

На правах рукописи

И. Мартынов

Мартынов Илья Вячеславович

ПУТИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ МАТЕРИАЛОВ АКТИВНОГО СЛОЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

1.4.4 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
Трошин Павел Анатольевич

Официальные оппоненты:

Лупоносков Юрий Николаевич,

Кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова Российской академии наук
(ИСПМ РАН),
ведущий научный сотрудник

Мустафин Ахат Газизьянович,

доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Уфимский Институт
химии Уфимского федерального
исследовательского центра Российской
академии наук (УФИХ УФИЦ РАН),
главный научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «22» июня 2022 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного
совета 24.1.108.01 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская
область, г. Черноголовка, проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1, Корпус общего назначения
Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института проблем
химической физики РАН: www.icpr.ac.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



Джабиев Т. С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Рост населения Земли и экономик развивающихся стран приводит к постоянному увеличению объемов потребляемой электроэнергии. В 2030—2050 гг. человечество может столкнуться с дефицитом доступного ископаемого топлива, поэтому все больший интерес начинают привлекать возобновляемые источники электроэнергии (ВИЭ) (рис.1) [1]

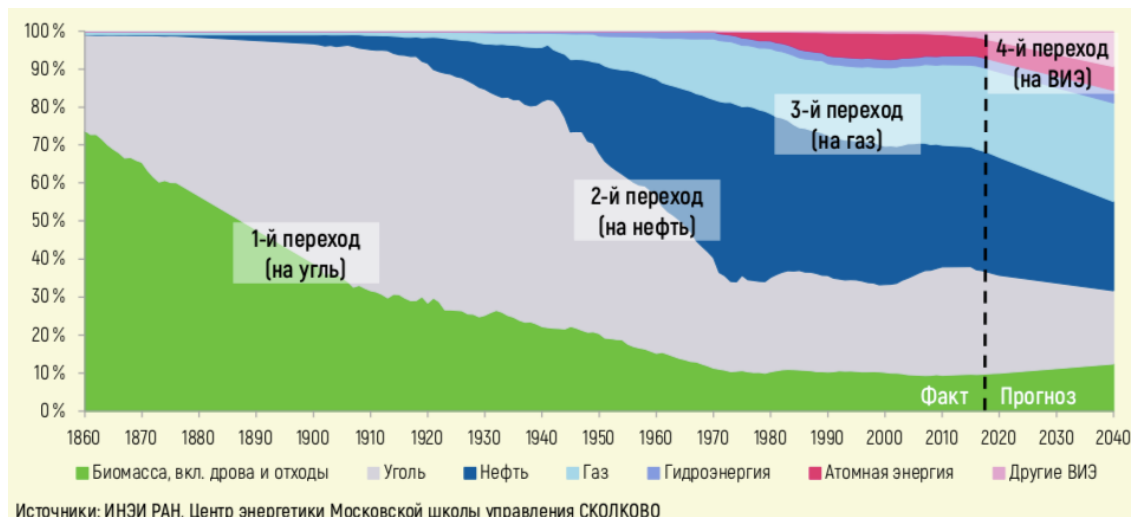


Рисунок 1 Изменение структуры мирового первичного энергопотребления по видам топлива с 1860 г. и четыре энергетических перехода. [1]

Помимо истощения традиционных источников энергии, существуют еще и экологические проблемы. Например, сжигание традиционного углеводородсодержащего топлива приводит к выбросам парниковых газов в атмосферу, ухудшается среда обитания человека и меняется климат. В связи с этим, все острее стоит вопрос поиска альтернативных, возобновляемых источников энергии. Ввиду важности этой проблемы в ООН утверждена разработка ВИЭ, как одну из целей устойчивого развития [2].

По сравнению с традиционными ископаемыми видами топлива, солнечный свет является перспективным экологически чистым и повсеместно доступным источником энергии. Сейчас активно применяются солнечные батареи на основе кремния. Однако из-за высокой себестоимости и сложности производства кремниевых солнечных батарей, ведётся поиск альтернативных подходов, одной из которых является органическая фотовольтаика. Солнечные батареи на основе органических полупроводниковых материалов привлекают внимание из-за их малого веса, гибкости, низкой стоимости и возможности использования печатных рулонных технологиях для их изготовления.

Эффективность преобразования света (КПД) органических солнечных батарей уже превышает 18% [3], но невысокая стабильность [4] препятствует их практическому внедрению. Дegradация органических солнечных батарей (ОСБ) может быть обусловлена многими факторами, [5] однако определяющую роль играет фоторазложение полупроводниковых материалов, формирующих активный слой устройств.

Данная диссертационная работа посвящена исследованию причин и механизмов фотохимической деградации различных классов органических полупроводниковых материалов, а также разработке подходов к повышению срока службы солнечных батарей на их основе.

Цели и задачи работы.

Целью диссертационной работы является установление механизмов фотоиндуцированной деградации электронодонорных и электроноакцепторных материалов и разработка устройств с увеличенным сроком службы в реальных условиях эксплуатации на их основе.

Для достижения обозначенной цели в диссертационной работе были поставлены и решались следующие задачи:

1. Исследование механизмов фотохимической деградации материалов активного слоя;
2. Выявление основных факторов, влияющих на стабильность работы органических солнечных батарей;
3. Разработка методов увеличения стабильности материалов фотоактивного слоя и органических солнечных батарей на их основе в условиях эксплуатации;
4. Оценка перспектив использования органических солнечных батарей в космосе.

Научная новизна.

Установлен механизм фотодимеризации производных фуллеренов, первой стадией которого является фотоиндуцированное разделение зарядов. Выявлены производные фуллеренов, обладающие высокой фотохимической стабильностью ввиду низкого сродства к электрону. Установлен механизм фотодеградации электрон-донорных материалов на основе сопряженных полимеров и низкомолекулярных соединений, в результате которой происходит накопление дефектов, выступающих в качестве ловушек для носителей заряда. Показано, что использование стабилизирующей добавки 1,8-нафталиндитиола (NDT) подавляет рекомбинацию носителей зарядов в активном слое ОСБ, что приводит к улучшению эксплуатационной стабильности устройств в реальных условиях (пустыня Негев, Израиль).

Теоретическая и практическая значимость.

Были выявлены несколько маршрутов деградации фотоактивных материалов, в том числе и в условиях реальной эксплуатации. Установлены корреляции «структура – свойство», которые позволят вести направленный синтез новых материалов с улучшенными свойствами для обеспечения высокой эксплуатационной стабильности ОСБ и дальнейшей их коммерциализации.

Впервые показано, что для всех исследованных сопряженных полимеров независимо от их химического состава и строения характерно образование новых С-С св

язей при облучении светом (фотоиндуцированные сшивки). Установлено что бис-пирролидиновые производные фуллерена C₆₀ обладают высокой фотохимической стабильностью и практически не подвергаются фотоиндуцированной димеризации.

Кроме того, показана высокая стабильность ОСБ по отношению к γ -излучению, что открывает широкие возможности для их применения в космосе. Так эффективность устройств на основе PCDTBT/[60]PCBM после воздействия γ -излучения с максимальной дозой в 6500 Гр сохранилась на уровне 90% от первоначальной, что соответствует сроку службы на околоземной орбите более 10 лет.

Методология и методы исследования.

Для проведения систематического исследования фотохимической деградации были выбраны электрон-донорные сопряженные полимеры двух групп Х-ТВТ и Х-ТВТВТ, где Х – структурообразующий блок, (карбазол, флуарен, Si-флуарен, цикlopентадитиофен, бензодитиофен), Т-тиофен, В-бензотиадиазол, и электрон-акцепторные циклопропановые и пирролидиновые производные фуллерена C₆₀.

Фотохимическая стабильность всех материалов в инертной атмосфере исследовалась с использованием специально оборудованных установок, оснащенных металлогалогенидными лампами и расположенных внутри перчаточного бокса с контролируемой атмосферой (O₂, H₂O <0.1 р). Фотохимические превращения в инертной атмосфере, такие как димеризация

производных фуллеренов и межмолекулярные сшивки сопряженных полимеров, изучались с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и гель-проникающей хроматографии.

Фотодеградация тонких пленок чистых органических полупроводниковых материалов р- типа и п-типа и композитов на их основе в присутствии следовых количеств кислорода была исследована с помощью набора комплементарных методов: спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), флуоресцентная спектроскопия (PL), электронные спектры поглощения. Следует подчеркнуть, что описанные методы являются неразрушающими и позволяют получать детальные профили деградации материала на одном и том же наборе образцов.

На основе наиболее стабильных материалов были изготовлены солнечные батареи, эксплуатационная стабильность которых исследовалась в климатических условиях пустыни Негев, Израиль. Эксперименты по изучению стабильности фотовольтаических ячеек, в том числе с использованием стабилизирующих добавок, проводилось на устройствах, инкапсулированных стеклом с помощью фото-отверждаемого эпоксидного клея марки DELO. Стабильность устройств контролировали путем периодических измерений кривых ток-напряжение. Из данных вольтамперных характеристик определяли следующие параметры - напряжение холостого хода (V_{OC}), ток короткого замыкания (J_{SC}), фактор заполнения (FF) и эффективность преобразования света (PCE).

Положения, выносимые на защиту.

1. Предложен и экспериментально подтвержден механизм фотодимеризации производных фуллеренов, первой стадией которого является фотоиндуцированное разделение зарядов. Для производных фуллерена C_{60} установлена корреляция между их сродством к электрону и склонностью к фотодимеризации. Было обнаружено, что бис-замещенные пирролидиновые производные фуллеренов обладают высокой фотохимической стабильностью ввиду низкого сродства к электрону. Впервые показано, что практически все низкомолекулярные и полимерные электрон-донорные материалы подвергаются фотохимической деградации с образованием межмолекулярных сшивок.

2. Обнаружено, что возникновение дефектов, а также накопление радикальных частиц в фотоактивном композитном слое, выступающих в качестве ловушек носителей заряда, оказывают наибольшее влияние на стабильность органических солнечных батарей на основе изученных материалов.

3. Разработаны перспективные модификаторы для повышения стабильности органических солнечных батарей. В частности, использование нафталиндитиола эффективно подавляет ловушечную рекомбинацию в активном слое и стабилизирует работу солнечных батарей, что было подтверждено в реальных условиях эксплуатации в пустыне Негев, Израиль.

4. Разработаны материалы и солнечные батареи на их основе с высокой радиационной стабильностью. Показано, что солнечные батареи на основе системы PCDTBT/[60]PCBM выдерживают рекордные дозы γ -излучения (до 10 000 Гр) без существенного ухудшения характеристик.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов. Результаты работы были представлены в качестве устных и стендовых докладов и активно обсуждались на следующих международных конференциях:

2nd School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV20) Online, 3–5 November 2020 (best poster award); International Summer School on Organic, Perovskite and Building Integrated Photovoltaics. 2020 (participate); 1st International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2019). 21-23 October 2019, Russia, Moscow (poster); 4th

International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2018), 16-20 September 2018, Moscow Region, Russia (poster); 13th International Conference on Organic Electronics - 2017 (ICOE-2017) June 4 - 8, 2017 in St. Petersburg, Russia. (poster).

Публикации. Материалы научно-квалификационной работы опубликованы в **4** статьях в высокорейтинговых журналах, индексируемых в Web of Science и соответствующих требованиям ВАК РФ, а также в **9** тезисах докладов международных научных конференций.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования; анализе литературных данных; планировании и проведении экспериментов.

В частности, автор принимал самое активно участие в: 1) исследовании фотохимической деградации донорных и акцепторных материалов, в том числе: изготовлении и подготовки образцов для экспериментов по изучению димеризации производных фуллерена в инертной атмосфере, количественном анализе накопления продуктов фотодимеризации с помощью ВЭЖХ, подготовке образцов для исследования фотохимической деградации низкомолекулярных соединений в инертной атмосфере методом ГПХ, измерении и анализе ЭПР спектров, расчете концентрации образующихся стабильных радикалов в процессе фотохимической деградации сопряженных полимеров и производных фуллеренов; 2) исследовании эксплуатационной стабильности органических солнечных батарей, в том числе изготовлении и полной характеристики устройств, проведении экспериментов в климатических условиях пустыни Негев, исследовании влияния стабилизирующих добавок. 3) исследовании радиационной стабильности органических солнечных батарей под действием гамма-излучения. Автор также принимал активное участие в анализе, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке материалов для публикации и апробации работы.

Производные фуллерена **F1-F14** были синтезированы м.н.с Мумятовым А.В. (лаб. ФМЕМ ИПХФ РАН); Сопряженные полимеры **P1-P14**, и низкомолекулярные соединения **M1-M8** были синтезированы в лаборатории ФМЕМ ИПХФ РАН, с.н.с к.х.н. Аккуратовым А.В., м.н.с. Климович И.В., м.н.с. Кузнецовым И.Е. Исследование сопряженных полимеров методом ВЭЖХ выполнены совместно с асп. Ямиловой О.Р. (лаб. ФМЕМ ИПХФ РАН); измерение ЭПР-спектров сопряженных полимеров проводились совместно с н.с., к.т.н. Инасаридзе Л.Н. (лаб. ФМЕМ ИПХФ РАН);

Исследования стабильности органических солнечных батарей и производных фуллеренов проводилось при поддержке проф. Е. Катца из Института изучения пустыни им. Дж. Блауштейна, Израиль; исследование радиационной стабильности полупроводниковых материалов и солнечных батарей на их основе проводились при поддержке проф. Петрова В.Г. (кафедра радиохимии МГУ)

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 72 рисунков, 4 таблицы. Библиография включает 133 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, описана ее теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту. Дана оценка научной новизны полученных результатов, приведены сведения об апробации работы, публикациям по результатам проведенных исследований и личном вкладе автора в диссертационную работу.

В первой главе приведен обзор литературы.

В первом разделе дано описание истории развития органических солнечных батарей (ОСБ). Рассмотрены принцип работы устройств, приведены основные параметры ОСБ.

Во втором разделе рассмотрены современные материалы, а также необходимые требования к ним для достижения рекордных эффективностей ОСБ.

В третьем разделе обсуждается стабильность фотоактивных материалов, рассмотрены фотохимические превращения в индивидуальных материалах, а также деградационные процессы, протекающие в донорно-акцепторных композитах и фотовольтаических устройствах в условиях их эксплуатации.

Во второй главе представлены методики исследования стабильности органических полупроводниковых материалов и солнечных батарей на их основе. Описаны используемое оборудование и применяемые физико-химических методы исследования.

Третья глава состоит из 4 разделов, в которых изложены основные результаты работы.

1. Исследование фотохимической стабильности производных фуллеренов

Фотоиндуцированная димеризация производных фуллеренов в инертной атмосфере

Фотоактивный слой органической солнечной батареи с объемным гетеропереходом содержит обычно смесь электрон-донорного сопряженного полимера и электрон-акцепторного производного фуллера (рисунок 2а). Фотоиндуцированная деградация производного фуллера в значительной степени определяет стабильность органических солнечных элементов.

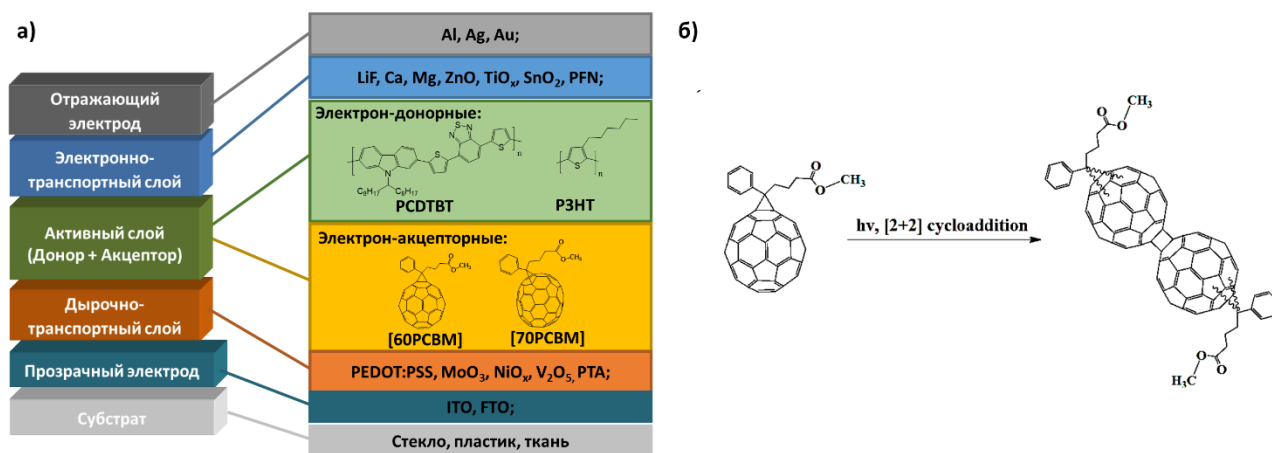


Рисунок 2 а) Принципиальная схема органической солнечной батареи и применяемые материалы; б) схема процесса фотоиндуцированной димеризации [60]PCBM.

В литературе [7] считается, что фотодимеризация [60]PCBM (рисунок 2б) определяет деградацию солнечных батарей в первые 20-30 часов после начала эксплуатации (процесс, называемый «прогоранием» или “burn-in”). В зависимости от типа сопряженного полимера происходит потеря от 15 до 70% от начальной эффективности солнечной батареи. Очевидно, разработка стабильных электроноакцепторных материалов, не подвергающихся фотодимеризации, может стать одним из подходов к увеличению срока службы ОСБ.

Нужно подчеркнуть, что в литературе не описаны способы предотвращения фотодимеризации производных фуллеренов. Также нет понимания механизмов этих процессов, не установлены взаимосвязи между молекулярным строением соединений и их фотохимической стабильностью. В ходе выполнения данной работы были сделаны первые шаги на пути к решению обозначенных проблем. В частности, систематически исследована фотохимическая стабильность большой серии производных фуллеренов, молекулярные формулы которых представлены на рисунке 3.

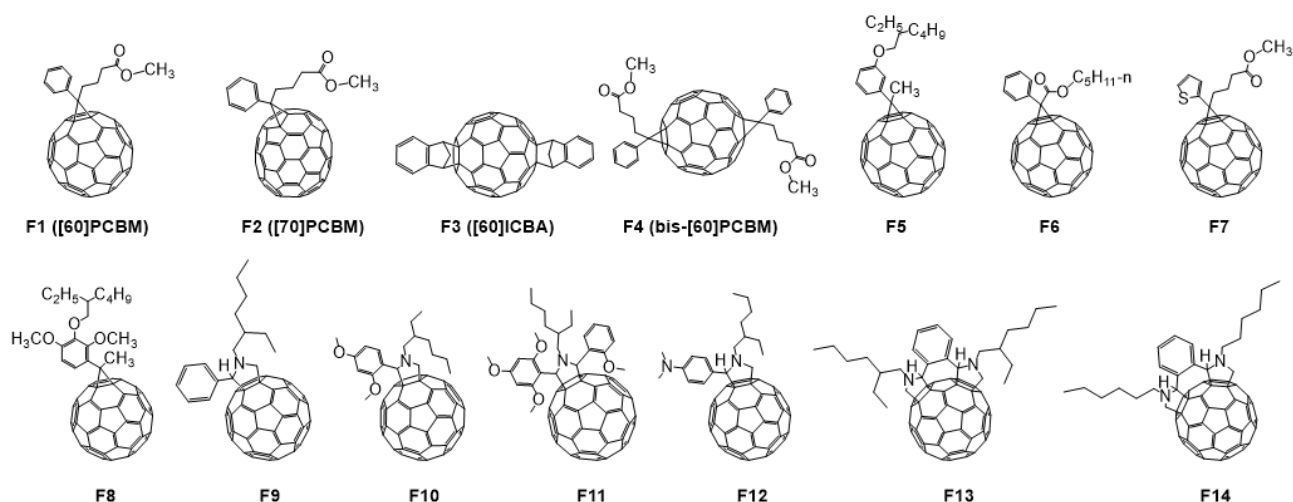


Рисунок 3 Молекулярные формулы исследованных производных фуллеренов.

Количественный анализ накопления продуктов фотодимеризации производных фуллеренов.

Для каждого производного фуллерена в одинаковых условиях были изготовлены тонкие пленки, нанесенные на стеклянные подложки. Каждая из пленок подвергалась различному времени облучения светом металлогалогидных ламп с интенсивностью 60 мВт/см^2 в инертной атмосфере перчаточного бокса. Процессы фотодимеризации изучались методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). На рисунке 4 приведены хроматограммы, полученные для производных фуллеренов **F1** и **F13**. Видно, что димеры образуются в виде смеси изомеров и имеют большие времена удерживания на колонке.

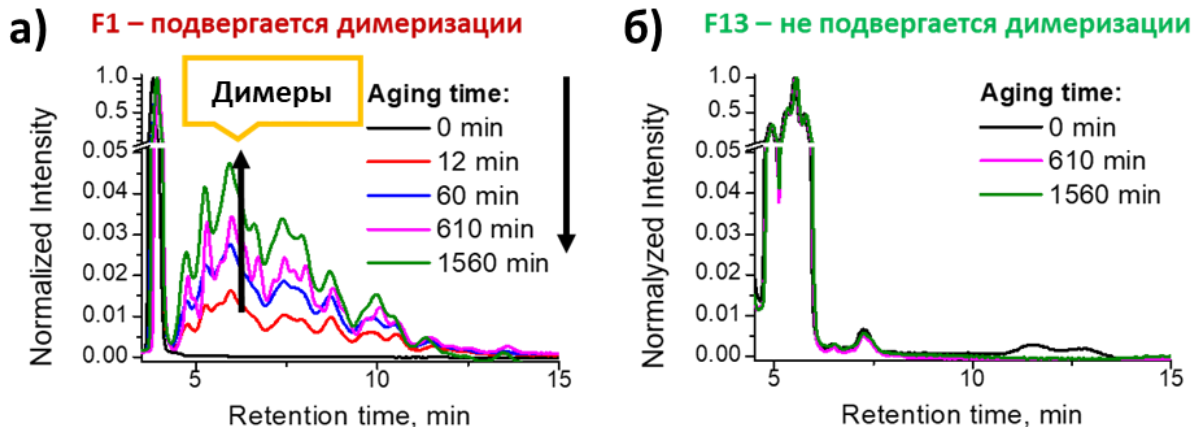


Рисунок 4 Эволюция хроматограмм производных фуллеренов **F1** и **F13** в зависимости от времени облучения их тонких пленок в инертной атмосфере.

Как видно из рисунка 4, увеличение продолжительности облучения пленок **F1** приводит к накоплению продуктов фотодимеризации этого соединения. Напротив, производное фуллерена **F13**, полученное в виде смеси четырех стереоизомеров, не подвергается фотодимеризации, что свидетельствует о его высокой фотостабильности. Аналогичным образом были исследованы все производные фуллеренов **F1-F14**. Интегрирование площадей пиков на хроматограммах позволило количественно оценить конверсию производных фуллеренов в димеры и другие продукты фотодегradации. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 5.

Полученные зависимости свидетельствуют о высокой фотостабильности производных фуллеренов **F3**, **F13** и **F14** с двумя раскрытыми кратными связями на фуллереновом каркасе. Неожиданный результат был получен для соединения **F2** – [70]PCBM, которое не подвергается

фотодимеризации (рисунок 5). Интересно, что исходный фуллерен C_{70} также не димеризуется под действием света. По-видимому, электронная структура или геометрические особенности углеродного каркаса C_{70} делают образование димеров невыгодным.

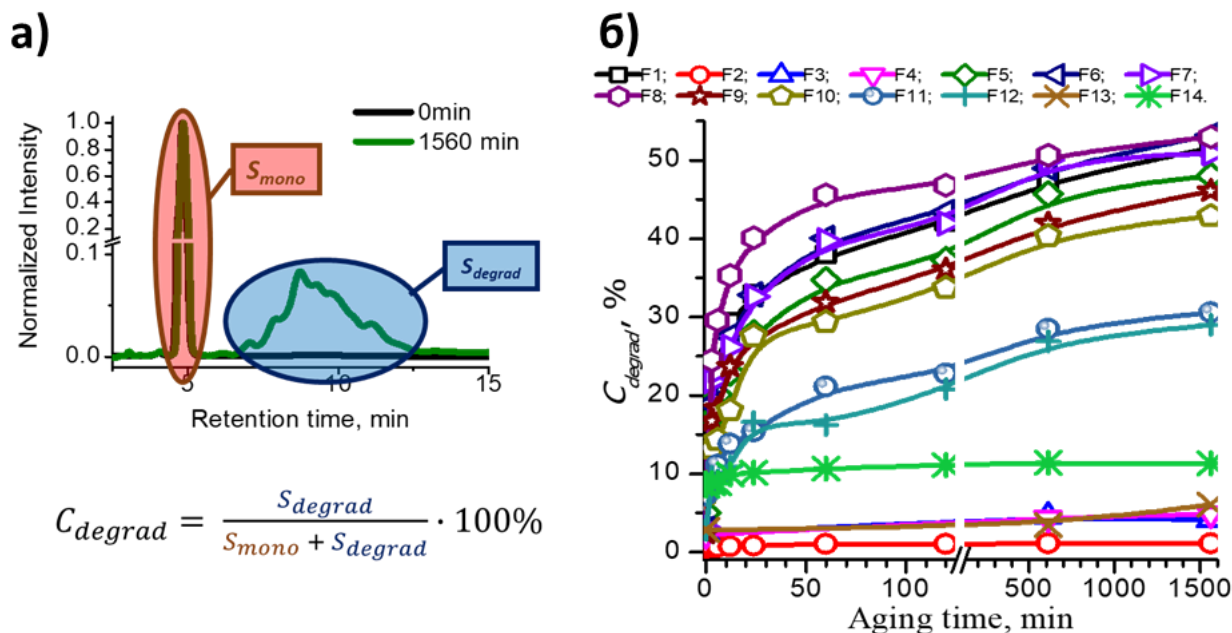


Рисунок 5 Пример расчета концентрации продуктов деградации (а) и степень конверсии производных фуллеренов **F1-F14** в продукты фотохимической деградации в зависимости от времени облучения (б).

Установлено, что степень конверсии пирролидинофуллеренов в процессе облучения не превышает 35%, тогда как циклопропановые производные фуллеренов подвергаются фотодимеризации почти на 50%. Кроме того, наличие в структуре производных фуллеренов атомов кислорода приводит к снижению их стабильности, что можно наблюдать как для пирролидинофуллеренов, так и для циклопропановых производных. Таким образом, особенности молекулярного строения производных фуллеренов в значительной степени влияют на их фотостабильность.

Зависимость степени димеризации производных фуллеренов от их сродства к электрону.

Результаты проведенных исследований позволили обнаружить корреляцию между фотохимической стабильностью производных фуллеренов и энергиями их сродства к электрону, и непосредственно связанный со сродством к электрону первый потенциал электрохимического восстановления производных фуллеренов, определенный с помощью циклической вольтамперометрии. Первые потенциалы восстановления производных фуллеренов зависят от состава и строения присоединенного органического адденда, а также от числа кратных связей, раскрытых на фуллереновом каркасе. Для примера, на рисунке 6а приведены циклические вольтамперограммы производных фуллеренов **F1**, **F4**, **F10** и **F12**.

Можно наблюдать смещение потенциалов восстановления в катодную область для целого ряда производных фуллеренов (пирролидинофуллеренов **F10** и **F12**, **F4** и др.) относительно реперного соединения [60]PCBM.

На рисунке 6б представлена зависимость степени конверсии исследованных производных фуллерена C_{60} после 25 часов облучения от величины катодного сдвига первой волны восстановления $\Delta E^{1/2}$. Из представленного графика видно, что степень конверсии линейно снижается с уменьшением сродства к электрону производных фуллерена. Кроме того, фотодимеризация не протекает для всех соединений, потенциал восстановления которых сдвинут в катодную область на 170 мВ **F4** (bis-[60]PCBM) или более. Полученные результаты открывают новые возможности для направленного дизайна новых акцепторных материалов на основе фуллерена C_{60} , устойчивых по отношению к фотодимеризации.

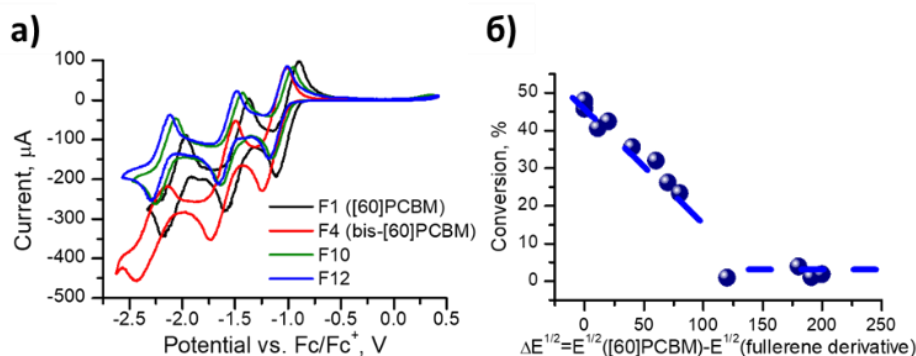


Рисунок 6 Циклические вольтамперограммы нескольких производных фуллеренов (а). Корреляция степени конверсии производных фуллеренов при облучении с величиной катодного сдвига их первых потенциалов восстановления относительно [60]PCBM (б).

Установление механизма фотоиндуцированной димеризации производных фуллерена.

Был проведен контрольный эксперимент по исследованию фотопревращения смеси производного фуллерена [60]PCBM с фуллереном C₆₀. Видно, что добавка фуллерена C₆₀ приводит к снижению скорости деградации производного фуллерена [60]PCBM, тогда как скорость деградации фуллерена C₆₀ соразмерным образом увеличивается. Этот результат не укладывается в существующие представления о реакциях [2+2]циклоприсоединения. Обнаруженная корреляция между скоростью димеризации (степенью конверсии в димеры) и сродством к электрону производных фуллеренов (рисунок 6б) также не соотносится с известным механизмом [2+2]циклоприсоединения.

Мы предположили, что процесс димеризации производных фуллеренов происходит не по реакции [2+2]циклоприсоединения, а за счет фотоиндуцированного разделения зарядов, что согласуется со всеми экспериментальными данными, включая обнаруженную зависимость степени деградации производных фуллеренов от их сродства к электрону. Предложенный механизм представлен на рисунке 7а. Первой стадией процесса может быть внутримолекулярное фотоиндуцированное разделение зарядов между фенильной группой и углеродным каркасом [60]PCBM. Образующийся на фуллереновом каркасе анион-радикальный центр обеспечивает нуклеофильное или радикальное присоединение по кратной связи каркаса другой молекулы производного фуллерена. Рекомбинация зарядов и затем радикальных центров приводит к димеру [60]PCBM. Введение в систему немодифицированного фуллерена C₆₀, который имеет наибольшее сродство к электрону, приводит к переносу отрицательного заряда на его углеродный каркас, что дезактивирует [60]PCBM, подавляя его димеризацию, и активирует C₆₀, ускоряя его трансформацию в димеры. Именно такая картина наблюдается экспериментально.

Этот механизм был также подтвержден экспериментально. Был приготовлен композит производного фуллерена [60]PCBM и полистирола, который исследовали с помощью фотоиндуцированной ЭПР спектроскопии (рисунок 7б). Под действием света в спектрах ЭПР композита [60]PCBM/полистирол появляется сигнал, соответствующий по своему g-фактору анион-радикалу производного фуллерена. Этот сигнал исчезает после выключения света. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изолированные фенильные фрагменты полистирола могут участвовать в фотоиндуцированном переносе электрона на производное фуллерена [60]PCBM. Очевидно, что аналогичный процесс может протекать и с участием фенильной группы, входящей в структуру молекулы [60]PCBM.

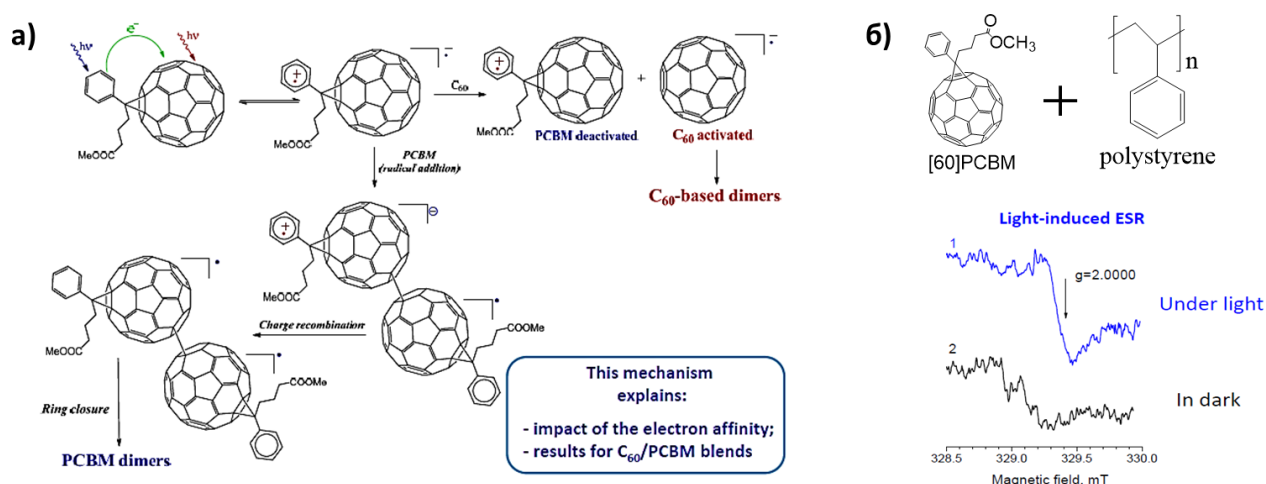


Рисунок 7 а) Предложенный механизм фотодимеризации [60]PCBM; б) Спектры ЭПР композита [60]PCBM с полистиролом (структурная формула приведена справа) при облучении светом (1) и после выключения света (2).

Таким образом, впервые был предложен и экспериментально подтвержден механизм фотодимеризации производных фуллеренов, первой стадией которого является фотоиндуцированное внутримолекулярное разделение зарядов. Были найдены производные фуллеренов, обладающие высокой фотостабильностью ввиду своего пониженного сродства к электрону.

2. Исследование фотохимической деградации донорных материалов.

В предыдущем разделе была подробно рассмотрена фотохимическая стабильность электроноакцепторных материалов, на примере производных фуллеренов. В данной разделе обсуждается стабильность электронодонорных материалов. Ключевым подходом стало применение гель-проникающей хроматографии (ГПХ), которая оказалась весьма чувствительным методом мониторинга фотохимического превращения сопряженных полимеров и низкомолекулярных соединений.

2.1 Фотохимическая стабильность сопряженных полимеров в инертной атмосфере.

На рисунке 8 показана общая методология экспериментов.

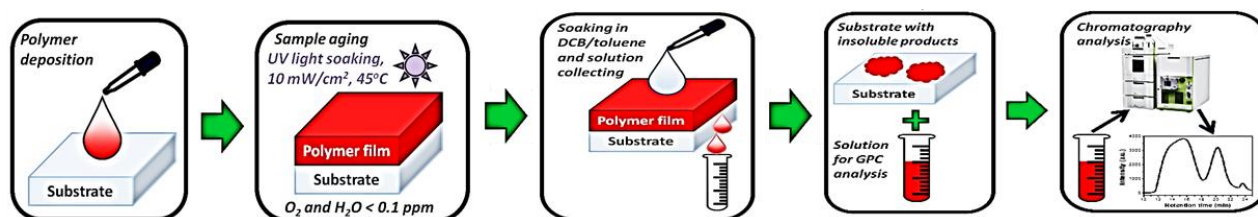


Рисунок 8 Методология изучения фотодегradации органических полупроводниковых материалов

Сначала тонкие пленки сопряженных полимеров **P1-10** с оптической плотностью 0,5-0,7 наносили на очищенные стеклянные подложки. Затем эти пленки облучали ультрафиолетовым светом (мощность падающего света ~ 10 мВт/см² и температура ~ 45 °C) в инертной атмосфере перчаточного бокса (содержание O₂ и H₂O ниже 0,1 м.д.). После облучения в течение заданного промежутка времени пленки полимеров смывали последовательно несколькими аликвотами 1,2-дихлорбензола, добивались полной солиubilизации растворимых компонентов, а полученные растворы анализировали с помощью ГПХ. Все полимерные пленки были обработаны идентично, что обеспечило хорошую воспроизводимость результатов.

Примечательно, что все исходные (то есть не подвергнутые УФ-облучению) полимерные пленки полностью растворяются в этих условиях. Напротив, полимерные пленки после облучения показали постепенное снижение растворимости до полной ее потери. Снижение растворимости материала приводило к пропорциональному уменьшению интегральной интенсивности пика на ГПХ хроматограмме до его полного исчезновения в случае сильно протрагировавших нерастворимых пленок (рисунок 10).

Представленный подход мы применили для оценки фотостабильности двух групп сопряженных полимеров (рисунок 9), которые широко используются в органической фотовольтаике.

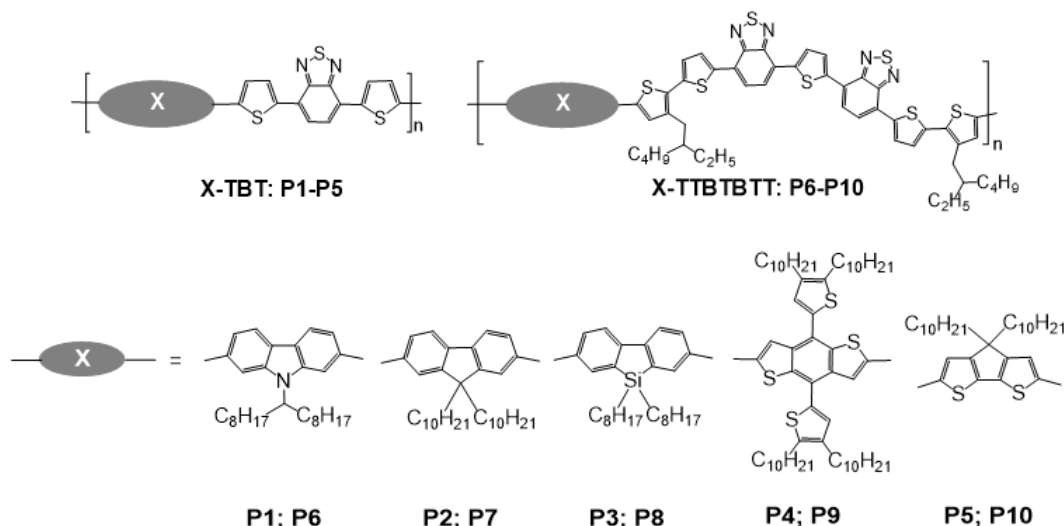


Рисунок 8 Молекулярные формулы сопряженных полимеров структуры X-TBT и X-TTBTBT (Т-тиофен, В-бензотиадиазол).

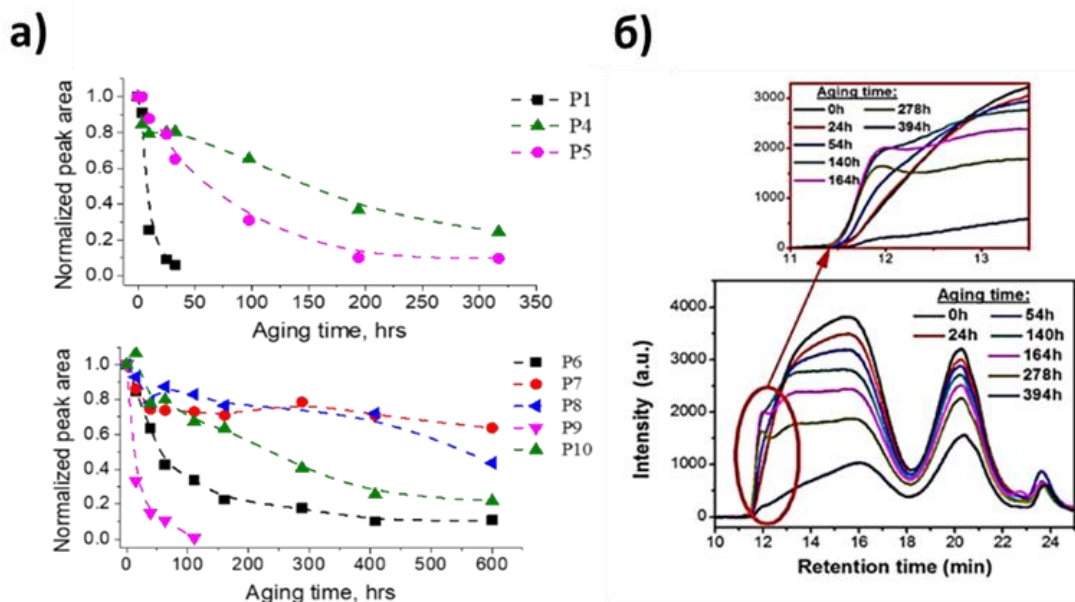


Рисунок 9 Динамика изменения площади пика ГПХ для всех исследованных полимеров в ходе их облучения УФ светом (а). Эволюция хроматограмм ГПХ полимера **P10** при воздействии ультрафиолетового света в инертной атмосфере (б).

На рисунке 10а показано, что все исследованные полимеры без исключения деградируют под воздействием ультрафиолетового света, хотя и с разными скоростями, и в существенной степени или полностью теряют растворимость. Эволюция ГПХ хроматограмм полимера **P10** (рисунок 10б) свидетельствует об образовании более высокомолекулярных

продуктов с меньшим временем удерживания, что доказывает образование сшивок между полимерными цепями. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данный механизм фотодеградации является общим явлением для всех изученных материалов.

Фотохимическая стабильность низкомолекулярных и сопряженных соединений под действием УФ-облучения.

Учитывая тот факт, что межмолекулярные сшивки под действием света наблюдались для всех изученных сопряженных полимеров, можно предположить, что подобные процессы могут происходить и с сопряженными низкомолекулярными соединениями. Мы исследовали серию соединений, представляющих собой типичные структурные блоки для построения сопряженных полимеров, используемых в эффективных органических солнечных батареях.

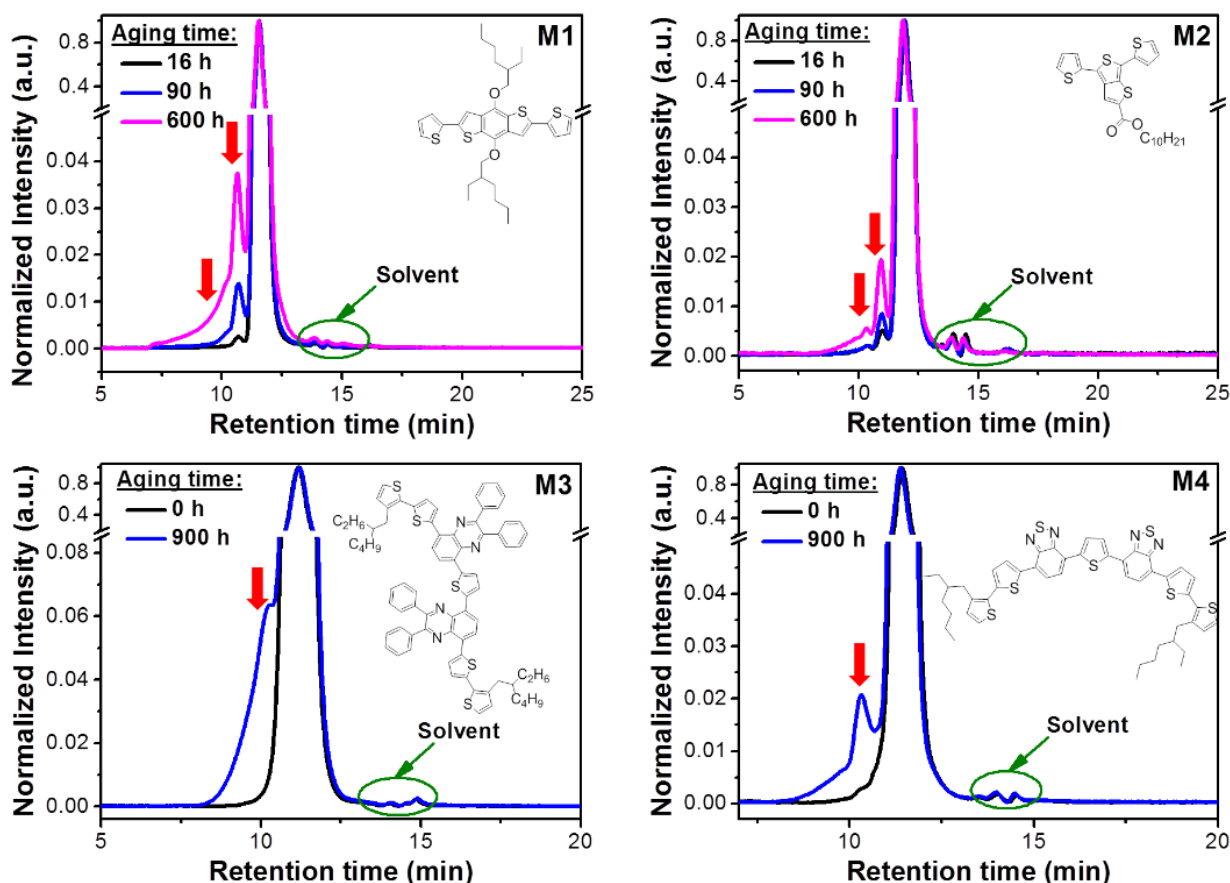


Рисунок 10 Хроматограммы ГПХ низкомолекулярных соединений до и после облучения УФ светом. Красные стрелки показывают появление продуктов деградации из-за фотоиндуцированных межмолекулярных сшивок.

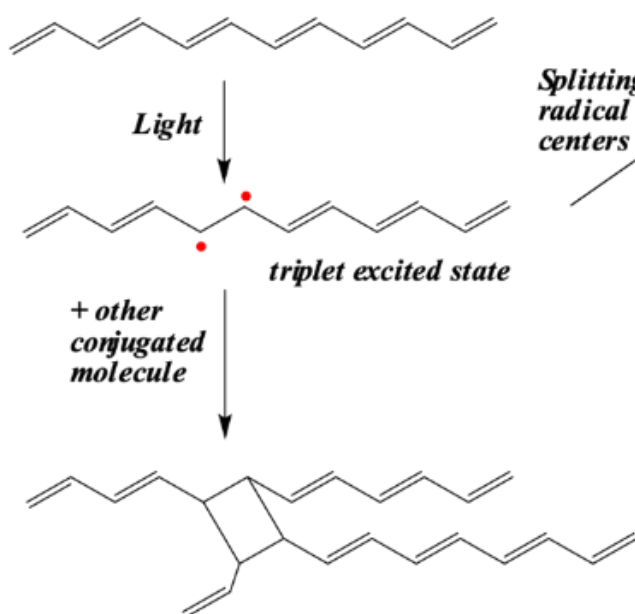
Для анализа продуктов деградации низкомолекулярных соединений под действием ультрафиолетового света применяли описанный выше метод ГПХ, однако использовали другую неподвижную фазу, предназначенную для анализа соединений с молекулярными массами менее 5000 Да. На рисунке 11 показаны хроматограммы для четырех систем, в которых наблюдается появление и накопление продуктов деградации с более высокими молекулярными массами (меньшее время удерживания). Следует подчеркнуть, что облучение образцов проводили в инертной атмосфере, потому реакции с участием кислорода или влаги могут быть исключены. Кроме того, нагревание пленок при 50 °С в темноте в течение 900 часов не приводит к образованию подобных продуктов. Таким образом, наблюдаемые изменения связаны с фотоиндуцированными реакциями.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что низкомолекулярные соединения с сопряженной π -электронной системой также подвергаются фотохимической деградации, как и сопряженные полимеры

**Возможные пути возникновения межмолекулярных сшивок
в органических полупроводниках.**

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены двумя возможными маршрутами протекания фотоиндуцированных процессов в молекулах сопряженных соединений. Известно, что триплетное возбужденное состояние является ключевым промежуточным звеном в реакциях [2+2]циклоприсоединения алкенов, инициируемых светом [11]. Поскольку сопряженные полимеры и малые молекулы имеют кратные связи, они могут подвергаться реакциям [2+2]циклоприсоединения с образованием сшитых продуктов с циклобутановыми фрагментами (путь 1 на рисунке 12). С другой стороны, радикальные центры могут мигрировать отдельно друг от друга в сопряженной системе, уменьшая вероятность образования циклобутанового кольца. Однако образовавшиеся радикалы могут присоединяться к другим молекулам, что также приводит к образованию новых связей С-С. Примечательно, что если радикальный центр сохраняется после первого акта присоединения, он может вызвать другую реакцию присоединения. Параллельно с этим может реализовываться стадия рекомбинации при взаимодействии двух радикалов (маловероятный случай) или отрыв какой-либо легко уходящей группы. Некоторая доля радикалов может перейти в химически стабильную форму (например, триарилметановые радикалы) и накапливаться. Ранее было выявлено образование таких устойчивых радикалов в сопряженных полимерах с помощью высокочувствительной ЭПР-спектроскопии [12]. Эти данные согласуются с нашим выводом о том, что появление межмолекулярных сшивок является общим механизмом деградации для сопряженных полимеров и малых молекул при воздействии ультрафиолетового излучения.

Pathway 1: [2+2]cycloaddition



Pathway 2: radical addition

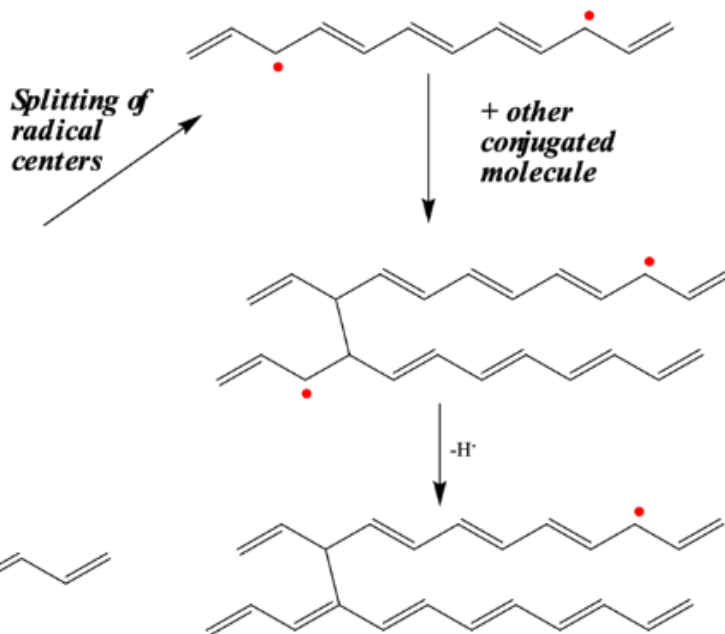


Рисунок 11 Возможные маршруты, приводящие к межмолекулярным сшивкам, на примере ацетиленовых олигомеров в качестве модельной системы.

2.2 Фотоокисление сопряженных полимеров в присутствии следовых количеств кислорода.

Использование ЭПР спектроскопии для исследования стабильности сопряженных полимеров является простым и высокочувствительным методом [118]. Известно, что в процессе фотоокисления в сопряженных полимерах происходит накопление радикальных центров (поляронов), которые могут быть обнаружены с использованием ЭПР спектроскопии. Анализируя скорости накопления радикальных центров в пленках различных сопряженных полимеров под воздействием света можно количественно и качественно сопоставлять их фотохимическую стабильность.

Изучение фотоокисления полупроводниковых материалов является крайне важной задачей, т.к. на практике в фотоактивном слое солнечных батарей почти всегда присутствуют следовые количества кислорода. Производство органических солнечных батарей с использованием печатных технологий roll-to-roll подразумевает нанесение всех функциональных слоев на воздухе. Инкапсуляцию гибких солнечных панелей также приходится проводить на воздухе, что делает неизбежным попадание некоторых количеств кислорода в фотоактивный слой устройств. Поэтому все используемые материалы должны быть устойчивы к следовым количествам кислорода.

В данном разделе диссертационной работы мы попытались выявить корреляции между молекулярным строением сопряженных полимеров и их стабильностью по отношению к фотоокислению. Для решения этой задачи было изучено несколько групп сопряженных полимеров, молекулярные формулы которых представлены на рисунке 13.

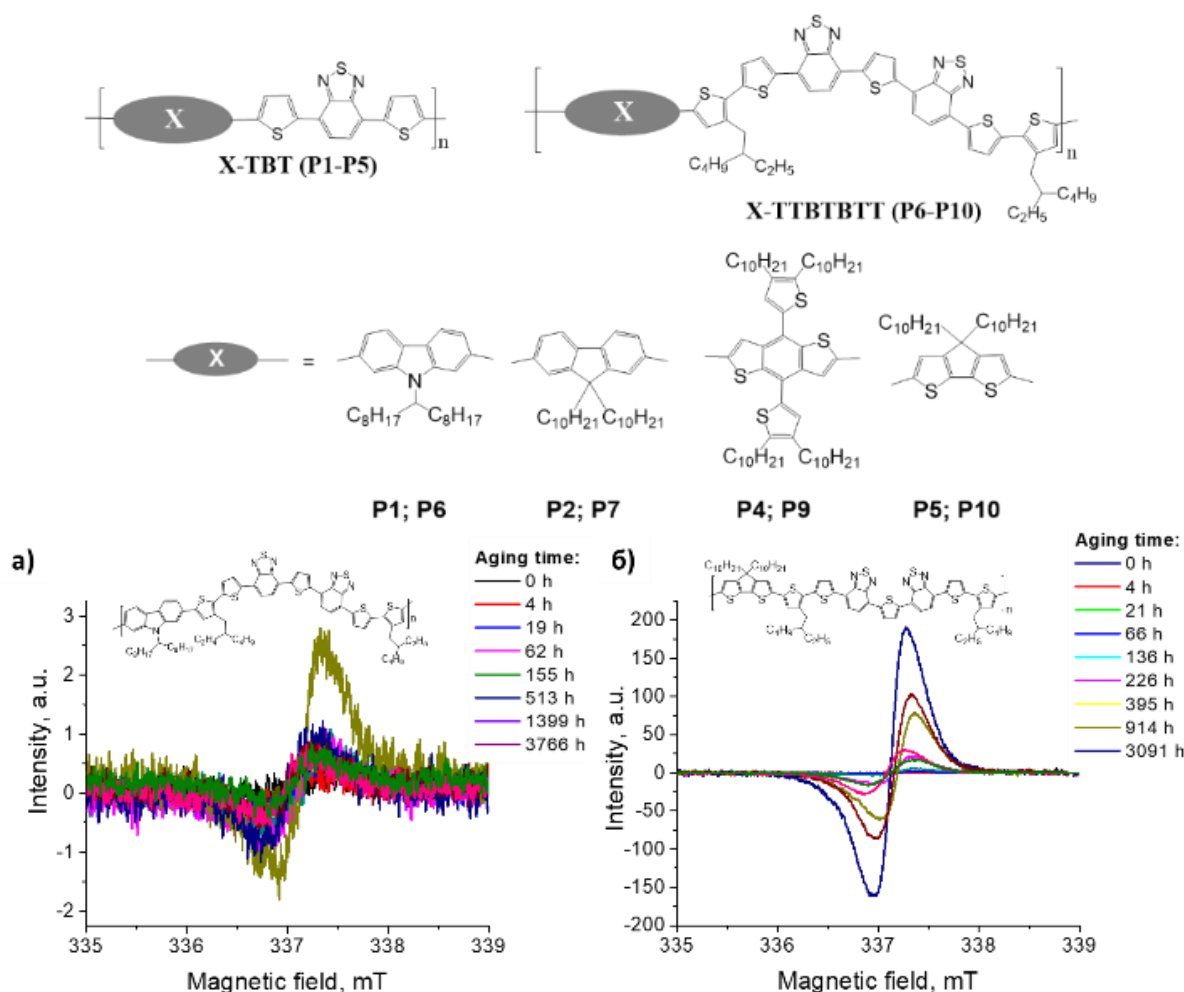


Рисунок 12 Молекулярные формулы исследованных сопряженных полимеров **P1-P10** (сверху). Эволюция спектров ЭПР сопряженных полимеров **P6** (а) и **P10** (б) в процессе облучения в присутствии следовых количеств кислорода ($O_2 \sim 900$ м.д.) справа.

Образцы для исследования были приготовлены путем осаждения тонких пленок сопряженных полимеров на внутренних стенках стеклянных ампул с последующей сушкой от растворителя, вакуумированием и запайкой ампул в атмосфере аргона в присутствии следовых количеств кислорода (900 м.д.). Облучение пленок проводилось белым светом металлогалогенных ламп в специальной экспериментальной установке, обеспечивающей световой поток около 100 мВт/см². Ампулы были закреплены на вращающемся барабане, что обеспечивало фактически эквивалентные условия облучения для всех образцов. Образцы регулярно извлекали из деградационной установки и проводили измерение их спектров ЭПР. Эволюция спектров ЭПР сопряженных полимеров **P6** и **P10** в ходе облучения в присутствии ~900 м.д. кислорода представлена на рисунке 13 справа. Из спектров ЭПР видно, что облучение сопряженного полимера **P6** (Рисунок 13а) в течение почти 4000 часов не приводит к значительному изменению концентрации радикальных центров, что указывает на его высокую стабильность по отношению к фотоокислению. Напротив, в спектрах сопряженного полимера **P10** (Рисунок 13б) наблюдался постепенный рост интенсивности ЭПР сигнала, что указывает на склонность этого материала к окислению в присутствии следовых количеств кислорода.

На рисунке 14 представлена кинетика накопления радикальных центров в пленках сопряженных полимеров **P1-P8** в ходе их облучения в присутствии следовых количеств кислорода. Из представленных данных однозначно следует, что наиболее стабильными являются сопряженные полимеры, содержащие карбазол и флуорен. Напротив, сопряженные полимеры с фрагментами бензодитиофена и цикlopентадитиофена являются наименее стабильными. Найденные корреляции между стабильностью сопряженных полимеров и их молекулярным строением проиллюстрированы на рисунке 14 справа. Установлено также, что стабильность сопряженных полимеров хорошо соотносится с их потенциалами окисления, значения которых приведены под структурными формулами на рисунке. Видно, что чем выше потенциал окисления исследуемого полимера, тем он более стабилен.

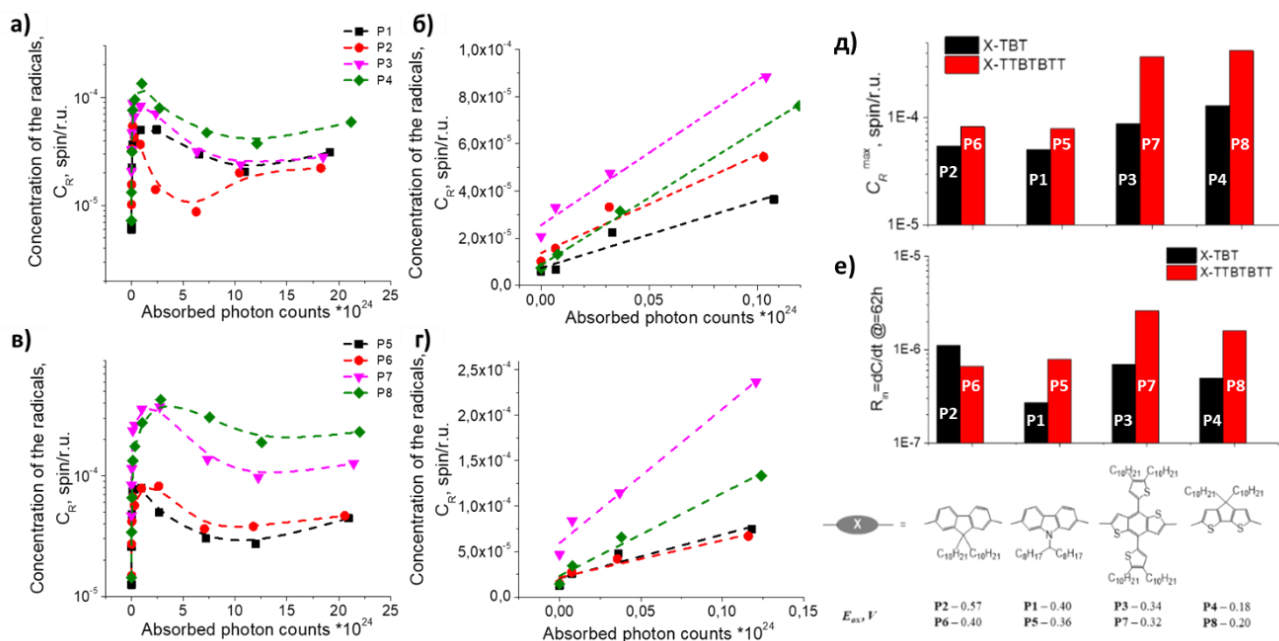


Рисунок 13 Накопления радикальных центров в полимерах **P1- P8** (а-г); Относительная стабильность сопряженных полимеров **P1-P10** согласно данным ЭПР спектроскопии (д,е). Внизу под диаграммами приведены потенциалы окисления сопряженных полимеров относительно Fc^+/Fc .

Эксперименты показали, что скорость накопления поляронных центров на цепях полимера (результат фотоокисления) четко коррелирует с потенциалами электрохимического окисления полимеров. Таким образом, для достижения высокой фотостабильности полимеров

в присутствии следов кислорода нужно выбирать материалы с высокими потенциалами окисления, т.е. с глубоколежащими уровнями ВЗМО.

2.3 Стабильность сопряженных полимеров в условиях инкапсуляции солнечных элементов.

Во время инкапсуляции солнечные элементы подвергаются кратковременному нагреву до 130 °С на воздухе. В ходе последующей эксплуатации устройства защищены от воздействия кислорода и влаги воздуха, но подвергаются действию света.

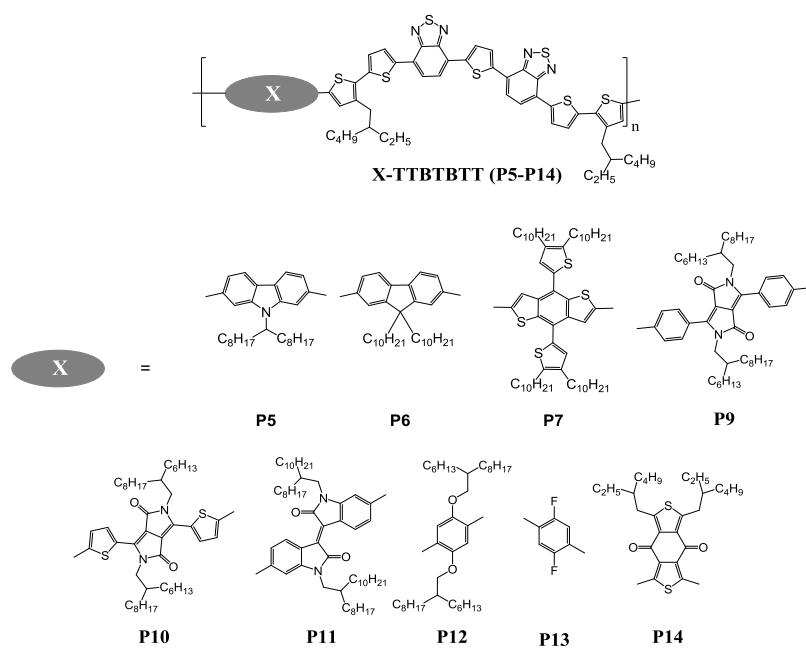


Рисунок 14 Молекулярные формулы исследованных сопряженных полимеров **P1-P14**.

Эти условия были смоделированы в наших экспериментах с полимерами **P5-P14**, которые отличаются структурой солнобилизирующего блока X. Нагревание пленок сопряженных полимеров в течении 2 часов практически не изменило концентрацию радикальных центров, что может свидетельствовать о высокой стабильности электронодонорных материалов при нагревании в условиях инкапсуляции солнечных батарей. Нагревание композитных пленок также не приводит к заметным изменениям концентрации радикалов за исключением системы **P12/[60]PCBM**, для которой наблюдается рост числа

радикалов практически на порядок.

После этого ампулы с образцами были запаяны в инертной атмосфере без дегазации для сохранения адсорбированного в пленках кислорода. Запаянные ампулы облучались УФ-светом ртутных ламп мощностью 20 Вт/см². Динамика накопления радикальных частиц при УФ-облучении представлена на рисунке 16. Ясно видно, что как чистые сопряженные полимеры, так и их композиты с производным фуллерена, склонны к образованию радикальных частиц под действием УФ-облучения в присутствии следов адсорбированного кислорода.

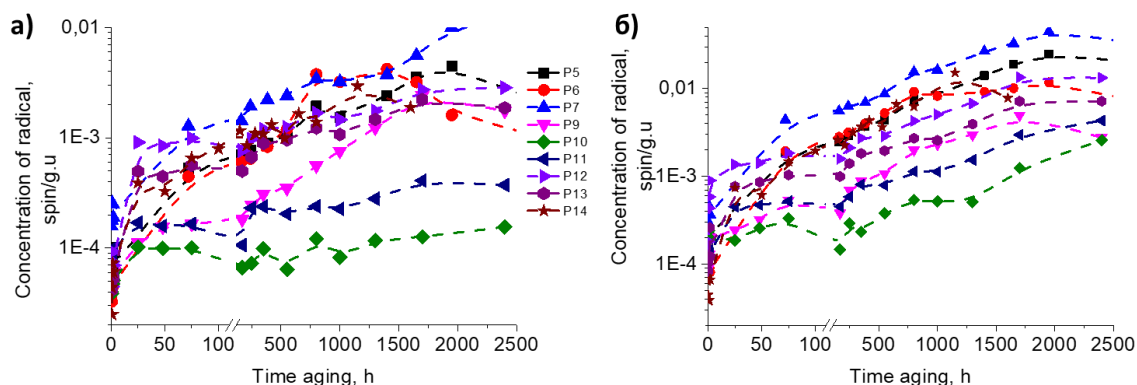


Рисунок 15 Накопления радикальных частиц в сопряженных полимерах **P5-P14**(а) и их композитов с **[60]PCBM** (б) в течении облучения УФ-светом.

В первые 50 часов облучения для всех образцов наблюдается быстрый рост концентрации радикальных частиц, который соответствует начальному линейному участку на кинетических кривых (рисунок 17а). Исходя из этого наблюдения была построена зависимость линейной скорости на начальном участке (R_{in}) от первого потенциала окисления сопряженного полимера E_{ox} (рисунок 17б). Получена линейная корреляция, при которой наблюдается уменьшение скорости накопления радикальных центров при увеличении потенциала окисления полимера. Результаты хорошо коррелируют с представленными в предыдущем разделе, что связано с аналогичной природой процесса – радикальные центры образуются в результате окисления (допирования) сопряженных полимеров следовыми количествами кислорода, адсорбированного в пленках.

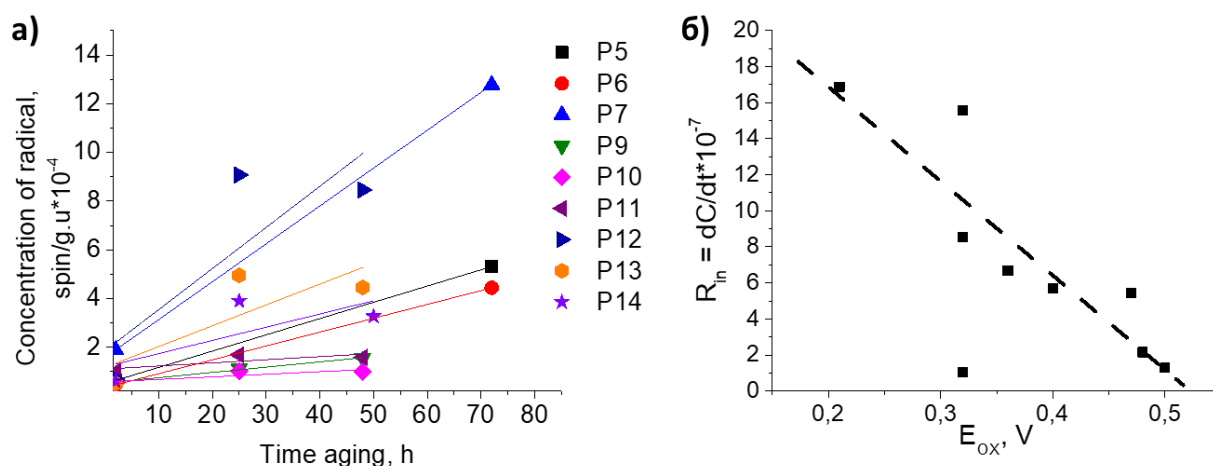


Рисунок 16 Начальные линейные участки кинетических кривых для индивидуальных сопряженных полимеров (а), зависимость начальной скорости накопления радикальных частиц от потенциала окисления сопряженных полимеров (б).

Таким образом, наилучшую стабильность в этих условиях проявили сопряженные полимеры **P9-P11** с высоким потенциалом окисления, что следует считать важным критерием для дальнейшего дизайна и отбора перспективных материалов для применения в органической фотовольтаике.

3. Исследование эксплуатационной стабильности органических солнечных батарей.

Пирролидинофуллерены **F11**, **F13** [8] и [60]PCBM были исследованы в сочетании с одним из наиболее стабильных сопряженных полимеров PCDTBT [9] в инвертированных органических солнечных батареях (рисунок 18).

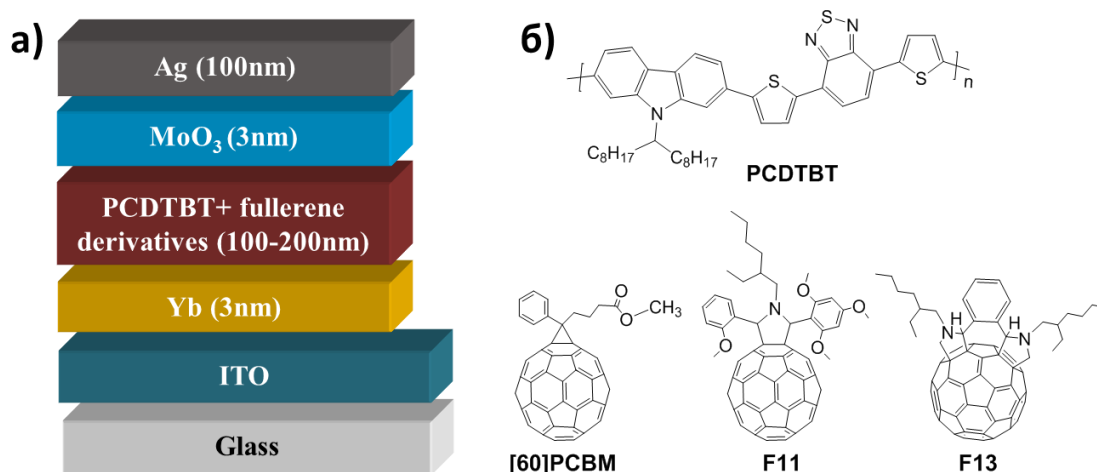


Рисунок 17 Схематическая структура органической солнечной батареи инвертированной конфигурации (а) и молекулярные формулы материалов активного слоя (б).

Устройства были инкапсулированы сверху стеклянной пластиной с использованием фотоотверждаемого эпоксидного клея марки DELO 575. Далее образцы облучались солнечным светом в реальных условиях в пустыне Негев, Израиль. Изменение параметров солнечных элементов контролировали регулярным измерением их вольтамперных характеристик.

Из таблицы 1 видно, что устройства на основе композита PCDTBT/[60]PCBM практически не деградируют. Незначительное снижение напряжению холостого хода (V_{oc}) было скомпенсировано некоторым увеличением фактора заполнения (FF), в то время как значения тока короткого замыкания (J_{sc}) оставались практически без изменений. Таким образом, в устройствах на основе PCDTBT/[60]PCBM не наблюдалось «burn-in» эффекта. В то же время, солнечные элементы на основе смесей PCDTBT/**F11** и PCDTBT/**F13** продемонстрировали значительное ухудшение всех параметров, что привело к снижению их эффективностей на 50–60%.

Таблица 1 Основные параметры устройств до и после облучения солнечным светом.

Система	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA cm ⁻²	FF, %	PCE, %
До облучения				
PCDTBT/[60]PCBM	896	6.37	49.5	3.72
PCDTBT/F11	1006	3.83	34.3	1.76
PCDTBT/F13	1060	4.39	45.8	2.83
После 40ч. облучения				
PCDTBT/[60]PCBM	863	6.36	50.2	3.67
PCDTBT/F11	709	2.50	29.6	0.70
PCDTBT/F13	853	3.36	34.7	1.32

Как было показано в разделе 1, [60]PCBM подвергается значительной димеризации – степень конверсии в димеры достигает 56% всего за 40 часов эксперимента. Напротив, степень фотодимеризации **F11** более чем в два раза ниже (21%), а **F13** практически не димеризуется (выход димера <1%). Как следствие, данные результаты позволяют сделать довольно важный вывод: [60]PCBM, который подвергается быстрой и значительной фотодимеризации, обеспечивает стабильную работу инкапсулированных солнечных батарей на основе его композитов с PCDTBT. Напротив, использование **F13**, который фактически не образует димеров, приводит к быстрому падению характеристик солнечных элементов. Таким образом, фотодимеризация производных фуллеренов не является основной причиной падения характеристик солнечных батарей на начальной стадии их эксплуатации (burn-in effect).

Параллельно изучалось «старение» исходных производных фуллерена и их композитов с PCDTBT с помощью ЭПР спектроскопии. Воздействие солнечного света на образцы [60]PCBM практически не изменяет исходное содержание стабильных радикалов (рисунок 19а). Напротив, соединения **F11** и **F13** демонстрируют высокую фотохимическую активность, которая выражается в быстром увеличении концентрации радикальных центров (рисунок 19б). Очень похожие тенденции были также обнаружены для композитов производных фуллеренов с PCDTBT: содержание радикалов в композитных пленках [60]PCBM/PCDTBT показывает только незначительный рост, в то время как образцы **F11**/PCDTBT и **F13**/PCDTBT демонстрируют значительное увеличение концентрации радикальных частиц при облучении солнечным светом.

Можно видеть четкую корреляцию между накоплением радикальных центров в производных фуллерена или их композитах с PCDTBT и падением эффективности устройств на их основе (рисунок 19 д,г). Композит [60]PCBM/PCDTBT, который практически не накапливает радикалы при освещении, обеспечивал стабильную работу органических солнечных батарей. В то же время, устройства, содержащие производное фуллерена **F11**, которое является наиболее активным в отношении образования радикалов, показали самую низкую стабильность. Выявленная взаимосвязь свидетельствует о том, что фотоиндуцированная деградация производных фуллеренов **F11** и **F13**, приводящая к

образованию радикальных частиц, является ключевым фактором, ограничивающим стабильность солнечных элементов.

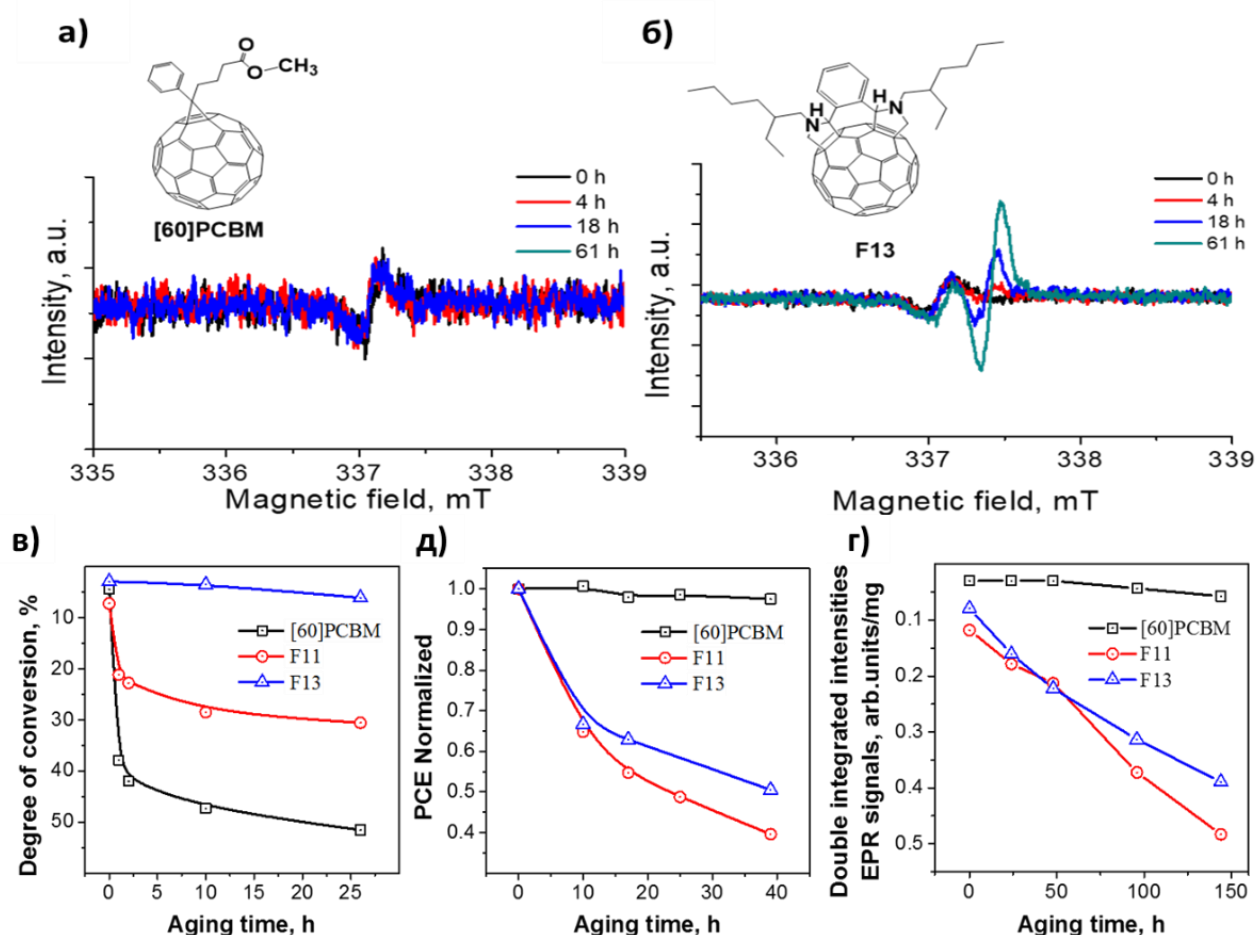


Рисунок 18 Эволюция спектров ЭПР производных фуллерена [60]PCBM а) и F13 б) в процессе облучения солнечным светом. Динамика накопления продуктов димеризации производных фуллерена в), падение эффективности солнечных батарей на основе исследованных композитов д) и динамика накопления стабильных радикальных частиц в композитах е).

4. Разработка стабилизирующих добавок для увеличения срока службы органических солнечных батарей.

Как показано выше, большинство сопряженных полимеров и производных фуллерена подвергаются фотохимической деградации, приводящей к образованию стабильных радикалов, которые являются ловушками для носителей заряда. Введение стабилизирующего агента (антиоксиданта), способного нейтрализовать радикальные частицы, позволит сократить количество ловушек и тем самым обеспечить более длительный срок службы солнечной батареи.

В данном разделе работы было предложено использовать 1,8-нафталиндиитиол (NDT) в качестве стабилизирующей добавки для ОСБ на основе электронодонорного сопряженного полимера **P15** и производного фуллерена [60]PCBM (рисунок 20б).

На первом этапе мы провели оптимизацию параметров ОСБ и получили максимальные эффективности устройств при добавлении 5% NDT по отношению к массе полимера (таблица 2). На рисунке 20в показаны вольтамперные характеристики для устройств на основе **P15**/[60]PCBM с добавкой NDT и без нее до и после облучения белым светом. Видно, что введение NDT не оказывает негативного влияния на эффективность устройств и даже заметно повышает плотность тока короткого замыкания J_{sc} .

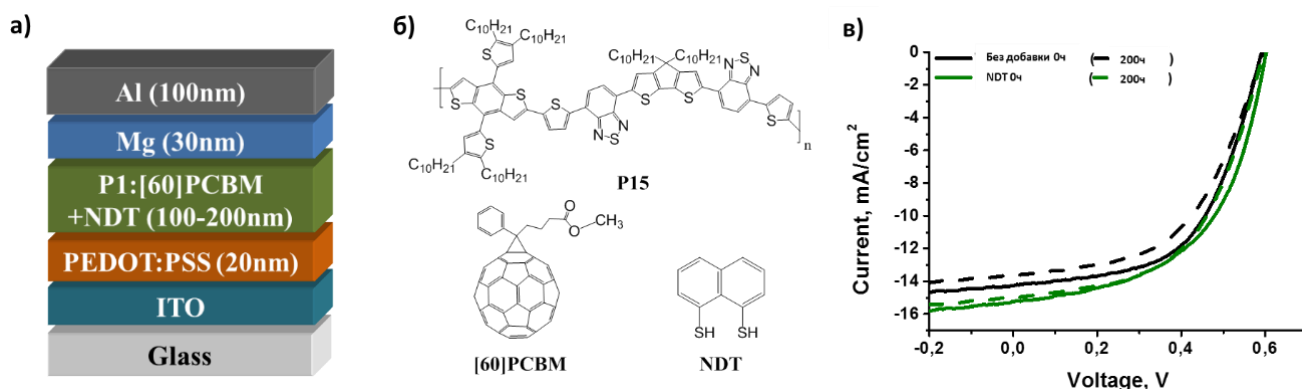


Рисунок 19 (а) Структура ОСБ классической конфигурации и (б) молекулярные формулы сопряженного полимера **P15**, [60]PCBM и стабилизирующей добавки NDT; в) Вольтамперные кривые для устройств без и с добавкой NDT, измеренные до и после 200 часов эксплуатации.

Таблица 2 Фотозлектрические параметры для реперных устройств без добавки и с добавлением 5% NDT.

Добавка		V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	PCE, %
Нет	0 ч	590±2	14.1±0.3	60±1	5.0±0.1
	200 ч	580±1	13.2±0.2	53±2	4.0±0.1
NDT	0 ч	605±6	15.1±0.2	56±1	5.1±0.1
	200 ч	600±1	14.7±0.5	56±2	4.9±0.1

Далее была исследована стабильность изготовленных устройств в реальных условиях эксплуатации (пустыня Негев, Израиль). Средняя интенсивность света во время эксперимента составляла 65 мВт/см², температура окружающей среды не превышала 40°C. Изменение параметров в ходе эксперимента представлено на рисунке 21а. Эффективности реперных устройств (без добавки NDT) снизились более чем на 15-20% (рисунок 24). Значительные изменения произошли в течение первых 100 часов. Факторы заполнения уменьшились на 20%, токи короткого замыкания на 10%. Солнечные батареи с добавлением NDT также показали падение характеристик после 70–100 часов работы, но далее их параметры восстановились. Полученные результаты подтверждают стабилизирующий эффект NDT, который может быть связан с уменьшением концентрации дефектов, выступающих в роли ловушек для носителей зарядов.

Для оценки протекания рекомбинационных процессов были исследованы зависимости V_{oc} от интенсивности света (рисунок 21б). Экспериментальные данные были проанализированы в соответствии с уравнением 1 [16]:

$$qV/kT \sim n \ln(I) \quad (1),$$

где k , T и q , это постоянная Больцмана, температура в градусах Кельвина, и заряд e , соответственно.

Параметр n отражает наличие или отсутствие ловушек в активном слое или на границах с электродами [17]. Любые отклонения от $n = 1$ (условие отсутствия ловушек) указывают на протекание рекомбинационных процессов с участием ловушек.

Для реперных устройств величина n составляет 1,67, что указывает на значительный вклад ловушечной рекомбинации. В устройствах с добавлением NDT значение n было несколько меньше - 1,60. Однако после 200 часов старения устройств значения параметра n стали существенно различаться: получены величины 1,68 и 2,03 для устройств с добавлением NDT и без добавки, соответственно. Таким образом, ловушечная рекомбинация для ОСБ со стабилизирующей добавкой была подавлено увеличение по сравнению с реперными устройствами. Таким образом, мы показали, что использование NDT позволяет уменьшить количество ловушек, что приводит к подавлению рекомбинации носителей зарядов и

предотвращает образование новых ловушек, повышая эксплуатационную стабильность органических солнечных батарей.

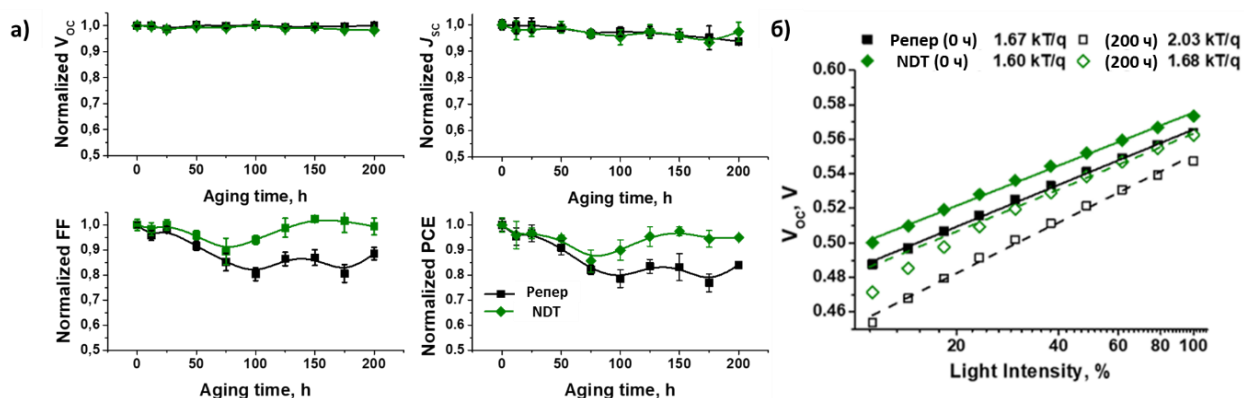


Рисунок 20 Изменение фотоэлектрических параметров ОСБ при эксплуатации в реальных условиях. Зависимость V_{oc} от интенсивности света для ОСБ с добавкой NDT и без нее. Зависимости измерялись с использованием белого светодиода в качестве источника света с максимальной мощностью 60 мВт. Из-за несовпадения спектров излучения диода и Солнца интенсивность 75% от максимальной мощности диода по числу поглощаемых образцом фотонов эквивалентна 1 солнцу со спектром AM1.5G

5. Исследование радиационной стабильности органических полупроводниковых материалов и солнечных элементов на их основе.

Ранее была показана возможность изготовления ОСБ на тонких гибких подложках с чрезвычайно высокой удельной мощностью до 10 Вт/г,^[18] что является принципиально важным для их применения на космических аппаратах. В этой связи было важно исследовать стабильность органических полупроводников и солнечных батарей на их основе по отношению к радиационному излучению. В качестве модельных электронодонорных материалов были выбраны сопряженные полимеры, в структуре которых содержится карбазольный фрагмент: **P1** (PCDTBT) и **P6** (PCDTTBTBT), в качестве акцептора – производное фуллерена [60]PCBM (рисунок 22а).

На следующем этапе нашей работы мы исследовали радиационную стабильность устройств. Для этого были изготовлены образцы, имеющую аналогичную с ОСБ конфигурацию: стекло/ITO/PEDOT:PSS/активный слой, но без верхнего металлического электрода. После воздействия гамма-излучения на образцы наносились верхние электроды Mg/Al. Следует подчеркнуть, что мы намеренно не подвергали готовые устройства воздействию гамма-лучей, чтобы исследовать внутренние эффекты в активных материалах, а не на границе раздела активный слой/верхний металлический электрод, который, как известно, чрезвычайно чувствителен к следам кислорода и влаги.

На рисунке 22б видно, что устройства на основе полимера **P6** оказались менее стабильными, чем устройства, содержащие **P1**. Основной вклад в снижение эффективности вносит падение FF и V_{oc} , что может объясняться формированием радиационно-индуцированных ловушек носителей зарядов. Однако даже менее стабильные устройства на основе смеси **P6**/[60]PCBM сохранили более 80% своей первоначальной эффективности после воздействия гамма-излучения дозой 500 Гр, что можно считать достаточно хорошей радиационной стойкостью.

В частности, эффективность преобразования света для устройств на основе **P1**/[60]PCBM после воздействия γ -излучения с максимальной дозой в 6500 Гр сохранялась на уровне 90% от первоначальной (рисунок 23). Учитывая среднегодовую дозу радиационного облучения для спутников на околоземной орбите Земли в 160 Гр, органические солнечные батареи на основе PCDTBT/[60]PCBM способны обеспечить более 10 лет стабильной работы.

Установленная рекордная радиационная стабильность органических солнечных батарей делает их чрезвычайно перспективными источниками питания для космических аппаратов.

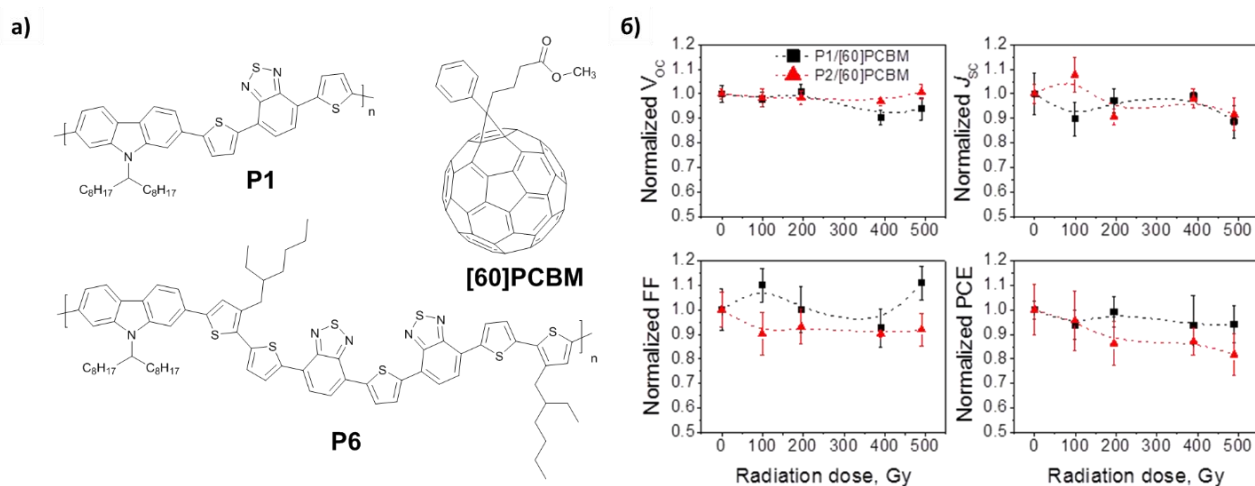


Рисунок 21 Молекулярные формулы исследованных материалов а); изменение основных параметров солнечных батарей на основе **P1** (черный) и **P6** (красный) под действием радиационного излучения.

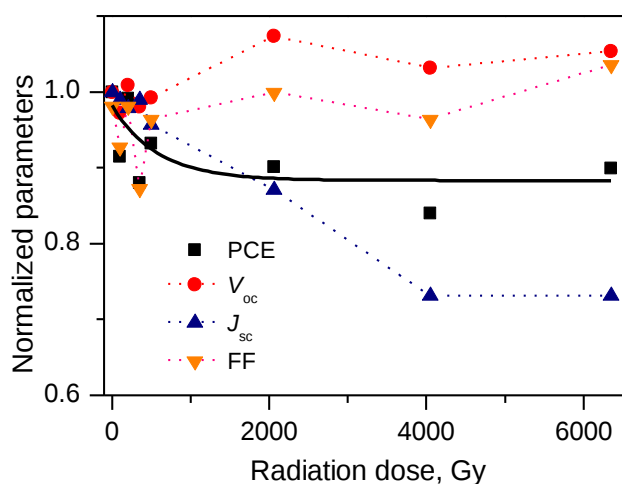


Рисунок 22 Изменение характеристик солнечных батарей на основе смеси **P1**/[60]PCBM под действием высоких доз гамма-излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Была систематически изучена фотостабильность большой серии структурно различных производных фуллеренов. Показано, что производные C_{70} не подвергаются фотодимеризации. Для производных C_{60} установлена корреляция между их сродством к электрону и фотостабильностью, что не укладывается в общепринятый механизм димеризации по реакции [2+2]циклоприсоединения. На основании полученных данных был предложен и экспериментально подтвержден альтернативный механизм фотодимеризации производных фуллеренов, первой стадией которого является фотоиндуцированное разделение зарядов.
2. Показано, что практически все низкомолекулярные и полимерные электронодонорные материалы подвергаются фотохимической деградации с образованием межмолекулярных сшивок. Возникающие дефекты выступают в качестве ловушек носителей заряда, которые, по всей видимости, приводят к быстрой деградации органических солнечных элементов на начальном этапе их эксплуатации (burn-in эффект).
3. Обнаружено, что образование димеров производного фуллерена не оказывает заметного влияния на эффективность органических солнечных батарей на основе изученных материалов. Напротив, деградация устройств в ходе их эксплуатации хорошо коррелирует со скоростью накопления радикальных центров в фотоактивном композитном слое.
4. Разработан перспективный модификатор для повышения стабильности органических солнечных батарей. Введение в активный слой устройств нафталиндитиола эффективно подавляет ловушечную рекомбинацию и в 4 раза снижает потери в эффективности солнечных батарей в ходе их эксплуатации в реальных условиях в пустыне Негев.
5. Исследована радиационная стабильность ряда фуллерен-полимерных композитов и солнечных батарей на их основе. Показано, что солнечные батареи на основе системы PCDTBT/[60]PCBM выдерживают высокие дозы γ -излучения (до 6500 Гр) без существенного ухудшения характеристик, что делает их привлекательными для использования в космосе.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. L.N. Inasaridze, A.I. Shames, **I.V. Martynov**, B. Li, A. V. Mumyatov, D.K. Susarova, E.A. Katz, P.A. Troshin, Light-induced generation of free radicals by fullerene derivatives: an important degradation pathway in organic photovoltaics? // J. Mater. Chem. A. – 2017. – Vol. 5, – № 17. – P. 8044–8050.
2. **I.V. Martynov**, A. V Akkuratov, S.Y. Luchkin, S.A. Tsarev, S.D. Babenko, V.G. Petrov, K.J. Stevenson, P.A. Troshin, Impressive Radiation Stability of Organic Solar Cells Based on Fullerene Derivatives and Carbazole-Containing Conjugated Polymers // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society (ACS), – 2019. – Vol. 11, – № 24. – P. 21741–21748.
3. O.R. Yamilova, **I.V. Martynov**, A.S. Brandvold, I.V. Klimovich, A.H. Balzer, A.V. Akkuratov, I.E. Kusnetsov, N. Stingelin, P.A. Troshin, What is Killing Organic Photovoltaics: Light- Induced Crosslinking as a General Degradation Pathway of Organic Conjugated Molecules // Adv. Energy Mater., – 2020. – Vol. 10, – №7. – P. 1903163.
4. **I.V. Martynov**, L.N. Inasaridze, P.A. Troshin, Resist or Oxidize: Identifying Molecular Structure–Photostability Relationships for Conjugated Polymers Used in Organic Solar Cells // ChemSusChem., – 2022. – Vol. 15. – P. e202101336.