

مروری بر مواد رنگزای آلی بر پایه ایندولین برای استفاده در ابزارهای اپتوالکترونیک

مؤگان حسین نژاد*

استادیار، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۳۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۳/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۰۸ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۹/۰۷/۰۷

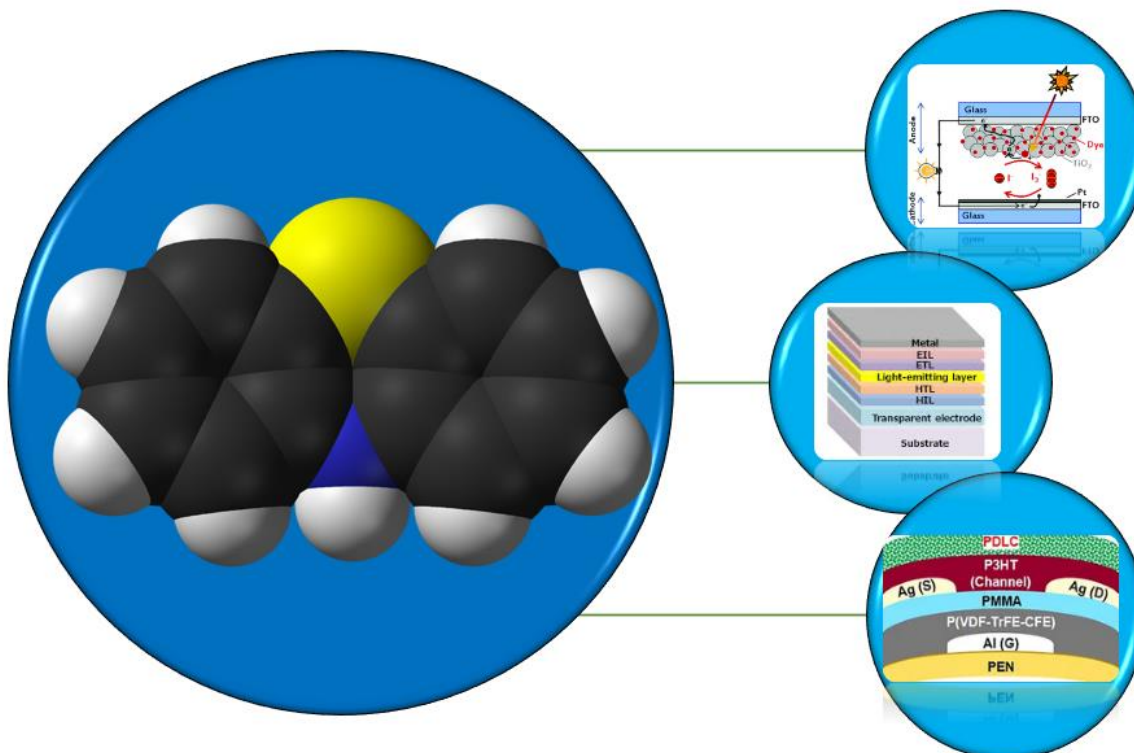
چکیده

فنوتیازین یک مولکول پروانه‌ای شکل است که به عنوان ماده شروع‌کننده برای سنتز مواد رنگزای آلی بر پایه ایندولین کاربرد دارد. این مواد رنگزا خواص و عملکرد چشمگیری در ابزارهای الکترونیکی دارند. بسیاری از ویژگی‌های نوری و الکتریکی مانند فوتولومینسانس، الکترومینیسانس و خواص الکتروشیمیایی، می‌تواند توسط قراردادن استخلاف‌های مناسب بر روی بدنه فنوتیازین بهینه شوند. در چند دهه گذشته، این مواد رنگزای حساس به الکتروسیسته و نور، کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. این مقاله آخرین تحقیقات در مورد توسعه مواد رنگزای آلی بر پایه ایندولین با تمرکز بر روی فنوتیازین با اندازه مولکولی کوچک و متوسط برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، دیودهای نورتاب آلی، اپتیک غیرخطی، حامل‌های حفره و حسگر را ارائه می‌دهد. به همین منظور تلاش شده است تا ارتباط خواص ساختاری و طراحی مولکول برای بهبود این کاربردها مورد ارزیابی قرار گیرد و چشم‌اندازها بررسی شود.

واژه‌های کلیدی

فنوتیازین، مواد رنگزا، سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، دیودهای نورتاب، حسگر.

چکیده تصویری





Review on Organic Dyes based on Indoline for Using Optoelectronic Devices

Mozhgan Hosseinezhad^{a, b*}

a) Department of Organic Colorants; Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

b) Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

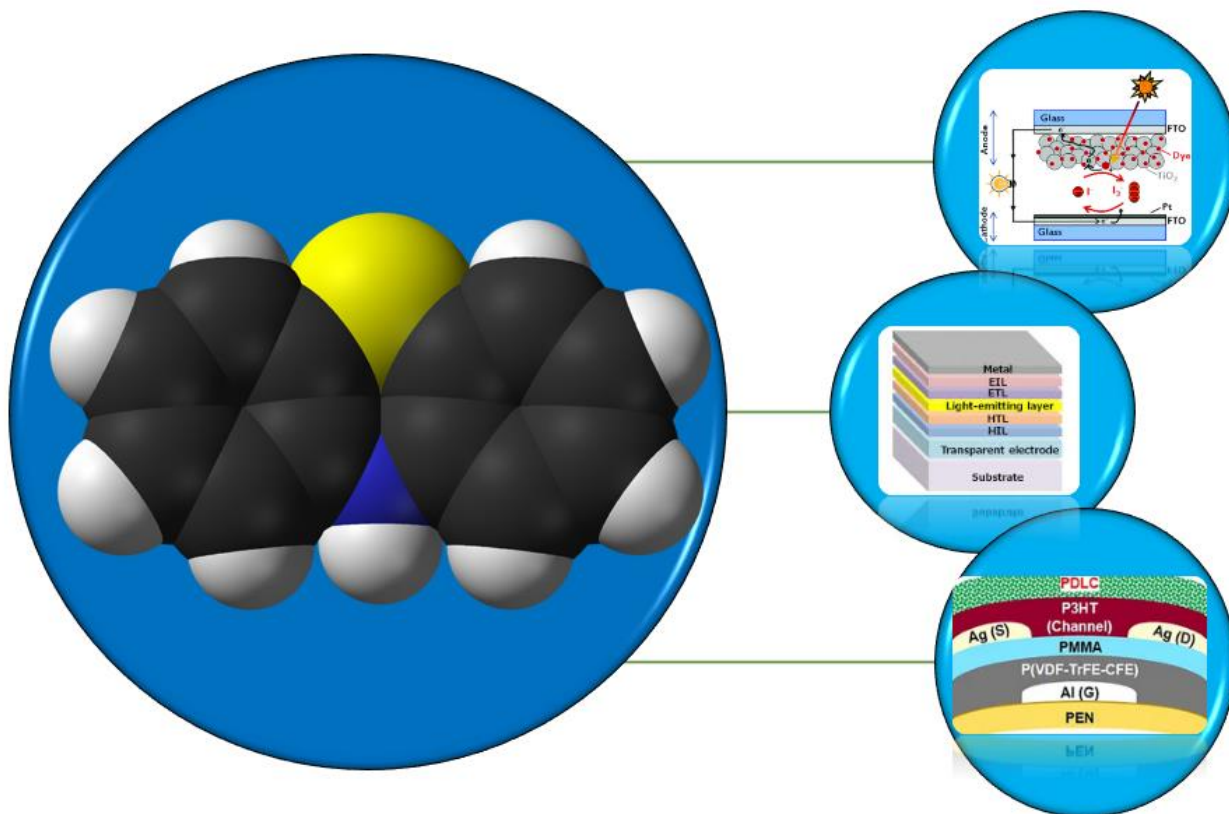
Abstract

Phenothiazine is a butterfly shaped molecule based on indoline use as a starting material to synthesis organic dyes. These dyes have significant properties and performance in optoelectronic devices. Many optical and electrical properties such as photoluminescence, electroluminescence and electro-chemical properties can be modified by placing appropriate moiety on the parent phenothiazine group. In the last few decades, these electro- and photo-sensitive dyes have provided wide range of applications. This article presents the latest report on the development of small to medium sized phenothiazine-based dyes for dye sensitized solar cells, organic light emitting diodes, nonlinear optical materials, hole transporting components and sensors. For this end, an attempt structure properties and molecular design to improve these application and to test landscape perspective.

Keywords

Phenothiazine, Dye, Dye-sensitized solar cells, Organic light emitting diode, Sensor.

Graphical abstract



۱- مقدمه

مولکول‌های آلی کوچک و بزرگ و ترکیبات آلی-فلزی بهره بردند. در حقیقت در بین ترکیبات آلی دارای خواص اپتوالکترونیک، مواد برپایه فنوتیازین، بخش بزرگی را به خود اختصاص داده‌اند [۶]. بنابراین این مقاله مروری بر مواد رنگزای آلی بر پایه فنوتیازین را ارائه نموده که دارای ویژگی‌های اپتوالکترونیک هستند. ابزارهای مبتنی بر این مواد رنگزا عبارتند از سلول‌های خورشیدی اتصال ناهمگن، سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا، مواد انتقال حفره و دیودهای نورتاب. با مروری بر مواد رنگزای معرفی شده، رابطه بین ساختار شیمیایی و خواص کاربردی این طبقه روشن می‌گردد. در نهایت نتیجه‌گیری و چشم‌اندازها مورد بحث قرار می‌گیرد.

۲- سنتز فنوتیازین

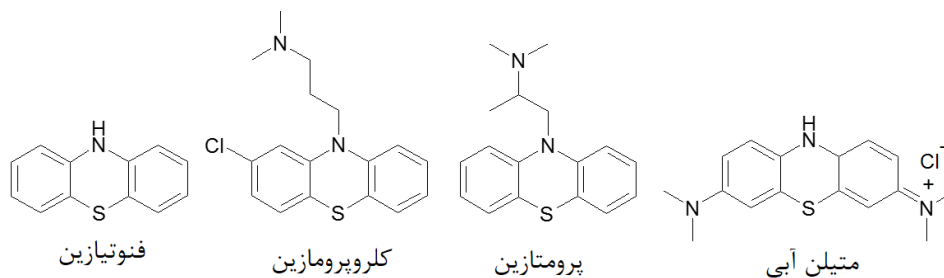
فنوتیازین طبقه مهمی از ترکیبات حلقوی بر پایه ایندولین است. از آنجاکه در این مقاله، تمرکز بر روی مواد رنگزای حاوی فنوتیازین به عنوان هسته مرکزی می‌باشد، روش‌های سنتز این ترکیب مورد بررسی قرار می‌گیرد. به طور سنتی، فنوتیازین از واکنش تیونیزاسیون کاتالیزوری دی‌فنیل آمین‌ها با گوگرد تهیه می‌شود. هنگامی که از دی‌فنیل آمین‌های دارای استخلاف در موقعیت متا استفاده شود، بازده واکنش پایین آمده و ایزومرهای متنوعی با نسبت‌های بالا تشکیل می‌گردد، اما سایر جایگزینی‌ها بازده مناسبی خواهند داشت. این فرآیند سنتز در حضور کاتالیزور یُد و یا پلاتین انجام می‌شود. مسیرهای سنتز فنوتیازین در شکل ۲ نشان داده شده است. مسیر Ia-b شامل حلقه‌زایی اورتو-آمینو فنیل آزینیل سولفید حاوی یک گروه ترک‌کننده خوب (X) و اورتوآزیدوفنیل آزینیل سولفید است. مسیر IIa: تیون‌دار کردن از فنیل آزینیل آمین‌ها در حضور عنصر گوگرد یا کلرید تیونیل، مسیر IIb: حلقه‌زایی آمین‌های آزینیل اورتومرکاپتوفنیل دارای گروه ترک‌کننده خوب و مسیر III: واکنش اورتوآمینوبنزن تیول‌ها با آزين‌های اورتو دواستخلافه [۷].

۳- مواد رنگزای برپایه فنوتیازین برای سلول‌های خورشیدی اتصال ناهمگن

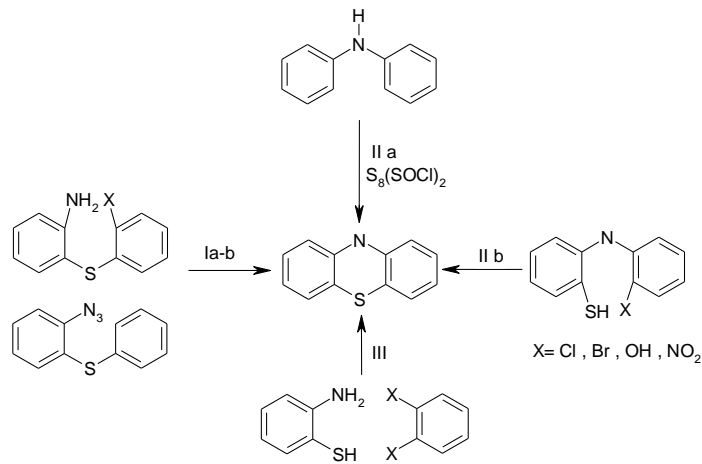
تفکیک جفت الکترون-حفره در سلول‌های خورشیدی آلی به دلیل ثابت دی‌الکتریک نسبتاً کم مواد آلی، موثر نیست. مفهوم اتصال ناهمگن، مربوط به موضوع نفوذ الکترون-حفره است.

فنوتیازین (شکل ۱) یک ترکیب آروماتیک حلقوی با جرم مولکولی $199/27 \text{ g/mol}$ بوده که در حدود دویست و پنجاه سال پیش کشف شد. این مولکول با ساختار پروانه‌ای، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفت. به ویژه شیمی‌دان‌های دارویی متوجه پتانسیل دارویی این ترکیب شده و از آن برای انواع داروها (شکل ۱) مانند آرام‌بخش‌ها (کلروپرومازین)، ضدحساسیت (پرومتازین) و ضدعفونی‌کننده و مواد رنگزا (متیلن آبی) استفاده نمودند. علاوه بر آن، چندین داروی دیگر با خواص ضدسرطان، ضد میکروبی و ضدپارکینسون نیز با استفاده از فنوتیازین تهیه شده است [۱]. بعدها ویژگی‌های جالب توجه دیگری مانند سیستم مزدوج بزرگ، ضریب جذب مولار بالا، لومینسانس شدید و غیره سبب شده که این ترکیب به عنوان بدنه برای سنتز مواد رنگزا و ترکیبات جدید برای کاربرد در ابزارهای فوتولتائیک، دیودهای نورتاب، مواد رنگزای لیزر، اپتیک غیرخطی، حسگرها و غیره استفاده شود. وجود هترواتم‌های گوگرد و نیتروژن باعث می‌شود که فنوتیازین یک واحد الکترون‌دهنده عالی باشد [۲]. مطالعات نشان می‌دهد که فنوتیازین به دلیل تبلور بالا، تحرک حفره مناسب، پایداری حرارتی، خواص نوری، الکتروشیمیایی و جمععی، یک گزینه مناسب برای بدنه مولکول بوده که با قراردادن استخلاف‌های متنوع، می‌توان مواد رنگزای کاربردی را تهیه نمود [۳]. به عنوان مثال، ترکیب غیرمسطح فنوتیازین در برابر تجمع مولکولی در محلول و در حالت لایه‌نشانی شده مقاومت کرده و منجر به تشکیل مولکول اکسیسمر^۱ می‌شود. از طرف دیگر اگر یک استخلاف الکترون‌گیرنده قوی به فنوتیازین به عنوان یک گروه الکترون‌دهنده، متصل شود، سبب کنترل پدیده تجمع و دگرسان‌سازی شده و در نتیجه ویژگی‌های نشری بالایی ارائه می‌گردد [۴]. علاوه بر این، می‌توان خواص فوتوفیزیکی را از طریق اصلاح ساختاری در موقعیت‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۱۰ مدیریت نمود. وجود چندین مکان شیمیایی برای ایجاد استخلاف، امکان تنظیم دقیق انرژی‌های HOMO و LUMO را فراهم کرده و ظرفیت برداشت نور را بهبود می‌بخشد. سایر ویژگی‌های منحصربه‌فرد فنوتیازین عبارتند از: قیمت پایین، کارکرد آسان، پتانسیل اکسایش اول پایین و برگشت‌پذیر، پایداری حرارتی و الکتروشیمیایی خوب [۵]. محققان در سراسر جهان به دلیل همین ویژگی‌ها از فنوتیازین به عنوان بدنه اصلی برای سنتز

¹ Excimer



شکل ۱- ساختار شیمیایی فنوتیازین و ترکیبات دارویی مشتق شده از آن [۱].



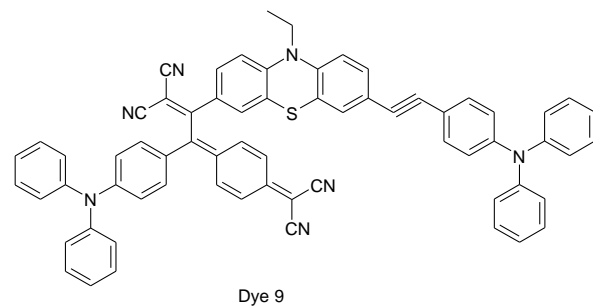
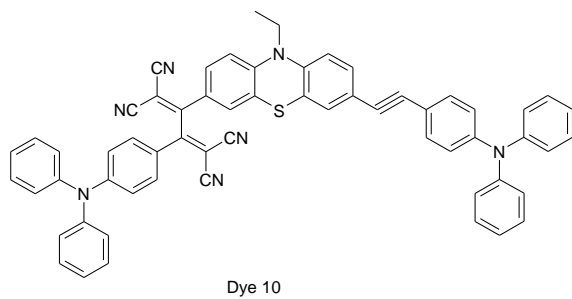
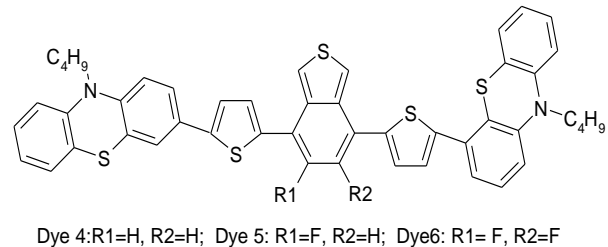
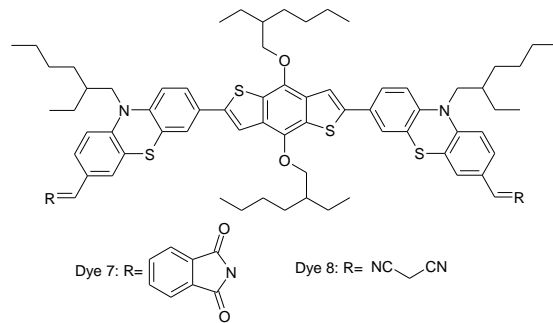
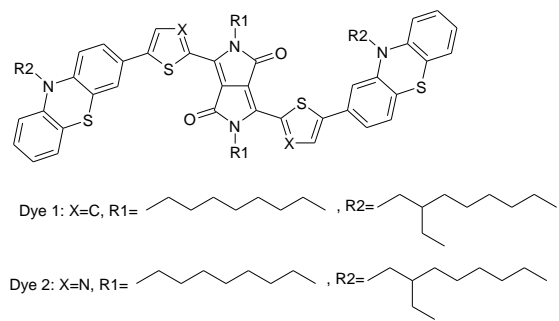
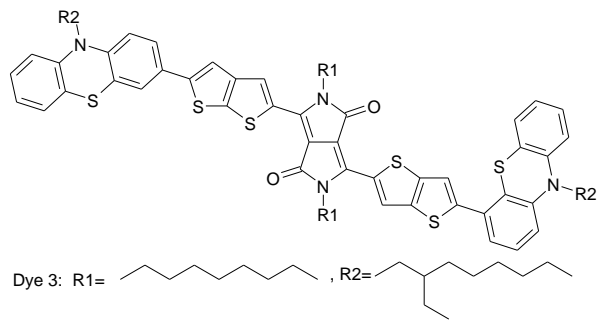
شکل ۲- مسیرهای سنتز فنوتیازین [۷].

ویژگی‌های فوتوفیزیکی مولکول‌های آلی می‌گردد و از طرف دیگر ماهیت قطبی و یا غیرقطبی بودن زنجیرهای جانبی بر روی عملکرد ماده رنگزا موثر است. در مجموع مشخص شد که افزایش ثابت دی‌الکتریک منجر به افزایش مقادیر FF و بازده افزاره می‌گردد [۱۰]. روت و همکارانش واحدهای الکترون‌گیرنده متنوعی را بر روی دو ماده رنگزای کوچک مولکول غیرمتقارن بر پایه فنوتیازین (شکل ۳، مولکول‌های ۹ و ۱۰) با پیکربندی D-A-D-D مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که تغییر در واحد الکترون‌گیرنده، تفاوت قابل توجهی در عملکرد فوتولتائیک، خصوصیات فوتوفیزیکی، الکتروشیمیایی و تحرک حفره پدید می‌آورد. سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزای ۱۳ و ۱۴ به ترتیب دارای بازده تبدیل ۷/۲۵ و ۴/۸۱ درصد هستند. بازده بالاتر ماده رنگزای ۱۳ به دلیل جذب گسترده‌تر ناشی از سیستم مزدوج موثرتر و گسترده‌تر آن در مقایسه با ماده رنگزای ۱۴ است. از طرف دیگر باندگپ ماده رنگزای ۱۳ که معادل ۱/۵۳ الکترون ولت است کمتر از ترکیب ۱۴ (۱/۷۸ الکترون ولت) می‌باشد که به دلیل قدرت الکترون‌کشندگی بیشتر استخلاف به کار رفته در سنتز این ماده رنگزا می‌باشد [۱۱].

۴- مواد رنگزای بر پایه ایندولین برای سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا

سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا به دلیل سهولت در ساخت، هزینه تولید پایین و بازده بالا مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۱۲]. مواد رنگزا به عنوان یکی از اجزا مهم سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا بوده و مسئول تولید الکترون با جذب نور است [۱۳]. کمپلکس‌های فلزی دارای انواع هسته‌های آلی و حاوی فلزاتی مانند مس، اسنیم، رتیم، پلاتین، آهن و روی با طیف جذب گسترده، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این میان، مواد رنگزای بر پایه رتیم با ثبات عالی، بالاترین بازده تبدیل (۱۲/۸٪) را نشان داده است. با این وجود عوامل زیادی مانند قیمت بالا، ضریب جذب کم و غیره، مانع از توسعه کاربردی این ترکیبات شده است. کمپلکس‌های مبتنی بر مس (I) ارزان‌تر از رتیم هستند اما اغلب دارای ثبات و قدرت حلالیت کمی نیز می‌باشند [۱۴].

در یک سازه اتصال ناهمگن معمولی، مواد الکترون‌دهنده (مواد آلی و آلی- معدنی) و مواد الکترون‌گیرنده با یکدیگر مخلوط شده تا یک شبکه دوتایی مداوم با فضاهای بزرگ بین سطحی ایجاد شود. محققان بیشتر در راستای طراحی و توسعه مواد الکترون‌دهنده جدید شامل طراحی مولکولی، اندازه و ویژگی‌های مختلف فعال هستند. تحقیقات نشان می‌دهد که انتقال بار به صورت قابل توجهی توسط توپولوژی و پیکربندی مولکولی مواد کنترل می‌شود. بنابراین ساختار غیرمسطح سیستم مولکولی، اثرات نامطلوبی بر روی خواص تحرکی حفره و مقدار فوتولتائژ دارد. سه الیگومر طراحی شده (شکل ۲ مولکول‌های ۱ تا ۳) با بدنه دی‌کتویپیرول پیرول و دارای گروه‌های انتهایی فنوتیازین به عنوان بخش الکترون‌دهنده، بازده در حدود ۰/۷ درصد نشان می‌دهند. ساختار پروانه‌ای فنوتیازین عامل دیگری در کاهش انتقال بار بوده که در این حالت فوتولتائژ ۰/۰۸۴-۰/۰۷۳ ولت است. در بین این مواد، ترکیب ۳ به دلیل حضور گروه تیزازول، حلالیت کمتری داشته و توانایی تشکیل فیلم ضعیف‌تری دارد [۸]. گنجاندن اتم فلئوئور سبب افزایش بلورینگی و در نتیجه بهبود قدرت الکترون‌دهندگی و تعدیل حلالیت ترکیب آلی می‌گردد. بر همین اساس سه ماده رنگزای آلی با ساختار الکترون‌دهنده- الکترون‌گیرنده (شکل ۳، مولکول‌های ۴-۶) دارای اتم فلئوئور بر روی واحد الکترون‌گیرنده (بنزوتیادی‌آزول)، سنتز شد. بازده این ترکیبات در سلول خورشیدی به ترتیب ۰/۴۹، ۰/۵۴ و ۰/۷۸ درصد است. افزایش بازده ترکیب ۶ به دلیل حضور دو اتم فلئوئور در ساختار شیمیایی آن است [۹]. مطالعات دیگری نیز بر روی تغییر قدرت و تعداد واحدهای الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده انجام شده است. بر همین اساس عملکرد ترکیبات آلی با آرایش مولکولی A-D-D-D-A مورد بررسی قرار گرفت و دو ماده رنگزای حاوی بخش الکترون‌دهنده مرکزی (فنوتیازین-بنزودی‌تیوفن-فنوتیازین) و واحد الکترون‌گیرنده ۳، ۱- اینداندی‌ان (شکل ۳، مولکول ۷) و مالونونیتیل (شکل ۳، مولکول ۸)، سنتز شدند. نتایج نشان می‌دهد که ماده رنگزای ۸، به دلیل پیکربندی متقاطع و غیرمسطح که منجر به افزایش تحرک حفره‌ای می‌شود، دارای بازده بالاتری می‌باشد. در تحقیق دیگری اثر زنجیر جانبی و طول سیستم مزدوج در آرایش A-A-D-A-A مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که گنجاندن واحدهای اضافی الکترون‌گیرنده سبب افزایش قابل توجه

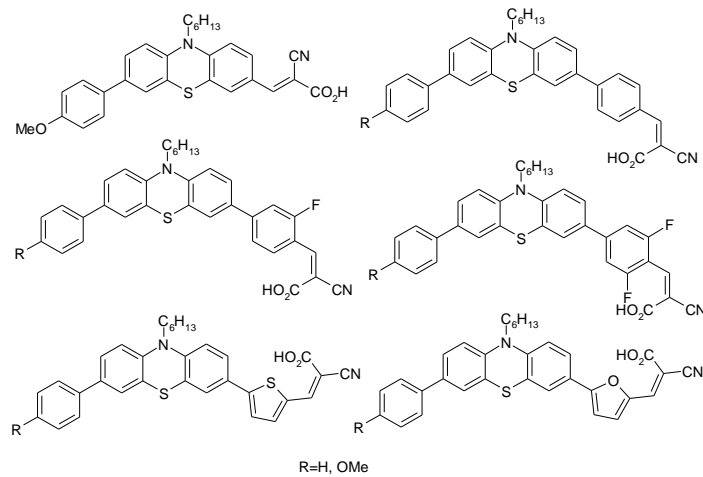


شکل ۳- ساختار شیمیایی مواد رنگزای بر پایه فنوتیازین مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی اتصال ناهمگن [۱۱-۱۸].

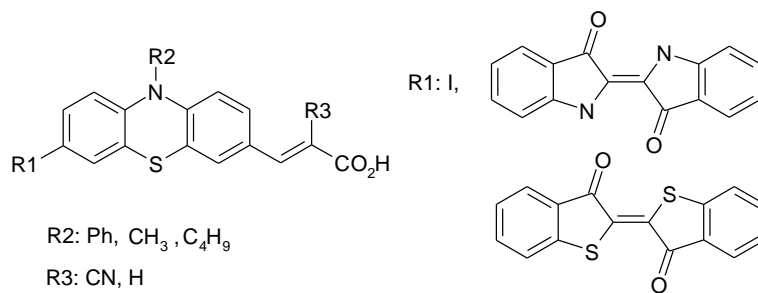
رابطه خطی مستقیم ندارد. بعلاوه تفاوت بازده چشمگیری نیز در مواد رنگزای سنتز شده دارای اتم فلور و یا گروه متوکسی مشاهده نشد. اما اگر گروه فنیل جانبی حلقه فنوتیازین، توسط یک حلقه الکترون دهنده قوی‌تر مانند تری‌فنیل آمین، جایگزین شود، بازده سلول خورشیدی افزایش چشمگیری پیدا می‌کند. ساختار شیمیایی مواد رنگزای سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۷].

حسین نژاد و همکارانش یک سری مواد رنگزای آلی بر پایه فنوتیازین قابل استفاده در سلول خورشیدی سنتز نمودند (شکل ۵). برای سنتز این مواد رنگزا از فنوتیازین به عنوان بدنه اصلی استفاده گردید و اثر استخلاف‌های متنوع بر روی آن مطالعه شد. نتایج نشان داد که گروه متصل به اتم نیتروژن حلقه اثر مستقیمی بر روی بازده سلول خورشیدی دارد. به این ترتیب که هرچه قدرت الکترون‌دهندگی استخلاف بیشتر باشد و یا باعث افزایش طول سیستم مزدوج شود، بازده سلول حساس‌شده به آن ماده رنگزا افزایش می‌یابد. بنابراین ماده رنگزای سنتز شده دارای حلقه فنیل، بالاترین بازده را نشان می‌دهد.

این عوامل پژوهشگران را ترغیب نمود تا به تولید و بررسی مواد رنگزای آلی عاری از فلز به عنوان جایگزین کمپلکس‌های آلی-معدنی بپردازند. سایر مزایای مهم مواد رنگزای آلی عبارتند از: ساختار مولکولی متنوع و سهولت مهندسی آن‌ها، هزینه کم، اثرات مخرب زیست‌محیطی کمتر، ثابت مولار بالاتر و غیره [۱۵]. ساختار غنی از الکترون فنوتیازین و مشتقات آن، گزینه بسیار مناسبی برای توسعه مواد رنگزای قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس به مواد رنگزا هستند. انواع طرح‌های مولکولی شامل A-D-A، D-A- π -A، D-A و غیره برای این منظور مناسب هستند [۱۶]. به عنوان مثال یک سری مواد رنگزای آلی بر پایه فنوتیازین دارای سیستم مزدوج کربوکسیلیک و حلقوی قابل استفاده در سلول خورشیدی سنتز گردید. نتایج نشان داد که مواد رنگزای سنتز شده دارای سیستم‌های حلقوی (فوران و تیوفن) عملکرد بهتری در مقایسه با مواد رنگزای دارای سیستم کربوکسیلیک (فنیلن) هستند. با توجه به اینکه فوران دارای اندازه حلقه و زاویه دیافراگم کوچک‌تری نسبت به تیوفن است، همپوشانی اوربیتالی بهتری با فنوتیازین داشته و عملکرد بهتری در سلول خورشیدی نشان می‌دهد. توجه به این نکته ضروری است که در این مواد رنگزا، طول شدن سیستم مزدوج با افزایش بازده،



شکل ۴- مواد رنگزای آلی دارای سیستم مزدوج کربوکسیلیک و حلقوی [۱۷].

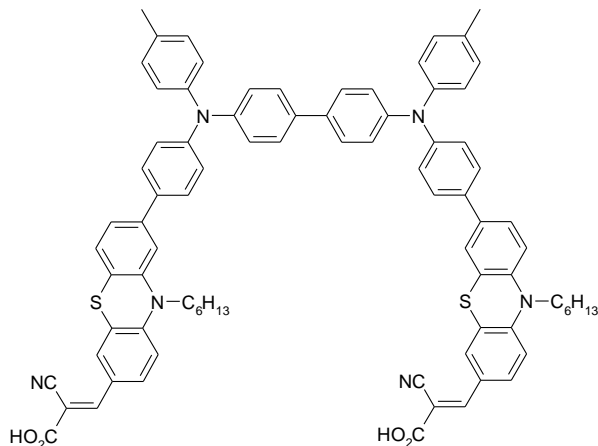


شکل ۵- مواد رنگزای آلی سنتز شده بر پایه فنوتیازین با استخلاف‌های متنوع [۱۷-۱۹].

مناسبی بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیم نداشته و بازده کاهش چشمگیری خواهد داشت [۲۱]. نه تنها مواد رنگزای کوچک مولکول، بلکه پلیمرهای دارای بدنه فنوتیازین قابل استفاده در سلول خورشیدی نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. به عنوان مثال چند ترکیب شامل فنوتیازین یا TPA به عنوان واحد الکترون‌دهنده، سیانواکریلیک اسید به عنوان گروه الکترون‌کشنده و تیوفن یا ۳، ۴- اتیلن-دی‌اکسی تیوفن به عنوان پل مزدوج سنتز گردید.

از طرف دیگر وجود گروه سیانواکریلیک اسید سبب کاهش باندگپ ماده رنگزا و افزایش قدرت پیوند ماده رنگزا و سطح نیمه‌هادی شده و بازده را افزایش می‌دهد. اضافه کردن استخلاف الکترون‌کشنده ایندیگو و تیو ایندیگو سبب کاهش بازده سلول خورشیدی شده اما خواص فنی ماده رنگزا به دلیل همین گروه‌ها افزایش چشمگیری می‌یابد. در این شرایط ماده رنگزای دارای ثبات نوری بسیار بالایی است [۲۰-۱۸].

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که هرچه تعداد گروه‌های الکترون‌دهنده بر روی بدنه فنوتیازین بیشتر باشد، بازده عملکرد سلول خورشیدی تهیه شده با ترکیب مورد نظر دارای بازده عملکرد بالاتری خواهد بود. از طرف دیگر اگر این استخلاف‌ها غیرمسطح باشند، از تجمع ناخواسته مواد رنگزا جلوگیری می‌گردد. در مجموع مواد رنگزای دارای چند واحد اتصال دهنده به سطح نیمه‌هادی، پیک‌های جذبی متعددی در طیف جذبی نشان می‌دهند که ناشی از انتقال بار درون مولکولی متعدد این ترکیبات است. این مواد رنگزا دارای ثابت جذب مولار و بازده بالاتری نسبت به ترکیبات همتای دارای تنها یک گروه اتصال دهنده است. به عنوان مثال ماده رنگزای شکل ۶، به دلیل وجود دو بخش الکترون‌دهنده به صورت تک‌لایه و حجیم بر روی لایه دی‌اکسید تیتانیم لایه‌نشانی شده و از نفوذ الکترولیت به سطح نیمه‌هادی ممانعت می‌کند. همچنین این ترکیب در برابر پدیده بازترکیب بسیار مقاوم بوده که سبب افزایش بازده سلول خورشیدی حساس‌شده به آن می‌گردد. اما حضور سه گروه الکترون‌گیرنده به دلیل نیاز به فضای ایجاد پیوند بزرگ، در عمل بارگیری

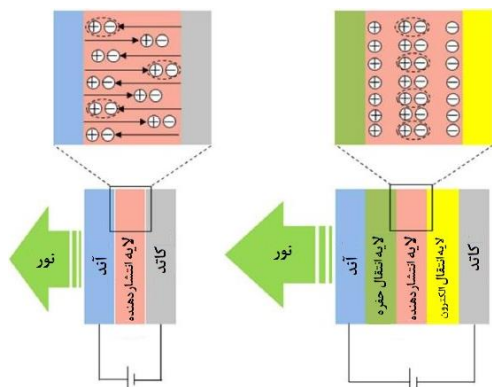


شکل ۶- ساختار شیمیایی ماده رنگزای بر پایه فنوتیازین دارای دو گروه پیونددهنده [۲۱].

کم است. علاوه بر آن، سهولت روش‌های تولید، خواص فوتوفیزیکی قابل تنظیم، تزریق و انتقال مناسب بار، ویژگی‌های الکترومینیسانس، پایداری حرارتی ساختاری و همچنین خواص تشکیل فیلم از مزایای دیگر استفاده از مواد آلی است. در میان هسته‌های مختلف، فنوتیازین‌ها یک گزینه امیدوارکننده برای تولید مواد رنگزای قابل استفاده در دیودهای آلی نورتاب هستند [۲۶، ۲۷].

برای طراحی مواد رنگزای آلی دارای ویژگی‌های فوتولومینسانس (PL) و الکترومینیسانس (EL)، لازم است درجه سیستم مزدوج و حالت‌های تهییج یافته به دقت تنظیم شود. یک راه‌حل برای دستیابی به این هدف، الحاق جز الکترون گیرنده مناسب به مولکول ماده رنگزا است. در سال ۲۰۱۷ دو ماده رنگزای آلی بر پایه فنوتیازین با نشر آبی-نارنجی سنتز گردید. در این مواد رنگزا از فنوتیازین به عنوان جز الکترون‌دهنده و ۵،۴،۱-تری‌فنیل-۱H-ایمیدازول و فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول به عنوان بخش الکترون گیرنده استفاده شد. این مواد رنگزا به ترتیب دارای نشر در ۴۶۰ و ۴۷۶ نانومتر و بازده کوانتومی ۳/۴۱ و ۲/۳۸ درصد هستند. این اختلاف عملکرد ناشی از پیچش فضایی واحد الکترون‌گیرنده فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول است. ساختار شیمیایی این مواد رنگزا در شکل ۸ نشان داده شده است. در ادامه برای توسعه مواد رنگزای نورتاب از ۱-فنیل-۱H- فنانترو [d-۹،۱۰] ایمیدازول-۲- ایل‌فنیل به عنوان جز الکترون‌گیرنده استفاده شد. به منظور کسب بازده بالاتر، بهتر است واحد الکترون‌گیرنده در موقعیت پارا و یا متا قرار داده شود. برای افزایش بهره‌وری دیودهای نورتاب آلی باید هر دو حالت سینگلت و تریپلت تنظیم شوند و بهتر است جمعیت حالت سینگلت بیش از حالت تریپلت در نظر گرفته شود [۲۸، ۲۹].

تحقیقات نشان می‌دهد که برخی از نورتاب‌های با طراحی مولکولی D-A دارای ویژگی فلورسانس تاخیری فعال‌شده حرارتی (TADF) با کاهش شکاف SI-T1 هستند. برایس و همکارانش یکسری مواد رنگزای آلی برپایه فنوتیازین و فنوکسازین به عنوان گروه الکترون‌دهنده و دی‌نیترتئوفن-s-s-دی‌اکساید به عنوان بخش الکترون‌گیرنده و دارای خواص TADF سنتز نمودند. نتایج تحقیقات نشان داد که ماده رنگزای نورتاب شکل ۹ دارای نشر در حدود ۵۴۰ نانومتر در دمای اتاق و کمتر و در هر دو حالت محلول و فیلم جامد است [۳۰].



شکل ۷- پیکربندی یک و چندلایه دیودهای نورتاب آلی [۲۵].

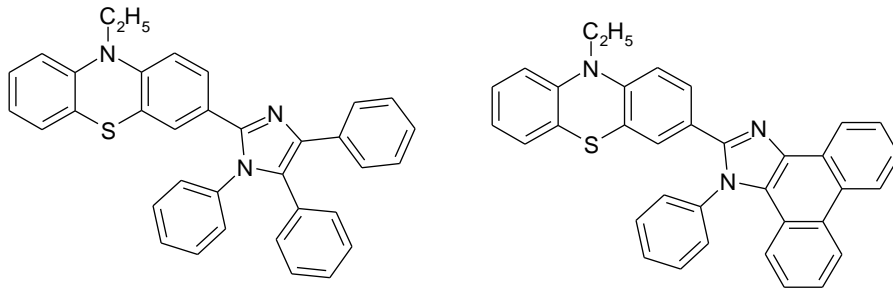
بازده این ترکیبات در سلول خورشیدی در حدود ۴/۷۱-۳/۶۶ درصد تخمین زده شده است [۲۲]. الکترولیت در سلول خورشیدی نقش تعیین‌کننده‌ای بر عهده دارد.

در سال ۲۰۱۸ یک ماده رنگزای آلی بر پایه فنوتیازین سنتز گردید و عملکرد آن در حضور سه الکترولیت احیایی مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. الکترولیت‌های مورد استفاده عبارتند از: (۱) الکترولیت زوج احیایی مایع (ید، ۲) الکترولیت مایع یونی (ید و ۳) الکترولیت مایع کبالت. نتایج نشان داد که نوع الکترولیت احیایی منتخب، نقش مهمی در بهبود عملکرد سلول خورشیدی دارد. بالاترین بازده در حدود ۵/۱ درصد برای الکترولیت احیایی مایع ید گزارش گردید. پایین‌ترین بازده (۴/۵ درصد) مربوط به سلول خورشیدی دارای الکترولیت زوج احیایی مایع کبالت است. کاهش عملکرد سلول خورشیدی برپایه الکترولیت کبالت به دلیل افزایش نسبت بازترکیب، کاهش میزان جمع‌آوری بار و نفوذ به سطح دی‌اکسید تیتانیم است [۲۳].

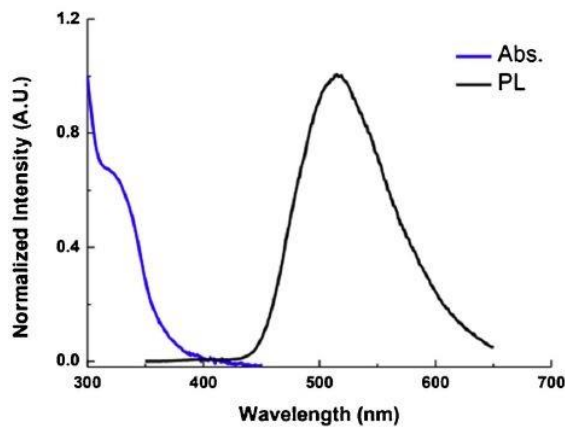
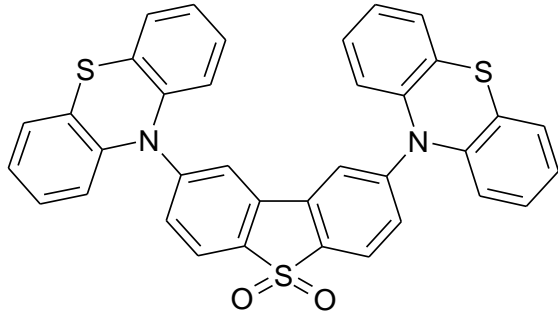
۵- مواد رنگزای بر پایه ایندولین برای دیودهای نورتاب

الکترومینیسانس ترکیبات آلی برای اولین بار در سال ۱۹۵۳ مشاهده شد، زمانی که یک ولتاژ بالا بر روی آکریدین نارنجی اعمال گردید. اولین دیود نورتاب آلی (OLED)، پس از سه دهه مطالعه و تحقیق، در سال ۱۹۸۷ ساخته شد. سازه این دستگاه به صورت لایه لایه بوده و مزایای آن عبارتند از: انعطاف‌پذیری، گرم نشدن مانند لامپ‌های معمولی، امکان نمایش رنگ‌ها، روشنایی قابل تنظیم و عدم وجود فلزات سمی. این فناوری در ساخت نمایشگرها، تلفن‌های هوشمند، روشنایی سقفی و صفحه تلویزیون‌ها قابل استفاده است. تلویزیون‌های بر پایه فناوری OLED نسبت به نوع قدیم آن یعنی LEDها دارای کنتراست بالاتر، روشنایی بهتر، وزن کم و مصرف انرژی کمتری هستند. دیودهای نورتاب آلی به صورت فیلم‌های نازک لایه لایه، تحت خلاء بالا و یا از طریق روش‌های ترسیب مرطوب تهیه می‌شوند. برای این منظور می‌توان از روش‌های رایج، تبخیر حرارتی تحت خلأ، تبخیر تحت پلاسما و پوشانش چرخشی برای تهیه فیلم نازک نام برد. در ساده‌ترین نوع، لایه انتشار دهنده بین دو الکتروود تزریق، مجتمع می‌شود. در این پیکربندی، بازده نشر کوانتومی به دلیل اختلاف زیاد بین حفره‌ها و تحرک الکترونی در اکثر مواد آلی، پایین است. این مشکل را می‌توان با استفاده از پیکربندی چندلایه از ترکیبات آلی با ویژگی حمل آسان به کم‌ترین حد رساند، بنابراین ناحیه نوترکیبی الکترون-حفره در لایه نشر مرتب‌تر شده و از الکتروود فاصله می‌گیرد (شکل ۷) [۲۴، ۲۵].

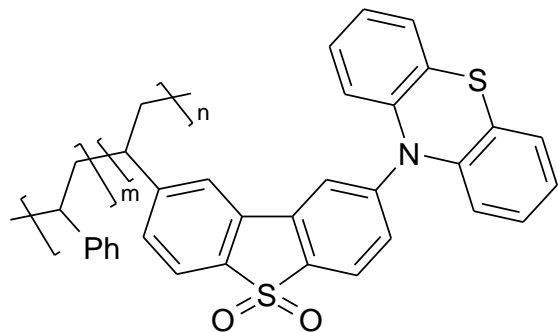
لایه‌های قابل انتشار برپایه کمپلکس‌های فلزی واسطه و لانتانیدها به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است تا فناوری نورتاب رنگی توسعه یابد. با این وجود، محدودیت‌های مانند طول عمر کوتاه حالت تریپلت، فراوانی طبیعی کم، قیمت بالا و تهیه پیچیده، سبب شد محققان به دنبال جایگزینی برای این ترکیبات باشند. یکی از گزینه‌های مناسب برای این منظور، مولکول‌های کوچک و پلیمرهای دارای سیستم مزدوج است، زیرا این ترکیبات به راحتی قابل کنترل و پردازش بوده و هزینه آن‌ها نسبتاً



شکل ۸- ساختار شیمیایی دو ماده رنگزای آلی نورتاب بر پایه فنوتیازین [۲۸].



شکل ۹- ساختار شیمیایی و طیف نشر یک ماده رنگزا با دو حلقه فنوتیازین [۳۱].



$$m:n = 63:37; 54:46; 33:67; 0:100$$

شکل ۱۰- ساختار شیمیایی کوپلیمر قابل استفاده در دیود نورتاب آلی [۳۳].

توجه به این نکته ضروری است که الحاق استخلاف‌های حجیم برای دستیابی به فسفرسانس در دمای اتاق مفید است اما بالاترین ویژگی‌های TADF در بسترهای پلیمری مشاهده می‌شود. برای مثال گروه متیل، فرآیند بازآرایی مولکولی را کاهش داده در نتیجه مرحله انتقال الکترونیکی اولیه کندتر خواهد شد. بنابراین زوال غیرتابشی افزایش می‌یابد. طیف نشری ماده رنگزای نورتاب در شکل ۹ هیچ نوع فلورسانس تاخیری فعال شده حرارتی را نشان نمی‌دهد. عدم وجود TADF به دلیل حضور دو گروه متیل بوده که سبب افزایش نشر از حالت یگانه تهییج یافته موضعی و سرکوب عبور بین سیستمی شده، در نتیجه فسفرسانس حالت تهییج یافته سه‌گانه موضعی فعال می‌شود. دیود نورتاب آلی تهیه شده بر پایه این ماده رنگزا، بازده کوانتومی در حدود ۱۸/۸ درصد را نشان می‌دهد [۳۱].

یان و همکارانش عملکرد چهار کوپلیمر (شکل ۱۰) تشکیل شده از نسبت‌های مختلف ماده رنگزای شکل ۹ و واحدهای استایرن را مقایسه نمودند. افزودن استایرن به عنوان کومونومر، سبب بهبود خواص و عملکرد دیود نورتاب آلی از طریق سرکوب تبدیل داخلی و از بین بردن حالت سه‌گانه-سه‌گانه می‌گردد. کمترین بازده کوانتومی برای این ترکیبات در حدود ۲/۵ درصد گزارش شده است [۳۲]. در ادامه مطالعات بر روی تاثیر فاصله انتقال الکترون و حفره بر روی خواص TADF و عملکرد افزاره بر پایه کوپلیمر متمرکز شد. در مجموع عملکرد کوپلیمر TADF وابسته به نسبت عبور بین سیستمی از حالت‌های تهییج یافته سه‌گانه به یگانه است [۳۳].

چو و همکارانش یکسری ترکیبات یونی متشکل از نفتالن، فنوتیازین و پیرن در انتهای مولکول به عنوان واحد الکترون گیرنده و فنوتیازین استخلاف شده با ۱-متیل‌ایمیدازول در وسط به عنوان بخش الکترون‌دهنده، سنتز نمودند. تمام ترکیبات الکترو لومینسانس سبز در ناحیه ۵۳۰-۴۹۹ نانومتر نشان دادند. در مجموع حضور دو و یا سه واحد از گروه فنوتیازین با شکل پروانه‌ای در کاهش تجمع مواد رنگزا و در نتیجه افزایش بازده افزاره کمک می‌کند [۳۴].

۶- مواد رنگزای بر پایه ایندولین برای مواد انتقال حفره

برای تولید انرژی سبز با بازده بالا، سلول‌های خورشیدی هیبرید آلی- معدنی پروسکایت (PSC) تولید گردید. این فناوری به دلیل ظرفیت برداشت نور بالا، هزینه کم، شکاف باند متغیر، روش پردازش نسبتاً آسان و بازده بالا مورد توجه قرار دارند.

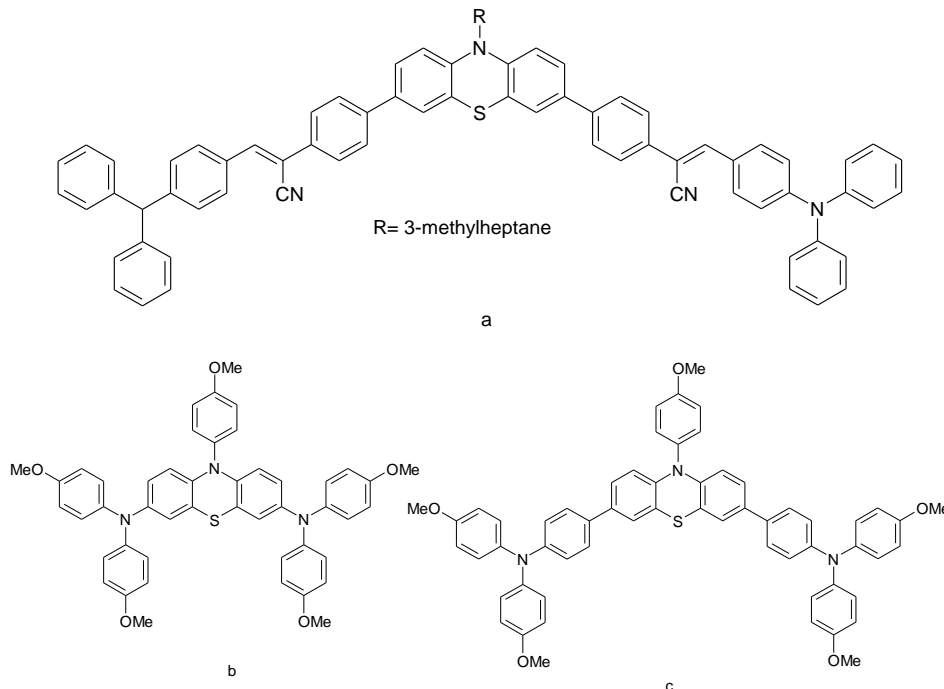
تری فنیل آمین، ترازن، مشتقات تترازاترازن، کربازولها و فنوتیازین دارای چشم انداز امیدوارکننده‌ای هستند [۳۵، ۳۶]. ماده انتقال حفره شکل ۹a متشکل از فنوتیازین و پل مزدوج غنی از الکترون فنیل آکریلونیتریل و واحدهای TPA در انتهای مولکول تهیه و در ساختار افزاره، FTO/CL/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/HTM/Au به کار رفت. این افزاره، بازده ۱/۰۷ درصد، فوتوجریان ۹/۱۶ mAcm⁻² و فوتولتاژ ۰/۲۳ ولت در شرایط دمای محیط را نشان داد. مطالعات DFT نشان داد که سطح انرژی HOMO این مولکول از باند والانس پروسکایت بالاتر بوده که با کمک واحد فنیل آکریلونیتریل به عنوان پل مزدوج، انتقال بار شارژ شده و انتقال الکترونی موثر از ماده انتقال حفره به پروسکایت تسهیل می‌گردد [۳۷]. کریسیوربو و همکارانش دو ماده انتقال حفره جدید بر پایه فنوتیازین با تغییر جزئی ساختار سنتز نمودند (شکل ۱۱ b و c) و در ساختار سلول خورشیدی اعمال نمودند. نتایج نشان داد که بازده عملکرد سلول خورشیدی به ترتیب ۲/۱۰ و ۱۷/۶ درصد است. بازده کم سلول خورشیدی حاوی ۹b ناشی از تخریب اکسیداتیو به دلیل پتانسیل اکسایشی کم مولکول است. بنابراین تفاوت‌های جزئی ساختاری، می‌تواند اثر چشمگیری بر روی بازده نهایی سلول خورشیدی و توسعه آن داشته باشد [۳۸].

۷- مواد رنگزای بر پایه ایندولین برای کاربرد در اپتیک

غیر خطی

علم اپتیک غیرخطی، در سال ۱۸۷۵ میلادی و با انتشار مشاهدات صورت گرفته توسط دانشمندی به نام کر معرفی گردید.

یکی از اجزا مهم این فناوری مواد انتقال حفره بوده که اثر مستقیمی بر روی بازده افزاره خواهد داشت. این ترکیبات با جابجایی بار مثبت سطح دی‌اکسید تیتانیم نانوبلور از طریق انتقال درون مولکولی الکترونی، سبب تسهیل انتقال حفره و کاهش پدیده بازترکیب می‌شوند. ماده اسپرو-OMeTAD با نام شیمیایی ۲،۷،۷'،۲'-تتراکسیس-(N,N-دی-پارامتوکسی فنیل آمین)-۹،۹'-اسپیروبی فنیل به عنوان یک ماده انتقال حفره استاندارد با عملکرد مطلوب شناخته شده است. اما این ماده به دلیل سنتز شیمیایی پیچیده و هزینه بالا تولید برای کاربردهای اندازه بزرگ مناسب نیست. از طرف دیگر این ترکیب در اثر گرما تمایل به بلوری شدن مجدد و مهاجرت مواد افزودنی دارد. بنابراین معرفی گزینه‌های کارآمد با پایداری بالا و هزینه کم برای اسپرو-OMeTAD ضروری است. در طول چند سال اخیر، تلاش‌های پژوهشی متعددی بر روی طراحی و آزمایش مواد انتقال حفره جدید اختصاص داده شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به پلیمرهای آلی، مولکول‌های کوچک و برخی مواد معدنی مانند ایزوسیانات مس اشاره نمود. سطوح انرژی و خواص حرارتی مولکول‌های آلی می‌تواند با دقت بالا و به راحتی از طریق مهندسی مولکول تنظیم شوند. اغلب مواد انتقال حفره کوچک مولکول دارای واحدهای ۴،۴'-دی‌متوکسی بی‌فنیل آمین حاوی نیتروژن هستند. اتم‌های نیتروژن به عنوان پذیرنده حفره و برای تقویت تحرک حفره استفاده می‌شوند. همچنین مشخص شده است که واحد غنی از الکترون متوکسی از طریق پسیوکردن نقص بلوری پروسکایت، سبب بهبود پایداری افزاره و استخراج بار در فصل مشترک پروسکایت/ماده انتقال حفره می‌گردد. گروه‌های مختلف برای کاربرد به عنوان ماده انتقال حفره مورد مطالعه قرار گرفته است که از میان آن‌ها اسپروفوران،



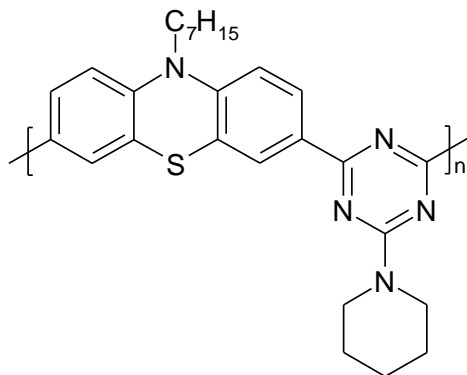
شکل ۱۱- ساختار شیمیایی مواد رنگزای بر پایه فنوتیازین مورد استفاده در انتقال حفره [۳۶، ۳۷].

مقاله

اجزا تشکیل دهنده بسیار بالاتر است. این افزایش ناشی از دو عامل اثر میدان محلی و انتقال الکترون/انرژی است. انتقال انرژی از طریق همپوشانی طیفهای انتشار فنوتیازین و طیف جذبی نانوذرات بعلاوه تعامل بین فنوتیازین و تشدید پلاسمون سطح نانو ذرات طلا انجام شده که منجر به جابجایی بار قوی و بهبود دوقطبی لحظه‌ای سیستم می‌گردد [۴۲].

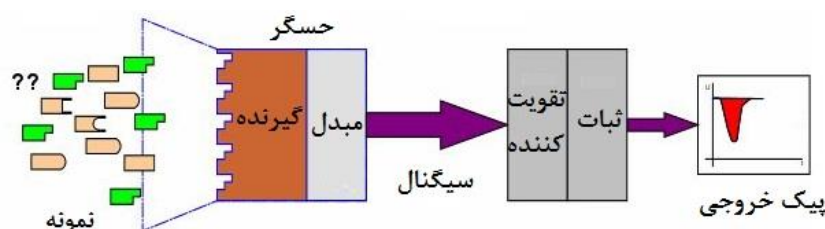
۸- مواد رنگزای بر پایه ایندولین برای کاربرد در حسگرها

حسگرها از طریق واکنش‌های شیمیایی منحصربه‌فرد براساس آنالیت مانند واکنش مولکولی، جذب، اکسایش، واکنش فوتوشیمیایی تشکیل کمپلکس، تشکیل رسوب و تغییر pH، عمل می‌کنند. برهم‌کنش بین سطح حسگر و آنالیت، مانند تعامل آنالیت-گیرنده، می‌تواند منجر به تغییر سیگنال‌های نوری، صوتی، مکانیکی، الکتروشیمیایی و الکتریکی شود که به طور معمول برای بازخوانی به یک نشانگر الکتریکی منتقل می‌شود. پیشرفت چشمگیر در زمینه مبدل‌ها و ابزارهای تحلیلی باعث افزایش سهولت در طراحی حسگرها شده است. از آنجاکه حسگرهای الکتروشیمیایی مستقیماً پاسخ را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کنند، ساده‌ترین جایگاه حسگر بوده و مناسب‌ترین گزینه برای تهیه یک حسگر کوچک و کم هزینه است [۴۳]. حسگرهای الکتروشیمیایی و زیستی به عنوان ابزاری برای تشخیص حساس در نظر گرفته شده‌اند که به دلیل طراحی ساده، پاسخ سریع، مراحل آماده‌سازی اندک، قابلیت حمل راحت، حساسیت بالا و قابلیت استفاده در بسترهای پیچیده، مورد توجه جامعه علمی قرار گرفته است.

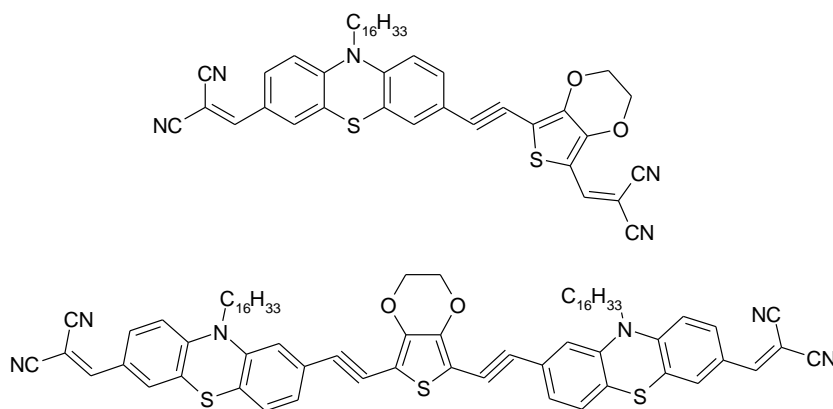


شکل ۱۲- ساختار شیمیایی ماده رنگزای بر پایه فنوتیازین مورد استفاده در اپتیک غیرخطی [۴۱].

مشاهدات این فرد، شامل یک تغییر القاء شده در ضریب انکسار ترکیب دی سولفید کربن توسط یک میدان الکتریکی غیرخطی (درجه دوم) بود که امروزه به نام اثر کر شناخته می‌شود. در ادامه و در سال ۱۸۹۳، این موضوع با انجام تحقیقات مشابهی و البته این بار در ارتباط با اثرات میدان الکتریکی خطی در ترکیب معدنی کوارتز پیگیری شد. این فرآیند، امروزه تحت عنوان اثر پاکلز شناخته می‌شود. مطالعات در زمینه اثرات غیرخطی مذکور، پس از اختراع لیزر در سال ۱۹۶۰ و یک سال بعد، به دنبال مشاهدات صورت گرفته توسط فرانکن و همکارانش در زمینه تولید اثر هارمونیک ثانویه در کوارتز، رشد قابل توجهی پیدا کرد. علم اپتیک غیرخطی، دربرگیرنده اثرات متقابل میدان‌های الکترومغناطیس (امواج نوری) با محیط‌های واسط مختلفی است که در نتیجه این برهم‌کنش‌ها، میدان‌های جدیدی تولید می‌شوند که از نظر فاز، فرکانس (بسامد) و یا سایر ویژگی‌های موجی با میدان‌های الکترومغناطیس اولیه متفاوت بوده و همچنین برخی از خواص محیط واسط؛ مانند ضریب شکست، شفافیت و میزان جذب نور آن می‌تواند دستخوش تغییر شود. شرط لازم برای داشتن ویژگی اپتیک غیرخطی در مولکول آن است که ترکیب باید دارای تقارن غیرمرکزی باشد. بدین معنا که باید دارای ساختار دوقطبی بوده و همچنین در اثر اعمال نیروی خارجی، تمامی دوقطبی‌ها در یک جهت منظم شوند [۳۹]. مواد آلی دارای سیستم مزدوج π به دلیل ویژگی‌های جالب توجه مانند حساسیت بالا، قابلیت پردازش پذیری، زمان پاسخ‌گویی سریع برای کاربرد در افزارهای اپتوالکترونیک بسیار مورد توجه هستند. پیکربندی‌های مختلف مانند D- π -D، D- π -A، D-A-D، A-D-A و A-D-A می‌توان برای کاربردهای اپتیک غیرخطی پیشنهاد کرد. در این بین، مواد رنگزای آلی بر پایه فنوتیازین به دلیل پتانسیل اکسایش کم، لومینسانس بالا و رسانایی زیاد نور، توجه بسیاری از محققان را برای کاربردهای اپتیک غیرخطی جلب نموده‌اند [۴۰]. به تازگی یک کوپلیمر دارای سیستم مزدوج با کاربرد در اپتیک غیرخطی سنتز گردید که در آن فنوتیازین به عنوان واحد الکترون‌دهنده و ۲-(N-پی‌پیریدین)-S-تری‌آزین به عنوان واحد الکترون‌کشنده در نظر گرفته شد (شکل ۱۲). تری‌آزین در بخش الکترون‌کشنده نقش مهمی در فرآیند انتقال بار بر عهده دارد. افزایش برهم‌کنش درون مولکولی بین D-A در کوپلیمر سبب کاهش باند گپ آن از ۲/۷۶ eV نسبت به هموپلیمر (۲/۵۰ eV) می‌گردد. این کوپلیمر دارای ویژگی اپتیک غیرخطی قوی با آستانه نوری محدود کننده کم بوده که توسط روش رویش Z در ۵۳۲ نانومتر مشخص شده است [۴۱]. رویکردی دیگری که در حال مطالعه است، استفاده از نانوذرات می‌باشد. برای مثال یک کامپوزیت با استفاده از نانو ذرات طلا و فنوتیازین تهیه گردید که ویژگی‌های اپتیک غیر خطی آن در مقایسه با



شکل ۱۳ - عملکرد شمایی حسگر [۴۳].



شکل ۱۴ - مواد رنگزای بر پایه فنوتیازین برای تشخیص یون سیانید [۴۵].

مناسب، قراردادن گروه‌های الکترون‌گیرنده و عامل‌دار کردن این بدنه باید مورد توجه قرار گیرد. جالب اینجاست که تغییر گروه‌های الکترون‌گیرنده باعث ایجاد تغییرات چشمگیری در ویژگی‌های فیزیکی نوری، الکتروشیمیایی و انتقال حفره این مواد رنگزا می‌گذارد. استفاده از اجزا الکترون‌گیرنده مناسب، سبب افزایش گستره جذب، کاهش شکاف باند، انتقال الکترون-حفره متعادل، بازده جمع‌آوری بار بالا و کاهش پدیده بازترکیب شده و در نتیجه آن بازده تبدیل افزاره‌های اپتوالکترونیک بهبود می‌یابد. با توجه با اینکه عملکرد افزاره‌های اپتوالکترونیک برپایه مواد رنگزای ایندولینی از بازده فناوری‌های سنتی فاصله زیادی دارد، تحقیقات برای توسعه و ارائه یک ساختار بهینه در حال پیگیری است.

تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه رنگ و قطب علمی رنگ برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نماید.

۹- نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش رشد جمعیت و توسعه صنعت، پیش‌بینی می‌شود که تقاضای جهانی انرژی در طی سه دهه آینده در کم‌ترین حالت دوبرابر شود. بنابراین توسعه منابع جدید و ارزان برای تولید انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از فناوری‌های قابل توجه افزاره‌های اپتوالکترونیک است. مواد آلی دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند هزینه کم، سهولت تهیه و آلاینده‌گی کم بوده که در نتیجه می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب برای کاربرد در افزاره‌های تولید انرژی جدید باشد. بنابراین توسعه مولکول‌های آلی کوچک که دارای ویژگی‌های فوتوفیزیکی مطلوب بوده برای کاربرد در افزاره‌های اپتوالکترونیک تجاری کم هزینه ضروری است. مواد رنگزای برپایه ایندولین با ویژگی‌های منحصربه‌فرد قابلیت تنظیم ویژگی‌های فیزیکی نوری و فیزیکی-شیمیایی، یکی از جذاب‌ترین گزینه برای این منظور هستند. با این وجود برای کسب بازده بیشینه، مهندسی ساختار شامل انتخاب پل مزدوج

۱۰- مراجع

1. E. A. Onobadje, S.A. Egu, M. A. Ezeokonkwo, U. C. Okoro, "Highlights of molecular structure and applications of phenothiazine and phenoxazine polycycles", J. Mol. Struct. 1175, 956-962, **2019**.
2. B. Varga, Á. Csonka, A. Csonka, J. Molnár, L. Amaral, G. Spengler, "Possible biological and clinical applications of phenothiazines", Anticancer Res. 37, 5983-5993, **2017**.
3. Z.S. Huang, H. Meier, D. Cao, "Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells", J. Mater. Chem. 4, 2404-2426, **2016**.
4. E. Ravindran, N. Somanathan, "Efficient and thermally stable non-doped red oleds based on a bird-like donor-acceptor fluorophore with aggregation induced emission enhancement and intramolecular charge transfer", J. Mater. Chem. C. 5, 7436-7440, **2017**.
5. J. Lu, S. Zhu, H. Su, R. Liu, Y. Li, H. Zhu, "Synthesis, luminescence and excited state absorption properties of conjugated d- π -a and d- π -d phenothiazine compounds", J. Lumin. 205, 158-166, **2019**.
6. A. Haque, R.A. Al-Balushi, I.J. Al-Busaidi, M.S. Khan, P.R. Raithby, "Rise of conjugated poly-yenes and poly(metallaynes): from design through synthesis to structure-property relationships and applications", Chem. Rev. 118, 8474-8597, **2018**.
7. K. Pluta, M. Jelen, B.M. Młodawska, M. Zimecki, J. Artym, M. Kocieba, E. Zaczynska, "Azaphenothiazines - Promising phenothiazine derivatives. An insight into nomenclature, synthesis, structure elucidation and biological properties", Euro. J. Medi. Chem. 138, 774-806, **2017**.
8. R.A. Al-Balushi, A. Haque, M. Jayapal, M.K. Al-Suti, J.

- Husband, M.S. Khan, O.F. Koentjoro, K.C. Molloy, J.M. Skelton, P.R. Raithby, "Experimental and theoretical investigation for the level of conjugation in carbazole-based precursors and their mono-, di-, and polynuclear pt(ii) complexes", *Inorg. Chem.* 55, 6465-6480, **2016**.
9. C. Maglione, A. Carella, R. Centore, P. Chavez, P. Leveque, S. Fall, N. Leclerc, "Novel low bandgap phenothiazine functionalized dpp derivatives prepared by direct heteroarylation: application in bulk heterojunction organic solar cells", *Dyes Pigm.* 141, 169-178, **2017**.
 10. S. Revoju, S. Biswas, B. Eliasson, G.D. Sharma, "Phenothiazine-based small molecules for bulk heterojunction organic solar cells; variation of side-chain polarity and length of conjugated system", *Org. Electron.* 65, 232-242, **2019**.
 11. Y. Rout, R. Misra, R. Singhal, S. Biswas, G.D. Sharma, "Phenothiazine-based small molecule organic solar cells with power conversion efficiency over 7% and open circuit voltage of about 1.0 v using solvent vapor annealing", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 6321-6329, **2018**.
۱۲. م. حسین‌نژاد، م. قهاری، "مروری بر نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیانیم مورد استفاده در سلول خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا"، نشریه مطالعات در دنیای رنگ، ۹، ۶۴-۵۵، **۱۳۹۸**.
۱۳. ه. پوررادی، ک. قانی، م. مهدوی، "سنتر نانو ساختار هیدروکسید لایه‌ای دوگانه روی-آلومینیم و بررسی اثر آن بر بازدهی سلول خورشیدی پروسکایتی"، ۱۲ نشریه علوم و فناوری رنگ، ۲۶۹-۲۶۱، **۱۳۹۷**.
14. M. Jayapal, A. Haque, I.J. Al-Busaidi, N. Al-Rasbi, M.K. Al-Suti, M.S. Khan, R. Al-Balushi, S.M. Islam, C. Xin, W. Wu, W.-Y. Wong, F. Marken, P.R. Raithby, "Dicopper (i) complexes incorporating acetylide-functionalized pyridinyl-based ligands: synthesis, structural, and photovoltaic studies", *Inorg. Chem.* 57, 12113-12124, **2018**.
 15. M. Hosseinezhad, M. Ghahari, H. Shaki, J. Movahedi, "Investigation of DSSCs performance: the effect of 1,8-naphthalimide dyes and Na-doped TiO₂", *Prog. Color Colorant Coat.* 13, 177-185, **2020**.
 16. J. S. Luo, Z. Q. Wan, C. Y. Jia, "Recent advances in phenothiazine-based dyes for dye-sensitized solar cells", *Chin. Chem. Lett.* 27, 1304-1318, **2016**.
 17. A.F. Buene, N. Uggerud, S.P. Economopoulos, O.R. Gautun, B.H. Hoff, "Effect of π -linkers on phenothiazine sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Dye Pigm.* 151, 263-271, **2018**.
 18. M. Hosseinezhad, S. Moradian, K. Gharanjig, "Synthesis and characterisation of eight organic dyes for dye sensitised solar cells", *Mater. Technol.* 29, 112-117, **2014**.
 19. M. Hosseinezhad, "Improvement performance of dye sensitised solar cells from co-sensitisation of TiO₂ electrode with organic dyes based on indigo and thioindigo", *Mater. Technol.* 31, 348-351, **2016**.
 20. M. Hosseinezhad, K. Gharanjig, S. Moradian, S. Tafaghodi, "Synthesis and application of some novel fluorescent heterocyclic disperse dyestuffs based on phenothiazine on polyester", *Arabian J. Chem.* 12, 2069-2076, **2019**.
 21. U. Eiamprasert, J. Sudchanham, P. Surawatanawong, P. Pakawatpanurut, S. Kiatisevi, "Additional donor bridge as a design approach for multi-anchoring dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 352, 86-97, **2018**.
 22. S. Xiong, Y. Wang, J. Lin, X. Yu, J. Tao, Y. Wu, G. Yu, C. Pan, Y. Yamauchi, "D- π -A conjugated polymer dyes-covered TiO₂ compact layers for enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells", *Synth. Met.* 244, 73-79, **2018**.
 23. R.M. El-Shishtawy, J.-D. Decoppet, F.A.M. Al-Zahrani, Y. Cao, S.B. Khan, M.S. Al-Ghamdi, B.G. Alhogbi, A.M. Asiri, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Influence of redox electrolyte on the device performance of phenothiazine based dye sensitized solar cells", *New J. Chem.* 42, 9045-9050, **2018**.
 24. S. Wang, H. Zhang, B. Zhang, Z. Xie, W.Y. Wong, "Towards high-power-efficiency solution-processed OLEDs: Material and device perspectives" *Mater. Sci. Eng. R* 140, 100547, **2020**.
 25. L.P. Ravaro, K.P.S. Zaroni, A.S. Camargo, "Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices", *Energy Rep.* 6, 37-45, **2020**.
 26. G.M. Mudd, "Key trends in the resource sustainability of platinum group elements", *Ore. Geol. Rev.* 46, 106-117, **2012**.
 27. A. Haque, R. Ilmi, I.J. Al-Busaidi, M.S. Khan, "Coordination chemistry and application of mono- and oligopyridine-based macrocycles", *Coord. Chem. Rev.* 350, 320-339, **2017**.
 28. X. Qiu, J. Shi, X. Xu, Y. Lu, Q. Sun, S. Xue, W. Yang, "Tuning the optoelectronic properties of phenothiazine-based d-a-type emitters through changing acceptor pattern", *Dye Pigm.* 147, 6-15, **2017**.
 29. J. Shi, L. Xu, C. Chen, X. Lv, Q. Ding, W. Li, S. Xue, W. Yang, "Efficient and colorpurity blue electroluminescence by manipulating the coupling forms of d-a hybrids with phenothiazine as the strong donor", *Dye Pigm.* 160, 962-970, **2019**.
 30. H.S. Kim, H. Park, S.-R. Park, S.H. Lee, Y. Ahn, Y.S. Lee, M.C. Suh, "Photophysical properties of thermally activated delayed fluorescent materials upon distortion of central axis of donor moiety", *J. Phys. Chem. C* 122, 28576-28587, **2018**.
 31. J.H. Kim, M. Eum, T.H. Kim, J.Y. Lee, "A novel pyrrolocarbazole donor for stable and highly efficient thermally activated delayed fluorescent emitters", *Dye Pigm.* 136, 529-534, **2017**.
 32. Z. Ren, R.S. Nobuyasu, F.B. Dias, A.P. Monkman, S. Yan, M.R. Bryce, "Pendant homopolymer and copolymers as solution-processable thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes", *Macromol.* 49, 5452-5460, **2016**.
 33. Y. Im, M. Kim, Y.J. Cho, J.-A. Seo, K.S. Yook, J.Y. Lee, "Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters", *Chem. Mater.* 29, 1946-1963, **2017**.
 34. K. Shanmugasundaram, M.S. Subeesh, C.D. Sunesh, R.K. Chitumalla, J. Jang, Y. Choe, "Green electroluminescence from charged phenothiazine derivative", *J. Phys. Chem. C* 120, 20247-20253, **2016**.
 35. Z. Shariatinia, "Recent progress in development of diverse kinds of hole transport materials for the perovskite solar cells: a review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 119, 109608, **2020**.
 36. N. Berton, R. Nakar, B. Schmaltz, "DMPA-containing carbazole-based hole transporting materials for perovskite solar cells: Recent advances and perspectives", *Synth. Met.* 252, 91-106, **2019**.
 37. J. Sivanadanam, S. Mandal, I.S. Aidhen, K. Ramanujam, "Design of cone-shaped hole transporting material organic structures for perovskite solar cells applications", *Chem. Sel.* 3, 8159-8166, **2018**.
 38. R. Grisorio, B. Roose, S. Colella, A. Listorti, G.P. Suranna, A. Abate, "Molecular tailoring of phenothiazine-based hole-transporting materials for high-performing perovskite solar cells", *ACS Energy Lett.* 2, 1029-1034, **2017**.
 39. K. Wu, S. Pan, "review on structure-performance relationship toward the optimal design of infrared nonlinear optical

- materials with balanced performances", *Coord. Chem. Rev.* 377, 191-208, **2018**.
40. B. Kim, J. Lee, Y. Park, C. Lee, J.W. Park, "Highly efficient new hole injection materials for organic light emitting diodes base on phenothiazine derivatives", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 6404–6408, **2014**.
41. S. Narayanan, A. Abbas, C.P. Anjali, S. Xavier, C.S. Kartha, K.S. Devaky, K. Sreekumar, R. Joseph, "Low band gap donor-acceptor phenothiazine copolymer with triazine segment: design, synthesis and application for optical limiting devices", *J. Lumin.* 198, 449–456, **2018**.
42. S. Edappadikkunnummal, S.N. Nherakkayyil, V. Kuttippurath, D.M. Chalil, N.R. Desai, C. Keloth, "Surface plasmon assisted enhancement in the nonlinear optical properties of phenothiazine by gold nanoparticle", *J. Phys. Chem. C* 121, 26976–26986, **2017**.
43. A. Rehman, X. Zeng, "Interfacial composition, structure, and properties of ionic liquids and conductive polymers for the construction of chemical sensors and biosensors: a perspective", *Current Opin. Electrochem.*, 23, 47-56, **2020**.
44. P.K. Kalambate, Z. Rao, J. Wu, Y. Shen, R. Boddula, Y. Huang, "Electrochemical (bio) sensors go green", *Biosensor Biochem.*, **2020**, Doi: 10.1016/j.bios.2020.112270.
45. E. Ramachandran, S.A.A. Vandarkuzhali, G. Sivaraman, R. Dhamodharan, "Phenothiazine based donor-acceptor compounds with solid-state emission in the yellow to nir region and their highly selective and sensitive detection of cyanide ion in ppb level", *Chem. Eur. J.* 24, 11042–11050, **2018**.