



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014109037/04, 13.09.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.09.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.09.2011 EP 11181060.2

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2015 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 10.05.2016 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2010029542, A1, 18.03.2010 EP
0000919520, A2, 02.06.1999 . RU 2287483,
C1, 20.11.2006 RU 2011102596, A, 27.07.2012 .(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 14.04.2014(86) Заявка РСТ:
RU 2012/000755 (13.09.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/105873 (18.07.2013)

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семнова, 1, ИПХФ РАН, Директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

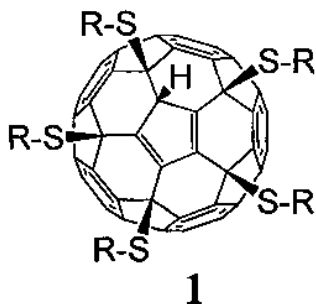
Мумятов Александр Валерьевич (RU),
Сусарова Диана Каримовна (RU),
Трошин Павел Анатольевич (RU),
Разумов Владимир Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики российской академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ [60] ФУЛЛЕРЕНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к пентакис(алкилтио)
производным [60]фуллерена общей формулы 1

где R представляет собой произвольным

образом замещенную алкильную группу, содержащую от 1 до 24 атомов углерода, в качестве терморазлагаемых прекурсоров для получения тонких пленок [60]фуллерена в электронных устройствах. Задачей изобретения было получение высокорастворимых производных [60]фуллерена и их использование в качестве прекурсоров, которые можно легко преобразовать в высококачественный чистый [60]фуллерен в мягких условиях. Мягкими условиями в рамках настоящего изобретения считаются температуры в интервале от 140 до 180°C. Высокорастворимыми в рамках настоящего изобретения считаются производные

[60]фуллерена, растворимые в органических и водных средах, предпочтительно в спиртах или

в воде, особенно предпочтительно в этаноле или воде. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 14 ил., 7 пр.

R U 2 5 8 3 3 7 5 C 2

R U 2 5 8 3 3 7 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 583 375** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07C 321/22 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014109037/04, 13.09.2012

(24) Effective date for property rights:
13.09.2012

Priority:

(30) Convention priority:
13.09.2011 EP 11181060.2

(43) Application published: 20.10.2015 Bull. № 29

(45) Date of publication: 10.05.2016 Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: 14.04.2014

(86) PCT application:
RU 2012/000755 (13.09.2012)

(87) PCT publication:
WO 2013/105873 (18.07.2013)

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. CHernogolovka, pr-kt
akademika Semnova, 1, IPKHF RAN, Direktor
IPKHF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

Mumjatov Aleksandr Valerevich (RU),
Susarova Diana Karimovna (RU),
Troshin Pavel Anatolevich (RU),
Razumov Vladimir Fedorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

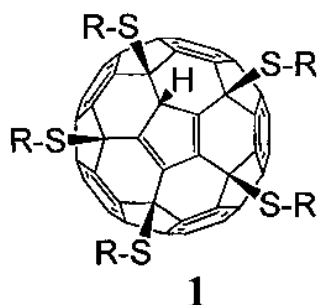
Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)

(54) **SEMICONDUCTOR THIN FILMS OF FULLERENE [60] AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to pentakis
(alkylthio) derivatives of [60]fullerene



of general formula

1, wherein R represents arbitrarily substituted alkyl

group having from 1 to 24 carbon atoms, as thermally decomposable precursors for preparation of thin films of [60]fullerene in electronic devices. Mild conditions in present invention are considered to be temperatures in range of 140 to 180 °C. Highly soluble in present invention are considered to be derivatives of [60] fullerene soluble in organic and aqueous media, preferably in alcohols or water, particularly preferably ethanol or water.

EFFECT: object of invention is to prepare highly soluble derivatives of [60]fullerene and use thereof as precursors which can be easily converted into high-quality pure [60]fullerene under mild conditions.

15 cl, 14 dwg, 7 ex

Настоящее изобретение относится к использованию растворимых пентакис(алкилтио) производных [60]фуллерена в качестве прекурсоров для получения тонких полупроводящих пленок [60]фуллерена посредством термического разложения, а также к органическим электронным устройствам на их основе.

Известно, что фуллерен C₆₀ ([60]фуллерен) является одним из лучших органических полупроводников n-типа с электронной подвижностью порядка 1 см²/В·с в бескислородной и безводной среде [Th. B. Singh, N. Marjanovic, G.J. Matt, S. Gunes, N.S. Sariciftci, A.M. Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwodiauer and S. Bauer, Org. Electron. 2005, 6, 105; S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, and Y. Iwasa, Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 4581]. Полевые транзисторы на основе полупроводниковых пленок [60]фуллерена имеют очень высокие характеристики. Однако, при их использовании на воздухе наблюдается быстрое ухудшение характеристик, что описано в работе T.D. Anthopoulos et. al., J. Appl. Phys. 2005, 98, 054503. Как сообщается, эта проблема была решена с помощью использования верхнего защитного покрытия, представляющего собой слой оксида алюминия, нанесенного методом вакуумного испарения в атмосфере аргона. В результате стабильность транзисторов на основе фуллерена C₆₀ была значительно повышена, и в течение месяца пребывания на воздухе не наблюдалось снижения характеристик [K. Horiuchi, K. Nakada, S. Uchino, S. Hashii, A. Hashimoto, N. Aoki, Y. Ochiai, and M. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 1911]. Это открытие возродило интерес к фуллеренам как к материалам для высокоэффективных полевых транзисторов. В результате было изготовлено множество органических униполярных и комплементарных схем [T.D. Anthopoulos, F.B. Kooistra, H.J. Wondergem, D. Kronholm, J.C. Hummelen, and D.M. de Leeuw, Adv. Mater. 2006, 18, 1679; B. Crone, A. Dodabalapur, Y.-Y. Lin, R.W. Fillas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H.E. Katz, and W. Li, Nature 2000, 403, 521; D.J. Gundlach, K.P. Pernstich, G. Wilckens, M. Grüter, S. Haas, and B. Batlogg, J. Appl. Phys. 2005, 98, 064502, T.D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, Niyazi S. Sariciftci, A. MONTAIGNE Ramil, H. Sitter, M. Cölle and D.M. de Leeuw, Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 213504].

Не следует недооценивать преимущества использования полупроводящих тонких пленок [60]фуллерена в органических солнечных батареях на основе малых молекул. Были изготовлены однопереходные фотовольтаические ячейки с коэффициентами преобразования энергии до 4-5% [N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Bürckstümmer, J. Hwang, D. Hertel, F. Würthner, and K. Meerholz, Adv. Mater. 2010, 22, 4193-4197; J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, B. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber, and W. Brütting Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 4295-4303; R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Uhrich, M. Pfeiffer, and P. Bäuerle, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 897-910]. Многопереходные органические солнечные батареи на основе акцепторного материала [60]фуллерена демонстрируют эффективность преобразования света выше 8%. Этот результат получил сертифицированное подтверждение, [http://www.heliatek.com/news-19; GmbH, Dresden, Germany, 2010-10-11].

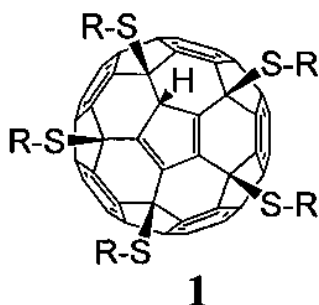
Наконец, следует отметить, что пленки [60]фуллерена используются в диодных системах, которые проявляют необычные электрические свойства [L.P. Ma, J. Ouyang, and Y. Yang, Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 4786; P. Stadler, G. Hesser, T. Fromherz, G.J. Matt, H. Neugebauer, and S.N. Sariciftci, phys. stat. sol. (b) 2008, 245, 2300-2302]. Кроме того, тонкие полупроводящие пленки [60]фуллерена улучшили инжекцию отрицательных зарядов, уменьшили рабочие напряжения и увеличили стабильность органических светоизлучающих диодов [J.W. Lee, J.H. Kwong, Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 063514; X.D.

Feng, C.J. Huang, V. Lui, R.S. Khangura, and Z.H. Lu. Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 143511].

Приведенные выше примеры иллюстрируют широкий диапазон возможных применений полупроводящих тонких пленок [60]фуллерена. Однако промышленное использование [60]фуллерена во многих случаях серьезно ограничивается в виду сложной технологии его нанесения. Растворимость [60]фуллерена в органических растворителях обычно недостаточна для приготовления пленок с использованием технологий печати. Поэтому единственным известным технологическим способом получения хороших тонких пленок [60]фуллерена является конденсация из паровой фазы (вакуумная сублимация). У этого метода есть много недостатков, таких как высокий расход энергии для создания и поддержания условий вакуума и нагрева [60]фуллерена до возможности сублимации, и технологическая несовместимость с материалами, чувствительными к температуре, такими как сопряженные полимеры, которые можно обрабатывать только с использованием “растворных” технологий. Эта технологическая несовместимость ограничивает область возможного применения [60]фуллерена. Проблема была частично решена посредством использования растворимых производных [60]фуллерена [J.L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M.A. Herranz, N. Martin, Chem. Commun., 2010, 46, 4853-4865]. Однако производные [60]фуллерена не обладают превосходными полупроводниковыми свойствами чистого [60]фуллерена. В частности, подвижность носителя заряда уменьшается на 2-3 порядка даже для самых простых производных [60]фуллерена [Th. B. Singh and N.S. Sariciftci, Annu. Rev. Mater. Res. 2006, 36, 199-230].

Поэтому задачей настоящего изобретения было получение высоко растворимых производных [60]фуллерена и их использование в качестве прекурсоров, которые можно легко преобразовать в высококачественный чистый [60]фуллерен в мягких условиях. Мягкими условиями в рамках настоящего изобретения считаются температуры в интервале от 140 до 180°C. Высоко растворимыми в рамках настоящего изобретения считаются производные [60]фуллерена, растворимые в органических и водных средах, предпочтительно в спиртах или в воде, особенно предпочтительно в этаноле или воде.

Задача была решена посредством использования пентакис(алкилтио) производных [60]фуллерена общей формулы 1



где R представляет собой замещенную алкильную группу, имеющую от 1 до 24 атомов углерода, в качестве терморазлагаемых прекурсоров для получения тонких пленок [60]фуллерена в электронных устройствах.

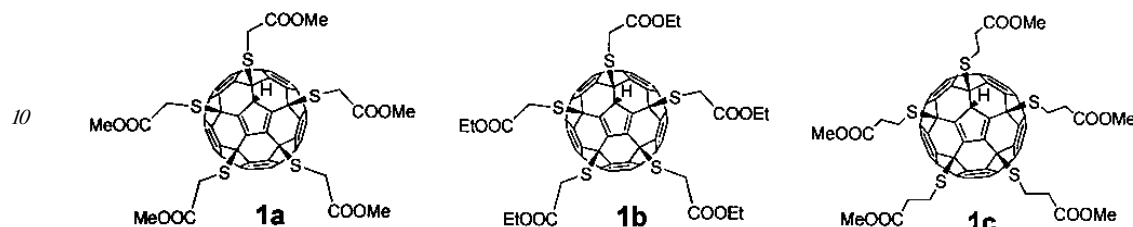
В данном изобретении R представляет собой $-(CH_2)_n-COOR'$ группу, n - от 1 до 12, R' - атом водорода или разветвленная или неразветвленная углеродная цепь, имеющая от 1 до 12 атомов углерода.

Следует отметить, что изобретение охватывает все определения и параметры, помещенные в список общих терминов или в любой желаемой комбинации. Следует также отметить, что [60]фуллерен представляет собой фуллерен C₆₀.

В данном изобретении n является числом от 1 до 6, R' представляет собой

разветвленную или неразветвленную углеродную цепь, имеющую от 1 до 6 углеродных атома. В очень предпочтительном осуществлении данного изобретения n представляет собой числа 1 или 2. В другом очень предпочтительном осуществлении данного изобретения R' представляет собой метил или этил.

Особенно предпочтительными соединениями являются соединения формулы 1a, 1b или 1c



Также в данном изобретении защищается способ изготовления тонких полупроводниковых пленок [60]фуллерена с помощью термического разложения хорошо растворимых прекурсоров общей формулы 1.

Еще в одном аспекте данное изобретение направлено на процесс получения полупроводящих тонких пленок [60]фуллерен на основе производных [60]фуллерена общей формулы 1 с использованием экологически чистых растворителей, предпочтительно воды или спиртов, особенно предпочтительно воды и этанола.

Также данное изобретение направлено на использование полупроводниковых тонких пленок [60]фуллерена, полученных из терморазлагаемых прекурсоров на основе производных [60]фуллерена общей формулы 1, в органических полевых транзисторах или электронных схемах.

Еще в одном аспекте данное изобретение направлено на использование полупроводящих тонких пленок [60]фуллерена, полученных из терморазлагаемых прекурсоров на основе производных [60]фуллерена в соответствии с общей формулой 1, в фотовольтаических ячейках.

Также данное изобретение направлено на использование полупроводящих тонких пленок [60]фуллерена, полученных из терморазлагаемых прекурсоров на основе производных [60]фуллерена в соответствии с общей формулой 1, в органических диодах или светоизлучающих диодах.

Как описано выше, настоящее изобретение относится к использованию пентакис (алкилтио) производных [60]фуллерена общей формулы 1 в качестве терморазлагаемых прекурсоров для получения тонких пленок [60]фуллерена. Для нанесения тонкой пленки на субстрат используется водный раствор прекурсора (производного [60]фуллерена с общей формулой 1). Полученная пленка подвергается термической обработке при температурах от 100 до 200°C, более предпочтительно при температурах от 135 до 150°C, с образованием полупроводниковой пленки чистого [60]фуллерена. Таким образом, использование терморазлагаемых прекурсоров обеспечивает эффективный способ получения тонких пленок [60]фуллерена с использованием “растворных” технологий печати и покрытия, разработанных для хорошо растворимых органических полупроводников. Преимуществом настоящего изобретения, которое было обнаружено во время экспериментальной работы, является использование для изготовления пленок [60]фуллерен экологически безвредных растворителей.

Термин “терморазлагаемый прекурсор”, использованный здесь, относится к соединениям, которые разлагаются при температурах ниже 250°C с образованием целевого соединения и некоторых летучих побочных продуктов.

Термин “фотовольтаическая ячейка”, использованный здесь, относится к устройству, которое генерирует электрическую энергию путем поглощения света. В соответствии с фиг. 9, такая фотовольтаическая ячейка имеет нижний электрод из оксида индия-олова (ИТО) (1), покрытый дырочно-селективным буферным слоем на основе PEDOT:PSS (2); фотоактивный слой с объемным гетеропереходом на основе композита поли(3-гексилтиофен)/[60]фуллерен, где [60]фуллерен представляет собой соединение общей формулы 1 (3), кальций как электрон-селективный слой (4) и серебро как верхний электрод (5).

Фотовольтаическая ячейка, представленная на фиг. 9, изготавливается следующим образом: стеклянные подложки, покрытые ИТО, обрабатывали ультразвуком последовательно в органических растворителях, предпочтительно ацетоне и изопропиловом спирте. Затем на подложки наносили дырочно-селективный буферный слой на основе PEDOT:PSS с помощью спинкоутера (методом полива на вращающуюся подложку). Полученные пленки сушили.

Для получения активного слоя, раствор композита соединения общей формулы 1 или чистого C_{60} и РЗНТ (поли-3-гексилтиофен) в органическом растворителе, предпочтительно хлорбензоле, наносили с помощью спинкоутера. Полученные пленки прогревали, а затем наносили Са и Ag, формируя таким образом электрон-селективный контакт и верхний электрод устройства. Для защиты фотовольтаического устройства от воздействия влаги и кислорода воздуха используется барьерный слой, представляющий собой специализированную фольгу и изоляционные адгезивные материалы.

Также в рамках настоящего изобретения для нижнего электрода (1), дырочно-селективного слоя (2), активного слоя (3), электрон-селективного слоя (4) и верхнего электрода (5) можно использовать другие материалы в дополнение к тем, которые представлены выше или в раскрытом примере. Активный слой может включать в себя композит, представляющий собой смесь или послойную структуру, содержащие C_{60} , полученный разложением терморазлагаемого прекурсора на основе соединений общей формулы 1, и любой электронодонорный органический материал, независимо от его молекулярного веса и химического состава.

К электронодонорным материалам относятся сопряженные полимеры из группы поли(3-гексилтиофен) РЗНТ, поли(2,7-(9,9-ди(алкил)-флуорен)-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)) (PFDTBT), поли(2,6-(4,4-бис-(2'-этилгексил)-4Н-циклопента(2,1-b;3,4,6')дитиофен)-алт-4',7'-(2',1',3'-бензотиадиазол) (PCPDТВТ), поли(2,6-(4,4-ди(п-додецил)-4Н-циклопента(2,1-b;3,4,6')дитиофен)алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)), поли[N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол) (PCDTBT), донорные материалы с низким молекулярным весом, такие как фталоцианины цинка или меди, тиофеновые олигомеры, органические красители и другие органические соединения, для которых характерна способность образовывать устойчивые катионные частицы при химическом, фото- или электрохимическом окислении. Диапазон донорных материалов можно расширить до неорганических наночастиц, например, PbS, PbSe, PdTe и других коллоидных нанокристаллов, способных передавать электрон соответствующему акцепторному соединению при облучении светом.

Материалами, используемыми в качестве дырочно-селективных слоев в фотовольтаических приборах, являются оксиды металлов в высоком валентном состоянии, такие как WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , NiO, Ag_2O , и пр. В то же время верхний электрод

может состоять из любого металла или прозрачного проводящего оксида металла.

Подходящие оксиды металлов n-типа, такие как ZnO , TiO_2 , SnO_2 , а также соли щелочных и щелочно-земельных металлов, такие как LiF , CsF , Cs_2CO_3 и другие, образуют электрон-селективный слой.

“Органический фотодетектор” в данном изобретении имеет такую же архитектуру, как и “фотовольтаическая ячейка”, описанная выше. Методика изготовления органического фотодетектора, в сущности та же, что описана выше. Органический фотодетектор известен как прибор, чувствительный к свету. Следует отметить, что в рамках настоящего изобретения органические фотодетекторы могут иметь различную архитектуру, предпочтительно обладая латеральным гетеропереходом вместо объемного и/или используя другие электронодонорные материалы на основе полимеров или малых молекул вместо РЗНТ, и/или используя другие материалы для изготовления электродов, и/или используя альтернативные/дополнительные буферные слои, селективные для определенного типа носителей заряда.

Термин “полевой транзистор”, использованный здесь, относится к трехполюсному электронному прибору, в котором ток, идущий между двумя полюсами, образующими канал, регулируется напряжением, приложенным к третьему полюсу. Полевой транзистор, в соответствии с осуществлением настоящего изобретения, в минимальном варианте имеет следующую конфигурацию

- Электрод затвора, состоящий из какого-либо металла, предпочтительно Ca , Al , Ag или Sm , или сильно легированного полупроводника, предпочтительно Si ;

- Диэлектрический слой, состоящий из органических и/или неорганических материалов с подходящими диэлектрическими константами;

- Тонкая полупроводящая пленка [60]фуллерена, полученная при термическом разложении прекурсора общей формулы 1.

- Электроды истока и стока, состоящие из какого-либо металла, предпочтительно Ca , Al , Ag или Sm , или сильно легированного полупроводника, предпочтительно Si .

Использование дополнительных слоев на границе с электродом затвора или электродами истока/стока позволяет обеспечить жесткую или гибкую структуру устройства, а также создать барьерный слой, защищающий устройство от воздействия факторов внешней среды. На фиг. 1 показана схема полевого транзистора и молекулярная структура диэлектрика ВСВ, в соответствии с настоящим изобретением. Такой полевой транзистор можно сконструировать следующим образом:

Стеклянные подложки сначала очищают ультразвуком в растворе основной пиранны с последующей обработкой ультразвуком в воде и органических растворителях, предпочтительно ацетоне или изопропанол. Далее очищенные подложки высушивают струей газа, предпочтительно азота, а затем на плите. Эти пластинки используются в качестве субстратов (1) для изготовления полевых транзисторов, как показано на фиг. 1. Алюминиевый электрод затвора (2) толщиной 200 нм наносили методом напыления в вакууме со скоростью 1 нм/сек. Раствор органический диэлектрического прекурсора на основе бензоциклобутена (ВСВ) (фиг. 1) в мезитиле не наносили с помощью спинкоутера электрод затвора. Полученная пленка прекурсора подвергалась термической обработке с образованием высоко сшитого слоя ВСВ (3). Раствор соединения общей формулы 1 в органическом растворителе наносили поверх слоя диэлектрика с помощью спинкоутера. В ходе термической обработки полученной пленки в инертной атмосфере происходит разложение соединения общей формулы 1 до чистого [60]фуллерена (4). Наконец, электроды истока (5) и стока (6) наносятся методом напыления в вакууме поверх пленки [60]фуллерен.

В рамках настоящего изобретения для электродов затвора (2), истока (5) и стока (6) и диэлектрического слоя (3) могут применяться другие материалы. Электроды (2), (5), (6) могут состоять из тех же или других металлов, например, серебра, золота, хрома, никеля, меди, магния, кальция, бария, марганца, самария, и т.д. Для изготовления диэлектрического слоя может применяться широкий круг материалов. Из неорганических материалов можно выбрать окислы металлов из числа MgO , Al_2O_3 или SiO_2 и других оксидов с высокими диэлектрическими константами. В рамках настоящего изобретения высокая диэлектрическая константа - это константа более 3.9, значение для двуоксида кремния. Эти окислы можно модифицировать, используя монослои или просто тонкие (0.1-200 нм) слои органических материалов, предпочтительно тех, которые способны к сшивке (типа ВСВ) или термически стабильны (такие как производные фуллерена, простые ароматические/алифатические карбоновые или фосфоновые кислоты и др.). Также в рамках настоящего изобретения диэлектрический слой может представлять собой полностью органический материал, такой как ВСВ, высоко функциональные производные фуллеренов, меламина, природные или синтетические углеводороды, аминокислоты или другие соединения, способные выступать в качестве диэлектриков.

Нанесение слоев с помощью спинкоутера - это процедура, используемая для нанесения равномерных тонких пленок на плоские подложки. Избыточное количество раствора помещается на подложку, которая затем вращается с высокой скоростью, чтобы жидкость распространилась под действием центробежной силы. Применяемый растворитель обычно летуч, и он одновременно испаряется. Толщина пленки также зависит от концентрации раствора и от растворителя. Прибор, используемый для нанесения таким методом, называется спинкоутер.

Центрифугирование широко используется при микропроизводстве, где его можно использовать для получения тонких пленок толщиной менее 10 нм. Оно интенсивно используется в фотолитографии для нанесения слоев фоторезиста толщиной около 1 мкм.

Ультразвуковая обработка - это применения звуковой, предпочтительно ультразвуковой энергии для возбуждения частиц в образце для различных целей. В лаборатории обычно применяется с использованием ультразвуковой бани или ультразвукового зонда. Ультразвуковая обработка может использоваться для ускорения растворения, благодаря разрыву межмолекулярных взаимодействий. Ультразвуковая обработка может использоваться для удаления растворенных газов из жидкостей (дегазация) путем обработки жидкости ультразвуком в вакууме. Ультразвуковая обработка также может использоваться для инициирования процессов кристаллизации и даже для регулирования полиморфной кристаллизации. Она используется, чтобы помешать осаждению (кристаллизации), помогая перемешиванию и выделяя маленькие кристаллы.

Раствор основной пираньи, является смесью раствора аммиака (NH_3H_2O) и перекиси водорода (H_2O_2), используется для отмывания подложек от органических остатков. Так как смесь является сильным окисляющим агентом, она удаляет большую часть органики, а также гидроксيليрует поверхности, делая их гидрофильными (совместимыми с водой).

Обычно используются различные соотношения смеси, и все они называются пиранья. Типичная смесь - это 3:1 концентрированного 33% раствора аммиака к 30% раствору перекиси водорода; в других источниках используется смесь 4:1 или даже 7:1.

Раствор пираньи часто используется в микроэлектронной промышленности, например, для очистки кремниевых пластин.

Термин “электронная схема” относится к электронной системе, состоящей из двух или более электронных компонентов, связанных друг с другом соответствующим

образом. Термин “органический диод” относится к двухэлектродному электронному прибору, состоящему из органического материала (материалов), которые находятся между этими электродами, и проводящему электрический ток исключительно или преимущественно в одном направлении. Термин “светоизлучающий диод” относится к устройству, состоящему из органического материала (материалов), которые находятся между двумя электродами, и способному излучать свет при приложении напряжения смещения.

В рамках настоящего изобретения органический диод, это диод, в котором полупроводящая пленка [60]фуллерен, полученная из терморазлагаемого прекурсора общей формулы 1, находится между двумя электродами, имеющими одинаковые или разные работы выхода электрона. Введение дополнительных слоев на границе с электродами позволяют улучшить селективность инжекции или сбора зарядов, а также обеспечить жесткую или гибкую структуру устройства и создать барьерный слой, защищающий от воздействия факторов окружающей среды. На фиг. 2 схематически представлена архитектура органического диода в соответствии с настоящим

изобретением. Его можно сконструировать следующим образом: пластинку, покрытую ИТО, чистят ультразвуком в воде и органических растворителях, предпочтительно, в ацетоне и изопропанол. Очищенную пластину сушат струей газа, предпочтительно азота, и используют в качестве подложки и одного из электродов в диоде (1). Для того, чтобы избавиться от шероховатости слоя ИТО на его поверхность наносят дырочно-селективный буферный слой на основе PEDOT:PSS с помощью спинкоутера.

Образующуюся пленку буферного слоя прогревают. Раствор соединения общей формулы 1 в растворителе наносится с помощью спинкоутера поверх слоя PEDOT:PSS. Полученную пленку разлагают в инертной атмосфере, получая кристаллическую тонкую пленку чистого [60]фуллерена (3). Наконец, инжектирующий электроны слой (4), состоящий из металла с низкой работой выхода, и верхний электрод (5), состоящий из другого металла, наносят методом напыления в вакууме на пленки [60]фуллерена, давая таким образом окончательную диодную структуру. Настоящее изобретение не ограничивается данными примерами, а также включает в себя органические диоды с использованием других материалов для нижнего (1) и верхнего (5) электродов, межфазного слоя (2) и инжектирующего электроны слоя (4). Широкий круг материалов может применяться для построения межфазного слоя и инжектирующего электроны слоя. Для диода n-типа это могут быть окислы металлов n-типа, такие как ZnO, TiO₂, SnO₂, соли щелочных и щелочно-земельных металлов, такие как LiF, CsF, Cs₂CO₃ и др., и многие другие материалы, известные как материалы для электрон-селективных слоев. Соединения общей формулы 1 не являются новыми и могут быть изготовлены по методике, описанной в Proceedings of the XXI Mendeleyev Competition of Students, Publication Volume, p. 55, in Russian.

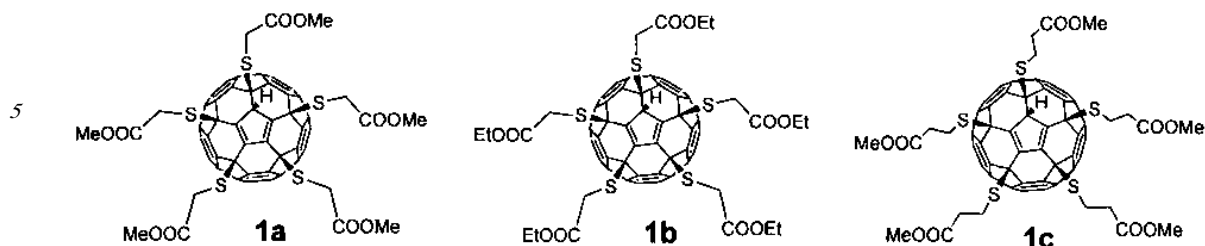
Примеры

Пример 1

Изготовление полупроводящих тонких пленок [60]фуллерена на стекле с использованием в качестве терморазлагаемых прекурсоров соединений 1a-c

В настоящем изобретении терморазлагаемый прекурсор, соединения 1a, 1b и 1c, использовались для получения тонких пленок [60]фуллерена посредством их растворения

в толуоле или хлороформе для получения растворов с концентрацией 10-50 мг/мл.



Изменение концентрации прекурсора в данном интервале позволяет регулировать вязкость раствора и толщину конечных пленок фуллерена. На тщательно очищенные стеклянные пластины размером 25×25 мм (раствор основной пирани, вода, ацетон, изопропанол) наносили раствор прекурсора (100 мкл) с помощью спинкоутера при скоростях вращения 900 оборотов в минуту. Полученные пленки прогревали в инертной атмосфере при 140° в течение 10 минут. Пленки сначала расплавлялись, а затем отверждались после испарения жидких побочных продуктов реакции. Образующиеся пленки анализировали с использованием FT-IR и UV-VIS спектроскопии. В качестве примера на фиг. 3а приведен спектр FT-IR.

Все обнаруженные колебания в спектре продукта разложения соответствуют чистому [60]фуллерену (Фиг. 3b).

На фиг. 4 показан UV-VIS спектр C₆₀, прекурсора 1с и продукта его термического разложения. Продукт термического разложения 1с - (а), а контрольный спектр чистого 99.5+% C₆₀ - (b).

UV-VIS спектр на Фиг. 4 также подтверждает вывод об образовании чистого [60] фуллерена при термическом разложении соединения 1с. Из рисунка видно, что спектр продукта разложения 1с идентичен спектру чистого C₆₀.

На фиг. 5 показан ТГА профиль для соединения 1с. Термогравиметрический анализ (ТГА) для соединения 1с показал значительную потерю веса в температурном интервале 150-240°С (Фиг. 5). Измеренное уменьшение веса образца хорошо соответствует потере всех органических фрагментов из фуллеренового каркаса в молекуле 1с и образованию в качестве продукта [60]фуллерена. Летучие продукты разложения анализировали методом масс-спектрометрии. В масс-спектре были обнаружены ионы с m/z=17 (ОН), 28 (СО), 44 (СО₂), 119 (-SCH₂CH₂COOMe) и 238 ([SCH₂CH₂COOMe]₂). Все обнаруженные пики можно отнести к фрагменту и молекулярным ионам, соответствующим HSC₂H₄COOMe и [SCH₂CH₂COOMe]₂, которые являются ожидаемыми продуктами термического разложения 1с.

Пример 2

Полевые транзисторы на основе тонких пленок полупроводящего [60]фуллерена, полученных из терморасщепляемого прекурсора 1с.

Пример полевого транзистора, конфигурация которого представлена ниже.

- Электрод затвора, состоящий из какого-либо металла, предпочтительно Ca, Al, Ag или Sm, или сильно легированного полупроводника, предпочтительно Si;

- Диэлектрический слой, состоящий из органических и/или неорганических материалов с подходящими диэлектрическими константами;

- Тонкая полупроводящая пленка [60]фуллерена, полученная при термическом разложении прекурсора общей формулы 1.

- Электроды истока и стока, состоящие из какого-либо металла, предпочтительно

Ca, Al, Ag или Sm, или сильно легированного полупроводника, предпочтительно Si.

Можно ввести дополнительные слои на границе с электродом затвора или электродами истока/стока, для того чтобы обеспечить жесткую или гибкую подложку и защиту устройства от воздействия окружающей среды.

5 Такой полевой транзистор можно сконструировать следующим образом:

Стекланные пластинки сначала очищают ультразвуком в растворе пирании с последующей обработкой ультразвуком в воде (два раза), ацетоне (1 раз) и в изопропанолe (1 раз). Очищенные пластинки сначала высушивали струей азота, а затем прогревали при 200°C в течение 5 минут. Эти пластинки использовались в качестве
10 субстратов (1) для изготовления полевых транзисторов (Фиг. 1). Алюминиевый электрод затвора толщиной 200 нм (2) наносили методом напыления в вакууме со скоростью 1 нм/сек. Образующийся электрод затвора погружали в разбавленный раствор лимонной кислоты (150 мг на 300 мл дистиллированной воды) и в течение 6 минут прикладывали потенциал +10 В (в качестве противoeлектрода использовали нержавеющую сталь). В
15 результате этой процедуры происходила анодная пассивация алюминиевой поверхности и рост тонкого слоя Al_2O_3 . Раствор органического диэлектрического прекурсора на основе бензоциклобутена BCB (фиг. 1) в мезитиле (примерно 0.1%) наносили с помощью спинкоутера при 900-1500 оборотах в минуту и получали пленку толщиной 20-30 нм на поверхности электрода затвора. Полученная пленка прекурсора
20 подвергалась термической обработке при 250°C в течение 12 часов с образованием гибридного диэлектрического слоя Al_2O_3 -BCB (3). Раствор соединения 1с в хлороформе (30 мг/мл) наносили с помощью спинкоутера на поверхность слоя диэлектрика BCB при 1200 оборотах в минуту. Полученную пленку прогревали при 180°C в течение 10 минут в инертной атмосфере, и получали кристаллическую тонкую пленку чистого [60]
25 фуллерен (4). Наконец, электроды истока (5) и стока (6) испаряли в вакууме при 10^{-6} мбар поверх пленки [60]фуллерена, таким образом получая конечное устройство.

Для полученных устройств проводили вольтамперные измерения. Во-первых, проводили измерение проходных характеристик. Устанавливали постоянное напряжение
30 между электродами истока и стока (V_{DS}), а напряжение между электродами истока и затвора (V_{GS}) колебалось в соответствующих пределах. В измерениях записывали ток между истоком и стоком (I_{DS}). Полученные результаты показаны на фиг. 6. На фиг. 6 показан вольтамперные характеристики полевого транзистора на основе пленок [60] фуллерена, полученных при разложении прекурсора 1с.

Измерения на выходе проводили сначала устанавливая низкое постоянное напряжение между электродами истока и затвора (V_{GS}) (например, 0.0 В), а напряжение между электродами истока и стока (V_{DS}) меняли в соответствующем интервале (например, от 0 до 7 В). Во время измерений записывали ток между электродами истока
40 и стока (I_{DS}). После записи первой кривой (I_{DS} vs. V_{DS}) V_{GS} увеличивали (например, до 1.0 В). Записывали еще одну выходную кривую, измеряя I_{DS} при сканировании V_{DS} . Опять увеличивали напряжение V_{GS} (например, до 2.0 В) и измеряли третью выходную кривую. Обычно для характеристики прибора достаточно иметь 5-10 кривых выхода, записанных при различных потенциалах V_{GS} . На фиг. 6 показаны примеры кривых
45 выхода, записанных для полевого транзистора на основе пленок [60]фуллерен, полученных разложением прекурсора 1с.

Как видно из кривых переноса и выхода на Фиг. 6, I_{DS} регулируется полем,

создаваемым приложением напряжения V_{GS} . Таким образом показано, что изготовленное устройство обладает свойствами полевого транзистора, тем самым свидетельствуя о возможности применения прекурсоров, для получения полупроводящих пленок [60]фуллерена.

Пример 3

Органический диод на основе полупроводящих тонких пленок [60]фуллерена, полученных из терморазлагаемого прекурсора 1с.

Органический диод представляет собой полупроводящую пленку [60]фуллерена, полученную из терморазлагаемого прекурсора 1, которая находится между двумя электродами, имеющими одинаковые или различные работы выхода. Можно ввести дополнительные слои на границе с электродами для того, чтобы обеспечить жесткую или гибкую подложку и защиту устройства от воздействия окружающей среды

Органический диод, как показано на фиг. 2, был сконструирован следующим образом. Пластинку ИТО очищали ультразвуком в воде (два раза), ацетоне (1 раз) и в изопропанол (1 раз). Очищенную пластинку высушивали струей азота и использовали как подложку и один из электродов в диоде (1). На поверхность ИТО наносили слой дырочно-селективного буферного слоя на основе PEDOT:PSS толщиной 60 нм (2) с помощью спинкоутера при 3000 оборотах в минуту с использованием имеющегося в продаже водного раствора PH-типа. Образующуюся пленку прогревали при 180° в течение 15 минут.

Раствор соединения 1с в хлороформе (40 мг/мл) наносили с помощью спинкоутера на поверхность слоя PEDOT:PSS при 1200 оборотах в минуту. Полученную пленку прогревали при 180°C в течение 10 минут в инертной атмосфере, и получали кристаллическую тонкую пленку чистого [60]фуллерен (4). В заключение, инжектирующий электроны слой (4), состоящий из кальция (20 нм), и верхний электрод, состоящий из серебра (100 нм), наносили в вакууме (10^{-6} мбар) поверх пленки [60]фуллерен и получали таким образом конечную диодную структуру.

Для изготовленных органических диодов были сняты вольтамперные зависимости. Напряжение смещения, приложенное к электродам диода, меняли между -6 и +6 В и измеряли ток, проходящий через прибор. Полученная вольтамперная кривая показана на фиг. 7. Видно, что устройство на основе тонкой пленки [60]фуллерен ведет себя как диод с достаточно хорошим коэффициентом выпрямления. Устройство, в состав активного слоя которого входил прекурсор 1с, не проявлял свойств диода даже при измерениях между -8 и +8 В, возможно из-за отсутствия полупроводящих свойств в случае этого соединения.

Пример 4

Органический диод на основе полупроводящих тонких пленок [60]фуллерена, полученных из терморазлагаемого прекурсора 1с и электрон-селективного буферного слоя TiO_2

Органический диод изготавливали следующим образом: пластинку ИТО очищали ультразвуком в воде (два раза), ацетоне (1 раз) и в изопропанол (1 раз). Очищенную пластинку высушивали струей азота и использовали как подложку и один из электродов в диоде (1). Для улучшения селективности контакта ИТО наносили пленку TiO_2 (2) толщиной 50 нм, используя бутаоксид титана (IV) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ по методу, описанному в Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 193307. Методика получения золя TiO_2 заключается в растворении 10 мл $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ в 60 мл этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с последующим добавлением 5 мл ацетилацетона. Затем по каплям и при энергичном перемешивании добавляли

раствор, состоящий из 30 мл C_2H_5OH , 10 мл дистиллированной воды и 2 мл соляной кислоты (HCl) с концентрацией 0.29 моль/л. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 2 часа.

Полученный раствор золя TiO_2 наносили с помощью спинкоутера на очищенные 5 стеклянные подложки, покрытые ИТО, при 3000 оборотах в минуту. Полученные пленки сушили на воздухе в течение 20 минут и затем подвергали термической обработке при $450^\circ C$ в течение 2 часа. Раствор соединения 1с в хлороформе (40 мг/мл) наносили с помощью спинкоутера на поверхность слоя PEDOT:PSS при 1200 оборотах в минуту. 10 Полученную пленку прогревали при $180^\circ C$ в течение 10 минут в инертной атмосфере, и получали кристаллическую тонкую пленку чистого [60]фуллерен (4). В заключение, инжектирующий электроны слой (4), состоящий из кальция (20 нм), и верхний электрод, состоящий из серебра (100 нм), наносили в вакууме (10^{-6} мбар) поверх пленки [60] фуллерен и получали таким образом конечную диодную структуру.

15 Для изготовленных органических диодов были сняты вольтамперные зависимости., как описано выше (Пример 3). На фиг. 8 показаны вольтамперные характеристики органического диода, состоящего из инжектирующего электроны слоя TiO_2 и пленки [60]фуллерена, полученной методом термического разложения 1с. Вольтамперная кривая на фиг. 8 демонстрирует четкое диодное поведение устройства.

20 Приведенный пример показывает, что тонкие пленки [60]фуллерена, полученные при разложении прекурсорных соединений общей формулы 1, могут успешно использоваться для изготовления органических диодов n-типа.

Пример 5

Органическая фотовольтаическая ячейка с объемным гетеропереходом, в которой 25 используется [60]фуллерен, полученный при разложении терморазлагаемого прекурсора 1с.

Органическая фотовольтаическая ячейка с объемным гетеропереходом представляет собой подложку, покрытую оксидом индий-олова, как нижний электрод (1), покрытый 30 дырочно-селективным буферным слоем PEDOT:PSS (2); фотоактивный слой с объемный гетеропереходный на основе композита поли(3-гексилтиофен)/[60]фуллерен (3), 20 nm кальция как электрон-селективный слой (4) и 100 нм серебра как верхний электрод (5).

Фотовольтаические устройства (фиг. 9) изготавливали следующим образом: стеклянные подложки, покрытые ИТО, последовательно обрабатывали ультразвуком в ацетоне и изопропиловом спирте в течение 10 минут. Затем PEDOT:PSS (Baytron® PH 35 или CleviosTM PH) наносили с помощью при 3000 оборотах в минуту. Полученные пленки сушили на воздухе 20 минут при $180^\circ C$. На фиг. 9 представлена схема Органическая фотовольтаическая ячейка с объемным гетеропереходом, описываемой в данной примере изобретения.

40 Фотоактивную смесь, состоящая из 11 мг 1с (или 6.0 мг чистого C_{60}) и 12 мг РЗНТ, (поли-3-гексилтиофен), растворенных в 1 мл хлорбензола, наносили с помощью спинкоутера при 900 оборотах в минуту. Полученные пленки прогревали при $200^\circ C$ в течение 7 минут, затем наносили 20 нм Са и 100 нм Ag методом напыления в вакууме с образованием электрон-селективного слоя и верхнего электрода. Для защиты 45 фотовольтаического устройства от воздействия влаги и кислорода воздуха используется барьерный слой, представляющий собой специализированную фольгу и изоляционные адгезивные материалы.

Измерение вольтамперных характеристик фотовольтаических устройств проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный

симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром АМ 1.5 (100 мВт/см^2). Для записи вольтамперных кривых (Фиг. 12а и 12b) использовали источник-измеритель Kethley 2400.

На фиг. 10 представлены вольтамперные кривые для двух различных устройств [60] фуллерен:РЗНТ. Первое устройство состояло из смеси РЗНТ и [60]фуллерена, полученного разложением прекурсора 1с. Второе устройство было контрольным образцом, в котором фотоактивный слой представлял собой композит РЗНТ (12 мг) и чистого [60]фуллерена (6.0 мг), растворенных в хлорбензоле (1 мл) Растворимость C_{60} в хлорбензоле близка к 8 мг/мл, поэтому концентрация 6.0 мг/мл легко достижима. На фиг. 10 показаны вольтамперные кривые, полученные для солнечных батарей с объемным гетеропереходом на основе композитов [60]фуллерен:РЗНТ.

На фиг. 8 видно, что фотовольтаическая ячейка на основе композитов РЗНТ:[60] фуллерен имеет очень низкие фотовольтаические характеристики. Были получены следующие параметры: плотность тока короткого замыкания $I_{SC}=1.0 \text{ мА/см}^2$; напряжение холостого хода $V_{OC}=141 \text{ мВ}$; фактор заполнения $FF=30\%$ и эффективность преобразования света $\eta=0.04\%$. Напротив, фотовольтаическая ячейка с использованием РЗНТ и [60]фуллерена, полученного из терморазлагаемого прекурсора 1с имеет значительно более высокие характеристики: $I_{SC}=5.4 \text{ мА/см}^2$ (улучшение в 5 раз), $V_{OC}=531 \text{ мВ}$ (улучшение примерно в 4 раза), $FF=42\%$ и $\eta=1.2\%$ (улучшение в ~30 раз).

Приведенные результаты доказывают, что образование C_{60} in-situ в полимерной матрице в результате разложения терморазлагаемого прекурсора можно рассматривать как перспективный подход к изготовлению эффективных органических фотовольтаических устройств.

Пример 6

Органический фотодетектор с использованием [60]фуллерена, полученного разложением терморазлагаемого прекурсора 1с.

Органический фотодетектор в настоящем примере имеет такую же архитектуру, что и фотовольтаическая ячейка в Примере 5. Методика, использованная для изготовления такого органического детектора, была в принципе такой же, что и описанная выше в Примере 5.

Для демонстрации работы органического фотодетектора, описанного в настоящем изобретении, был проведен следующий эксперимент. Электроды устройства соединяли с осциллографом, который использовали для слежения за ростом электрического потенциала на электродах во времени. Сначала к прибору прикладывали короткий лазерный импульс (азотный лазер, 337 нм, 10 нс). Поглощение света генерировало электрические заряды, которые вызывали фотонапряжение на электродах прибора, которое регистрировалось на осциллографе (фиг. 11). В течение нескольких микросекунд происходило затухание этого сигнала. Поэтому фотодетекторный прибор потенциально мог бы обнаруживать 10^4 - 10^5 коротких световых сигнала в секунду, что свидетельствует о потенциале его высокочастотной работы. Результат эксперимента показан на фиг. 11, на котором виден кратковременный фотоотклик органического фотодетектора на основе композита [60]фуллерен:РЗНТ. Как показано на фиг. 12, органический фотодетектор, описываемый в настоящем изобретении, демонстрирует хорошие характеристики.

Пример 7

Органическая фотовольтаическая ячейка с латеральным гетеропереходом с

использованием [60]фуллерена, полученного разложением терморазлагаемого прекурсора 1с.

В фотовольтаической ячейке в данном примере используется оксид индия-олова в качестве нижнего электрода (1), покрытый дырочно-селективным буферным слоем PEDOT:PSS (2); поли(3-гексилтиофен) используется как нижний электронодонорный слой р-типа (3), [60]фуллерен, полученный из терморазлагаемого прекурсора 1с, образует верхний электрон-акцепторный слой n-типа (4). Тонкий слой кальция (20 нм) используется как электрон-селективный контакт (5) и 100 нм серебра - как верхний электрод (6).

Структура фотовольтаической ячейки с латеральным гетеропереходом показана на фиг. 13, и изготовлена следующим образом: стеклянные подложки, покрытые ИТО, последовательно обрабатывали ультразвуком в ацетоне и изопропиловом спирте в течение 10 минут. Затем PEDOT:PSS (Baytron® PH или Clevios™ PH) наносили с помощью при 3000 оборотах в минуту. Полученные пленки сушили на воздухе 20 минут при 180°C.

Раствор РЗНТ с концентрацией 18 мг/мл хлорбензола наносили с помощью спинкоутера при 1200 оборотов в минуту поверх пленки PEDOT:PSS. Полученные пленки прогревали при 140°C в течение 10 минут. Затем раствор 1с с концентрацией 15 мг/мл тетрагидрофурана (ТГФ) наносили с помощью спинкоутера поверх слоя РЗНТ со скоростью вращения подложки 2500 оборотов в минуту. Далее образцы сушили в вакууме и прогревали при 180°C в течение 5 минут. Затем наносили 20 нм Са и 100 нм Ag методом напыления в вакууме с образованием электрон-селективного слоя и верхнего электрода. Для защиты фотовольтаического устройства от воздействия влаги и кислорода воздуха используется барьерный слой, представляющий собой специализированную фольгу и изоляционные адгезивные материалы.

Для сравнения были изготовлены фотовольтаические ячейки с латеральным гетеропереходом на основе чистого [60]PCBM. Пленки РЗНЗ получали так же, как описано выше, далее слой [60]фуллерена толщиной 30 нм наносили методом напыления в вакууме. Полученные образцы прогревали при 180°C в течение 5 минут. Затем наносили 20 нм Са и 100 нм Ag методом напыления в вакууме с образованием электрон-селективного слоя и верхнего электрода.

Фотовольтаические характеристики устройств с латеральным гетеропереходом на основе [60]фуллерена, полученного разложением прекурсора 1с сравнивали с контрольным устройством, содержащим слой [60]фуллерена, который термически испаряли в вакууме. Измерение вольтамперных характеристик фотовольтаических устройств проводили в стандартизованных условиях. В качестве источника света использовался солнечный симулятор KHS Steuernagel Lichttechnik со спектром AM1.5 (100 мВт/см²). Для записи вольтамперных кривых (Фиг. 12а и 12b) использовали источник-измеритель Keithley 2400. На фиг. 14 показаны вольтамперные кривые для фотовольтаических устройств с латеральным гетеропереходом а основе системы [60] фуллерен/РЗНТ.

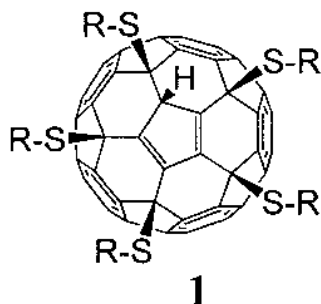
Как видно из фиг. 14, контрольная ячейка имеет неплохие фотовольтаические характеристики. Были получены следующие значения: плотность тока короткого замыкания $I_{SC}=3.2 \text{ mA/cm}^2$; напряжение холостого хода $V_{OC}=334 \text{ mV}$; фактор заполнения $FF=47\%$ и эффективность преобразования света $\eta=0.5\%$. Устройство с латеральным гетеропереходом на основе [60]фуллерена, полученного разложением прекурсора 1с, имеет вдвое более высокие показатели и улучшение по всем параметрам, кроме фактора

заполнения: $I_{SC}=5.0 \text{ mA/cm}^2$ (улучшение 56%), $V_{OC}=495 \text{ mV}$ (улучшение 48%); коэффициент заполнения $FF=39\%$ и эффективность превращения световой энергии $\eta=1.0\%$ (улучшение в 2 раза).

Следовательно, использование терморазлагаемого прекурсора общей формулы 1 делает возможным изготовление фотовольтаических устройств с латеральным гетеропереходом без использования дорогих процессов вакуумного испарения.

Формула изобретения

1. Применение пентакис(алкилтио)производных [60]фуллерена общей формулы 1



где R представляет собой произвольным образом замещенную алкильную группу, содержащую от 1 до 24 атомов углерода, как терморазлагаемых прекурсоров для получения тонких пленок [60]фуллерена в электронных устройствах.

2. Применение в соответствии с п. 1, где R представляет собой группу $-(CH_2)_n-COOR'$,

где n является числом от 1 до 12 и R' является атомом водорода или разветвленной, или неразветвленной алкильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода.

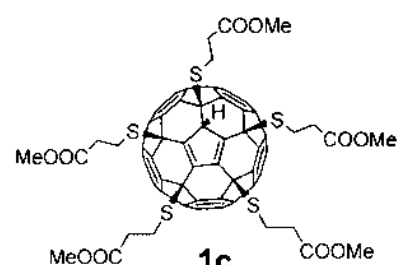
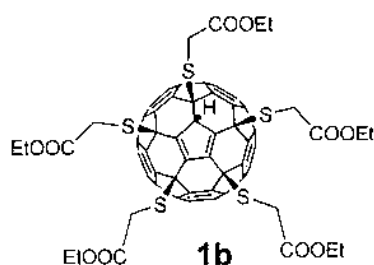
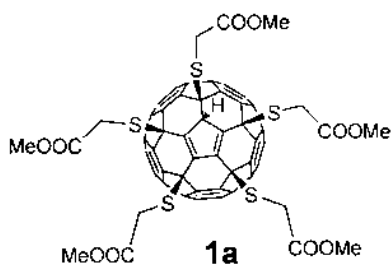
3. Применение в соответствии с п. 1, где n представляет собой число от 1 до 6.

4. Применение в соответствии с п. 1, где R' представляет собой разветвленную или неразветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода.

5. Применение в соответствии с п. 1, где n представляет собой число от 1 до 2.

6. Применение в соответствии с п. 1, где R' представляет собой метил или этил.

7. Применение в соответствии с п. 1, где пентакис(алкилтио)производные [60]фуллерена представляют собой соединения со структурными формулами 1a, 1b или 1c



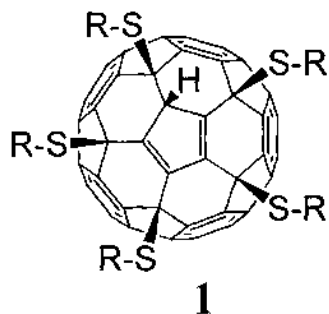
8. Применение в соответствии с п. 1, отличающееся тем, что электронное устройство представляет собой фотовольтаические ячейки, органические диоды, светоизлучающие диоды, органические полевые транзисторы или электронные схемы на их основе.

9. Применение в соответствии с п. 1, отличающееся тем, что тонкие пленки [60]фуллерена выращивают из терморазлагаемых прекурсоров на основе производных [60]фуллерена путем термического разложения.

10. Применение в соответствии с п. 1, отличающееся тем, что для изготовления тонкой пленки [60]фуллерена используются экологичные растворители, предпочтительно вода или спирты, особенно предпочтительно вода или этанол.

11. Применение в соответствии с п. 1, отличающееся тем, что при термическом разложении образуется чистый [60]фуллерен.

12. Способ повышения эффективности электронных устройств, отличающийся тем, что пентакис(алкилтио)производных[60]фуллерена общей формулы 1



15 где R представлен произвольным образом замещенной алкильной группой, содержащей от 1 до 24 атомов углерода,

используются как терморазлагаемые прекурсоры для получения тонких пленок [60]фуллерена.

13. Способ в соответствии с п. 12, отличающийся тем, что тонкая пленка [60]фуллерена образуется в результате прогрева раствора пентакис(алкилтио)производных [60]фуллерена общей формулы 1 в органических или водных средах при повышенных температурах, предпочтительно от 70 до 200°C.

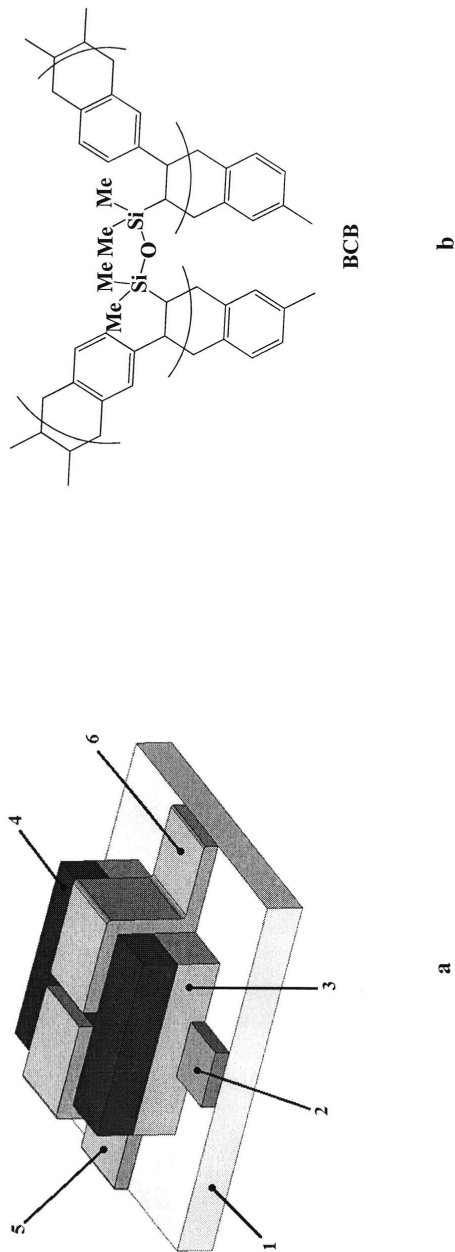
14. Способ в соответствии с п. 12, отличающийся тем, что средой является вода или спирт, предпочтительно вода или этанол.

15. Способ в соответствии с п. 12, отличающийся тем, что электронное устройство представляет собой фотовольтаическую ячейку, органический диод, светоизлучающий диод, органический полевой транзистор или электронную схему.

P001 00631PRIO

- 1/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерепа и их применение



Фиг. 1

P001 00631PRIO

- 2/13 -

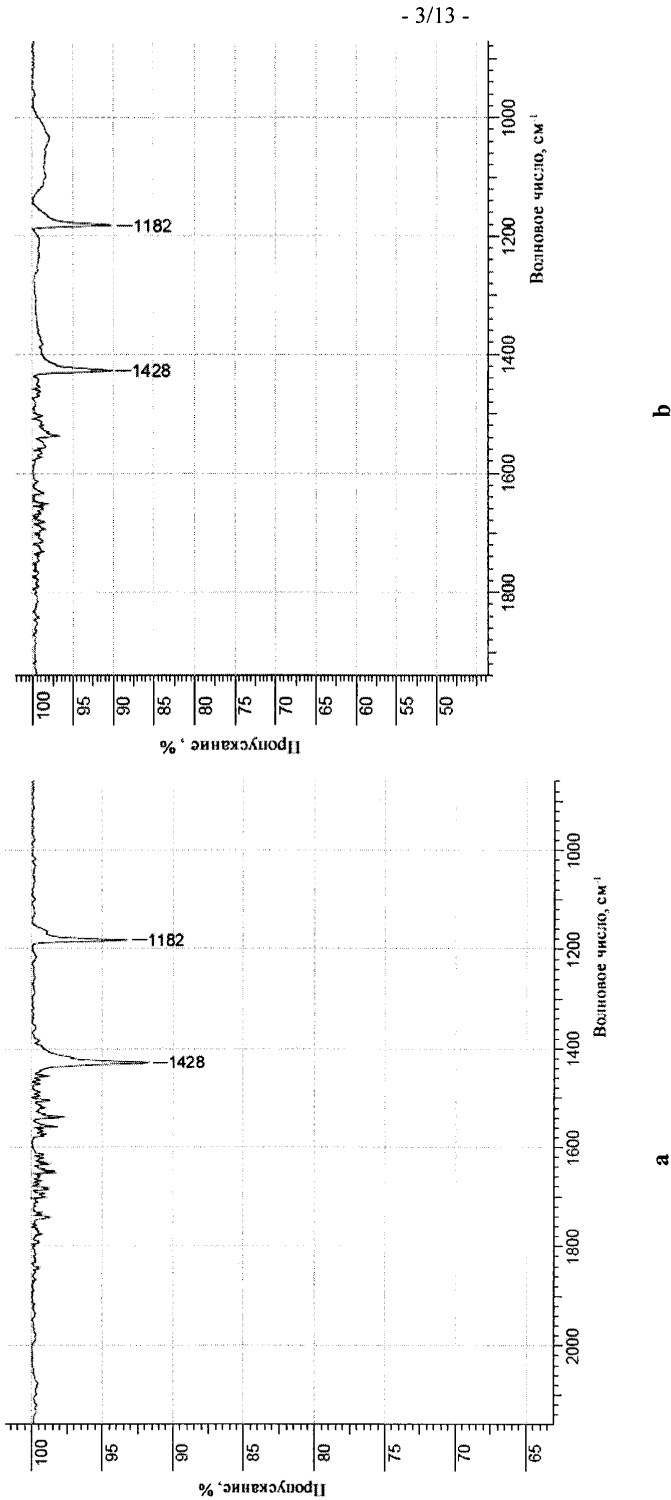
Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

5
4
3
2
1

Фиг.2

P001 00631PRIO

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

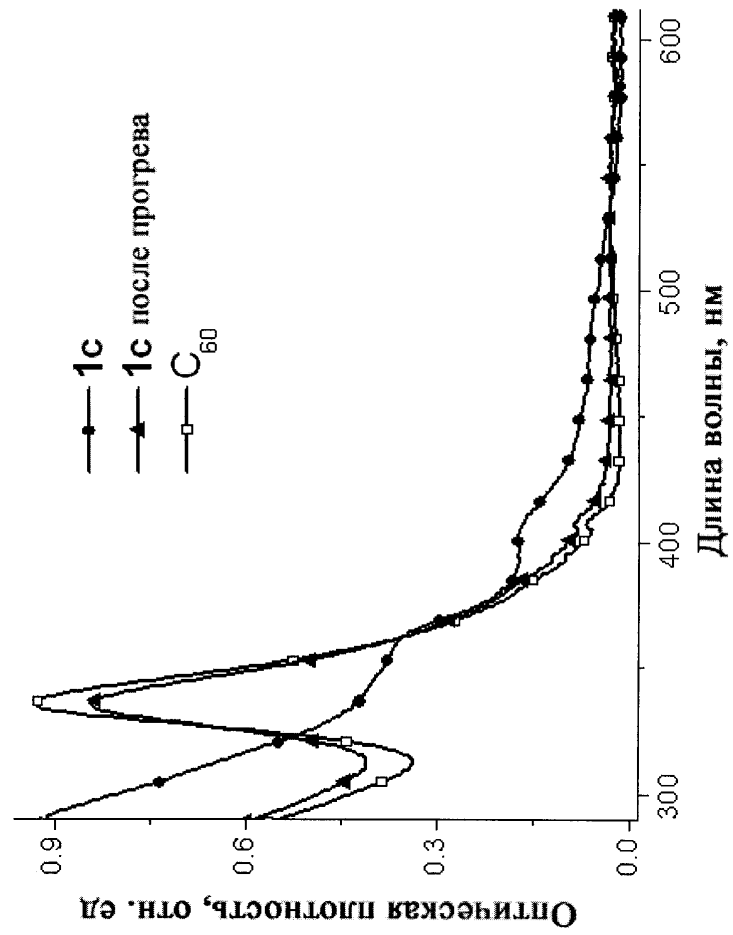


Фиг. 3

P001 00631PRIO

- 4/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение



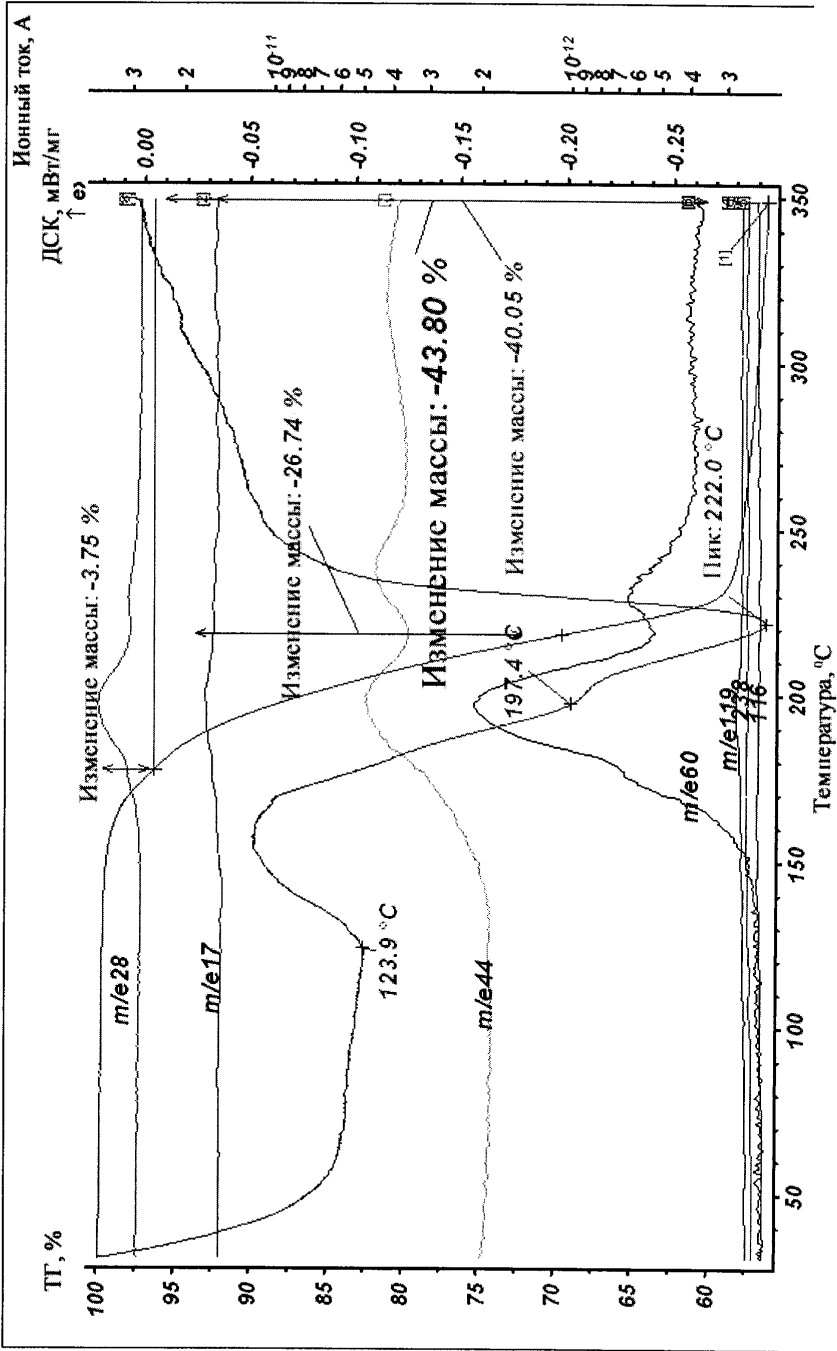
Фиг.4

P001 00631PRIO

- 5/13 -

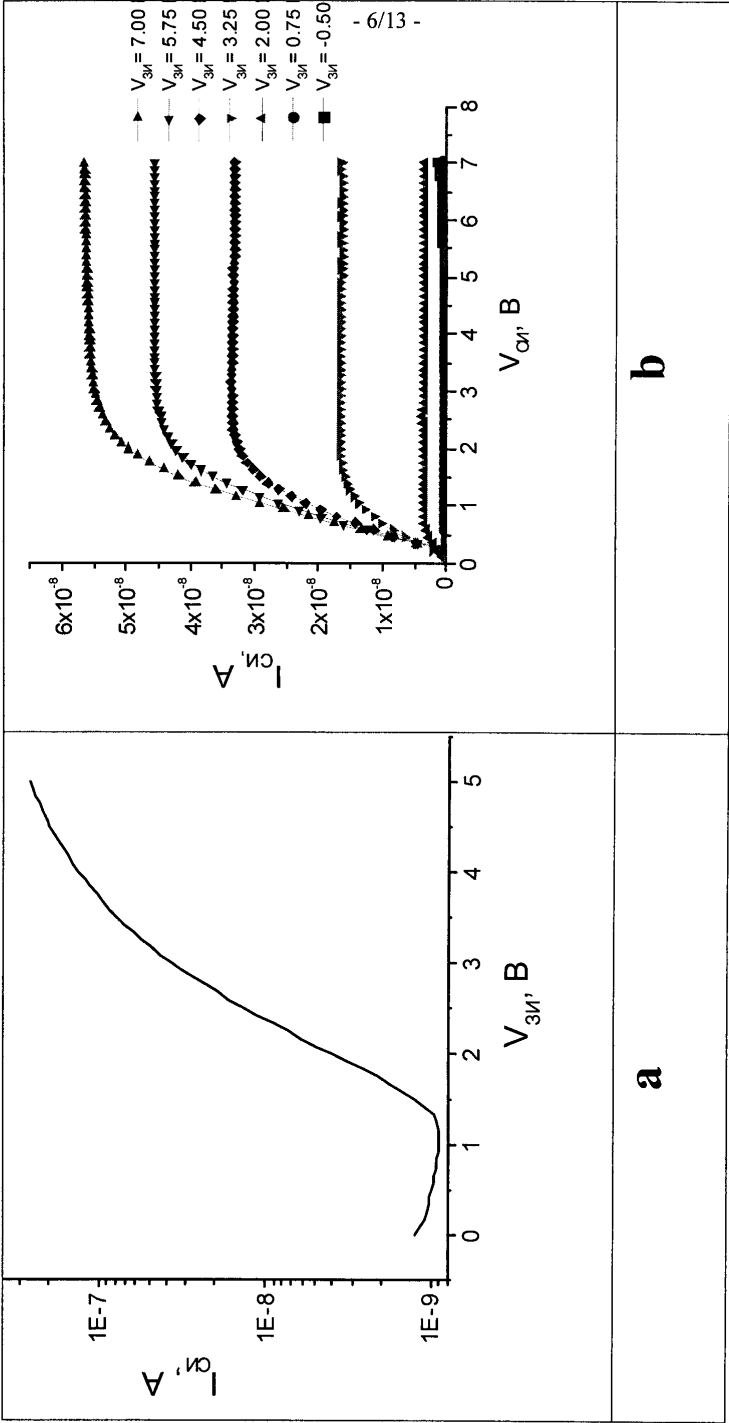
Фиг.5

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение



Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

P001 00631PRIO

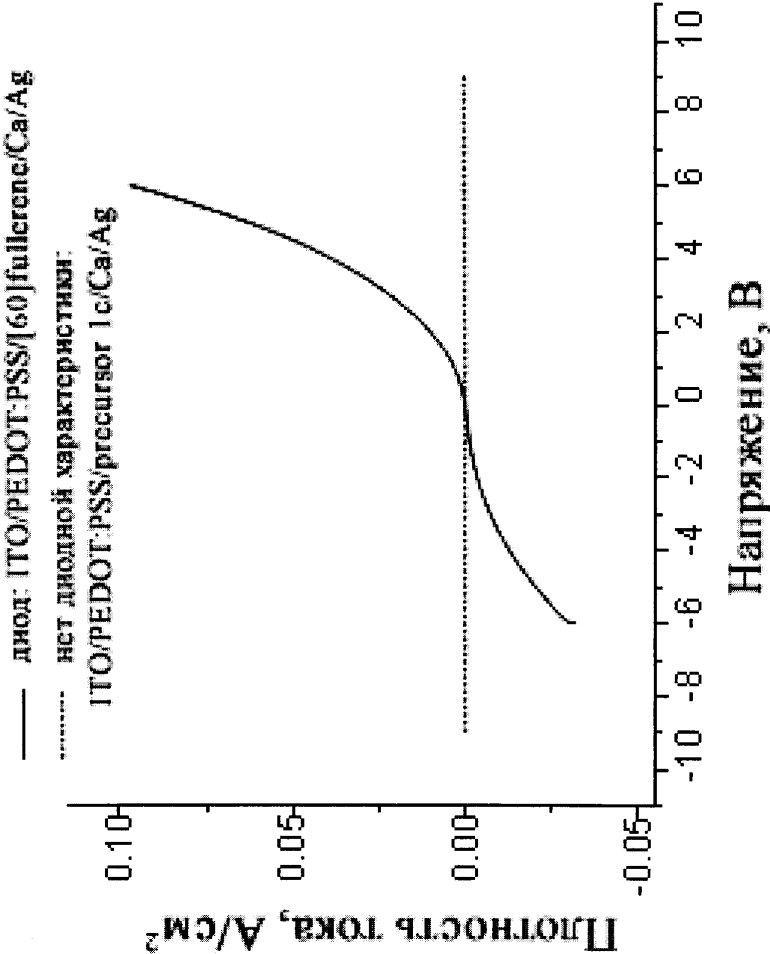


Фиг. 6

P001 00631PRIO

- 7/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

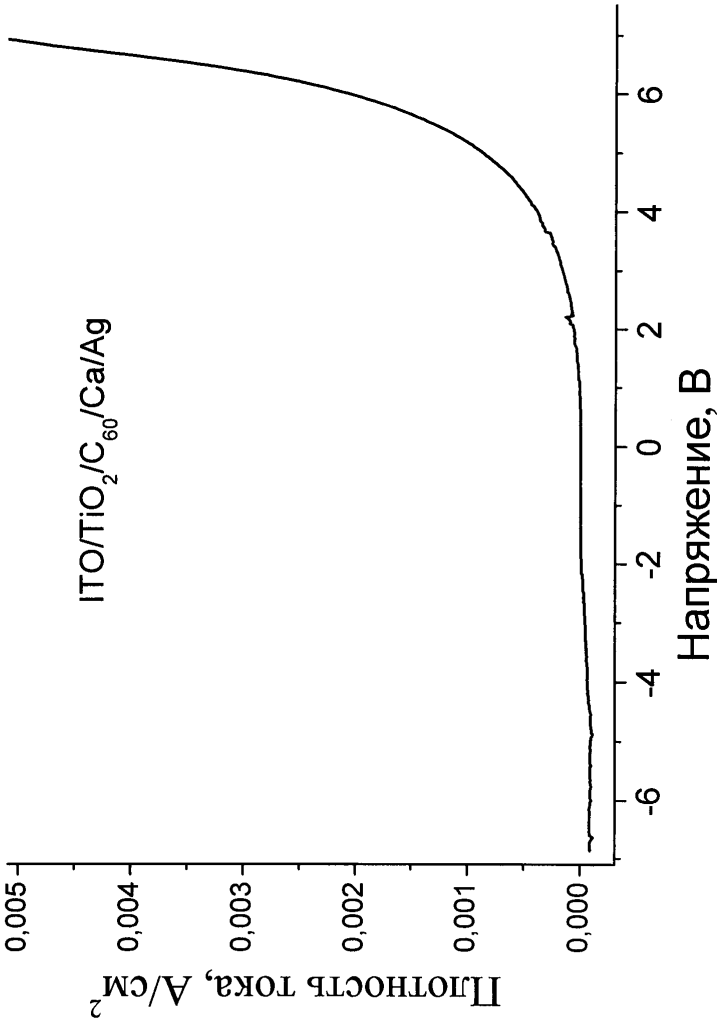


Фиг.7

P001 00631PRIO

- 8/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение



Фиг. 8

P001 00631PRIO

- 9/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

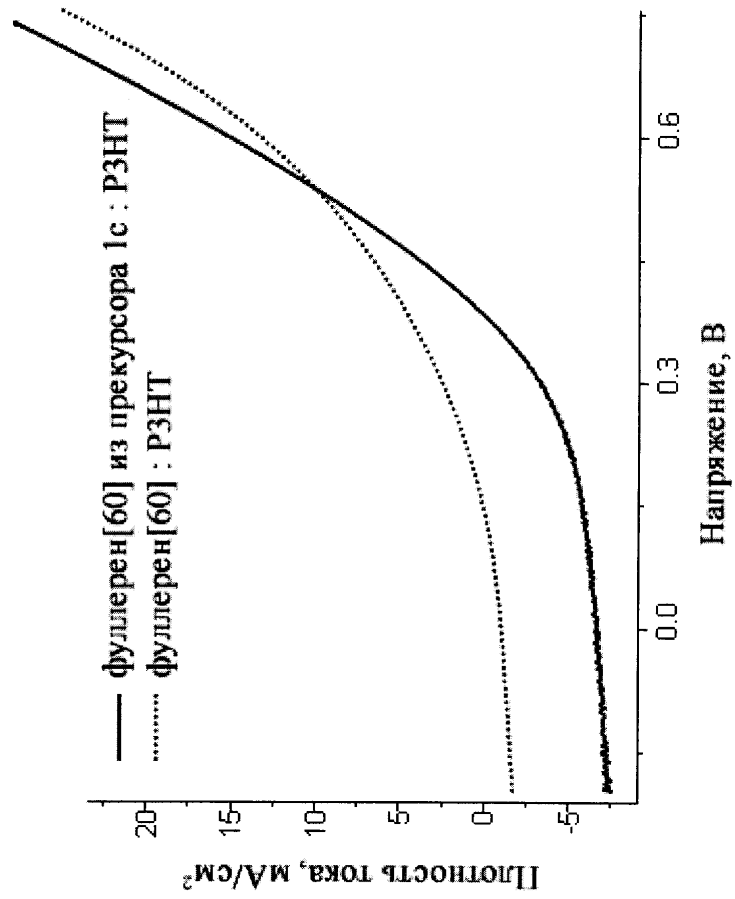
5
4
3
2
1

Фиг.9

P001 00631PRIO

- 10/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

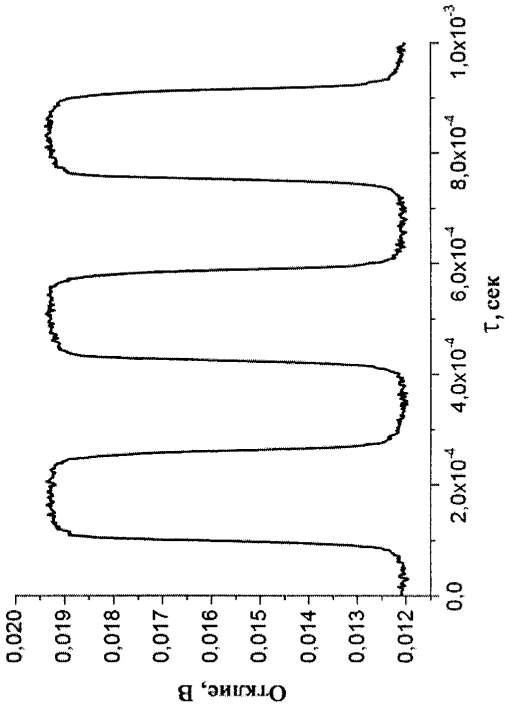


Фиг.10

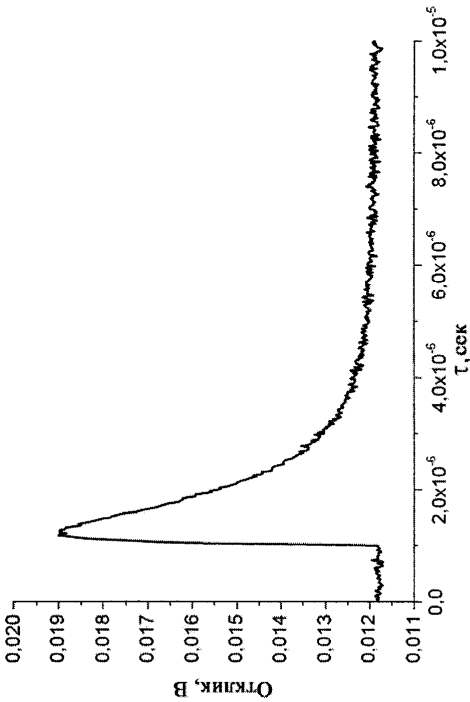
P001 00631PRIO

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

- 11/13 -



фиг. 12



фиг. 11

P001 00631PRIO

- 12/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

6
5
4
3
2
1

Фиг.13

P001 00631PRIO

- 13/13 -

Полупроводниковые тонкие пленки [60]фуллерена и их применение

