

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

TRANSPORT ELEKTRICKÉHO NÁBOJE V ORGANICKÝCH  
NEUSPOŘÁDANÝCH MATERIÁLECH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

MATĚJ ČEŠKA

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# TRANSPORT ELEKTRICKÉHO NÁBOJE V ORGANICKÝCH NEUSPOŘÁDANÝCH MATERIÁLECH

CHARGE CARRIER TRANSPORT IN ORGANIC DISORDERED MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

MATĚJ ČEŠKA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN WEITER, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0393/2009** Akademický rok: 2009/2010  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student(ka): **Matěj Češka**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.**  
Konzultanti:

### Název bakalářské práce:

Transport elektrického náboje v organických neuspořádaných materiálech

### Zadání bakalářské práce:

Náplní práce je studium transportu náboje v organických materiálech s potencionálním uplatněním v pokročilých aplikacích jako jsou organické solární články, molekulární spínače a další aplikace. Transport bude studován pomocí vodivostních a fotovodivostních metod. Postup řešení:

1. Proveďte rešerši na téma transport náboje v organických materiálech.
2. Připravte tenké vrstvy molekulárních materiálů.
3. Dostupnými metodami charakterizujte transport náboje v připravených vrstvách.
4. Získané výsledky vyhodnoťte z hlediska potencionální aplikace studovaných materiálů v solárních člancích a dalších aplikacích.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Matěj Češka  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium organických materiálů využitelných pro fotovoltaickou přeměnu energie. Součástí práce je teoretická část, která obsahuje stručný úvod do organické fotovoltaiky.

Cílem experimentální části byla příprava tenkých vrstev organických materiálů a jejich charakterizace optickými metodami a metodou volt-ampérových charakteristik. Z výsledků vyplývá, že u některých připravených tenkých vrstev byla při vystavení světelnému záření zvýšena jejich vodivost.

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis deals with organic materials for use in photovoltaic energy conversion. A theoretical part of this thesis contains brief introduction to organic photovoltaics.

Thin organic films were prepared and were characterized by optical methods and by current voltage characteristics. It was found that the light illumination can improve conductivity of prepared thin layers.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

organická fotovoltaika, organické polovodiče, fotovodivost, ftalocyanin

## **KEYWORDS**

organic photovoltaics, organic semiconductors, photoconductivity, phthalocyanine

ČEŠKA, M. *Transport elektrického náboje v organických neuspořádaných materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 39 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu této práce doc. Ing. Martinu Weiterovi Ph.D. za pomoc při jejím vypracování.  
Stejně tak bych chtěl poděkovat všem ostatním, kteří mi byli při vypracování této bakalářské práce nápomocni.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Fotovoltaika</b>	<b>8</b>
2.1.1	Historie fotovoltaiky	8
2.1.2	Rozdělení solárních článků	8
2.1.3	Základní struktura a fyzika solárního článku	8
2.1.4	Charakterizace solárního článku	9
<b>2.2</b>	<b>Organické solární články</b>	<b>9</b>
2.2.1	Organické materiály pro fotovoltaické aplikace	9
2.2.2	Struktura organického solárního článku	10
2.2.2.1	Vícevrstvé články s planárním heteropřechodem	10
2.2.2.2	Vícevrstvé organické solární články s objemovým heteropřechodem	11
2.2.2.3	Vrstvy s podpůrnou funkcí při transportu náboje	11
<b>2.3</b>	<b>Fotovoltaická přeměna v Organických solárních člancích</b>	<b>12</b>
2.3.1	Absorpce záření a generace excitonů	12
2.3.2	Difúze excitonů	12
2.3.3	Separace náboje	12
2.3.4	Transport nosičů náboje a odvedení náboje elektrodami	12
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Použité materiály</b>	<b>14</b>
3.1.1	Ftalocyaniny	14
3.1.2	Donorová vrstva PEDOT:PSS	14
3.1.3	Akceptorová vrstva PCBM	15
3.1.4	Transparentní vodivá vrstva ITO	15
3.1.5	Pomocná elektrodová vrstva TiO <sub>2</sub>	15
<b>3.2</b>	<b>Příprava tenkých vrstev a fotovoltaických struktur</b>	<b>15</b>
3.2.1	Příprava podkladového materiálu	18
3.2.2	Příprava roztoků	18
3.2.3	Nanášení tenkých vrstev	19
3.2.4	Napařování elektrod a kontaktování	19
<b>3.3</b>	<b>Metody měření</b>	<b>19</b>
3.3.1	UV-VIS spektroskopie	19
3.3.2	Fotoluminiscence	20
3.3.3	Měření stejnosměrného proudu	20

<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1</b>	<b>Optická charakterizace.....</b>	<b>21</b>
4.1.1	UV-VIS spektroskopie .....	21
4.1.2	Fluorescence.....	25
<b>4.2</b>	<b>Měření volt-ampérových charakteristik .....</b>	<b>26</b>
4.2.1	Vyhodnocení vodivosti struktur .....	29
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>36</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>37</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>39</b>

# 1 ÚVOD

Technologie, které pro získávání elektrické energie využívají obnovitelné zdroje, mají mezi dalšími způsoby výroby elektřiny svou nezastupitelnou pozici. Jednou z těchto ekologicky šetrných technologií jsou i solární články, kterým se v praxi dostává stále většího využití a je pravděpodobné, že množství solárních panelů vyrábějících elektřinu se bude i nadále zvyšovat. Stejně tak je pravděpodobné, že s dalším výzkumem dojde k uplatnění nových materiálů a výrobních postupů a v neposlední řadě bude dosaženo i snížení výrobních nákladů.

Klasické křemíkové solární články jsou známé svou poměrně značnou výrobní cenou. Jedním z hlavních cílů výzkumu v oblasti fotovoltaiky je tedy nalézání levnějších způsobů výroby solárních článků. Východiskem tohoto problému mohou být organické solární články. Účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou je u organických článků nižší, než u křemíkových solárních článků, ovšem jejich výhodou je možnost výrazně levnější výroby. V případě sériové výroby se cena stává jedním z nejdůležitějších kritérií, a proto má organická fotovoltaika svůj potenciál.

Práce je zaměřena na studium transportu elektrického náboje v konkrétních organických materiálech. V experimentální části práce byly připraveny tenké vrstvy organických materiálů. Tyto struktury byly charakterizovány metodami UV-VIS spektrometrie, fotoluminiscence a měřením volt-ampérových charakteristik. Volt-ampérové charakteristiky byly měřeny za tmy a za světla, aby bylo možné vlastnosti připravených struktur posoudit z hlediska jejich možného využití v technologii organických solárních článků. Součástí práce je rešerše na téma fotovoltaika, a to především organická fotovoltaika.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Fotovoltaika

#### 2.1.1 Historie fotovoltaiky

V roce 1883 byla vytvořena první struktura schopná generace elektrické energie při ozařování světlem. První patent na článek s p-n přechodem byl podán v roce 1946. V návaznosti na tento objev byl v krátké době vytvořen první fotovoltaický článek na bázi monokrystalického křemíku jehož účinnost přeměny světelné energie se blížila hodnotě 6 % [1]. Od sedmdesátých let až doposud se fotovoltaice dostává v energetice stále většího využití. S postupným zdokonalováním struktury křemíkových solárních článků byla zvýšena i jejich účinnost. Účinnost sériově vyráběných solárních článků nepřesahuje v dnešní době hodnotu 20 %.

U OSC (organických solárních článků) se za poslední desetiletí podařilo zvýšit účinnost blížící se k 6 %, ovšem pouze v laboratorních podmínkách [2].

#### 2.1.2 Rozdělení solárních článků

Od sedmdesátých let až doposud jsou nejrozšířenější solární články z křemíkových desek, nazývané též solární články první generace. Díky nákladnému zpracování křemíku jsou články první generace poměrně drahé. Vzhledem k jejich poměrně vysoké účinnosti fotovoltaické přeměny, která se pohybuje zhruba kolem hodnoty 20 %, je pravděpodobné, že budou na trhu ještě několik let převládat.

Další skupinou jsou články druhé generace, založené na tenkých vrstvách. Materiálem, který je využíván k vytvoření tenkých absorbujících vrstev, může být nejen křemík, ale také například směsné polovodiče mědi, india nebo selenu. Spotřeba nákladného křemíku se u článků druhé velmi výrazně sníží. Účinnost takto vyrobených článků nepřesahuje 10 %.

V dnešní době se ve výzkumu fotovoltaických aplikací věnuje nezanedbatelná pozornost tzv. solárním článkům třetí generace. Tento pojem zahrnuje široké spektrum nových směrů, kterými se může vývoj v oblasti solárních článků ubírat. Jedním z těchto směrů jsou i organické solární články.

#### 2.1.3 Základní struktura a fyzika solárního článku

V solárním článku je přítomen polovodič, který absorbuje energii ve formě fotonu. V polovodiči obsažené elektrony jsou fotony excitovány, z valenčního do vodivostního pásu. Tento jev může nastat pouze v případě, že mají fotony dostatečnou energii. Excitované elektrony jsou elektrodami odvedeny do vnějšího elektrického obvodu, je vytvořen stejnosměrný elektrický proud.

I v případě, že mají fotony, větší energii, než která je potřebná k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu, budou mít jimi excitované elektrony vždy menší energii, než která je potřebná k jejich excitaci. Energie elektronu odvedeného do obvodu je tedy vždy menší, než energie potřebná k překonání zakázaného pásu. Dále platí, že fotony, které mají nižší energii, než která je potřebná k překonání zakázaného pásu, jsou absorbovány ve formě tepla. Vzhledem k těmto dvěma skutečnostem je nejvyšší možná účinnost solárního článku výrazně omezena. Maximální teoreticky možná účinnost přeměny světelné energie se může

lišit podle energetické hodnoty zakázaného pásu daného materiálu, nemůže ovšem překročit hodnotu 40,7 % [3].

Konvenční solární článek je složen z dvou typů polovodičů. První z nich, polovodič typu p, je donorem elektronu. Absorpcí fotonů zde dochází ke vzniku páru elektron-díra. Druhý typ polovodiče, který se označuje jako n-polovodič, je s p-polovodičem v přímém kontaktu. Na jejich rozhraní dochází k separaci páru elektron-díra na volné nosiče náboje. Přes n-polovodič putují elektrony ke katodě. Tento základní mechanismus je platný také pro organické solární články.

#### 2.1.4 Charakterizace solárního článku

Solární článek je charakterizován především čtyřmi parametry, proudem nakrátko ( $I_{SC}$ ), napětím naprázdno ( $U_{OC}$ ), Faktorem plnění ( $FF$ ) a účinností přeměny energie záření ( $\eta$ ).  $I_{SC}$  (Short Circuit) je proud při nulovém napětí.  $U_{OC}$  (Open Circuit) je napětí při nulovém proudu. Pro faktor plnění platí vztah

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC}U_{OC}} = \frac{|I_{max}U_{max}|}{I_{SC}U_{OC}}, \quad (1)$$

kde  $P_{max}$  je výraz pro maximální výkon a je roven součinu maximálního napětí ( $U_{max}$ ) a maximálního proudu ( $I_{max}$ ).

Účinnost přeměny energie záření ( $\eta$ ) je charakterizována jako podíl maximálního výkonu  $P_{max}$  a výkonu  $P_0$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{|I_{max}U_{max}|}{P_0}, \quad (2)$$

kde  $P_0$  je výkon záření dopadající na článek o určité ploše.

## 2.2 Organické solární články

### 2.2.1 Organické materiály pro fotovoltaické aplikace

Existuje celá řada organických látek využitelných ve fotovoltice. Především to jsou látky, které se fotovoltaické přeměny přímo účastní tím, že jejich vrstvy absorbují fotony a umožňují vznik excitonů (elektricky neutrálních párů elektron-díra) a volných nosičů náboje. Rovněž mohou excitony a volné nosiče náboje být těmito vrstvami transportovány. Dále se mohou využívat i látky mající podpůrnou funkci při transportu náboje.

Polovodičové materiály, které se fotovoltaické přeměny účastní přímo se podle struktury dělí především na polymerní a molekulární. Elektrickou vodivost vykazují pouze polymery s konjugovaným systémem vazeb. Z hlediska vodivosti je lze rozdělit podle šířky zakázaného pásu. Dobře vodivé jsou polymery s úzkým zakázaným pásem. [4]. K excitaci jim stačí menší množství energie, než u polymerů s širším zakázaným pásem. Lze použít i oligomery, tedy menší části polymerního řetězce tvořené ze dvou až dvanácti monomerních jednotek [5].

Mezi typické zástupce molekulárních organických polovodičů schopných absorbovat světelné záření patří ftalocyaniny, známá organická barviva, která se začala využívat v elektronice nejen v organických solárních článcích, ale také v organických LED diodách a tranzistorech [6], [7]. Z využívaných organických polovodičů patří ftalocyaniny mezi

tepelně nejstabilnější. Také je lze snadno nanášet v tenkých vrstvách. Díky těmto vlastnostem jsou v organické fotovoltaice často využívány [8].

Ftalocyaniny se v polovodičovém heteropřechodu uplatňují jako polovodiče typu p, v organických solárních článcích jsou tedy donorem elektronu. Jako akceptory a tedy n-polovodiče se využívají například fullereny. Spojení ftalocyaninů jakožto p-polovodičů a fullerenů jako n-polovodičů je často využívanou kombinací v OSC.

Další skupina využívaných polovodičů se sice neúčastní generace excitonů, ale jejich přítomnost v struktuře OSC zlepšuje účinnost přeměny energie. Tyto látky se využívají jako tzv. excitony blokující vrstva, která usnadňuje přechod elektronu do materiálu elektrody. Dále se tyto mezivrstvy využívají jako tzv. tlumící vrstvy, které zabraňují difúzi kovových iontů z elektrod do fotoaktivního materiálu [9].

Společnou vlastností všech organických materiálů využitelných ve fotovoltaice by měla být především možnost snadného nanášení vrstev, a dostatečná chemická stabilita.

## 2.2.2 Struktura organického solárního článku

Organické solární články mají v praxi značně různorodou strukturu. Nejjednodušší z těchto struktur je tvořena vrstvou pouze jednoho polymerního polovodiče, umístěnou mezi elektrodami. K separaci náboje může docházet pouze na rozhraní polovodiče a elektrody. Ve srovnání se složitějšími články nedosahují tato zařízení velké účinnosti.

Jednovrstevné články mohou být tvořeny i směsí dvou druhů polymerů, z nichž jeden je donorem a druhý akceptorem. Takové články dosahují vyšší účinnosti, než články z jednoho druhu polymeru, i přesto oproti článkům s vícevrstevnou strukturou zaostávají.

### 2.2.2.1 Vícevrstvé články s planárním heteropřechodem

Pokud jsou u vícevrstevných organických článků generovány volné nosiče náboje pouze na rozhraní vrstev p-polovodiče a n-polovodiče, jedná se o článek s planárním heteropřechodem. Typickým příkladem využití planárního heteropřechodu mezi dvěma molekulárními materiály je článek využívající ftalocyaninu jako p-polovodiče a fullerenu ( $C_{60}$ ) jako n-polovodiče. Ftalocyaniny i fullereny vykazují vhodné polovodičové vlastnosti pro organickou fotovoltaiku. To je důvod proč je kombinace ftalocyaninu a fullerenu jednou z často volených variant. Ftalocyaniny mají nízkou hodnotu rezistivity a vykazují dobrou fotovodivost. V laboratorních podmínkách se při osvětlení snížila rezistivita ftalocyaninu mědi (CuPc) téměř desetkrát.

$C_{60}$  vykazuje velice dobrou fotovodivost, s osvětlením se jeho rezistivita snižuje až devadesátkrát. Při stejném experimentu bylo ještě vyšší fotovodivosti dosaženo s n-polovodičem PTCDI (perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl diimide), který při osvětlení snížil svou rezistivitu až stokrát, nicméně dosažená hodnota rezistivity byla stále vyšší, než hodnota kterou vykazoval  $C_{60}$ . Při experimentu byl jako zdroj osvětlení použit sluneční simulátor s hustotou světla  $80 \text{ mW/cm}^2$  [10]. Kombinace ftalocyaninů a fullerenů se využívá také proto, že každý z materiálů dokáže absorbovat světlo v jiné části spektra. Zatímco  $C_{60}$  absorbuje v oblasti 450 až 550 nm, CuPc absorbuje v oblasti 560 až 750 nm [11].

Kromě ftalocyaninu mědi se v OSC využívají i ftalocyaniny zinku a cínu.

Lepší účinnosti, než u CuPc bylo dosaženo při použití vrstev chloridu ftalocyaninu hliníku (AlPcCl). Bylo zjištěno, že při použití vrstvy AlPcCl se účinnost článku zvýší téměř dvakrát oproti vrstvě CuPc. Jako akceptorový materiál byl v tomto experimentu využit  $C_{60}$ , elektrody byly hliníkové [12]. Rovněž u chloridu subftalocyaninu boru byly zjištěny vyšší účinnosti.

Pro vrstvy SubPc sice byla zjištěna mírně nižší hodnota  $I_{SC}$ , než u CuPc, ovšem byla naměřena výrazně vyšší hodnota  $U_{OC}$ , což se pro dané charakteristiky projevilo téměř dvojnásobnou účinností oproti CuPc [13].

Další možností pro dvojvrstvé organické solární články je využití polymerního materiálu jakožto donoru a molekulárního materiálu jako akceptoru. Polymerních polovodičů s akceptorovými vlastnostmi není mnoho, proto se jako akceptorový materiál používají spíše látky molekulární. Jedním z často využívaných donorových polymerních materiálů je například poly(3-hexylthiofen), neboli P3HT, označovaný také jako PHT.

### 2.2.2.2 Vícevrstvé organické solární články s objemovým heteropřechodem

U článků s objemovým heteropřechodem dochází k separaci nosičů náboje v celém objemu vrstvy složené z obou druhů polovodičů. U předešlého planárního heteropřechodu dochází k disociaci excitonů na tenkém rozhraní mezi polovodiči. Výhodou objemového heteropřechodu je větší prostor, ve kterém může k separaci náboje dojít.

Struktura vícevrstvého OSC s objemovým heteropřechodem je tedy složena z vrstvy donoru a vrstvy akceptoru mezi kterými se nachází mezivrstva tvořená směsí obou polovodičů. Materiály použité do těchto článků mohou být stejné jako pro články s planárním heteropřechodem. Například bylo doloženo třicetiprocentní zvýšení účinnosti pro článek z CuPC/C<sub>60</sub> s objemovým heteropřechodem oproti článků ze stejných materiálů s planárním heteropřechodem [12].

### 2.2.2.3 Vrstvy s podpůrnou funkcí při transportu náboje

Vrstvy látek s podpůrnými vlastnostmi při transportu náboje v OSC se v literatuře označují především jako excitony blokuující vrstva, nebo tlumící vrstva. Přítomnost těchto vrstev v struktuře OSC může podstatně zvýšit účinnost článku zvýšením hodnoty  $I_{SC}$ . Excitony blokuující vrstva zlepšuje přechod elektronů do elektrody. Tlumící vrstva brání difúzi kovových iontů do vrstev ostatních polovodičů. Celkově se dá o těchto vrstvách říci, že prodlužují životnost OSC, zlepšují účinnost přeměny světelné energie a mechanicky chrání donorové a akceptorové vrstvy [14].

Jednou z látek často využívaných látek je bathocuproin (BCP). Vrstva BCP, umístěná mezi vrstvou akceptoru a elektrodou, plní funkci excitonů blokuující vrstvy, i tlumící vrstvy. Bylo doloženo, že vrstva BCP o tloušťce 1 nm zvýšila účinnost článku 1,6krát [9]. Nevýhody vrstev BCP jsou především v tom, že vlivem vlhkosti snadno krystalizují [15]. Možnou alternativou za BCP může být Tris-8-hydroxy-guínolínato aluminium (Alq<sub>3</sub>) rovněž látka používaná jako excitony blokuující vrstva a tlumící vrstva. Alq<sub>3</sub> vykazuje oproti BCP větší odolnost k degradaci vrstev [16]. Velice dobrých výsledků bylo dosaženo s použitím vrstev bathophenanthrolinu (Bphen), kdy byla při experimentu zjištěna vyšší účinnost oproti článkům s BCP nebo Alq<sub>3</sub>. Účinnost byla měřena na člancích CuPc/C<sub>60</sub> se stříbrnými elektrodami a její hodnota byla 2,5krát vyšší, než u článku bez tlumící vrstvy [15].

Látky, které zlepšují transport náboje se však neuvádějí pouze v samostatných vrstvách, ale mohou také tvořit směsi ve vrstvách fotoaktivních látek. Tento proces přidávání dalších látek se nazývá dopování a je často využíván u polymerních organických polovodičů.

## 2.3 Fotovoltaická přeměna v Organických solárních člancích

### 2.3.1 Absorpce záření a generace excitonů

Absorpce světla je jeden z jevů, při kterých dochází ke ztrátám při procesu výroby elektrické energie ze slunečního záření. Množství absorbovaného slunečního záření je ovlivněno rozsahem vlnových délek ve kterých látka absorbuje a také šířkou zakázaného pásu. Vzhledem k nízké pohyblivosti excitonů je třeba, aby organické vrstvy byly dosti tenké, zhruba v řádu desítek nanometrů.

Při přechodu světla přes rozhraní dvou prostředí dochází k odrazu části světelného záření [17]. Ztráty způsobené odrazem světla lze omezit využitím antireflexní vrstvy, stejně jako je tomu u anorganických solárních článků [5].

Absorpcí světla dochází v materiálu k excitaci elektronů z  $\pi$  a  $n$  orbitalů do antivazebných  $\pi^*$  orbitalů [17]. Oproti klasickým polovodičovým materiálům, kde se elektron ihned po excitaci pohybuje směrem k elektrodě, v organických donorových polovodičích, s konjugovaným systémem vazeb dochází po excitaci k vytvoření vázaného páru elektron-díra neboli excitonu. Směrem k elektrodě v tomto případě migruje tento vázaný pár.

### 2.3.2 Difúze excitonů

Transport excitonu směrem k elektrodě je spojen s dalšími ztrátami energie. Difúzní rozsah excitonu v organických polovodičích je 5-10 nm [8]. Pokud se tedy rozhraní, na kterém by mohlo dojít k separaci na volné nosiče náboje, nachází ve větší vzdálenosti, generovaná dvojice elektron-díra nemůže být včas rozdělena a dochází k její rekombinaci a navrácení do původního stavu [17].

### 2.3.3 Separace náboje

Rozdělení excitonu probíhá vždy na rozhraní. Především se jedná o rozhraní p-polovodiče a n-polovodiče, k separaci ovšem může dojít i mezi materiály s rozdílnou elektronovou afinitou a ionizačním potenciálem. Pokud rozdíl elektronových afinit a ionizačních potenciálů není dostatečný, nedojde k separaci náboje a exciton může přejít do materiálu s nižší energií zakázaného pásu [5]. Na rozhraní dvou materiálů může ale také dojít k rekombinaci excitonu a tudíž k dalším energetickým ztrátám.

### 2.3.4 Transport nosičů náboje a odvedení náboje elektrodami

Jednou ze základních vlastností organického polovodiče, díky kterým může probíhat transport náboje je přítomnost konjugovaného systému vazeb a přítomnost volných nosičů náboje, které se mohou po konjugované části molekuly volně pohybovat. Rozlehlější konjugovaný systém umožňuje lepší přenos delokalizovaných  $\pi$ -elektronů.

Pokud jsou tedy po rekombinaci excitonu ve struktuře přítomny volné nosiče náboje, v elektrickém poli dochází k jejich pohybu, vzniká tedy elektrický proud. Zvýšení hodnoty elektrického proudu při ozáření materiálu fotonem se nazývá fotovodivost.

Oddělené nosiče náboje musejí být do obvodu odvedeny co nejrychleji, aby tak bylo sníženo riziko, že se dva nosiče opačného náboje spojí a přijdou tak o svou potenciální energii. V průběhu pohybu volného nosiče náboje k elektrodám je vždy možnost, že dojde k rekombinaci. Interakce s nepravděpodobnostmi ve struktuře materiálu mohou náboj zpomalit a zvýšit tak pravděpodobnost, že dojde k rekombinaci. Transport nosičů náboje je možno zlepšit purifikací materiálu, případně dopováním látkami, které zlepšují transport náboje

K rekombinaci může dojít i na vstupu nosiče náboje do elektrody. Nevhodně zformované rozhraní kov-polovodič a případně se vyskytující oxidová vrstva mohou být bariérami, které znesnadňují přechod nosičů náboje do elektrody a zvyšují pravděpodobnost rekombinace.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části byla příprava tenkých vrstev organických polovodičových materiálů a charakterizace těchto struktur. K charakterizaci byly využity optické metody (UV-VIS spektrometrie, fotoluminiscenční měření) a metoda volt-ampérových charakteristik, kdy byl u vzorků měřen proud v závislosti na napětí, a to za tmy a za světla, aby bylo možné zjistit případné změny vlastností připravených struktur při vystavení slunečnímu záření.

#### 3.1 Použité materiály

Z použitých polovodičových donorových materiálů byly použity ftalocyaniny a směsný polymer poly(3,4-etylendioxythiofen):poly(styrensulfoát) neboli ve zkratce PEDOT:PSS.

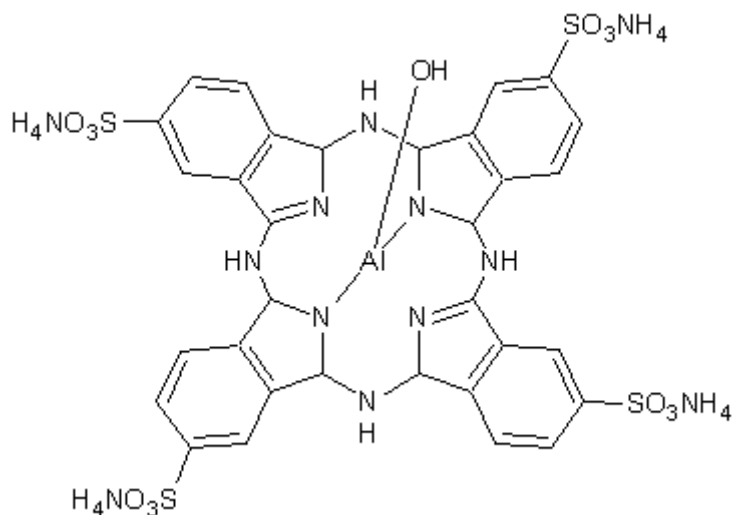
Jako akceptorový polovodič byl využit Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester neboli PCBM.

Součástí struktur byly i vodiče, které byly součástí elektrody, a to hliník, zlato, směsný oxid india a cínu (ITO) a oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>).

##### 3.1.1 Ftalocyaniny

Ftalocyaniny jsou více než sto let známá organická barviva a pigmenty. Další oblasti, ve kterých se ftalocyaniny využívají jsou například fotokatalýza nebo fotovoltaické aplikace.

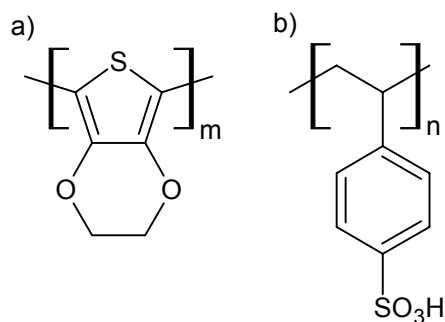
U ftalocyaninů použitých v experimentální části je v struktuře obsažen centrální atom, konkrétně atom hliníku. Dalším rozdílem oproti struktuře klasického ftalocyaninu je přítomnost sulfoskupin. V experimentu byla použita odsolená a neodsolená směs ftalocyaninu.



Obr. 1: Strukturální vzorec použitého ftalocyaninu

##### 3.1.2 Donorová vrstva PEDOT:PSS

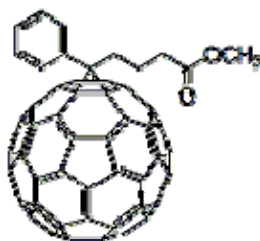
Dalším použitým donorovým materiálem je směs dvou polymerů. Prvním je PEDOT, který ve směsi funguje jako kladně nabitý polymer, PSS je nabit záporně. PEDOT:PSS je dobře vodivý organický materiál využívaný v elektronice a jako antistatická vrstva.



Obr. 2: a) PEDOT, b) PSS

### 3.1.3 Akceptorová vrstva PCBM

Nejdůležitější složkou materiálu PCBM je fullerén ( $C_{60}$ ), díky kterému má tato látka vynikající akceptorové vlastnosti. Ve struktuře solárního článku je tedy vrstva PCBM využita jako n-polovodič.



Obr. 3: Struktura molekuly PCBM (převzato z [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

### 3.1.4 Transparentní vodivá vrstva ITO

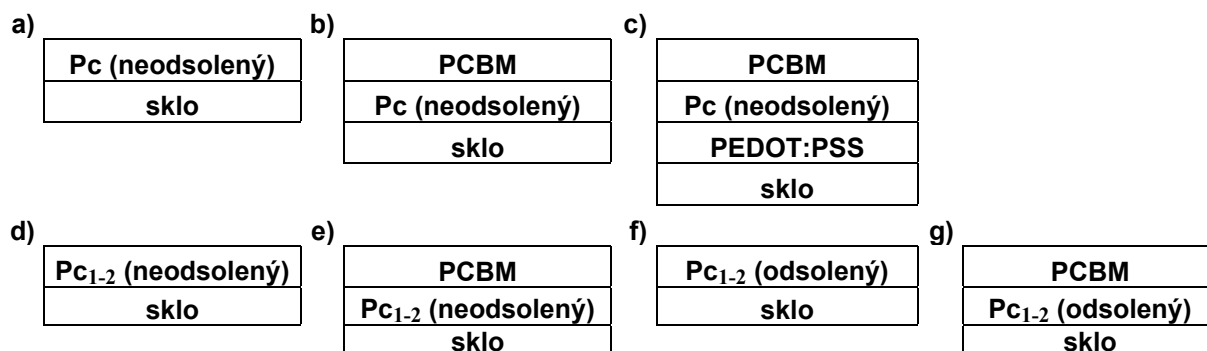
ITO je směsný oxid india a cínu. Tento vodivý transparentní materiál se využívá v elektronických aplikacích. U připravených vzorků plnil funkci elektrody.

### 3.1.5 Pomocná elektrodová vrstva $TiO_2$

Oxid titaničitý je látka s velmi širokou oblastí využití. Jednou z nich může být i využití  $TiO_2$  jako vodivého materiálu. V solárním článku je  $TiO_2$  součástí elektrody.

## 3.2 Příprava tenkých vrstev a fotovoltaických struktur

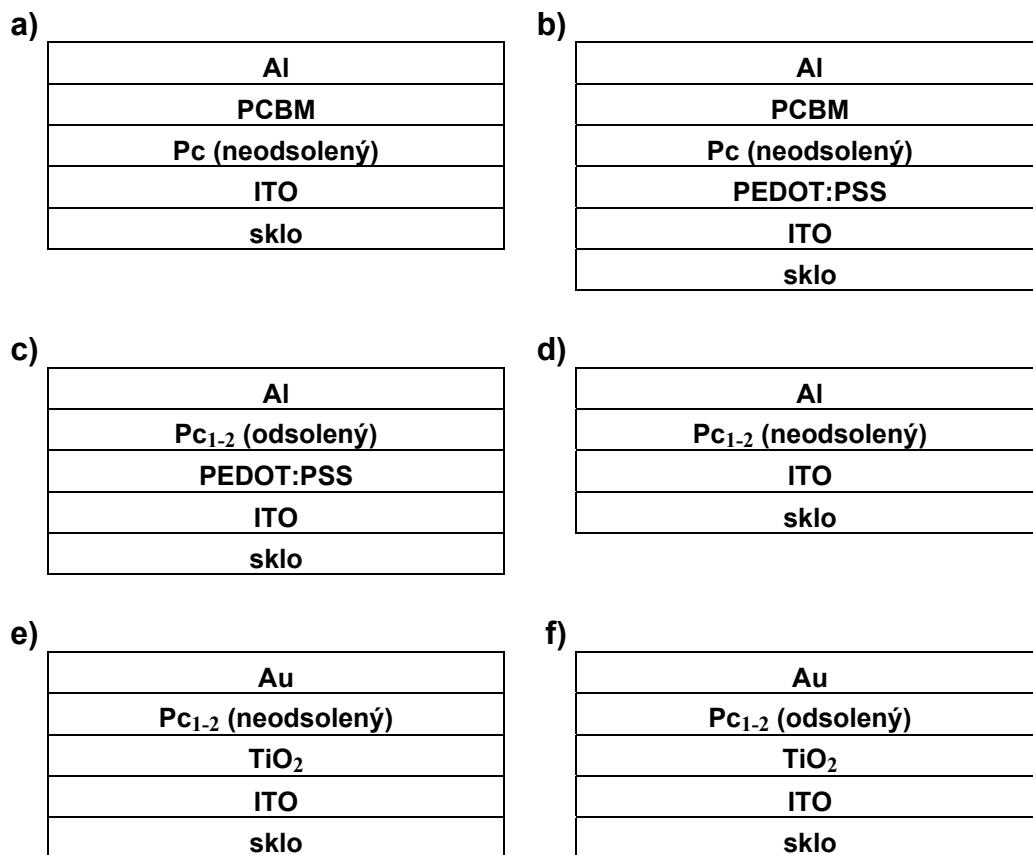
Pro optickou charakterizaci vrstev bylo připraveno 7 různých struktur (Obr. 4).



Obr. 4: Struktury připravených vzorků pro optickou charakterizaci



Pro měření volt-ampérových charakteristik bylo připraveno 6 různých struktur (Obr. 5), na kterých bylo možné proměřit vlastnosti s ohledem na potenciální využití v OSC.



Obr. 5: Struktury vzorků pro měření volt-ampérových charakteristik

Součástí charakterizace vzorků je také posouzení homogenity připravených vrstev, která je důležitým faktorem výrazně ovlivňujícím transport náboje v tenkých vrstvách organických polovodičů.



Obr. 6: Mikrofotografie vzorku neodsoleného Pc<sub>1-2</sub> při polarizovaném světle

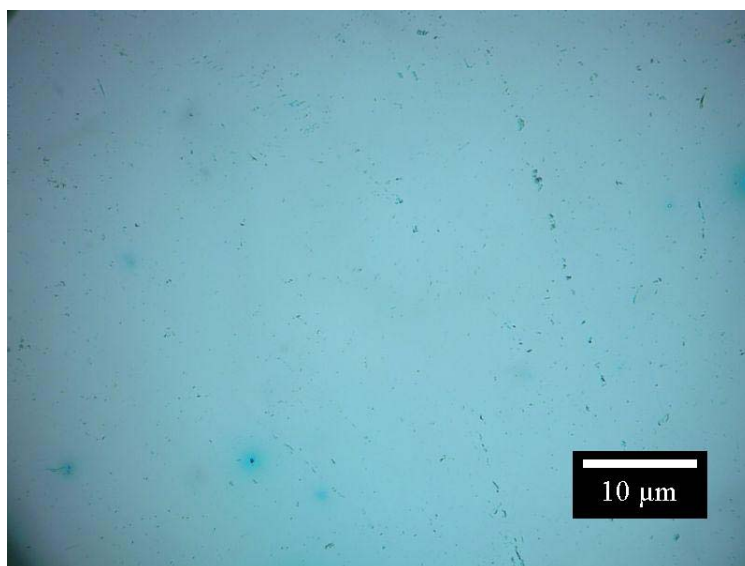
Homogenitu lze posoudit vizuálně pod mikroskopem při osvitu polarizovaným světlem, kdy je možné pozorovat nerovnoměrné rozprostření vrstvy nebo případnou krystalizaci.

Na mikrofotografiích vrstev (Obr. 6-9) je možné vidět, že všechny připravené vrstvy jsou homogenní a že u nich nedošlo ke krystalizaci. Ve všech fotografovaných vrstvách se nacházejí drobné, nepravidelně rozmístěné částice, které jsou pravděpodobně tvořeny nerozpuštěným pigmentem. V homogenitě připravených vrstev není patrný rozdíl.

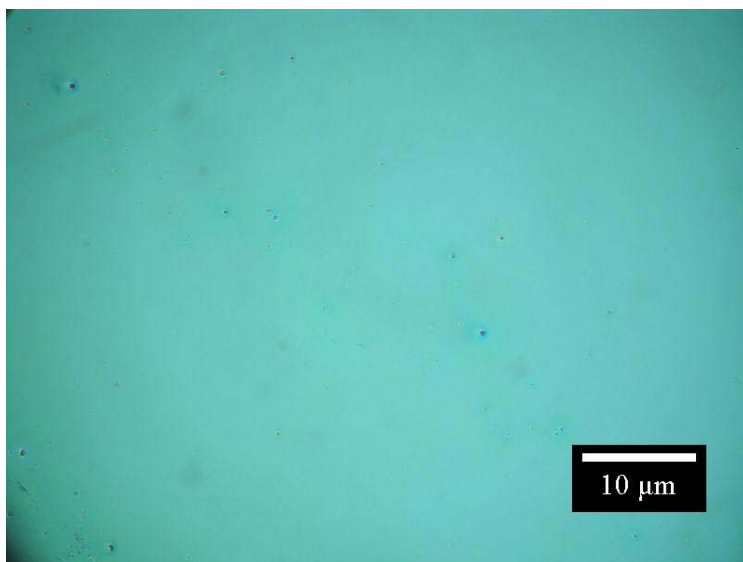
Snímky byly pořízeny při dvacetinásobném zvětšení s hodnotou clony 1/30.



*Obr. 7: Mikrofotografie vzorku neodsoleného  $Pc_{1-2}$  v kombinaci s vrstvou PCBM při polarizovaném světle*



*Obr. 8: Mikrofotografie vzorku odsoleného  $Pc_{1-2}$  při polarizovaném světle*



Obr. 9: Mikrofotografie vzorku odsoleného  $Pc_{1-2}$  v kombinaci s vrstvou PCBM při polarizovaném světle

Jednotlivé kroky přípravy vzorků jsou rozděleny do následujících čtyř podkapitol.

### 3.2.1 Příprava podkladového materiálu

Tenké vrstvy organických polovodičů bylo třeba nanést na transparentní materiál, který by zároveň fungoval jako izolant. K tomuto účelu byla použita sklíčka o rozměrech  $2 \times 1$  cm. Bylo využito sklo s již nanesenou vodivou ITO vrstvou, případně byla na vrstvě ITO již nanesená i vrstva vodiče  $TiO_2$ .

Z Určité části plochy sklíčka bylo třeba odstranit ITO vrstvu, aby bylo možné na toto místo nanést elektrody. Místo, kde měla být ITO vrstva zachována, bylo přelepeno izolepou. Takto připravená sklíčka byla vložena do nádoby s roztokem kyseliny chlorovodíkové. Roztok kyseliny byl připraven zředěním s destilovanou vodou v poměru 1:1. Na sklíčka ponořená v blízkosti hladiny roztoku byl po celém jejich povrchu nasypán práškový zinek. Nezakrytá ITO vrstva byla odleptána elementárním vodíkem, který vznikal při reakci zinku a kyseliny chlorovodíkové.

Po odleptání ITO vrstvy a opláchnutí destilovanou vodou byla ze sklíček odstraněna izolepa a celý jejich povrch byl intenzivně mechanicky vyčištěn v roztoku saponátu a důkladně opláchnut destilovanou vodou. Poté byla sklíčka umístěna do stojanu a ponechána 45 minut v ultrazvuku. Prvních 15 minut byla sklíčka ponořená v acetonu, dalších 30 minut v chloroformu. Tímto bylo dosaženo vyčištění povrchu sklíček na které budou v dalších krocích nanášeny tenké vrstvy organických materiálů.

### 3.2.2 Příprava roztoků

Organické materiály byly nanášeny ve formě roztoku. K přípravě roztoku bylo třeba navážit práškový materiál. V případě ftalocyaninů bylo naváženo konkrétní množství tak, aby po vytvoření roztoku zhruba odpovídalo koncentraci  $15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Pro PCBM byla tato hodnota  $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Konkrétní hodnoty navážek a ostatních parametrů připravených roztoků jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1).

Po navážení tuhého materiálu do zkumavky byl mikropipetou přidán  $1 \text{ cm}^3$  rozpouštědla. Pro roztok ftalocyaninů byla rozpouštědlem demineralizovaná voda, v případě PCBM to byl

chlorbenzen. Dále byly zkumavky ponechány v třepačce po dobu cca 24 hodin, aby se tuhá složka dobře rozpustila. Ze stejného důvodu byly zkumavky umístěny do třepačky i před nanášením vrstev z roztoků, a to zhruba na hodinu.

Tab. 1: Parametry roztoků připravených pro nanášení tenkých vrstev

	navážka	objem rozpuštědla	rozpuštědlo	koncentrace roztoku
materiál	m [mg]	V [cm <sup>3</sup> ]		c [mg.cm <sup>-3</sup> ]
Pc (neodsolený)	15,3	1	H <sub>2</sub> O	15,3
PC <sub>1-2</sub> (odsolený)	15,9	1	H <sub>2</sub> O	15,9
PC <sub>1-2</sub> (neodsolený)	16,6	1	H <sub>2</sub> O	16,6
PCBM	11,3	1	chlorbenzen	11,3

### 3.2.3 Nanášení tenkých vrstev

Čistá sklička byla za pomoci podtlaku přichycena k rotačnímu kotouči a před nanášením roztoku ofouknuta dusíkem, aby byly z povrchu odstraněny prachové částice.

Následovalo nanesení roztoku mikropipetou v množství 0,2 cm<sup>3</sup>. Poté byl ihned přístroj spuštěn s nastavením 1000 otáček za minutu. Pro ftalocyaniny byla doba rotačního nanášení 1 min. Pro nanášení vrstev PEDOT:PSS se skličko ponechalo při rotačním nanášení 2 minuty s nastavením 3000 otáček za minutu. Metoda rotačního nanášení silně ovlivňuje výslednou strukturu vzorku, počet otáček za minutu má vliv na tloušťku nanesených vrstev. Dalším faktorem, který výrazně ovlivňuje tloušťku nanesené vrstvy je viskozita roztoku.

Vytvořená tenká vrstva byla vždy 20 minut žihána. vrstvy ftalocyaninů a PCBM byly žihány při 50 °C, vrstvy PEDOT:PSS při 110 °C.

### 3.2.4 Napařování elektrod a kontaktování

Na zaschlou vrstvu byly metodou vakuového napařování umístěny hliníkové elektrody, v případě, že součást struktury tvořil i TiO<sub>2</sub>, byly elektrody zlaté. Na elektrody byly stříbrnou pastou nalepeny měděné drátky, které byly na koncích zbaveny izolační vrstvy.

## 3.3 Metody měření

### 3.3.1 UV-VIS spektroskopie

Touto metodou se měří absorpce záření v oblasti ultrafialové a viditelné oblasti spektra. Absorpce záření je přímo úměrná koncentraci absorbující látky a tloušťce její vrstvy.

Byla měřena absorbance v závislosti na vlnové délce záření procházejícího skrz vzorek. K tomuto účelu bylo využito spektrometr Cary 50 od firmy Varian. Zdrojem záření je v tomto spektrometru wolframová nebo halogenová žárovka pro VIS oblast spektra a deuteriová výbojka pro UV oblast. Vzorek je umístěn mezi zdrojem záření a detektorem, který měří množství prošlého záření. Z podílu prošlého zářivého toku ( $\Phi$ ) a dopadajícího zářivého toku ( $\Phi_0$ ) se vypočítá transmitance ( $T$ )

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}. \quad (3)$$

Absorbance (A) je přepočítávána z transmittance jako záporný dekadický logaritmus její hodnoty

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} . \quad (4)$$

### 3.3.2 Fotoluminiscence

Jev fotoluminiscence je založen na přechodu molekul z energeticky nevýhodných excitovaných stavů do stavů s nižší energií. Při tomto přechodu je molekulou vyzářeno kvantum energie ve formě fotonu. Jedním ze zářivých přechodů zpět do základního stavu je fluorescence, tedy zářivý přechod na nižší energetický stav se stejnou multiplicitou [11].

K měření byl použit jednopaprskový fluorimetr AMINCO *Bowman series 2*. Přístroj vyhodnocuje signál paprsku vstupujícího do vzorku a signál paprsku, který prošel skrz vzorek, kde excitoval elektrony a tím vyvolal fluorescenční emisi. Vzorky byly charakterizovány emisním spektrem, tedy závislostí intenzity emise na vlnové délce.

### 3.3.3 Měření stejnosměrného proudu

Jedním ze základních způsobů, jak zjišťovat vlastnosti solárního článku, je měření volt-ampérových charakteristik, tedy závislosti proudu na napětí. Volt-ampérové charakteristiky byly měřeny na přístroji *Keithley 6517A Electrometer*.

Před samotným měřením byl vzorek umístěn do kryostatu, odkud byl odčerpán vzduch. Při měření bylo přístrojem na vzorek přiváděno stejnosměrné napětí s konstantním přírůstkem hodnot. Za vzorkem bylo snímáno napětí o známém odporu. Z hodnot naměřeného napětí a hodnot odporu byl vypočten proud. Hodnoty přiváděného napětí a elektrického proudu byly zaznamenávány na počítači napojeném na měřicí přístroj. Byla tedy získána závislost proudu na přiváděném napětí.

Napětí, které bylo přiváděno na vzorek, bylo postupně zvyšováno v rozmezí 0-2 V. Nárůst napětí k nejvyšší hodnotě probíhal v 200 krocích.

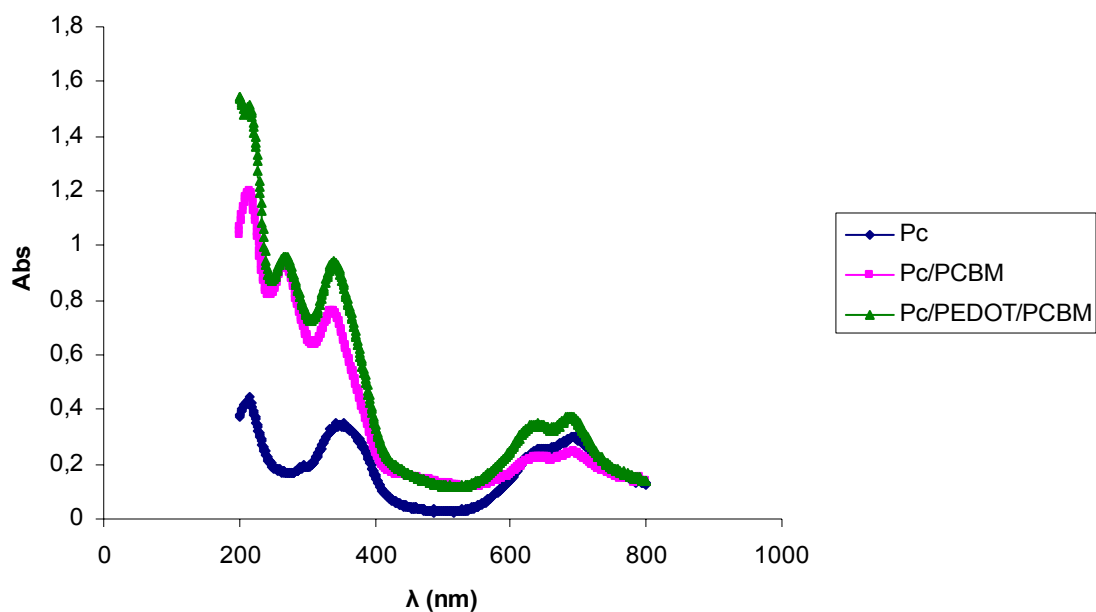
Volt-ampérová charakteristika byla proměřena za tmy a za světla, kdy bylo na část článku o dané ploše svíceno z xenonové výbojky světlem o intenzitě  $1,2 \text{ mW/cm}^2$ . Tím bylo možno charakterizovat vlastnosti solárního článku za tmy a za světla, tedy zjistit změnu vodivosti, případně fotovodivost při podmínkách vystavení solárního článku světelnému záření.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Optická charakterizace

#### 4.1.1 UV-VIS spektroskopie

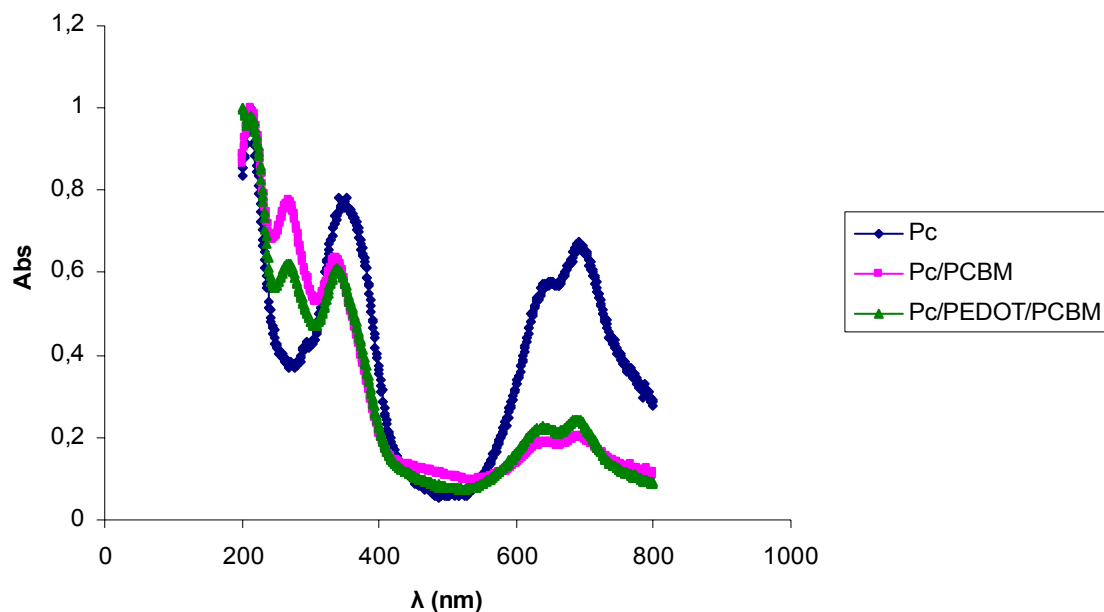
Absorpční spektra připravených vrstev byla proměřena a vynesena do grafů. Do grafů byla vynesena i normovaná absorpční spektra, kdy byly hodnoty absorbance nejdříve poděleny její nejvyšší hodnotou a teprve poté vyneseny do grafu v závislosti na vlnové délce.



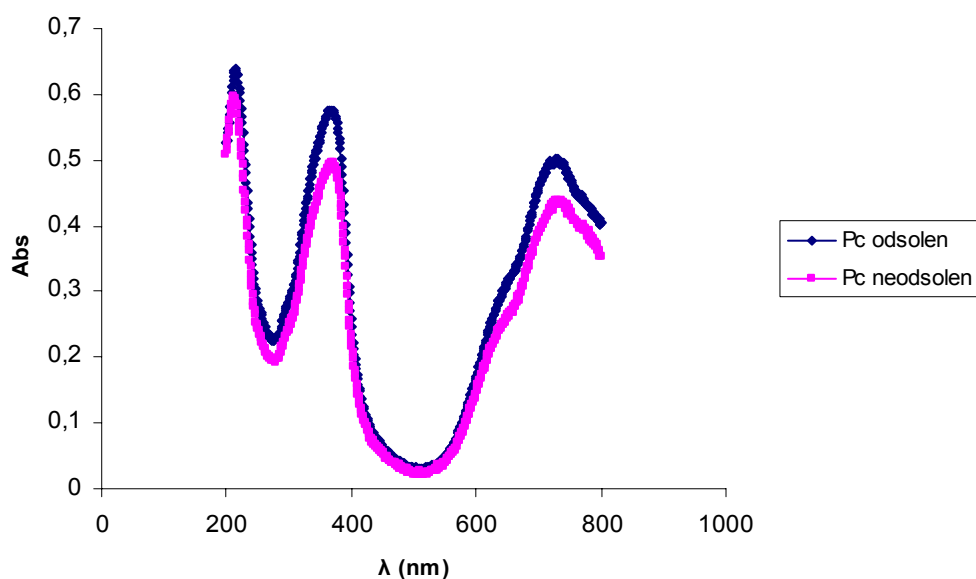
Obr. 10: Absorpční spektra jednotlivých struktur složených z vrstev neodsoleného ftalocyaninu, PCBM, PEDOT:PSS

Z absorpčního spektra vrstvy neodsoleného ftalocyaninu v kombinaci s vrstvami PCBM a PEDOT:PSS (Obr. 10) vyplývá, že ftalocyanin absorbuje v oblasti UV, kde má v oblasti kolem 220 nm své absorpční maximum. Ftalocyanin absorbuje také v oblasti viditelného světla v rozmezí 550-750 nm. Absorpce v UV oblasti byla zvýšena kombinací s vrstvou PCBM a PEDOT:PSS. Absorpce v oblasti 550-750 nm byla v kombinaci s vrstvou PCBM mírně nižší.

Z normovaného absorpčního spektra (Obr. 11) vyplývá, že absorpce světla v oblasti 550-750 nm je způsobena především ftalocyaninem a vrstva PEDOT:PSS má při absorpci v této oblasti pouze podpůrný charakter. To samé platí i v oblasti spektra 300-400 nm s tím, že na absorpci v této oblasti má pozitivní dopad i přítomnost vrstvy PCBM. Zvýšená absorpce světla v oblasti 250-300 nm je způsobena především vrstvou PCBM.



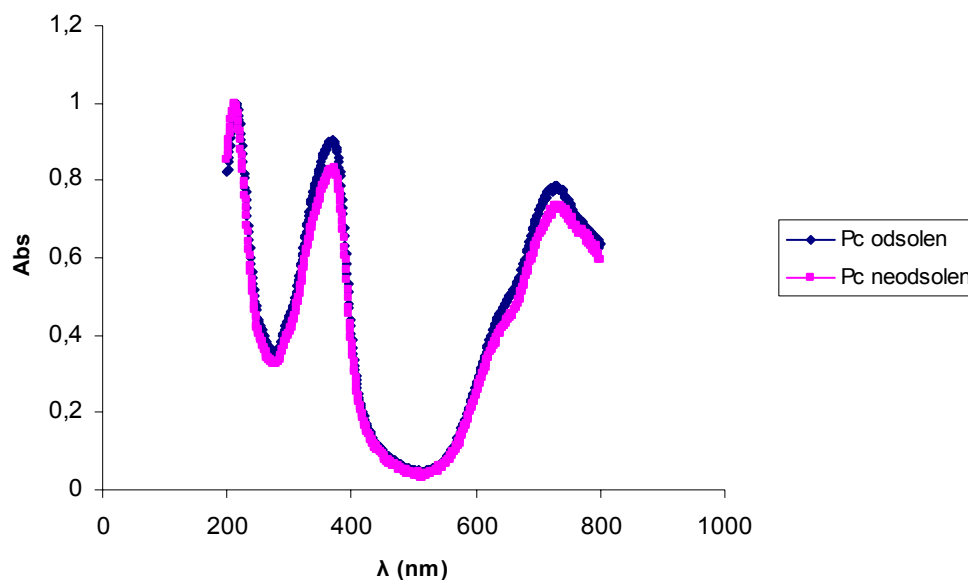
Obr. 11: Normovaná závislost absorbance na vlnové délce pro jednotlivé struktury složené z vrstev neodsoleného ftalocyaninu, PCBM, PEDOT:PSS



Obr. 12: Absorpční spektra odsoleného a neodsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub>

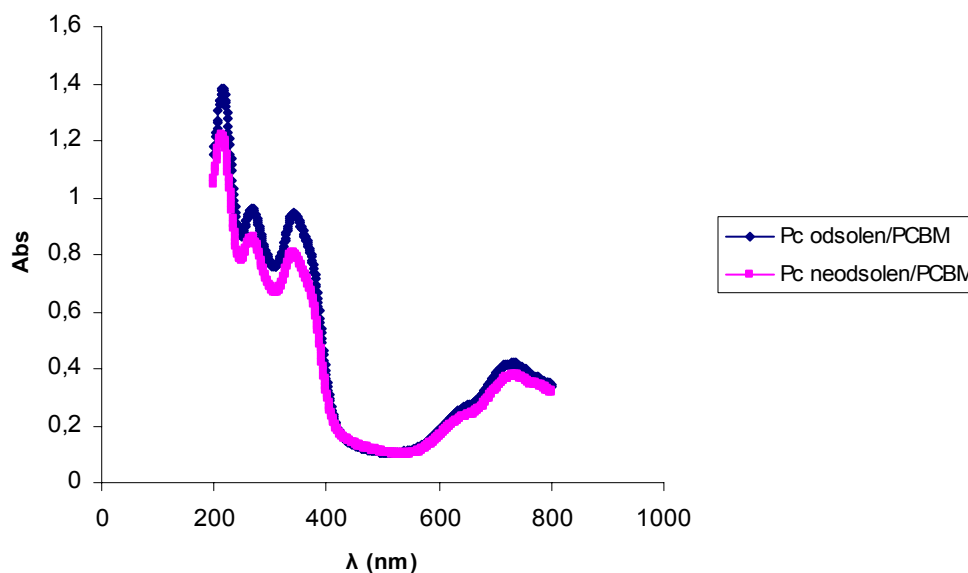
U absorpčního spektra odsoleného a neodsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub> (Obr. 12) je patrné, že odsolený ftalocyanin<sub>1-2</sub> absorbuje ve všech částech spektra lépe, než neodsolený ftalocyanin<sub>1-2</sub>. Absorpční křivka má u neodsoleného ftalocyaninu ve všech částech spektra prakticky stejný tvar jako křivka odsoleného ftalocyaninu. Z grafu lze tedy usoudit, že zvýšená absorpce bude způsobena spíše větší tloušťkou vrstvy odsoleného ftalocyaninu. Vzhledem k tomu, že všechny vrstvy byly z roztoků nanášeny za stejných podmínek, je jediným faktorem, který mohl způsobit rozdílnou tloušťku vrstev, přítomnost solí.

Obsah solí ve vrstvě neodsoleného ftalocyaninu tedy přímo neovlivňuje absorpci záření, ale má vliv na filmotvornost vrstev.



Obr. 13: Normovaná závislost absorpance na vlnové délce u odsoleného a neodsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub>

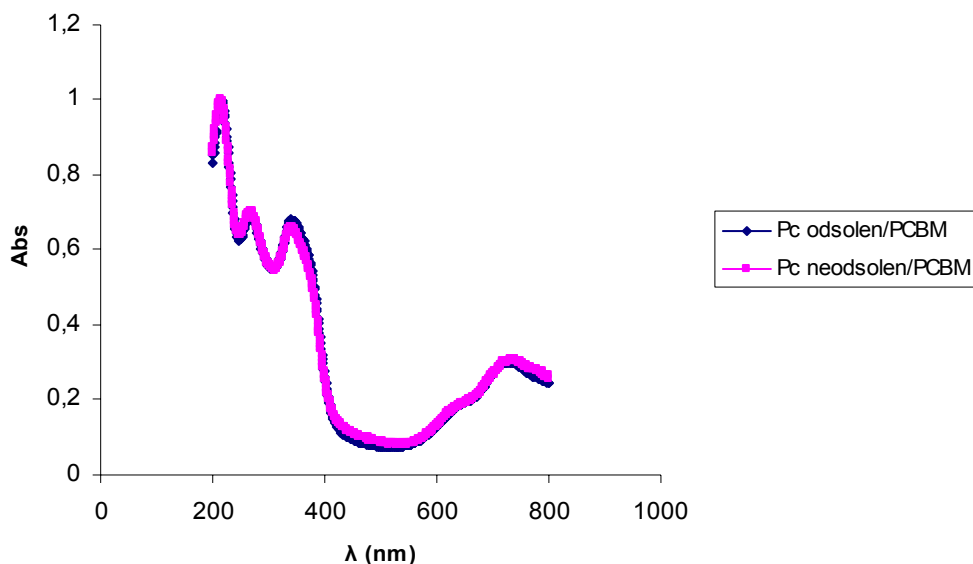
Graf normované závislosti odsoleného a neodsoleného ftalocyaninu (Obr. 13) potvrzuje výše uvedené informace, tedy že se na absorpci záření podílí ftalocyanin a ne nečistoty přítomné v neodsoleném ftalocyaninu.



Obr. 14: Absorpční spektra vrstvy odsoleného a neodsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub> v kombinaci s vrstvou PCBM



Při porovnání absorpčních spekter ftalocyaninu<sub>1-2</sub> v kombinaci s vrstvou PCBM (Obr. 14) s absorpčními spektry samotného ftalocyaninu<sub>1-2</sub> (Obr. 12) je potvrzena již zmíněná skutečnost, že přítomnost vrstvy PCBM zvyšuje u vzorku hodnoty absorbance v UV oblasti a že je tato vrstva zodpovědná za absorpci v oblasti 250-300 nm.

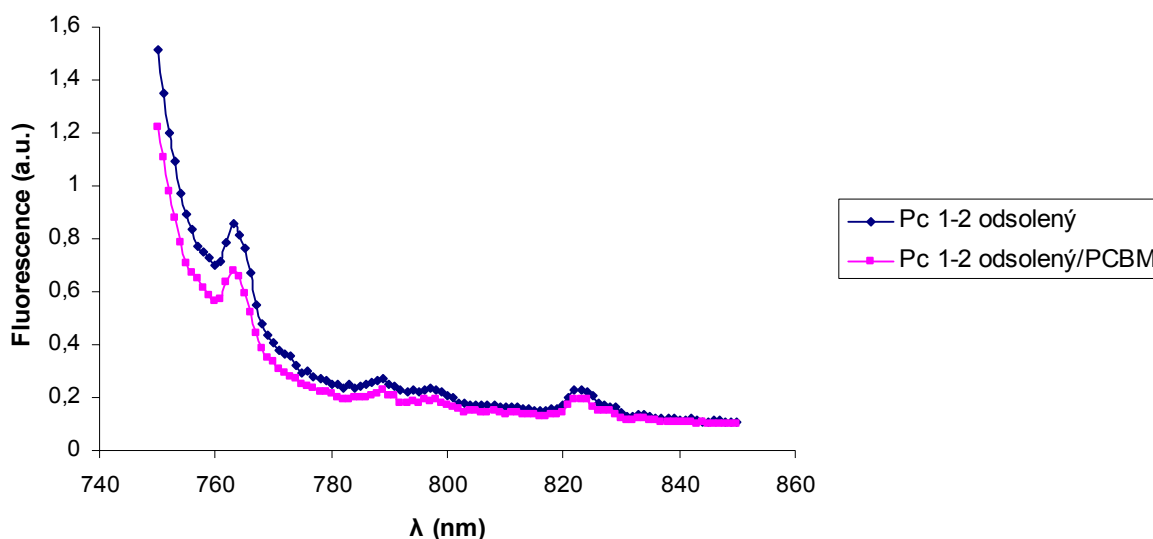


*Obr. 15: Normovaná závislost absorbance na vlnové délce pro vrstvy odsoleného a neodsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub> v kombinaci s vrstvou PCBM*

Porovnáním normovaných absorpčních spekter kombinovaných vrstev ftalocyaninů a PCBM (Obr. 15) s normovanými absorpčními spektry vrstev samotných ftalocyaninů (Obr. 13), se potvrzuje, že absorpce záření v oblasti 300-400 nm a 550-750 nm je způsobena vrstvou ftalocyaninu.

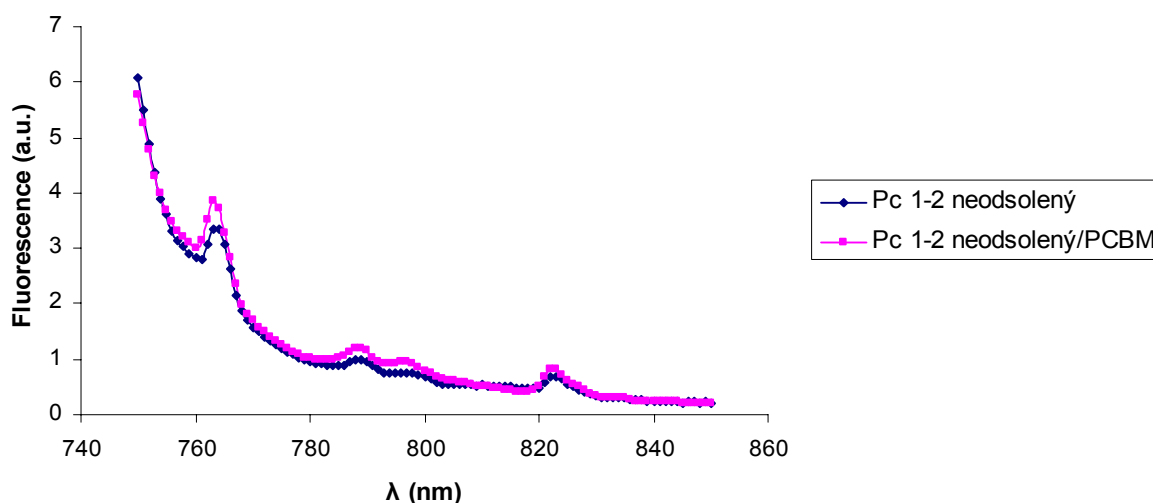
### 4.1.2 Fluorescence

Fluorescenční spektra vrstev s odsoleným a neodsoleným ftalocyaninem<sub>1-2</sub> byla proměřena a vynesena do grafů.



Obr. 16: Fluorescenční spektra vrstvy odsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub> a též vrstvy v kombinaci s PCBM

Vrstva odsoleného ftalocyaninu (Obr. 16) vykazuje mírně vyšší hodnotu fluorescence, než vrstva v kombinaci s PCBM.

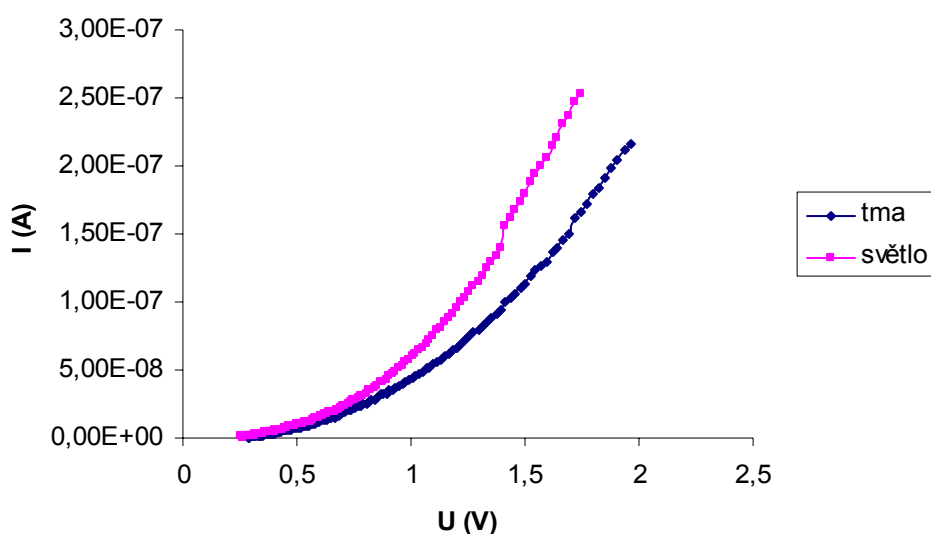


Obr. 17: Fluorescenční spektra vrstvy neodsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub> a též vrstvy v kombinaci s PCBM

V případě neodsoleného ftalocyaninu<sub>1-2</sub> byla fluorescence v některých částech spektra menší, než u vrstvy kombinované s vrstvou PCBM (Obr. 17). U zkoumaných vzorků tedy není vliv vrstvy PCBM na fluorescenci jednoznačný.

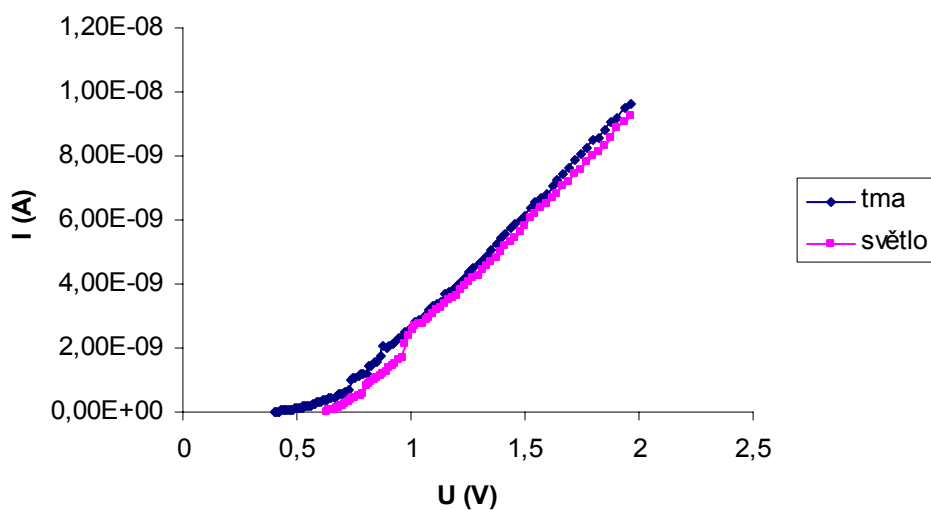
## 4.2 Měření volt-ampérových charakteristik

Volt-ampérové charakteristiky připravených vzorků byly proměřeny a vyneseny do grafů. U každé struktury byly volt-ampérové charakteristiky proměřeny za tmy a za světla.



Obr. 18: Volt-ampérová charakteristika vzorku ITO/Pc (neodsolený)/PCBM/Al

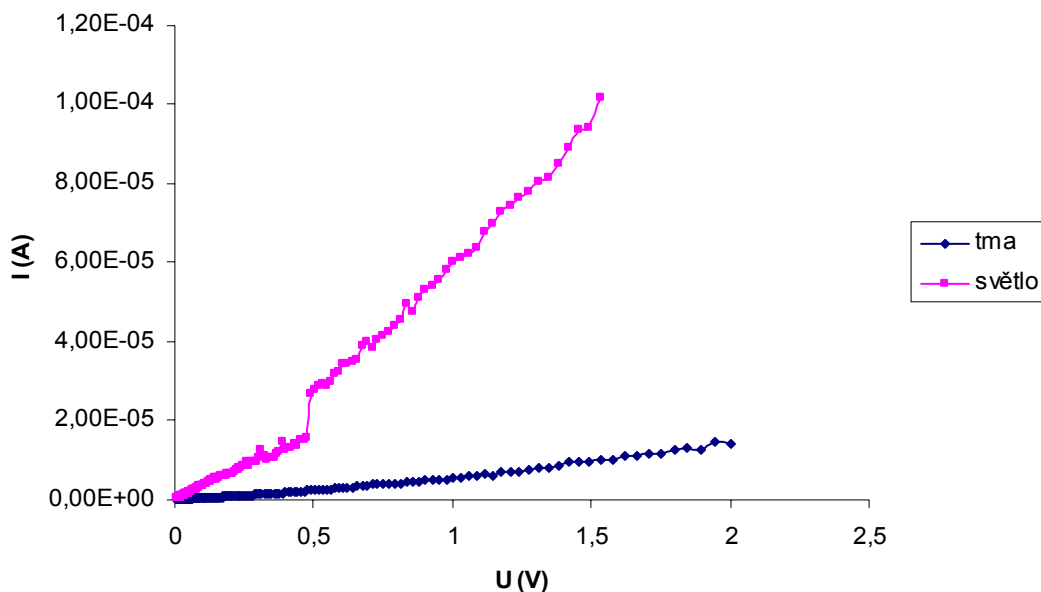
U vzorku se strukturou ITO/Pc (neodsolený)/PCBM/Al (Obr. 18) je viditelný mírný nárůst proudu při vystavení světelnému záření.



Obr. 19: Volt-ampérová charakteristika vzorku ITO/ PEDOT:PSS/ Pc (neodsolený)/PCBM/Al

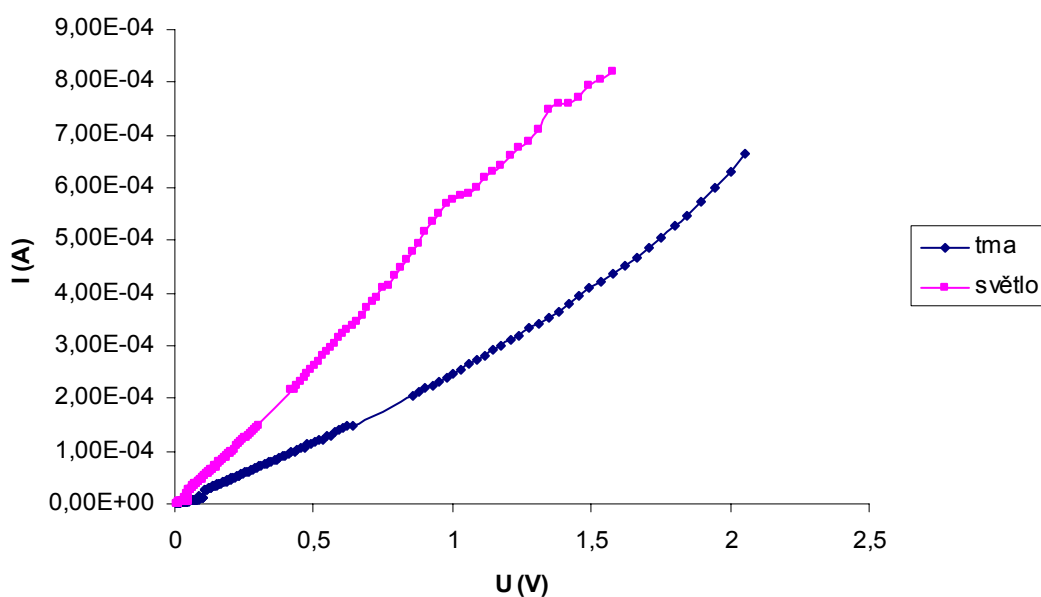
U vzorku se strukturou ITO/ PEDOT:PSS/ Pc (neodsolený)/PCBM/Al (Obr. 19) nedochází při osvětlení ke změnám v elektrické vodivosti.

Při porovnání s předešlou volt-ampérovou charakteristikou (Obr. 18) je možné usoudit, že vrstva PEDOT:PSS nepříznivě ovlivnila vodivost struktury.



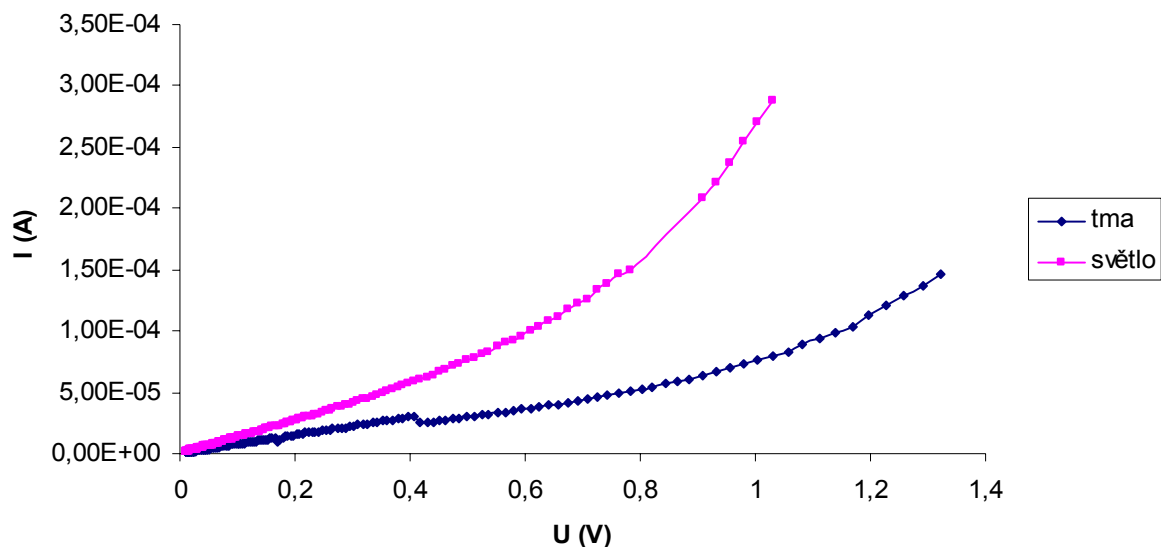
Obr. 20: Volt-ampérová charakteristika vzorku ITO/PEDOT:PSS/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Al

Z volt-ampérové charakteristiky vzorku ITO/PEDOT:PSS/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Al (Obr. 20) vyplývá, že po osvětlení se zvýšila vodivost oproti charakteristice za tmy, kdy vzorek vykazoval mnohem větší odpor.



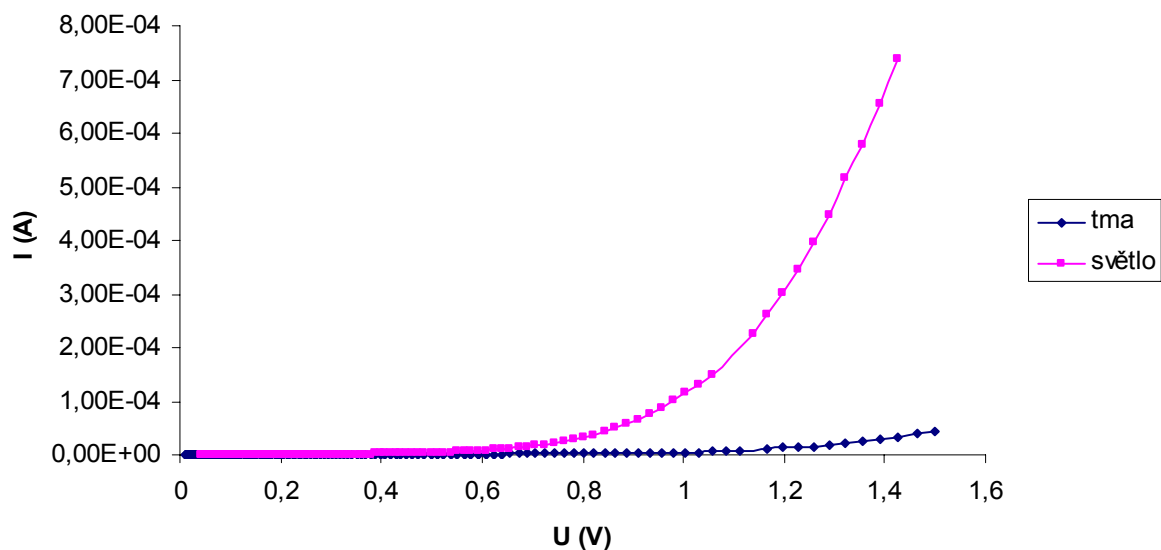
Obr. 21: Volt-ampérová charakteristika vzorku ITO/Pc<sub>1-2</sub> (neodsolený)/Al

U vzorku ITO/Pc<sub>1-2</sub> (neodsolený)/Al (Obr. 21) došlo při osvětlení k nárůstu vodivosti. Vzorek vykazuje nižší rezistivitu, než předcházející vzorek. Opět se tedy potvrdilo, že přítomnost vrstvy PEDOT:PSS může nepříznivě ovlivňovat vodivost struktury.



Obr. 22: Volt-ampérová charakteristika vzorku  $ITO/TiO_2/PC_{1-2}$  (neodsolený)/Au

Při osvětlení došlo u vzorku  $ITO/TiO_2/PC_{1-2}$  (neodsolený)/Au (Obr. 22) ke zvýšení vodivosti, vzorek vykazoval poměrně nízkou rezistivitu.

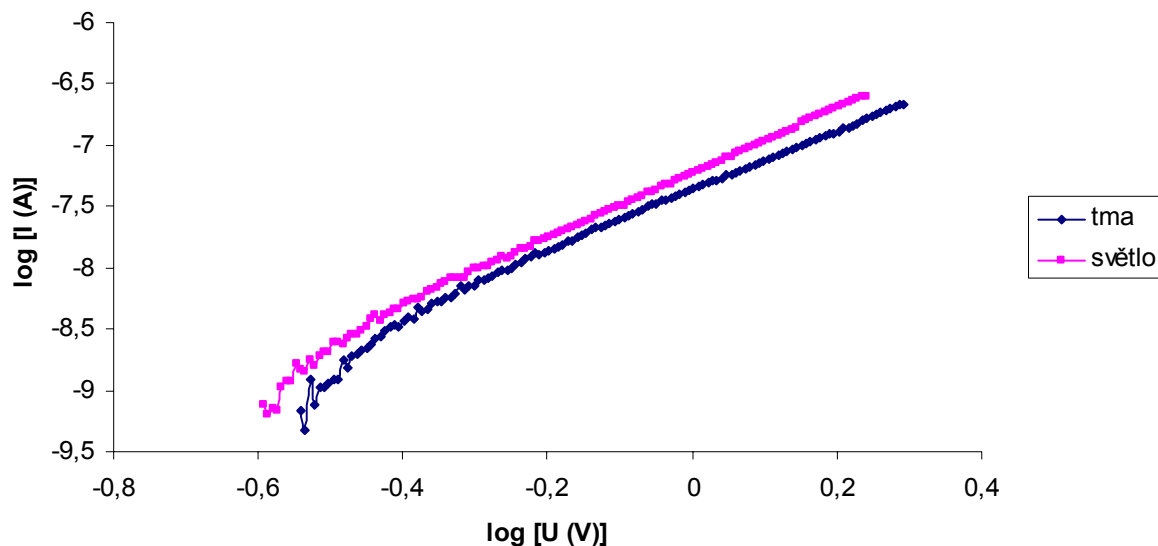


Obr. 23: Volt-ampérová charakteristika vzorku  $ITO/TiO_2/PC_{1-2}$  (odsolený)/Au

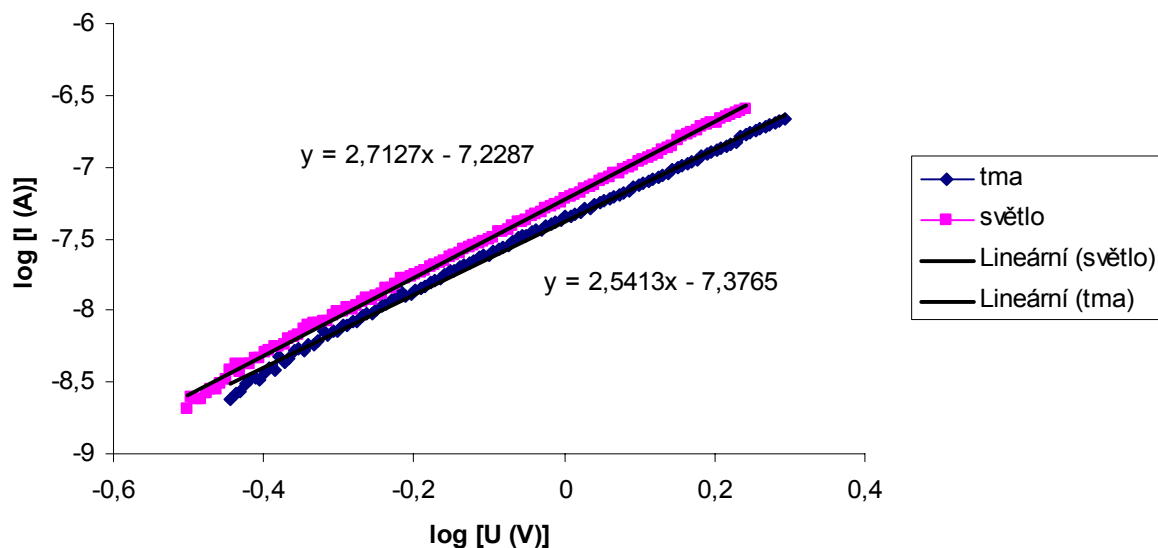
Vzorek  $ITO/TiO_2/PC_{1-2}$  (odsolený)/Au (Obr. 23) má totožnou strukturu jako předchozí vzorek (Obr. 22), pouze s tím rozdílem, že je jako donorová vrstva použit odsolený ftalocyanin<sub>1-2</sub>. Vzorek vykazuje podobné zvýšení vodivosti jako vzorek s neodsoleným ftalocyaninem<sub>1-2</sub>, ale z volt-ampérové charakteristiky měřené za tmy vyplývá, že vzorek vykazuje velký odpor.

#### 4.2.1 Vyhodnocení vodivosti struktur

Pro vyhodnocení vodivosti struktur byly předcházející volt-ampérové charakteristiky vyneseny v logaritmické závislosti proudu na napětí. Ze strmosti lineárních částí křivek byla zjištěna vodivost připravených struktur.

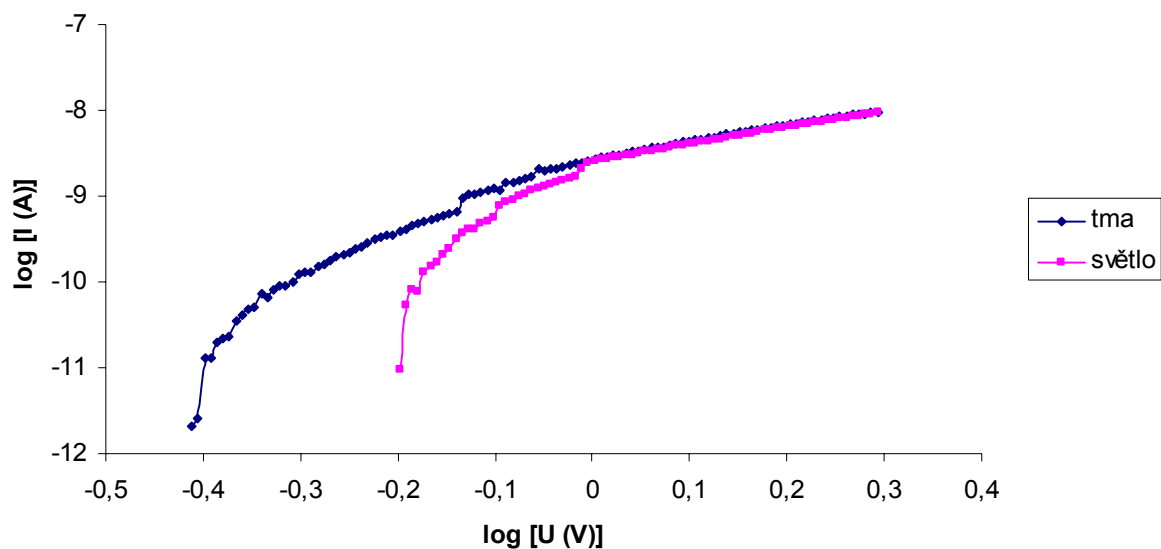


Obr. 24: Logaritmické závislosti hodnot vynesena v lineárním měřítku pro vzorek ITO/Pc (neodsolený)/PCBM/Al

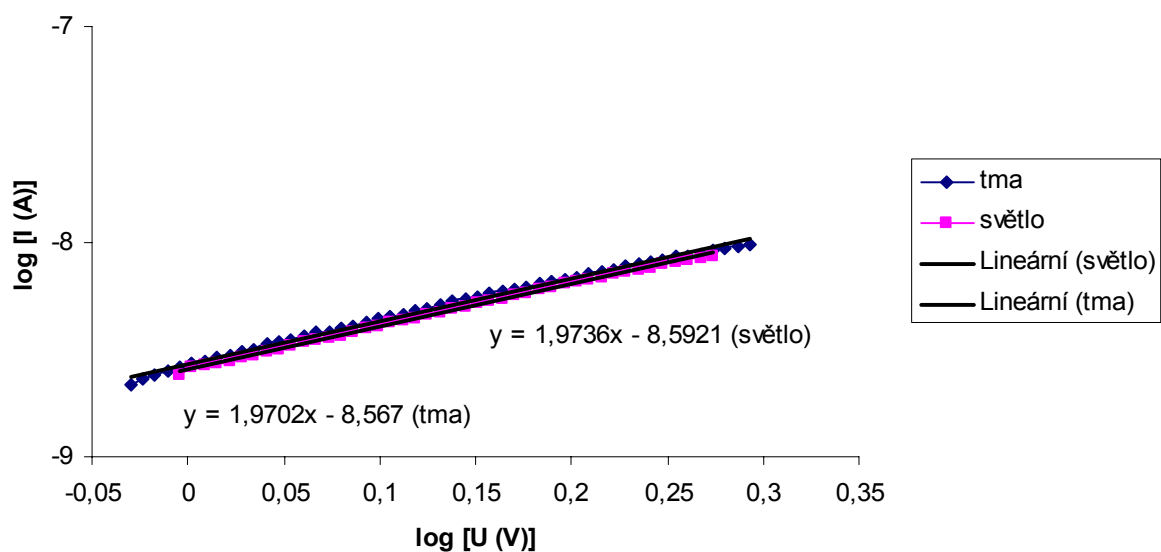


Obr. 25: Vybrané lineární části pro vzorek ITO/Pc (neodsolený)/PCBM/Al

Z hodnot směrnic (Obr. 25) pro vzorek ITO/Pc (neodsolený)/PCBM/Al vyplývá, že při osvětlení se směrnice lineární části křivky příliš nezměnila. Vzorek při osvětlení nevykazuje velké zvýšení vodivosti.

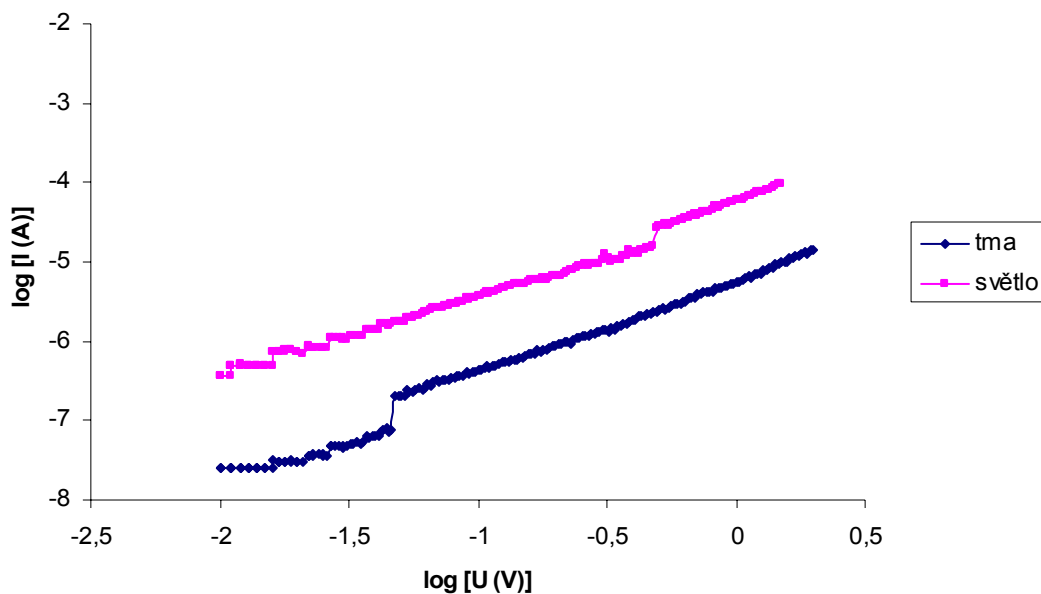


Obr. 26: Logaritmické závislosti hodnot vynesena v lineárním měřítku pro vzorek ITO/PEDOT:PSS/Pc (neodsolený)/PCBM/ Al

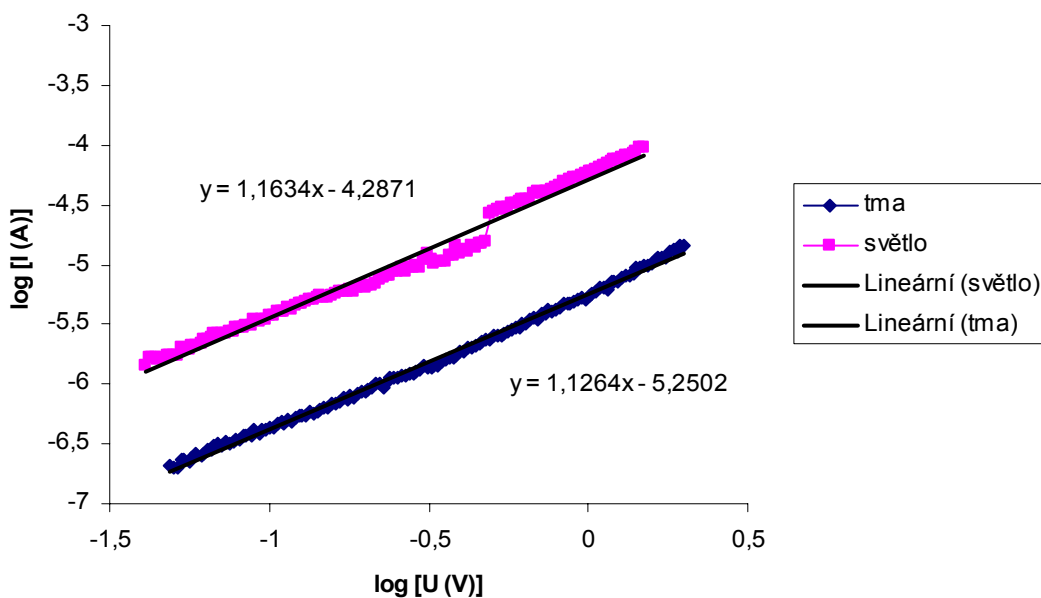


Obr. 27: Vybrané lineární části pro vzorek ITO/PEDOT:PSS/Pc (neodsolený)/PCBM/Al

Z hodnot směrnic (Obr. 27) pro vzorek ITO/PEDOT:PSS/Pc (neodsolený)/PCBM/Al vyplývá, že při osvětlení se směrnice lineární části křivky prakticky nezměnila. Vzorek při osvětlení nevykazuje zvýšení vodivosti.



Obr. 28: Logaritmické závislosti hodnot vynesena v lineárním měřítku pro vzorek ITO/PEDOT:PSS/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Al

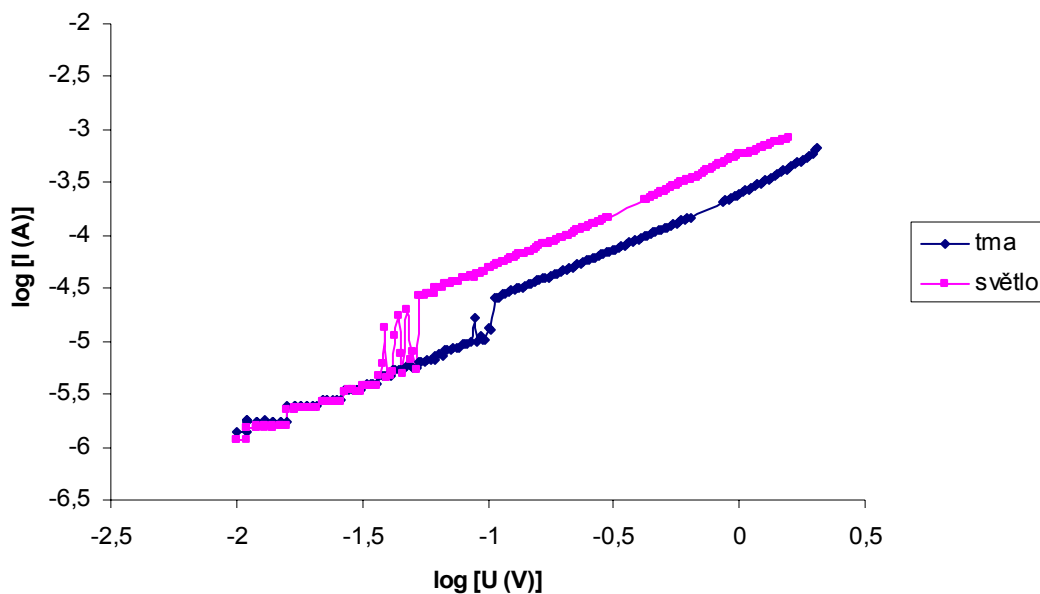


Obr. 29: Vybrané lineární části pro vzorek ITO/PEDOT:PSS/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Al

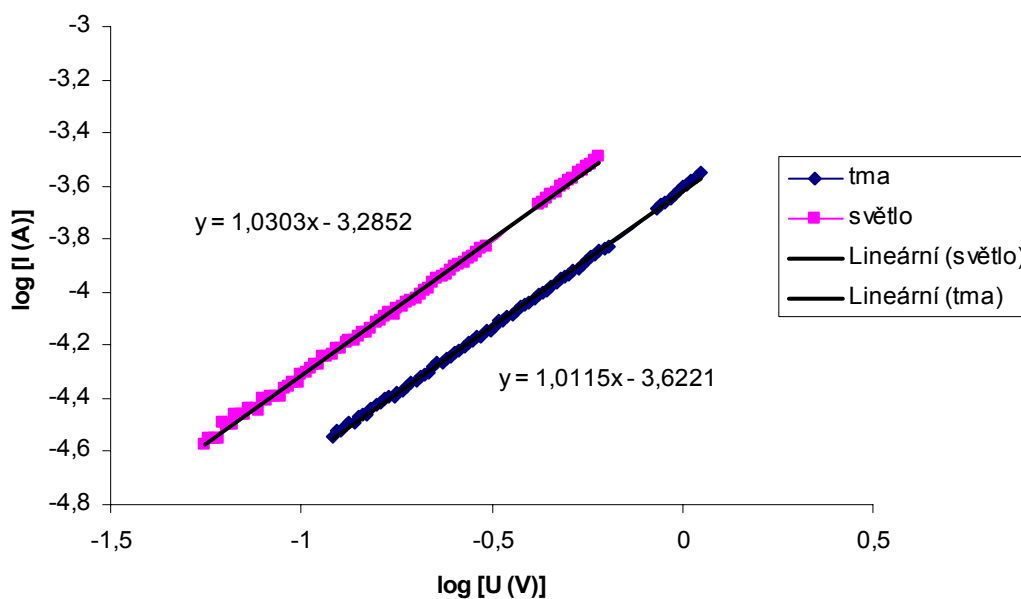
Z hodnot směrnic (Obr. 29) pro vzorek ITO/PEDOT:PSS/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Al vyplývá, že při osvětlení se hodnota směrnic lineární části křivky zvýšila jen málo. Vzorek při osvětlení nevykazuje velké zvýšení vodivosti.

Vzhledem k hodnotě směrnic je možné předpokládat, že zachycená lineární část křivky má ohmický charakter.





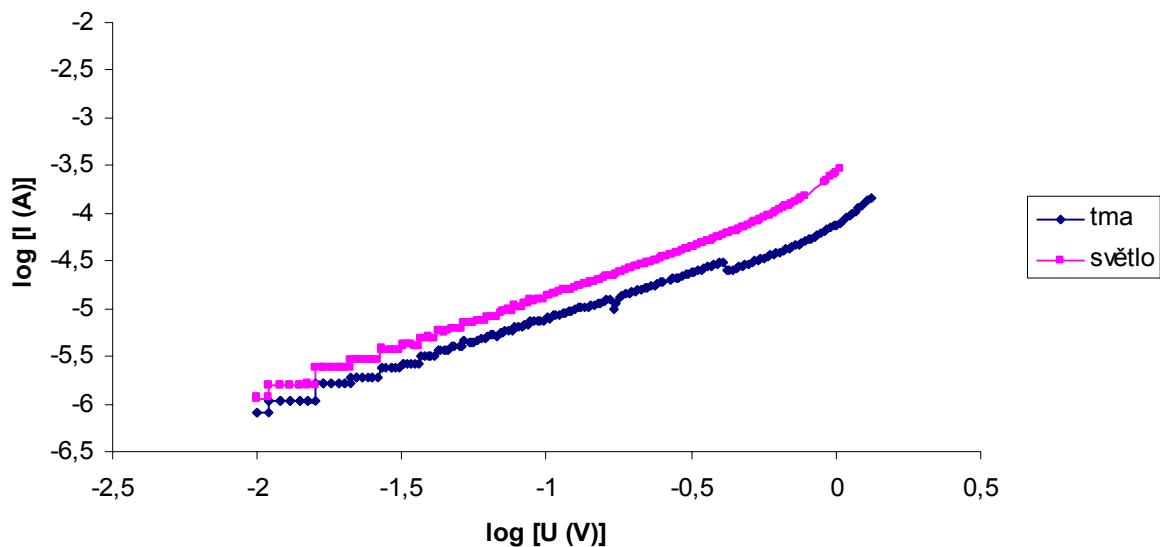
Obr. 30: Logaritmické závislosti hodnot vynesena v lineárním měřítku pro vzorek ITO/Pc<sub>1-2</sub> (neodsolený)/Al



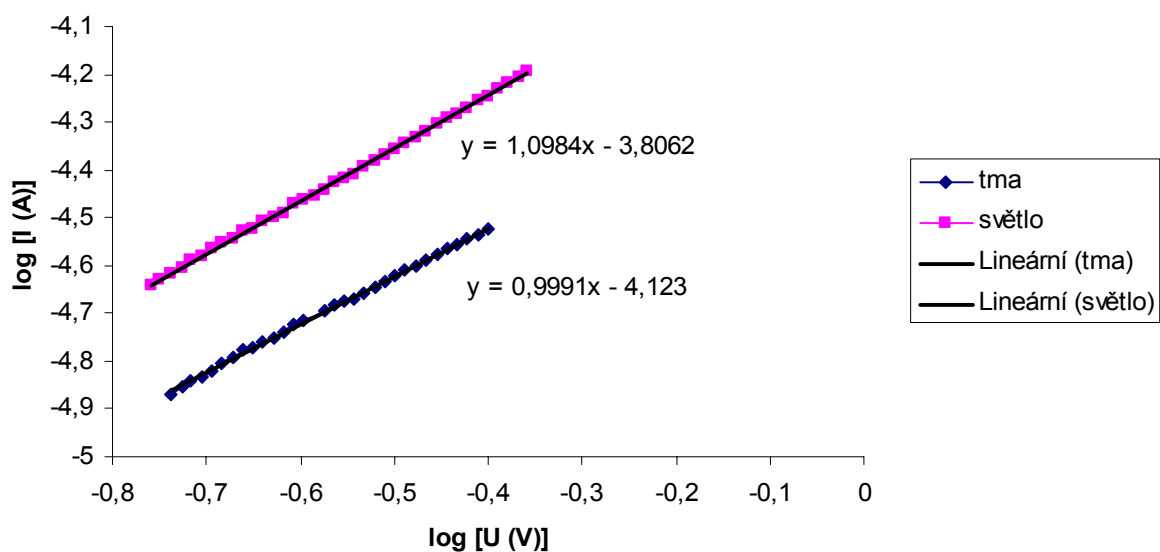
Obr. 31: Vybrané lineární části pro vzorek ITO/Pc<sub>1-2</sub> (neodsolený)/Al

Z hodnot směrnic (Obr. 31) pro vzorek ITO/Pc<sub>1-2</sub> (neodsolený)/Al vyplývá, že při osvětlení se směrnice lineární části křivky příliš nezměnila. Vzorek při osvětlení nevykazuje velké zvýšení vodivosti.

Vzhledem k hodnotě směrnic je možné předpokládat, že zachycená lineární část křivky má ohmický charakter.



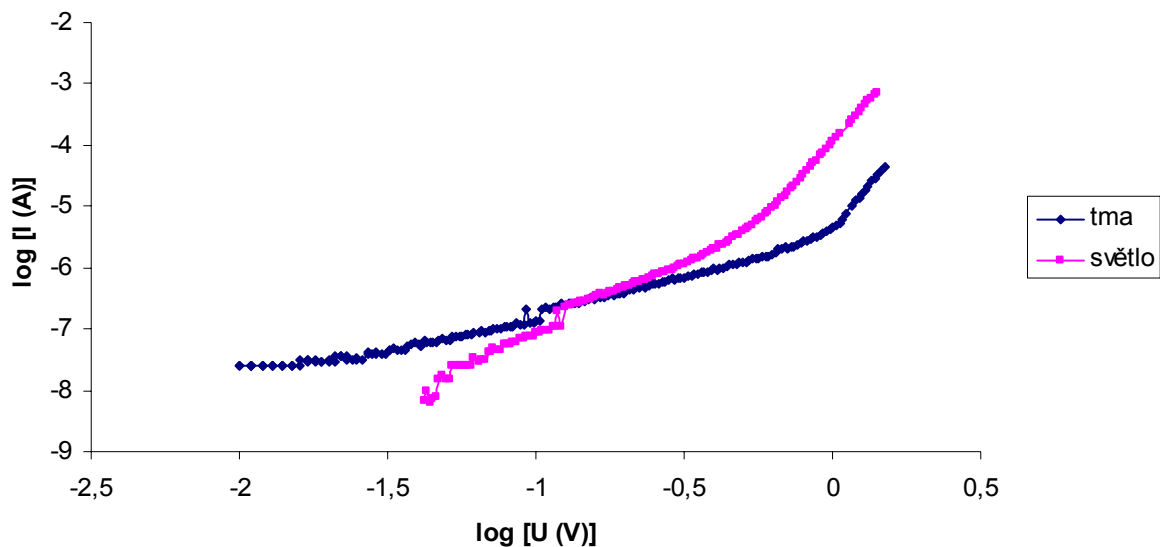
Obr. 32: Logaritmické závislosti hodnot vynesena v lineárním měřítku pro vzorek  $ITO/TiO_2/Pc_{1-2}$  (neodsolený)/Au



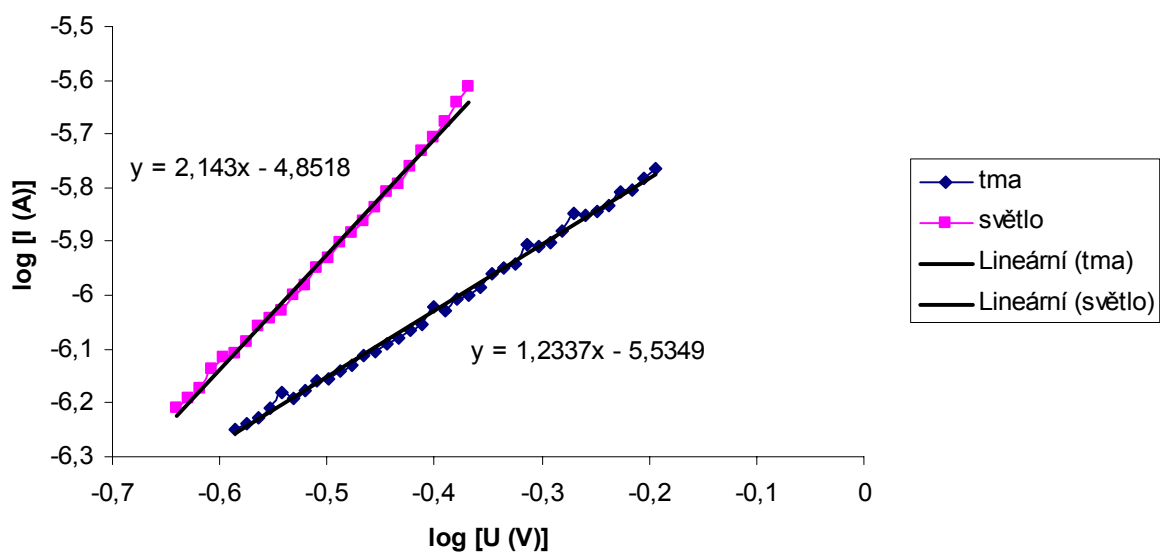
Obr. 33: Vybrané lineární části pro vzorek  $ITO/TiO_2/Pc_{1-2}$  (neodsolený)/Au

Z hodnot směrnic (Obr. 33) pro vzorek  $ITO/TiO_2/Pc_{1-2}$  (neodsolený)/Au vyplývá, že při osvětlení se směrnice lineární části křivky příliš nezměnila. Vzorek při osvětlení nevykazuje velké zvýšení vodivosti.

Vzhledem k hodnotě směrnic je možné předpokládat, že zachycená lineární část křivky má ohmický charakter.



Obr. 34: Logaritmické závislosti hodnot vynesena v lineárním měřítku pro vzorek ITO/TiO<sub>2</sub>/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Au



Obr. 35: Vybrané lineární části pro vzorek ITO/TiO<sub>2</sub>/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Au

U vzorku ITO/TiO<sub>2</sub>/Pc<sub>1-2</sub> (odsolený)/Au je možné vidět výrazné zvýšení vodivosti po ozáření světlem (Obr. 35). Pro lineární část temnotní křivky má směrnice hodnotu 1,2337. Tuto část křivky lze tedy ještě označit ohmickou oblast volt-ampérové charakteristiky. Při ozáření světlem má směrnice lineární části křivky hodnotu 2,143, což je hodnota, která odpovídá té části křivky, kdy je už proud ovlivněn prostorovým nábojem (SCLC oblast). Zmíněná část křivky se tedy již nachází v oblasti, kdy se náboj začíná akumulovat v polovodičové vrstvě. U připraveného vzorku byla tedy doložena fotovodivost.

Tab. 2: Hodnoty směrnic pro lineární části logaritmických závislostí proudu na napětí

Struktura připravených vzorků	Hodnota směrnice	
	tma	světlo
ITO/Pc (neodsolený)/PCBM/Al	2,5413	2,7127
ITO/PEDOT:PSS/Pc (neodsolený)/PCBM/Al	1,9702	1,9736
ITO/PEDOT:PSS/Pc <sub>1-2</sub> (odsolený)/Al	1,1264	1,1634
ITO/Pc <sub>1-2</sub> (neodsolený)/Al	1,0115	1,0303
ITO/TiO <sub>2</sub> /Pc <sub>1-2</sub> (neodsolený)/Au	0,9991	1,0984
ITO/TiO <sub>2</sub> /Pc <sub>1-2</sub> (odsolený)/Au	1,2334	2,143

Z hodnot směrnic (Tab. 2) je možné posoudit, zda měla konkrétní připravená struktura polovodičový charakter. Struktury, u kterých se za tmy i za světla blíží hodnota jejich směrnic hodnotě 1, nemají polovodičový charakter. U struktur, kde se hodnota směrnic blíží hodnotě 2 nebo je vyšší, došlo k přechodu do SCLC oblasti, kdy dochází k hromadění náboje a proud je ovlivněn prostorovým nábojem. Polovodičové vlastnosti vykazovaly tedy první dva vzorky a vzorek poslední.

## 5 ZÁVĚR

Bakalářská práce byla zaměřena na studium absorpce záření organických látek a studium vodivosti struktur, které z nich byly připraveny. Součástí práce byla rešerše, ve které byla věnována pozornost organické fotovoltaice a byly zde popsány základní principy fotovoltaické přeměny v organických solárních článcích.

Studovány byly vybrané materiály (ftalocyaniny, PEDOT:PSS, PCBM), ze kterých byly postupným nanášením tenkých vrstev vytvořeny struktury, které byly charakterizovány optickými metodami (UV-VIS, fotoluminiscenční měření) a metodou volt-ampérových charakteristik.

Při optické charakterizaci byla určena rozmezí vlnových délek ve kterých struktury absorbují záření a byly zhodnoceny absorpční vlastnosti jednotlivých tenkých vrstev.

Bylo zjištěno, že absorpce záření v oblasti 300-400 nm a 550-750 nm je způsobena především ftalocyaninem a ostatní vrstvy mohou mít při absorpci pouze podpůrný charakter. Toto zjištění se jeví jako pozitivní, protože ftalocyanin tvoří donorovou vrstvu. Značná část záření absorbovaného ve výše uvedených vlnových délkách by tedy byla v solárním článku využita k excitaci elektronů.

Dále bylo při měření absorpčních spekter zjištěno, že vrstva odsoleného ftalocyaninu má větší tloušťku. Přítomnost solí má tedy vliv na filmotvornost vrstev.

Při měření fotoluminiscence se u studovaných struktur nepodařilo nalézt jasnou souvislost mezi přítomností PCBM a změnou fluorescence. Z výsledků je možné konstatovat, že vliv vrstvy PCBM na zhášení fluorescence nebyl potvrzen.

Při měření volt-ampérových charakteristik byl na základě získaných závislostí proudu na napětí diskutován vliv struktury na vodivost a fotovodivost vzorku.

Z výsledků měření vyplývá, že pokud byla v struktuře přítomna vrstva PEDOT:PSS, vykazoval vzorek vyšší odpor. Tato vrstva tedy u vzorků nepříznivě ovlivnila vodivost.

Dále bylo zjištěno, že polovodičové vlastnosti byly pozorovány pouze u struktur s akceptorovou vrstvou PCBM a také u struktury s pomocnou elektrodovou vrstvou z oxidu titaničitého a zlatou elektrodou. Připravené struktury s vrstvou PCBM ovšem neprojeví téměř žádné zvýšení vodivosti při vystavení světelnému záření. Jedinou strukturou, u které bylo možné pozorovat fotovodivost byla již zmíněná struktura s oxidem titaničitým a zlatou elektrodou. Z toho je tedy možné vyvodit, že s touto strukturou bylo dosaženo lepších výsledků, než se strukturou s hliníkovou katodou.

Ve fotovodivé struktuře byl jako donor použit odsolený ftalocyanin. Podobná struktura, ve které byl ovšem jako donorová vrstva použit neodsolený ftalocyanin, fotovodivost nevykazovala. Je tedy možné usuzovat, že pro uplatnění v technologii organických solárních článků má odsolený ftalocyanin lepší vlastnosti.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Czech RE Agency* [online]. 2009 [cit. 2010-05-19]. Dostupné z WWW: <<http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika>>.
- [2] HEREMANS, P.; CHEYNS, D.; P. RAND, B.. Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Material Selection and Device Architecture. *Accounts of chemical research*. 2009, 42, s. 1740-1747.
- [3] HEGEDUS, S.; LUGUE, A. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2003. 1117 s.
- [4] SOLANKI, Ankur, et al. Photovoltaic effect in arylenevinylene-co-pyrrolevinylene (AVPV). *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, 93, s. 211-214.
- [5] NUNZI, J.M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*. 2002, 3, s. 523-542.
- [6] KLAUS, D., et al. (Photo-)conduction measurements during the growth of evaporated bulk heterojunctions of a subphthalocyanine donor and a perfluorinated phthalocyanine acceptor. *Physica status solidi (a)*. 2009, 206, s. 2723 - 2730.
- [7] ZHOU, Y.C., et al. Substrate dependence of energy level alignment at the donor–acceptor interface in organic photovoltaic devices. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2009, 174, s. 35-39.
- [8] SHARMA, G.D., et al. Charge conduction process and photoelectrical properties of Schottky barrier device based on sulphonated nickel phthalocyanine. *Journal of Physics and Chemistry of solids*. 2009, 70, s. 1422-1431.
- [9] FENG, Z.; HOU, F.; LEI, D. The influence of electrode buffer layers on the performance of polymer photovoltaic devices. *Renewable Energy*. 2010, 35, s. 1175-1178.
- [10] TKACHENKO, N.V., et al. Photoconductivity of thin organic films. *Applied Surface Science*. 2010, 256, s. 39003905.
- [11] JIGUANG, D., et al. Organic photovoltaic cell employing organic heterojunction as buffer layer. *Thin Solid Films*. 2008, 516, s. 3320-3323.
- [12] KIM, D.Y.; SO, F.; GAO, Y. Aluminum phthalocyanine chloride/C60 organic photovoltaic cells with high open-circuit voltages. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, 93, s. 1688-1691.
- [13] MUTOLO, K.L., et al. Enhanced open-circuit voltage in subphthalocyanine/C60 organic photovoltaic cells.. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, s. 8108–8109.
- [14] BECKER, K. Exciton blocking layers in organic photovoltaics. *Cornell Center for Material Research*. 2007.
- [15] WANG, N., et al. Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C60. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010, 94, s. 263-266.

- [16] TRIPATHI, V., et al. Role of exciton blocking layers in improving efficiency of copper phthalocyanine based organic solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, 354, s. 2901-2904.
- [17] LAPČÍK, L.; PELIKÁN, P.; ČEPPAN, M. *Fotochemické procesy*. Bratislava : Alfa Bratislava, 1989. 424 s. ISBN 80-05-00049-9.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$Alq_3$	Tris-8-hydroxy-quolinato aluminium
AlPcCl	Chlorid ftalocyaninu hliníku
BCP	Bathocuproin
Bphen	Bathophenantrolin
CuPc	Ftalocyanin mědi
$FF$	Faktor plnění
$I$	Proud
$I_{sc}$	Proud nakrátko
ITO	Směsný oxid india a cínu (indium tin oxide)
LED	Světlo emitující dioda (light emitting diode)
OSC	Organický solární článek
Pc	Ftalocyanin
P3HT	viz. PHT
PEDOT	Poly(3,4-etylendioxythiofen)
PHT	Poly(3-hexylthiofen)
PSS	Poly(styrensulfonát)
PTCDI	Perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl diimide
SCLC	Proud ovlivněný prostorovým nábojem (space charge limited current)
$T$	Transmittance
$U$	Napětí
$U_{oc}$	Napětí naprázdno
UV	Ultrafialové záření
VIS	Viditelné záření
$\eta$	Účinnost
$\lambda$	Vlnová délka
$\Phi$	Prošlý zářivý tok
$\Phi_0$	Dopadající zářivý tok