

Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств

© Т.А. Юрре[¶], Л.И. Рудая, Н.В. Климова, В.В. Шаманин*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
198013 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

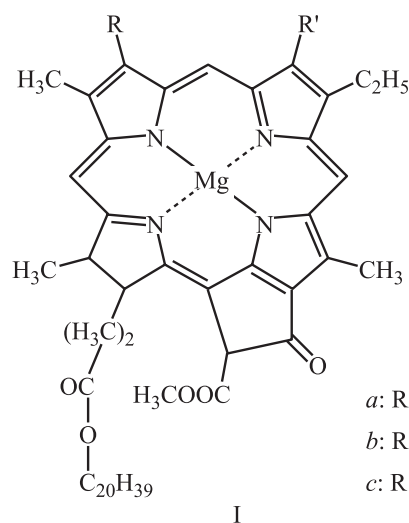
Приведен обзор материалов для органических фотовольтаических ячеек и светоизлучающих устройств. Наиболее исследованными органическими материалами, обеспечивающими высокую эффективность фотоэлектрического преобразования энергии, являются системы, сенсibilизированные красителями. Выявлены системы, обеспечивающие эффективную люминесценцию, на основе сопряженных полимеров, комплексов редкоземельных элементов с органическими лигандами и красителей. Для решения задачи эффективного фотоэлектрического преобразования необходимо апробировать сенсibilизацию различными типами красителей. Фталоцианины (Pc) и пентацены (Pn) представляют особый интерес. Фталоцианины — наиболее перспективные материалы, так как они легко синтезируются, нетоксичны, и их электрические характеристики широко исследованы. Использование уникального электронного акцептора C₆₀ значительно повышает эффективность превращения солнечной энергии в электричество. Для создания органических фотовольтаических ячеек широко используются проводящие ароматические и гетероциклические полимеры: поли(*p*-фенилен-винилены) (PPV), полианилины (PANI), полипирролы (Ppy) и политиофены (PTh). Органические фотопроводящие материалы обеспечивают высокую светочувствительность и низкий темновой ток. Из-за доступности и простоты нанесения они позволяют изготавливать относительно дешевые фотовольтаические ячейки.

Фотопроводящие органические материалы, используемые в настоящее время в фотовольтаических системах, чрезвычайно многообразны по химической природе. Цель работ многочисленных исследователей в этом еще формирующемся научном направлении — химической фотонике — заключается в создании упорядоченных молекулярных ансамблей, базирующихся на ароматических и гетероароматических соединениях с электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, способных к образованию комплексов с переносом заряда, интенсивно поглощающих излучение ультрафиолетового (УФ), видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов спектра. Именно они являются основой материалов молекулярной электроники, фотовольтаических изделий, фотопреобразователей энергии с достаточно высокими электрофизическими и оптическими характеристиками и длительными сроками эксплуатации.

Органические конформационные нежесткие гетероароматические системы, в которых фотохимические и фотофизические процессы связаны с фотоиндуцируемыми изменениями структуры, являются основой „понятливых“ („intelligent“) или „умных“ („smart“) молекулярных ансамблей, способных существовать в бистабильных состояниях для записи и обработки информации. В этих системах общие, характерные для молекул с C–X-группами (где X=O, N, S и т.д.), особенности электронного строения удачно сочетаются с высокой стабильностью структуры, которая четко проявляется в формировании спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств.

Супрамолекулярный ансамбль объединяет в единую систему различные типы молекул *D*– π –*A*, где *D* — богатый электронами донор, π — сопряженный полимер или олигомер, *A* — акцептор электронов.

Среди инициируемых светом процессов фотосинтез наиболее важен для живой природы и тем самым для людей, в нем представлен идеальный супрамолекулярный ансамбль. Его главное звено — молекула хлорофилла (I). Хлорофиллы — производные ароматического порфирина, включающие конденсированные пятичленные пиррольные кольца и заместители в β -положениях пиррольных ядер; в качестве комплексообразователя выступает Mg.

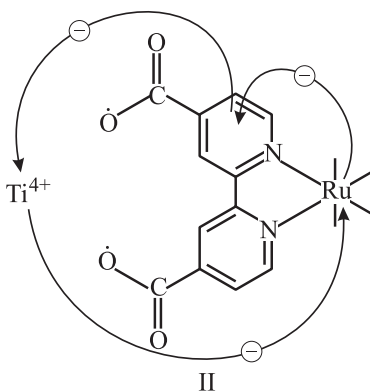


a: R = HC=CH₂; R' = CH₃
b: R = HC=CH₂; R' = CHO
c: R = CHO; R' = CH₃

[¶] E-mail: rudi@mail.avmgroun.ru

Каждая молекула хлорофилла организована через ряд промежуточных ступеней в достаточно сложные образования — хлоропласты. Последние агрегируют в дискоттики — упорядоченные формирования, обладающие одновременно анизотропными и аморфными свойствами. Таким образом, во всех высших растениях за эффективность фотосинтеза отвечает упорядоченный супрамолекулярный ансамбль. При этом в природных материалах поглощающее свет вещество находится в составе полимерной слоевой матрицы, что в значительной мере определяет его свойства. Окисление химически активной фотовозбужденной молекулы хлорофилла и инициирование цепи окислительно-восстановительных реакций оказывается возможным благодаря локализации пигмента в упорядоченной липидно-белковой матрице. Нативные агрегаты хлорофилла, в которых идет окисление, рассматриваются в литературе как полупроводники. При этом предполагается миграция заряда по зоне проводимости к разделенным пространством центрам захвата акцепторами или донорами электронов, где и происходит диссоциация на противоположно заряженные носители.

Системы, имитирующие в весьма отдаленном приближении фотосинтез, предложены в работах Graetzel [1]. Мезо- или нанокристаллические окислы (окислы Ti, Sn, Zn и т.д.) используются при формировании тонкопленочных электродов. Для сенсibilизации используются бипиридиниевые комплексы Ru (II). Ширина запрещенной зоны для TiO₂, не поглощающего видимый свет, составляет 3.2 эВ. При этом TiO₂ выступает в роли биологической липидной мембраны. От фотовозбужденного комплекса осуществляется электронный перенос к эффективному акцептору электронов — частице окисла.



Мезо- или нанокристаллические окислы (Ti, Zn) используются при формировании тонкопленочных электродов, самоорганизующихся в кубические построения. Эти системы сенсibilизированы бипиридиниевыми комплексами Ru (II). Электронный перенос осуществляется от фотовозбужденного комплекса, где органические лиганды являются антеннами, к частице окисла — эффективному акцептору электронов. Фотовольтаические и электрофизические параметры этих систем достаточ-

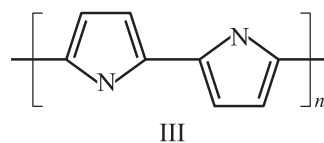
но высоки: ток короткого замыкания $I_{sc} = 18.3 \text{ mA/cm}^2$, напряжение холостого хода $V_{oc} = 0.72 \text{ V}$, фактор заполнения $FF = 0.73$, квантовая эффективность $\eta = 10\%$. Предложен и олигомерный вариант — Ru-комплексы полипиридина, связанные этилильными мостиками для лучшей делокализации электронов [2].

Используя бипиридиниевые комплексы Ru, химически связанные с полимерами (полистирольной структуры), удалось продемонстрировать стабилизацию фотоанодов *n*-GaAs, эффективность преобразования фотоэлектрохимического солнечного элемента 12%. Такая полимерная система должна иметь слабые адгезионные связи. Тем не менее в 2002 г. группой исследователей школы Graetzel был получен патент на твердотельный гетеропереход в сенсibilизированных солнечных элементах [3].

Фотопроводящие полимеры в фотовольтаике — наиболее привлекательный раздел в изучении органических материалов. Обзоры [4–8] описывают свойства основных классов используемых полимеров, приводят для каждого из них данные по ширине запрещенной зоны и предельной, достигнутой при допировании, проводимости. Механизмы проводимости новых органических полимеров 4-го поколения обсуждаются в обзорах нобелевских лауреатов A.G. MacDiarmid [7] и Alan J. Heeger [8].

Прорывом в области проводящих полимеров явилось использование полиацетилена, известного в мире из работ Н. Shirakawa. Показан солитонный механизм проводимости, главное преимущество — существенная делокализация π -электронов вдоль макромолекулы [5].

Среди различных проводящих полимеров полипиррол (PPy) (III) и его производные представляют особый интерес благодаря высокой проводимости, стабильности в окисленном состоянии, интересным редокс-свойствам. Привлекают также простота и доступность исходных мономеров — пирролов. Полипиррол (PPy) получают полимеризацией пиррола [6]. Существуют химические и электрохимические способы его получения. Из всех пятичленных ароматических гетероциклов природа „выбрала“ пиррол для построения „пигментов жизни“ — хлорофиллов и гемоглобина, а также других жизненно важных супрамолекулярных структур (разнообразных порфиринов, продигнозинов, витамина B₁₂ и т.п.).



Исходный полисопряженный полимер (III) обладает проводимостью от 10^{-10} до 10^{-5} C/cm , допирование ведет к металлической или полупроводниковой проводимости от 1 до 10^5 C/cm .

При исследовании природы электронной проводимости PPy показано, что нейтральный недопирован-

ный PPy является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 4 эВ. При окислении происходит сдвиг граничных уровней и величина запрещенной зоны уменьшается до $\lesssim 2.5$ эВ, т.е. PPy становится полупроводником. Поляроны (катион-радикалы) и биполярны (дикаатионы) охватывают обычно по 3–4 звена полимерной цепи PPy [8].

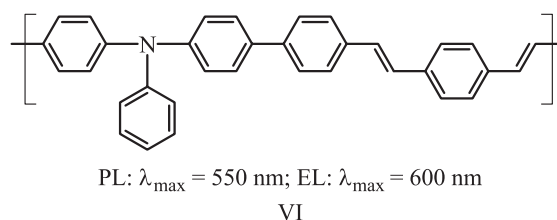
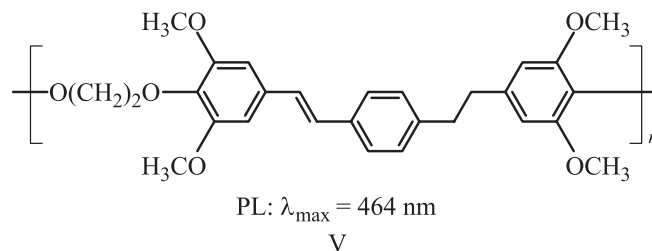
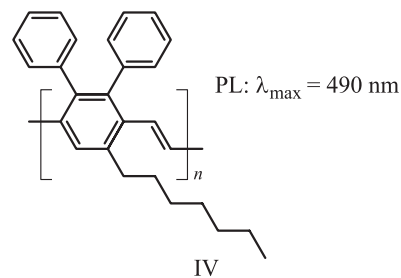
Выбор аниона — допанта (I_2 , $FeCl_3$ и т.д.) определяется требованиями к свойствам полимера. При гидрофобных анионах уменьшается чувствительность PPy к влаге. В присутствии оптически активных анионов (например, (\pm)-камфосульфоновой кислоты) получают оптически активный полимер. Для получения гибких и гладких пленок, легко отделяющихся от электрода, используются органические анионы. Ароматические и поверхностно-активные сульфаты — допаны обеспечивают более высокую проводимость и стабильность полимера [6].

Среди фотопроводящих полимеров в настоящее время популярен политиофен (PTh) и его производные, они имеют очень малую запрещенную зону — от 1.0–1.2 эВ до 0.58 эВ. Правда, для конденсированных PPy она еще ниже и составляет 0.38 эВ. В отличие от других проводящих полимеров PPy используется в качестве покрытий, предотвращающих пассивацию поверхности электродов. Одновременно PPy служит слоем для транспорта дырок. Такие системы сконструированы на GaAs, CdS, CdSe [6].

Промышленный интерес до сих пор вызывают полианилины, что обусловлено относительной легкостью их синтеза, низкой ценой, стабильностью на воздухе, эффективностью роста проводимости при включении различных допантов.

Уникальным акцептором в супрамолекулярных ансамблях при создании фотовольтаических ячеек явился фуллерен (Fu). Большой размер и сферическая форма его молекул, пирамидизация атомов углерода обуславливают их высокое сродство к электрону. При фотовозбуждении композита полимер–Fu скорость переноса электрона на Fu меньше 10^{-12} с, образуется возбужденный комплекс с последующим переходом в состояние с разделенными носителями заряда [9].

В богатых π -электронами полимерах с сопряженными связями в основной цепи, конденсированными ароматическими и гетероароматическими кольцами в боковой цепи, содержащих ариламиногруппы, при облучении создаются носители зарядов. В настоящее время наиболее пристальное внимание привлекают полифениленвинилены (PPV), их аналоги, гомо- и сополимеры (IV–VI) [10]. Производные PPV используются как транспортные и излучающие слои, обеспечивающие в зависимости от заместителей синюю или зеленую люминесценцию (фотолюминесценцию — PL, электролюминесценцию — EL). В зависимости от заместителей в бензольных кольцах достигается сдвиг максимума электролюминесценции, например для PPV почти на 80 нм [9].



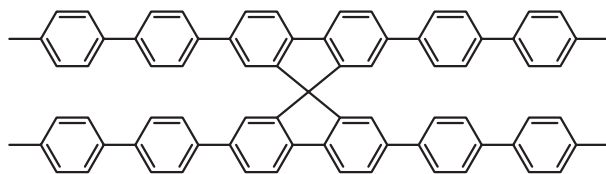
В полимерах структуры IV обнаруживается интенсивная зеленая люминесценция с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} = 490$ нм [11]. Растворимый преполимер наносится тонкой пленкой в вакууме и полимеризуется в нем, обеспечивая зеленую электролюминесценцию.

Растворимый в хлороформе сопряженный полимер V использован для 3-й гармоники Nd-лазера как световой насос [12]. Стимулированное излучение с шириной линии 15 нм наблюдалось в синей области с $\lambda_{\max} = 450$ нм. Максимальная мощность излучения лазера достигала 40 кВт, эффективность преобразования 3.4%.

В 2000 г. были предложены полимеры с синей электролюминесценцией (VI), термостабильность которых обусловлена наличием триариламинного фрагмента. Для них характерна высокая яркость свечения. Энергия высшей занятой орбитали (5.4 эВ) такова, что может быть низкий дырочный барьер, если полимер использовать как активный слой в сэндвичевых структурах фотодиодов. Максимальный ток — 140 мА/см² при 20 В [13].

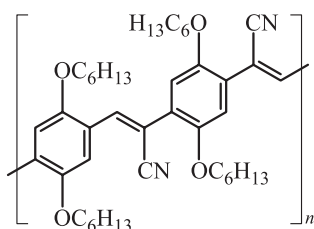
Ряд сопряженных органических полимеров, обеспечивающих электролюминесценцию в диапазоне от синей до инфракрасной области спектра предложен в 1998 г. разработчиками фирмы Hoechst [4]. В светодиодах на их основе достигнута яркость $\gtrsim 1000$ кд/м² при напряжении < 3 В, продолжительность свечения > 5000 ч. Плохая растворимость полимеров с большой молекулярной массой вынуждает обратиться к олигомерным, значи-

тельно более низкомолекулярным продуктам, однако при этом гипсохромно сдвигается λ_{\max} люминесценции. В этом плане наиболее интересным представляется использование спиро-6-парафениленов (VII) [4].

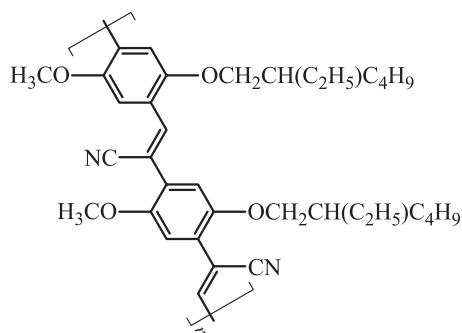


VII

В Cavendish Laboratory (Cambridge) полимеры с PPV-сегментами, содержащими нитрильные группы, были использованы в смесях структур VIII и IX с нанокристаллами CdSe различного размера, 3,3, 4,0, 2,5 нм.



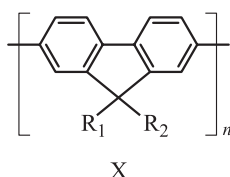
VIII



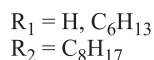
IX

При этом было достигнуто эффективное разделение зарядов и сильная фотолюминесценция [14]. На основе подобных PPV-полимеров с CN-заместителями компания Cambridge Display Technology объявила, что в 2002 г. представит полноцветный полимерный дисплей [15].

В 1991 г. группа Ohmori предложила использовать полимеры, содержащие флуореновый фрагмент, в качестве люминесцентных слоев фотодиодов (X) [16]. Это структуры с синей линией люминесценции: $\lambda_{\max} = 470$ нм. Через 5 лет они же сделали трехслойный светодиод с красной и синей люминесценцией [17].



X



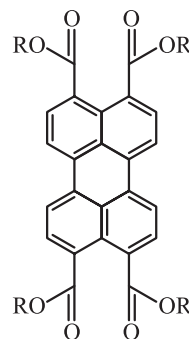
Параллельно в 1987 г. группой Tasch (Австрия) предложен светодиод белого излучения на основе смеси полимера с очень жесткой полимерной флуореновой структурой и периленовым олигомером [18]. В Кембридже Millard с сотрудниками разработал материал, также основанный на полифлуоренах со звеньями, позволяющими варьировать эмиссию с достаточно высокими показателями: высокой стабильностью белого излучения, эмиссией при 70–80°C и продолжительностью операций 1000 ч. Разработка представляет коммерческий интерес [19].

Объемность макромолекул флуоренов затрудняет их вращение вокруг цепи. Повышение степени кристалличности облегчает перенос заряда, что в свою очередь объясняется равномерностью расстояния между фромфорами и увеличением степени их перекрытия.

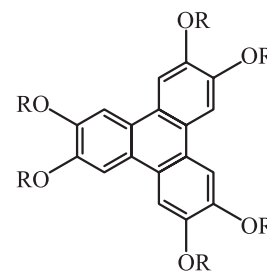
О совмещении материала транспорта дырок с флуореном сообщил в 2000 г. Fletcher с сотрудниками [20]. На этой основе Dew Chemical Company, Midland выпустила диоды зеленого излучения яркостью более 25 000 кд/м², в пике она достигала 2 000 000 кд/м² при импульсном напряжении 100 В.

После PPV — первого полимера, интенсивно используемого для светодиодов, внимание исследователей привлек поли(9,9-диоктилфлуорен), дающий синее свечение с квантовым выходом флуоресценции 45% в твердом состоянии, яркость электролюминесценции с $\lambda_{\max} = 436$ нм составляет 0,25 кд/м², в изделии 600 кд/м² [21].

Вариант дизайна — совмещение транспортного аминного слоя и периленового фрагмента, обеспечивающее красную люминесценцию с $\lambda_{\max} = 580$ нм, яркостью 4800–8700 кд/м² [22]. Замещенные периленовые производные позволили получить яркую красную люминесценцию. Колумнарные жидкокристаллические производные периленов (XI, XII) представлены и как слой транспорта дырок — для производных периленов, богатых электронами, и как слой транспорта электронов — для электронодефицитных периленов.



XI

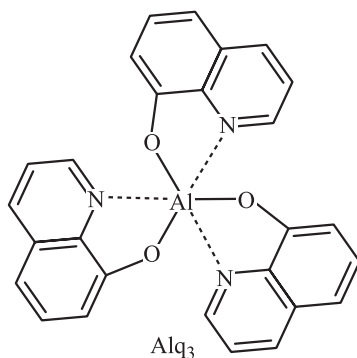


XII

Оба производных являются жидкокристаллическими при комнатной температуре и могут быть использованы в светодиодах [23]. Колумнарные жидкие кристаллы или колумнарная кристаллическая фаза дискотиков на

основе ароматических соединений являются прекрасной транспортной средой для зарядов, благодаря их π -электронной системе, которая усилена богатыми электронами алкокси-заместителями. Большинство из них также сильно флуоресцируют, поэтому в центрах исследований университетов Тулузы и Бордо разработаны двухслойные светодиоды на основе перилена-тетракарбоксилата и гексабутоксигрифенилена. Получена фотолюминесценция с $\lambda_{\max} = 620$ нм, ширина полосы 80 нм.

Выбор обусловлен удобной для работы температурой плавления гексагональной колумнарной кристаллической фазы при 244°C, изотропизм проявляется при 313°C; другая причина — большая величина проводимости перилена с короткой цепью. В комбинации с трис(гидроксифинолином) алюминия (XII) (Alq_3) перилен выступает как эмиттерный и транспортный слой электронов, яркость электролюминесценции 15 кд/м² при 0.03 А/см² и 30 В. Постоянный уровень люминесценции сохраняется 18 ч, и свечение уменьшается вдвое еще за 22 ч. Эти светодиоды сравнимы по характеристикам с обычными, использующими Alq_3 и диамины [23].



XIII

Полигетероарилены — полимеры с высокой фоточувствительностью, наличие неподеленной пары атома азота должно создавать благоприятные условия для максимального обобществления π -сопряженных связей. Удельная проводимость составляет 10^{-10} – 10^{-13} С/см. Фоточувствительность не зависит от длины молекулярной цепи, но зависит от степени регулярности надмолекулярной структуры, увеличиваясь на порядок при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию.

Для полиимидов характерно сочетание фотовольтаических свойств с хорошими электрическими и механическими характеристиками. Их фотополупроводниковые свойства определяются донорно-акцепторными взаимодействиями структурных элементов полиимидных цепей — диимидных фрагментов и ариленовых остатков. В ароматических полиимидах, цепи которых включают чередующиеся электроноакцепторные диимидные и электронодонорные ариленовые фрагменты, осуществляется межцепное донорно-акцепторное взаимодействие этих структурных элементов по типу комплек-

са с переносом заряда (КПЗ), по характеру люминесценции ее источником являются возбужденные состояния с переносом заряда — эксиплексы, по природе не отличающиеся от возбужденного состояния КПЗ [24]. Представлены электролюминесцентные и транспортные свойства слоев несопряженных антрацен-содержащих полимеров [25].

Продолжая работы с этим полимером, сотрудники института физической химии им. Карпова, совместно с Эдинбургским университетом, [26] показали существование эффективной электролюминесценции в однослойных светодиодах при включении в полимерный слой нанокристаллической фазы J -агрегатов карбоцианиновых красителей. J -агрегаты играют активную роль в переносе заряда в композитах. Показано наличие очень узкой линии излучения с максимумом в красной и ИК областях спектра. Разработанные на основе жестких периленовых мезогенов светодиоды возбуждаются He–Ne-лазером [27]. Излучение He–Ne-лазера не поглощается слоем Alq_3 (XIII), но по спектральному положению совпадает с коротковолновой полосой поглощения периленового мезогена 1.85 эВ и плечом основной полосы с максимумом при 2.3 эВ. Излучающий слой — Alq_3 (XIII), электролюминесценция, характерная для него, обнаруживается даже через неделю после облучения. Диоды могут быть использованы в устройствах оптической памяти или жидкокристаллических дисплеях.

В ароматических молекулах π – π^* -перекрывание орбиталей обуславливает малую подвижность носителей зарядов. Металлоорганические и комплексные соединения позволяют рассмотреть дополнительное перекрывание орбиталей d – d или d – σ . Однако в металлоорганических комплексах с ароматическими лигандами трудно добиться образования бесконечных цепочек атомов металла. При „толщине“ ароматической молекулы 3.4 Å упаковка ароматических молекул в кристалл не позволяет реализовать сильные связи между атомами металла. При использовании таких лигандов, как хинолин, имидазол, фенантролин, электронные ядра объединяются за счет d – π -орбиталей, что позволяет снять геометрические ограничения [28].

В работах гонконгской группы исследователей, представляемой Gao [29], была получена белая люминесценция, реализованная на конструкции ИТО/НТЛ/Tb(acac)₃phen/Mg:Ag (acac — ацетилацетонат, phen — фенантролин). Слой транспорта дырок (НТЛ) включает смесь поли(N -винилкарбазола) и арилдиаминов в различных соотношениях, при этом несколько изменяется спектр электролюминесценции.

При включении в многослойную структуру комплексов Tb, Eu, Al с органическими лигандами получена интенсивная люминесценция — яркость 90 кд/м² при напряжении 14 В. По сравнению с другими образцами материалов с белой люминесценцией, в которых достигнуты яркости 2000–4000 кд/м², этот уровень мал. Авторы [30] объясняют это вероятным образованием

эксиплексов между комплексом Tb и производным тетрафенилдиамин (TPD), что понижает квантовую эффективность люминесценции. В спектре люминесценции обнаруживаются три дискретных пика при 410–420, 545 и 615 нм, соответствующие TPD, Tb- и Eu-комплексам.

Комплекс Tb играет роль как слоя транспорта электронов, так и источника зеленой люминесценции, а также несет функцию блокатора, препятствуя рекомбинации электронов и дырок, что может иметь место в транспортном дырочном слое [30].

Прорывом по достигнутой яркости электролюминесценции стали структуры, основанные на зеленой электрофосфоресценции трис(2-фенилпиридин)иридия. Материал с интенсивной зеленой люминесценцией был предложен сотрудниками Принстонского университета [31]. Комплексы трис(2-фенилпиридин)Ir допируют матрицу „хозяина“ 4,4'-дикарбазолдифенила. При этом сам „хозяин“ имеет синюю люминесценцию с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} = 400$ нм, Ir-комплекс — зеленую. Эти конструкции показывают высокую эффективность — 8% (26 кд/А, 19 люм/Вт при напряжении 4.3 В). Авторы объясняют эти значения переносом энергии из синглетного S^* и триплетного T^* возбужденных состояний „хозяина“ к Ir-комплексу, что сопровождается эффективным внутримолекулярным излучением. Короткое время фосфоресценции Ir-комплекса (< 1 мкс) ограничивает насыщение источника при высокой проводимости. Барьерным слоем служит TPD. В пике люминесценции яркость составляет 100 000 кд/м² [31].

В исследовательских центрах компании Toyota исследован ряд новых бензоксазольных и бензтиазольных комплексов Zn и Al, в которых наблюдается сильная люминесценция от желтого до сине-зеленого цвета (табл. 1) [32].

Светодиоды с полициклическими лигандами показывают синюю люминесценцию с квантовой эффективностью 1.5–1.7% и яркостью 300 кд/м² при допировании периленом. При желтой люминесценции квантовая эффективность ниже 0.8%. Слои, включающие

Таблица 1. Электролюминесцентные характеристики комплексов с гетероароматическими лигандами

Комплекс	λ_{\max} , нм	Цвет	Яркость, кд/м ²
Zn(ODZ) ₂	449	Синий	11000 (18 В)
Zn(TDZ) ₂	508	Зелено-синий	4020 (12 В)
Zn(PhPy) ₂	485	Сине-зеленый	11450 (15 В)
Zn(BIZ) ₂	447	Синий	4100 (13 В)
Alpq ₃	550	Желтый	26000 (14 В)
Al(ODZ) ₃	447	Синий	3500 (18 В)

Примечание.

Zn(ODZ)₂ — бис[2-фенил-4(2-гидроксифенил)оксидиазолато]Zn;
 Zn(TDZ)₂ — бис[2-фенил-4(2-гидроксифенил)тиадиазолато]Zn;
 Zn(PhPy)₂ — бис[2,2'-гидроксифенил]пиридинато]Zn;
 Zn(BIZ)₂ — бис[N-фенил-2(2-гидроксифенил)бензимидазолато]Zn;
 Al(ODZ)₃ — трис[2-фенил-4(2-гидроксифенил)оксидиазолато]Al.

Таблица 2. Характеристики солнечных элементов

Слой	V_{os} , мВ	I_{sc} , мкА	FF	P , мкВт/см ²	η , 10 ⁻² %
PSF	600	26.00	0.41	7.61	2.54
MB	425	7.92	0.64	1.79	0.10
AO	4	—	—	—	—
PSF + AO	685	24.00	0.33	9.04	4.50
PSF + MB	665	22.75	0.32	6.05	3.02

Примечание. PSF — феносафранин; MB — метиленовый голубой; AO — акридиновый оранжевый. η — эффективность преобразования солнечной энергии, P — эффективная мощность.

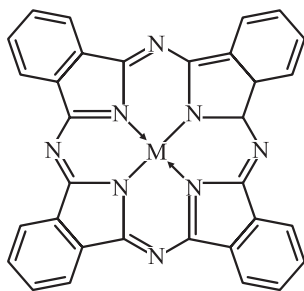
Zn(ODZ)₂, Al(ODZ)₃ и Zn(BIZ)₂, показали чистую синюю люминесценцию с пиком в области 450 нм, для слоев Zn(PhPy)₂ и Zn(TDZ)₂ характерна сине-зеленая с максимумом при 485 нм и зелено-синяя с максимумом при 508 нм люминесценция соответственно. Таким образом, показано влияние структурных изменений на электролюминесцентные свойства. У вновь синтезированных комплексов Alpq₃ (лиганды — фенилзамещенные гидроксифенолины) интенсивность излучения ниже, чем у Alq₃, результаты по стабильности также ниже. Только Alq₃ имеет продолжительность электролюминесценции > 500 ч, во всех остальных случаях — 5–10 ч [32].

Низкомолекулярные комплексы редкоземельных элементов с органическими лигандами — удобный вариант создания светодиодов красной, зеленой, синей люминесценции. Их смеси обеспечивают яркое белое свечение. Наиболее широкое применение получил комплекс трис(окси-хинолинато)алюминия (Alq₃), который включается как в низкомолекулярные слои, так и в полимерные (например с PPV) композиты.

Ряд конденсированных ароматических и гетероароматических соединений, используемых в светодиодах и элементах солнечных батарей, включают 9-алкил- и 9,9-диалкилфлуорен, рубрен, пентацен, перилены, кумарин, производные феназинов и тиразинов. Тип фотовольтаических ячеек, сенсibilизированных красителями, является в настоящее время достаточно перспективным. Последнее подтверждается широкими научными и техническими разработками.

Варианты элементов солнечных батарей и светодиодов, основанных на редокс-системе красителей разработаны в Чандрапурском университете Калькутты [33]. Были исследованы красители — производные тиразинов, феназинов, ксантенов, акридинов, триарилметанов. Оценены их фотоэлектрохимические параметры и показаны возможности использования феназиновых красителей в элементах солнечных батарей. Этой же группой исследователей показана значительно большая эффективность смесей красителей феносафранина (PSF) и метиленового голубого (производного тиазина) или PSF и флуоресцеина акридинового оранжевого (ксантенового красителя), чем индивидуальных красителей (табл. 2) [34]. Используются полупрозрачные электроды SnO₂, In₂O₅, ZnO.

К настоящему времени широко разработаны фотовольтаические системы на основе богатых электронами фталоцианинов (Pc) (XIV) [35]. Их экологическая безопасность, низкая стоимость, технологическая доступность синтетических методов, далеко не использованные электрические свойства определяют возможности как дальнейшего значительного увеличения их применения в электронных изделиях, так и повышения эффективности научных разработок.



M = Cu, Ni, Co, Si, Ge

XIV

Металлоцианины — молекулярные кристаллы с малой шириной разрешенных энергетических зон, порядка тепловой энергии kT , широко разрабатываются в последние годы. Огромное количество фталоцианинов (Pc), используемых в фотовольтаических ячейках,

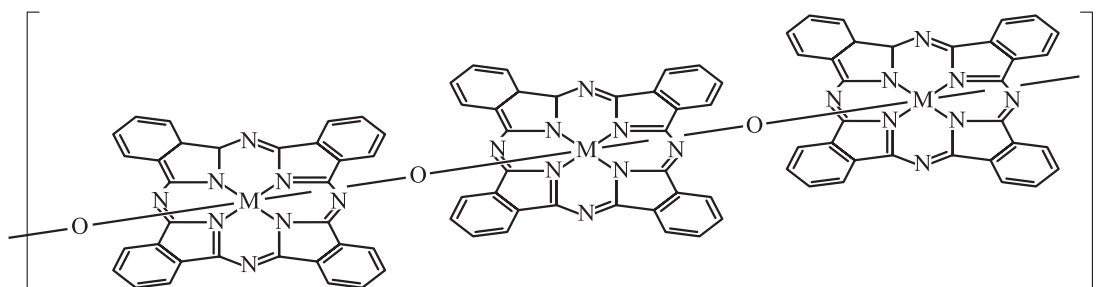
включают катионы Cu, Co, Ni, Pd, VO, TiO и т.д. Эффективность преобразования энергии для Pc невелика, она сильно зависит от способа формирования слоев, включающих эффективные акцепторы электронов, допирования (табл. 3). В качестве допантов описаны I₂ и тетрацианохинондиметан.

Двухслойные системы PcCu/C₆₀ для солнечных батарей показали очень высокую эффективность преобразования — 3.6% при $I_{sc} = 13 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.53$, FF = 0.52 с пиком квантовой эффективности 18% при 620 нм. При этом фуллерен C₆₀ выступает как акцептор, а также служит для транспорта электронов [36].

Электролюминесцентные диоды, содержащие замещенные Pc, приготовлены вакуумным напылением в университете Тюбингена. Положения максимума и относительная интенсивность люминесценции приведены в [37].

Один из типов мостиковых макроциклических комплексов — кофасиальные поли(фталоцианато)металлоксаны [PcMO]_n, M = Si, Ge, Sn (XV). Их проводимость резко возрастает при стехиометрическом допировании I₂. На основе Pc в последние годы созданы системы сопряженных лестничных полимеров.

Класс кофасиальных Pc привлекает внимание надеждой на эффективность генерирования, разделения и переноса зарядов [38]. Молекулярная структура кофасиальных Pc имеет сердцевину с C₂-симметрией, вокруг которой расположено плоское Pc-кольцо, расстояние Si—Si составляет 3.32 Å (3.14 Å по нашим данным). Угол



XV

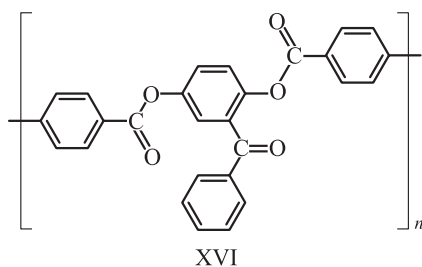
Таблица 3. Характеристики солнечных элементов, включающих макроциклы

Структуры солнечных элементов	I_{sc} , мкА/см ²	V_{oc} , В	η , %	FF	Примечания
Al/C ₆₀ /OEP/OOPPВ/ITO	1.4	0.15	0.01	0.3	ITO-сторона
	1.1	0.35	6	—	Al-сторона
TiO ₂ /H ₂ Pc/NiPc	0.56	0.24	0.02	0.64	—
Al/CuPc/ITO	0.25	0.4	9	—	—
Al/CuPc/ITO	0.25	0.4	—	—	Ионная имплантация
SnO ₂ /CuPc/ВР/Ag	0.5	0.47	0.66	—	Белый свет
SnO ₂ /CuPc/ВР/Ag	0.21	0.47	0.33	0.19	—

Примечание. OEP — октаэтилпорфин, OOPPВ — поли(2,5-диоктилокси-*p*-фениленвинил), ВР — периленовый бордо.

Si—O—Si составляет 179° , угол поворота (колебания) колец, близкий к таковому в PcNi и очень чувствительный к расстоянию между кольцами и заместителями, равен 36.6° (39.6°). Вычисленный и наблюдаемый потенциалы ионизации $\text{Si}(\text{Pc})(\text{OR}_2)$ хорошо согласуются: 6.8 N и 6.46 N. Эти результаты подтверждают, что основной перенос заряда в полимере $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ идет через π -системы Pc и роль поляронов минимальна [38]. В случае кофасиально построенных металломакроциклических проводников хорошим транспортным слоем может оказаться жидкокристаллические олигомер или полимер с сопряженными реакционноспособными мезогенами [39].

Вариантом слоев могут быть олигомеры с жесткой ароматической триадой с 2,5- (XVI) или 3,4-бензофеноновой группировкой в центре мономерной единицы [40], V- или T-образного типа, отличающиеся высокой фотохимической активностью, прозрачностью и способностью к текстурным изменениям под действием света [41,42].



Заключение

Использование фотопроводимости органических материалов в фотовольтаике широко исследуется в последние десятилетия. Однако привлекательность такого подхода резко снижается из-за нестабильности предлагаемых органических материалов, трудности их получения, сложности прогнозирования допирования, изменяющих электрические характеристики.

Для создания высокоэффективных солнечных элементов на органических композитах необходимы:

— современный подход к полимерному синтезу (как на стадии синтеза исходных мономеров, так и на стадии полимеризации), дизайну полимеров;

— высокая точность подбора всех компонентов сложной системы фотопроводящего композита, как по их химической природе (учитывая донорно-акцепторные взаимодействия), так и с точки зрения оптимизации количественного соотношения полимера и низкомолекулярных комплексов.

Возможность выбора супрамолекулярных ансамблей, объединяющих несколько разных типов молекул, потенциально способных выполнять функции микропроцессора, удобство сочетания неорганических и органических

компонентов в системах определяют в последнее время устойчивый интерес к органическим материалам при создании фотовольтаических приборов.

Разнообразие молекулярных ансамблей, различие представлений об энергетической структуре каждого компонента системы, неупорядоченность полимерных матриц не ведут к быстрому выходу на идеальные результаты. Основные направления исследований в области молекулярной электроники и нанотехнологии ориентированы на создание новых молекулярных систем аккумуляции световой и электрической энергии, наноматериалов для светоизлучающих диодов. При этом почти в каждой работе выявляются новые свойства, способы повышения уровня отдачи, методы организации упорядоченных состояний материи, в том числе, имитирующие процессы живой природы. Использование органических фотопроводящих молекул, вероятно, станет одним из серьезных направлений в поиске преодоления энергетического кризиса.

Список литературы

- [1] M. Graetzel. *6th Sede Boquar Symposium on Solar Electricity Production* (1994) p. 32.
- [2] A.C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Liessel. *Angew. Chem.*, **106** (18), 1956 (1994).
- [3] M. Graetzel, R. Plass, U. Bach. *Eur. Pat. Appl. EP 1.176.646* (cl H01L 51/20) 30.01.2002. *Appl. 2000/810,681*. 28.07.2000.
- [4] H. Sixl, H. Schenk, N. Yu. *Phys. B*, **54** (3), 225 (1998).
- [5] H. Shirakawa. *Current Appl. Phys.*, **1**, 281 (2001).
- [6] Т.В. Верницкая, О.М. Ефимов. *Успехи химии*, **66** (5), 489 (1997).
- [7] A.G. MacDiarmid. *Current Appl. Phys.*, **1**, 269 (2001).
- [8] A.J. Heeger. *Current Appl. Phys.*, **1**, 247 (2001).
- [9] K. Feldrapp, W. Brutting, M. Schworer et al. *Synth. Met.*, **101**, 156 (1999).
- [10] C.J. Brabec. *Monatsh. Chem.*, **132** (4), 421 (2001).
- [11] R.H. Bing, W.Ch. Wan, J. Yu., Y. Gao, T.E. Goodwin, S.A. Gonzalez, W.A. Feld. *Macromolecules*, **31**, 631 (1998).
- [12] X.Y. Liu, S.M. Wang, L.J. Wang, Y. Liu, J.M. Zhao, D.J. Wu, Y.Q. Ning, S.L. Wu, C.J. Liang, D.X. Zhao. *Synth. Met.*, **111-112**, 571 (2000).
- [13] Xue Minzhao, Deyin Huang. *J. Lin. Synth. Met.*, **110**, 203 (2000).
- [14] D.S. Ginger, N.C. Greenham. *Synth. Met.*, **104**, 425 (1999).
- [15] *LEP-мониторы дешевле и лучше. LCD пришел конец?* (http://www.Membrana.ru/articles/technic_10.04.2002).
- [16] J. Ohmori, M. Uchida, K. Muro. *Jap. J. Appl. Phys.*, **30** (11B), 1941 (1991).
- [17] J. Ohmori, N. Tada, M. Yoshida. *Appl. Phys.*, **29**, 2983 (1996).
- [18] S. Tasch, E.J.W. List, O. Ekstrom. *Appl. Phys. Lett.*, **71** (20), 2883 (1997).
- [19] I.S. Millard. *Synth. Met.*, **111-112**, 119 (2000).
- [20] R.B. Fletcher, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley. *Synth. Met.*, **111-112**, 151 (2000).
- [21] L.C. Palilis, D.G. Lidzey, M. Redecker. *Synth. Met.*, **111-112**, 159 (2000).

- [22] S. Toguchi, J. Morioka, H. Ischikawa. *Synth. Met.*, **111-112**, 57 (2000).
- [23] I. Seguy, P. Destruel, H. Bock. *Synth. Met.*, **111-112**, 15 (2000).
- [24] Г.В. Капустин, В.Ж. Тилика, В.И. Берендяев, Р.М. Мостовой, О.Я. Нейланд, Б.В. Котов. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. В*, **30**, 653 (1988).
- [25] E.J. Mal'tsev, M.A. Brusentsova, D.A. Lypenko, V.I. Berendyaev, V.A. Kolesnikov, B.V. Kotov, A.V. Vannikov. *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 323 (2000).
- [26] E.J. Mal'tsev, D.A. Lypenko, B.I. Shapiro. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (13), 1896 (1998).
- [27] M. Cölle, T. Tsutsui. *Synth. Met.*, **111-112**, 95 (2000).
- [28] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники* (М., Мир, 1988).
- [29] Z.Q. Gao, C.S. Lee, L. Bello, S.T. Lee. *Synth. Met.*, **111-112**, 34 (2000).
- [30] J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura. *Jap. J. Appl. Phys.*, **35**, pt. 2 (38), L 394 (1996).
- [31] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burroughes, M.E. Thompson, S.R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1), 4 (1999).
- [32] Sh. Tokito, K. Noda, H. Tanaka. *Synth. Met.*, **111-112**, 393 (2000).
- [33] A.K. Jana. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **123**, 1 (2000).
- [34] A.K. Jana, B.B. Bhowmik. *J. Photochem. Photobiol. A*, **122**, 53 (1999).
- [35] T.A. Yourre, L.I. Rudaya, N.V. Klimova. In: *Polymers, phosphors and voltaics for radioisotope microbatteries*, ed. by K.E. Bower et al. (N.Y., CRC-Press, 2002) ch. 9, p. 389.
- [36] J. Nelson. *Sol. St. Mater. Sci.*, **6** (1), 20 (2002).
- [37] M. Ottmor, D. Hohnholz, A. Wede. *Synth. Met.*, **105**, 145 (1999).
- [38] E. Giliberto, K.A. Doris, W.J. Pietro. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7784 (1984).
- [39] A. Bacher, P.G. Bentley, P.A. Glarvey. *Synth. Met.*, **111-112**, 413 (2000).
- [40] М.Н. Большаков, Л.И. Рудая, Н.В. Климова и др. *Журн. орган. химии*, № 10 (2002).
- [41] Т.А. Юрре, Л.И. Рудая, Н.В. Климова. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **47** (2), 14 (2002).
- [42] С.С. Скороходов, С.С. Боголюбова, Л.И. Рудая и др. *ЖПХ*, **73** (2), 268 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Organic materials for photovoltaic and light-emitting devices

T.A. Yourre, L.I. Rudaya, N.V. Klimova, V.V. Shamanin*

St. Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
198013 St. Petersburg, Russia
* Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia

Abstract Organic materials for photovoltaic cells and light-emitting diodes have been reviewed. Dye-sensitized systems are the most developed organic materials providing the high photoelectric conversion efficiency. Light-emitting diodes are based on conjugated polymers, lanthanide complexes and dyes. In order to study the photoelectric conversion problem effectively, it is necessary to probe the sensitization with different kinds of dyes. Phthalocyanines (Pc) and pentacenes (Pn) are of special interest. Phthalocyanines are the most perspective materials because they are easily synthesized, nontoxic and their electrical characteristics are well studied. Use of a unique electron acceptor C₆₀ significantly increases the efficiency of the solar energy conversion into electricity. Conducting aromatic and heterocyclic polymers such as poly(*p*-phenylene-vinylene) (PPV), poly(aniline) (PANI), poly(pyrroles) (Ppy) and poly(thiophene) (PTh) are mainly used in photovoltaic cells. Organic photoconducting materials provide high light sensitivity and low dark current. They are fabricated by a simple coating techniques that can be implemented at a relatively low cost in making photovoltaic cells.