

MARCIN PALEWICZ^{1,2}, AGNIESZKA IWAN^{*,1})

Polimerowe ogniwa słoneczne

Streszczenie — Artykuł stanowi obszerny przegląd literaturowy dotyczący polimerowych ogniw fotowoltaicznych (słonecznych) (OS). Omówiono rodzaje OS oraz zasadę ich działania podając charakteryzujące ogniwo słoneczne parametry, tj.: osiągane wartości sprawności (η , *PCE*), współczynnik wypełnienia (*FF*), napięcie rozwarcia (V_{OC}) i prąd zwarcia (J_{SC}). Wymienione ogniwa słoneczne sklasyfikowano ze względu na rodzaj polimeru zastosowanego, jako warstwa aktywna ogniw fotowoltaicznych oraz ze względu na rodzaj wytworzonego złącza. W pracy opisano także ogniwa, których warstwy czynne są złożone z komponentów, takich jak polimery, fulereny bądź nanorurki.

Słowa kluczowe: polimery, ogniwa słoneczne, zjawisko fotowoltaiczne.

POLYMER SOLAR CELLS

Summary — A comprehensive review of the literature on the topic of polymer solar (photovoltaic) cells (SC, Polish OS) has been undertaken in this paper. The different types of SC, their methods of operation as well as the parameters that characterize them such as power conversion efficiency (η , *PCE*), fill factor, (*FF*), open circuit voltage (V_{OC}) and short circuit current (J_{SC}) (Table 1) were presented. The reviewed solar cells were classified according to the type of polymer applied as active layer of the photovoltaic cells and the circuits formed (Figs. 2 and 3) by them. Solar cells made up of complex polymers containing components such as fullerenes, nanotubes or nanoparticles in the active layer were also described.

Keywords: polymers, solar cells, photovoltaic processes.

OGNIWA SŁONECZNE

Ogniwa słoneczne (OS) przetwarzają światło słoneczne w energię elektryczną. Technologia OS, pierwotnie opracowana na potrzeby zasilania urządzeń w kosmosie, obecnie zaś jest szeroko adaptowana do zastosowań w różnego rodzaju urządzeniach zasilanych prądem, takich jak monitory, telefoniczne przełączniki, boje nawigacyjne, stacje klimatologiczne, transmisyjne, przeciwpożarowe itp. Materiały dotychczas wykorzystywane do produkcji ogniw słonecznych to substancje nieorganiczne, a wśród nich głównie krzem (Si), arsenek galu (GaAs), tellurek kadmu (CdTe) i chalkopiryty (CuFeS₂). Ogromną wadę tego rodzaju ogniw stanowi ich dużo większy koszt niż konwencjonalnych źródeł energii elektrycznej. Dlatego też w strategii rozwoju fotowoltaiki nacisk kładzie się na poprawę wydajności i zmniejszenie kosztów wytwarzania oraz instalowania OS, w wyniku

wdrażania do produkcji ogniw fotowoltaicznych materiałów organicznych, w tym również polimerów [1–8]. Koszt uzyskiwania ogniw nieorganicznych w chwili obecnej wynosi około 500–1000 dolarów/m², natomiast w efekcie podjętych prac spodziewany koszt ogniwa organicznego ma wynosić ok. 50 dolarów/m² [1]. Zauważalny postęp badań w zakresie organicznych ogniw fotowoltaicznych pozwala na przypuszczenie, iż będą one w przyszłości konkurencyjną alternatywą dla nieorganicznych OS.

Półprzewodnikowe warstwy krzemowe stosuje się w ogniwach słonecznych już od dawna, dopiero jednak w ostatnich 15 latach nastąpił intensywny rozwój wykorzystujących je technologii i poprawa sprawności oferowanych produktów a także zwiększenie udziału paneli fotowoltaicznych w energetyce. Klasyczna technologia fotowoltaiczna osiągnęła obecnie „fazę nasycenia” z niemalże ustaloną sprawnością i ceną przyrządów. Dlatego też poszukuje się nowych, mniej energochłonnych, elastycznych materiałów organicznych, które można by wykorzystać w energetyce rozproszonej. Zbudowane z nich przyrządy, ze względu na swoje nietypowe właściwości, takie jak elastyczność, mała masa oraz częściowa przezroczystość, mogłyby w znacznym stopniu poszerzyć pole aplikacji fotowoltaiki. Ogniwa organiczne wciąż są rzadkością na rynku komercyjnym, co jest spowodowane ich niewystarczającą sprawnością i krótszym

¹) Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław.

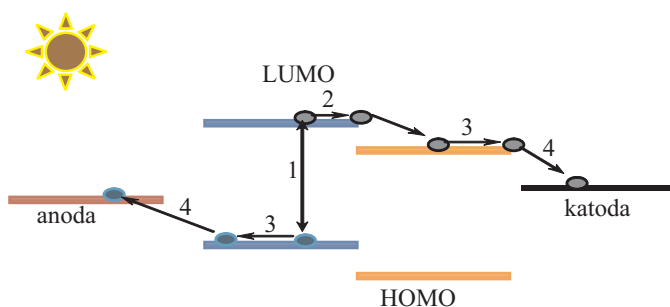
²) Politechnika Wrocławska, Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii (I-7), Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

^{*}) Autor do korespondencji; e-mail: a.iwan@iel.wroc.pl

czasem życia niż innych, dostępnych na rynku urządzeń [9].

ZASADA DZIAŁANIA POLIMEROWYCH OS

Schemat procesu fotowoltaicznego zachodzącego w organicznym materiale półprzewodnikowym przedstawia rys. 1. Obejmuje on cztery podstawowe fazy: (1) generowanie w materiale organicznym pary elektron-dziura (*elektron-hole*, e-h), w wyniku absorpcji fotonu ($h\nu$) pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, (2) dysocjacja ekscytynu (pary e-h) zachodząca na styku dwóch materiałów (donorowego/akceptorowego, D/A), (3) dyfuzja ładunków (elektrony, dziury) przez materiał organiczny w kierunku elektrod i (4) gromadzenie się ładunków na elektrodach, odpowiednio, elektronów na katodzie i dziur na anodzie [4, 5].



Rys. 1. Schemat procesu fotowoltaicznego: 1 — wygenerowanie ekscytynu (para elektron-dziura) pod wpływem zaabsorbowanego światła, 2 — dysocjacja ekscytynu, 3 — dyfuzja ładunków w kierunku elektrod, 4 — gromadzenie elektronów na katodzie i dziur na anodzie

Fig. 1. Schematic diagram of solar cells: 1 — the generation of excitons (hole electron pairs), 2 — the dissociation of excitons, 3 — diffusion of electron-hole towards the electrodes, 4 — the charge transport of charge carriers (holes and electrons) towards the electrodes (anode and cathode)

Można rozróżnić dwie charakterystyczne struktury polimerowych ogniw fotowoltaicznych, tj. warstwowe (*bilayer*) i objętościowe (*bulk heterojunction*, BHJ). Ogólne zasady foto-generacji ładunku opisane powyżej odnoszą się zarówno do ogniw warstwowych, jak i objętościowych, aczkolwiek występują subtelne różnice związane, m.in. z grubością warstwy, mające znaczący wpływ na sprawność organicznych ogniw fotowoltaicznych. Jeśli grubość warstwy aktywnej (polimerowej) jest większa niż długość drogi dyfuzji jaką może pokonać ekscyton, wówczas dochodzi do rekombinacji pary elektron-dziura i utraty wygenerowanych ładunków. Tego rodzaju problem jest niezauważalny w ogniwach opartych na objętościowej warstwie aktywnej, gdyż w tym przypadku zarówno materiał donorowy, jak i akceptorowy tworzą jednolitą i jednorodną powłokę, a powierzchnia czynna

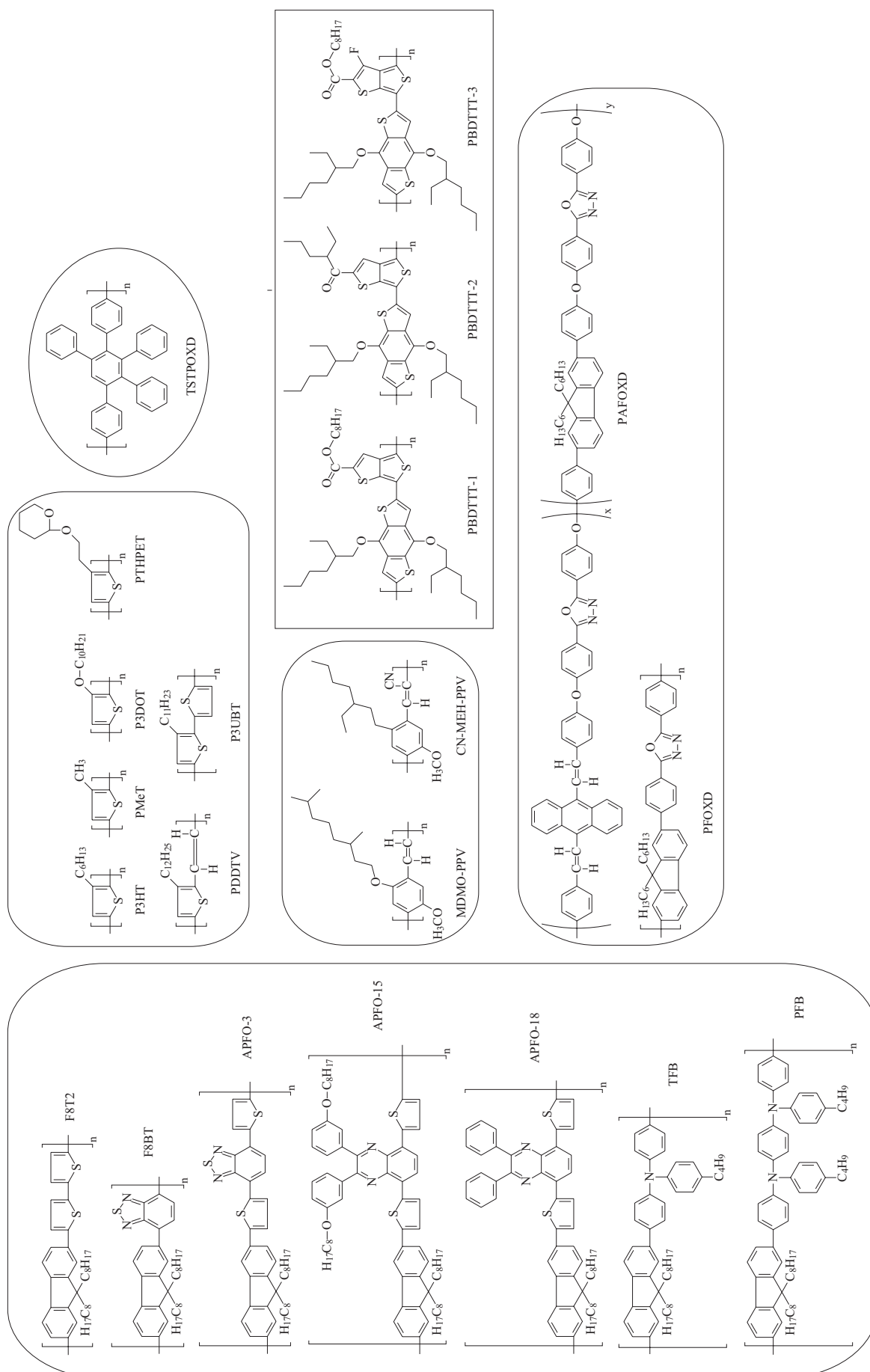
takiego ogniwa jest przypuszczalnie większa niż struktur warstwowych, a zatem umożliwia skuteczniejsze generowanie, separowanie i gromadzenie ładunków.

Wśród polimerowych OS największym zainteresowaniem cieszą się rozwiązania wykorzystujące heterozłącza [2–8, 10] oraz złącza tandemowe i wielowarstwowe [2–8, 11]. W grupie heterozłączy należy wyróżnić ogniwa donorowo-akceptorowe (D-A), w których wykorzystuje się różnice w powinowactwie elektronowym i w potencjałach jonizacyjnych dwóch różnych materiałów. Na ich styku pojawia się silne pole elektryczne pozwalające na rozerwanie ekscytynu i separację ładunków. Szeroko badane są również tzw. heterozłącza dyspersyjne, których warstwę aktywną stanowi mieszanina dwóch materiałów w postaci blendy. W charakterze materiałów stosuje się zazwyczaj związki o przeciwstawnym przewodnictwie typu n i p (przewodnictwo elektronowo-dziurowe). Najczęściej są to mieszaniny polimerów z fullerem lub z nanokryształami.

PARAMETRY I WYMAGANIA STAWIANE OS

Dotychczasowe wyniki badań dotyczących konstrukcji ogniw słonecznych z materiałów organicznych wskazują, że pojedyncze warstwy organiczne nie spełniają wymagań stawianych OS. Przyczyną są małe wartości wydajności kwantowej, niewielka absorpcja w zakresie promieniowania widzialnego, ograniczona ruchliwość ładunków oraz niestabilność ogniw. W celu rozwiązania powyższych problemów prowadzi się prace nad syntezą nowych materiałów organicznych (mało- i wielkocząsteczkowych), oraz nad domieszkowaniem otrzymanych polimerów za pomocą fullerenów i nanorurek [2–7].

Konstruując organiczne ogniwa słoneczne należy brać pod uwagę zarówno grubość i jednorodność warstwy polimerowej, jak i wartość przerwy energetycznej (E_g), wartości poziomów HOMO-LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* — *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), maksimum pasma absorpcji ($\lambda_{maks.}$), a także masę molową polimeru, polidispersyjność, regioregularność i konformacje łańcuchów, oraz rozpuszczalność polimeru, rodzaj użytego rozpuszczalnika i stężenie roztworu. Dokonany przegląd literatury dotyczący polimerowych ogniw słonecznych pozwala na wyciągnięcie kilku ogólnych wniosków. Mianowicie, sprawność organicznych OS jest większa, jeśli polimer rozpuszcza się całkowicie w rozpuszczalniku i tworzy jednorodną, cienką warstwę [2, 3]. Cienkie warstwy polimerowe charakteryzują się w złączach lepszą sprawnością, a to z kolei wiąże się z wartością masy molowej polimeru [2, 12]. Na sprawność OS niewątpliwie wpływa również sposób wytwarzania takich cienkich warstw [3, 5]. W publikacji [3] przedstawiono takie techniki jak: wirowanie, sitodruk bądź drukowanie atramentowe. Autorzy [3] zwracają także uwagę na konieczność stosowania warstw polimerowych o odpowiedniej grubości, mającej wpływ na drogę dyfuzji ekscytynu w polimerze. Grubość warstwy i wartość



Rys. 2. Budowa chemiczna polimerów najczęściej stosowanych jako warstwy aktywne OS
 Fig. 2. The chemical structure of polymers used generally as active layer in the solar cell

przerwy energetycznej niewątpliwie również wpływają na sprawność wytworzonego ogniwa [3, 5, 6], także wygrzewanie złączy w różnej temperaturze poprawia właściwości elektryczne i fotowoltaiczne ogniwa [2–3].

Planując konstrukcję złączy organicznych należy dodatkowo wziąć pod uwagę wartość przerwy energetycznej polimeru, która nie powinna przekraczać 2 eV. Jej wartość jest zależna, m.in. od wymiany ładunków między łańcuchami w polimerze, obecności w łańcuchu ugrupowań aromatycznych i podstawników, oddziaływań międzycząsteczkowych oraz długości koniugacji łańcucha polimerowego [6].

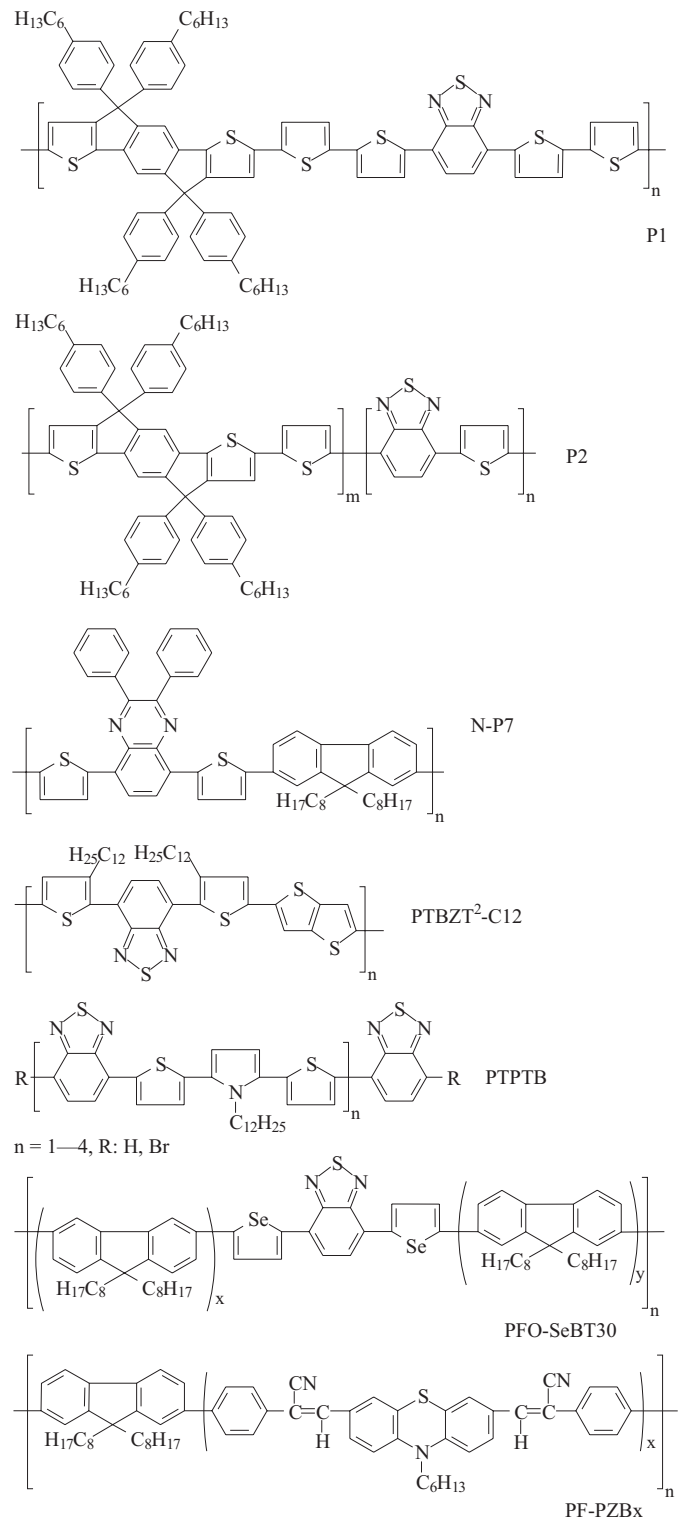
Jednym z najważniejszych wymagań dotyczących konstrukcji polimerowych ogniwa słonecznych jest jednak określona budowa chemiczna polimeru. Wśród polimerów powszechnie wykorzystywanych jako warstwy aktywne ogniwa fotowoltaicznych należy wymienić polimery zawierające ugrupowania tiofenowe [13–58], benzotiadiazolowe [59–63], winylenowe [64–86] a także karbazolowe [7]. Struktury chemiczne polimerów najczęściej stosowanych w charakterze warstw aktywnych OS przedstawia rys. 2.

Wśród wielkości fizycznych opisujących właściwości ogniwa fotowoltaicznych należy wymienić napięcie rozwarcia (V_{oc}), prąd zwarcia (J_{sc}), sprawność (η , PCE) i współczynnik wypełnienia (FF). Wymienione wielkości fizyczne zależą od rodzaju użytego polimeru a także rodzaju złączy i jakości wytworzonych warstw.

RODZAJE SŁONECZNYCH OGNIW POLIMEROWYCH

Decydującym czynnikiem wpływającym na istotne zmiany właściwości fotowoltaicznych polimerowych ogniwa słonecznych jest budowa polimeru, rodzaj domieszki {fulereny typu PCBM ([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester) i PC₇₀BM ([6,6]-phenyl- C_{70} -butyric acid methyl ester) i ich pochodne oraz nanorurki} oraz rodzaj wytworzonego złącza [1–8].

Polimerowe OS, wykorzystujące jako warstwę aktywną politiofeny, były przedmiotem badań wielu grup badawczych [13–58]. Jako donorowe warstwy aktywne często stosuje się także polimery zawierające ugrupowania winylenowe [64–86]. Dodatkowo, wśród polimerowych ogniwa fotowoltaicznych należy wyróżnić polimery zawierające ugrupowania benzotiadiazolowe charakteryzujące się dużymi wartościami sprawności konwersji [59–63]. Obecnie uwaga badaczy skupia się na takim modyfikowaniu struktury polimerów lub kopolimerów, aby można było z nich otrzymać elastyczne warstwy o małej wartości przerwy energetycznej, wykazujące wysoką wartość PCE , zawierające w merze zarówno ugrupowania tiofenowe, benzotiadiazolowe, jak i winylenowe. Charakterystyczne parametry uzyskanych z wybranych polimerów ogniwa fotowoltaicznych wraz z rodzajem złącza zestawiono w tabeli 1, rysunek 3 przedstawia zaś budowę chemiczną polimerów stosowanych jako war-



Rys. 3. Budowa chemiczna wybranych polimerów stosowanych jako warstwy aktywne OS, przedstawionych w tabeli 1

Fig. 3. The structure of some particular polymers applied as active layer in the solar cells presented in Table 1

stwa aktywna wymienionych w tabeli 1 złącz fotowoltaicznych.

Warto zaznaczyć, iż bardzo często w charakterze warstwy aktywnej OS wykorzystuje się nie tylko polimery ale także kopolimery z podstawową jednostką tiofeno-

T a b e l a 1. Rodzaj złącza polimerowego oraz wartości V_{oc} , J_{sc} , FF i PCE T a b l e 1. Types of polymeric devices and corresponding values of V_{oc} , J_{sc} , FF and PCE

Rodzaj złącza ^{a)}	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF , %	PCE , %	Literatura
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	—	10,00	70,0	4,10	[14]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	0,46	8,70	50,0	2,00	[15]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:MDMO-PPV:PCBM/Al	0,59	5,40	50,0	1,87	[16]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM-SWNT/Al	0,54	2,69	49,2	0,75	[18]
ITO/PEDOT:PSS/N-P7:PC ₇₀ BM/Li/Al	0,99	9,72	57,0	5,50	[20]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	0,61	7,61	43,2	2,00	[21]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/pentacen/Al	0,63	9,56	51,3	3,10	[21]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Li/Al	0,61	8,71	50,5	2,70	[21]
ITO/PEDOT:PSS/PTBzT ² -C12:PCBM/Al	0,60	10,50	64,0	4,10	[24]
ITO/PEDOT:PSS/P1:PC ₇₁ BM/Ca/Al	9,90	0,64	62,0	3,90	[26]
ITO/PEDOT:PSS/P2:PC ₇₁ BM/Ca/Al	10,10	0,80	53,0	4,30	[26]
ITO/Cs ₂ CO ₃ /P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	0,56	8,64	55,7	2,70	[27]
ITO/PEDOT:PSS/(PPV/PSS) _{2,5} /PCBM:PSS/Al	0,86	0,86	35,0	0,26	[28]
ITO/PEDOT:PSS/(PPV/PEDOT:PSS) _{2,5} /PCBM:PSS/Al	0,61	0,73	35,0	0,16	[28]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	0,60	9,40	62,0	3,50	[36]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:grafen/Li/Al	0,72	4,00	38,0	1,10	[37]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT _{0,9} /PCBM/DHTP _{0,1} /Al	0,57	10,4	51,6	3,10	[38]
ITO/ZnO/PCBM/P3HT/Au	0,42	5,80	41,0	1,00	[39]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:SubNc/PCBM/BCP/Ag	5,59	0,55	49,0	1,47	[41]
ITO/HCLPEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0,60	9,39	66,0	3,70	[45]
ITO/SPDPA/P3HT:PCBM/Ca/Al	0,60	10,33	68,0	4,20	[45]
ITO/Cs ₂ CO ₃ /P3HT:PCBM/V ₂ O ₅ /Al	0,56	8,42	62,1	2,25	[46]
ITO/PMeT/PPy/Al	0,40	0,018	41,0	0,36	[47]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO _x /Al	0,61	11,10	66,0	5,00	[49]
ITO/TiO ₂ /P3HT:PCBM/PEDOT/Au	0,60	9,89	52,0	3,09	[50]
ITO/nc-TiO ₂ /P3HT:PCBM/MoO ₃ /Ag/MoO ₃	0,59	4,83	61,2	1,76	[51]
PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	0,61	6,13	46,0	1,74	[54]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/PEG/Al	0,59	12,12	55,5	3,97	[56]
ITO/AgO _x /PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Li/Al	0,60	12,70	63,0	4,80	[57]
ITO/PEDOT/PTPTB:PCBM(1:3)/LiF/Al	0,72	3,10	37,0	1,00	[59]
ITO/PEDT:PSS/PFO-SeBT30/PCBM/Ba/Al	1,00	2,53	37,4	1,00	[62]
ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC ₇₀ BM/TiO _x /Al	0,88	10,60	66,0	6,10	[62]
ITO/PEDOT:PPS/MEH-PPV:PCBM(1:4)/LiF/Al	0,84	3,55	54,0	1,60	[68]
ITO/PEDOT:PPS/PF-PZB50:PCBM(1:3)/LiF/Al	0,78	2,38	29,0	0,53	[68]
ITO/PEDOT:PPS/PF-PZB50:PCBM(1:3)/LiF/Al	0,78	2,38	29,0	0,53	[68]
ITO/PEDOT:PSS/PFO-TST50/PCBM/LiF/Al	1,00	9,10	45,0	2,60	[70]
ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/TiO ₂ /LiF/Al	0,65	2,35	28,0	2,40	[71]
ITO/TiO ₂ (porowaty)/MEH-PPV/Au	0,68	2,40	19,0	0,29	[79]
ITO/TiO ₂ /TiO ₂ (porowaty)/MEH-PPV/Au	0,86	3,30	28,0	0,71	[79]
ITO/nc-Si:H/MEH-PPV/Al	0,56	6,55	23,0	0,87	[80]
ITO/(Ru-PPV/SPANI) _n /Al	0,68	3,29	21,0	0,04	[84]
ITO/PPV/BBL/Al	1,06	2,30	47,0	1,40	[86]
ITO/MEH-PPV/BBL/Al	0,94	1,95	35,0	0,80	[86]

^{a)} ITO — tlenek cyny i indu (Indium-Tin-Oxide), FTO — tlenek indu i cyny dotowanej fluorem, PSS — polistyren, PEDOT — poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen), pentacen — 2,3,6,7-dibenzoantracen, DHPT_x — kopolimer tieno[3,2-*b*]tiofeno-alt-pentatiofenu, SubNc — naftalocyjanina, BCP — 2,9-dimetylo-4,7-difenylo-1,10-fenantrolina, SPDPA — sulfonowana poli(difenylo amina), PPy — poli(piol), PEG — glikol polioksyetylenowy (PEOX), PCDTBT — poli[N-9''-hepta-dekanylo-2,7-karbazolo-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienylo-2',1',3'-benzotiadiazol)], PFO-TST50 — poli[2,7-(9,9-dioxylofluoreno)-alt-1,1-dimetylo-3,4-difenylo-2,5-bis(2'-tienylo)silol], SPANI — sulfonowana polianilina, BBL — poli(benzimidazobenzofenantrolina).

wą, winylenową lub karbazolową. Spośród politiofenów powszechnie stosuje się poli(3-heksylofien) (P3HT), którego wartość przerwy energetycznej wynosi 1,9 eV.

Przedmiotem zainteresowania wielu naukowców są złącza na podstawie P3HT i PCBM lub jego pochodnych [13–35, 37–40]. PCBM może być domieszkowany do polimeru [13–35] lub stanowić oddzielną warstwę w złączu [37–40], przy czym zdecydowanie większe wartości sprawności uzyskano w przypadku złączy, w których PCBM był stosowany jako domieszka a nie jako oddzielna warstwa. Największą wartość *PCE* (5,5 %) wykazywało złącze typu ITO/PEDOT:PSS/N-P7:PC₇₀BM/Li/Al [19]. Budowę chemiczną N-P7 przedstawiono na rys. 3.

Wśród złączy polimerowych bazujących na strukturze politiofenu należy wyróżnić złącza, w których warstwę PEDOT:PSS zastąpiono warstwą PEDOT, SPDPA [sulfonowana poli(difenylo amina)] lub Cs₂CO₃ [42–45]. Dla przykładu, złącze typu ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/Ca/Al charakteryzowało się sprawnością rzędu 1,5 % [44], zaś złącza typu ITO/SPDPA/P3HT:PCBM/Ca/Al (4,2 %) [44] i ITO/Cs₂CO₃/P3HT:PCBM/V₂O₅/Al (2,25 %) [47] wykazywały znacznie większą sprawność niż złącza z PEDOT jako jedną z warstw.

Dążąc do poprawy parametrów fotowoltaicznych złączy badano także wpływ na ich sprawność warstwy TiO₂ [4, 48–52]. Znaczną wartość *PCE*, równą 5 % otrzymano w przypadku złączy typu ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO_x/Al [48]. Organiczna struktura tandemowa typu ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:PCBM/TiO_x-PEDOT(PH500)/P3HT:PC₇₀BM/TiO_x/Al, {PCPDTBT: poli[2,6(4,4-bis-(2-etyloheksylo)-4H-cyklopenta[2,1 lub 3,4-ditiofeno]alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)]} wykazywała sprawność 6,7 %, przy naświetleniu rzędu 200 W/m² [4]. Tak wysoka sprawność urządzenia wynika z zastosowania transparentnej dla światła warstwy separacyjnej. Rozwój badań nad tandemowymi i wielozłączowymi ogniwami fotowoltaicznymi może zatem przyczynić się do praktycznego ich zastosowania [4].

Złącza bazujące na strukturze P3HT są również konstruowane jako elastyczne, polimerowe OS [53–55], w których elastyczne podłoże stanowi polipropylen (PP), poli(tereftalan etylenu) (PET) lub glikol polioksyetylenowy (PEG). Złącze typu PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al wykazywało sprawność 1,74 % [53], natomiast wartości *PCE* złączy typu ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/PEG/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/PEG/Li/Al i ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/PEG/Ca/Al wynosiły, odpowiednio, 3,97 %, 2,92 % i 3,60 % [55].

Konstruowano też politiofenowe złącza nieorganiczno-organiczne typu ITO/AgO_x/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Li/Al [56] i ITO/P3HT/PTCDI-C₁₃/ZnO/Yb [57], których sprawności były równe, odpowiednio, 4,8 % i 0,10 %.

Jak już wspomniano, prowadzi się prace nad wykorzystaniem kopolimerów jako warstw organicznych OS

[6]. Sprawność najefektywniejszego urządzenia na bazie kopolimerów zawierających izotiofen wynosiła 0,31 %, a wartość *E_g* mieściła się w granicach 1,2–1,76 eV. Przedmiotem badań są także złącza fotowoltaiczne oparte na tiofenach, benzotiadiazolach albo benzo-bis(tiadiazolach). W przypadku kopolimeru zawierającego w merze jeden pierścień tiofenowy i benzotiadiazolowy przerwa energetyczna wynosiła 2,1 eV, zaś w odniesieniu do kopolimeru z udziałem czterech pierścieni tiofenowych w merze wartość ta była równa 1,65 eV. Z kolei, przerwa energetyczna kopolimeru zawierającego benzo-bis(tiadiazol) i tiofen sięgała 1,7 eV. Wprowadzenie dodatkowych segmentów tiofenowych powodowało zmniejszenie wartości *E_g*. Skonstruowane na bazie beznzotiadiazoli i tiofenów urządzenia fotowoltaiczne wykazywały sprawność w przedziale 0,02–1 %, *J_{sc}* = 0,02–3,59 mA/cm², a *V_{oc}* = 0,33–0,77 V [6]. Zauważono, że znaczną rolę odgrywają warunki związane z wykonaniem urządzenia, takie jak rodzaj użytego rozpuszczalnika, prędkość wirowania i temperatura wygrzewania. Najbardziej efektywne urządzenie o sprawności 1 % wygrzewano w temp. 110 °C [6].

Wśród politiofenowych OS należy wyróżnić hybrydowy tandem organiczny postaci ITO/PDOT:PSS/P3HT:PCBM/PCBM/Au/ZnPC/ZnPc:PCBM/PCBM/Cr/Ag [4], gdzie PCBM jest warstwą przewodzącą elektrony, zaś Au jest międzywarstwowym centrum rekombinacyjnym. Parametry takiego ogniwa wynoszą: *J_{sc}* = 4,8 mA/cm², *V_{oc}* = 1,02 V, *FF* = 45 %, a *PCE* = 2,3 %. W celu uzyskania jak najbardziej wydajnego hybrydowego, tandemowego ogniwa organicznego należy skonstruować zarówno górną, jak i dolną część złączy, tak aby generowany przez padające światło prąd miał podobną wartość.

W nielicznych pracach można znaleźć informacje na temat wpływu nanorurek węglowych na właściwości organicznych OS [8]. W publikacji opisano ogniwo organiczne na podstawie kompozytu P3OT [poli(3-oktylotiofenu)] i SWNT (jednościenne nanorurek węglowych). Właściwości optoelektryczne złączy typu ITO/P3OT-SWNT/Al porównano z właściwościami złączy typu ITO/P3OT/Al. Z wyników pomiarów optycznych cienkiej warstwy kompozytowej P3OT-SWNT wywnioskowano, że dodanie 1 % SWNT do polimeru P3OT, nie wpływa w istotnym stopniu na widmo absorpcji polimeru P3OT (niezauważalna jest zmiana wartości przerwy energetycznej polimeru). Właściwości fotowoltaiczne oceniano przy oświetleniu próbki światłem białym o natężeniu 100 mW/cm² (AM1.5). Uzyskane wartości *J_{sc}* = 0,12 mA/cm², *V_{oc}* = 0,75 V są znacznie większe niż wartości *J_{sc}* = 0,7 · 10⁻³ μA/cm² i *V_{oc}* = 0,35 V odpowiadające złączu typu ITO/P3OT/Al. Sprawność ogniwa typu ITO/P3OT-SWNT/Al także się zwiększyła z 0,025 · 10⁻³ % do 0,04 %. Uzyskane wyniki świadczą o zasadności implementowania nanorurek jako komponentu akceptorowego do polimeru o charakterze donorowym. Pomiarzy gęstości prądu w funkcji intensywności naświetlenia

wykazywały liniowy wzrost tej gęstości w funkcji natężenia oświetlenia [8]. Autorzy zauważyli, że wraz ze wzrostem intensywności, zarówno sprawność, jak i współczynnik wypełnienia maleją [8].

Przedmiotem oceny w badaniach fotowoltaicznych, oprócz politiofenów, są również inne grupy polimerów skoniugowanych, stosowanych jako warstwy aktywne OS. Są to, np. pochodne poli(2,7-karbazoli) modyfikowane w celu zmniejszenia ich przerwy energetycznej ugrupowaniami winylowymi [7]. Wartość przerwy energetycznej poli(2,7-karbazoli) mieściła się w przedziale 1,67–3 eV, wartość parametru V_{oc} dla najefektywniejszych urządzeń wynosiła 0,71–0,96 V, największa zaś uzyskana sprawność była równa 3,6 %.

Szeroko badane są również złącza polimerowe bazujące na strukturze poli(*p*-fenyleno winylenu) (PPV). Najwięcej tego typu złączy opiera się na poli(2-metoksy-5-(3',7'-dimetylooktyloksy)-1-4-fenyleno winylenu (MDMO-PPV). Przykładowo wartość *PCE* złącza typu ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM(1:4)/LiF/Al [62] wynosiła 1,6 %, zaś złącza typu ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/TiO₂/LiF/Al [65] – 2,4 %.

W [3] opisano złącza objętościowe wykonane z polimeru MDMO-PPV i fulerenu (PCBM), wykazujące sprawność równą 2,5 %. Badano wpływ ilości dodanych fulerenów, rodzaju użytego rozpuszczalnika i temperatury wygrzewania tzw. blendy (tj. mieszaniny polimeru z PCBM) na sprawność złącza [3]. W [5] autorzy, jako jedną z przyczyn małej sprawności organicznych ogniw fotowoltaicznych wymieniają straty związane z niecałkowitą dysocjacją wygenerowanych ładunków w blendzie MDMO-PPV:PCBM. Związek pomiędzy ruchliwością i gęstością dziur i elektronów w materiale MDMO-PPV:PCBM, stanowiącym warstwę czynną złącza typu BHJ, był analizowany w zależności od procentowej zawartości PCBM w warstwie aktywnej. Stwierdzono, że zwiększenie ilości PCBM powoduje wzrost ruchliwości ładunków. Badano również wpływ rodzaju elektrod na sprawność takiego złącza. Przebadał się ogniwko typu ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM [w stosunku 20:80 (%)]/katoda, w zależności od rodzaju użytej elektrody (LiF/Al, Ag, Au lub Pd) wykazywało różne wartości gęstości fotoprądu. Na przykład, w przypadku elektrody z LiF/Al, gęstość fotoprądu wynosiła 28 mA/cm², a w przypadku złącza z elektrodą Pd – 1,7 mA/cm². Lepszy kontakt omowy pomiędzy warstwą aktywną, a elektrodą przyczynia się do zmniejszenia szeregowej rezystancji uzyskanego urządzenia, co w konsekwencji prowadzi do polepszenia jego właściwości. W rozważanych urządzeniach PCBM jest materiałem akceptorowym, którego zadaniem jest odprowadzanie elektronów.

W [4] przedstawiono także tandem organiczny z warstwą separacyjną wykonaną z ITO. Parametry fotowoltaiczne złącza postaci ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al porównano z parametrami ogniwa referencyjnego typu

ITO/PEDOT/MDMO-PPV:PCBM/Al. Uzyskane wartości w odniesieniu do tandemu organicznego wynosiły: $V_{oc} = 1,34$ V, $J_{sc} = 4,1$ mA/cm², $FF = 56$ %, $PCE = 3,1$ %, a w przypadku ogniwa referencyjnego: $V_{oc} = 0,84$ V, $J_{sc} = 4,6$ mA/cm², $FF = 59$ %, $PCE = 2,3$ %. Zatem, jak wynika z pomiarów, stosowanie struktury tandemowej w projektowaniu organicznych ogniw fotowoltaicznych jest zasadne.

Wśród dużej grupy polimerowych OS bazujących na PPV należy wymienić złącza wykorzystujące nanokryształy, takie jak: CdSe, CdTe, TiO₂, Si lub PbS [69–75]. Wartość *PCE* złącza typu ITO/PEDOT:PSS/CdTe:MEH-PPV [70] wynosiła 0,06 %, zaś znacznie większą wartość *PCE* wykazywały złącza: ITO/(PPV-CdSe)₁₀/Al – 0,71 % [71], ITO/TiO₂/porowaty TiO₂/MEH-PPV/PEDOT-PSS/Au – 0,063 % [72], ITO/TiO₂ (20 nm)/TiO₂ (porowaty 40 nm)/MEH-PPV(40 nm)/Au – 0,71 % [73], ITO/nc-Si:H/MEH-PPV/Al – 0,87 % [74] i ITO/PEDOT:PSS/PbS:MEH-PPV/Al – 0,7 % [75].

Innym przykładem polimerowych OS są złącza bazujące na strukturach imidazolu bądź azometin. Badano [4] organiczne złącze tandemowe postaci ITO/PEDOT:PSS/CuPc/PTCBI/Ag (0,5 nm)/CuPc/PTCBI/Ag, gdzie PTCBI to 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylobis-benzimidazol a CuPc to Cu-ftalocyjanina. Parametry najbardziej wydajnego ogniwa z wewnętrzną warstwą srebra o grubości 0,5 nm były równe, odpowiednio, $V_{oc} = 0,9$ V, $J_{sc} = 6,3$ mA/cm². Największą sprawnością charakteryzowało się złącze tandemowe (2,5 %). Drugim tandemem organicznym opisanym w [4] był układ typu ITO/PEDOT:PSS/CuPC/CuPc:PCBM/PCBM/PTCBI/Ag/CuPC/CuPc:PCBM/PCBM/BCP/Ag, gdzie: CuPC/CuPc:PCBM/PCBM to były warstwy donor/akceptor, PCBM – warstwa przewodząca elektrony, a PTCBI i BCP (batokuproina) to warstwy blokujące ekscytyny. Badano ogniwa o różnej grubości warstwy aktywnej. Najbardziej efektywnym tandemem organicznym okazała się próbka ze sprawnością 5,7 %, której grubość warstwy przewodzącej elektrony wynosiła 8 i 16 nm.

Poliazometyny oraz dendryty zawierające wiązania iminowe badane pod kątem zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych opisano tylko w trzech artykułach [87a–c]. W publikacji [87a] przedstawiono wyniki pomiarów optoelektrycznych ogniw fotowoltaicznych wytworzonych na podstawie poli(fenyloazometinofuranu) (PPAF). Wykonano dwa ogniwa o konfiguracji: Ag/PPAF/ITO i Al/PPAF/ITO. Najistotniejsze znaczenie miały pomiary prądowo-napięciowe wykonane w zaciemnieniu i przy oświetleniu próbek. Pozwoliły one na potwierdzenie półprzewodnikowego charakteru PPAF, zaobserwowanie interakcji fali świetlnej z próbką (zmiana wartości gęstości prądu) i wyznaczenie gęstości prądu J w funkcji przyłożonego napięcia U . Na podstawie uzyskanych charakterystyk $J-U$, autorzy wywnioskowali, że podczas nasświetlania centra pułapkujące ładunki przekształcają się w centra rekombinujące, co pozwoliło na zwiększenie czasu życia ładunków w warunkach zasto-

sowanego, bardzo intensywnego oświetlenia. W publikacjach [87b, 87c] właściwości ogniwa polepszone w wyniku modyfikacji interfejsu. Modyfikację wykonano przy użyciu dendrymeru fenylloazometyny z rdzeniem triaryloaminowym i z zastosowaniem dwóch karbazolowych dendrymerów zawierających cykliczną fenylloazometinę trzeciej generacji. Przeprowadzone pomiary elektryczne złącza typu szkło FTO/TiO₂/dendrymer/Pt (FTO – tlenek indu i cyny dotowanej fluorem) wykazały znaczenie redukcji jonów I₃⁻ przy powierzchni elektrody z TiO₂. Zjawisko to zaobserwowano w ogniwach słonecznych sensybilizowanych barwnikami typu DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*) bazujących na dendrymerach o dużej gęstości i kompaktowej strukturze. W odniesieniu do złącza typu FTO (domieszkowane z SnO₂)/N719/dendrymer/Pt otrzymano następujące wartości parametrów fotowoltaicznych $J_{sc} = 14,7 - 15,3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 660 - 787 \text{ mV}$, $FF = 0,54 - 0,60 \%$ i $PCE = 5,7 - 7,3 \%$ [87b]. N719 to barwnik o sumarycznym wzorze chemicznym C₅₈H₈₆N₈O₈RuS₂. Autorzy [87b] twierdzą, że proponowane dendrymery będą spełniać rolę separatora ładunków, podobnie jak ogniwa słoneczne bazujące na amorficznym krzemie. Ponadto przeprowadzone pomiary efektywności ogniw fotowoltaicznych potwierdziły zasadność zastosowania dendrymeru jako barwnika i warstwy czynnej OS.

W pracy przeglądowej [88] przedstawiono hybrydowe ogniwa fotowoltaiczne na podstawie kompozycji nieorganiczno-organicznych. Omówiono wpływ budowy nanocząstek, takich jak CdSe, CdS i TiO₂, na wydajność ogniw fotowoltaicznych. Jako polimer stosowano P3HT, MEH-PPV, F8T2 bądź też APFO3. Ponadto, w artykule omówiono ogólne mechanizmy zjawisk fizycznych zachodzących w ogniwach fotowoltaicznych wykonanych na bazie polimer/nanocząstka, a także scharakteryzowano właściwości fotowoltaiczne wybranych struktur. Największa uzyskana wartość sprawności tego typu hybrydowych ogniw nieorganiczno-organicznych wynosiła mniej niż 3 % [88].

Autorzy publikacji [89] przedstawili ogniwo hybrydowe na podstawie poli(3,4-dioctyloksytiofenu) (PDOT) i nanocząstek CdS. Z tych materiałów wytworzono elektrodę hybrydową o potencjalnym zastosowaniu w ogniwach fotowoltaicznych. Wykonano pomiary gęstości prądu w funkcji upływającego czasu zarówno przy zaciemnieniu, jak i oświetleniu elektrody hybrydowej. Zaobserwowano, że pod wpływem naświetlenia doszło do wygenerowania ładunków, co w konsekwencji zwiększyło gęstość prądu. W pracy [90] przedstawiono natomiast wyniki badań metodą voltametrii cyklicznej, pomiarów absorpcyjnych UV-VIS oraz badań strukturalnych wykonanych za pomocą techniki AFM. Przedmiotem oceny było fotowoltaiczne ogniwo elektrochemiczne CdS-PDOT/0.1M Na₂S bazujące na elektrodzie hybrydowej typu CdS-PDOT, a wartości parametrów fotowoltaicznych przykładowego ogniwa wynosiły: $J_{sc} = 0,58 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,52 \text{ V}$, $FF = 51 \%$ i sprawność $\eta = 0,1 \%$.

PODSUMOWANIE

Z powyższego przeglądu literaturowego wynika, że należy intensyfikować prace dotyczące polimerowych ogniw fotowoltaicznych i skupić uwagę na projektowaniu struktur polimerowych o różnej budowie chemicznej, zawierających ugrupowania o charakterze donorowym i/lub akceptorowym, wykazujących małą wartość przerwy energetycznej, tworzących rozpuszczalne i jednorodne warstwy na podłożu.

Wykazano, iż największą wartością PCE (7,4 %) charakteryzuje się złącze na podstawie PBDTTT i PC₇₀BM [91]. Dużą wartość PCE (6 %) osiągnięto także w przypadku donorowo-akceptorowych heterozłączy (D–A BHJ) typu MEH-PPV i fulereny. Prace teoretyczne [1–8] przepowiadają natomiast „realistycznie osiągalną” wartość PCE ok. 10–15 % w odniesieniu do w pełni zoptymalizowanej warstwy pojedynczej i podwójnej D–A BHJ organicznych ogniw słonecznych.

Przyszłość należeć będzie zapewne do polimerowych, elastycznych, objętościowych i tandemowych OS domieszkowanych fulerenami lub nanorurkami wykorzystywanych jako przenośne źródła energii, elementy ubioru, pokrycia namiotów, żagli, dachów, ścian budynków itp.

LITERATURA

- [1] a) Godlewski J.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005, **116**, 227; b) Godlewski J.: *Czysta energia* 2006, **8**, 24. [2] Thompson B. C., Frechet J. M. J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 58. [3] Gunes S., Neugebauer H., Serdar Sariciftci N.: *Chem. Rev.* 2007, **107**, 1324. [4] Hadipour A., de Boer B., Blom P. W. M.: *Adv. Funct. Mater.* 2008, **18**, 169. [5] Blom P. W. M., Mihailetschi V. D., Koster L. J. A., Markov D. E.: *Adv. Mater.* 2007, **19**, 1551. [6] Bundgaard E., Krebs F. C.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, **91**, 954. [7] Blouin N., Leclerc M.: *Acc. Chem. Res.* 2008, **41**, 1110. [8] Kymakis E., Amaratunga G. A. J. w: „Organic Photovoltaics Mechanisms, Materials and Devices” (red. Sam-Shajing Sun and Niyazi Serdar Sariciftci), CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005, rozdz. 15. [9] Lane P. A., Kafafi Z. H.: w [8], rozdz. 4. [10] a) Inoue J., Yamagishi K., Yamashita M.: *J. Cryst. Grow.* 2007, **298**, 782; b) Ltaief A., Ben Choabone R. i in.: *Mater. Sci. Eng. C* 2006, **26**, 344; c) Quist P. A. C., Saveuije T. J., Schins J. M., Kroeze J. E., Rijkers P. A., Siebbeles L. D. A.: *Phys. Rev. B* 2007, **75**, 195 317.
- [11] a) Mohamad S. A., Yakya R., Ibrahim Z. A., Arof A. K.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, **91**, 1194; b) Wu J., Li P., Hao S., Yang H., Lan Z.: *Electrochimica Acta* 2007, **52**, 5334. [12] Moet D. J. D., Lenes M., Kotlarski J. D., Veenstra S. C., Sweelssen J., Koetse M. M., de Boer B., Blom P. W. M.: *Org. Electron.* 2009, **10**, 1275. [13] Li G., Yang Y., Devine R. A. B., Mayberry C.: *Nanotechnology* 2008, **19**, 424 014. [14] Wang H.-S., Lin L.-H., Chen S.-Y., Wang Y.-L., Wei K.-H.: *Nanotechnology* 2009, **20**, 075 201. [15] Kim Y., Shin M., Kim H., Ha Y., Ha C.-S.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, **41**, 225 101. [16] Kumar A., Li G., Hong Z., Yang Y.: *Nanotechnology* 2009, **20**, 165 202. [17] Li Ch., Mitra S.: *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 253 112. [18] Yamakawa S., Tajima K., Hashimoto K.: *Org. Electron.* 2009, **10**, 511. [19] Kitazawa D., Watanabe N., Yamamoto S., Tsukamoto J.: *Appl. Phys. Lett.* 2009, **95**, 053 701. [20] Kim J.-H., Huh S.-Y., Kim T., Lee H. H.: *Appl. Phys. Lett.* 2008, **93**, 143 305.

- [21] Zhang S., He C., Liu Y., Zhan X., Chen J.: *Polymer* 2009, **50**, 3595. [22] Shi C., Yao Y., Yang Y., Pei Q.: *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 8980. [23] Biniak L., Chochos C. L., Leclerc N., Hadziioannou G., Kallitsis J. K., Bechara R., Leveque P., Heiser T.: *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 4946. [24] Smith A. P., Smith R. R., Taylor B. E., Durstock M. F.: *Chem. Mater.* 2004, **16**, 4687. [25] Chen C.-P., Chan S.-H., Chao T.-C., Ting C., Ko B.-T.: *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 12 828. [26] Xu Z., Chen L.-M., Yang G., Huang C.-H., Hou J., Wu Y., Li G., Hsu C.-S., Yang Y.: *Adv. Funct. Mater.* 2009, **19**, 1227. [27] Benten H., Ogawa M., Ohkita H., Ito S.: *Adv. Funct. Mater.* 2008, **18**, 1563. [28] Rider D. A., Harris K. D., Wang D., Bruce J., Fleischauer M. D., Tucker R. T., Brett M. J., Buriak J. M.: *Appl. Mater. Interf.* 2009, **1**, 279. [29] Huang J.-H., Ho Z.-Y., Kekuda D., Chang Y., Chu C.-W., Ho K.-C.: *Nanotechnology* 2009, **20**, 025 202. [30] Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y.: *Nat. Mater.* 2005, **4**, 864.
- [31] Han X., Chen X., Holdcroft S.: *Chem. Mater.* 2009, **21**, 4631. [32] Stylianakis M. M., Mikroyannidis J. A., Dong Q., Pei J., Liu Z., Tian W.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, **93**, 1952. [33] Steirer K. X., Berry J. J., Reese M. O., van Hest M. F. A. M., Miedaner A., Liberatore M. W., Collins R. T., Ginley D. S.: *Thin Sol. Films* 2009, **517**, 2781. [34] Yu C.-Y., Ko B.-T., Ting C., Chen C.-P.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, **93**, 613. [35] van Bavel S., Sourty E., de With G., Frolic K., Loos J.: *Macromolecules* 2009, **42**, 7396. [36] Liu Q., Liu Z., Zhang X., Yang L., Zhang N., Pan G., Yin S., Chen Y., Wei J.: *Adv. Funct. Mater.* 2009, **19**, 894. [37] Bechara R., Leclerc N., Léveque P., Richard F., Heiser T., Hadziioannou G.: *Appl. Phys. Lett.* 2008, **93**, 0 133 061. [38] Shirakawa T., Umeda T., Hashimoto Y., Fujii A., Yoshino K.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004, **37**, 847. [39] Ju X., Feng W., Zhang X., Kittichungchit V., Hori T., Moritou H., Fujii A., Ozaki M.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, **93**, 1562. [40] Ma B., Woo C. H., Miyamoto Y., Frechet J. M. J.: *Chem. Mater.* 2009, **21**, 1413.
- [41] Fan B., Wang P., Wang L., Shi G.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2006, **90**, 3547. [42] Colsmann A., Junge J., Kayser Ch., Lemmer U.: *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 2 035 061. [43] Geiser A., Fan B., Benmansour H., Castro F., Heier J., Keller B., Mayerhofer K. E., Nuesch F., Hany R.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2008, **92**, 464. [44] Li C.-Y., Wen T.-C., Guo T.-F.: *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 4478. [45] Li G., Chu C.-W., Shrotriya V., Huang J., Yang Y.: *Appl. Phys. Lett.* 2006, **88**, 253 503-1. [46] Hümmelgen I. A., Valaski R., Roman L. S., Micaroni L., Rios E. C., Mello R. M. Q.: *Phys. Stat. Sol.* 2004, **201**, 842. [47] Valaski R., Roman L. S., Micaroni L., Hümmelgen I. A.: *Eur. Phys. J. E* 2003, **12**, 507. [48] Kim J. Y., Kim S. H., Lee H.-H., Lee K., Ma W., Gong X., Heeger A. J.: *Adv. Mater.* 2006, **18**, 572. [49] Nakamura M., Yang C., Tajima K., Hashimoto K.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, **93**, 1681. [50] Tao C., Xie G., Liu C., Zhang X., Dong W., Meng F., Kong X., Shen L., Ruan S., Chen W.: *Appl. Phys. Lett.* 2009, **95**, 053 303-1.
- [51] Yang C., Kim J. Y., Cho S., Lee J. K., Heeger A. J., Wudl F.: *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 6444. [52] Grant C. D., Schwartzberg A. M., Smestad G. P., Kowalik J., Tolbert L. M., Zhang J. Z.: *J. Electroanal. Chem.* 2002, **522**, 40. [53] Blankenburg L., Schultheis K., Schache H., Sensfuss S., Schrodner M.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, **93**, 476. [54] Bedelogleua A., Demirb A., Bozkurta Y., Sariciftci N. S.: *Synth. Met.* 2009, **159**, 2043. [55] Chen F.-C., Chien S.-C.: *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 6865. [56] Yoon W.-J., Berger P. R.: *Appl. Phys. Lett.* 2008, **92**, 013 306-1. [57] Cheyons D., Vasseur K., Rolin C., Genoe J., Poortmans J., Heremans P.: *Nanotechnology* 2008, **19**, 424 016. [58] Yang X., van Duren J. K. J., Jamssen R. A. J., Michels M. A. J., Loos J.: *Macromolecules* 2004, **37**, 2151. [59] Becker H., Spreitzer H., Kreuder W., Kluge E., Schenk H., Parker I., Cao Y.: *Adv. Mater.* 2000, **12**, 42. [60] Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D.: *Thin Solid Films* 2004, **451—452**, 7.
- [61] Valenzuela J., Milshtein S.: *Microelectr. J.* 2009, **40**, 424. [62] Cho N. S., Park J.-H., Lee S.-K., Lee J., Shim H.-K.: *Macromolecules* 2006, **39**, 177. [63] Maldonado J. L., Ramos-Ortiz G., Miranda M. L., Vázquez-Córdova S., Meneses-Nava M. A., Barbosa-García O., Ortiz-Gutiérrez M.: *Am. J. Phys.* 2008, **76**, 1130. [64] Luo J., Wu H., He C., Li A., Yang W., Cao Y.: *Appl. Phys. Lett.* 2009, **95**, 043 301. [65] Yan L., Yan-Bing H., Hui J., Quan-Min S., Jun L., Xin S., Xiao-Wie C.: *Chin. Phys. Lett.* 2007, **24**, 818. [66] Davenas J., Alcouffe P., Ltaief A., Bouazizi A.: *Macromol. Symp.* 2006, **233**, 203. [67] Ayuk Mbi Egbe D., Nguyen L. H., Schmidtke K., Wild A., Sieber C., Guenes S., Sariciftci N. S.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2007, **45**, 1619. [68] Colladet K., Fourier S., Cleij T. J., Lutsen L., Gelan J., Vanderzande D., Nguyen L. H., Neugebauer H., Sariciftci S., Aguirre A., Janssen G., Goovaerts E.: *Macromolecules* 2007, **40**, 65. [69] Zhou Y., Li Y., Zhong H., Hou J., Ding Y., Yang C., Li Y.: *Nanotechnology* 2006, **17**, 4041. [70] Verma D., Ranga Rao A., Dutta V.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, **93**, 1482.
- [71] Liang Z., Dzienis K. L., Xu J., Wang Q.: *Adv. Funct. Mater.* 2006, **16**, 542. [72] Atienzar P., Ishwara T., Horie M., Durrant J. R., Nelson J.: *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 5377. [73] Oey C. C., Djuriscic A. B., Wang H., Man K. K. Y., Chan W. K., Xie M. H., Leung Y. H., Pandey A., Nunzi J.-M., Chui P. C.: *Nanotechnology* 2006, **17**, 706. [74] Adikaari A. A. D. T., Dissanayake D. M. N. M., Hatton R. A., Silva S. R. P.: *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 203 514-1. [75] Watt A. A. R., Blake D., Warner J. H., Thomsen E. A., Tavenner E. L., Rubinsztein-Dunlop H., Meredith P.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, **38**, 2006. [76] Sun J., He Z., Mu L., Hana X., Wang J., Wang B., Liang C., Wang Y., Liu Y., Cao S.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, **91**, 1289. [77] Tse C. W., Man K. Y. K., Cheng K. W., Mak C. S. K., Chan W. K., Yip C. T., Liu Z. T., Djuriscic A. B.: *Chem. Eur. J.* 2007, **13**, 328. [78] Man K. Y. K., Wong H. L., Chan W. K.: *Langmuir* 2006, **22**, 3368. [79] Man K. Y. K., Tse C. W., Cheng K. W., Djuriscic A. B., Chan W. K.: *J. Inorg. Org. Polym. Mater.* 2007, **17**, 223. [80] Alam M. M., Jenekhe S. A.: *Chem. Mater.* 2004, **16**, 4647.
- [81] Brabec C. J., Winder C., Sariciftci N. S., Hummel J. C., Dhanabalan A., van Hal P. A., Janssen R. A. J.: *Adv. Funct. Mater.* 2002, **12**, 709. [82] Zhang F., Ceder M., Inganäs O.: *Adv. Mater.* 2007, **19**, 1835. [83] Gadisa A., Tvingstedt K., Admassie S., Lindell L., Crispin X., Andersson M. R., Salaneck W. R., Inganäs O.: *Synth. Met.* 2006, **156**, 1102. [84] Yang R., Tian R., Yan J., Zhang Y., Yang J., Hou Q., Yang W., Zhang C., Cao Y.: *Macromolecules* 2005, **38**, 244. [85] Park S. H., Roy A., Beaupre S., Cho S., Coates N., Moon J. S., Moses D., Leclerc M., Lee K., Heeger A. J.: *Nat. Photonics* 2009, **3**, 1. [86] Yang X., van Duren J. K. J., Jamssen R. A. J., Michels M. A. J., Loos J.: *Macromolecules* 2004, **37**, 2151. [87] a) Sharma G. D., Sandogaker S. G., Roy M. S.: *Thin Solid Films* 1996, **278**, 129; b) Nakashima T., Satoh N., Albrecht K., Yamamoto K.: *Chem. Mater.* 2008, **20**, 2538; c) Yamamoto K., Takanashi K.: *Polymer* 2008, **49**, 4033. [88] Skompska M.: *Synth. Met.* 2010, **160**, 1. [89] Refczyńska M., Skompska M.: *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009, **146**, 1. [90] Refczyńska M., Mieczkowski J., Skompska M.: *Electrochim. Acta* 2008, **53**, 2984.
- [91] Chen H.-Y., Hou J., Zhang S., Liang Y., Yang G., Yang Y., Yu L., Wu Y., Li G.: *Nat. Photon.* 2009, **3**, 649.