдяки різниці потенціалів між електродами, відбувається рух електронів до електроду з меншою роботою виходу (катоду), а дірок - до електроду з більшою роботою виходу (аноду), створюючи тим самим електричний струм [1,4,7,8,14, 1-25].

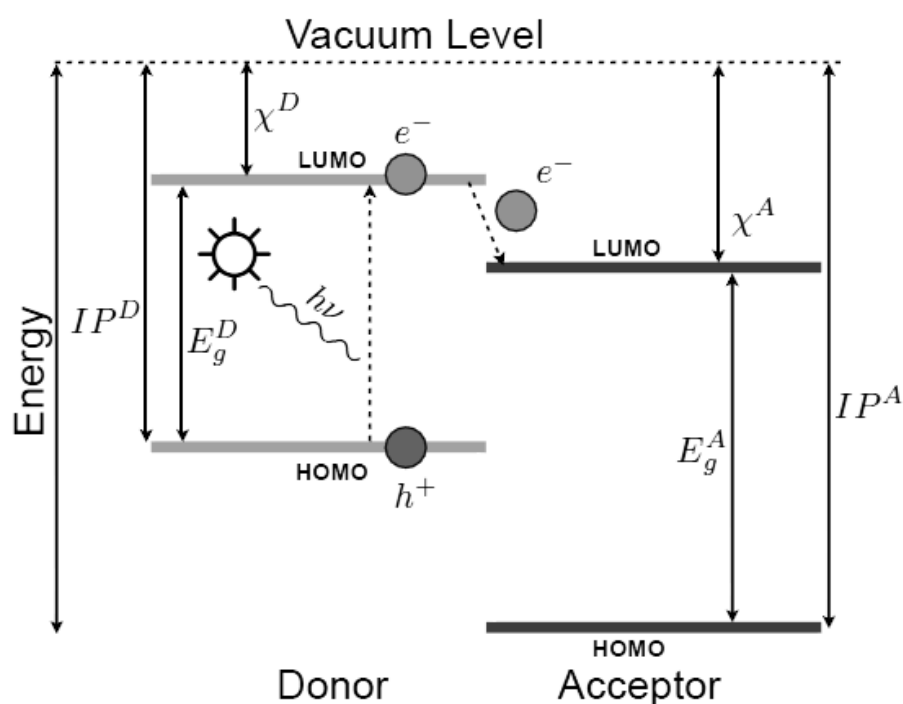


Рис. 1.1.1. Схематичне зображення процесів поглинання світла, дифузії та дисоціації екситона та розділення зарядів.

Для дисоціації екситона необхідна достатньо велика відстань між рівнями НВМО донор-акцептор [8, 44].

Смуга поглинання КПЗ зазвичай зсунута у більш довгохвильову область, порівняно зі смугами поглинання окремо донора та акцептора [19].

## 1.2 Вольтамперометрична характеристика сонячних батарей

Основною характеристикою органічної сонячної батареї є вольт-амперна крива, яка виміряна в стандартизованих умовах при опроміненні світлом, близьким до Airmass 1.5. Для цього використовується симулятор спектру сонячного світла. Три основні параметри можуть бути визначені за допомогою «світлових» вольт-амперних характеристик – напруга холостого ходу ( $V_{oc}$ ), струм короткого замикання ( $I_{sc}$ ), фактор заповнення (FF).

Типовий приклад вольтамперної кривої фотовольтаїчного елемента зображений на рис.1.2.1.

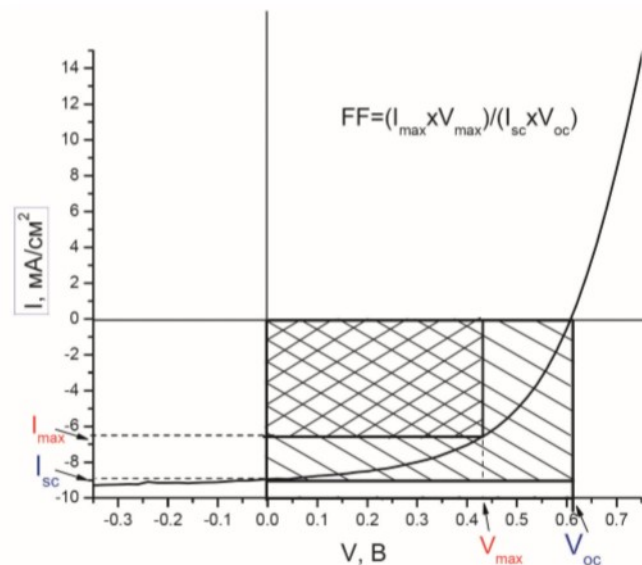


Рис. 1.2.1. Типова вольтамперна крива фотовольтаїчного елемента.

На цій кривій, при нульовій величині прикладеної напруги визначається щільність струму короткого замикання ( $I_{sc}$ ). Напруга, що потрібна для приведення струму до нуля, називається напругою холостого ходу ( $V_{oc}$ ). За допомогою цієї кривої, ми можемо знайти реальну ефективність фотовольтаїчного елемента. Для цього нам потрібно взяти 4 точки кривої в четвертому квадранті та перемножити координати (струм на напругу) – в результаті знайдемо певну точку, у якій це значення буде максимальним при

абсолютній величині. Ефективність перетворення зарядів світла у фотавольтаїчному елементі ( $E_p$ ) розраховується за формулою:

$$E_p(\%) = (P_{\text{ел.}}/P_{\text{св}})*100 = [(I_{\text{max}}*V_{\text{max}})/P_{\text{св}}]*100 = [(I_{\text{sc}}*V_{\text{oc}}*FF)/P_{\text{св}}]*100 \quad (1)$$

де

$P_{\text{св}}$  – потужність падаючого світла від зовнішнього джерела,

$P_{\text{ел}}$  – електрична потужність, яка забезпечується роботою фотавольтаїчного елемента,

FF – коефіцієнт пропорційності, який ще називається фактором заповнення.

Якщо виражати графічно, то фактор заповнення – співвідношення площі прямокутника зі сторонами  $I_{\text{max}}$  та  $V_{\text{max}}$  (менший) до площі прямокутника зі сторонами  $I_{\text{sc}}$  та  $V_{\text{oc}}$  (більший).

### **1.3 Матеріали для фотавольтаїчних комірок**

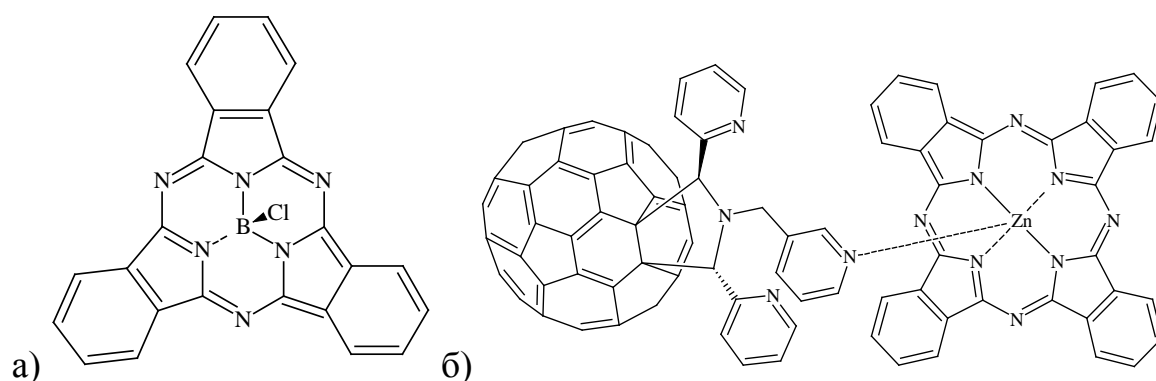
За будовою і властивостями матеріали, які використовуються у багатошарових комітках та комітках з «об'ємним гетеропереходом», дуже сильно відрізняються. Тому ми розглянемо обидві групи матеріалів окремо.

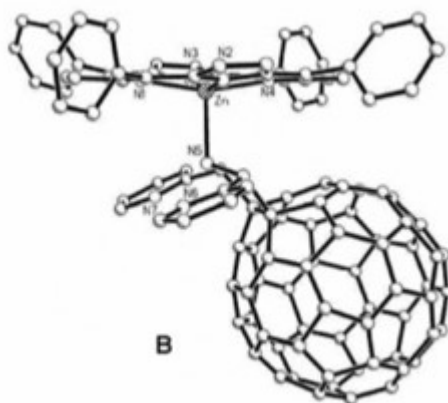
#### **1.3.1 Батареї багатошарового типу**

Батареї шарового типу були першими фотавольтаїчними комітками, що показали прийнятну ефективність, близько 1%. Як ми вже згадували вище, у 1980-1987 році Ч.Танг моделював р-п переходи на основі органічних напівпровідників. Окрім того, Танг створив перші високоефективні світловипромінюючі органічні діоди. Також він у 1986 році вперше довів, що у двошаровій р-п системі фталоціанін металу(р-тип)--сполука перилену(п-тип)

з достатньо високою ефективністю відбувається фотоіндуковане розділення зарядів, що дозволяє перетворювати енергію світла в електричну з ККД близько 1% [3]. В деяких статтях було заявлено про досягнення ефективності близько 3,6% для системи  $C_{60}$  - фталоціанін Cu, однак, ці результати не вдалося відтворити [5]. Для подальшого підвищення ефективності батарей шарового типу досліджувались інші матеріали. Наприклад, замість фталоціаніну Cu взяли фталоціанін олова. Він активно поглинає у червоній та інфрачервоній областях спектру, що мало б привести до збільшення фотопотоку. Однак, на жаль і тут очікування вчених зазнали краху. Максимальна ефективність, що була досягнута, склала близько 1%.

Наступним кроком стала оптимізація фотовольтаїчних комірок, на основі субфталоціаніна бора і  $C_{60}$ , збільшила ефективність до 3%. Замість немодифікованого фулерена  $C_{60}$  у якості матеріалів n-типу були використані його органічні похідні – піролідинофулерени, що містило хелатуючі піридилні групи. Ці сполуки мають прекрасну розчинність, що дає змогу наносити їх методом поливу з розчину. Цей метод більш економічний і ефективний в порівнянні з сублимацією у вакуумі. Однак, піролідинофулерени мають як переваги, так і недоліки. Перевагою є те, що вони можуть утворювати комплекси на границі розділу фаз з фталоціаніном цинка (Рис. 1.3.1.1.б). Це підвищує ефективність фотоіндукованого розділення зарядів в донорно-акцепторній системі. Приклад такого комплексу зображений на рис.1.3.1.1.в. Недоліком у свою чергу є наявність органічних груп, які сильно погіршують електротранспортні властивості фулерена. В результаті максимальна ефективність склала 1,6% [10-11].





в)

Рис. 1.3.1.1. Субфталоцианін В(бору) (а), тризаміщеного піролідинофулерену (РyF), який утворює комплекс з фталоцианіном Zn (б), комплекс піролідинофулерену і тетрафенілпорфірину Zn (в).

Досить перспективним є створення так званих «багатокомпонентних» сонячних батарей. Вони мають таку назву через те, що їх структура заснована на об'єднанні комірок шаруватого типу і комірок з гетеропереходом у одній структурі. При утворенні такої сонячної батареї, на плівку фталоцианіна Zn наносять не шар акцепторного матеріалу, а шар з об'ємним гетеропереходом, що представляє суміш сполук фулерену і поліспряженого полімеру (рис. 1.3.1.2).

В багатокомпонентній фотовольтаїчній комірці генерація зарядів відбувається як на границі між шаром фталоцианіна і шаром з об'ємним гетеропереходом, так і в самому шарі з об'ємним гетеропереходом (перенос полімеру на сполуку фулерена). Використовують суміш сполук фулерена, що містить хелатуючі групи зі звичайними метанофулеренами типу РСВМ для досягнення найкращих характеристик в цих пристроях.

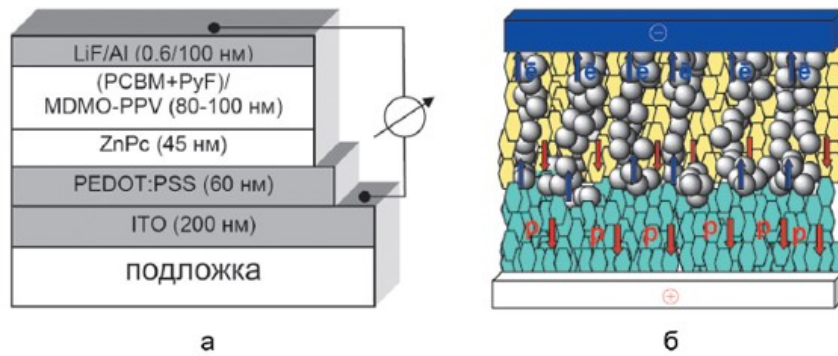


Рис. 1.3.1.2.

(а) Схема «багатокомплнентної комірки».

(б) Процес фотоіндуційованого розділення і транспорту заряду до електродів:

блакитний – шар фталоціаніна цинку (ZnPc),

жовтий – матриця полімеру (MDMO-PPV),

сірий – фаза сполук фулерену (PCBM- PyF).

Як було доведено експериментально, найбільш перспективним методом підвищення ефективності шаруватого типу є заміна фталоціанінів металів на інші органічні донори. Двошарова комірка на основі комбінації фулерена з олігоіофеновим електронно-донорним матеріалом дає ефективність 3,4 %, що є майже рекордом для шаруватої комірки[7].

### 1.3.2. Батареї з об'ємним гетеропереходом

Органічні фотовольтаїчні комірки мають активний шар, що складається з донорного і акцепторного матеріалів. Зараз це активно досліджується, через використання для їх дослідження матеріалів, що зазвичай високорозчинні в органічних розчинниках і наносяться з розчину. Нанесення розчину дозволяє зменшити витрати на виробництво приладів, використовуючи сучасні технології друку ( ink-jetprinting та інші). Слід зауважити, що за реалізації об'ємного гетеропереходу, площа контакту між фазами донора і акцептора як правило, на кілька порядків більша ніж у батареї шаруватого типу. Це призводить до того,

що квантова ефективність фотоіндукованого розділення заряду в шарах з об'ємним гетеропереходом наближається до 100%.

Сьогодні найкращими матеріалами для органічних сонячних батарей з гетерохромним переходом є сполуки фулеренів (n-тип) і поліспряжені полімери (р-тип). Звісно, досліджуються і інші комбінації матеріалів, але найбільшу ефективність перетворення світла можна досягти у комірках з використанням сполук фулеренів. Існує одне цікаве виключення, нещодавно була описана система на основі сполук бензокоронена і перилендііміда (рис. 1.3.2.1).

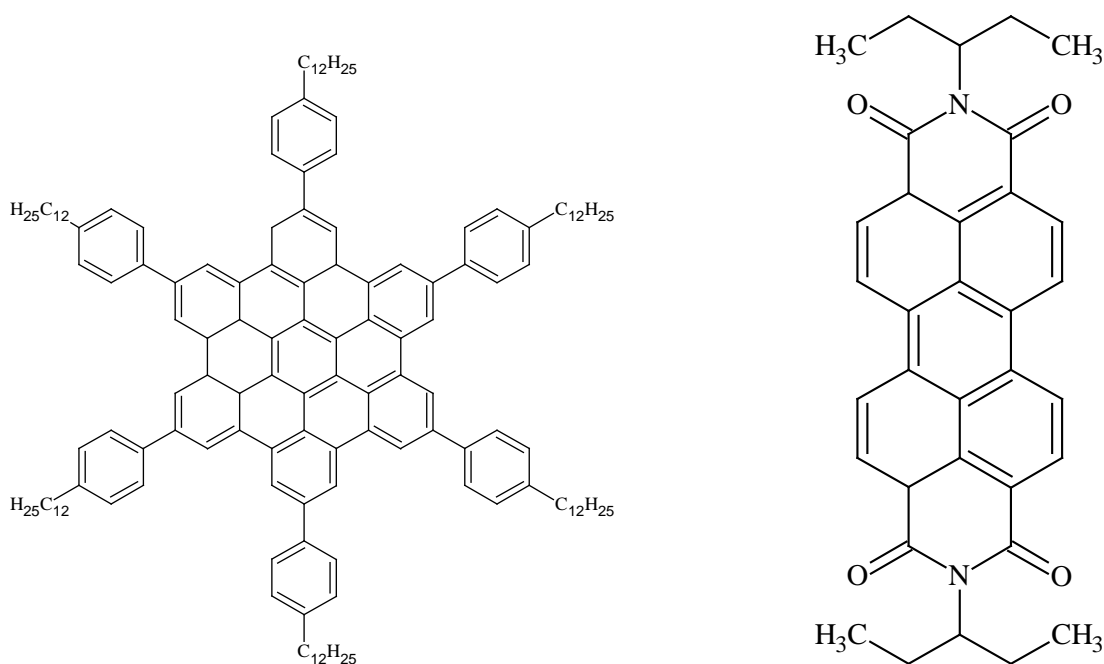


Рис. 1.3.2.1. Сполуки бензокоронена і перилендііміда.

Ці сполуки можуть впорядковуватись в стопки в активному шарі батареї і тим самим забезпечують оптимальну морфологію фотоактивного слоя. Ефективність перетворення монохроматичного світла з довжиною хвилі  $\lambda = 490$  нм склала 2.0% [8].

Багато років у всіх модельних сонячних батареях використовувалась система РСВМ/МДМО-РРВ, де РСВМ – це циклопропанове похідне С<sub>60</sub>, а МДМО-РРВ – заміщений парафеніленвінілен (рис.1.3.2.2)

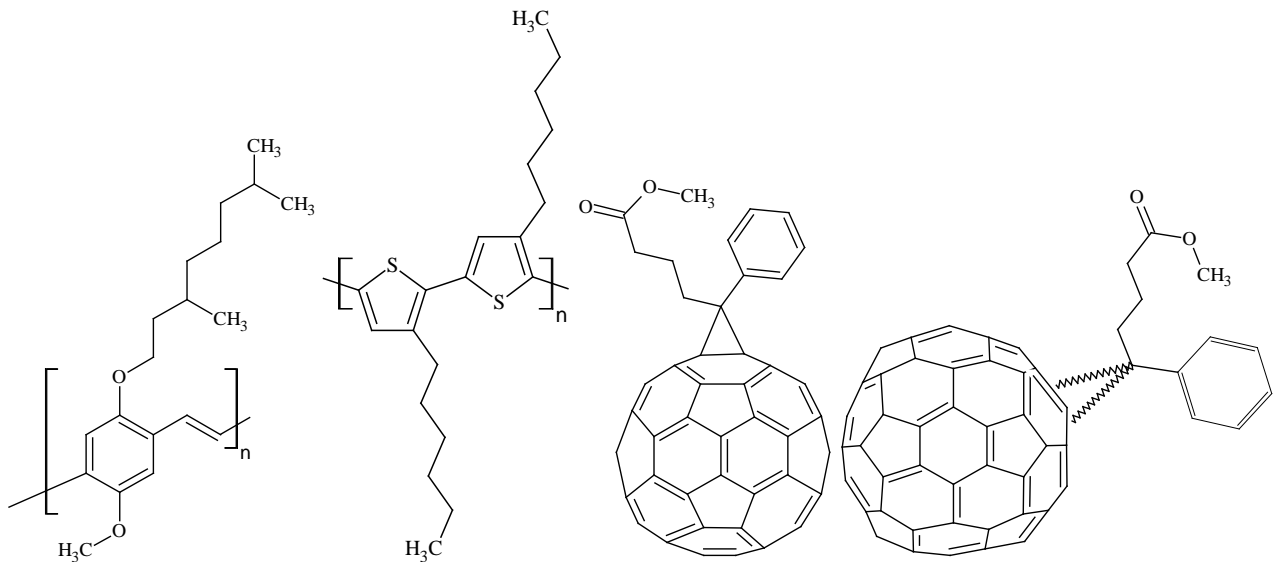


Рис. 1.3.2.2. Структури, які найчастіше використовуються у батареях з гетерохромним переходом.

Максимальна ефективність перетворення світла для цієї системи склала 2,5-2,6 %. Це було досягнуто дуже ретельною оптимізацією всіх параметрів при створенні комірок цього типу [15]. Підвищити величину ефективності перетворення світла майже не можливо через те, що був досягнутий теоретичний максимум для системи PCBM/MDMO-PPV [17].

Наступним кроком на шляху розвитку органічної фотовольтаїки стало використання регулярних полі-3-алкілтіофенів у якості донорних матеріалів, зокрема полі-3-гексилтіофенів-, надалі - РЗНТ [18]. Важливою перевагою РЗНТ є самоорганізація у плівках при підвищених температурах, з утворенням так званих ламінарних структур. Ці структури представляють собою стопки, що утворюються при накладанні ланцюгів полімеру один на одного. У таких стопках реалізується висока діркова рухливість ( $\sim 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\times\text{с}$ ). На відміну від системи PCBM/MDMO-PPV, РЗНТ має покращені транспортні властивості, що має велике значення для досягнення високої щільності в фотовольтаїчних комірках.

Теоретичні дослідження з оптичного моделювання поглинання, відбиття, пропускання в тонких плівках на основі РЗНТ та PCBM показали, що максимальна ефективність щільність струму, яку може дати комірка на основі системи РЗНТ/PCBM складає близько  $11 \text{ мА}/\text{см}^2$  при товщині плівки не менше

$d=170$  нм. Оптимальною товщиною в свій час є  $70$  нм. Збільшення товщини плівки до  $d=230$  нм може привести до деякого виграшу у щільності струму короткого замикання. Але існує маленька ймовірність, що це приведе до збільшення ефективності перетворення світла [25-26].

Для подальшого підвищення ефективності сонячних батарей необхідна розробка донорних полімерів, які б поглинали світло ще в більш довгохвильовій області, ніж РЗНТ, тобто границя поглинання повинна знаходитись при довжинах хвиль більше  $700$  нм. Такі полімери повинні мати ширину забороненої зони, у літературі вони називаються «lowbandgap polymers».

Заслуговує на увагу полімер PF10TBT, з яким вдалось досягти ефективності перетворення світла в комірці близько  $4,2\%$ . Це вище, ніж в батареях з використанням РЗНТ [19].

Найкращим на сьогодні є полімер PCPDTBT в комбінації з PCBM. Ця система показує ефективність перетворення світла близько  $5,5\%$  [35]. Збільшення ефективності пов'язано з використанням алкандитиолів в якості сорозчинників для нанесення плівок. Було показано, що додавання алкандитиолів впливає на морфологію активного шару батареї і забезпечує оптимальне розділення фаз між донорним полімером і акцепторною сполукою фулерена.

#### **1.4. Основні параметри фотовольтаїчних елементів**

Для фотовольтаїчних структур побудованих на органічних напівпровідникових матеріалах основними параметрами, що визначають їх ефективність (коефіцієнт корисної дії) є напруга холостого ходу ( $V_{xx}$ ), струм короткого замикання ( $I_{кз}$ ) та фактор заповнення (FF), як і для структур на основі кристалічних напівпровідників.

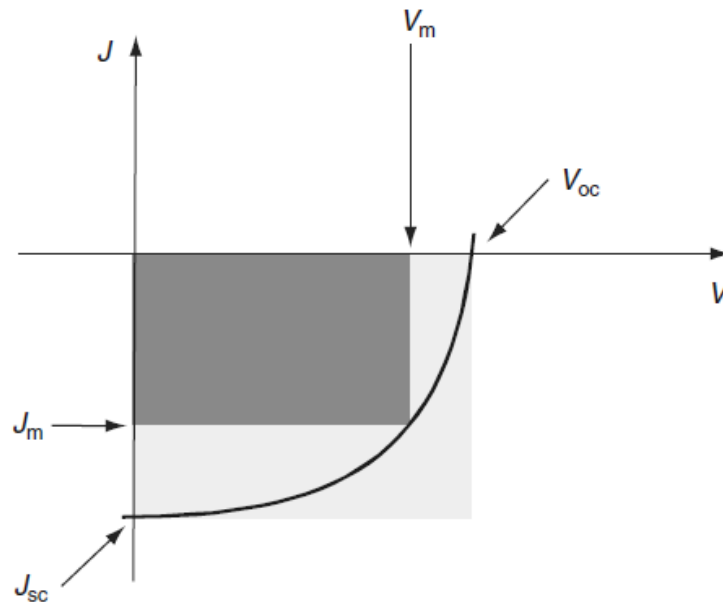


Рис.1.4.1. Четвертий квадрант вольт-амперної характеристики сонячного елемента.

### 1.4.1 Напруга холостого ходу

Максимальне теоретичне значення  $V_{xx}$  у органічній фотовольтаїчній батареї визначається з різниці вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) донора і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) акцептора (у випадку збудження донора).

$$V_{xx,max} = E^A(\text{НВМО}) - E^D(\text{ВЗМО}) \quad (1)$$

Але в той самий час не може перевищувати різниці між роботами виходу катоду і аноду  $V_{xx} < (\Phi_1 - \Phi_2)$ .

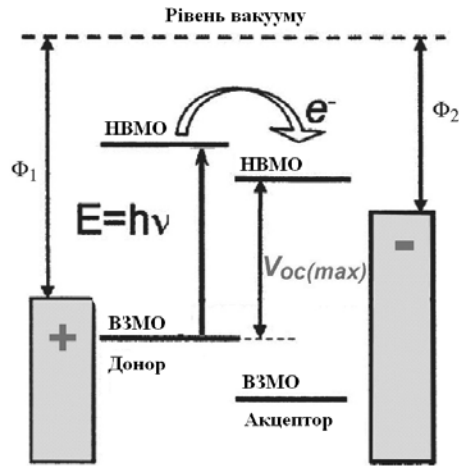


Рис. 1.4.1.1. Напряга холостого ходу у фотовольтаїчних структурах.

Експериментальні данні зазвичай не досягають теоретичних значень через втрати на границях між фотоактивним шаром та електродами [14, 33]. Наприклад для РЗНТ і РСВТ ВЗМО становить  $-5.1\text{eV}$ , а НВМО –  $-4.3\text{eV}$  відповідно, тобто максимальне теоретичне значення напруги холостого ходу  $V_{\text{хх.мак}}=0.8\text{eV}$ , в той час як експериментальні значення коливаються у проміжку  $0.59\text{-}0.66\text{eV}$ . Тобто знижуючи енергію ВЗМО донора можна отримати вищі значення напруги холостого ходу, але при цьому необхідно знизити і НВМО цього ж полімеру, для збереження ширини спектру поглинання. Відповідно можна підвищувати енергію НВМО акцептора, але з урахуванням сполук, що використовуються на даний час у якості акцепторів, це технічно набагато складніше завдання [10, 15, 20-24, 30, 44].

## 1.4.2 Струм короткого замикання

Густина фотоструму, що генерується у фотовольтаїчних структурах побудованих на основі органічних напівпровідників в першу чергу залежить від ширини смуги поглинання матеріалів, що використані у структурі. Оскільки фотоактивний шар структури складається з донорної та акцепторної складової, кожна з яких має свій спектр поглинання, що залежить від відстані між ВЗМО і

НВМО, тобто  $E_g^D$  та  $E_g^A$  оскільки у більшості сучасних фотовольтаїчних структур ширина забороненої зони донора менша ( $E_g^D < E_g^A$ ), то саме донорний матеріал визначає спектральну область, в якій відбувається ефективне перетворення світла в електричну енергію. Для підвищення густини струму ведуться роботи метою яких є створення полімерів з шириною забороненої зони  $E_g=2\text{eV}$  і менше, досягнення у цьому напрямі дозволили отримати структури з ефективністю 5-5.5%. Альтернативним напрямом є пошук акцепторів, що поглинають в широкому діапазоні, але на даний момент це не призвело до яких-небудь успіхів [10, 14, 30, 40].

### 1.4.3 Фактор заповнення

Фактор заповнення (fill factor) є відношенням між максимальною потужністю у вихідному колі та потенціальною потужністю:

$$ff = \frac{P_{max}}{I_{sc}U_{oc}} = I_{max}U_{max}/I_{sc}U_{oc} \quad (2)$$

Фактор заповнення залежить від транспортних властивостей матеріалів. Дірково-транспортні властивості спряжених полімерів і поліфулеренів як правило задовільні, але приєднання до них органічних груп, що поводять себе як діелектрики, веде до зниження рухливості носіїв заряду, що, відповідно, знижує і фактор заповнення [20-24, 40].

### 1.4.4 Зовнішня квантова ефективність (EQE)

Для визначення продуктивності фотовольтаїчних елементів і їх оптимізації важливим параметром є спектральний відгук. При цьому елемент опромінюється джерелом монохроматичного світла або певною довжиною

хвилі, отриманою за допомогою монохроматора. Визначається залежність фотоструму від довжини хвилі і порівнюється з потоком фотонів [33].

Ефективність конверсії падаючих фотонів, тобто кількість електронів, генерованих при поглинанні одного фотона називають зовнішнім квантовим виходом (EQE):

$$EQE = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{I_{sc} hc}{P_o \lambda e} \quad (3)$$

### 1.5. Архітектура органічних фотовольтаїчних структур

Найпростіші фотовольтаїчні структури побудовані на органічних напівпровідниках мають таку будову:

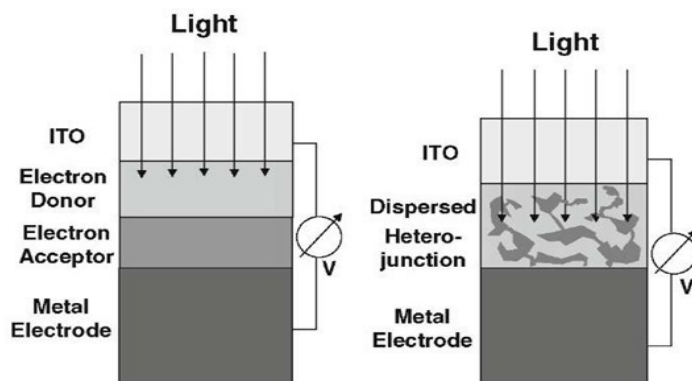


Рис. 1.5.1. Будова двошарової фотовольтаїчної комірки (зліва) та батареї з об'ємним гетеропереходом.

Між двома електродами з різною роботою виходу розміщується механічно або ковалентно зв'язані донорна та акцепторна складова. Найбільш вдалим є використання структур з гетеропереходами, в яких фотоіндуковані заряди генеруються на межі поділу між донорною та акцепторною складовою.

Гетероперехідні елементи поділяються на шаруваті та елементи з об'ємним гетеропереходом.

У шаруватих структурах молекули донорного та акцепторного типу знаходяться в різних шарах і між ними існує чітка границя поділу (рис 1.5.2.а), що і є гетеропереходом, завдяки чому майже відсутні рекомбінаційні процеси, що безперечно є перевагою, але ефективність таких структур обмежена тим, що генерація відбувається лише на границі поділу де поглинається незначна частина падаючого на структуру світла.

У структурах з об'ємним гетеропереходом молекули донорів та акцепторів знаходяться в одному фотоактивному шарі (рис 1.5.2.б) і за рахунок великої кількості контактів між ними генерація відбувається по всій товщині плівки, що забезпечує високу концентрацію фотогенерованих носіїв заряду. Через це структури з об'ємним гетеропереходом вважаються набагато більш ефективними за шаруваті [1,12,14, 20-25, 28-34, 38, 46].

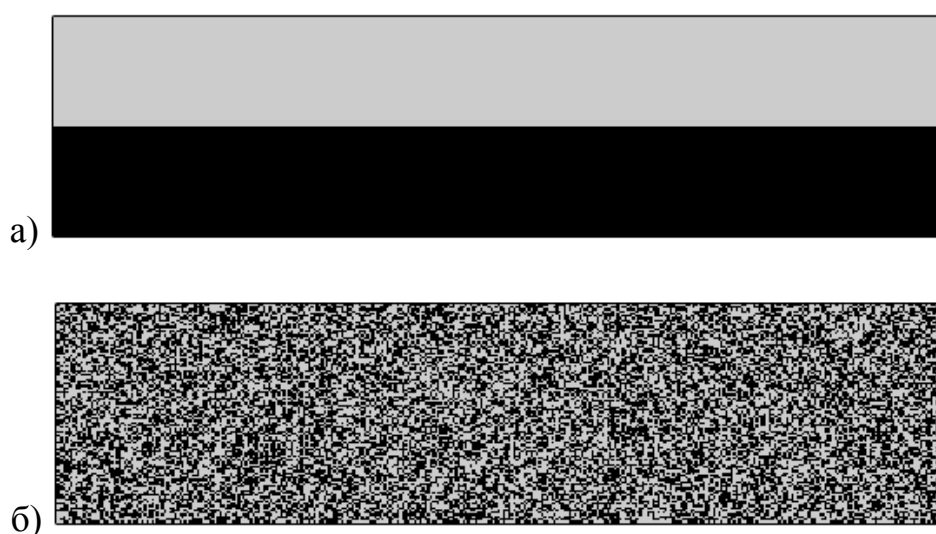


Рис. 1.5.2. Схематичне зображення розташування донорних та акцепторних молекул у шаруватих структурах(а) та структурах з об'ємним гетеропереходом(б).

У якості аноду для фотовольтаїчних структур побудованих на органічних напівпровідниках широко використовується ІТО [1,2] – суміш оксидів Індію (III) та Стануму (IV) ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ) співвідношення яких зазвичай складає 9:1. ІТО є напівпрозорим напівпровідником n-типу з високим показником пропускання в області видимого світла і ближній інфрачервоній області. Питомий опір ІТО невеликий ( $2-4 \cdot 10^{-4}$  Ом/см), ширина забороненої зони  $E_g \sim 3,3-4,3$  eV.

В якості катоду використовується метал з низькою роботою виходу, наприклад Al, Ca, Mg [12,14, 20-24,33].

### 1.5.1 Морфологія фотоактивного шару

Від цього фактору залежать як фактор заповнення (FF) так і струм короткого замикання ( $I_{\text{кз}}$ ). Морфологія визначається мікроструктурою фотоактивного шару – утворення фаз донорних та акцепторних компонентів у плівках а також їх взаємне впорядкування. Від цього залежить наявність каналів для переносу зарядів обох типів до відповідних їм електродів, а також генерація зарядів на межі поділу між фазами донорів та акцепторів.

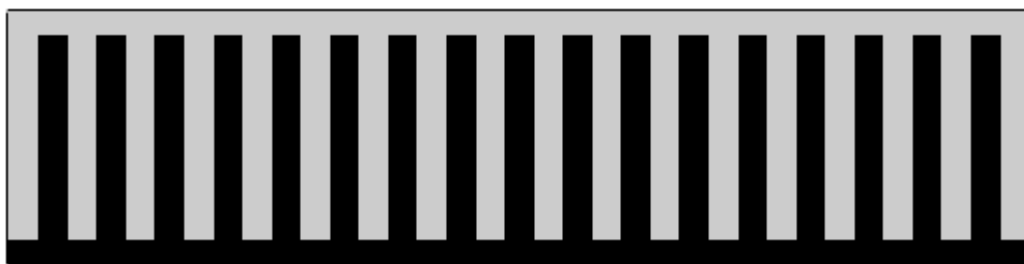


Рис. 1.5.1.1. Теоретичний ідеальний розподіл донорної та акцепторної складової в об'ємному гетеропереході.

Розмір доменів має бути наближеним до довжини дифузії екситонів, який для більшості розглянутих вище матеріалів знаходиться в проміжку 5-15нм. Занадто малий розмір доменів призводить до різкого зниження провідності, в той час як занадто великий розмір веде до зниження площі контакту донорів і акцепторів та до погіршення розділення зарядів [15, 31, 32, 37, 39].

### 1.5.2 Захисні шари

Відомо, що анодний матеріал дифундує в активний шар, створюючи центри захоплення заряду. Для запобігання цього процесу і вирівнювання шару аноду використовується додатковий органічний шар PEDOT-PSS (полі-3,4-етилендіокситеофен) стабілізований полі(4-стіренсульфоновою кислотою)). Ця речовина є прозорою і має високу провідність, що коливається в межах  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  С/см, в залежності від властивостей використаної речовини і способу її обробки. Ширина забороненої зони PEDOT-PSS приблизно 5,2eВ [4,14].

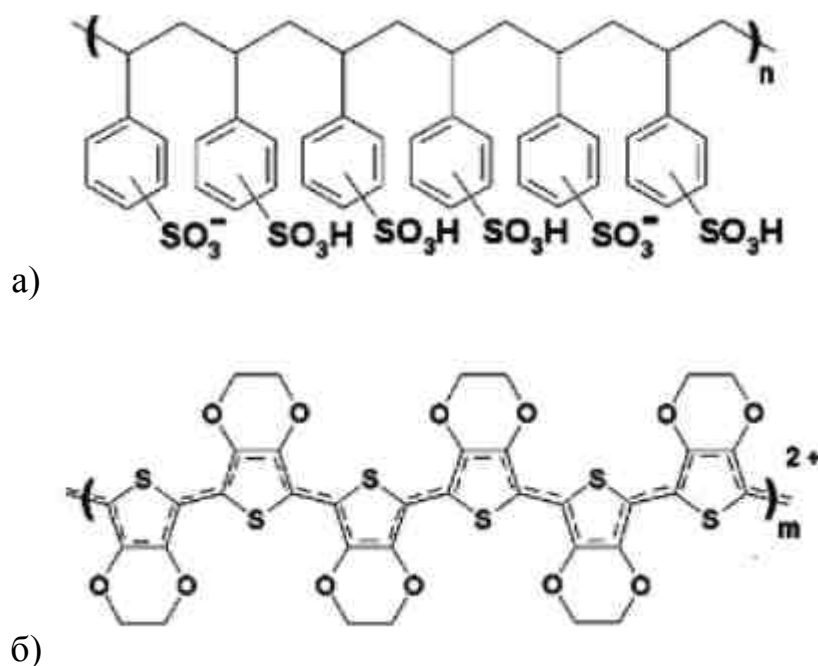


Рис. 1.5.2.1. Структурна формула PSS (а), PEDOT (б).

PEDOT-PSS є шаром, що блокує транспорт електронів і покращує транспорт дірок до анода. Використання

Використання блокуючих шарів є обов'язковим для структур з об'ємним гетеропереходом, оскільки у них з обома електродами контактують як донорна, так і акцепторна складова, що призводить до переносу у електрод позитивних і негативних носіїв заряду одночасно. Відповідно це призводить до рекомбінації носіїв і незадовільних результатів роботи елемента. [31, 36, 38, 41- 43]

## **1.6. Полімери та барвники у фотовольтаїчних структурах**

### **1.6.1. Полімери у фотовольтаїчних структурах.**

Полімери – сполуки, що є лінійними або розгалуженими ланцюгами повторюваних структурних одиниць – мономерів, що з'єднані між собою хімічними або координаційними зв'язками. Мономери у полімері є однаковими або різними атомними групами.

Спряженими полімерами називаються лінійні молекули, в яких чергуються прості, подвійні та/або потрійні зв'язки. Ця група речовин може мати провідність як діелектричну так і металеву для окремих сполук при певних умовах.

Спряженим системам характерна делокалізованість електронів. Делокалізованість полягає в тому, що електронна густина розподіляється по всій одновимірній  $\pi$ -орбітальній системі, тобто по всім атомам, що приймають участь в спряженні. Якщо в спряженій системі існує дефект типу повороту зв'язку або  $sp^3$ -дефект, він повністю локалізує електрон [19, 25, 35].

У слабо легуваних полімерах носіями заряду є солітони, біполярони (без спінові носії) та полярони [18]. При рівні легування 5-10% з'являється помітна

провідність і носіями заряду стають дірки та електрони, за рахунок змазування забороненої зони та перетину хвильових функцій солітонів, поляронів та біполяронів.

Спряжені полімери зазвичай характеризуються широкою забороненою зоною –  $E_g \sim 3\text{eV}$ , що обумовлює вузьку смугу поглинання [20-25, 44].

Для вирішення цієї проблеми у фотоактивний шар структури вводять органічні барвники, що мають спектр поглинання відмінний від основних компонентів фотоактивного шару. Але введення барвника не обов'язково покращує результати, оскільки барвник може утворювати агрегати, що погіршують поглинання та рухливість зарядів. Також відомо, що введення барвника в фотоактивний шар може допомагати розділенню зарядів, тобто передачі енергії від донора до акцептора [5, 11, 36].

### **1.6.2 Барвники у фотовольтаїчних структурах**

Типові органічні барвники є спряженими системами з чергуванням подвійних і простих зв'язків з іонізованими атомами або групами атомів на кінцях. Ланцюг спряжених простих і подвійних зв'язків у барвнику має назву хромофор. Його наявність, при достатній довжині, викликає появу забарвлення навіть у вуглеводнів (каротиноїди, 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:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}^-$ ) або що здатні приймати електрони (акцептори електронів:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}$ , їх іноді називають антиауксохромами). У випадку безбарвних хромофорів додавання ауксохромів має спричинити інтенсивну забарвленість речовини. Ауксохромні групи викликають розділення зарядів в хромофорі, зміщуючи їх від себе на інші

гетероатоми та атоми вуглецю. Оскільки при поглинанні світла електронна густина зміщується з рівноважного стану, тобто розділяє заряди у хромофорі, додавання ауксохромів знижує енергію збудження молекули барвника і забезпечує поглиблення забарвлення.

За електронною будовою барвники з спряженими зв'язками поділяються на три групи ідеальних станів: ароматичні, полієнові і поліметинові. Типовим для органічних барвників є наближення до ідеального поліметинового стану.

Для ідеальних поліметинових станів є характерними вирівнювання зв'язків в хромофорі та наближення їх порядків до 1,5, що забезпечує значну де локалізацію  $\pi$ -зв'язків. При збудженні вирівнювання зберігається, змінюється лише довжина зв'язків. Це забезпечує досить вузьку і інтенсивну смугу поглинання поліметинових барвників. Також вони характеризуються високою альтернацією зарядів при збудженні, а відповідно і високою поляризованістю [19, 36].

Спільною характеристикою для поліметинових (ціанінових) органічних барвників є спільність хромофорної системи. Серед усіх органічних барвників вони мають найбільший діапазон зміни фотофізичних та фотохімічних параметрів. До ціанінових барвників відносять спряжені поліметинові ланцюги з непарною кількістю метинових груп, що мають на кінцях гетероциклічні групи або гетероатоми.

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

Ймовірність генерації електронно-діркових пар визначається відношенням потенціалів іонізації донора та спорідненістю до електрона акцептора, що пропорційні енергіям ВЗМО та НВМО відповідно та розподілом електронної густини у молекулі, що зумовлює зміну її дипольного моменту.

Всі органічні барвники полярні. Одні з них являють собою солі, інші поляризовані частково. Відповідно до цього органічні барвники можна поділити на 3 класи [17, 19]:

1. Основні барвники – солі з забарвленим катіоном. До цього класу відносять малахітовий зелений та близькі до нього барвники тріфенілметанового ряду, ціаніни, солі аміноазобарвників та багато інших. На рис. 1.4.1 зображено приклад структурної формули основного барвника.

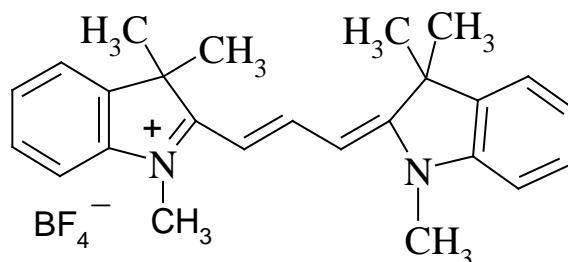


Рис.1.6.2.1. Структурна формула основного барвника

2. Кислотні барвники – солі з забарвленим аніоном. Сюди належать фталейні у лужному розчині, солі оксиазобарвників та інші.

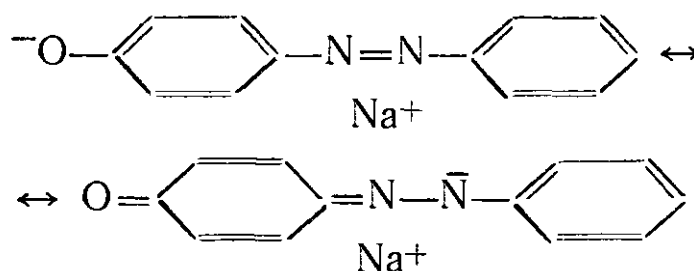


Рис. 1.6.2.2. Солі оксиазобарвників.

3. Внутрішньомолекулярно-йонні або біполярні барвники. Ці барвники зазвичай зображують в їх неполярній граничній структурі, але вони завжди можуть бути представлені також і у формі біполярного йону. Прикладом цієї широкої групи барвників є більшість кубових барвників, багато азобарвників та індиго синій. Широко використовуваний в дослідженнях електролюмінесценції барвник DCM також відноситься до даного класу сполук.

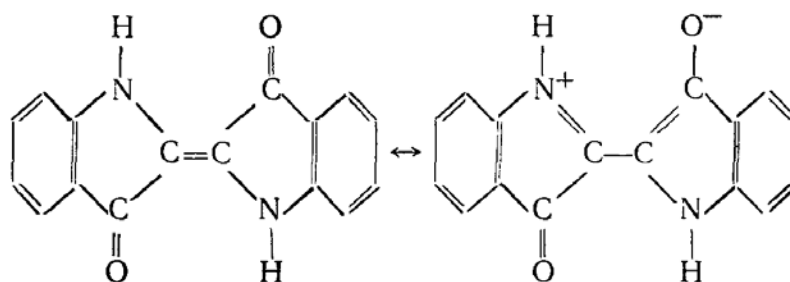


Рис. 1.6.2.3. Індиго синій.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Аналіз літературних джерел показує, що більшість сучасних донорних і акцепторних матеріалів для органічної фотовольтаїки не є оптимальними з точки зору їх спектральної чутливості, а саме – вони не поглинають довгохвильові фотони сонячного спектру (ближня ІЧ-область), що суттєво знижує ККД фотовольтаїчних комірок на основі згаданих матеріалів. Вирішити цю проблему можливо за рахунок використання органічних барвників, які здатні поглинати випромінення в ближньому ІЧ-діапазоні. Серед органічних барвників найбільш широким діапазоном зміни спектрально-люмінесцентних властивостей володіють поліметинові барвники.

Тому завданням цієї роботи є проведення квантово-хімічних розрахунків енергій граничних молекулярних орбіталей поліметинових барвників різного типу (катіонних, аніонних, нейтральних) з метою пошуку оптимальних барвників для застосування в якості добавки для створення трикомпонентних фотовольтаїчних комірок складу РЗНТ:барвник:PCBM, а також для застосування в якості акцепторних матеріалів у сумішах з полімером ГКБЕ. Вказані розрахунки дозволять знайти найбільш оптимальний барвник для практичного застосування у згаданих системах.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 3.1 Виготовлення зразків для дослідження

Полімери, використані у роботі:

ГСВЕ – коолігомер N-гліцидилкарбазола з n-бутилгліцидиловим етером (рис. 3.1.1)

РЗНТ – полі-3-*n*-гексилтіофен (рис. 1.0.4.б)

РСВМ – метиловий ефір(6,6)-феніл-С<sub>61</sub>-масляна кислота (рис.1.0.4.в)

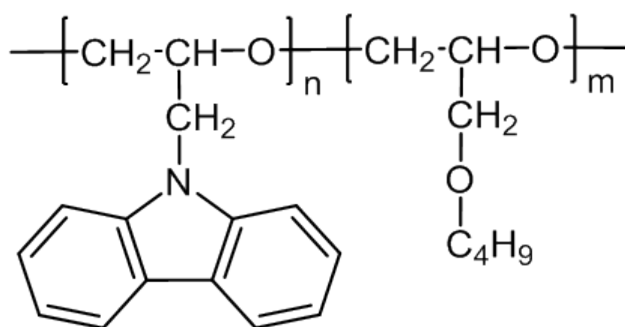


Рис. 3.1.1. Структурна формула ГСВЕ.

Мероцианінові барвники (12 шт), використані у роботі, зображені на рис.3.1.2.

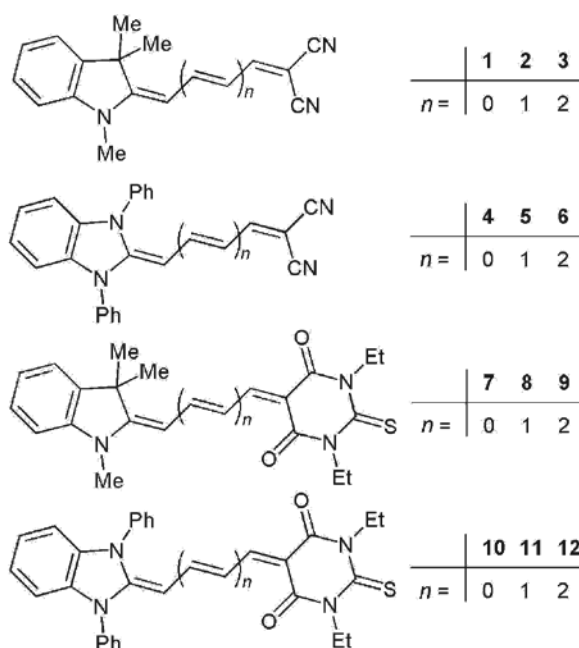


Рис.3.1.2. Барвники, використані для досліджень (1-12).

Виготовлення зразків для подальших вимірювань планувалося проводити наступним чином (детальніше – у розділах нижче).

### 3.1.1. Методи очищення вихідних речовин і розчинників.

Для отримання якісних результатів, речовини, які використовуються у ході роботи, повинні бути попередньо очищені за наступними методами:

**Ацетон** кип'ятити у колбі зі зворотним холодильником протягом 2 годин при наявності  $P_2O_5$  (10г/л) і переганяти при атмосферному тиску:  $T_{\text{кип}} = 55\text{--}56\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 760\text{ мм.рт.ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,3591$ .

**Диметилформамід** кип'ятити зі зворотним холодильником протягом 6 год. над  $Ca(OH)_2$  (10г/л), після чого відганяти на колонці довжиною 30см під вакуумом:  $T_{\text{кип}} = 54\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 720\text{ мм.рт.ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4269$ .

**Толуен** кип'ятити з насадкою Діна-Старка протягом 4 год. , після чого додали Na і перегнати при нормальному тиску:  $T_{\text{кип}} = 109\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 760\text{ мм.рт.ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4969$

**Етиловий спирт** отримати перегонкою ретифіката над винною кислотою (2г/л) при нормальному тиску:  $T_{\text{кип}} = 78\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,364$ .

**Дихлорметан** сушити кип'ятінням зі зворотним холодильником протягом 5 годин з безводним  $CaCl_2$  (20г/л), після чого переганяти при нормальному тиску:  $T_{\text{кип}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,424$ .

**Ацетонітрил** сушили над безводним хлоридом кальція протягом 3 днів, далі його переганяти в присутності  $P_2O_5$  (50г/л), далі середню фракцію переганяти над поташем:  $T_{\text{кип}} = 81\text{--}82\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,344$ ,  $d = 0,805$ .

*Похідну карбазола* **GSBE** (коолігомер N-гліцидилкарбазола з *n*-бутилгліцидиловим етером) очищувати переосадженням з ацетона. Полімер розчинити в ацетоні при нагріванні, після чого охолодити до  $T = 0$  °C. Осад відфільтрувати, промити та висушити.

**Хлорбензен** сушити над безводним KCl на протязі 3 днів, після чого переганяти:  $T_{\text{кип}} = 131$  °C.

*Комерційний полі-3-н-гекситіофен*  $M_w$  (P3HT) – 37-40 тис. (виробник – Rieke Metals Inc.) очищати переосадженням з хлорбензена при нагріванні.

Чистість поліметинових барвників можна контролювати за допомогою тонкошарової хроматографії (Silufol UV-254, елюент – дихлорметан).

### **3.1.2. Виготовлення зразків для спектрально-люмінесцентних вимірів.**

Спектральні дослідження варто проводити на тонких плівках, отриманих поливом з розчинів. Досліджувана речовина наноситься на кварцову підкладку, що попередньо має бути промитою кип'ячим ацетоном. ТПК отримувати шляхом поливу розчинів відповідних полімерів та барвників в дихлорметані на скляні підкладки з шаром ІТО. Потім зразки висушують в термошафі при  $T=80$ °C протягом 24 годин. Товщина ТПК вимірюється за допомогою інтерференційного мікроскопа МІИ-4. Вона становила  $d \sim 1$  мкм. Спектри поглинання вимірюються на приладі Shimadzu 3100, спектри люмінесценції – на приладі Solar.

### 3.1.3. Методика виготовлення зразків для дослідження електрофізичних параметрів плівок композиту полімерів з барвниками та напівпровідникових органічних структур.

Зразки з об'ємним гетеропереходом виготовляються наступним чином. Скляні платівки з попередньо нанесеним шаром ІТО з питомим опором  $15 \text{ } \Omega/\text{d}$  [Ом/м] (Kintec Co.) розрізалися на прямокутники з розмірами 20x25x3мм. Далі шар ІТО витравлювали соляною кислотою для того, щоб отримати розташування ІТО, зображене на рис.3.1.3.1. Після травлення проводилось очищення підкладок, шляхом промивання їх ацетоном, ізопропанолом та бідистильованою водою і утримуванні на протязі 15хв. в парах кип'ячого ацетону.

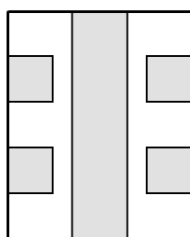


Рис. 3.1.3.1. Скляна підкладка з попередньо нанесеним та витравленим ІТО.

Фотоактивний шар варто наносити на підкладки методом полива з розчинів у вигляді тонких плівок. Необхідні кількості полімеру і барвника зважуються на аналітичних вагах АДВ-200М та засипаються у скляну ємність з притертою пробкою. Після чого до суміші, під час незначного нагрівання та перемішування, поступово додається розчинник, до повного розчинення складових. Розчинник підбирається індивідуально для кожної суміші експериментальним шляхом.

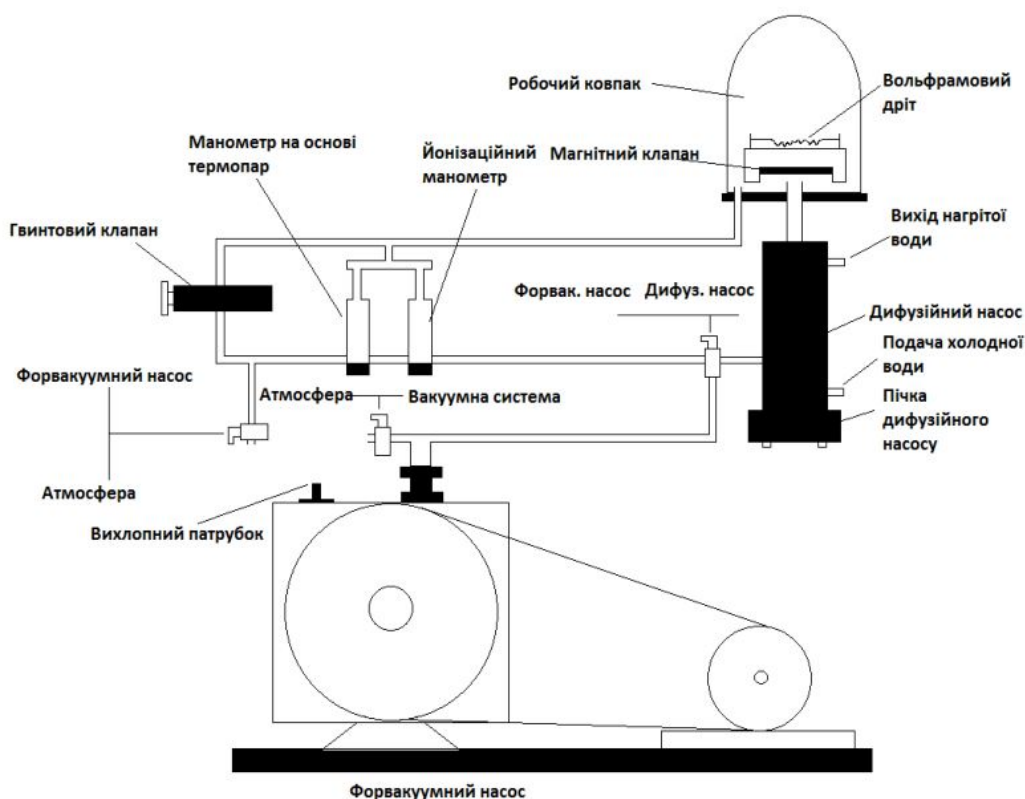
Полив плівок здійснюється за допомогою семплера-дозатора. Отримані плівки сушаться на протязі 24 годин при температурі 70 °С. В середньому товщина таких плівок сягає  $d=1,5\text{-}2\text{мкм}$ , що можна визначити за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІІ-4.

На отримані структури наносяться металічні контакти (катоди), шляхом термічного вакуумного напилення.

Зразки до напилення катодів використовуються у якості зразків з вільною поверхнею для визначення фото-ЕРС плівок.

### 3.1.4. Методика термічного вакуумного напилення катодів на зразки.

Термічне напилення катоду відбувається під маскою у вакуумній установці (рис. 3.1.4.1). У якості матеріалу для катоду було обрано метали з низькою роботою виходу – алюміній та срібло ( $A_{\text{вих}}[\text{Al}] = 4,08\text{eV}$ ,  $A_{\text{вих}}[\text{Ag}] = 4,26\text{eV}$ ), які широко використовуються таким чином. Напилення відбувається методом випаровування тонких дротинок з чистого алюмінію, навішених на вольфрамову нитку розжарювання, під час пропускання по ній струму.



Робота з вакуумною установкою виконується у наступному порядку:

1. Зразки з масками розміщуємо на столику під випаровувачем.
2. Вмикаємо живлення форвакуумного насосу. При відкритому гвинтовому клапані перемикач «Форвакуумний насос – Атмосфера» переводимо у положення «Форвакуумний насос», а перемикач «Форвакуумний насос – Дифузійний насос» також в положення «Форвакуумний насос». Таким чином, форвакуумний насос відкачує повітря з під ковпака зі зразками.
3. Після закриття магнітним клапаном дифузійного насосу переводимо перемикач «Форвакуумний насос – Дифузійний насос» у положення «Дифузійний насос» і закриваємо гвинтовий клапан. Таким чином, форвакуумний насос відкачує повітря з під ковпака через вимкнений дифузійний насос.
4. Для запобігання окиснення масла в дифузійного насосу вмикаємо пічку дифузійного насосу і подаємо воду на його охолодження, коли стрілка на манометрі дійде до певної мітки. Манометр побудований на основі термопар (зростання ЕРС термопари спричинено зменшенням охолодження нитки розжарювання, при збільшенні вакууму) і має низьку чутливість.
5. Напилення починаємо, коли стрілка на манометрі в ВУП зашкалює. На вольфрамову нитку розжарювання з навішеним шматочками алюмінієвого дроту подається струм за допомогою лабораторного автоматичного трансформатора (ЛАТРа).
6. Після випарювання алюмінію вимикаємо подачу струму на нагрів та пічку дифузійного насосу. Для ізоляції ковпака зі зразками від насосів закриваємо магнітний клапан. Переводимо перемикач «Форвакуумний насос – Атмосфера» в положення «Атмосфера» і потрохи відкриваємо гвинтовий клапан, щоб запустити повітря під ковпак і дістати зразки. Форвакуумний насос продовжує качати з дифузійного насосу.

7. Після охолодження дифузійного насосу вимикаємо подачу води на охолодження та переводимо перемикач «Форвакуумний насос – Дифузійний насос» у положення «Форвакуумний насос», щоб форвакуумний насос качав атмосферу, переводимо перемикач біля форвакуумного насосу на атмосферу і вимикаємо насос.

### **3.1.5. Методика вимірювання фото-ЕРС у зразках із вільною поверхнею.**

Зміна потенціалу (ЕРС) на поверхні плівки при освітленні визначалася за допомогою методу Кельвіна (динамічний зонд). В якості зонда використовувалась срібна платівка діаметром  $D=4\text{мм}$ , що коливалася з частотою  $V=4\text{кГц}$ . Виміри проводились при  $T=20^\circ\text{C}$ . Зразок розміщувався у спеціальну форму-шаблон та фіксувався затискними гвинтами. Плівка знаходилась максимально близько до поверхні зонду, не торкаючись його. Згори зразок опромінювався світлодіодом з відомими параметрами.

Виміри проводяться за допомогою USB-осцилографа BM8020, під'єданого до комп'ютера. Сигнал зонда компенсується регулюючим реостатом. Зразок опромінюється до встановлення стаціонарного значення фото-ЕРС.

### **3.1.6. Опис установки і методика вимірювання вольт-амперних характеристик фотовольтаїчних елементів у світловому та темновому режимах.**

На рис.3.1.6.1 приведена схема установки для вимірів темної та світлової ВАХ зразка.

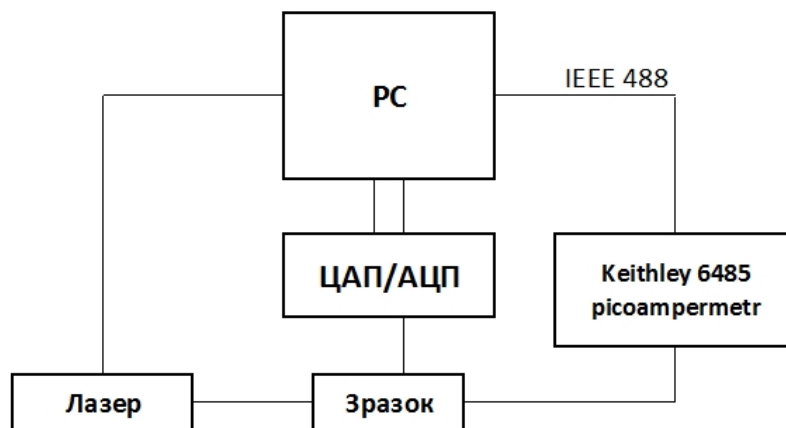


Рис.3.1.6.1. Схема установки для вимірів ВАХ та кінетики зміни струму на зразках.

На досліджуваний зразок, ізольований від зовнішніх джерел світла, подається напруга. Струм, що проходить через обрані контакти, вимірюється пікоамперметром Keithley 6485, що з'єднаний з комп'ютером через шину загального призначення IEEE 448. Керування і запис результатів автоматизовано, що здійснюється програмно, завдяки цифро-аналоговому та аналого-цифровому перетворювачам. Для освітлення зразків використовуються джерела монохроматичного світла (лазери) з наступними параметрами:

1. Червоний лазер з максимумом інтенсивності випромінення на довжині хвилі  $\lambda = 680\text{nm}$  та потужністю  $P \leq 5\text{mW}$ ;
2. Зелений лазер з максимумом інтенсивності випромінення на довжині хвилі  $\lambda = 540\text{nm}$  та потужністю  $P \leq 15\text{mW}$ ;
3. Синій лазер з максимумом інтенсивності випромінення на довжині хвилі  $\lambda = 480\text{nm}$  та потужністю  $P \leq 50\text{mW}$ ;

Зразок розміщується у спеціально виготовленому тримачі, з контактами розташованими навпроти напилених катодів та смуги ІТО, та притискається до них рамкою з затискними гвинтами. У рамці присутній отвір, що відповідає за розмірами фотоактивному шару на зразку, через який випромінювання потрапляє на зразок. Світлоізолюючий корпус, у якому знаходиться зразок, обладнаний реле, сигнал від якого не дозволяє запустити програму для вимірювань при відкритій кришці. Також на корпусі присутній отвір для заведення лазера.

### 3.1.7. Квантово-хімічні розрахунки

Квантово-хімічні розрахунки енергій орбіталей (НВМО, ВЗМО) проводилися у програмному пакеті Firefly з використанням неемпіричного методу DFT/B3LYP в базисі 6-31G(d, p) із попередньою оптимізацією геометрії. Розрахунки виконані з використанням обчислювальних ресурсів об'єднаного обчислювального кластера НТК "Інститут монокристалів" та Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України у складі Українського національного гріда.

Також розрахунки проводилися у програмному пакеті ORCA 3.0.3 з використанням неемпіричного методу DFT/B3LYP у базисі def2-SVP із попередньою оптимізацією геометрії. Ці розрахунки виконані з використанням власних обчислювальних потужностей.

## 4. Обговорення результатів

У якості основного фотопровідного полімеру обраний коолігомер N-гліцидилкарбазола і н-бутилгліцидилового ефіру (ГКБЕ), який характеризується дірковим типом провідності, хорошими оптичними та плівкоутворюючими властивостями. Для порівняння досліджені плівки деяких зразків на основі комерційних спряжених полімерів РЗНТ і РСВМ з тим же змістом барвників.

### 4.1. Результати дослідження спектральних характеристик

У першу чергу проводилися вимірювання спектральних характеристик плівок барвників і полімерів. Спектри оптичного поглинання досліджуваних зразків вимірювали за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV3100. Всі вимірювання проведені при кімнатній температурі 20 ° С.

Коолігомер ГКБЕ поглинає в УФ-області спектра, а максимум його люмінесценції доводиться на 400 нм. Використовувані в наших експериментах барвники поглинають у видимій області спектра (380 - 760 нм). Отже, при впровадженні таких барвників у ГКБЕ можна селективно проводити збудження у смугу поглинання барвника, не чіпаючи смуги поглинання полімера ГКБЕ. Карбазол похідні полімери поглинають в області УФ, що можна побачити на прикладі вимірів спектру поглинання ГКБЕ (рис.4.1.1):

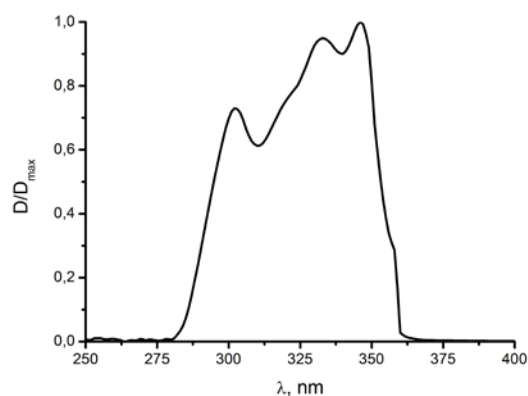


Рис. 4.1.1. Спектр поглинання ГКБЕ

Довгохвильові смуги поглинання плівок GCBE з <1% мероціанінів 1-12 подібні до смуг поглинання в розчинниках із середньою та високою полярністю, що свідчить про відсутність сильної взаємодії між їх хромофорами при таких концентраціях. Збільшення концентрації барвника в полімері, на відміну від розчинів в органічних розчинниках, призводить до значних спектральних змін, що вказує на їх самоасоціацію в GCBE. Таким чином, композити з 10% мероціаніну мають зміщені та дуже розширені смуги поглинання порівняно з аналогічними спектрами в рідких розчинах (рис.4.1.2.а). Навіть нова короткохвильова смуга виникає у більшості диполярних похідних бензimidазолу та діетилтіобарбітурової кислоти 10-12, які можна віднести до Н-агрегатів (рис.4.1.2.б). При цьому смуги поглинання для барвників 1-9 при високих концентраціях зазнають батохромного зсуву, тоді як гіпсохромний зсув спостерігається лише для мероціанінів 10-12.

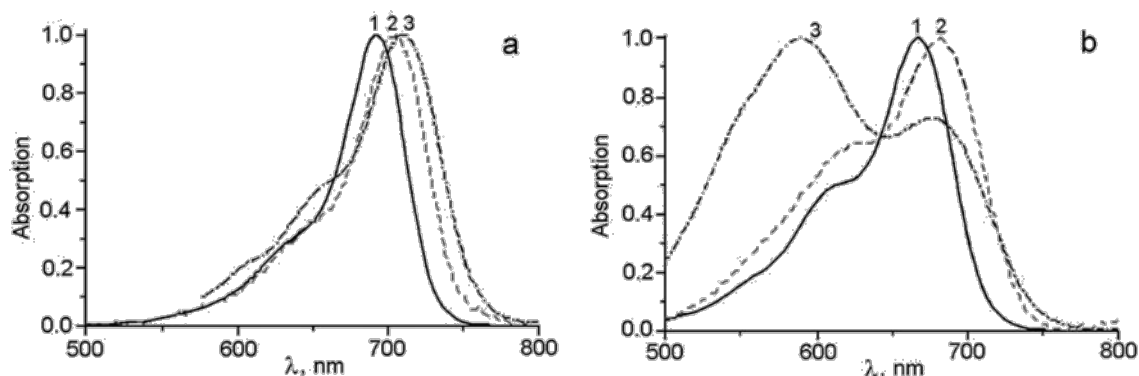


Рис.4.1.2. Нормовані електронні спектри поглинання мероціанінів 9(а) і 12(б) в дихлорметані (1), GCBE з <1% барвника (2) і GCBE з 10 мас.% барвника (3).

## 4.2. Результати дослідження максимумів поглинання барвників

Барвник	$\lambda_{\max}$ , нм
1	465
2	543
3	630
4	503
5	605
6	712
7	439
8	543
9	556
10	478
11	578
12	678

Табл. 4.2. Максимуми поглинання ТРС, отриманого з олігомеру GCBE та мероціанінів 1-12 з 10 мас.% барвника.

У зразках із вільною поверхнею плівок ФС не повинно реалізуватися внутрішнє електричне поле, силові лінії якого спрямовані перпендикулярно до поверхні плівки. Тому поява позитивних електричних зарядів на вільній поверхні цих плівок при їх опроміненні світлом, ймовірно, пов'язано з дифузією фотогенерованих дірок в напрямку від опроміненого контакту ІТО до вільної поверхні. При проходженні променя збуджуючого світла через шар плівки

світлове випромінювання поглинається плівкою неоднорідно: кількість поглиненого світла буде більше поблизу опроміненого контакту ІТО, а до верхнього шару плівки дійде набагато менше збуджуючого світла. В результаті цього виникає градієнт концентрації фотогенерованих рухливих носіїв заряду в напрямку поширення світлового променя. В результаті дифузії таких рухливих носіїв заряду (дірок) проти градієнта їх концентрації виникає позитивний потенціал на поверхні плівки (фото-ЕРС). Такий дифузійний механізм виникнення фотовольтаїчні ефекту (ефект Дембера), характерний для фотонапівпровідникових матеріалів, в яких при опроміненні утворюються різнойменні носії заряду (електрони і дірки) з відмінними рухливостями. У досліджуваних зразках, що містять катіонний і внутрішньоіонний барвники, більш рухливими є позитивно заряджені носії (дірки), так як концентрація карбазольних фрагментів ГКБЕ, а також концентрація РЗНТ набагато більше концентрації молекул барвника.

#### 4.3. Квантово-хімічні розрахунки молекули N-метилкарбазола та мероціанінових барвників, використаних у роботі

Квантово-хімічні розрахунки молекул N-метилкарбазолу, як модельного мономера ГКБЕ, та барвників **1-12**, виконані неемпіричним методом DFT з використанням гібридних функціоналів B3LYP та CAM-B3LYP у базисі 6.31G(d,p) з попередньою оптимізацією геометрії, у тому ж базисі, з використанням програмного пакета Gaussian.

Моделювання проводилося як у наближенні вакууму, так і з урахуванням впливу полярного середовища, з використанням методу PCM.

У результаті Кв.-Хім. розрахунків було отримано значення ВЗМО і НВМО:

Molecule	MO	B3LYP		CAM-B3LYP	
		Vacuum	MeCN	Vacuum	MeCN

Cz	HOMO	-5.329	-5.463	-6.636	-6.771
	LUMO	-0.642	-0.820	+0.592	+0.411
1	HOMO	-5.631	-5.528	-6.855	-6.733
	LUMO	-2.167	-2.118	-0.970	-0.933
2	HOMO	-5.380	-5.240	-6.548	-6.362
	LUMO	-2.443	-2.402	-1.324	-1.312
3	HOMO	-5.190	-5.031	-6.320	-6.097
	LUMO	-2.611	-2.589	-1.542	-1.565
4	HOMO	-5.042	-5.236	-6.232	-6.424
	LUMO	-1.580	-1.688	-0.404	-0.507
5	HOMO	-4.841	-4.958	-5.963	-6.052
	LUMO	-1.937	-2.034	-0.841	-0.944
6	HOMO	-4.694	-4.765	-5.772	-5.784
	LUMO	-2.177	-2.275	-1.146	-1.259
7	HOMO	-5.479	-5.560	-6.718	-6.770
	LUMO	-2.290	-2.385	-1.166	-1.260
8	HOMO	-5.275	-5.287	-6.434	-6.406
	LUMO	-2.508	-2.604	-1.447	-1.568
9	HOMO	-5.106	-5.082	-6.225	-6.134
	LUMO	-2.649	-2.755	-1.625	-1.790
10	HOMO	-5.020	-5.338	-6.214	-6.551
	LUMO	-1.785	-1.987	-0.660	-0.828
11	HOMO	-4.806	-5.065	-5.917	-6.197
	LUMO	-2.060	-2.247	-1.014	-1.168
12	HOMO	-4.662	-4.870	-5.724	-5.944
	LUMO	-2.263	-2.440	-1.276	-1.416

Табл. 4.3. Гранична орбітальна енергія (eV) N-метилкарбазолу (Cz) у барвниках 1-12, розрахована за методом DFT/functional/6-31G(d,p).

Аналіз даних табл.4.3 показав, що найкраща їх кореляція досягається при використанні функціоналу B3LYP. Більш того, врахування впливу середовища

веде до поліпшення узгодження розрахунку та експерименту, даючи значення енергій ВЗМО поліметинів і N-метилкарбазолу, які практично збігаються з експериментальними. Кореляція для енергій НВМО гірша (табл.4.3), тим не менш, моделювання адекватно передає експериментальні тенденції.

Відомо, що подовження поліметинового ланцюга призводить до зменшення енергетичної щільності за рахунок як підвищення рівня ВЗМО, так і зниження рівня НВМО у вищих вінілогів. Тому різниця між енергіями ВЗМО для ГКБЕ та НВМО для барвника завжди зменшується при подовженні хромофора поліметинів.

Виконані DFT квантово-хімічні розрахунки показали, що відсутність фото-ЕРС при низьких концентраціях мероціанінів пояснюється тим, що рівень ВЗМО полімеру нижче або ж дорівнює рівням ВЗМО мероціанінів, тобто перенос електрона з карбазолу на збуджену молекулу мероціаніна не реалізується. Однак, при високих концентраціях барвників, за рахунок їх асоціації і неоднорідної сольватації стає можливим міжмолекулярні перенесення електрона між молекулами мероціаніна з утворенням катіон- і аніон-радикалів. Причому зниження енергії ВЗМО при утворенні катіон-радикала, мабуть, робить можливим подальший захоплення електрона з полімеру, тобто виникнення фотоструму за рахунок діркової провідності.

З результатів цього дослідження можна зробити висновок, що для створення ефективних органічних фотовольтаїчних композитів на основі мероціанінових барвників необхідно або підвищувати енергію ВЗМО фотопровідного полімеру, або знижувати рівень ВЗМО барвника. Однак в першому випадку ми переходимо до полімерів, які володіють власними поглинанням у видимій частині спектру (РЗНТ). Подібні матеріали порівняно дорогі, а сенсibilізація їх барвниками може, через конкуренцію декількох фотопроцесів (збудження як барвника, так і полімеру), призводити не до зростання, а навіть до зменшення фотовідгуку. Тому більш перспективним видається другий підхід - зниження рівня ВЗМО допуючого барвника. Квантово-хімічні розрахунки показують, що цього можна досягти, наприклад,

при переході від гетероциклічних донорних груп до диалкіл (або диарил) амінофенільних.

Тепер нам потрібно серед використаних у роботі барвників обрати такий, що задовольняв би умови, показані на рисунку:

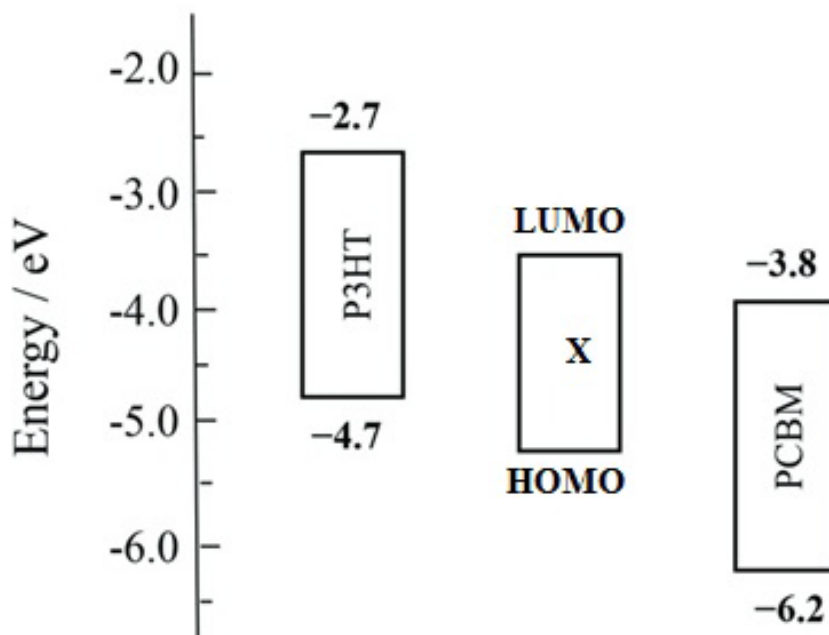


Рис. 4.3.1. Енергетичне представлення ВЗМО(НОМО) та НВМО(LUMO) рівнів полімерів P3HT і PCBM та прикладу(на місці X) шуканого барвника (між полімерами).

Розраховували енергії ВЗМО та НВМО 12 барвників різними методами у різних наближеннях (табл.4.3), і на основі розрахунків, ми знайшли барвник, який оптимально задовольняє умови поставленої задачі (рис.4.3.1). Ним виявився барвник №9.

## ВИСНОВКИ

1. За допомогою квантово-хімічних розрахунків були отримані теоретичні значення енергій граничних орбіталей (ВЗМО і НВМО) використаних сполук, що дозволяє робити теоретичні припущення відносно ефективності елементів на основі цих сполук, та порівнювати отримані експериментальні результати з теоретично розрахованими.

2. Була опрацьована методика дослідження електрофізичних та спектральних параметрів фотовольтаїчних елементів на основі органічних провідних полімерів та поліметинових барвників, з використанням обмеженої кількості обладнання, якомога меншою вартістю зразків для досліджень та високою швидкістю отримання результатів. Оскільки з теоретичних розрахунків неможливо отримати однозначну інформацію про ефективність майбутнього фотовольтаїчного елемента, використані методи дозволяють отримати ці дані експериментально за короткий час, працюючи з великою кількістю сполук і зразків, що відкриває нові можливості для швидкого цілеспрямованого пошуку оптимальних матеріалів для органічної фотовольтаїки.

3. Шляхом проведення квантово-хімічних розрахунків енергій ВЗМО та НВМО дванадцяти мероціанінових барвників, різними методами у різних наближеннях, та користуючись відомими даними цих енергій для полімерів РЗНТ та РСВМ, знайдено барвник, який оптимально задовольняє умови для його подальшого використання у зв'язці полімерів РЗНТ:dyє:РСВМ. Структурна хімічна формула даного барвника присутня в цій роботі на одному з рисунків.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Г.В. Булавко, А.А. Ищенко, Успехи химии: Органические фотовольтаические структуры с объемным гетеропереходом - дизайн, морфология и свойства, 2014, том 83, с. 575-599.
2. B. Chu, D. Fan, W. L. Li, Z. R. Hong, and R. G. Li, Organic-film photovoltaic cell with electroluminescence, Applied Physics Letters, 2002 Vol.81, No.1, pp.10-12.
3. R. Schroeder and B. Ullrich, Photovoltaic hybrid device with broad tunable spectral response achieved by organic/inorganic thin-film heteropairing, Applied Physics Letters, 2002 Vol. 81, No. 3, pp. 556-558.
4. Hadjar Benmansour, Fernando A. Castro, Matthias Nagel, Jakob Heier, Roland Hany, and Frank Nüesch, Ionic Space Charge Driven Organic Photovoltaic Devices, Chimia, 2007, Vol 61, No. 12, pp. 787–791.
5. А.В. Кулинич, О.Я. Нейланд, М.В. Плотнище, Фотопроводящие органические материалы для ближней ИК-области излучения, Известия Академии наук. Серия химическая, 2004, № 8, с. 1611-1617.
6. Martin Helgesen, Roar Sondergaard and Frederik C. Krebs, Advanced materials and processes for polymer solar cell devices, Journal of Materials Chemistry, 2010, 20, pp. 36-60.
7. Yu-Wei Su, Shang-Che Lan, and Kung-Hwa Wei, Organic photovoltaics, Materials today, 2012, Vol. 15, No. 12, pp. 554-562.
8. Jenny Nelson, Organic photovoltaic films, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6, pp. 87-95.
9. Valery N. Bliznyuk, Jacek Gasiorowski, Alexander A. Ishchenko, Gennadiy V. Bulavko, Nadezhda A. Derevyanko, Niyazi Serdar Sariciftci, Photoresistance and photo induced current hysteresis in bulk heterojunction systems P3HT–PCBM–polymethine dye, Organic Electronics, 2014, No. 15, pp. 1105–1112.

10. Fernando A. Castro, Hadjar Benmansour, Jacques-E. Moser, Carlos F. O. Graeff, Frank Nuesch and Roland Hany, Photoinduced hole-transfer in semiconducting polymer/low-bandgap cyanine dye blends: evidence for unit charge separation quantum yield, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, No. 11, pp. 8886–8894
11. Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, О.А. Коротченков, Е.В. Мокринская, А.А. Подолян, С.Л. Студзинский, Л.С. Тонкопиева, Фотоэлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-*N*-эпоксипропилкарбазола и мероцианинового красителя, *Письма в ЖТФ*, 2012, том 38, вып. 20 с. 30-37.
12. M. S. White and N. S. Sariciftci, Nanostructured Organic bulk heterojunction solar cells, Johannes Kepler University, Linz, Austria, pp. 1-34.
13. Г.В. Булавко, Н.А. Давиденко, И.И. Давиденко, А.А. Ищенко, Е.В. Мокринская, В.А. Павлов, С.Л. Студзинский, Л.С. Тонкопиева, Н.Г. Чуприна, Фотовольтаические свойства пленочных композитов на основе соолигомера глицидилкарбазола с катионными симметричными полиметиновыми красителями, *Теоретическая и экспериментальная химия*, 2013. том 49, вып. 4, с. 206—210.
14. Peumans P., Forrest S.R. // Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 126-128.
15. 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.
16. Т.А.Юрре, Л.И.Рудая, Н.В.Климова, В.В.Шаманин, Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств, *Физика и техника полупроводников*, 2003, том 37, вып. 7 с.835-843.
17. А.И. Киприанов, Введение в электронную теорию органических соединений, Наукова думка, Киев, 1975.
18. Schmidt-Mende L., Fechtenkötter 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.

19. Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский, Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей, Наукова думка, Киев, 2005.
20. Krzysztof Iniewski, Qiquan Qiao, Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces and Modeling, CRC Press, Boca Raton, 2015.
21. Dixon D. S. Fung, Wallace C. H. Choy (auth.), Organic Solar Cells – Materials and Device Physics, Springer-Verlag, London, 2013.
22. Uli Würfel, Michael Thorwart and Eicke R. Weber, Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells, Elsevier, London, 2011.
23. Wolfgang Tress, Organic Solar Cells – Theory, Experiment, and Device Simulation, Springer International Publishing, London, 2014.
24. Barry P. Rand, Henning Richter, Organic Solar Cells – Fundamentals, Devices, and Upscaling, CRC Press, Boca Raton, 2014.
25. Antonio Facchetti,  $\pi$ -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications, Chem. Mater. 2011, 23, 733–758.
26. Stephen R. Forrest The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency, MRS Bulletin, Volume 30, January 2005.
27. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45), Prog. Photovolt: Res. Appl. 2015; 23:1–9.
28. Hui Huang, Jinsong Huang, Organic and Hybrid Solar Cells, Springer International Publishing, London, 2014.
29. Frederik C. Krebs, Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells, Wiley, Chichester, 2012.
30. Michael G. Walter, Alexander B. Rudine and Carl C. Wamser, Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2010; 14: 759–792.
31. Omar A. Abdulrazzaq , Viney Saini , Shawn Bourdo , Enkeleda Dervishi & Alexandru S. Biris, Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and

Possibilities for Improvement, *Particulate Science and Technology: An International Journal*, 2013, 31:5, 427-442.

32. M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Progress in Polymer Science* 38 (2013) 1929– 1940.

33. Sam-Shajing Sun, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics. Mechanisms, Materials, and Devices*, CRC Press, Boca Raton, 2005.

34. Alan J. Heeger, 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation, *Adv. Mater.* 2014, 26, 10–28.

35. Ping Cai, Hongfu Jia, Junwu Chen, Yong Cao, Organic/Organic Cathode Bi-Interlayers Based on a Water-Soluble Nonconjugated Polymer and an Alcohol-Soluble Conjugated Polymer for High Efficiency Inverted Polymer Solar Cells, *ACS Appl.Mater.Interfaces*, xxxx, xxx, xxx-xxx.

36. 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.

37. Ye Huang, Edward J. Kramer, Alan J. Heeger, Guillermo C. Bazan, Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships, *Chem. Rev.* xxxx, xxx, xxx–xxx.

38. Jae-hyeong Lee, Susumu Yoshikawa, Takashi Sagawa, Fabrication of efficient organic and hybrid solar cells by fine channel mist spraycoating, *Solar Energy Materials & SolarCells*, 127(2014),111–121.

39. Luyao Lu, Tianyue Zheng, Qinghe Wu, Alexander M. Schneider, Donglin Zhao, Luping Yu, Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells, *Chem. Rev.* xxxx, xxx, xxx–xxx.

40. Prashant Sonar, Jacelyn Pui Fong Lim, Khai Leok Chan Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1558–1574.

41. By Seung-Hwan Oh, Seok-In Na, Jang Jo, Bogyu Lim, Doojin Vak, Dong-Yu Kim, Water-Soluble Polyfluorenes as an Interfacial Layer Leading to Cathode-Independent High Performance of Organic Solar Cells *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 1977–1983.

42. Hamam, Khalil, Jumah Tawfiq, Organic Solar Cells Based on High Dielectric Constant Materials: An Approach to Increase Efficiency, 2013, Dissertations, Paper 165.
43. Harald Hoppe, Niyazi Serdar Sariciftci, Organic solar cells: An overview, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 7, Jul 2004
44. Г.В. Булавко, Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, С.Л. Студзинский, А.Г. Шкавро, Особенности фотовольтаических свойств пленок на основе фотопроводящего полимера и органического красителя в образцах со свободной поверхностью и между электрическими контактами, Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 4.
45. James William Ryan, Eduardo Anaya-Plaza, Andres de la Escosura, Tomas Torres, Emilio Palomares, Small molecule solar cells based on a series of water-soluble zinc phthalocyanine donors, Chem. Commun., 2012, 48, 6094–6096.
46. Koen Vandewal, Scott Himmelberger, Alberto Salleo, Structural Factors That Affect the Performance of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, Macromolecules, xxxx, xxx, xxx–xxx.
47. Jihua Yang, Andres Garcia, Thuc-Quyen Nguyen, Organic solar cells from water-soluble poly(thiophene)/fullerene heterojunction, Appl. Phys. Lett. 90, 103514 (2007).