T. 87, № 2

V. 87, N 2

МАРТ — АПРЕЛЬ 2020

MARCH — APRIL 2020

## JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY

## ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ТЕТРАЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ МЕДИ

Д. Г. Вишневский <sup>1</sup>, В. Н. Овденко <sup>1</sup>, Н. Г. Чуприна <sup>1</sup>, Е. В. Мокринская <sup>1</sup>, В. М. Амирханов <sup>1</sup>, В. А. Зозуля <sup>1</sup>, В. А. Овчинников <sup>1</sup>, Т. Ю. Слива <sup>1</sup>, А. К. Мельник <sup>2</sup>, И. И. Давиденко <sup>1</sup>, Н. А. Давиденко <sup>1\*</sup>

УДК 541.14;541.49;541.64;535.5

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01601, Киев, Украина; e-mail: ndav@univ.kiev.ua <sup>2</sup> Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, 03164, Киев, Украина

(Поступила 15 июля 2019)

Исследованы фотовольтаические и фотопроводящие свойства пленочных композитов сополимера стирола с нонилметакрилатом, поли-N-эпоксипропилкарбазола с добавками тетраядерного металлокомплекса  $Cu_4L_4(OCH_3)_4$  ( $L^- = N$ , N'- дибензил-N"-трихлороацетилтриамидофосфат) и сенсибилизатора — органического соединения с внутримолекулярным переносом заряда. Установлено, что в видимой области спектра эти композиты имеют дырочный тип фотопроводимости, а внутренний фотоэффект определяется фотогенерацией носителей заряда из молекул металлокомплекса и сенсибилизатора. Методом ЭПР исследована кинетика образования и релаксации фотогенерированных носителей заряда. Сделан вывод, что молекулы металлокомплекса в составе полимерного композита способствуют увеличению эффективности фотогенерации неравновесных носителей заряда и влияют на фотовольтаические свойства композитов.

*Ключевые слова:* полимерный композит, металлокомплекс, фотопроводимость, фотовольтаика, спиновая конверсия.

Photovoltaic and photoconductive properties of styrene-nonylmethacrylate copolymer film composites, poly-n-epoxypropylcarbazole doped with the tetranuclear metal complex  $Cu_4L_4(OCH_3)_4$  ( $L^- = N$ , N'dibenzyl-N "-trichloroacetyltryes), and sensitizer - an organic compound with intramolecular charge transfer, was investigated. It was found that in the visible spectral range these composites have a hole type photoconductivity, and the internal photoelectric effect is determined by the photogeneration of charge carriers from the metal complex molecules and the sensitizer. The kinetics of formation and relaxation of photogenerated charge carriers was studied by the ESR method. It was concluded that the molecules of the metal complex in the polymer composite increase the efficiency of photogeneration of non-equilibrium charge carriers, and thereby affect the photovoltaic properties of the composites.

Keywords: polymer composite, metal complex, photoconductivity, photovoltaics, spin conversion.

Введение. Создание новых материалов, обладающих фотопроводимостью в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, — актуальная задача для разработки фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Наряду с неорганическими полупроводниками перспективно использование органических полимеров и композитов с добавками различной природы, включая металлокомплексы [1—7]. Для этих целей вещества подбирают таким образом, чтобы фоточувствительная среда обладала высоким коэффициентом поглощения солнечного излучения, высокой эффективностью фотогенерации и малой эффективностью рекомбинации носителей заряда (H3), большой подвижностью

## PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES WITH A TETRANUCLEAR COPPER COMPLEX

**D.** G. Vishnevskyi<sup>1</sup>, V. N. Ovdenko<sup>1</sup>, N. G. Chuprina<sup>1</sup>, E. V. Mokrinskaya<sup>1</sup>, V. M. Amirkhanov<sup>1</sup>, V. A. Zozula<sup>1</sup>, V. A. Ovchinikov<sup>1</sup>, T. Yu. Sliva<sup>1</sup>, A. K. Melnyk<sup>2</sup>, I. I. Davidenko<sup>1</sup>, N. A. Davidenko<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup> Taras Shevchenko Kiev National University, Kyiv, 01601, Ukraine; e-mail: ndav@univ.kiev.ua; <sup>2</sup> Institute for Sorption and Endoecology Problems National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 03164, Ukraine)

неравновесных НЗ. Высокая фотопроводимость обеспечивается окрашенными добавками с большим коэффициентом экстинции и способностью в возбужденном состоянии эффективно отдавать или принимать электроны на  $\pi$ -сопряженные фрагменты полимера с образованием пар зарядов, эффективным разделением зарядовых пар и переносом неравновесных НЗ по  $\pi$ -сопряженным фрагментам полимера и добавки. Эффективность разделения НЗ в электронно-дырочных зарядовых парах определяется их спиновым состоянием, а именно временем жизни в связанном состоянии до рекомбинации. Спиновое состояние зарядовых пар зависит от структуры и состава как молекул допантов, так и полимерной матрицы. Полимерная матрица может оказывать более сильное влияние на рассматриваемые фотофизические процессы из-за ее количественного преобладания в полупроводящем полимерном композите (ППК). В последнее время синтезировано множество металлокомплексов с различным применением, в частности для фотовольтаического преобразования солнечной энергии. К ним относятся комплексы на основе карбациламидофосфатных лигандых систем [8], например тетраядерный комплекс Cu<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (K1), где L<sup>-</sup> = N, N'-дибензил-N''-трихлороацетилтриамидофосфат. Однако в литературе исследования фотовольтаических свойств ППК с К1 не представлены.

Цель настоящей работы — изучение фотопроводящих и фотовольтаических свойств ППК с новым металлокомплексом и добавками сенсибилизатора — соединения с внутримолекулярным переносом заряда, а также взаимодействия между молекулами полимера, сенсибилизатора и металлокомплекса с использованием фотовозбуждения центров фотогенерации и поиска электрических частиц методом ЭПР.

Образцы и методика эксперимента. ППК взяты на основе сополимера стирола с нонилметакрилатом (СНМ), поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) с добавками К1 и соединения с внутримолекулярным переносом заряда СВПЗ1:



Образцы готовили со свободной поверхностью ППК — стеклянная подложка/электропроводящий слой ITO/ППК, где ITO — электропроводящий слой SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также тефлоновая подложка/ППК. Содержание К1 в СНМ и ПЭПК 30 мас.%. Увеличение концентрации добавок К1 > 30 мас.% в СНМ и ПЭПК приводит к неоднородности морфологии пленок, что недопустимо для их использования в фотоэлектрических преобразователях. Содержание сенсибилизатора СВПЗ1 3 мас.%. Наличие сенсибилизатора СВП31 не приводит к образованию межмолекулярных комплексов с переносом заряда между карбазолильными фрагментами и молекулами допанта, а в большом диапазоне их концентраций выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера и не образуются агрегаты этих молекул из-за длинной гибкой алкильной группы (-С<sub>17</sub>Н<sub>35</sub>). Толщина ППК в образцах со слоем ITO 1.0—1.5 мкм. Толщина ППК в образцах на тефлоновых подложках значительно больше, так как эти образцы предназначены для исследований методом ЭПР и для повышения точности измерений необходимо использование достаточно большой массы ППК. Для образцов измерены оптическая плотность (D), электрический потенциал (VPH) свободной поверхности ППК относительно электрода ITO до облучения светом со стороны прозрачного электропроводящего слоя ITO, его изменение во время (t) облучения и после выключения света. Фотовольтаические свойства образцов сравнивались по электрическому потенциалу ( $V_{PH}^{max}$ ) поверхности на квазистационарном участке зависимости  $V_{PH}(t)$ . Применена методика измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (метод Кельвина [9]). В качестве зонда использована Аl-пластина диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда 4 кГц. Для тех же образцов измерен электрический потенциал (V<sub>p</sub>) поверхности ППК после зарядки в коронном разряде без облучения и при облучении светом. Коронный разряд создавался при положительном и отрицательном потенциалах коронирующего электрода относительно слоя ITO. Сразу после зарядки в коронном разряде максимальное значение потенциала поверхности пленок относительно слоя ITO V<sub>p</sub><sup>max</sup> = ±180—200 В, что соответствует напряженности электрического поля внутри пленки ~10<sup>8</sup> В/м. Для создания коронного разряда использовано специально разработанное устройство, в котором коронный разряд образуется благодаря приложению постоянного электрического напряжения ~10 кВ между слоем ITO и металлической нитью над поверхностью ППК. Для измерения V<sub>p</sub>, как и V<sub>PH</sub>, применен метод Кельвина. Скорость спада потенциала поверхности пленки оценивалась по отрезку времени  $t_{1/2}$ , за который  $V_p^{\text{max}}$  уменьшается в два раза. Эта скорость сравнивалась для положительной  $t_{1/2}^{(+)}$  и отрицательной  $t_{1/2}^{(-)}$  зарядки поверхности ППК. Кинетика  $V_{\text{PH}}(t)$  и  $V_p(t)$ зарегистрирована с помощью запоминающего осциллографа. Облучение проведено с использованием лазера на основе светодиода с максимумом излучения на  $\lambda_{irr} = 650$  нм и мощностью 5 мВт. Интенсивность света, падающего на образец в активную область зонда со стороны стеклянной подложки, ~10 Вт/м<sup>2</sup>. Измерены кинетики изменения сигналов ЭПР в образцах ППК при их облучении (650 нм). Измерения проведены с использованием спектрометра Х-диапазона (9 ГГц) Bruker Elexsys E580 FT/CW. Образцы ППК на тефлоновых подложках находились внутри резонатора спектрометра, а облучение осуществлялось через оптическое окно в резонаторе. Все исследования проведены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры поглощения ППК различного состава. Пленки СНМ и ПЭПК прозрачны в видимом диапазоне и без специально введенных добавок не поглощают свет в области  $\lambda > 400$  нм. Полосы поглощения допированных ППК в видимом диапазоне обусловлены поглощением соответствующих добавок в СНМ или ПЭПК. Широкая полоса поглощения К1 (рис. 1, кривые *1* и *2*), вероятно, принадлежит *d*–*d*-переходам ионов меди [10], так как лиганд в К1 характеризуется более высокой энергией возбуждения [8]. Два максимума поглощения вблизи 450 и 620 нм (кривые *3* и *4*) для пленок СНМ и ПЭПК с СВПЗ1 обусловлены двумя первыми возбужденными состояниями молекул СВПЗ1 [11]. Поэтому спектры пленок СНМ и ПЭПК с К1 и СВПЗ1 (кривые *5* и *6*) представляют собой суперпозицию поглощения К1 и СВПЗ1.

В образцах ППК с добавками обнаружен фотовольтаический эффект (рис. 2, *a*). После начала облучения величина  $V_{\rm PH}$  нарастает и имеет положительный знак. В образцах с пленками ПЭПК и СНМ без допантов и с пленками СНМ + 3 мас.% СВПЗ1 фотовольтаический эффект не наблюдается, а  $V_{\rm p}$ при облучении светом не изменяется. Последнее свидетельствует об отсутствии внутреннего фотоэффекта в этих пленках для используемой длины волны света  $\lambda_{\rm irr.}$ 

После выключения света релаксация V<sub>PH</sub> происходит медленнее, чем нарастание, а ее характерное время нельзя описать простой экспоненциальной функцией. В образцах со свободной поверхностью ППК отсутствует внутреннее электрическое поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно поверхности пленки. Поэтому можно считать, что появление положительных электричес-



Рис. 1. Спектры поглощения пленок СНМ + 30 мас.% К1 (1), ПЭПК + 30 мас.% К1 (2), СНМ + 3 мас.% СВПЗ1 (3), ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1 (4), СНМ + 30 мас.% К1 + 3 мас.% СВПЗ1 (5), ПЭПК + 30 мас.% К1 + 3 мас.% СВПЗ1 (6)

ких зарядов на свободной поверхности пленок при их облучении  $\lambda_{irr}$  связано с фотогенерацией зарядовых пар (дырок и электронов) из центров фотогенерации (К1, СВПЗ1) в результате внутреннего фотоэффекта, а также с диффузией фотогенерированных дырок в направлении от облучаемого контакта ITO к свободной поверхности ППК. Диффузия H3 вызвана возникновением градиента концентрации подвижных H3, и она больше вблизи облучаемого электрода ITO, возле которого происходит основное поглощение падающего света и фотогенерация зарядовых пар. Такой диффузионный механизм фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых материалов, в которых при облучении образуются разноименные H3 (электроны и дырки) с различающимися подвижностями [12]. В этих образцах ППК фотовольтаический эффект определяется фотогенерацией зарядовых пар из центров фотогенерации К1 и/или СВПЗ1, транспортом положительных H3 (дырок) к свободной поверхности ППК, а менее подвижные отрицательные H3 вместе с захваченными дырками создают объемный заряд. О дырочном типе фотопроводимости исследуемых ППК свидетельствуют результаты измерений зависимости  $V_p(t)$  для разной полярности зарядки свободной поверхности в коронном разряде (рис. 2,  $\delta$ ).

Для всех исследуемых образцов  $t_{1/2}^{(-)} < t_{1/2}^{(+)}$ , и  $t_{1/2}^{(-)}/t_{1/2}^{(+)} \sim 2$ —8. Это означает, что во внешнем электрическом поле дырки, которые появляются в объеме ППК в результате фотогенерации, с большей скоростью нивелируют отрицательный заряд ионов на поверхности ППК, заряженной в коронном разряде, чем электроны нивелируют положительный заряд такой же природы. Следовательно, подвижность дырок больше, чем электронов. Во внешнем электрическом поле, созданном коронным разрядом, именно диссоциация зарядовых пар является причиной разрядки заряженной свободной поверхности ППК (рис. 2,  $\delta$ ): чем больше концентрация зарядовых пар, тем больше свободных H3 и быстрее происходит эта разрядка. С разной концентрацией фотогенерированных и диссоциирующих зарядовых пар можно также связать и различие  $t_{1/2}^{(-)}$  и  $t_{1/2}^{(+)}$  в ряду ППК: СНМ + 30 мас.% К1, ПЭПК + 30 мас.% К1, СНМ + 30 мас.% К1 + 3 мас.% СВПЗ1, ПЭПК + 30 мас.% К1 + 3 мас.% СВПЗ1. Последнее может быть обусловлено ростом концентрации зарядовых пар, которые диссоциируют во внешнем электрическом поле, для рассматриваемого ряда ППК.

Известно [13—17], что в неупорядоченных органических полупроводниках, к которым можно отнести исследуемые ППК, механизм фотогенерации H3 состоит из двух этапов: образование зарядовых пар и диссоциация зарядовых пар на свободные H3. Такой механизм описывает и фотопроводящие свойства ППК с частицами металлокомплексов при их возбуждении светом в области *d*–*d*-переходов металлических центров [15], причем в отличие от кристаллических полупроводников время жизни зарядовых пар до их диссоциации может быть достаточно большим (>10<sup>-7</sup> с [16, 17]). Эффективность фотогенерации H3 существенно зависит от спинового состояния (мультиплетности) зарядовых пар на первом этапе фотогенерации. В диссоциации принимают участие в основном H3, которые "выжили" и не рекомбинировали в центрах фотогенерации, из которых они образованы. Известно [16—19], что такие H3 образуются главным образом из триплетных зарядовых пар. Кроме того, на мультиплетность зарядовых пар при их образовании или за время их жизни до диссоциации оказывают влияние высокоспиновые центры или магнитные ионы подобно тому, как на спиновую



Рис. 2. Зависимости  $V_{PH}(t)$  (a) и  $V_p/V_p^{max}$  при отрицательном потенциале на поверхности пленок от времени t после начала облучения светом (б) для образцов со свободной поверхностью пленок СНМ + 30 мас.% K1 (1), ПЭПК + 30 мас.% K1 (2), ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1 (3), СНМ + 30 мас.% K1 + + 3 мас.% СВПЗ1 (4), ПЭПК + 30 мас.% K1 + 3 мас.% СВПЗ1 (5); стрелкой отмечен момент времени выключения света

конверсию влияют специально введенные спиновые катализаторы [19—21]. Влияние третьей частицы на мультиплетность электрона и дырки в зарядовой паре связывается или со сверхтонким взаимодействием (СТВ-механизм), или с Де-механизмом изменения мультиплетности [19—21]. Как правило, результат влияния рассматриваемой третьей частицы — изменение мультиплетности зарядовых пар в сторону увеличения отношения триплетных и синглетных зарядовых пар и, как следствие, увеличение эффективности фотогенерации свободных НЗ.

Если зарядовая пара содержит хотя бы одну парамагнитную частицу (в нашем случае это дырка — катион-радикал карбазола) и время жизни зарядовых пар достаточно большое (большое время геминальной рекомбинации), то кинетику образования и релаксации зарядовых пар можно проследить методом ЭПР. Такие исследования ранее [16] проведены в ППК на основе карбазолсодержащих олигомеров с сенсибилизатором СВПЗ1 и родственными соединениями и установлена корреляция с результатами, полученными с использованием других методик. Однако сигнал анион-радикала СВПЗ1 не был обнаружен, что, возможно, связано с наличием в структуре СВПЗ1 четырех нитрогрупп. Следует ожидать, что по изменению интенсивности фотосигнала ЭПР в различных ППК можно оценить эффективность образования зарядовых пар в данных ППК. Поэтому проведены исследования кинетики образования и релаксации зарядовых пар без влияния внешнего электрического поля на эти процессы в исследуемых ППК с использованием метода ЭПР. Основные результаты приведены на рис. 3.

В образцах с пленками СНМ без специально введенных добавок, нанесенными на тефлоновые подложки, сигнал ЭПР не обнаружен. Это позволяет считать, что в пленках практически отсутствуют парамагнитные частицы. Установлено, что в образцах СНМ + 30 мас.% К1 присутствуют парамагнитные частицы, спектр сигнала ЭПР представлен на рис. 3, *а*. Представление характеристик спектров не является целью настоящей работы, но установлено, что облучение образцов СНМ + 30 мас.% К1 не приводит к каким-либо изменениям их спектров ЭПР (рис. 3, *а*). Это согласуется с ранее принятыми представления металлических центров в области *d*–*d*-перехода возможна электрическая перезарядка соседних металлических центров, но при этом общее количество идентичных металлических центров не изменяется. Последнее означает, что при облучении образцов СНМ + 30 мас.% К1 общее число парамагнитных центров в них не должно изменяться (рис. 3, *a*).

В образцах с пленками ПЭПК без специально введенных добавок, нанесенными на тефлоновые подложки, обнаружен сигнал ЭПР, спектр которого подобен спектру *1* на рис. 3, *в*. Это согласуется с представлениями [14, 16] о том, что при комнатной температуре возможна термогенерация дырок (катион-радикалов карбазола) в пленках ПЭПК и широко известного аналога поли-N-винилкарбазола (ПВК). Поэтому эти полимеры обладают дырочным типом проводимости. Следовательно, спектр ЭПР *1* на рис. 3, *в* можно отнести к катион-радикалам карбазола. Он отличается от спектра ЭПР ка-

тион-радикала карбазола [16] структурированием, что можно объяснить наложением спектра ЭПР К1 в первом случае.

Для образцов ПЭПК + 30 мас.% К1 при облучении видны изменения спектра ЭПР (рис. 3,  $\delta$ ). До начала облучения наблюдается широкий структурированный спектр в диапазоне магнитного поля H = 3350 - 3550 Гс, но при облучении интенсивность сигнала ЭПР уменьшается в диапазоне 3350 3475 Гс и увеличивается в диапазоне 3475—3550 Гс. Поэтому можно считать, что спектр ЭПР образцов ПЭПК + 30 мас.% К1 является суперпозицией спектра ЭПР радикалов К1 и карбазола. Такие же изменения происходят в спектре сигнала ЭПР образцов ППК ПЭПК + 30 мас.% К1 + 3 мас.% СВПЗ1. При облучении ширина, положение и количество полос в спектрах ЭПР не изменяются. Следовательно, при облучении в этих образцах уменьшается количество парамагнитных частиц одного типа с большим *g*-фактором ( $H \sim 3350 - 3550$  Гс) и одновременно увеличивается количество парамагнитных частиц другого типа с меньшим *g*-фактором ( $H \sim 3350 - 3475$  Гс).

На рис. 3, *в* и *г* представлены спектр ЭПР и изменение интенсивности сигнала ЭПР после начала облучения и выключения света для образцов ППК в диапазоне H = 3475—3550 Гс. Зависимости отражают кинетику изменения числа парамагнитных частиц с шириной линии поглощения между точками максимального наклона 9.1±0.2 Гс и *g*-фактором 2.0024±0.0002, который в [16] отождествлен со спектром ЭПР катион-радикала карбазола в ППК ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1. Оказалось, что изменения сигнала ЭПР после включения света больше в ППК на основе ПЭПК, в которых присутствует комплекс К1. При этом оптическая плотность пленок ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1 и ПЭПК + 30 мас.% К1 + 3 мас.% СВПЗ1 практически одинакова (рис. 1). Можно считать, что присутствие К1 в ППК способствует увеличению времени жизни фотогенерированных катион-радикалов карбазола (дырок). В ППК с К1 в результате внутреннего фотоэффекта образуются долгоживущие зарядовые пары, которые являются основной причиной увеличения  $V_{\rm PH}^{\rm max}$  в этих ППК по сравнению с ППК без добавки К1 (рис. 2, *a*). Из рис. 3, *б* следует, что в ППК ПЭПК + 30 мас.% К1 центрами фотогенерации зарядовых пар являются молекулы К1 и при возбуждении светом происходит захват электронов с карба зольных фрагментов ПЭПК на К1. По-видимому, такой же механизм можно отнести и к ППК



Рис. 3. Спектры ЭПР в образцах:  $a = \Pi\Pi K CHM + 30$  мас.% K1 до облучения и при облучении светом;  $\delta = \Pi\Pi K \Pi \Im\Pi K + 30$  мас.% K1 до облучения (1) и после облучения светом в течение 5 мин (2);  $e = \Pi\Pi K \Pi \Im\Pi K + 30$  мас.% K1 + 3 мас.% СВПЗ1 до облучения (1) и после облучения светом в течение 5 мин (2); e =изменение интенсивности сигнала ЭПР (напряженность магнитного поля 3515 Гс) после начала облучения (стрелка вверх) и выключения (стрелка вниз) света в ППК ПЭПК + 30 мас.% K1 (1), ПЭПК + 3 мас.% СВПЗ1 (2), ПЭПК + 30 мас.% K1 + 3 мас.% СВПЗ1 (2)

ПЭПК + 30 мас. % К1 + 3 мас. % СВПЗ1. Так как в образцах ППК СНМ + 30 мас. % К1 фотосигнал ЭПР не обнаружен (рис. 3, a), можно считать, что внутренний фотоэффект, который приводит к незначительному фотовольтаическому эффекту (рис. 2, a) и фотопроводимости (рис. 2,  $\delta$ ), определяется электрической перезарядкой молекул К1, при которой общее количество парамагнитных центров К1 не изменяется.

Заключение. Фотовольтаический эффект в исследуемых полупроводящих полимерных композитах определяется фотогенерацией зарядовых пар, диссоциацией этих зарядовых пар и переносом свободных носителей заряда по молекулам К1 и/или карбазольным фрагментам поли-N-эпоксипропилкарбазола. Такойже эффект обнаружен в полупроводящих полимерных композитах с добавками дитиолена никеля [22]. Можно считать центрами фотогенерации и транспортными центрами комплекс К1 и/или СВПЗ1. При наличии металлокомплекса К1 в составе полупроводящих полимерных композитов на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола увеличивается эффективность фотогенерации зарядовых пар и свободных носителей заряда, что является причиной возрастания фотовольтаического отклика. Полученные результаты указывают на возможность расширения множества органических материалов для фотовольтаики за счет создания многофункциональных композитов, в которые входят комплексы на основе карбациламидофосфатных лигандных систем.

[1] M. Konrad. Photovoltaics. Fundamentals, Technology and Practice, Wiley (2014)

[2] O. Malinkiewicz O., T. Grancha., A. Molina-Ontoria, A. Soriano, H. Brine, H. Bolink. Adv. Energy Mater., 3 (2013) 472–477

[3] F. A. Castro, H. Benmansour, J.-E. Moser, C. F. O. Graeff, F. Nüesch, R. Hany. Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 8886-8894

[4] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg. J. Chem. Rev., 110, N 11 (2010) 6689-6735

[5] В. А. Миличко, А. С. Шалин, И. С. Мухин, А. Э. Ковров, А. А. Красилин, А. В. Виноградов, П. А. Белов, К. Р. Симовский. УФН, 186, № 8 (2016) 801—852 [V. А. Milichko, А. S. Shalin, I. S. Mukhin, A. E. Kovrov, A. A. Krasilin, A. V. Vinogradov, P. A. Belov, C. R. Simovski. Sov. Phys. Usp., 59, N 8 (2016) 727—772]

[6] Е. А. Князева, О. А. Ракитин. Успехи химии, 85, № 10 (2016) 1146—1183 [Е. А. Клуаzeva, О. А. Rakitin. Chem. Rev., 85, N 10 (2016) 1146—1183]

[7] В. В. Ракитин, Г. Ф. Новиков. Успехи химии, 86, № 2 (2017) 99—112 [V. V. Rakitin, G. F. Novikov. Chem Rev., 86, N 2 (2017) 99—112]

[8] V. Amirkhanov, V. Ovchynnikov, V. Trush, P. Gawryszewska, L. B. Jerzykiewicz. In: Ligands synthethis, Characterisation and Role in Biotechnology, Eds. P. Gawryszewska, P. Smolenski, Nova Science Publishers, New York (2014) 199–248

[9] **М. Nonnenmacher, М. Р. O'Boyle, Н. К. Wickramasinghe.** Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 2921—2923 [10] **Э. Ливер.** Электронная спектроскопия неорганических соединений, Москва, Мир (1987)

[11] D. D. Mysyk, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. F. Popov, L. M. Goldenberg, A. J. Moore. J. Org. Chem., 64, N 19 (1999) 6937–6947

[12] С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках, Москва, Физматгиз (1963)

[13] W. Brutting, Physics of Organic Semiconductors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2012)

[14] M. Pope, C. E. Swenberg. Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon Press, Oxford (1982)

[15] **Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей.** Теор. и экспер. химия, **53**, № 2 (2017) 69—87 [**N. A. Davidenko**, **V. N. Kokozay.** Theor. Exper. Chem., **53**, N 2 (2017) 1—24]

[16] Н. Г. Кувшинский, Н. А. Давиденко, В. М. Комко. Физика аморфных молекулярных полупроводников, Киев, Лыбидь (1994)

[17 **Н. А. Давиденко, А. А. Ищенко.** Теор. и экспер. химия, **38**, № 2 (2002) 84—102 [**N. A. Davidenko, A. A. Ishchenko.** Theor. Exper. Chem., **38**, N 2 (2002) 88—108]

[18] Н. А. Давиденко, Н. Г. Кувшинский. ФТТ, **39**, № 6 (1997) 1020—1023 [N. A. Davidenko, N. G. Kuvshinskii. Phys. Solid State, **39**, N 6 (1997) 916—919]

[19] N. A. Davidenko, A. A. Ishchenko. Chem. Phys., 247 (1999) 237-243

[20] A. L. Buchachenko, V. L. Berdinsky. J. Phys. Chem., 100, N 47 (1996) 18292-18299

[21] Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич. УФН, 155, № 1 (1988) 3—45 [Ya. B. Zel'dovich, A. L. Buchachenko, E. L. Frankevich. Sov. Phys. Usp., 31 (1988) 385—408]

[22] A. Kukhta, N. Davidenko, I. Davidenko, E. Mokrinskaya, N. Chuprina, L. Tonkopieva. Int. J. Nanosci., 18, N 3-4 (2019) 1940086(1-4)