

CAPITOLO 1

Premessa

Uno degli obiettivi dell'uomo moderno è produrre energia a basso costo. Il sole è una fonte rinnovabile di energia e la trasformazione della sua luce e del suo calore in energia elettrica con alto rendimento è una delle sfide avviate nel XXI secolo. Un'altra sfida importante è quella di produrre luce artificiale con minimo utilizzo di materiali e consumi energetici ridotti. I composti organici e inorganici a basso peso molecolare, possono conciliare queste esigenze e trovano ampio spazio nel campo dell'optoelettronica e della fotovoltaica, per via delle loro innumerevoli capacità applicative:

- possibilità di creare nuove architetture molecolari.
- possibilità di realizzazione di film
- basso costo dei processi tecnologici impiegati nella realizzazione dei dispositivi: (spin-coating, dip-coating, casting, sublimazione sotto vuoto, deposizione elettrochimica)
- versatilità di sintesi dei materiali

Esiste oramai una forte richiesta di nuovi materiali con caratteristiche di durabilità, processabilità e purezza ottica elevate e quindi necessita capire i fenomeni che governano i meccanismi funzionali dei dispositivi elettroluminescenti ed elettrogeneratori. Nella prima parte di questo lavoro di tesi saranno presentate e discusse: sintesi, caratterizzazione e proprietà fotofisiche di una serie di complessi cromofori contenenti leganti ciclometallati e una serie di complessi di Zinco luminescenti con basi di Schiff bidentate e tetradentate, tutti fotoattivi. Nella seconda parte le molecole prima citate saranno utilizzate per funzionalizzare sia film di substrati organici di tipo polimerico e sia film che polveri inorganiche di silice e titania a struttura mesoporosa.

Il settore delle nanotecnologie svolge un ruolo importante in questa ricerca di nuovi materiali innovativi per la produzione di luce ed energia a basso costo. Le proprietà

Capitolo 1- I LED organici e le celle fotovoltaiche

chimico-fisiche di solidi nanometrici possono essere modulate, semplicemente variandone le dimensioni. Riducendo le dimensioni di un solido, senza variare la sua composizione chimica, si può giungere ad un cluster di atomi che presenta proprietà totalmente differenti dal materiale di partenza. Il sistema ideale per far ciò nel caso dei composti prima citati è la preparazione di film dei materiali mediante deposizione per spin-coating o per dip-coating. Si riescono così a coniugare le caratteristiche fotofisiche dei composti di coordinazione con le proprietà chimico-fisiche dei supporti polimerici e mesoporosi per poter così offrire sempre migliori soluzioni alle moderne tecnologie. Nei paragrafi successivi saranno illustrati brevemente i fenomeni di elettroluminescenza, l'effetto fotovoltaico, le caratteristiche strutturali e i meccanismi di funzionamento sia di un comune dispositivo elettroluminescente organico (OLED) che di una cella fotovoltaica del tipo Graetzel per comprendere al meglio l'utilizzo successivo dei composti sintetizzati per questi sistemi.

I LED organici

1.1 Storia degli OLED.....

Il fenomeno dell'elettroluminescenza nei materiali inorganici fu scoperto nel 1936, quando Destriau *et al.* osservarono la generazione di luce da parte di polveri di solfuro di zinco, disperse in un mezzo isolante posto tra due elettrodi, che generavano un campo di elevato potenziale.¹ Alla fine della prima metà del secolo scorso, la General Electric introdusse sul mercato dispositivi elettroluminescenti (LED, *light-emitting diodes*) con emissione nel rosso, basati sul semiconduttore inorganico GaAsP.² Lo sviluppo di nuovi materiali rese accessibili altri colori, quali l'arancione, il giallo e il verde, fino a permettere la costruzione di LED che emettevano nel vicino infrarosso.³ I materiali generalmente utilizzati nei LED inorganici sono composti degli elementi del III e V gruppo della tavola periodica come GaAs, GaP, AlGaAs, InGaP, GaAsP, GaAsInP e, recentemente, AlInGaP. La costruzione di diodi luminescenti con emissione nel blu è stata più difficile da realizzare in quanto tali sistemi richiedono semiconduttori dotati di un ampio *energy gap* (l'*energy gap* è dato dalla separazione tra la banda di valenza e la banda di conduzione); nonostante ciò, furono prodotti LED che emettono luce blu basati su SiC, ZnSe e GaN, ma tutti mostravano basse efficienze.³ Ciò ha rallentato l'utilizzo di tali composti in campo commerciale per la costruzione di display a più colori ad alta risoluzione.

L'elettroluminescenza in cristalli organici fu osservata per la prima volta in cristalli di antracene agli inizi degli anni '60.⁴ Nei due decenni successivi però non furono compiuti notevoli progressi nello sviluppo di sistemi elettroluminescenti basati su materiali organici (OLED), anzi quest'area di ricerca fu praticamente abbandonata.

Le ragioni di ciò furono sostanzialmente due:

- l'alto voltaggio (superiore a 1000 V) generalmente richiesto per iniettare cariche nei materiali organici ed ottenere una significativa emissione di luce;
- la scarsa stabilità e i tempi di vita brevi degli OLED.

Nuovo interesse in questo campo, sia da un punto di vista accademico che industriale, si ebbe in seguito alle pubblicazioni del lavoro di Tang e VanSlyke nel 1987⁵ e di Saito *et al.* nel 1988.⁶ In particolare Tang e VanSlyke focalizzarono la loro attenzione su sistemi che utilizzavano il tris-8-ossichinolinato di alluminio(III), AlQ₃, come materiale luminescente e che presentavano caratteristiche, quali voltaggio applicato ed efficienza di elettroluminescenza, migliori rispetto ai sistemi fino ad allora sviluppati.

Un altro fondamentale lavoro per lo sviluppo degli OLED è stato pubblicato da Friend *et al.* nel 1990.⁷ Essi utilizzarono, come materiale emissivo in un OLED, il poli-(*p*-fenilenvinilene), PPV, un polimero coniugato fluorescente. Il loro merito più grande consiste nell'aver mostrato la possibilità di produrre display di grande superficie mediante semplici tecniche di deposizione da soluzione. Il dispositivo così realizzato costituisce il prototipo di un OLED a singolo strato.

Gli OLED offrono una serie di vantaggi rispetto ai loro concorrenti inorganici:

- economicità di produzione;
- maggiore processabilità con formazione di film sottili dell'ordine di 100 nm di spessore e su ampie superfici; ciò rende possibile la costruzione di display flessibili e di area notevole che potrebbero essere utilizzati, ad esempio, nella costruzione di schermi per TV;
- richiesta di bassi voltaggi operativi;
- ampia varietà di colori di emissione ottenibile mediante modificazioni strutturali a livello molecolare; sono stati infatti ottenuti OLED che emettono luce blu e luce bianca, mentre tali colori sono difficilmente ottenibili con materiali inorganici.

1.2 Il fenomeno dell'elettroluminescenza

Una molecola in seguito ad assorbimento di luce passa in uno stato eccitato ad alta energia; essa è capace di ritornare allo stato fondamentale rilasciando il *plus* di energia assorbito. Esistono differenti modi per ritornare allo stato fondamentale; quando si considerano solo processi intramolecolari l'eccesso di energia può essere ceduto all'ambiente sotto forma di fotoni (*luminescenza*), oppure disperso sotto forma di calore (*disattivazione non radiativa*). In genere parte della popolazione dello stato eccitato segue un decadimento radiativo e parte un decadimento termico, quindi si definisce la resa quantica di emissione, Φ , di una specie molecolare in determinate condizioni (in soluzione, in solido, ad una certa temperatura, ecc.) come il rapporto tra il numero di decadimenti radiativi rispetto al numero di molecole nello stato eccitato:

$$\Phi = \frac{\text{n.ro di decadimenti radiativi}}{\text{n.ro di stati eccitati formati}}$$

In base al modo in cui sono generati gli stati eccitati si distingue la fotoluminescenza (PL) dall'elettroluminescenza (EL); nel primo caso tali stati vengono prodotti mediante assorbimento di un fotone da parte del materiale attivo, nel secondo per applicazione di un campo elettrico ad un substrato.⁸ In quest'ultimo caso, l'eccitazione è conseguente alla ricombinazione di portatori di carica di segno opposto (che possono essere identificati come elettroni e buche) generati o iniettati in un semiconduttore per applicazione di un potenziale elettrico esterno.

Un OLED consiste generalmente di uno o più strati di film sottili di materiali organici posti tra un supporto trasparente ricoperto di ossido di indio e stagno (ITO), che funge da anodo, e uno strato di un metallo evaporato sotto alto vuoto, che funge da catodo. Quando ai due elettrodi viene applicato un voltaggio, generalmente variabile da 2 a 10 V, le buche e gli elettroni sono iniettati nello strato del materiale luminescente; per effetto della presenza del campo elettrico, essi si muovono attraverso lo strato

organico e si scaricano in maniera non radiativa agli elettrodi di carica opposta. Tuttavia, se uno dei portatori di carica si stabilizza in un minimo di energia locale (una cosiddetta trappola) cresce la probabilità che esso si ricombini con un portatore di carica di segno opposto; tale ricombinazione buca-elettrone dà origine ad un'entità elettricamente neutra chiamata eccitone, che può essere immaginato come una coppia di cariche intimamente interagenti. Gli eccitoni (di singoletto o di tripletto) possono eccitare il materiale luminescente, mediante un meccanismo di *charge transfer* o di *energy transfer*, producendo in tal modo gli stati eccitati responsabili della luminescenza; l'emissione di luce è originata dalla disattivazione della molecola eccitata.

Una misura comune dell'efficienza di elettroluminescenza di un OLED è l'efficienza interna di elettroluminescenza, η_{int} , definita come il rapporto tra il numero di fotoni emessi rispetto al numero di elettroni iniettati (**equazione 1.1**):

$$\eta_{int} = \frac{\text{n}^\circ \text{ di fotoni emessi}}{\text{n}^\circ \text{ di elettroni iniettati}}$$

1.1

L'efficienza interna di elettroluminescenza può essere messa in relazione con la resa quantica di fotoluminescenza, ϕ_{PL} , secondo l'equazione **1.2**

$$\eta_{int} = \phi_{PL} \eta_r \chi$$

1.2

dove η_r è la frazione di portatori di carica che si ricombina per formare un eccitone, e χ è la frazione degli eccitoni di singoletto, i quali sono i soli capaci di dare origine a stati di fluorescenza nelle molecole organiche (secondo la statistica di spin ogni tre stati di tripletto si genera uno stato di singoletto, per cui $\chi = 0.25$).

A causa della rifrazione, non tutti i fotoni emessi possono essere percepiti da un osservatore esterno; perciò η_{int} è calcolata, secondo l'equazione **1.3**,^{9,10} noto l'indice di

Capitolo 1- I LED organici e le celle fotovoltaiche

rifrazione n dello strato organico, a partire dall'efficienza esterna di elettroluminescenza, η_{EL} , che invece può essere misurata.

$$\eta_{int} = 2n^2 \eta_{EL}$$

1.3

L'efficienza energetica, η_{pow} , cioè il rapporto tra la potenza della luce emessa dal dispositivo e il potenziale applicato, può essere determinata a partire da η_{EL} conoscendo il voltaggio applicato V e l'energia media dei fotoni emessi E_{hv} , secondo l'equazione

1.4:

$$\eta_{pow} = \eta_{EL} E_{hv} V^{-1}$$

1.4

L'efficienza luminosa η_{lum} è determinata (equazione **1.5**) moltiplicando η_{pow} per la curva di sensibilità dell'occhio umano S definita dalla *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE); questa funzione tiene conto del fatto che l'occhio umano è più sensibile al verde che al rosso e al blu. Valori tipici per l'efficienza luminosa sono dell'ordine di 1-2 lm/W, anche se sono riportati valori di circa 10 lm/W per i migliori dispositivi.⁹

$$\eta_{lum} = \eta_{pow} S$$

1.5

Infine, la luminosità di un OLED (che è una misura dell'efficienza di conversione dell'elettricità in luce all'interno del dispositivo e che si misura in cd/m^2) è una delle grandezze utilizzate per stimare l'efficienza di un dispositivo; per fornire un indice di paragone, la luminosità di uno video di un computer raggiunge valori di circa 100 cd/m^2 .

1.3 Struttura di un OLED

In **Figura 1.1** è riportata la struttura schematica di un OLED multistrato.

Esso è costituito da:

- un elettrodo che inietta elettroni (catodo) costituito da un metallo o da una lega di metalli;
- uno strato che trasporta elettroni (ETL);
- un film sottile di un materiale organico luminescente (EL);
- uno strato che trasporta buche (HTL);
- un elettrodo che inietta buche (anodo), costituito generalmente da ITO.

La realizzazione di un OLED efficiente richiede un'opportuna scelta non solo del materiale luminescente, ma anche di quelli che costituiscono le altre parti del dispositivo.

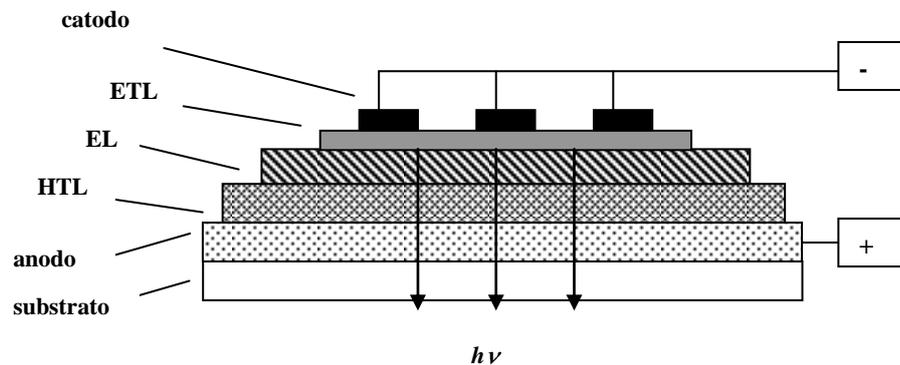


Figura 1.1: *Struttura di un OLED multistrato*

1.3.1 Natura degli elettrodi: il catodo

L'iniezione di cariche all'interno di uno strato luminescente dipende dall'altezza della barriera energetica all'interfaccia metallo-strato organico, e questa a sua volta dipende dalla funzione lavoro del metallo, Φ_w , che rappresenta una misura della facilità con cui un elettrone può sfuggire da una superficie metallica. È quindi generalmente desiderabile per l'iniezione di elettroni utilizzare metalli con una bassa funzione lavoro,

i quali, tuttavia, sono più suscettibili a degradazione e corrosione in seguito ad ossidazione atmosferica.

Il comportamento dei più comuni metalli usati come catodi è stato studiato utilizzando α,ω -difeniltetradecaene, DP7, come modello di materiale organico luminescente (**Figura 1.2**).¹¹

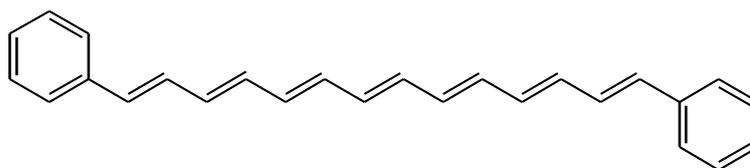


Figura 1.2: Struttura di DP7

Utilizzando la spettroscopia fotoelettronica ultravioletta ed i raggi X si è osservato che i metalli interagiscono con il sistema coniugato in differenti modi; l'alluminio tende a formare legami covalenti con la catena polienica, mentre sodio e calcio tendono a diffondere nello strato organico e a trasferire elettroni alla porzione polienica del materiale organico formando ioni Na^+ o Ca^{2+} e bipolaroni (ioni doppiamente carichi) nel sistema coniugato. Uno studio teorico relativo al magnesio suggerisce una debole interazione con il materiale organico.

Uno dei materiali più utilizzati come catodo è una lega Mg:Ag in rapporto 0.9:0.1, che consente di lavorare a bassi voltaggi; il magnesio è un metallo con una bassa funzione lavoro (3.5 eV), che inietta facilmente elettroni nel materiale organico elettroluminescente, mentre l'incorporazione dell'argento ritarda processi di degradazione.

1.3.2 Natura degli elettrodi: l'anodo

Il materiale più utilizzato come anodo è l'ossido di indio e stagno (ITO) che presenta un alto valore della funzione lavoro (4.5-5.3 eV). Purtroppo l'utilizzo di ITO comporta alcuni problemi, quali una deleteria diffusione dell'ossigeno e dell'indio nello strato organico,^{12c,d} un imperfetto allineamento rispetto ai livelli dell'HOMO dello strato HTL^{12a,b} ed infine una bassa trasparenza nella regione del blu.^{12e}

Pertanto di recente sono stati sviluppati nuovi materiali con un più alto valore della funzione lavoro (5.2-6.1 eV), da cui è possibile ottenere film altamente trasparenti (> 90%) e con un'alta conduttività elettrica, da utilizzare come anodi negli OLED; si tratta di ossidi di vari metalli quali Ga-In-SnO (GITO), Zn-In-SnO (ZITO), Ga-InO (GIO) e Zn-InO (ZIO).¹³

Non è tuttavia necessario usare anodi metallici. Abbastanza diffusi sono sistemi che utilizzano polianilina o una combinazione di polianilina ed ITO. I voltaggi operativi in questo caso possono essere ridotti del 30-50% e l'efficienza interna di elettroluminescenza può essere aumentata del 30-40%.¹⁴ L'altezza della barriera energetica all'interfaccia anodo-strato organico è circa la metà di quella dei sistemi che utilizzano solo ITO, il che ovviamente comporta un aumento nell'iniezione delle buche all'interno dello strato EL.

1.3.3 Utilizzo di strati a trasporto di buche e a trasporto di elettroni

L'iniezione di cariche all'interno di un materiale organico luminescente è generalmente sbilanciata in quanto buche ed elettroni non hanno mobilità simili e le barriere energetiche alle interfacce anodo-strato organico e catodo-strato organico non sono identiche; di conseguenza uno dei due tipi di carica sarà iniettato e trasportato più facilmente e ciò comporta limitazioni sulla durata e l'efficienza dei dispositivi. Per ottenere OLED molto efficienti è quindi necessario raggiungere un bilancio di carica. Una grossa mole di lavoro è stata compiuta negli anni '90 per superare questo problema e spostare la zona di ricombinazione verso il centro dello strato emissivo.⁹ La soluzione utilizzata è stata di modificare la struttura del dispositivo introducendo negli OLED strati costituiti da materiali capaci di trasportare in maniera differenziale buche ed elettroni (HTL, *holes-transporting layer*; ETL, *electrons-transporting layer*). Dispositivi costituiti da strati luminescenti accoppiati con strati HTL e ETL possono raggiungere un bilancio di carica molto più facilmente di un OLED costituito da un singolo strato emittente; la scelta di opportune combinazioni di materiali emissivi e di materiali trasportatori di carica riduce la barriera energetica per l'iniezione delle cariche

dagli elettrodi. Inoltre gli strati HTL ed ETL impediscono la perdita delle cariche al di fuori del dispositivo, bloccando quelle di segno opposto, e ne dosano la concentrazione all'interno.

1.3.4 Strati HTL

L'utilizzo di strati HTL è di considerevole importanza per ottenere alte *performance*. Le proprietà richieste per tali strati sono:

- facile formazione di buche;
- elevata efficienza nel trasporto di buche dall'anodo allo strato luminescente;
- capacità di confinamento degli elettroni nello strato luminescente.

Ciò consente di realizzare una buona resa nella ricombinazione buche-elettroni.

I composti generalmente più utilizzati come trasportatori di buche sono diammine aromatiche tipo *N,N'*-difetil-*N,N'*-bis-(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diammina, TPD, (Figura 1.3).^{5,6b}

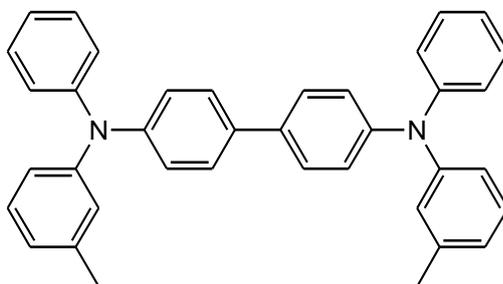


Figura 1.3: Struttura di TPD

1.3.5 Strati ETL

L'utilizzo di strati ETL negli OLED è limitato in quanto gli strati luminescenti generalmente utilizzati sono in grado di agire da trasportatori di elettroni, come nel caso di AIQ₃.

Le proprietà richieste per tali strati sono:

- facilità nell'iniezione di elettroni ed elevata efficienza nel loro trasporto dal catodo allo strato luminescente;

- capacità di confinamento delle buche nello strato luminescente.

Uno dei primi composti ad essere utilizzati in strati ETL fu il 2-(4-bifenil)-5-(4'-terbutilfenil)-1,3,4-ossadiazolo, terbutil-PBD (**Figura 1.4**).^{6a,15}

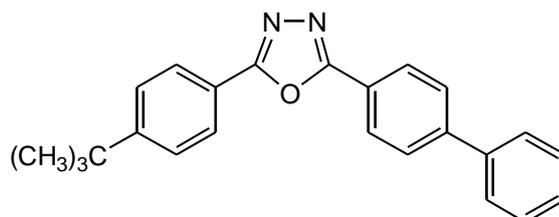


Figura 1.4: Struttura di terbutil-PBD

Film sottili di terbutil-PBD, sublimati sotto vuoto, non sono stabili in quanto tale composto tende a cristallizzare facilmente soprattutto ad elevate temperature; per ovviare a ciò sono stati sintetizzati altri materiali atti a tale scopo quali un derivato biossadiazolico, OXD,¹⁶ e un derivato triossazolico, TAZ, (**Figura 1.5**).¹⁷

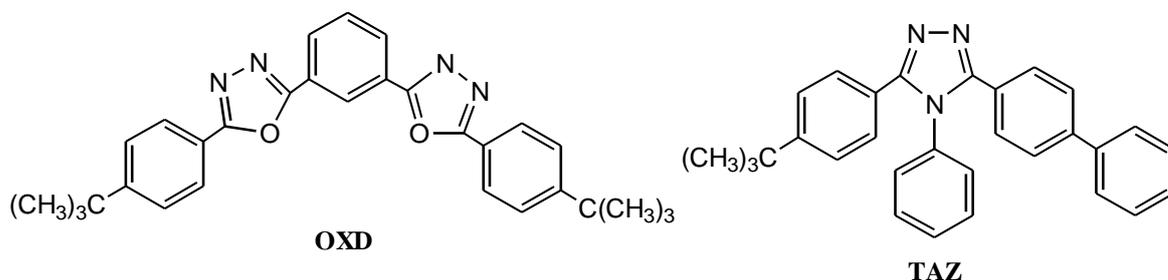


Figura 1.5: Strutture di ODX e TAZ

Film sottili sublimati sotto vuoto di tali materiali sono particolarmente stabili e non subiscono degradazione per cristallizzazione spontanea.

1.4 Le Celle Solari DSSC

1.4.1 Storia delle celle solari

Al momento il sistema più efficiente per sfruttare l'energia solare è basato sull'effetto fotovoltaico; quando una radiazione solare incide su di un semiconduttore si genera una differenza di potenziale e si ha un flusso di corrente elettrica. Per far ciò si utilizzano le celle al silicio, le celle a polimeri e semiconduttori organici e le celle sensibilizzate a coloranti note anche come celle di Graetzel^{21,22}, che saranno oggetto di particolare interesse nel presente lavoro. In quest'ultimo caso è però più corretto parlare di effetto fotoelettrochimico. La storia della fotoelettrochimica ha inizio nei primi decenni del XIX secolo. Fu Alexandre E. Bequerel ad osservare per primo l'effetto fotoelettrico tra due elettrodi di platino durante un esperimento di chimica fotografica mentre utilizzava alogenuri di argento disciolti in soluzione con elettroliti. Nel 1883²³ Vogel scoprì che gli alogenuri d'argento potevano essere sensibilizzati aggiungendo un colorante che estendeva così la fotosensibilità a lunghezze d'onda maggiori; mentre fu solo nel 1938 che tutte le tecnologie sviluppate furono spiegate e comprese a livello teorico da Gurney e Mott.

Le tappe fondamentali dello sviluppo delle celle solari furono le seguenti:

- 1839 Alexandre E. Bequerel osserva per la prima volta l'effetto fotoelettrico
- 1883 Charles Fritts costruisce la prima cella solare usando selenio e oro, con un'efficienza inferiore all' 1%;
- 1904 Albert Einstein pubblica il suo lavoro sull'effetto fotoelettrico; Wilhelm Hallwachs costruisce la prima cella solare a semiconduttore (rame e ossido di rame);
- 1950 I laboratori Bell iniziano la produzione di celle solari per attività aerospaziali;
- 1961 Le celle solari commerciali raggiungono una efficienza del 14%
- 1980 La prima cella solare a film sottile (solfuri di rame e cadmio) che supera il 10% di efficienza.

- 1985 Prima cella al silicio con efficienza del 20%.
- 1991 Sviluppo delle celle fotoelettrochimiche: prima cella solare a colorante.
- 1996 Prima cella solare fotoelettrochimica che supera il 10% di efficienza.

1.4.2 Celle solari: funzionamento

Le celle solari convenzionali convertono la luce in elettricità sfruttando l'effetto fotoelettrico che ha luogo all'interfaccia tra semiconduttori: per questo motivo sono strettamente correlate alla tecnologia del silicio (diodi, transistor, circuiti integrati, ecc.). I costi del silicio e della costruzione del prodotto finito sono però svantaggiosi e con il tempo si è pensato ad una alternativa interessante, poco costosa e molto promettente rappresentata dalle celle solari sensibilizzate con coloranti (dye-Sensitized Solar Cells o celle di Graetzel) la cui efficienza in laboratorio è oramai maggiore del 10%. In questo tipo di cella interviene una interfaccia o giunzione solido-liquido tra un elettrolita ed un semiconduttore; il ruolo dell'elettrolita è così importante che questa tipologia di celle è nota anche come celle a giunzione liquida.

Due elettrodi sono cortocircuitati; il catodo o controlettrodo è costituito da uno strato di vetro trasparente e conduttore (ITO oppure FTO) ed un film di platino ($5-10\mu\text{g}/\text{cm}^2$); l'anodo a sua volta è costituito sempre da un vetro trasparente e conduttore (ITO oppure FTO) sul quale però è stato depositato uno strato di biossido di titanio ($8-20\mu\text{m}$ di TiO_2) nanostrutturato in forma di anatase. La titania (TiO_2) è un materiale bianco molto stabile, è caratterizzato da una grande *band gap* (cioè la differenza tra banda di valenza e la banda di conduzione) di 3.1 eV, ($\lambda(\text{nm})= 400\text{ nm}$) che cade nell'ultravioletto, è di basso costo, di facile reperibilità sulla crosta terrestre, non tossico e biocompatibile; Nel caso specifico si parla di Titania nanostrutturata perché costituita da particelle di biossido di Titanio (TiO_2), di dimensione dell'ordine di poche decine di nanometri interconnesse tra loro e depositate sulla superficie dell'anodo. Dato il valore della band gap, l'effetto fotoelettrico non potrebbe essere generato dai fotoni che cadono nel visibile ed ancora meno nel vicino infrarosso. Una buona parte della radiazione incidente sarebbe inutilizzabile; ed ecco allora che entra in gioco il

Capitolo 1- I LED organici e le celle fotovoltaiche

sensibilizzatore adsorbito sulla titania. Ultimo componente, una soluzione contenente un mediatore redox, tipicamente la coppia I_3^-/I^- , che impregna tutta la titania mesoporosa. Il tutto assemblato come schematizzato in **Figura 1.6**

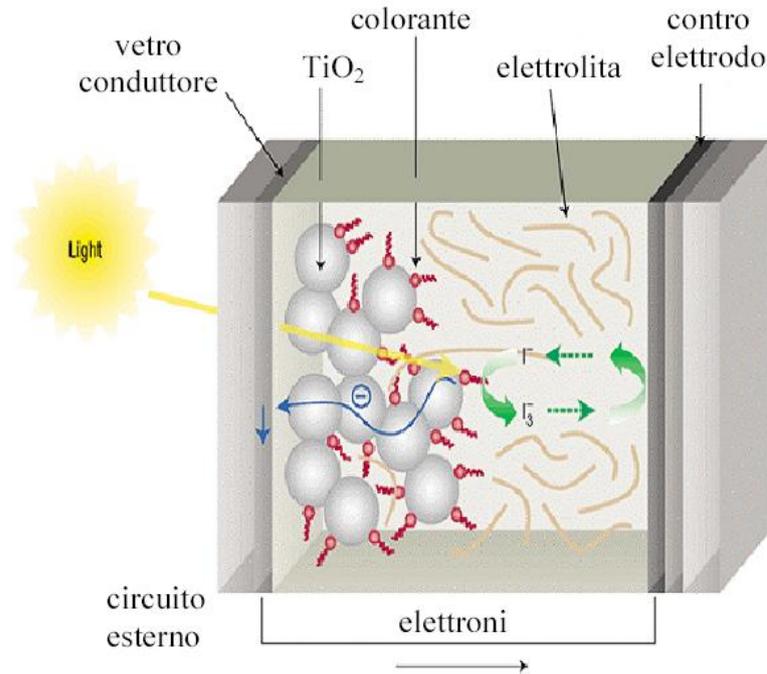


Figura 1.6: *Struttura di Cella di Graetzel*

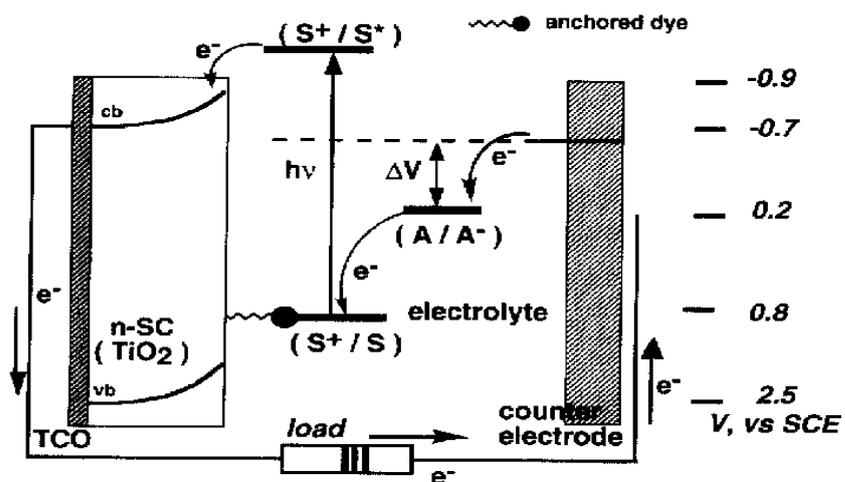


Figura 1.7: *Schema dei meccanismi interni di una Cella di Graetzel*

Capitolo 1- I LED organici e le celle fotovoltaiche

Di seguito viene descritto il sistema di funzionamento di una cella di Graetzel. Assorbita l'energia di un fotone, il colorante passa dal suo stato fondamentale (S) caratterizzato da una coppia di elettroni nell'HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) ad uno stato eccitato (indicato come S^*) in cui un elettrone si trova nel LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) di energia di poco superiore alla banda di conduzione del substrato semiconduttore. L'elettrone può essere iniettato all'interno del semiconduttore ma in una forma eccitata corrispondente alla banda di conduzione per cui l'elettrone non vincolato passa all'anodo conduttore e da questo al circuito esterno. La molecola di colorante risulta quindi ossidata e, carica positivamente (S^+), può essere neutralizzata e ridotta per reazione con l'elettrolita $NR_4^+ I/I_3^-$ (indicato in **Figura 1.7** come A/A"; $I \rightarrow 1/2 I_2$), che a sua volta ricevendo un elettrone dal contro elettrodo viene rigenerato ($1/2 I_2 \rightarrow I$) chiudendo l'intero circuito. La reazione di riduzione ($I_2 \rightarrow 2I$) è catalizzata dal film di platino. La giunzione solido/liquido a cui si accennato è in questo caso rappresentata dalla titania accoppiata alla soluzione di elettrolita I/I_3 . L'uso combinato della titania e di un colorante consente di separare la funzione di assorbimento di luce dalla funzione di separazione della carica e questa separazione è importante perché, semiconduttori con *band gaps* corrispondenti al range di energia della luce visibile, cioè capaci di assorbire l'energia del visibile e quindi colorati non sarebbero sufficientemente stabili nel tempo in questo tipo di struttura; darebbero cioè fenomeni di fotocorrosione. Il fotosensibilizzatore è chemisorbito sulla superficie della titania a formare un film monomolecolare sul substrato del semiconduttore, che facilita il trasferimento di carica mediante iniezione di elettroni. La nanostrutturazione in sfere consente poi di catturare la radiazione solare anche secondo angoli non ottimali e rendendo meno vincolante l'installazione dei pannelli. Essa è ottenuta mediante un processo detto hydrothermal technique, basato sull'uso di tetralcolati di titanio come precursori che in ambiente acquoso acido o basico ed in microemulsione subiscono idrolisi parziale e successiva condensazione con eliminazione di acqua o di alcool. Lo strato di titania svolge dunque la funzione di i) supporto ad alta area superficiale per il

Capitolo 1- I LED organici e le celle fotovoltaiche

sensibilizzatore, ii) strada di passaggio per la corrente elettrica, iii) membrana porosa per la diffusione della coppia redox.

Le reazioni coinvolte nel processo complessivo sono le seguenti:

1. colorante + luce \rightarrow colorante eccitato
2. colorante eccitato + $\text{TiO}_2 \rightarrow e^-(\text{TiO}_2) + \text{colorante ossidato}$
3. colorante ossidato + $3/2 \text{I}^- \rightarrow \text{colorante} + 1/2 \text{I}_3^-$
4. $1/2 \text{I}_3^- + e^- (\text{contro-elettrodo}) \rightarrow 3/2 \text{I}^-$

Ma come può essere spiegato il percorso intrapreso dall'elettrone dopo l'eccitazione? La teoria più accreditata è basata sulle diverse cinetiche che intervengono con diversi fenomeni. Quando il sensibilizzatore viene eccitato dal fotone, l'elettrone viene a trovarsi nello stato eccitato; in questo stato, vi è competizione tra il decadimento non radiativo, quello radiativo verso lo stato fondamentale e l'iniezione dell'elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore **Figura 1.8**

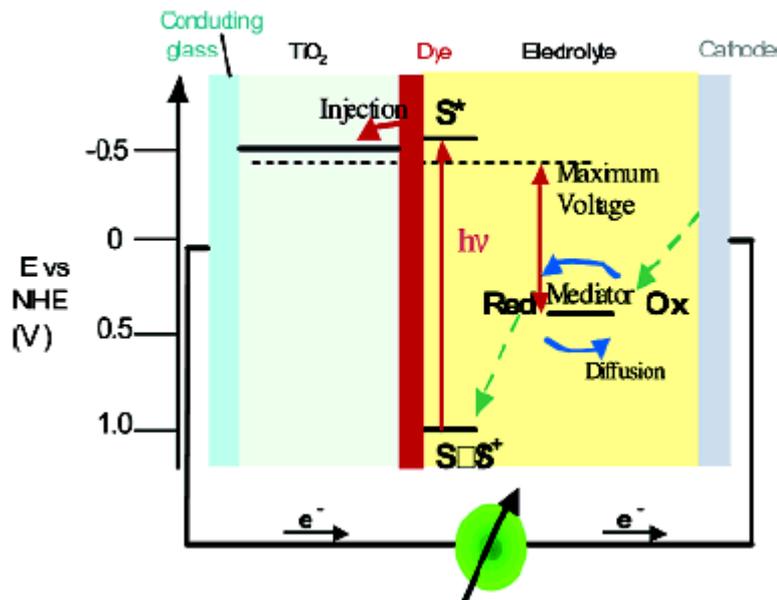


Figura 1.8 Schema del meccanismo di funzionamento di una cella DSSC

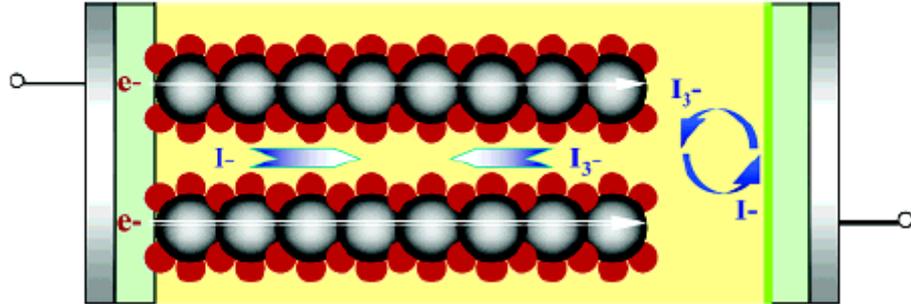


Figura 1.9 Giunzione solido liquido della cella

Tutti i fenomeni avvengono con una certa probabilità e velocità e prevarrà il meccanismo con costante cinetica più bassa **figura 1.10**. Per l'elettrone promosso allo stato eccitato vi è competizione tra il ritorno allo stato fondamentale e l'iniezione della banda di conduzione del semiconduttore. E' così possibile progettare sensibilizzatori il cui tempo di vita dello stato eccitato sia lungo a sufficienza da iniettare l'elettrone nel semiconduttore prima che la molecola decada allo stato fondamentale disperdendo l'energia.

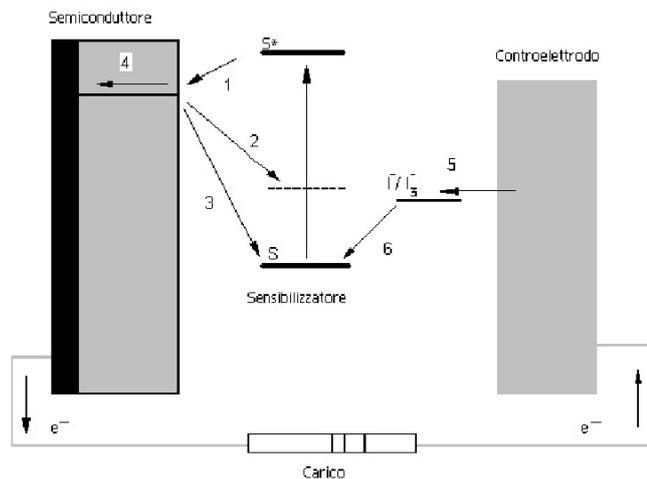


Figura 1.10 Meccanismo e cinetica della Cella di Graetzel

È da rilevare che il processo di iniezione dell'elettrone dallo stato eccitato alla banda di conduzione è due ordini di grandezza superiore rispetto al ritorno dal semiconduttore al sensibilizzante per ridurlo. La grande differenza a livello cinetico tra il processo di iniezione dell'elettrone del colorante nello stato eccitato ed il suo eventuale ritorno è, nel caso dei complessi, giustificabile seguendo gli orbitali interessati. L'iniezione del sensibilizzante avviene allo stato eccitato, in cui l'elettrone delocalizzato sugli orbitali π^* incentrati sul gruppo carbossilico; quest'ultimo interagisce direttamente sulla superficie del semiconduttore, cioè con gli orbitali d dello ione $Ti(IV)$. Il grande accoppiamento tra gli orbitali del gruppo carbossilico e la superficie della titania assicura che il processo di trasferimento elettronico sia estremamente veloce. Al contrario il processo di ritorno dell'elettrone dalla superficie del semiconduttore al sensibilizzante vede coinvolti gli stessi orbitali d del Ti con quelli del metallo del complesso sensibilizzante, tra cui però non vi è sovrapposizione. La mancanza di accoppiamento tra i 2 orbitali rende difficile cineticamente il processo di ritorno dell'elettrone. Di seguito sono riportate le varie componenti della cella di Graetzel, con le loro caratteristiche peculiari.

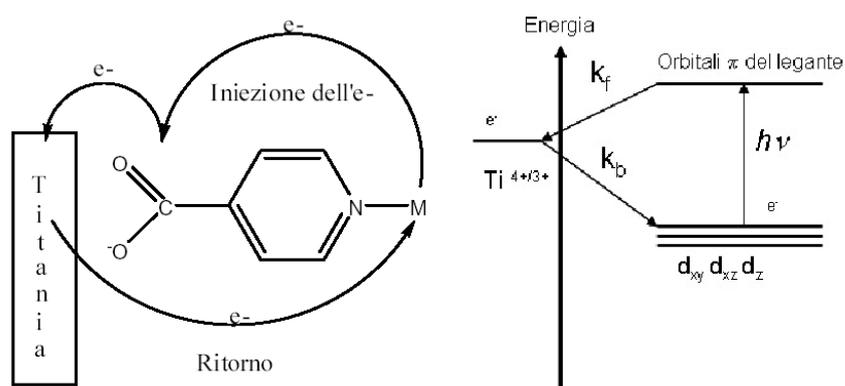


Figura 1.11 Meccanismo di iniezione e ritorno dell'elettrone (transizione MLCT) con i relativi orbitali coinvolti.

1.5 Celle solari: le componenti

1.5.1 Il colorante.

La struttura del fotosensibilizzatore è molto importante e deve soddisfare i seguenti requisiti:

- Essere saldamente ancorato alla superficie dell'ossido semiconduttore.
- Essere in grado di assorbire tutti i fotoni della luce solare al di sotto della soglia di lunghezza d'onda pari a circa 920nm.
- Iniettare elettroni nella banda di conduzione con resa quantica tendente ad 1.
- Avere idonee proprietà redox dello stato eccitato.
- Avere una stabilità termica ed ottica a lungo termine, per sostenere almeno un turnover redox di 10^8 cicli sotto illuminazione corrispondente a circa venti anni di esposizione alla luce solare naturale

Diverse classi di coloranti sono state studiate e i complessi metallici dell'ottavo gruppo (Fe,Ru e Os) con leganti polipiridinici; in particolare i complessi di Ru(II), sembrano essere molto interessanti. L'N3 è il sensibilizzatore assunto come riferimento **Figura 1.12.**

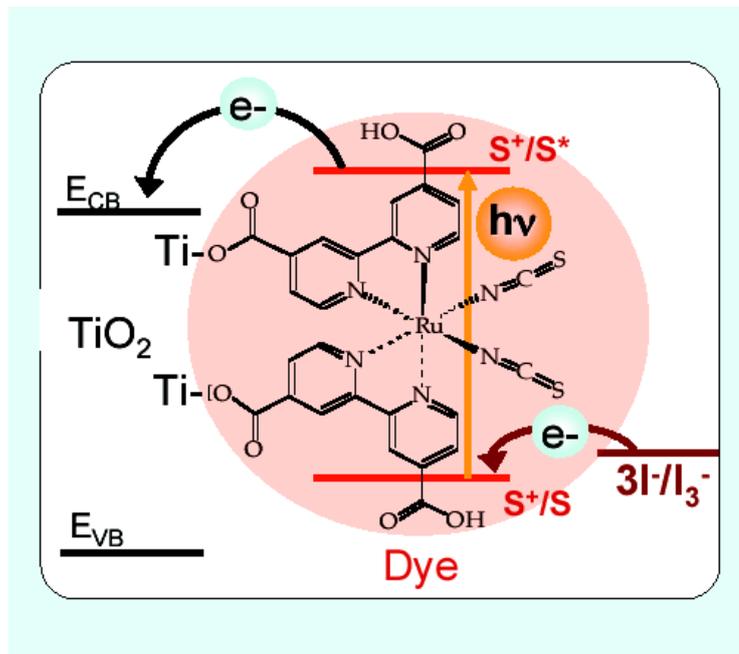


Figura 1.12. Sensibilizzatore N3

La scelta del rutenio come metallo dipende da molte ragioni:

1. grazie alla sua geometria ottaedrica si possono introdurre leganti specifici in modo controllato.
2. Le proprietà fotofisiche, fotochimiche ed elettrochimiche dei suoi complessi possono essere modificate in maniera prevedibile.
3. Il rutenio possiede forme di ossidazioni stabili da I a IV. Nella forma del sensibilizzatore (S) il rutenio è nello stato di ossidazione II mentre nella forma ossidata (S^+) il rutenio è nello stato di ossidazione III.
4. La formazione di legami stabili con gli azoti amminici.

Aspetto fondamentale di un sensibilizzatore sono le proprietà di assorbimento della radiazione UV-visibile. Da esse derivano le proprietà di matching con la banda di conduzione della TiO_2 ; affinché l'elettrone che subisce l'eccitazione passi nella banda di valenza è necessario che il livello dello stato eccitato sia di poco superiore al valore della banda di conduzione. D'altra parte l'obiettivo è di ottenere un complesso di Ru (II) in grado di assorbire luce solare fino a 920 nm per sfruttare tutti i fotoni del visibile ma inevitabilmente vengono modulate anche le proprietà del sensibilizzatore rispetto al potenziale della coppia I/I_3^- , che deve essere superiore al valore di energia dello stato fondamentale del colorante nella forma ridotta. Nei complessi polipiridinici di questi metalli **Figura 1.4.2**, esistono tre possibili transizioni elettroniche:

- 1) una centrata sul metallo (MC), che coinvolge la promozione di un elettrone dagli orbitali t_{2g} (per il Ru (II) questi orbitali ospitano sei elettroni in totale) del metallo agli orbitali e_g , essendo gli orbitali t_{2g} ed e_g i due set degeneri di orbitali in cui si splittano i 5 orbitali d degeneri in un campo di legante ottaedrico.
- 2) Una centrata sul legante (LC), transizione $\bar{\sigma}-\pi^*$.
- 3) Una di tipo charge-transfer (CT), che può essere MLCT (metal to ligand) oppure LMCT (ligand to metal).

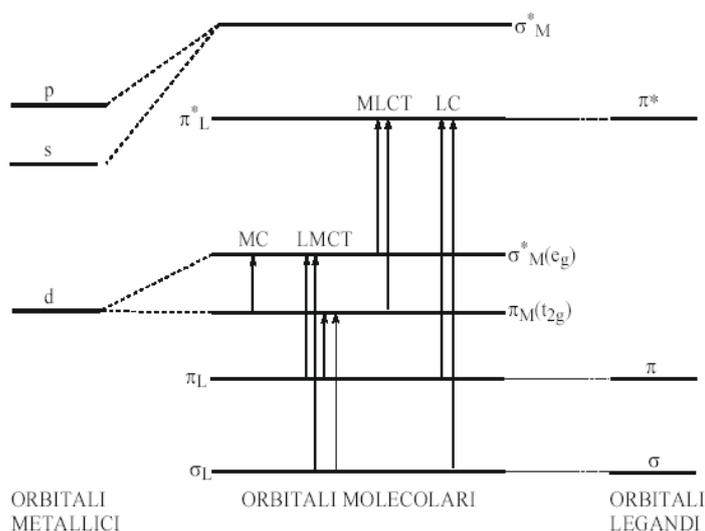


Figura 1.13 schema dei livelli e delle possibili transizioni elettroniche per i complessi a coordinazione ottaedrica di rutenio.

L'intenso colore nei complessi 2,2'-dipiridinici del Ru(II) è dovuto all'eccitazione di un elettrone dagli orbitali metallici t_{2g} agli orbitali π^* vuoti della 2,2'-dipiridina coniugata (MLCT). Le proprietà spettroscopiche e potenziali redox sono modulabili ingegnerizzando la molecola del sensibilizzatore. Poiché la transizione responsabile del colore è di tipo MLCT per avere uno shift batocromico si può agire essenzialmente in 2 modi **Figura 1.13** :

1. introducendo un legante con un orbitale molecolare π^* *low-lying* cioè ad energia minore.
2. destabilizzando gli orbitali metallici t_{2g} con l'introduzione di un legante fortemente donatore. Così ad esempio in un complesso di Rutenio la presenza di un sistema push-pull costituito da una bipyridina sostituita in 4,4' con due gruppi carbossilici ed una seconda bipyridina sostituita in 4,4' con gruppi elettron-donatori comporta un significativo spostamento batocromico.

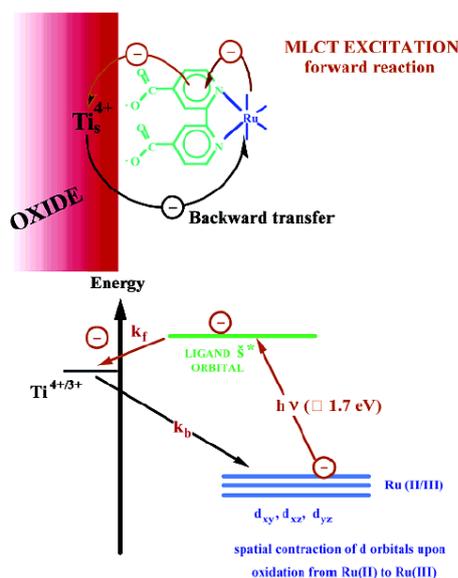


Figura 1.14 Schema di Backward Transfer con complessi di Rutenio

Un importante problema da risolvere è il desorbimento, indotto dall'acqua del sensibilizzatore dalla superficie della titania. Gli sforzi di ricerca volti ad evitare o limitare questo problema hanno generato un nuovo tipo di complessi, in cui sono presenti leganti idrofobici. Ci sono in letteratura alcuni esempi di complessi idrofobici del rutenio, il cui uso ha portato non solo una maggiore durata delle celle ma anche ad un incremento della loro efficienza a causa del più contenuto fenomeno del *back electron transfer*. (**riferimento**). Con questo termine si intende un evento alternativo a quello precedentemente descritto che vede gli elettroni iniettati dal colorante eccitato nella banda di conduzione attraversare il reticolo del biossido di titanio in modo tale da essere raccolti nel vetro conduttore trasparente. In alternativa essi possono reagire con il mediatore redox I^-/I_3^- presente in soluzione. Si parla in questo caso di *dark currents*, che riducono significativamente l'efficienza della raccolta di cariche e quindi diminuiscono l'efficienza totale della cella. Le lunghe catene del sensibilizzatore interagiscono lateralmente per formare una "rete" a struttura alifatica evitando in questo modo che I_3^- raggiunga la superficie del biossido di titanio e possa quindi catturare gli

elettroni. La stabilità termica dei sensibilizzatori è un'altra importante proprietà. I complessi del rutenio hanno mostrato una stabilità marcata ad alta temperatura (tra 180 e 250°C per un'ora) sia in ambiente inerte sia in atmosfera. L'unico processo che si osserva a temperature basse è la deidratazione che avviene tra 40 e 110°C. Seguono al crescere della temperatura la deamminazione del controione, la decarbossilazione ed infine la decomposizione completa tra 200 e 400°C con caratteristiche differenti a seconda dell'ambiente. Nella struttura del sensibilizzatore un componente molecolare importante per determinare la resa è il gruppo ancorante. Il gruppo funzionale più utilizzato per ancorare il sensibilizzatore al semiconduttore è il gruppo carbossilico; in alternativa il gruppo fosforico ha mostrato interessanti risultati ma i passaggi nella preparativa di sintesi sono più difficili e quindi questo ultimo gruppo funzionale è meno sfruttato. In **figura 1.15** sono riportate le strutture di alcune leganti che si differenziano anche nel gruppo ancorante, dai quali è possibile partire per preparare sensibilizzatori costituiti da complessi di rutenio.

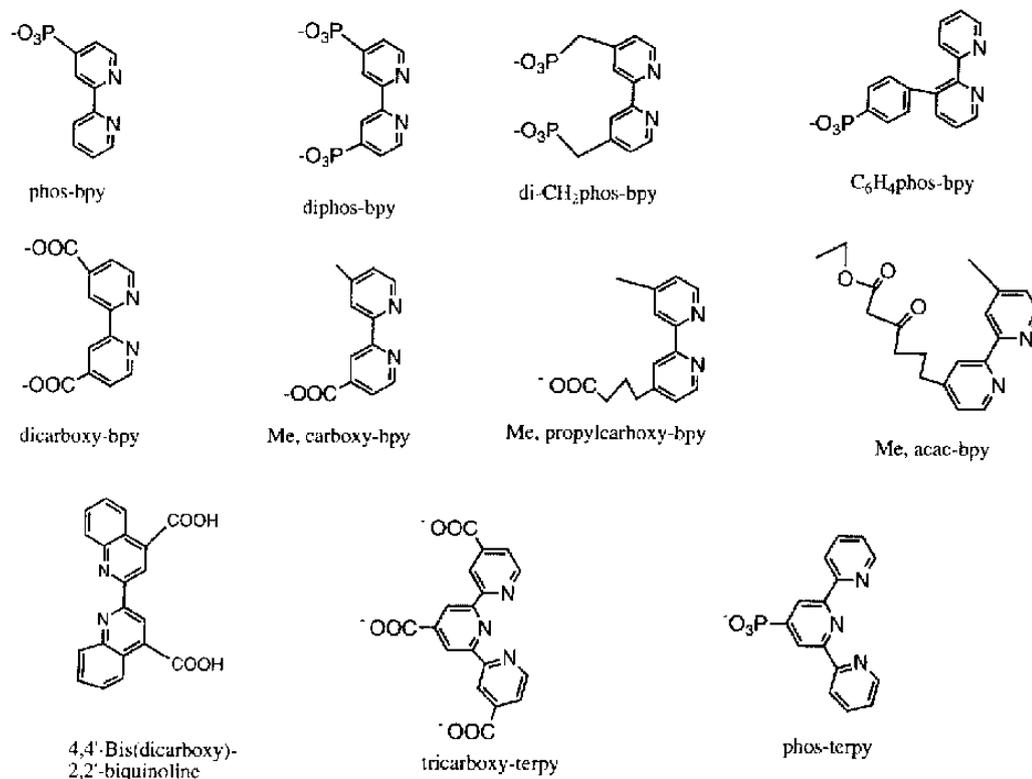


Figura 1.15 Esempi di leganti per complessi di rutenio contenenti gruppi carbossilici e fosforici come gruppi ancoranti.

1.5.2 Il semiconduttore.

Sono stati condotti studi su diversi semiconduttori tra cui TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, CeO₂, SrTiO₃ e SnO. Il semiconduttore più largamente utilizzato nelle celle di Graetzel è l'ossido di titanio nanocristallino detto titania figura 18, disponibile in due polimorfi: anatase e rutile; esso presenta molti vantaggi in termini di economicità, biocompatibilità, purezza, disponibilità e resistenza.

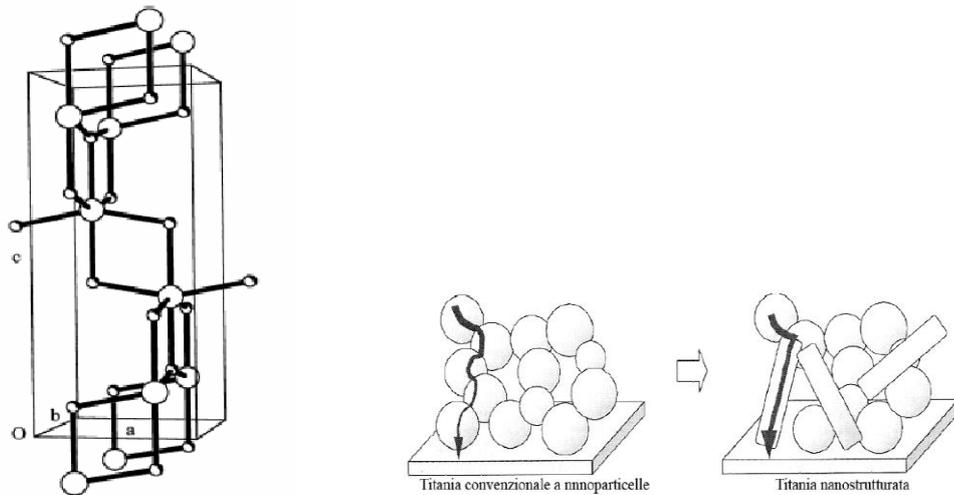


Figura 1.16 (a) Cella cristallina delTiO₂ anatase (b) corsie preferenziali che segue l'elettrone dopo essere stato iniettato nella banda di conduzione

Studi recenti hanno dimostrato che, oltre alla capacità di legare il sensibilizzante, l'altra caratteristica fondamentale è la capacità di trasferire gli elettroni all'ITO. Per questo gli sforzi recenti sono volti a strutturare almeno parzialmente la titania formando nano tubi in modo da creare percorsi preferenziali agli elettroni ricevuti dal colorante chemisorbito.

In alternativa sono stati sviluppati dei nanowires o nanofibre; preparati in ZnO o TiO₂ e depositati sull'elettrodo. Essi presentano area superficiale inferiore ai nanotubi e alle nanoparticelle, ma sono veri e propri cavi in cui scorrono agevolmente gli elettroni. Sono usati miscelati alle nanoparticelle così da separare la cattura degli elettroni dalla loro immissione nel circuito. La loro resistenza meccanica è superiore ai nanotubi

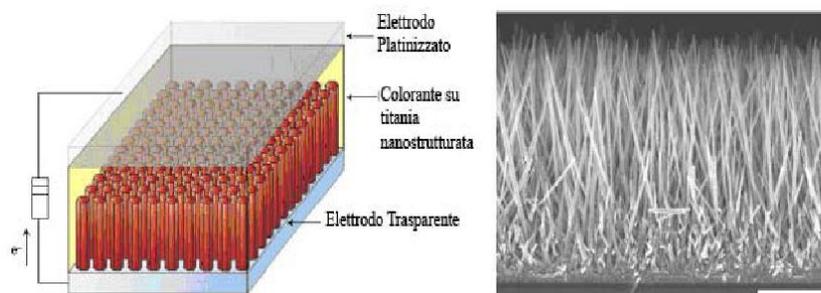


Figura 1.17 Celle di Graetzel con semiconduttore nanostrutturato.

1.5.3 Coppia Redox o mediatore.

La coppia redox ha il compito di ricevere l'elettrone dall'elettrodo su cui non è depositato il semiconduttore (catodo) e di trasportarlo sino al colorante che si è ossidato dopo l'eccitazione.

Per poter svolgere entrambi i compiti la coppia redox deve:

- Presentare un potenziale standard di ossidoriduzione intermedio tra quelli del sensibilizzatore nello stato fondamentale e eccitato.
- Reagire velocemente al catodo ($1/2 I_3^- + e^-$ (controelettrodo) $\rightarrow 3/2 I^-$)
- Reagire il più lentamente possibile con il colorante allo stato eccitato per dare il tempo a quest'ultimo di cedere un elettrone alla titania.

La coppia redox più utilizzata è I^-/I_3^- . Nonostante l'economicità e la facilità di utilizzo il pregio maggiore è la bassa "dark-current" di questo componente; mentre i difetti che presenta sono: la corrosione di alcuni componenti della cella, la volatilità e l'assorbimento a lunghezza d'onda tali da sottrarre fotoni al sensibilizzatore. Per migliorare le prestazioni della cella sotto questo profilo sono pochi i sistemi alternativi proposti come: Br_2/Br^- , chinone/idrochinone, $SeCN^-/(SeCN)_3^-$, $SCN^-/(SCN)_2$ con risultati non troppo incoraggianti. Una proposta alternativa che ha suscitato grande interesse nel 2001 riguarda i complessi del cobalto, nei quali l'efficienza è superiore all'80% rispetto al sistema I^-/I_3^- ; ovviamente il costo di tali complessi è superiore a quelli elencati precedentemente.

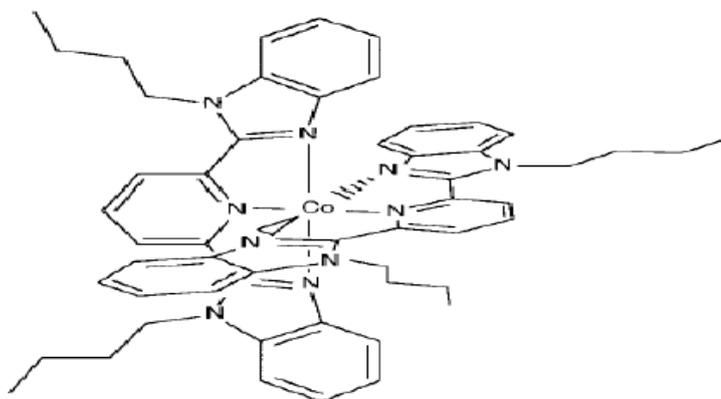


Figura 1.18 Complesso di cobalto utilizzato come mediatore redox.

Nonostante i risultati incoraggianti delle coppie redox viste negli ultimi anni la via di ricerca più intrapresa riguarda comunque non il sistema di scambio degli elettroni, ma il solvente che li contiene.

1.5.4 La soluzione elettrolitica

Il solvente in cui si discioglie il mediatore redox deve assicurare mobilità sufficiente alla coppia redox, stabilità nel tempo ed alla temperatura e insolubilità del sensibilizzatore. Per risolvere contemporaneamente tutti questi problemi la soluzione acquosa iniziale è stata rimpiazzata con altri sistemi, di cui si riportano alcuni esempi:

- **Liquidi ionici**, presentano viscosità sufficientemente bassa, alta conducibilità, stabilità e assenza di evaporazione; le molecole più interessanti sono:
 1. $(Et_2MeS)I$, $(Bu_2MeS)I$ e $(Bu_2EtS)I$ cui viene addizionata la coppia redox I/I_3^- a bassa concentrazione. L'incredibile stabilità si contrappone però ad una efficienza non eccellente.

2. Liquidi organici semiconduttori, come esempio il TMPEPA [tris-((4-(2-metossi-etossi)-fenil)-ammina] che mostra una modesta efficienza di conversione del 3%.
 3. Le coppie redox $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_3^-$, $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$ in liquidi ionici come EMI (1-etil-3-metilimidazolo); risulta il più efficiente sistema testato con efficienza di conversione del 7,8-8,3%.
- **Sistemi nanocompositi** organico/inorganico in un gel elettrolita ottenuti con metodo SOL-GEL. Il gel nanocomposito è costituito da particelle di silice mentre la fase organica può essere varia (es: propilene carbonato, 1-etil-3-metilimidazolo, triton x-100) ed in questa viene disciolta la coppia redox I^-/I_3^- mostrano alta stabilità e resa del 5,4%.
 - **Cristalli Plastici** in cui è disciolta la coppia redox I^-/I_3^- ; i sistemi quali succinonitrile mostrano alta stabilità con una resa di conversione del 6,7% oltre ad elevata conducibilità e bassa viscosità.
 - **Polimeri**, sostituire la soluzione elettrolitica con un polimero solido e costruire sistemi polimerici in cui la coppia redox possa inserirsi e svolgere il proprio ruolo risolverebbe tutti i problemi di corrosione, evaporazione del solvente e stabilità. Il guadagno in termini di resa è praticamente nullo, ma la stabilità del sistema aumenta considerevolmente senza aumentare molto i costi.

In questi sistemi la coppia redox viene sciolta e svolge la sua funzione migrando dall'elettrodo al colorante e viceversa, ma è possibile immaginare di immobilizzare la coppia redox nella soluzione elettrolitica polimerica. In questo caso la coppia redox non migra più nella soluzione, ma vi è uno scambio di elettroni tra le molecole immobilizzate nel polimero.

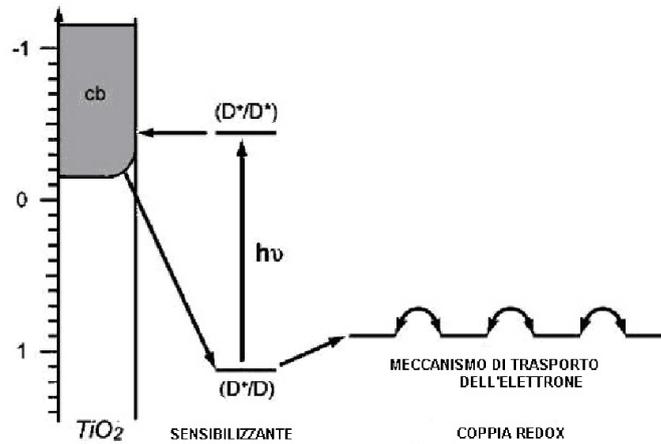


Figura 1.19 Meccanismo di trasporto dell'elettrone da parte della coppia redox in matrici polimeriche.

Ciò avviene se si utilizza un maggior quantitativo di polimero e diminuendo i liquidi ioni aggiunti.; si ottengono così celle solari solide (DSSCs). Non sono molti i polimeri capaci di soddisfare tutti i requisiti per poter essere usati nelle celle di Graetzel, tra questi alcuni tipi di aminoacidi che formano oligopeptidi del tipo UreasilPPG230 e poli(etilen-ossi-co-propilen-ossi) trimetacrilato oligomero.

1.5.5 Performance di una cella solare.

L'IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) descrive l'efficienza di conversione di un fotone monocromatico incidente in corrente elettrica ed è definita come il numero degli elettroni generati dalla luce nel circuito esterno diviso il numero di fotoni incidenti in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione. Essa è espressa dalla seguente equazione:

$$IPCE = \frac{(1.25 * 10^{-3}) * densità\ di\ corrente [mA * cm^{-2}]}{lunghezza\ d'onda\ (nm) * flusso\ dei\ fotoni [Wm^{-2}]}$$

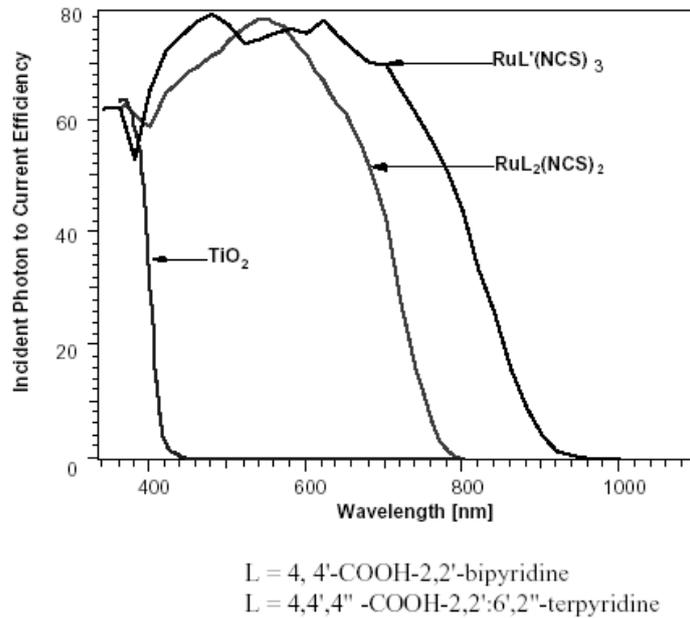


Figura 1.20 Grafico della IPCE, confronto di efficienza fra sensibilizzatori a base di complessi del rutenio

Nella **Figura 1.20** si osserva lo spettro della IPCE in una celle contenente diversi sensibilizzatori. Il complesso contenente l'acido 2,2',6',2''-terpiridil-4,4',4''-tricarbossilico (curva nera) per la saturazione di tre valenze del rutenio copre l'intero intervallo del visibile e si estende nel vicino IR fino a 920nm, ed il suo valore di IPCE è pari a circa l'80% nella regione di *plateau*. Diversa è invece la definizione dell'efficienza totale della cella fotovoltaica (η) ottenuta moltiplicando la densità di fotocorrente integrata su tutto il range delle lunghezze d'onda della radiazione incidente (i_{ph}) per la differenza di potenziale della cella (V_{oc}) a circuito aperto per un fillfactor (**ff**) e normalizzando rispetto all'intensità della luce incidente I :

$$\eta = (i_{ph} * V_{oc} * ff) / I$$

Il fill factor o fattore di saturazione $ff = (i * V)_{max} / i_{ph} * V_{oc}$ è il rapporto del prodotto di corrente per potenziale massimo rapportato allo stesso prodotto nelle condizioni di misura; il fattore di saturazione viene indirettamente influenzato dalla mobilità ionica della coppia redox disciolta nella soluzione elettrolitica secondo la formula:

Capitolo 1- I LED organici e le celle fotovoltaiche

$$\sigma(T) = \sum_i |z_i| F c_i \mu_i = \sum_i (|z_i|^2 F c_i e D_i) / K_b T$$

dove Z_i , c_i , μ_i e D_i sono la carica, concentrazione, mobilità e coefficiente di diffusione dello ione della coppia redox disciolto, e è la carica dell'elettrone, T è la temperatura e K_b e F sono la costante di Boltzmann e Faraday rispettivamente()

ref 26 P. Liska, M. Graetzel; J. Phys. Chem., vol.107, pag. 8981

Bibliografia

1. G. Destriau, *J. Chim. Phys.*, **1936**, 33, 587.
2. N. Holonyak Jr, S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.*, **1962**, 1, 82.
3. M. G. Craford, F. M. Steranka, *Light-Emitting Diodes in Enciclopedia of Applied Physics*, ed. G. L. Trigg, VCH, Weinheim, **1994**, 8, 485.
4. a) W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, 14, 229; b) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042.
5. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
6. a) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 56, 799; b) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 28, L269.
7. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
8. Y. A. Ono, *Electroluminescence in Enciclopedia of Applied Physics*, ed. G. L. Trigg, VCH, Weinheim, **1993**, 5, 295.
9. a) M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 895; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 402.
10. S. Tasch, W. Graupner, G. Leising, L. Pu, M. W. Wagner, R. H. Grubbs, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 903.
11. P. Dannelun, M. Lögdlund, C. Fredriksson, R. Lazzaroni, C. Fauquet, S. Stafström, C. W. Spangler, J. L. Bredas, W. R. Salaneck, *Chem. Phys.*, **1994**, 100, 6765.
12. a) L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, F. Steuber, J. Staudigel, M. Stossel, J. Simmerer, *Synth. Met.*, **2000**, 111, 315; b) D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 572; c) J. C. Scott, J. H. Kaufmann, P. J. Brock, R. Dipietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79, 2745; d) A. R. Schlatmann, D. W. Floet, A. Hillberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk, G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 1764; e) J. M. Philips, J. Kwo, G. A. Thomas, S. A. Carter, R. J. Cava, S. Y. Hou, J. J.

- Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, D. H. Rapkine, R. B. W. Dover, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65*, 115.
13. J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, P. Lee, N. R. Armstrong, T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1476.
14. Y. Yang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *64*, 1245.
15. a) A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burns, A. B. Holmes, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *61*, 279;
b) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, *55*, 1489.
16. Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, *31*, 1812.
17. a) J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science*, **1995**, *267*, 1332; b) J. Kido, C. Ontaki, K. Hongawa, K. Oknyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *63*, 2627; c) J. Kido, C. Ontaki, K. Hongawa, K. Oknyama, K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, *32*, L917.