

УДК 523.72:620.91+621.383

Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии

Д. Ю. Парашук, А. И. Кокорин

ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ ПАРАЩУК — доктор физико-математических наук, доцент Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: фотофизика полупроводниковых полимеров и фуллеренов, спектроскопия органических и гибридных наноструктур, органические солнечные фотоэлементы. E-mail paras@polys.phys.msu.ru

АЛЕКСАНДР ИЛЬИЧ КОКОРИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химической радиоспектроскопии им. В.В. Воеводского Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Область научных интересов: химические методы преобразования солнечной энергии, катализ и фотокатализ, ЭПР спектроскопия, внутримолекулярные спин-спиновые взаимодействия, химическая физика наноструктурированных оксидов, нанесенных металлокомплексов и кластеров.

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, ИХФ РАН, тел. (495)939-72-74, факс (495)137-61-30,
E-mail kokorin@chph.ras.ru

Введение

Среди всей совокупности источников энергии особое место занимает Солнце, для преобразования энергии которого используют термодинамические (тепловые), фотоэлектрические и химические методы [1—4]. Большое внимание ускоренному развитию этих методов уделяется во многих странах мира, свидетельством чему является проведение различных международных и национальных научных и научно-прикладных конференций, симпозиумов и выставок.

На значение преобразования солнечной энергии впервые обратил внимание в начале 70-х годов прошлого века нобелевский лауреат по химии, академик Н.Н. Семенов [5]. По сделанным им оценкам, годовая выработка энергии электростанций мощностью 1 ГВт содержится в солнечной энергии, падающей на квадрат со стороной 3 км на широте Москвы и 2,3 км — в Средней Азии. Расчеты показали [6], что в 1980 г. годовая выработка электроэнергии в СССР — 1360 млрд. кВт·ч, при 20%-ой эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую (кпд), могла бы в Средней Азии собираться с площади $64,7 \times 64,7 \text{ км}^2$. Для сравнения: площадь, занимаемая в США дорогами с твердым покрытием в 1972 г. (протяженность — 6 млн. км) превышает площадь квадрата со стороной 150 км. Таким образом, ясно, что потенциальные возможности солнечной энергетики весьма высоки, не говоря уже об ее экологической чистоте.

Среди перечисленных выше способов преобразования солнечной энергии метод использования фотоэле-

ментов имеет ряд неоспоримых достоинств. К ним относятся: а) прямое преобразование энергии световых квантов в электричество; б) разнообразие элементной базы для создания солнечных фотоэлементов (СФЭ); в) отработанные технологии и возможность создания модульных систем различной мощности; г) возможность использования концентрированного (до 1—2 тысяч раз!) солнечного излучения и ряд других. Предельный теоретический КПД для СФЭ, определяемый только термодинамическими потерями, может достигать 85% [7], а для реальных систем вполне достижимы значения в 45—55% [8]. Например, тандемные и многокаскадные СФЭ на основе соединений типа $A^{III}B^V$ (арсенид галлия, системы AlGaAs, AlGaInAs и др.) уже имеют КПД более 40% [9].

Относительные недостатки метода связаны с высокой себестоимостью СФЭ и энергетических станций на их основе и высокой токсичностью производства материалов для фотоэлементов («солнечного» кремния, полупроводников, содержащих кадмий, мышьяк, селен, теллур и т.д.).

Следует отметить, что в последние годы наметились пути преодоления этих недостатков, связанные с использованием новых технологий, в том числе нанотехнологий, новых полупроводниковых органических материалов и принципиально новых конструкций гетеропереходных СФЭ с использованием квантовых точек, квантовых проводов и т.д. Анализ именно этих направлений в области разработок СФЭ нового поколения посвящена данная работа. Отметим также, что ежегодно в этой области публикуется несколько монографий и

более 1000 научных статей, поэтому авторы не ставили своей задачей отразить в обзоре все полученные за последние годы результаты, а остановиться на наиболее ярких из них, показав основные направления работы исследователей.

Фотоэлектрические методы преобразования световой энергии

Из известных способов преобразования энергии Солнца в электрическую наиболее эффективный и проверенный — фотоэлектрический, с помощью полупроводниковых солнечных элементов. Впервые фотоэффект, возникновение электрического тока при поглощении света веществом, наблюдал в электролитической ячейке А. Беккерель в 1839 г. А. Эйнштейн в 1905 г. объяснил законы фотоэффекта, сформулированные А.Г. Столетовым, квантовым характером излучения и поглощения света. В 30-х годах XX века в Ленинградском физико-техническом институте были созданы первые в мире сернисто-талиевые фотоэлементы с эффективностью или КПД около 1%. Кремниевые СФЭ с КПД около 5% заработали в 1958 г. на советском и американском искусственных спутниках Земли.

Фотоэлектрический эффект, лежащий в основе работы полупроводникового фотоэлемента (ФЭ), состоит в том, что в веществе при облучении светом появляются носители тока — электроны и дырки, которые собираются на соответствующих электродах ФЭ. Например, в неорганических полупроводниковых ФЭ разделение зарядов выполняют с помощью *p-n* или гетеропереходов. Типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) полупроводникового ФЭ при освещении показана на рис. 1.

Максимальная электрическая мощность ФЭ в расчете на единицу его площади определяется произведением трех основных параметров ВАХ фотоэлемента: напряжения холостого хода (V_{xx}), плотностью тока короткого замыкания ($I_{кз}$) и фактора заполнения (F) (рис. 1). Фактор заполнения F по определению равен $F = P_m / (V_{xx} I_{кз})$.

Типичные цифры для наиболее удачных органических ФЭ на основе полимер-фуллереновых композитов составляют $V_{xx} \approx 0,6$ В, $I_{кз} \approx 10$ мА/см² и $F \approx 0,6$ [10] при освещении солнечным светом интенсивностью

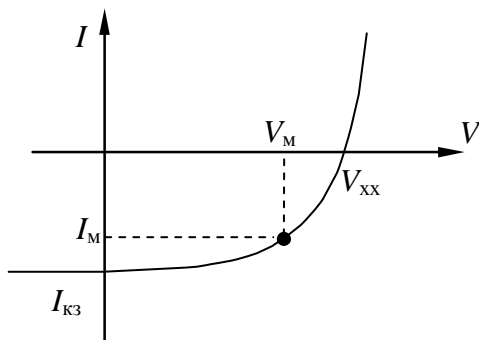


Рис. 1. Вольтамперная характеристика фотоэлемента:

● — точка максимальной эффективности преобразования мощности $P_m = I_m V_m$

100 мВт/см². Следовательно, характерный КПД составляет около 4%. Сделаны оценки, показывающие, что максимально возможный КПД солнечного СФЭ с одним полупроводниковым переходом составляет около 30% [11]. При этом максимально возможный КПД органических солнечных СФЭ должен быть ниже, т.к. требуется дополнительная энергия на диссоциацию экситонов на свободные электроны e^- и дырки h^+ (см. ниже). Основные ресурсы увеличения КПД заключаются в повышении V_{xx} и $I_{кз}$, поскольку существенно увеличить F вряд ли возможно.

Наиболее разработанные полупроводниковые СФЭ на сегодня — кремниевые. Они основаны на классическом *p-n* переходе — контакте двух областей кремния, в которые добавлены различные элементы. Коммерческие кремниевые панели обычно имеют КПД 12—14%, тогда как у лабораторных образцов КПД достигает 23—25%. Самые эффективные СФЭ основаны на многослойных наноструктурах из полупроводников группы $A^{III}B^V$ на основе арсенида галлия и его твердых растворов [8]. Гетеропереход образуется при контакте двух разных полупроводников, например, арсенида галлия и арсенида алюминия. Первые ФЭ на основе гетеропереходов были разработаны в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе АН СССР более 45 лет назад. Сегодня лабораторные СФЭ такого типа имеют КПД более 40% [9] и включают десятки слоев с соответствующими гетеропереходами. Такие структуры очень дороги, их коммерческое применение может быть оправдано только при использовании концентраторов солнечной энергии [8].

Как уже отмечалось, широкое применение неорганических СФЭ сдерживает относительно дорогая технология производства и обработки неорганических полупроводников, требующая высоких температур и глубокого вакуума. В связи с этим для создания новых типов дешевых СФЭ возрастает интерес к органическим материалам. Исследователей стимулируют два обстоятельства. Во-первых, природные фотосинтетические органические системы в растениях и бактериях блестяще справляются с задачей преобразования солнечной энергии. Зеленый лист — настоящая мини-фабрика по производству энергии из солнечного света, где хлоропласты обеспечивают КПД до 8—9%. Поэтому, есть надежда создания их искусственных аналогов на основе органических и гибридных (т.е. сочетания органических и неорганических) материалов. Во-вторых, органические соединения, как правило, не содержат редких химических элементов и могут быть весьма технологичны, а значит, заметно дешевле неорганических материалов. Ниже будут рассмотрены основные подходы к разработке органических и гибридных СФЭ.

Реальные возможности солнечных фотоэлементов

Вопросы оценки теоретически достижимых КПД фотопреобразования рассматривались в литературе неоднократно [7, 12]. Однако, практиков интересуют прежде всего реальные возможности СФЭ. Анализ изменения КПД различных типов СФЭ с момента их появ-

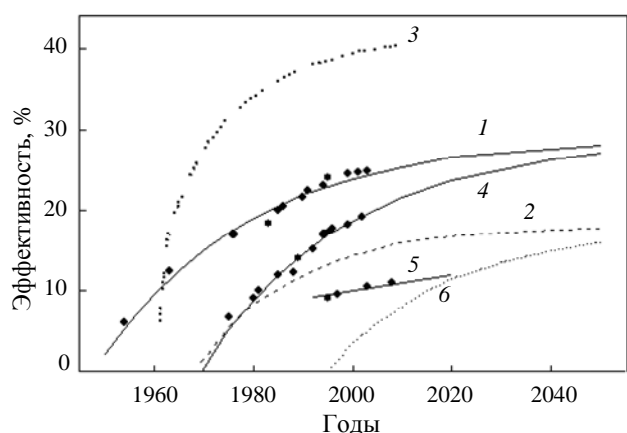


Рис. 2. Изменение эффективности (кпд) различных типов полупроводниковых преобразователей солнечной энергии: 1 — кристаллический Si, 2 — аморфный Si, 3 — A^{III}B^V CФЭ (включая тандемные), 4 — CФЭ CIS (CdInSe), 5 — ячейки Гретцеля, 6 — органические CФЭ

ления и до 2005 г., а также экстраполяция полученных зависимостей до 2050 г. приведены на рис. 2. Графики построены на основании опубликованных материалов и доклада Д. Кахена [13]. Из рис. 2 видно, что наибольшие значения кпд солнечных фотоэлементов были достигнуты для систем на основе материалов A^{III}B^V, в то время как для остальных полупроводников кпд в настоящее время не превышает 20—25%.

Сходные результаты были недавно опубликованы в официальном бюллетене EPRI (Electric Power Research Institute), на основе данных Департамента энергетики США [14]. В нем приведены максимальные величины кпд, достигнутые различными мировыми фирмами-производителями в период с 1976 по 2005 г. для солнечных фотоэлементов. Данные [13] и [14] весьма близки.

По сравнению с приведенными цифрами, возможности CФЭ на основе органических и гибридных полупроводниковых материалов выглядят намного скромнее (около 5—10%). Однако не следует забывать, что, во-первых, активная работа над ними ведется не более 15 лет, а, во-вторых, их себестоимость может быть несравненно ниже себестоимости высокоэффективных фотоэлементов на основе неорганических материалов. Именно поэтому большое внимание развитию этого направления уделяется во всем мире, и именно на нем мы сфокусируем основное внимание.

Принципы работы органических фотоэлементов

Характерной особенностью органических полупроводников является низкая эффективность генерации свободных зарядов при поглощении кванта света, т.к. низшими возбужденными электронными состояниями в органических полупроводниках выступают экситоны — связанные состояния электронов и дырок. Поэтому для генерации свободных зарядов необходима дополнительная энергия на диссоциацию экситонов E_b (энергия

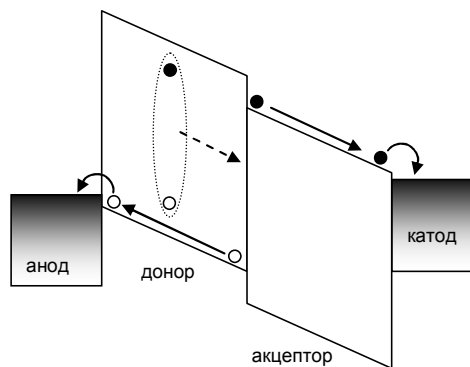


Рис. 3. Схема фотоэлемента на основе планарного гетероперехода

связи), которая находится в диапазоне 0,2—1 эВ для различных органических полупроводников. Эффективной генерации зарядов за счет диссоциации экситонов можно достичь на границе двух органических полупроводников (гетеропереходе), выполняющих функции донора и акцептора (рис. 3). Если экситон возбуждается в донорном полупроводнике и разность энергий низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) донора и акцептора превышает энергию связи экситона ($E_D(\text{НВМО}) - E_A(\text{НВМО}) > E_b$), то он с высокой вероятностью будет диссоциировать на свободные заряды e^- и h^+ , в результате чего электрон e^- окажется на доноре, а дырка h^+ — на акцепторе. Затем разделенные заряды должны двигаться к соответствующим электродам (рис. 3). Используя этот принцип планарного гетероперехода, Танг в 1986 г. продемонстрировал двухслойный органический фотоэлемент на основе фталоцианина и производной перилена с кпд около 1% [15]. Отметим, что напряжение холостого хода V_{xx} органических солнечных ФЭ зависит от разности энергетических уровней $E_A(\text{НВМО}) - E_D(\text{ВЗМО})$ [5—8] и не может превышать ее:

$$eV_{xx} \leq E_A(\text{НВМО}) - E_D(\text{ВЗМО}),$$

где e — заряд электрона, ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь. Поэтому сильное неравенство $E_D(\text{НВМО}) - E_A(\text{НВМО}) > E_b$ приведет к соответствующему уменьшению V_{xx} (см. ниже).

Вместе с тем, характерное расстояние, проходимое экситоном за время его жизни, т.е. длина диффузии, в органических пленках обычно порядка 10 нм. В результате достигают контакта донор-акцептор только экситоны, возбужденные в его непосредственной близости. Следовательно, вклад в фототок могут дать только фотоны, поглощенные на характерной длине диффузии экситонов вблизи плоскости гетероперехода. На рис. 3 экситон обведен пунктиром, фотовозбужден в фазе донора и диффундирует к границе донор-акцептор (штрихованная стрелка), диссоциирует там на пару электрон (●) и дырка (○), которые движутся к соответствующим электродам. Учитывая, что характерная длина поглощения в органических материалах около

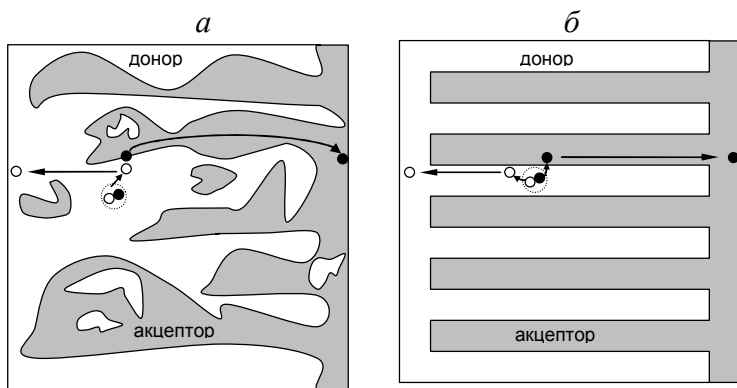


Рис. 4. Объемный гетеропереход (а) и упорядоченный объемный гетеропереход (б)

100 нм, видно, что в двухслойных фотоэлементах только малая часть (менее 10%) поглощенных фотонов может дать вклад в фототок.

А. Хигеру и соавторам в 1994 г. удалось с помощью концепции объемного гетероперехода, предложенной для полимер-фуллереновых ФЭ, преодолеть ограничение на кпд органических СФЭ, связанное с малой длиной диффузии экситонов [16]. Схема объемного гетероперехода показана на рис. 4а, а его упорядоченного варианта на рис. 4б. Идея объемного гетероперехода состоит в распространении границы донор-акцептор по всему объему рабочего слоя таким образом, чтобы экситон, возбужденный в любой точке объема гетероперехода, мог достичь границы раздела полупроводников и диссоциировать на свободные заряды. При этом электроны должны иметь возможность двигаться по фазе (молекулам) акцептора до катода фотоэлемента, а дырки — по фазе донора до анода. Как видно из рис. 4, только в упорядоченном гетеропереходе (рис. 4б) все фотогенерируемые заряды могут достичь электродов, тогда как в неупорядоченном гетеропереходе (рис. 4а) заметная доля зарядов может оказаться изолированной от соответствующих электродов, т.е. не все дырки (электроны) могут достичь анода (катода). На практике объемный гетеропереход можно реализовать путем смешивания материалов донора и акцептора. В оптимальном объемном гетеропереходе добиваются характерного размера разделения фаз донора и акцептора порядка длины диффузии экситонов (~10 нм). При этом большая часть экситонов, возбужденных в объеме рабочего слоя, успевает за время своей жизни достичь границы донор-акцептор. Потом электроны (дырки) в фазе акцептора (донора) двигаются по соответствующим перколяционным путям к катоду (аноду) ФЭ.

Материалы органических СФЭ должны иметь достаточную подвижность зарядов, чтобы доходить до электродов прежде рекомбинации. Полагают, что необходимая величина подвижности зарядов должна быть не менее 10^{-3} — 10^{-4} см²/В·с [17, 18]. Причем электронная подвижность материала акцептора и дырочная подвижность донора должны быть близки. В случае сильного

их отличия в рабочем слое ФЭ будет накапливаться пространственный заряд, ограничивающий эффективность сбора носителей заряда на электродах.

Для эффективного сбора фотоиндуцированных зарядов уровни Ферми электродов СФЭ должны быть согласованы с транспортными энергетическими уровнями дырок и электронов таким образом, чтобы катод (анод) образовывал омический контакт с материалом акцептора (донора) (рис. 3). В простейшем случае уровень Ферми электрода, собирающего дырки (анода), должен совпадать с ВЗМО материала донора, а уровень Ферми электрода, собирающего электроны (катода) — с НВМО акцептора. Обычно омический контакт образуется при разнице уровня Ферми и энергии соответствующей граничной орбитали менее 0,3 эВ.

Таким образом, для эффективной работы органического СФЭ необходимо: сильное поглощение света рабочим слоем, оптимальная разность энергетических уровней НВМО (ВЗМО) донора и акцептора, достаточная подвижность электронов (дырок) в фазе акцептора (донора) и омические контакты акцептора (донора) с катодом (анодом).

Типы органических фотоэлементов

Наибольший интерес вызывают солнечные фотоэлементы на основе полупроводниковых сопряженных полимеров [19], которые могут быть гибкими и производиться с помощью недорогих технологий, развитых в полимерной промышленности. Для реализации объемного гетероперехода необходим донорно-акцепторный композит полимера (донора) с акцепторным материалом. В качестве последнего чаще всего используют производные фуллеренов, полимерные и низкомолекулярные акцепторы. Основные фотоэлектрические параметры наиболее эффективных образцов СФЭ различных типов представлены в таблице.

Полимер-фуллереновые фотоэлементы

Полимер-фуллереновые СФЭ, основанные на объемном гетеропереходе, активно исследуют с 1994 г., когда работами А. Хигера было показано, что добавление фуллерена C₆₀ в сопряженный полимер поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинил] (МЭН-PPV) на несколько порядков увеличивает кпд ФЭ [16]. Существенно увеличить кпд удалось с появлением высокорастворимого метанофуллерена C₆₀ РСВМ (см. рис. 5а) [20] и получением полимер-фуллереновых композитов из растворов с высоким соотношением [полимер]:[фуллерен] (1:1 и выше по массе). Значительная доля фуллерена в композите необходима для достижения баланса подвижностей электронов и дырок в объемном гетеропереходе. Максимальные значения кпд для активного слоя на основе производных PPV и РСВМ составили 2,5—2,9% [10] (см. таблицу) [21], при опти-

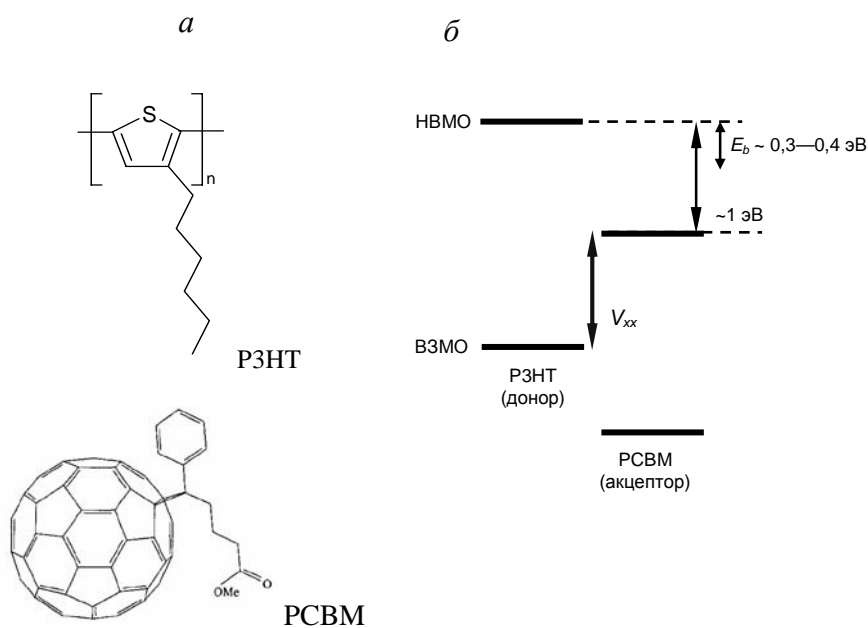


Рис. 5. Структурные формулы РЗНТ и РСВМ (а) и энергетическая диаграмма их граничных молекулярных орбиталей (б)

мизации соотношения компонентов смеси, толщины и морфологии композита.

В последние годы наибольшее внимание привлекли СФЭ на основе объемного гетероперехода из поли[3-гексилтиофена] (РЗНТ) и РСВМ (рис. 5) с кпд в диапазоне 4—5% [22, 23] (см. таблицу) [24]. Тщательные измерения показали, что наибольший кпд СФЭ на основе РЗНТ/РСВМ немного превышает 4% [25]. Отметим, что фотогенерация электронов и дырок при фотовозбуждении активного слоя и их транспорт к электродам в объемном гетеропереходе РЗНТ/РСВМ выполняются с очень высокой эффективностью. Так, внешняя квантовая эффективность СФЭ, т.е. число носителей заряда, собранных на электродах, в расчете на падающий фотон, достигает 70% [26]. При этом эффективность диссоциации связанной электрон-дырочной пары (экситона) на свободную достигает 90%. Такие высокие цифры получены путем оптимизации морфологии объемного гетероперехода РЗНТ/РСВМ и достижения разделения фаз донора (РЗНТ) и акцептора (РСВМ) с характерным масштабом в десятки нанометров [10, 26—29]. Так как практически каждый поглощенный фотон в активном слое РЗНТ/РСВМ дает пару зарядов на электродах, значения кпд (~4%) являются почти предельными для данных материалов [30], поэтому существенное повышение кпд требует разработки новых материалов.

Основные возможности увеличения кпд полимер-фуллереновых СФЭ связаны с расширением спектра поглощения донорно-акцепторного нанокompозита для увеличения тока короткого замыкания ($I_{кз}$) и с уменьшением разницы энергий $E_D(\text{HВМО}) - E_A(\text{HВМО})$ (рис. 5б) для увеличения напряжения холостого хода (V_{xx}).

Расширение спектра поглощения может быть реализовано с помощью узкозонных полупроводников — сопряженных полимеров, т.к. относительно широкая оптическая щель политиофенов и полипарафениленвиниленов (около 2 эВ) не дает возможности поглощать красную и ИК-области солнечного спектра. Недавний обзор по узкозонным полупроводниковым полимерам дан в [31]. Мономерное звено одного из наиболее удачных узкозонных полимеров PCPDTBT для солнечных фотоэлементов включает в себя донорный и акцепторный фрагменты, что позволило добиться оптической щели в 1,46 эВ (край поглощения 850 нм). СФЭ на основе нанокompозита PCPDTBT с метанофуллереном PCBM[C₇₀] показал рекордный на сегодня кпд 5,5% [32] (см. таблицу). При этом PCPDTBT имеет достаточно высокие дырочные подвижности на уровне $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [33]. Полагают,

что узкозонный полимер такого типа имеет потенциал для достижения кпд на уровне 7%, что возможно удастся сделать с помощью оптимизации наноморфологии композита PCPDTBT/PCBM. Узкозонный полупроводниковый полимер поли[{2,6-(4,4-бис(2-этилгексил)-4H-циклопента[2,1-б;3,4-б]дитиофен}-alt-{4,7-(2,1,3-бензотиодиазол)}] (PCPDTBT), показал рекордный кпд 5,5% в однокаскадных полимер-фуллереновых ФЭ.

Заметные потери напряжения полимер-фуллереновых СФЭ происходят из-за сильного неравенства $E_D(\text{HВМО}) - E_A(\text{HВМО}) > E_b$. В одном из наиболее удачных объемных гетеропереходов РЗНТ/РСВМ $E_D(\text{HВМО}) - E_A(\text{HВМО}) \approx 1 \text{ эВ}$, тогда как E_b оценивают на уровне 0,3—0,4 эВ (рис. 5б). Сократить разницу $E_D(\text{HВМО}) - E_A(\text{HВМО})$ и, тем самым, увеличить V_{xx} можно путем разработки сопряженных полимеров с более высоким потенциалом ионизации: в [34] показано, что V_{xx} линейно зависит от $E_D(\text{ВЗМО})$. С другой стороны, можно увеличить V_{xx} путем уменьшения электронного сродства фуллеренового акцептора, т.е. увеличивая $E_A(\text{HВМО})$ (рис. 5б). В самом деле, V_{xx} линейно зависит от $E(\text{HВМО})$ для органических производных фуллеренов [35, 36]. Однако, для них сложно увеличить $E(\text{HВМО})$ более чем на ~0,1 эВ. С другой стороны, существенно увеличить $E(\text{HВМО})$ (т.е. уменьшить электронное сродство) можно за счет присоединения металлокомплексного фрагмента к фуллереновой сфере [37]. Кроме того, металлокомплексы фуллеренов имеют более сильное оптическое поглощение в красной области спектра, чем органические производные фуллеренов, что может быть использовано для увеличения фототока полимер-фуллереновых СФЭ [38].

Параметры органических и гибридных фотоэлементов

Тип СФЭ	Тип гетероперехода	Активный слой донор/акцептор	КПД ¹ , %	$I_{\text{кз}}$, мА/см ²	$V_{\text{хх}}$, В	F	Ссылка
Полимер-фуллерен	Объемный	PCPDTBT/PCBM[C ₇₀]	5,5	16,2	0,62	0,55	[32]
		P3HT/PCBM	4,0	10,0	0,60	0,67	[25]
		P3HT/PCBM	4,4	10,6	0,61	0,67	[22]
		P3HT/PCBM	5	9,5	0,63	0,68	[23]
		МЕН-PPV/PCBM	2,9	8,4	0,87	0,40	[21]
		MDMO-PPV/PCBM[C ₇₀]	3,0	7,6	0,77	0,51	[39]
Полимер	Объемный	MDMO-PPV/сополимер полифлуорена (PF1CVTP)	1,5	3,0	1,4	0,37	[51]
Полимер	Объемный	Сополимер полифлуорена (F8BT)/P3HT	1,8	4	1,25	0,45	[52]
Низко-молекулярный —*—	Планарный	CuPc/C ₆₀	3,6	18,8	0,58	0,52	[54] ²
	Упорядоченный объемный	CuPc/PTCBI	2,7	11	0,49	0,58	[56]
Гибрид	Объемный	P3HT/наностержни CdSe	1,7	5,7	0,7	0,4	[63]
Гибрид	Объемный	OC1C10-PPV/тетраподы CdSe	2,8	0,76	0,76	0,44	[64]
Гибрид	Объемный	Поли[3-октилтиофен]/углеродные нанотрубки	0,22	0,5	0,75	0,6	[74]
Тандем	Объемный	PCPDTBT/PCBM + P3HT/PCBM[C ₇₀]	6,5	7,8	1,24	0,67	[60]
Тандем	Планарный	CuPc/CuPc:C ₆₀ /C ₆₀ /PTCBI + CuPc/CuPc:C ₆₀ /C ₆₀	5,7	9,7	1,03	0,59	[59]
DSSC		«Черный» краситель/TiO ₂	11,1	21	0,74	0,72	[70]
DSSC		«Черный» краситель/расплав эвтектика	8,2	14,3	0,74	0,77	[73]

¹ При измерении с имитатором Солнца AM1,5 интенсивностью 90—100 мВт/см² с учетом фактора рассогласования (если указан) спектров фоточувствительности измеряемого и опорного (кремниевого) СФЭ.

² При интенсивности 150 мВт/см²

Один из недостатков фуллерена C₆₀ и его органических производных — низкое поглощение в видимой области спектра, что ограничивает поглощение полимер-фуллеренового композита. Вместе с тем, высшие фуллерены, например C₇₀, имеют существенно более высокое поглощение. Так, в наиболее эффективных полимер-фуллереновых СФЭ использовался метанофуллерен PCBM[C₇₀] [32, 39] (см. таблицу).

Помимо низкого оптического поглощения в видимой области спектра, фуллерены обладают недостаточной стабильностью. Наноморфология полимер-фуллеренового композита меняется со временем — оптимальное разделение фаз полимера и фуллерена может нарушаться, ухудшая параметры гетероперехода [10]. Поэтому предпринимаются попытки найти более подходящие акцепторы для полимерных СФЭ. В качестве таких акцепторов исследуют производные периленов, нанотрубки [40] (см. таблицу), фуллереновые димеры [41] и олигомеры [42] и другие вещества и наночастицы. Одним из способов преодоления указанных сложностей

может быть использование межмолекулярных комплексов с переносом заряда, формируемых между сопряженным полимером и подходящим акцептором [43, 44]. Такие комплексы на основе модельного сопряженного полимера МЕН-PPV могут эффективно поглощать красную часть солнечного спектра, генерировать свободные заряды [38, 45, 46] и использоваться для оптимизации морфологии донорно-акцепторного композита [47]. Наконец, полимерные комплексы с переносом заряда показали исключительно высокую фотостабильность [48].

Полимерные фотоэлементы

Идея полимер-полимерного объемного гетероперехода выглядит привлекательной, т.к. с помощью двух подходящих сопряженных полимеров можно сделать композит с поглощением, соответствующим спектру Солнца с оптимальной разницей энергий граничных орбиталей. Первый полностью полимерный объемный гетеропереход на основе донорной и акцепторной производных PPV был предложен Френдом в 1995 г. [49],

кпд такого СФЭ составил около 1,5—1,9% [50—52], что пока еще заметно ниже полимер-фуллереновых фотоэлементов. Тем не менее, V_{xx} в таких СФЭ удается увеличить до 1,4 В [51] за счет оптимизации разности энергий граничных орбиталей полимерных донора и акцептора. Основные сложности в области полимерных СФЭ связаны с разработкой акцепторного полимера с достаточной подвижностью электронов и оптимизацией наноморфологии донорно-акцепторного композита.

Низкомолекулярные фотоэлементы

Первый органический СФЭ с кпд на уровне 1% был получен на основе планарного гетероперехода (рис. 2) из низкомолекулярных соединений [15] методом резистивного напыления в вакууме. Этот метод нанесения дает широкие возможности для оптимизации, так, например, можно легко добавлять дополнительные слои для оптимального транспорта носителей заряда и подавления нежелательных каналов рекомбинации (блокирующие слои) [53]. В СФЭ такого типа эффективность сбора зарядов, диссоциировавших на гетеропереходе, приближается к 100% [53]. В 2001 г. было сообщено о СФЭ с планарным гетеропереходом на основе фталоцианина (донор) и фуллерена C_{60} (акцептор) с кпд 3,6% [54] (см. таблицу). Как отмечалось выше, основное ограничение планарного гетероперехода — он не дает возможности генерировать заряды из фотонов, поглощенных по всей толщине слоев гетероперехода. Первый эффективный объемный гетеропереход, полученный совместным испарением медьпроизводного фталоцианина (CuPc) и диимида перилена (PTCBI), после отжига показал кпд в два раза выше, чем у соответствующего планарного гетероперехода [55]. Подбирая условия испарения CuPc и PTCBI, удалось продемонстрировать существенно более эффективный упорядоченный объемный гетеропереход (рис. 4б) с кпд 2,7% [56] (см. таблицу).

Ведутся также работы по получению низкомолекулярных СФЭ из растворов, что перспективно для практических приложений. Обзор результатов по таким СФЭ приведен в [57]. Отметим, что отсутствие эффективных поглотителей солнечного света с высокой подвижностью носителей зарядов является основной проблемой на пути увеличения кпд низкомолекулярных СФЭ.

Тандемные фотоэлементы

Тандемные СФЭ включают два и более гетероперехода, соединенных последовательно. При этом разные гетеропереходы могут быть оптимизированы на поглощение различных частей солнечного спектра, что позволяет повысить эффективность СФЭ. Недавний обзор тандемных СФЭ различных типов приведен в [58]. Наиболее просто готовить низкомолекулярные тандемные СФЭ методом вакуумного напыления. Так, на основе пары гетеропереходов PTCBI/ C_{60} группе Форреста удалось удвоить рабочее напряжение СФЭ и достичь кпд 5,7% [59] (см. таблицу). Недавно начаты активные работы по созданию тандемных полимер-фуллереновых фотоэлементов [58] и разработан [60] СФЭ с кпд более

6% на основе гетеропереходов PCPDTBT/PCBM и P3HT/PCBM[C_{70}] (см. таблицу).

Гибридные фотоэлементы

Для органических материалов характерны два недостатка: низкая подвижность носителей зарядов и слабое поглощение в области энергии ниже 2 эВ, что ограничивает соответственно $I_{кз}$ и V_{xx} СФЭ. Преодолеть эти недостатки можно с помощью гибридных материалов, в которых скомбинированы преимущества органических и неорганических полупроводников и минимизированы их недостатки. В качестве органического компонента гибридных СФЭ обычно используют органические красители или сопряженные полимеры, а в качестве неорганического — наночастицы полупроводников (халькогениды, оксид цинка и др.). При этом наночастицы отличаются высокой стабильностью и хорошие электропроводящие свойства.

Полимеры с наночастицами

Для эффективного преобразования солнечной энергии нужны полупроводниковые материалы с узкой шириной запрещенной зоны. Полагают, что край поглощения оптимального материала однокаскадного солнечного элемента должен начинаться примерно с 800 нм. Вместе с тем, сложности разработки узкозонных сопряженных полимеров для СФЭ хорошо известны — только в последние несколько лет появились полимеры с шириной оптической щели существенно менее 2 эВ.

Так как для эффективной работы органического фотоэлемента требуется два материала — донорный и акцепторный, то расширить область спектральной чувствительности полимерных СФЭ можно с помощью акцепторного компонента с сильным поглощением в области оптической щели сопряженного полимера. Таким компонентом могут выступать неорганические наночастицы, например, квантовые точки на основе халькогенидов металлов, стабилизированные подходящими лигандами [61]. Изменяя размер квантовых точек, можно подобрать их спектр и энергии граничных орбиталей для обеспечения эффективного поглощения в области запрещенной зоны полимера и разделения зарядов, соответственно. Более широкие возможности управления свойствами дают структуры квантовых точек типа ядро-оболочка.

В 1996 г. было продемонстрировано разделение зарядов в смеси сопряженного полимера МЕН-PPV с квантовыми точками из селенида или сульфида кадмия (CdSe или CdS) [62]; кпд первых гибридных фотоэлементов такого типа составлял 0,2%. Для эффективной работы объемного гетероперехода нужны перколирующие наночастицы, по которым фотовозбужденные электроны смогли бы перемещаться к катоду ФЭ. Такую эффективно перколирующую систему наночастиц удалось создать с помощью наностержней, внедренных в полимерную матрицу из P3HT, что позволило увеличить

кпд до 1,7% [63] (см. таблицу). Более эффективный транспорт электронов по фазе наночастиц можно реализовать, используя наностержневые структуры в виде тетраподов. Так, оптимизация морфологии композита растворимого производного полипарафениленвинилена и тетраподов CdSe позволила добиться кпд 2,8% [64] (см. таблицу).

Узкозонные наночастицы на основе сульфида и селенида свинца (PbSe и PbS) позволили расширить область fotocувствительности полимерной матрицы из МЕН-PPV в ближний ИК диапазон, что можно использовать для разработки tandemных СФЭ [65].

Неорганические наночастицы перспективны для солнечных фотоэлементов, т.к. они, в принципе, позволяют преодолеть предел кпд Шокли—Куйссе [11], составляющий ~30% для однокаскадных фотоэлементов. В ряде работ было обнаружено, что в наночастицах можно получать более одной электрон-дырочной пары на падающий фотон (эффект размножения экситонов) [66], например, в наночастицах PbSe можно получить до 7 электрон-дырочных пар от поглощенного фотона [67]. Однако эффективный процесс размножения экситонов сопровождается столь же эффективным процессом их Оже-рекомбинации, проходящем в пикосекундные времена. Поэтому, для использования процесса размножения экситонов в СФЭ необходимо решить задачу эффективного извлечения размноженных носителей заряда из наночастиц. Проблема извлечения носителей заряда усложняется еще и тем, что наночастицы стабилизированы органическими лигандами, которые препятствуют переносу электрона, в частности, между наночастицами. Из-за этого транспорт электронов по наночастицам весьма затруднен, что снижает кпд гибридных СФЭ. В области гибридных СФЭ одна из основных задач — разработать объемные упорядоченные гетеропереходы (рис. 4б) с фазой акцептора в виде организованных наночастиц (точек, стержней и т.д.) с эффективным транспортом фотогенерируемых зарядов к электродам.

Ячейки, сенсibilизированные органическим красителем (DSSC)

Весьма удачное на сегодня решение было предложено в [68]. В работе продемонстрирована возможность эффективной электрохимической солнечной ячейки с кпд более 7% на основе нанокристаллического оксида титана TiO_2 , металлокомплексного красителя на основе рутения и йодного электролита. СФЭ такого типа получили название ячеек, сенсibilизированных органическим красителем (DSSC), или ячеек Гретцеля (рис. 6). В ячейке свет поглощается молекулами красителя, закрепленными на поверхности наночастиц TiO_2 . Поглотившие фотон молекулы инжектируют электроны в наночастицы, которые затем передаются во внешнюю электрическую цепь. Электролит с ионами йода восстанавливает окисленные молекулы красителя. В настоящее время кпд СФЭ такого типа превышает 11% (см. таблицу) [69—72].

Один из основных недостатков электрохимических ячеек Гретцеля — жидкий электролит, который испаря-

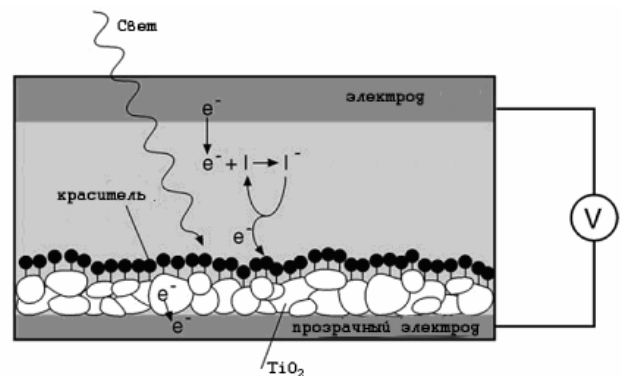


Рис. 6. Электрохимическая ячейка Гретцеля

ется при длительной работе, что ухудшает их работу. Поэтому актуальна задача по созданию СФЭ такого типа без растворителей — на основе твердого электролита или расплавов эвтектик [73]. На основе последнего подхода удалось получить образцы DSSC с кпд более 8% и высокой стабильностью (см. таблицу). Еще один существенный недостаток ячеек Гретцеля с точки зрения масштабных применений состоит в том, что краситель, наиболее эффективно поглощающий солнечный свет, т.н. «черный» краситель, содержит комплекс редкого на Земле элемента платиновой группы рутения. Поэтому ведутся разработки «черных» красителей другого состава, например органических. Подчеркнем, что разработанные электрохимические ячейки можно также использовать для получения водорода из воды.

Фотокатализ и его перспективы

Среди химических способов преобразования солнечной энергии традиционно выделяют фотохимические, фотоэлектрохимические (включая фотоэлектролиз воды на водород и кислород) и фотокаталитические [75—78]. Процессы получения, хранения и последующего расходования молекулярного водорода представляют в настоящее время самостоятельные, быстроразвивающиеся области, рассмотрение которых не входит в задачи данной работы. Отметим также, что интерес к фотокатализу в последние годы не столько «энергетический», сколько экологический, т.к. на нем основана очистка воды и воздуха от небольших концентраций токсичных химических соединений, а, главное, системы обеззараживания помещений и воды от разных видов микроорганизмов, стерилизации операционных блоков и хирургических материалов [79—83].

Уникальным материалом оказался широко распространенный в природе диоксид титана TiO_2 , существующий в виде нескольких кристаллических модификаций, прежде всего, анатаза, рутила и брукита, причем лучшие фотокаталитические свойства проявили наноструктурированные порошки Degussa P25 (70% анатаза и 30% рутила) и Hombicat UV-100 (100% анатаз) [82, 83]. Диоксид титана — широкозонный полупроводник и обладает рядом важных достоинств: он дешев, не токсичен для человека, технологичен в применении. Одна-

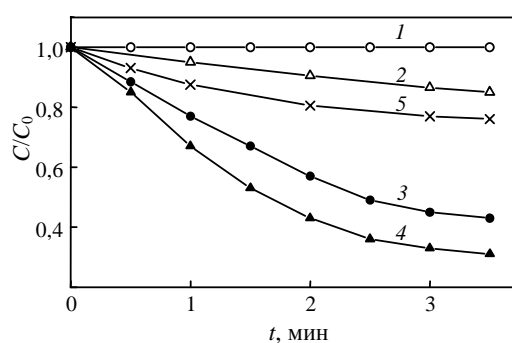


Рис. 7. Кинетика разложения щавелевой кислоты на различных фотокатализаторах:

25 °С; $\lambda > 400$ нм; $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 — исходный TiO_2 , 2 — Degussa P25 TiO_2 , 3 — Fe- TiO_2 -2%, 4 — Fe- TiO_2 -5%, 5 — Fe- TiO_2 -20%

ко его существенным недостатком является большая ширина запрещенной зоны (3,1—3,2 эВ), поэтому TiO_2 может эффективно поглощать только свет с длиной волны до 400 нм. Для преобразования световой энергии в энергию разделенной пары электрон e^- —дырка h^+ с помощью TiO_2 может быть использовано менее 4% солнечного спектра, падающего на поверхность Земли.

Для устранения этого недостатка использовали различные подходы. Весьма перспективным для расширения области спектральной чувствительности диоксида титана оказалось допирование матрицы TiO_2 и модификация его поверхности ионами переходных металлов [84, 85], особенно меди [86] и железа [87—89]. Фотокаталитическая активность допированного ионами Fe^{3+} диоксида титана (Fe- TiO_2) в модельной реакции полного окисления щавелевой кислоты до CO_2 и H_2O детально изучена в [90]. Ее наглядно демонстрирует рис. 7, из которого видно, что приготовленный авторами [90] TiO_2 (100% анатаз) не обладает фотокаталитической активностью. Небольшую активность в разложении щавелевой кислоты проявляет Degussa P25 TiO_2 . Допирование исходного TiO_2 небольшим количеством ионов железа (до 2%) приводит к заметному росту скорости реакции, достигающей максимума при степени допирования 5%, с последующим снижением активности фотокатализатора (рис. 7).

Весьма обнадеживающие результаты получены при объемной и поверхностной модификации диоксида титана атомами углерода (C- TiO_2) и азота (N- TiO_2) [91—94]. Эти фотокатализаторы поглощают свет с длиной волны до 600—650 нм и проявляют высокую активность в реакции полного разложения (до CO_2 и H_2O) такого трудно окисляемого хлорорганического соединения, как 4-хлорофенол [93—95]. Действительно, из рис. 8 видно, что при облучении видимым светом исходный TiO_2 не проявляет заметной активности, в то время как объемно допированный C- TiO_2 , и поверхностно модифицированный C- TiO_2 эффективно осуществляют полную минерализацию 4-хлорофенола. Допированные азотом (N- TiO_2) образцы менее активны, что,

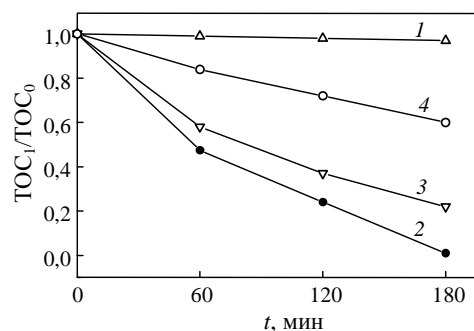


Рис. 8. Кинетика разложения 4-хлорфенола:

30 °С; $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda \geq 455$ нм; 1 — исходный TiO_2 , 2 — объемно допированный C- TiO_2 (2,4%(масс.) углерода); 3 — поверхностно модифицированный C- TiO_2 (1,0%(масс.) углерода); 4 — N- TiO_2 (0,1 %(масс.) азота). TOS_0 и TOS_t — общее содержание углерода в растворе во времена 0 и t, соответственно

скорее всего, объясняется низким содержанием атомов азота в фотокатализаторах. Более высокого содержания азота в образцах получить пока не удалось.

Заключение

Приведенные данные позволяют сделать два вывода. Во-первых, концепция объемного гетероперехода оказалась наиболее эффективным подходом для разработки органических и гибридных СФЭ с высоким кпд. Основная задача теперь состоит в увеличении кпд и срока службы солнечных фотоэлементов, для чего требуются новые высокостабильные донорные и акцепторные материалы с подвижностью зарядов не менее 10^{-4} $\text{cm}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и сильным оптическим поглощением в видимом спектральном диапазоне. Необходима также оптимальная разность энергий граничных молекулярных орбиталей материалов донора и акцептора (около 0,5 эВ). Кроме того, такие материалы должны образовывать объемный гетеропереход с характерным масштабом разделения фаз донора и акцептора в десятки нанометров. Разработка таких материалов и оптимизация имеющихся позволит достичь кпд органических и гибридных СФЭ с одним гетеропереходом выше 10% [30, 34]. Вследствие сравнительно небольшой себестоимости СФЭ данного типа по сравнению с традиционными неорганическими полупроводниками, при успешном решении поставленных вопросов, использование СФЭ на основе органических и гибридных материалов станет вполне конкурентоспособным.

Во-вторых, разработка новых и оптимизация уже существующих фотокатализаторов, активных в видимой и ближней ИК областях спектра, позволит создать новые системы эффективной очистки воды и воздуха, загрязненных токсичными органическими соединениями и различными микроорганизмами.

Работа выполнена при частичной поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках

Госконтрактов 02.513.11.3207 и 02.513.11.3209. Авторы выражают благодарность Р.Б. Васильеву, А.Г. Витухновскому, М.Л. Кештову и Ю.Н. Новикову за обсуждение затронутых в статье вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнечная энергетика. Под ред. Ю.Н. Малевского, М.М. Колтуна. М.: Мир, 1979, 220 с.
2. Преобразование солнечной энергии. Под ред. Н.Н. Семенова, А.Е. Шилова. М.: Наука, 1985, 184 с.
3. Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989, 310 с.
4. Nanostructured materials for Solar energy conversion. Ed. T. Soga. Elsevier, 2006, 614 p.
5. Семенов Н.Н. В кн.: Наука и общество. М.: Наука, 1973, с. 109—130; Наука и жизнь, 1972, № 10, с. 10—16.
6. Замараев К.И., Пармон В.Н. В кн.: Преобразование солнечной энергии. Под ред. Н.Н. Семенова. Черногловка: Изд-во ИХФ АН СССР, 1981, с. 43—82.
7. Wurfel P. Physics of Solar Cells. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
8. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Физ. и техн. полупроводников, 2004, т. 38, № 8, с. 937—948.
9. Hering G. Photon International, 2007, № 1, p. 50.
10. Hoppe H., Sariciftci N.S. J. Mater. Chem., 2006, v. 16, № 1, p. 45—61.
11. Shockley W., Queisser H.J. J. Appl. Phys., 1961, v. 32, № 3, p. 510—519.
12. Markvart T. Appl. Phys. Lett., 2007, v. 91, № 6, p. 064102—3.
13. Cahen D. Where are we today in research in photovoltaics? Weizmann Institute of Science, Technion, 25.02.2007.
14. An EPRI Technology Innovation White Paper. December, 2007. Solar Photovoltaics. Expanding Electric Generation Options.
15. Tang C.W. Appl. Phys. Lett., 1986, v. 48, № 2, p. 183—185.
16. Yu G., Pakbaz K., Heeger A.J. Ibid., 1994, v. 64, № 25, p. 3422—3424.
17. Coakley K.M., McGehee M.D. Chem. Mater., 2004, v. 16, № 23, p. 4533—4542.
18. Moliton A., Nunzi J.M. Polym. Int., 2006, v. 55, № 6, p. 583—600.
19. Hoppe H., Sariciftci N. Adv. Polym. Sci., 2008, v. 214, p. 1—86.
20. Hummelen J.C., Knight B.W. e. a. J. Org. Chem., 1995, v. 60, № 3, p. 532—538.
21. Alem S., De Bettignies R., Nunzi J.M., Cariou M. Appl. Phys. Lett., 2004, v. 84, № 12, p. 2178—2180.
22. Ma W.L., Yang C.Y., Gong X., Lee K., Heeger A.J. Adv. Funct. Mater., 2005, v. 15, № 10, p. 1617—1622.
23. Li G., Shrotriya V., Huang J.S., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. Nature Materials, 2005, v. 4, № 11, p. 864—868.
24. Reyes-Reyes M., Kim K., Carroll D.L. Appl. Phys. Lett., 2005, v. 87, № 8, p. 083506—3.
25. Shrotriya V., Li G., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. Adv. Funct. Mater., 2006, v. 16, № 15, p. 2016—2023.
26. Kim Y., Cook S., Tuladhar S.M., Choulis S.A., Nelson J., Durrant J. R., Bradley D.D.C., Giles M., McCulloch I., Ha C.S., Ree M. Nature Materials, 2006, v. 5, № 3, p. 197—203.
27. Nguyen L.H., Hoppe H., Erb T., Gunes S., Gobsch G., Sariciftci N.S. Adv. Funct. Mater., 2007, v. 17, № 7, p. 1071—1078.
28. Campoy-Quiles M., Ferenczi T., Agostinelli T., Etchegoin P.G., Kim Y., Anthopoulos T.D., Stavrinou P.N., Bradley D.D.C., Nelson J. Nature Materials, 2008, v. 7, № 2, p. 158—164.
29. Moule A.J., Meerholz K. Adv. Mater., 2008, v. 20, p. 240—245.
30. Koster L.J.A., Mihailitchi V.D., Blom P.W.M. Appl. Phys. Lett., 2006, v. 88, № 9, p. 093511—3.
31. Bundgaard E., Krebs F.C. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2007, v. 91, № 11, p. 954—985.
32. Peet J., Kim J.Y., Coates N.E., Ma W.L., Moses D., Heeger A.J., Bazan G.C. Nature Materials, 2007, v. 6, № 7, p. 497—500.
33. Muhlbacher D., Scharber M., Morana M., Zhu Z.G., Waller D., Gaudiana R., Brabec C. Adv. Mater., 2006, v. 18, № 21, p. 2884—2889.
34. Scharber M.C., Muhlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.L. Ibid., 2006, v. 18, № 6, p. 789—794.
35. Brabec C.J., Cravino A., Meissner D., Sariciftci N.S., Fromherz T., Rispe M.T., Sanchez L., Hummelen J.C. Adv. Funct. Mater., 2001, v. 11, № 5, p. 374—380.
36. Kooistra F.B., Knol J., Kastenberg F., Popescu L. M., Verhees W.J.H., Kroon J.M., Hummelen J.C. Organic Letters, 2007, v. 9, № 4, p. 551—554.
37. Lerke S.A., Parkinson B.A., Evans D.H., Fagan P.J. J. Am. Chem. Soc., 1992, v. 114, № 20, p. 7807—7813.
38. Zapunidi S.A., Martyanov D.S., Nechvolodova E.M., Tsikalova M.V., Novikov Yu.N., Paraschuk D. Yu. J. Pure and Appl. Chem., 2008, v. 80, № 10, p. 2156—2161.
39. Wienk M.M., Kroon J.M., Verhees W.J.H., Knol J., Hummelen J.C., Van Hal P.A., Janssen R.A.J. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, v. 42, № 29, p. 3371—3375.
40. Kymakis E., Amaratunga G.A.J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2003, v. 80, № 4, p. 465—472.
41. Weber L., Sensfuss S., Ritter U., Scharff P. Chem. Lett., 2008, v. 37, № 7, p. 750—751.
42. Bakulin A.A., Elizarov S.G., Ozimova A.E., Paraschuk D.Yu., Novikov Yu.N., Arnautov S.A., Nechvolodova E.M. Functional Materials, 2006, v. 13, № 3, p. 492—497.
43. Бакулин А.А., Ходарев А.Н., Мартьянов Д.С., Елизаров С.Г., Головин И.В., Паращук Д.Ю., Арнаутов С.А., Нечволодова Е.М. Докл. АН, 2004, v. 398, № 6, p. 774—776.
44. Бруевич В.В., Махмутов Т.Ш., Елизаров С.Г., Нечволодова Е.М., Паращук Д.Ю. Ж. эксперим. теор. физики, 2007, v. 132, № 3, p. 531—542.
45. Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Golovnin I.V., Paraschuk D.Y., Triebel M.M., Tolstov I.V., Frankevich E.L., Arnautov S.A., Nechvolodova E.M. Synth. Met., 2004, v. 147, № 1—3, p. 221—225.
46. Bakulin A.A., Martyanov D.S., Paraschuk D.Yu., Pshenichnikov M.S., van Loosdrecht P.H.M., J. Phys. Chem. B, 2008, (in press).
47. Elizarov S.G., Ozimova A.E., Paraschuk D.Yu., Arnautov S.A., Nechvolodova E.M. Proc. SPIE, 2006, v. 6257, p. 293—302.
48. Golovnin I.V., Bakulin A.A., Zapunidi S.A., Nechvolodova E.M., Paraschuk D.Yu. Appl. Phys. Lett., 2008, v. 92, № 24, p. 243311—3.

49. Halls J.M., Walsh C.A., Greenham N.C., Marseglia E.A., Friend R.H., Moratti S.C., Holmes A.B. *Nature*, 1995, v. 376, № 6540, p. 498—500.
50. Granstrom M., Petritsch K., Arias A.C., Lux A., Andersson M.R., Friend R.H. *Nature*, 1998, v. 395, № 6699, p. 257—60.
51. Koetse M.M., Sweelssen J., Hoekerd K.T., Schoo H.F.M., Veenstra S.C., Kroon J.M., Yang X.N., Loos J. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, v. 88, № 8, p. 083504—3.
52. McNeill C.R., Abrusci A., Zaumseil J., Wilson R., McKiernan M.J., Burroughes J.H., Halls J.J.M., Greenham N.C., Friend R.H. *Ibid.*, 2007, v. 90, № 19, p. 193506—3.
53. Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R. *Ibid.*, 2003, v. 93, № 7, p. 3693—3723.
54. Peumans P., Forrest S. R. *Ibid.*, 2001, v. 79, № 1, p. 126—128.
55. Peumans P., Uchida S., Forrest S. R. *Nature*, 2003, v. 425, № 6954, p. 158—162.
56. Yang F., Shtein M., Forrest S.R. *Nature Materials*, 2004, v. 4, № 1, p. 37—41.
57. Lloyd M.T., Anthony J.E., Malliaras G. G. *Materials Today*, 2007, v. 10, № 11, p. 34—41.
58. Hadipour A., De Boer B., Blom P.W.M. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, v. 18, № 2, p. 169—181.
59. Xue J.G., Uchida S., Rand B.P., Forrest S.R. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, v. 85, № 23, p. 5757—5759.
60. Kim J.Y., Lee K., Coates N.E., Moses D., Nguyen T.Q., Dante M., Heeger A. *J. Science*, 2007, v. 317, № 5835, p. 222—225.
61. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsov T.A. *Mendeleev Commun.*, 2004, № 4, p. 169—171.
62. Greenham N.C., Peng X.G., Alivisatos A.P. *Phys. Rev. B*, 1996, v. 54, № 24, p. 17628—17637.
63. Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. *Science*, 2002, v. 295, № 5564, p. 2425—2427.
64. Sun B., Snaith H.J., Dhoot A.S., Westenhoff S., Greenham N.C. *J. Appl. Phys.*, 2005, v. 97, № 1, p. 014914—6.
65. McDonald S.A., Konstantinos G., Zhang S., Cyr P.W., Klem E.J.D., Levina L., Sargent E. *Nature Materials*, 2005, v. 4, № 2, p. 138—142.
66. Klimov V. I. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, v. 58, p. 635—673.
67. Schaller R.D., Sykora M., Pietryga J.M., Klimov V.I. *Nano Letters*, 2006, v. 6, № 3, p. 424—429.
68. O'Regan B., Gratzel M. *Nature*, 1991, v. 353, № 6346, p. 737—740.
69. Gratzel M. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2004, v. 164, № 1—3, p. 3—14.
70. Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiyama R., Koide N., Han L.Y. *Jap. J. Applied Phys. Pt 2. Letters & Express Letters*, 2006, v. 45, № 24—28, p. L638—L640.
71. Gratzel M. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2003, v. 4, p. 145—153.
72. Gratzel M. *Nature*, 2001, v. 414, № 6861, p. 338—344.
73. Bai Y., Cao Y., Zhang J., Wang M., Li R., Wang P., Zakeeruddin S. M., Gratzel M. *Nature Materials*, 2008, v. 7, № 8, p. 626—630.
74. Kymakis E., Koudounas E., Franghiadakis I., Amaratunga G.A.J. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, v. 39, № 6, p. 1058—1062.
75. *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*. Ed. M. Grätzel. New York, London: Academic Press, 198, 630 p.
76. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Eds. E. Pelizzetti, M. Schiavello. Dordrecht: Kluwer, 1991.
77. *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*. Ed. M. Schiavello. Dordrecht: Reidel Publ. Co., 1985.
78. *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии*. Под ред. К.И. Замираева. Т. 1, 2. Новосибирск: Наука, 1985, 442 с.
79. *Schiavello M. Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988.
80. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Eds. N. Serpone, E. Pelizzetti. New York: Wiley & Sons, 1989.
81. *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы*. Под ред. К.И. Замираева, В.Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991, 358 с.
82. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Eds. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. Amsterdam: Elsevier, 1993.
83. *Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC Inc., 1999.
84. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. *Chem. Rev.*, 1995, v. 95, № 1, p. 69—96.
85. Hagfeldt A., Grätzel M. *Chem. Rev.*, 1995, v. 95, № 1, p. 49—68.
86. Bahnemann D.W., Kholuiskaya S.N., Dillert R., Kulak A.I., Kokorin A.I. *Appl. Catalysis, B, Environ.*, 2002, v. 36, p. 161—169.
87. Grätzel M., Howe R.F.J. *Phys. Chem.*, 1990, v. 94, p. 2566—2572.
88. Wang J.A., Limas-Ballesteros R., Lopez T., Moreno A., Gomez R., Novaro O., Bokhimi X. *J. Phys. Chem. B.*, 2001, v. 105, p. 9692—9698.
89. Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Neppolian B., Anpo M. *Catal. Today*, 2003, v. 84, p. 191—196.
90. Teoch W.Y., Amal R., Maedler L., Pratsinis S.E. *Catal. Today.*, 2007, v. 120, p. 203—213.
91. Lettmann C., Hildenbrand K., Kisch H., Macyk W., Maier W.F. *Appl. Catalysis B, Environ.*, 2001, v. 32, p. 215—227.
92. Livraghi S., Votta A., Paganini M.C., Giamello E. *Chem. Comm.* 2005, p. 498; Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E., Selloni A., Valentin C.D., Pacchioni G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, v. 128, № 49, p. 15666—15671.
93. Sakthivel S., Kisch H. *Angew. Chem.*, 2003, v. 115, p. 5057—5060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, v. 42, p. 4908—4810.
94. Sakthivel S., Kisch H. *Chem. Phys. Chem.*, 2003, v. 4, p. 487; Sakthivel S., Janczarek M., Kisch H. *J. Phys. Chem. B*, 2004, v. 108, p. 19384—19387.