

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

ORGANICKÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY NA BÁZI POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

ORGANIC SOLAR CELLS BASED ON POLYMERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VERONIKA NAGYOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN WEITER, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0518/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Veronika Nagyová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Organické solární články na bázi polymerních materiálů

Zadání bakalářské práce:

Náplní práce je charakterizace nových perspektivních materiálů s ohledem na jejich potencionální aplikaci v organických solárních člancích. Práce bude zaměřena na studium vlastností daných materiálů a na charakterizaci procesu přeměny světelné energie na elektrickou s ohledem na strukturu použitých materiálů. Tyto jevy budou studovány s využitím především optoelektrických charakterizačních metod. Postup řešení:

1. Proveďte rešerši na téma využití organických materiálů pro přeměnu sluneční energie a mechanismy této přeměny.
2. Připravte tenké vrstvy vybraných polymerních materiálů.
3. Charakterizujte základní optické a elektrické vlastnosti studovaných materiálů ve formě roztoků a tenkých vrstev.
4. Získané výsledky vyhodnoťte z hlediska potencionální aplikace studovaných materiálů v solárních člancích a dalších aplikacích.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

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

Veronika Nagyová
Student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na charakterizaci vlastností organických materiálů pro solární články. V teoretické části je rešerše na téma organické solární články, je zde popsán mechanismus přeměny sluneční energie a struktury organických solárních článků. Praktická část zahrnuje přípravu solárních článků a charakterizaci základních optických a elektrických vlastností studovaných materiálů.

ABSTRACT

This bachelor thesis concentrates on the properties characterization of new organic materials for solar cells. In the theoretical part, there is a solar cells themed literature search, there is described a mechanism of conversion of solar energy and the structure of organic solar cells. The practical part includes the preparation of solar cells and characterization of basic optical and electrical properties of the studied materials.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické solární články, fotovoltaika, konjugované polymery, účinnost fotovoltaické přeměny

KEYWORDS

Organic solar cells, photovoltaics, conjugated polymers, photovoltaic conversion efficiency

NAGYOVÁ, V. *Organické solární články na bázi polymerních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 39 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé práce doc. Ing. Martinu Weiterovi, Ph.D. za poskytnutí cenných rad a pomoc s korekcí práce.

Také bych chtěla poděkovat Ing. Patricii Heinrichové za vedení při práci v laboratoři a vysvětlení všeho potřebného.

OBSAH

1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Solární články a organické materiály.....	8
2.2 Přeměna světla na elektrickou energii.....	8
2.3 Struktury organických solárních článků	10
2.3.1 Dvouvrstvé organické solární články:.....	10
2.3.2 Koncept objemového heteropřechodu (bulk heterojunction concept):.....	11
2.3.3 Difuzní dvojvrstva s konceptem heteropřechodu:.....	12
2.3.4 Barvivy senzibilizované solární články:	12
2.4 Technologie příprav tenkých vrstev.....	13
2.5 Materiály aktivních vrstev	13
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	15
3.1 Použité materiály	15
3.1.1 Elektronový akceptor:	15
3.1.2 Elektronové donory:.....	15
3.1.2.1 High Tg–PPV:	15
3.1.2.2 Poly-2-metoxy-5-(3',7'-dimetyloxy)-1,4-fenylenvinylen (MDMO-PPV):.....	16
3.1.3 Další pomocné materiály:	16
3.1.3.1 Poly(3,4-etylenedioxythiofen) (PEDOT):.....	16
3.1.3.2 ITO - směsný oxid india a cínu $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$:	17
3.2 Příprava fotovoltaických článků.....	17
3.2.1 Skleněná podložka s vrstvou ITO:	17
3.2.2 Roztoky Tg–PPV + PCBM a MDMO–PPV + PCBM:	17
3.2.3 Metoda rotačního nanášení (spin–coating):.....	19
3.2.4 Elektrody a kontakty:	19
3.2.5 Struktura článků:.....	19
3.3 Metody měření	20
3.3.1 UV-VIS spektroskopie:	20
3.3.2 Fluorimetrie	20
3.3.3 Volt-ampérová charakteristika:	20
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	22
4.1 Příprava tenkých vrstev.....	22
4.2 Optická měření.....	24
4.2.1 UV-VIS spektroskopie:	24

4.2.1.1 Koncentrační řada Tg–PPV : PCBM:	24
4.2.1.1 Koncentrační řada MDMO–PPV : PCBM:	26
4.2.2 Fluorimetrie:	28
4.3 Elektrická měření	32
4.3.1 Volt-ampérové charakteristiky:.....	32
5 ZÁVĚR	36
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	37
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	39

1 ÚVOD

Téměř veškerá energie, kterou na Zemi máme, pochází ze Slunce [1]. Sluneční záření nám neposkytuje pouze teplo, ale je jej možné využít i na výrobu elektrické energie [2]. V dlouhodobé perspektivě je využití sluneční energie jediným zdrojem schopným pokrýt očekávaný nárůst spotřeby energie lidskou civilizací v řádu desítek terawattů [3]. Na Zeměkouli ročně dopadá velké množství sluneční energie, asi 15 000krát více než je celosvětová spotřeba [1]. Vzhledem k tomuto zjištění jsou celosvětově činěny kroky k využití tohoto největšího energetického zdroje [1]. Fotovoltaická zařízení představují jednoduchý a elegantní způsob, jak sluneční paprsky přeměnit na elektřinu [1]. Z hlediska ochrany životního prostředí se jedná o mimořádně čistý způsob, při němž nevznikají žádné škodlivé emise ani hluk [2]. Přitom u sluneční energetiky nehrozí vyčerpání zdrojů [3].

Náplní této práce je charakterizace nových perspektivních materiálů s ohledem na jejich potencionální aplikaci v organických solárních článcích. Práce je zaměřena na studium vlastností daných materiálů a na charakterizaci procesu přeměny světelné energie na elektrickou s ohledem na strukturu použitých materiálů. Tyto jevy byly studovány s využitím především optoelektrických charakterizačních metod.

V teoretické části byla provedena rešerše na téma využití organických materiálů pro přeměnu sluneční energie a mechanismy této přeměny. V rámci praktické části byly připraveny tenké vrstvy vybraných polymerních materiálů. Charakterizovány byly základní optické a elektrické vlastnosti studovaných materiálů ve formě tenkých vrstev. Získané výsledky byly vyhodnoceny z hlediska potencionální aplikace studovaných materiálů v solárních článcích.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Solární články a organické materiály

V dnešní době, kdy neustále roste poptávka po elektrické energii, je potřeba zabývat se možnostmi jejího získávání [4]. Zajímavým řešením je využití energie pocházející ze Slunce. Pro konverzi slunečního záření na elektrickou energii se používají fotovoltaické články [4]. V současnosti jsou používanými aktivními materiály pro výrobu solárních článků hlavně anorganické materiály, jako jsou křemík (Si), galium-arsenid (GaAs), kadmium-tellurid (CdTe) a kadmium-indium-selenid (CIS). Účinnost přeměny energie u těchto solárních článků se pohybuje mezi 8 až 29 % [5]. Jejich výroba je však relativně náročná a drahá [4]. Nedávno vyvinuté organické fotovoltaické články přinášejí zřetelné výhody oproti jejich anorganickým protějškům pro jejich nižší hmotnost a flexibilní tvar [6]. Polymery poskytují rychlé, jednoduché, levné a velkoobjemové zpracování [7]. V kombinaci s flexibilitou organických molekul je to dělá potenciálně výhodné pro fotovoltaické aplikace [8]. Variabilita organických sloučenin je téměř nekonečná [9].

Optická absorpce organických molekul je vysoká, velké množství záření může být tedy absorbováno malým množstvím materiálu [8]. To nabízí možnost pro produkci velmi tenkých solárních článků (daleko pod 1 mm) a proto je potřeba pouze velmi malého množství materiálu [9]. Polymery mohou být zpracovávány ve formě roztoku, což umožňuje tisknutí fotovoltaických článků [7]. Hlavní nevýhodou organických solárních článků je jejich malá účinnost v porovnání s články anorganickými [8]. Je to způsobeno hlavně tím, že organické polovodiče mají mnohem větší zakázané pásy ve srovnání s anorganickými polovodiči [10]. Vzhledem k velkému zakázanému pásu v organických materiálech, je absorbována pouze malá část spektra dopadajícího slunečního záření [11].

Kromě absorpce slunečního světla a tvorby fotogenerovaných nosičů náboje je druhým požadavkem pro solární materiály schopnost tyto nosiče přepravovat. Obě vlastnosti se běžně vyskytují u materiálů, které mají rozsáhlý delokalizovaný systém π elektronů [12]. Takovými materiály jsou konjugované polymery.

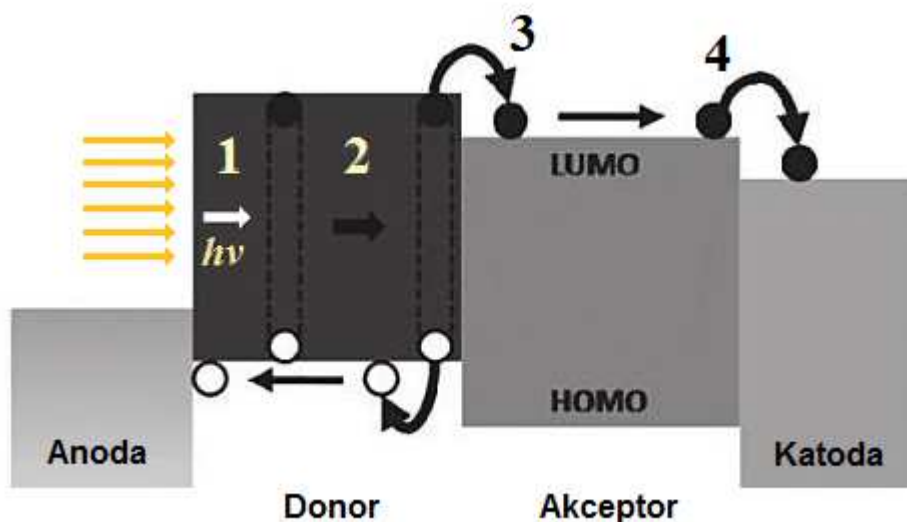
Pro praktické použití není důležitá pouze účinnost přeměny energie, ale také životnost fotovoltaických článků. Stabilita organických solárních článků je ovlivněna především fotodegradací aktivních materiálů [12]. Zejména při osvětlení a současném působení kyslíku nebo vodní páry dochází k rychlé fotooxidaci a rozkladu. Ochrana před vlhkostí a vzduchem je tedy nezbytná pro dosažení dlouhé životnosti článků. Bylo dokázáno, že fotodegradace konjugovaných polymerů výrazně poklesne po smíchání s fullereny [11].

2.2 Přeměna světla na elektrickou energii

Mechanismus, kterým je světlo konvertováno na elektrickou energii v organických solárních člancích se skládá ze čtyř základních kroků [7].

- Absorpce světla a tvorba excitonu
- Difuze excitonu
- Disociace excitonu na volné nosiče náboje
- Transport a hromadění nábojů na elektrodách

Tento mechanismus je znázorněn na obrázku č. 1.



Obrázek 1: Mechanismus konverze světla na elektrickou energii;

- 1) Aktivním materiálem je absorbováno záření, vzniká exciton
- 2) Exciton difunduje na rozhraní donoru a akceptoru
- 3) Exciton je disociován na volné nosiče náboje na tomto rozhraní
- 4) Volné nosiče jsou transportovány a shromažďovány na opačných elektrodách [7]

Nejprve je aktivním materiálem absorbován foton, tím dochází k excitaci elektronu na nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO), zatímco na nejvyšším obsazeném molekulárním orbitalu (HOMO) je zanechán nosič pozitivního náboje, tak zvaná díra [7]. Excitovaný pár je stále vázán coulombickými přitažlivými silami a tvoří exciton [7]. Ten není vázaný na atom a je tedy schopný pohybu skrz celý krystal, ve kterém byl vytvořen [13]. Účinnost absorpce závisí především na absorpčních spektrech organických materiálů [10]. Důležitým parametrem absorpčního materiálu je jeho vzdálenost pásem, což je definováno rozdíly HOMO a LUMO [7]. Nicméně nemalou roli zde také hraje struktura článků, zahrnující jejich tloušťku stejně tak jako dopadající vlnové délky [10].

Exciton potom difunduje na rozhraní donoru a akceptoru, kde je disociován na volné nosiče náboje, které jsou transportovány a shromažďovány na opačných elektrodách [7]. Pojmy *donor* a *akceptor* se týkají materiálů buď s vysokým ionizačním potenciálem (donor) nebo s vysokou elektronovou afinitou (akceptor). Jinými slovy, materiál, který ochotně poskytuje elektrony je přivedený do kontaktu s materiálem se silnými elektron-akceptujícími vlastnostmi, což vyvíjí tlak na exciton, aby se rozštěpil na volné nosiče náboje [7].

Difúzní délka excitonu je parametr, který odpovídá za účinnost druhého kroku. Delší difúzní délka odpovídá větší pravděpodobnosti, že exciton dosáhne donor-akceptorového rozhraní a tím zvýšení produkce elektronů a děr. Je zřejmé, že morfologie hranice mezi donorem a akceptorem má také velký význam [12]. Fotoindukovaný přenos náboje může nastat, když exciton dosáhne rozhraní v rámci svojí životnosti. Proto difúzní délka excitonu limituje tloušťku vrstev. Difúzní délka excitonu by měla být ve stejném řádu jako oddělení donorové a akceptorové fáze. Jinak se excitony rozpadají zářivou nebo nezářivou cestou před dosažením rozhraní a jejich energie je ztracena. Excitonové difúzní délky u polymerů a organických polovodičů se pohybují kolem 10–20 nm [11].

Ve třetí fázi jsou excitony rozděleny na volné náboje elektrickým polem. To ovlivňují hlavně vlastnosti donoru a akceptoru, ale také celková struktura článku [12]. Pro efektivní generaci

volných nábojů, je důležité, aby byl po fotoexcitaci oddělený stav nábojů termodynamicky a kineticky preferován [5]. Proto je důležité, aby energie absorbovaných fotonů byla použita pro tvorbu oddělených nábojů a nebyla ztracena prostřednictvím konkurenčních procesů, jako je fluorescenční nebo nezářivý rozpad. Kromě toho je důležité, aby byl stav oddělených nábojů stabilizován. Po přenosu musí fotogenerované náboje migrovat na elektrody bez rekombinace. Nakonec je důležité, aby mohly náboje vstoupit do vnějšího okruhu u elektrod bez problémů s rozhraním [5].

Posledním krokem je transport volných nábojů skrz vzorek a jejich shromažďování na elektrodách. Ten lze považovat za ústřední v organických fotovoltaických článcích. Tato zásadní funkce vyplývá ze skutečnosti, že organické filmové struktury bývají zpravidla amorfni a neuspořádané, a tudíž jsou podporovány nábojové rekombinace [10]. Kromě toho má vrstva velký odpor a snižuje tak celkovou účinnost [10]. K dosažení elektrod, potřebují nosiče náboje hnací sílu, která je obecně následkem gradientu elektrochemických potenciálů elektronů a děr. Přispívá k tomu vnitřní elektrické pole a koncentrační gradienty příslušných nosičů náboje [12].

Elektrický proud, který solární články dodávají, odpovídá počtu vytvořených nábojů shromažďovaných na elektrodách. Tento počet závisí na podílu absorbovaných fotonů, podílu disociovaných párů elektron-díry a nakonec na podílu (oddělených) nábojů, které dosáhnou elektrod [10]. Každý krok je velmi důležitý pro účinnou generaci energie a existuje tu mnoho ztrátových mechanismů zapojených v této sekvenci.

2.3 Struktury organických solárních článků

Typický článek má vrstvenou strukturu a je obvykle považován za organický, pokud aktivní absorpční vrstva zahrnuje pouze organické materiály. U ostatních vrstev (např.: elektrody) mohou být použity kovy a jiné anorganické látky. Obor organických solárních článků také zahrnuje kategorii hybridních solárních článků, u kterých aktivní vrstva zahrnuje také anorganické komponenty jako nanostruktury anorganických oxidů kovů smíchaných s konjugovaným polymerem [7]. Obvykle je aktivní vrstva, která je kombinací donorových a akceptorových materiálů, vložena mezi dvě elektrody. První generace organických fotovoltaických článků byla založena na jediné organické vrstvě mezi dvěma elektrodami [12].

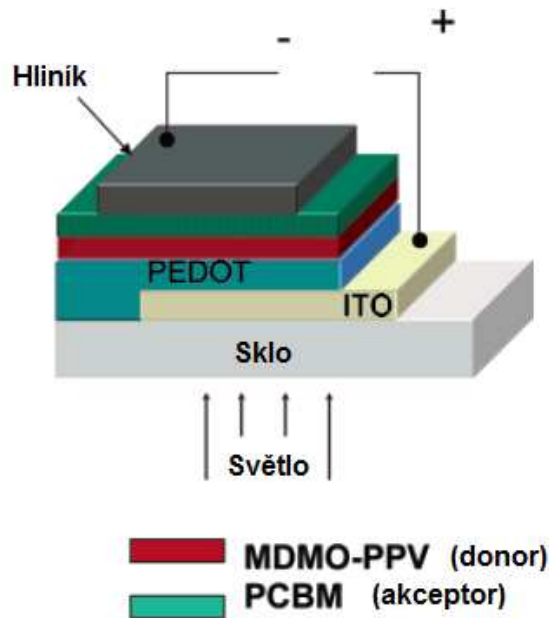
2.3.1 Dvouvrstvé organické solární články:

U dvouvrstvových článků jsou materiály postupně nanášeny na sebe. Taková zařízení využívající organických polovodičů byla realizována s mnoha různými kombinacemi materiálů [11]. Struktura dvouvrstvových článků je schematicky znázorněna na obrázku č. 2. Donorový a akceptorový materiál jsou odděleny rovinným rozhraním, na kterém nastává oddělení nosičů náboje. Dvojvrstva je sevřená mezi dvě elektrody, odpovídající donorovému HOMO a akceptorovému LUMO, pro efektivní extrakci odpovídajících nosičů náboje. Po absorpci fotonu donorem, je elektron excitován z HOMO do LUMO ($S_0 \rightarrow S_1$). Pokud je nyní molekula akceptoru v těsné blízkosti, elektron může být převeden do LUMO akceptoru. Závisí to na ionizačním potenciálu excitovaného stavu donoru, elektronové afinitě akceptoru a na působení coulombických interakcí.

Velkou výhodou oproti jednovrstvovým zařízením je monomolekulární transport náboje. Po disociaci excitonů na rozhraní materiálů elektrony cestují v rámci akceptoru, a díry cestují

v rámci donoru. Tím jsou díry a elektrony účinně odděleny od sebe navzájem a rekombinace nábojů je výrazně omezena [12].

V takovém zařízení mohou rozhraní dosáhnout pouze excitony vytvořené ve vzdálenosti 10–20 nm od rozhraní. To vede ke ztrátě absorbovaných fotonů dále od rozhraní a má za následek nízkou kvantovou účinnost. Účinnost dvouvrstvových solárních článků je tedy omezena generací náboje 10–20 nm kolem donor-akceptorového rozhraní [11].

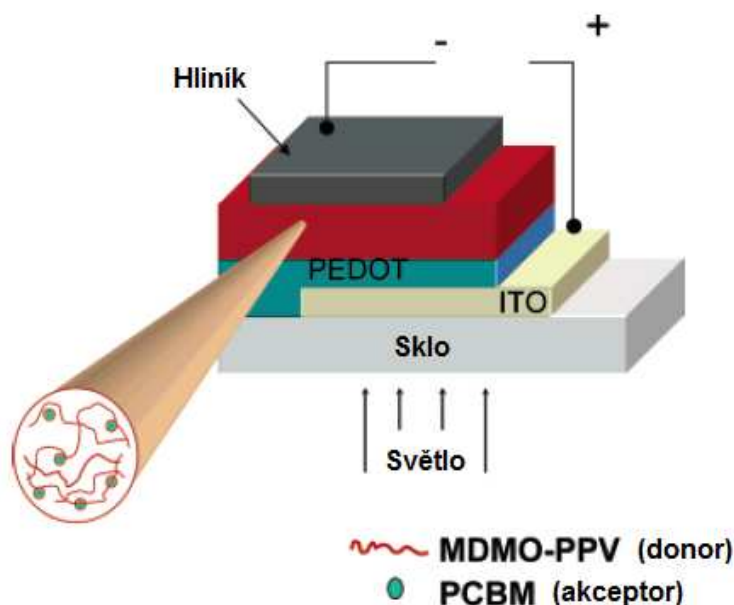


Obrázek 2: Dvouvrstvové uspořádání v organických solárních článcích [11]
(Jednotlivé materiály obsažené ve struktuře jsou popsány v kapitole 3.1)

2.3.2 Koncept objemového heteropřechodu (bulk heterojunction concept):

Koncept objemového heteropřechodu byl představen smícháním dvou polymerů majících v roztoku vlastnosti donoru a akceptoru [12]. Články založené na tomto konceptu jsou směsí donorových a akceptorových fází v celém objemu [11]. Rotační nanášení filmů těchto binárních roztoků pak vedlo ke vzniku pevné směsi obou polymerů [12]. Jednotlivé fáze se dostávají do rozsahu 10–20 nm. V takovém prostupujícím systému v řádu nanometrů je každé rozhraní ve vzdálenosti menší než difuzní délka excitonu. Koncept objemového heteropřechodu výrazně zvyšuje (řádově) mezifázové rozhraní mezi donorem a akceptorem a tím také účinnost solárních článků [11]. Zatímco u dvojité vrstvy jsou donorové a akceptorové fáze zcela odděleny od sebe a mohou být selektivně propojeny s anodou a katodou, u konceptu objemového heteropřechodu jsou obě fáze důkladně smíchány. Tato směs nemá žádnou symetrii narušující objem. Neexistuje žádný přednostní směr pro vnitřní pole oddělených nábojů, to znamená, že elektrony a díry vytvořené v rámci svazku nemají žádný čistě vyplývající směr, kterým by se měly přesouvat. Oddělené náboje však vyžadují cesty pro přepravu elektronů a děr ke kontaktům. Jinými slovy, donorové a akceptorové fáze musí tvořit ve škále nanometrů oboustranně spojitou prostupující síť. Proto jsou tyto články mnohem citlivější na morfologii ve směsi na úrovni nanometrů [11]. Struktura těchto solárních článků je znázorněna na obrázku č. 3. Pro přípravu solárních článků založených na konceptu objemového heteropřechodu jsou používány různé kombinace donorů a akceptorů.

Jednou z nejslibnějších kombinací materiálů je směs polovodivého polymeru jako donoru a derivátu fullerenu jako akceptoru [5].



Obrázek 3: Uspořádání organického solárního článku založeného na konceptu objemového heteropřechodu [11] (Jednotlivé materiály obsažené ve struktuře jsou popsány v kapitole 3.1)

2.3.3 Difuzní dvojvrstva s konceptem heteropřechodu:

Jiná stavba, která je koncepčně mezi dvojvrstvou strukturou a konceptem objemového heteropřechodu, je difuzní dvojvrstva s heteropřechodem. Tato struktura má za cíl přizpůsobit výhody obou koncepcí, rozšířené donor-akceptorové rozhraní a prostorově nepřerušované cesty pro opačné náboje na jejich odpovídající elektrody. Difuzní rozhraní může být dosaženo různými způsoby: Zpracovávají-li se roztok, mohou se dva tenké polymerní filmy tisknout společně v laminační proceduře mírným tlakem a vysokými teplotami [12]. Dalším způsobem, jak dosáhnout difuzního rozhraní je rotační nanášení druhé vrstvy z rozpouštědla, které částečně rozpouští základní polymerní vrstvu [12].

2.3.4 Barvivy senzibilizované solární články:

V těchto solárních člancích je na povrchu anorganického polovodiče s širokým zakázaným pásem adsorbováno organické barvivo, které absorbuje světlo a převádí fotoexcitované elektrony do vodivostního pásu polovodiče (TiO_2) [5]. Elektrony jsou transportovány vrstvou TiO_2 dokud nedosáhnou anody (většinou $\text{SnO}_2:\text{F}$) a vnějšího obvodu. Kladné náboje jsou vedeny přes kapalný elektrolyt. Kationt barviva reaguje s redukovanou formou redoxního páru v roztoku elektrolytu. To vede k regeneraci náboje barviva do neutrálního stavu. Typickým redoxním párem je I^-/I_3^- . Nosič pozitivního náboje, kterým je nyní I_3^- je veden dále ke katodě, kde dochází k redukci I_3^- . Tento proces obvykle vyžaduje katalýzu pomocí platiny na povrchu katody. Klíčem k efektivnosti je vysoká poréznost povrchu TiO_2 vrstvy [14]. Nanostrukturované filmy umožňují vyplnění všech pórů kapalným elektrolytem. U těchto článků jsou procesy absorpce světla a transport náboje odděleny. Molekuly barviva absorbují světlo a generují nosiče náboje, zatímco k transportu náboje dochází v TiO_2 a elektrolytu. To

zaručuje absenci rekombinace nosičů náboje, a tudíž relativně vysokou toleranci k nečistotám [14].

2.4 Technologie příprav tenkých vrstev

Dva nejběžnější způsoby pro přípravu tenkých vrstev jsou svým způsobem komplementární k výběru materiálů. Pro napařování je zapotřebí tepelná stabilita a materiály pro roztokové zpracování musí být rozpustné. Malé molekuly mohou být teplotně stabilnější, ale méně rozpustné než polymery, kde je často rozpustnosti dosaženo rozpouštěním postranních řetězců. Polymery se naopak rozkládají při vysokých teplotách a mají příliš velkou molární hmotnost pro napařování. Proto je pro malé molekuly napařování dobrou volbou a polovodivé polymery jsou převážně zpracovávány z roztoku [12].

Tiskové a natírací techniky se používají k nanášení konjugovaných polovodivých polymerů. Příklady takových technik používaných pro výrobu polymerních solárních článků jsou rotační nanášení (spin-coating), sítotisk, a inkoustový tisk [11]. Společné pro všechny tiskové techniky je důležitost rozpuštění organických materiálů ve vhodném rozpouštědle, jako je voda nebo jiné organické rozpouštědlo. Konečná morfologie systémů zpracovaných s rozpouštědlem závisí na konkrétním použitém rozpouštědle, době odpařování rozpouštědla, povrchových interakcích a dodatečném žíhání (annealingu) [12].

2.5 Materiály aktivních vrstev

V současné době je snahou vytvoření takových donorových a akceptorových materiálů, aby společně mohly přinést optimální účinnosti organických solárních článků a měly dobrou stabilitu v různých prostředích. Současně to musí být materiály rozšířené, cenově výhodné a lehce zpracovatelné ve velkém měřítku [7].

Nejúčinnější systémy se v současnosti skládají z dokonalých směsí mezi konjugovanými polymery s děrovou vodivostí a elektron-vodivými malými molekulami, například fullereny C₆₀ a jejich deriváty (solární články založené na konceptu objemového heteropřechodu) nebo směsí poskytující hetero-rozhraní mezi molekulou organického barviva a anorganickým oxidem, například TiO₂ nebo SnO₂ (barvivy senzibilizované solární články) [15].

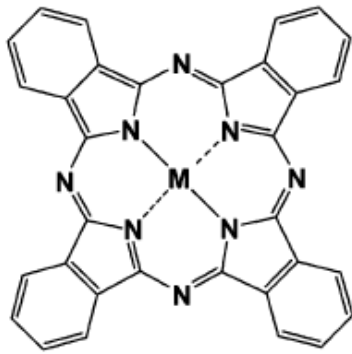
Typickými elektron vodivými akceptory jsou polymery:

CN-MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]-1,4-(1-cyanovinyl)-fenylen) a F8BT (poly(9,9'-dioktylfluoren-co-benzothiadiazol)), dále rozpustný derivát C₆₀, označovaný PCBM ([5,6]-fulleren-C₆₀-3-butanová kyselina-3-fenylmetylester). Všechny tyto materiály je možné zpracovávat ve formě roztoku [16].

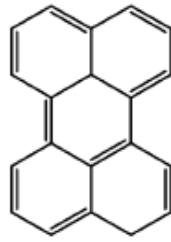
Významnými představiteli polovodivých polymerů s děrovou vodivostí jsou deriváty fenylen-vinylenu, jako je MDMO-PPV (poly-2-metoxy-5-(3',7'-dimetyloxy)-1,4-fenylenvinyl), deriváty thiofenu, jako je P3HT (poly(3-hexylthiofen)) a deriváty fluorenu, jako je PFB (poly(9,9'-dioktylfluoren-co-bis-*N,N'*-(4-butylfenyl)-bis-*N,N'*-fenyl-1,4-fenyldiamin) [11].

V tenkých vrstvách organických solárních článků se také uplatňují ftalocyanin a perylen. Ftalocyanin je děrově vodivý materiál, který pracuje jako elektronový donor, zatímco perylen a jeho deriváty jsou elektron vodivé a slouží jako elektronový akceptor [11].

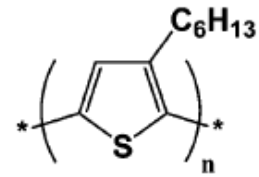
Struktury těchto sloučenin jsou zobrazeny na obrázku č. 4, struktura MDMO-PPV a PCBM je uvedena v kapitole 3.1 spolu s dalšími materiály, které byly použity pro experimentální část práce.



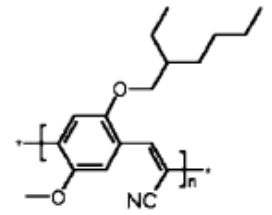
Phtalocyanin



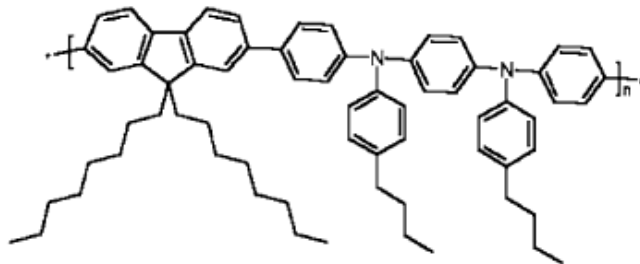
Perylen



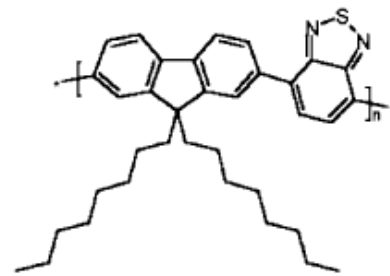
Poly(3-hexylthiopen)



CN-MEH-PPV



PFB



F8BT

Obrázek 4: Struktury materiálů používaných v organických solárních člancích. [11, 16]

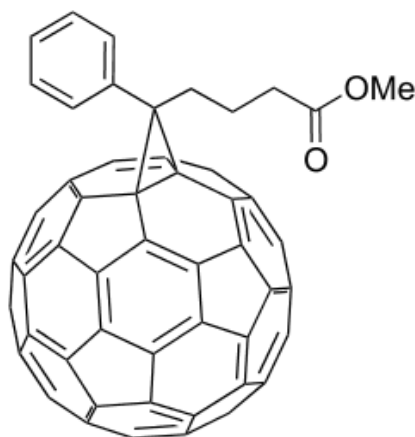
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Pro experiment byly použity materiály, ze kterých se organické solární články standardně připravují. Aktivní vrstva se skládala ze směsi materiálu s vlastností donoru a materiálu s vlastností akceptoru elektronů. Dále články obsahovaly ještě pomocné vrstvy a elektrody.

3.1.1 Elektronový akceptor:

[5,6]-fulleren-C60-3-butanová kyselina-3-fenylmetylester (PCBM) je derivátem fullerenu C60. Působí jako elektronový akceptor a často je používán právě v organických solárních člancích ve spojení s elektronovým donorem jako je High Tg-PPV nebo MDMO-PPV. Nevykazuje fluorescenci [17]. Jeho strukturu znázorňuje obrázek č. 5.



Obrázek 5: Struktura PCBM

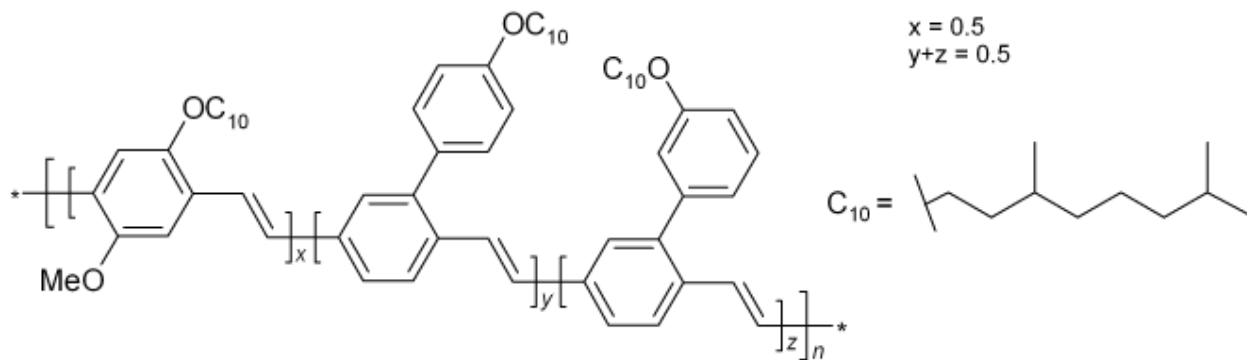
Při přípravě organických solárních článků bylo PCBM použito v aktivních vrstvách ve směsi s Tg-PPV a s MDMO-PPV v různých poměrech. Zpracovávalo se ve formě roztoku a ve struktuře působilo jako elektronový akceptor. Jeho důležitou vlastností je schopnost zhaset fluorescenci polymeru. Zkoumán byl vliv koncentrace PCBM na účinnost solárních článků.

3.1.2 Elektronové donory:

Jako donor elektronů byl pro aktivní vrstvy použit konjugovaný polymer High Tg-PPV. Pro optická měření byl pro srovnání použit také konjugovaný polymer MDMO-PPV.

3.1.2.1 High Tg-PPV:

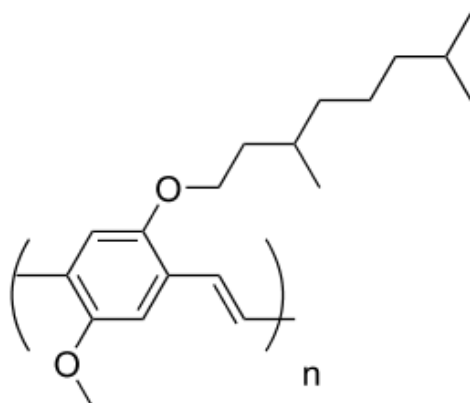
Konjugovaný polymer, pro jednoduchost nazývaný High Tg-PPV (PPV = poly(fenylenvinylen)), který je charakterizován svojí poměrně vysokou teplotou skelného přechodu (138 °C) v porovnání například s MDMO-PPV [18]. To znamená, že jeho směs s PCBM poskytuje široké možnosti pro výzkum teplotní degradace za zvýšených teplotních podmínek [18]. Chemická struktura tohoto konjugovaného polymeru, který jako součást aktivní vrstvy fotovoltaického článku působí jako donor elektronů, je znázorněna na obrázku č. 6.



Obrázek 6: Struktura High Tg-PPV

3.1.2.2 Poly-2-metoxy-5-(3',7'-dimetyloktylloxy)-1,4-fenylenvinylen (MDMO-PPV):

Polymer s teplotou skelného přechodu 50 °C, který ve fotovoltaickém článku působí stejně jako High Tg-PPV jako donor elektronů. MDMO-PPV bylo použito jako referenční materiál pro optická měření. Jeho struktura je znázorněna na obrázku č. 7.



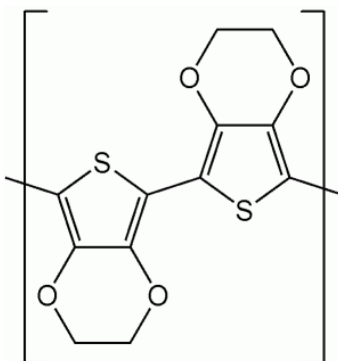
Obrázek 7: Struktura MDMO-PPV

3.1.3 Další pomocné materiály:

3.1.3.1 Poly(3,4-etylenedioxythiofen) (PEDOT):

PEDOT je vodivý polymer založený na monomerech 3,4-etylendioxythiofenu. Výhodou je jeho optická průhlednost ve vodivém stavu, vysoká stabilita, malý zakázaný pás a nízký redoxní potenciál [19]. Velkou nevýhodou je špatná rozpustnost. Jeho strukturu znázorňuje obrázek č. 8.

V připravených solárních člancích působil PEDOT jako mezivrstva mezi ITO a aktivní vrstvou pro zlepšení přechodu nosičů kladného náboje mezi těmito vrstvami.



Obrázek 8: PEDOT – chemická struktura

3.1.3.2 ITO - směsný oxid india a cínu $In_2O_3 \cdot SnO_2$:

ITO je průhledný vodivý materiál, který je obvykle používán ve formě tenké vrstvy. Pevné ITO je typicky nažloutlé až šedé v závislosti na jeho oxidačním stupni [20]. V tenkých vrstvách je transparentní a bezbarvé [21]. V solárních článcích plní funkci elektrody shromažďující kladné náboje.

3.2 Příprava fotovoltaických článků

3.2.1 Skleněná podložka s vrstvou ITO:

Pro přípravu solárních článků byla použita sklíčka s již připravenou vrstvou ITO dodaná firmou Sigma Aldrich. Nejprve bylo nutné tento substrát upravit a vyčistit. Okraje ITO vrstvy bylo potřeba odstranit odleptáním. Na sklíčka byla podélně doprostřed nalepena izolepa a sklíčka byla přelita roztokem kyseliny chlorovodíkové 1 : 1 a dále byly přidány přibližně dvě lžičky práškového zinku. Po dobu 30 minut byla sklíčka ponechána leptat. Poté byla reakce ukončena zředěním a sklíčka promyta destilovanou vodou. Po odstranění izolepy byla sklíčka pomocí buničiny a acetonu očištěna od lepidla. Dále byl na sklíčka nanesen detergent Star 50P a ta byla ručně řádně vyčištěna. Po opláchnutí destilovanou vodou byla sklíčka umístěna do čistého stojánku a následujícím postupem vyčištěna pomocí rozpouštědel a ultrazvuku:

1. Ponoření do destilované vody s tenzidem a ponechání 30 minut v ultrazvuku.
2. Opláchnutí destilovanou vodou a máčení 30 minut v Mili-Q vodě.
3. Po výměně Mili-Q vody ponechání dalších 30 minut v ultrazvuku.
4. Vložení na 15 minut do ultrazvuku s acetonem.
5. Po usušení ponechání 30 minut v ultrazvuku s chloroformem.

Tímto postupem (body 1–5) byla čištěna také samotná sklíčka pro optická měření.

3.2.2 Roztoky Tg–PPV + PCBM a MDMO–PPV + PCBM:

Pro optická měření byla připravena koncentrační řada vzorků s různým poměrem koncentrací PCBM a Tg–PPV. Obsah Tg–PPV byl ve všech vzorcích stejný, koncentrace činila 6 mg/ml. Navažováno bylo 1,5 mg polymeru, který byl zalit připraveným roztokem PCBM. Jako rozpouštědlo byl používán chlorbenzen. Důležité bylo úplné rozpuštění složek,

proto byly připravené roztoky umístěny na třepačku. Hmotnostní poměry Tg–PPV : PCBM v jednotlivých vzorcích a procentuální zastoupení PCBM vzhledem k Tg–PPV udává tabulka č. 1.

Obdobným způsobem byla pro srovnání připravena také koncentrační řada vzorků s různým poměrem MDMO–PPV a PCBM. Koncentrace MDMO–PPV ve všech vzorcích činila 15 mg/ml. Hmotnostní koncentrace PCBM v procentech udává tabulka č. 2. Jako rozpouštědlo byl používán rovněž chlorbenzen.

Pro přípravu solárních článků byly použity roztoky Tg–PPV + PCBM označené v tabulce č. 1 hvězdičkou.

Tabulka 1: Hmotnostní zastoupení Tg–PPV : PCBM ve vzorcích pro optická měření

Číslo vzorku	Hmotnostní poměr Tg–PPV : PCBM	hm. % PCBM
1	1 : 0	0
2	999 : 1	0,1
3	499 : 1	0,2
4	199 : 1	0,5
5	99 : 1	1
6	49 : 1	2
7	19 : 1	5
8	9 : 1	10
9	4 : 1	20
11	3 : 1	25
12	2 : 1	33,33
13*	1 : 1	50
14*	1 : 2	66,67
15*	1 : 2,5	71,43
16*	1 : 3	75
17*	1 : 3,5	77,78
18*	1 : 4	80

* Tyto roztoky byly použity také pro přípravu solárních článků.

Tabulka 2: Hmotnostní zastoupení MDMO–PPV : PCBM ve vzorcích pro optická měření

Číslo vzorku	hm. % PCBM
19	50,9
20	40,9
21	31,6
22	22,9
23	17,0
24	12,0
25	8,3
26	5,7
27	3,9
28	2,6
29	1,8
30	1,2
31	0,8
32	0,5
33	0

3.2.3 Metoda rotačního nanášení (spin-coating):

Tato metoda slouží k rovnoměrnému nanášení vrstev roztoků působením odstředivých sil, kdy zároveň dochází k odpaření rozpouštědla. Sklíčko se upevní pomocí vakua na rotační kotouč a nejprve se zbaví případných prachových nečistot ofouknutím dusíkem. Roztok organického materiálu je potom nanášen na sklíčko mikropipetou. Poté je přístroj spuštěn. Proces nanášení a tím výsledná tloušťka vrstvy je ovlivněn viskozitou roztoku, úhlovou rychlostí rotačního kotouče a dobou rotace.

Touto metodou byl nanášen na sklíčko s ITO vrstvou PEDOT. Nanášení probíhalo při 3000 ot./min. Na takto připravenou vrstvu byla dále nanášena metodou spin-coating vrstva směsi Tg–PPV + PCBM při 1000 ot./min.

Pro optická měření byla nanášena vrstva Tg–PPV + PCBM nebo MDMO–PPV + PCBM přímo na skleněnou podložku (bez dalších vrstev) stejným způsobem.

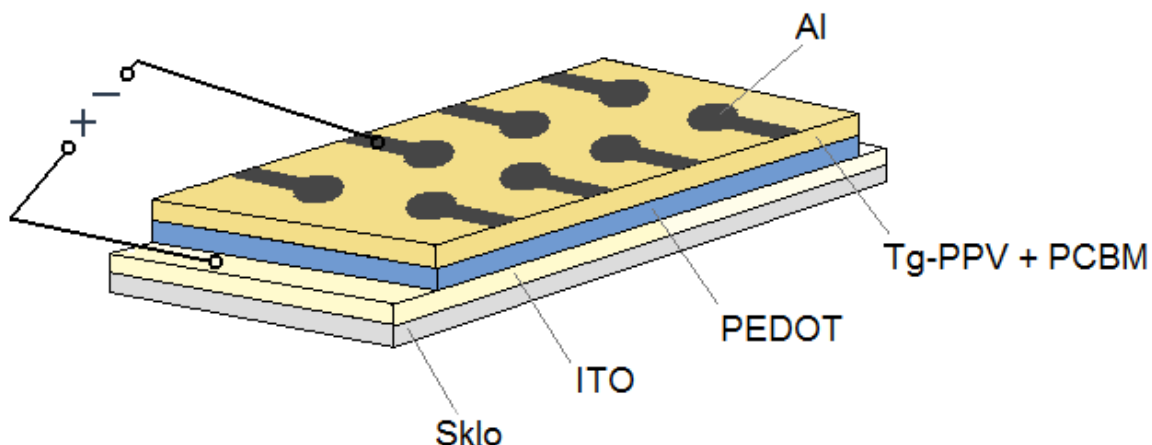
3.2.4 Elektrody a kontakty:

Na horní vrstvu článku byly napařeny hliníkové elektrody.

Kontakty byly připraveny z měděných drátků, jejichž konce byly opáleny pomocí kahanu a vyčištěny v roztoku kyseliny chlorovodíkové 1 : 1. Na jednom konci bylo vytvořeno očko, kterým byl drátek pomocí stříbrné pasty připevněn na článek k elektrodě.

3.2.5 Struktura článků:

Následující schéma na obrázku č. 9 znázorňuje strukturu připravených organických solárních článků. Články se skládají z vrstev jednotlivých materiálů, základ tvoří skleněná podložka.



Obrázek 9: Schematicky znázorněná struktura organického solárního článku

3.3 Metody měření

Vlastnosti připravených tenkých vrstev byly měřeny standardně používanými metodami pro charakteristiku organických solárních článků. Nejprve byly měřeny optické vlastnosti materiálů a následně byla provedena elektrická měření připravených struktur solárních článků.

3.3.1 UV-VIS spektroskopie:

Pomocí této optické metody se měří absorpce elektromagnetického záření látkou v intervalu od 200 do 800 nm, což zahrnuje oblast viditelného a ultrafialového záření. Při absorpci energie záření dochází v molekulových orbitalech k přechodům elektronů na vyšší energetické hladiny. Absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující látky ve vzorku a tloušťce její vrstvy. Toto je popsáno Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Měření absorbance vzorků bylo provedeno na spektrometru *Cary 50* od firmy Varian.

3.3.2 Fluorimetrie

K fluorescenci dochází při relaxaci excitovaných elektronů v molekule na základní hladinu tím, že emitují foton vlnové délky odpovídající rozdílu energií hladin. Fluorescenci vykazují především molekuly s konjugovanými dvojnými vazbami. V solárních člancích je fluorescence nežádoucí, protože tím se ztrácí energie absorbovaných fotonů důležitá pro generaci volných nábojů.

K měření byl využíván spektrofoumetr *Aminco Bowman Series 2* od firmy Hermo Spectronic.

3.3.3 Volt-ampérová charakteristika:

Fotovoltaické články lze charakterizovat pomocí volt-ampérové charakteristiky, což je závislost proudu na napětí. Měření probíhalo na elektrometru *Keithley 6517A ELECTROMETER*. Charakteristiky byly měřeny jak za osvětlení, tak za tmy. Osvětlení bylo

zajištěno xenonovou výbojkou. Před vlastním měřením byly vzorky nejprve umístěny na 30 min ve vakuu v kryostatu, kde setrvaly i po dobu měření.

Typické tvary charakteristik pro měření za tmy a za světla jsou znázorněny na obrázku č. 10. Pokud by křivky stoupaly lineárně, uplatňoval by se Ohmův zákon a články by byly nefunkční. Pro křivku měřenou bez přítomnosti záření je typické, že prochází počátkem soustavy souřadnic. Křivka měřená při osvětlení je oproti ní posunuta dolů do čtvrtého kvadrantu, což je způsobeno fotogenerací proudu článkem. Důležitými parametry jsou napětí na prázdko U_{oc} , které je určeno průsečíkem křivky s osou napětí U (napětí při nulovém proudu) a proud nakrátko I_{sc} , který je určen průsečíkem křivky s osou proudu I (proud při nulovém napětí).

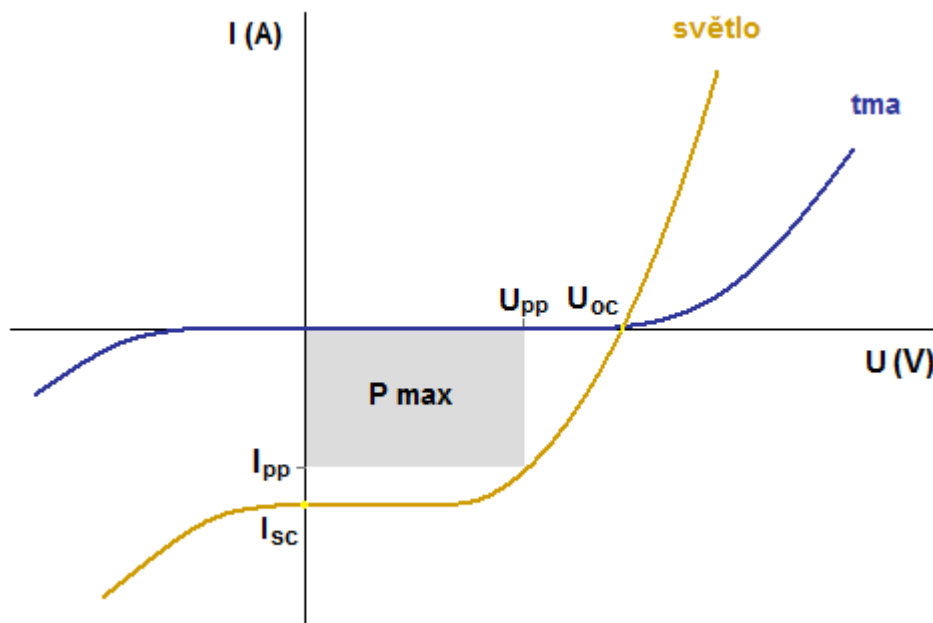
Dalším parametrem, který lze určit z charakteristik odpovídající měření za světla je maximální výkon článku P_{max} určený součinem proudu maximálního výkonu I_{pp} a napětí maximálního výkonu U_{pp} . Významným parametrem je také faktor plnění FF (fill factor), který je definován vztahem:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot U_{oc}}$$

Účinnost přeměny energie záření na elektrickou energii je potom určena vztahem:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0}$$

kde P_0 je celkový výkon záření dopadající na článek o ploše S .



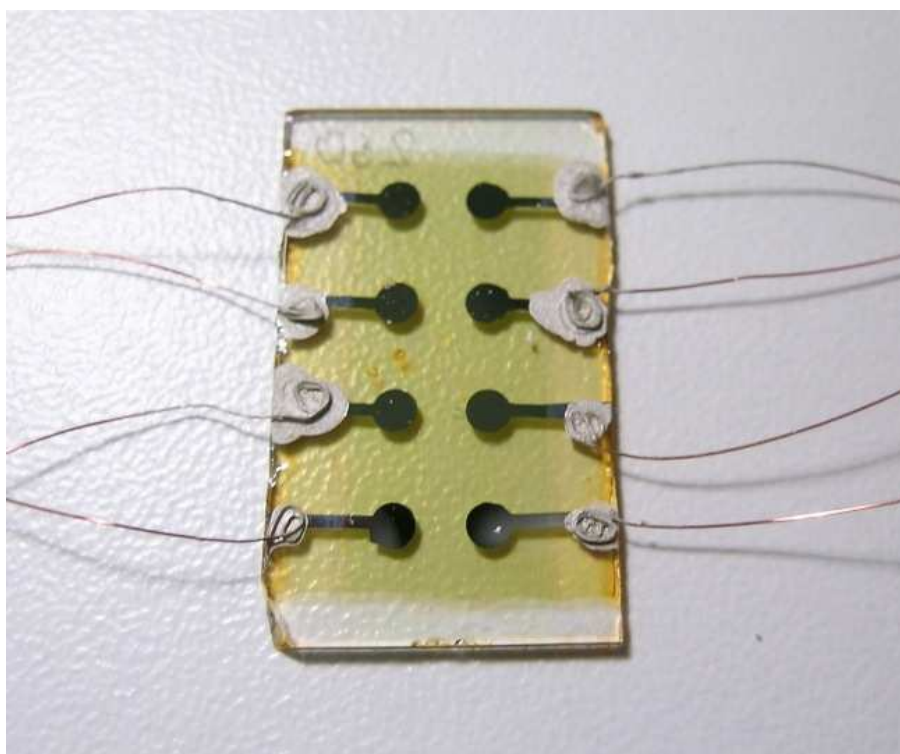
Obrázek 10: Typické volt-ampérové charakteristiky solárních článků pro měření za tmy a za světla se znázorněnými důležitými parametry (napětí na prázdko = U_{oc} ; proud nakrátko = I_{sc} ; proud a napětí maximálního výkonu I_{pp} a U_{pp}).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro optická měření bylo připraveno celkem 18 vzorků koncentrační řady Tg-PPV : PCBM a 15 vzorků koncentrační řady MDMO-PPV : PCBM. Tyto vzorky tvoří jedna tenká vrstva nanesená na podložním sklíčku. Pro elektrická měření bylo připraveno 8 kompletních solárních článků s aktivní vrstvou složenou z Tg-PPV a PCBM. Příprava všech vzorků je popsána v kapitole 3.2, hmotnostní zastoupení PCBM v jednotlivých vzorcích je uvedeno v tabulkách č. 1 a 2 v kapitole 3.2.2. Cílem bylo zjistit ovlivnění vlastností solárních článků různou koncentrací PCBM v aktivních vrstvách.

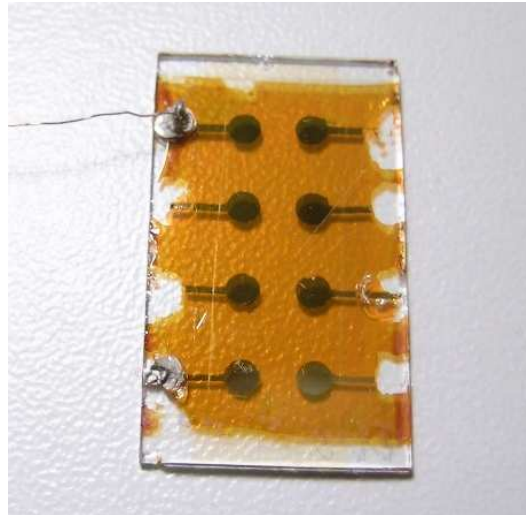
4.1 Příprava tenkých vrstev

Na sklíčko s vrstvou ITO byly postupně metodou spin-coating nanášeny jednotlivé vrstvy z připravených roztoků. Příprava tenkých vrstev je citlivá na vnější vlivy, snadno může dojít k nepříznivému ovlivnění článku. Bylo nutné zamezit výskytu vzduchových bublin v naneseném roztoku a při nanášení nepoškodit spodnější vrstvu. Kvalitu článku může také nepříznivě ovlivnit prašnost v ovzduší. Po napaření hliníkových elektrod byly pomocí stříbrné pasty připojovány měděné drátky. Stříbrná pasta by neměla zasahovat nad vrstvu ITO, protože by díky tomu mohlo dojít ke zkratu. Toto se však nepodařilo vždy úplně dodržet. Výsledný solární článek je vyobrazen na obrázku č. 11.



Obrázek 11: Připravený solární článek složený z vrstev ITO / PEDOT / Tg-PPV : PCBM (1 : 2) / Al

Pro srovnání je na obrázku č. 12 zobrazen standardní solární článek s poměrem v aktivní vrstvě Tg-PPV : PCBM (1 : 4). Patrný je velký rozdíl v barvě, z čehož vyplývá, že vrstva připraveného solárního článku je tenčí. To může být způsobeno jinou morfologií uvnitř vrstvy. Příliš malá tloušťka vrstvy je většinou příčinou zkratování článku pod napětím.



Obrázek 12: Solární článek s poměrem Tg-PPV : PCBM (1 : 4)

Připravené tenké vrstvy byly sledovány také pod mikroskopem. Vrstvy byly homogenní s ojedinělým výskytem nečistot a krystalů. Na obrázku č. 13 jsou mikrofotografie vrstvy obsahující Tg-PPV a PCBM. Vpravo je mikrofotografie pořízená za použití polarizačního filtru pro lepší zobrazení krystalů.

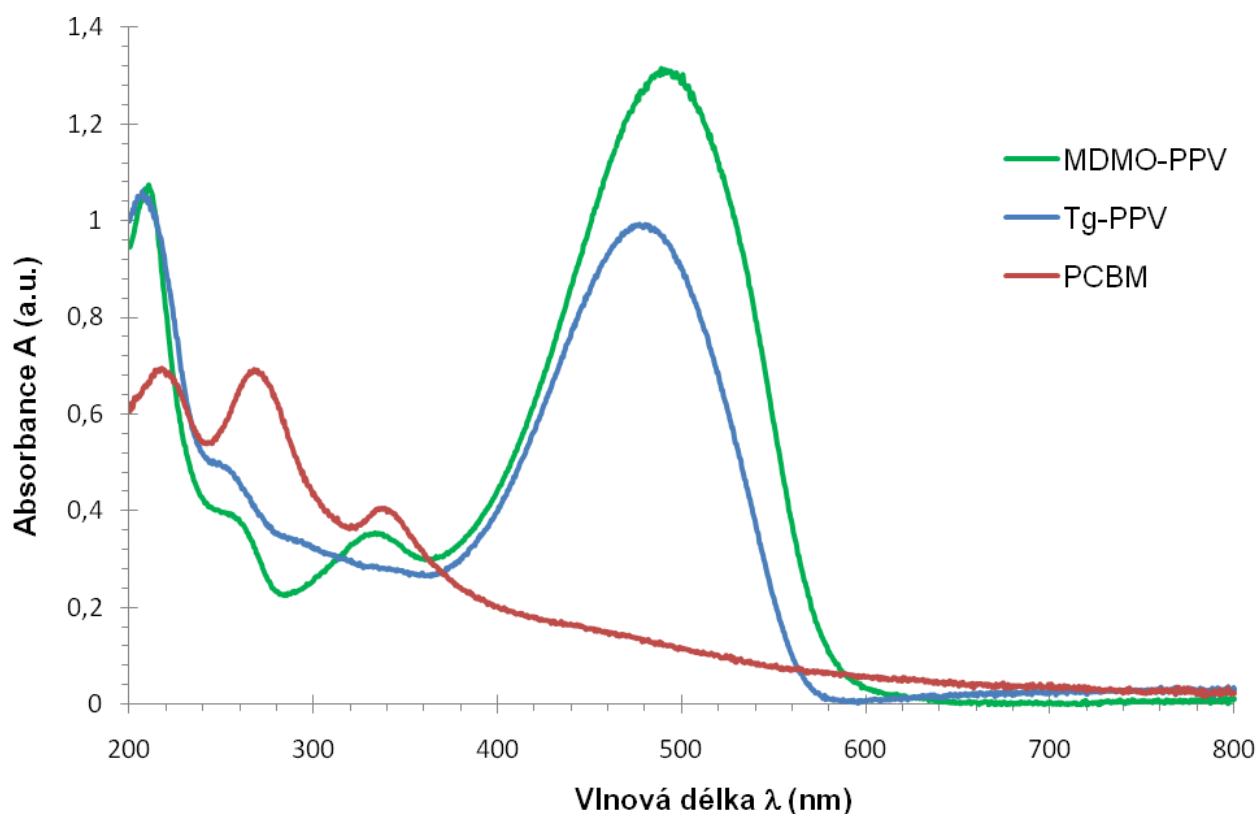


Obrázek 13: Mikrofotografie tenké vrstvy Tg-PPV + PCBM;
vpravo při použití polarizačního filtru

4.2 Optická měření

4.2.1 UV-VIS spektroskopie:

Absorpce světla aktivní vrstvou je prvním krokem přeměny energie záření na elektrickou energii solárními články. Byla měřena absorpční spektra tenkých vrstev koncentračních řad vzorků s různým poměrem koncentrací PCBM : Tg-PPV, které jsou uvedeny v tabulce č. 1 v kapitole 3.2.2 a s různým poměrem koncentrací PCBM : MDMO-PPV, které jsou uvedeny v tabulce č. 2 v kapitole 3.2.2. Absorpční spektra čistého MDMO-PPV, Tg-PPV a PCBM jsou znázorněna v grafu č. 1.

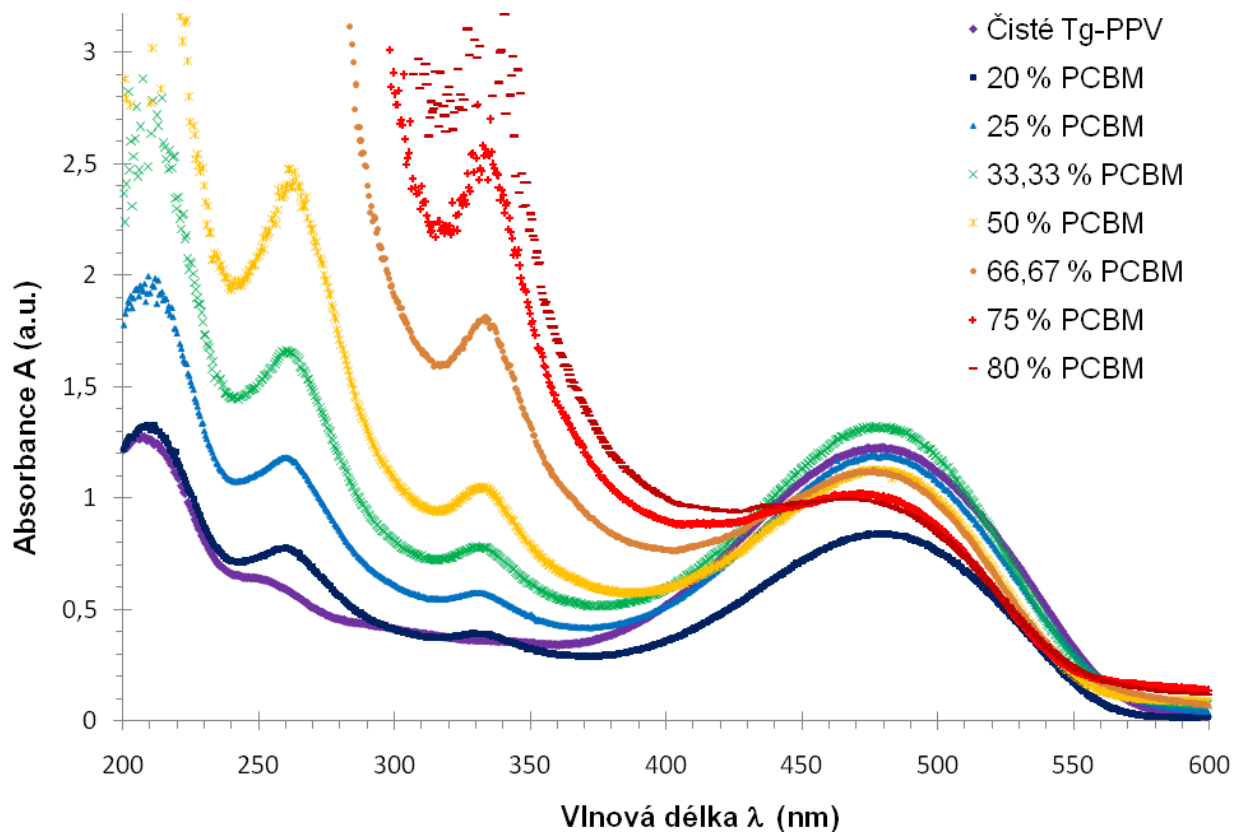


Graf 1: Absorpční spektra čistého MDMO-PPV, Tg-PPV a PCBM

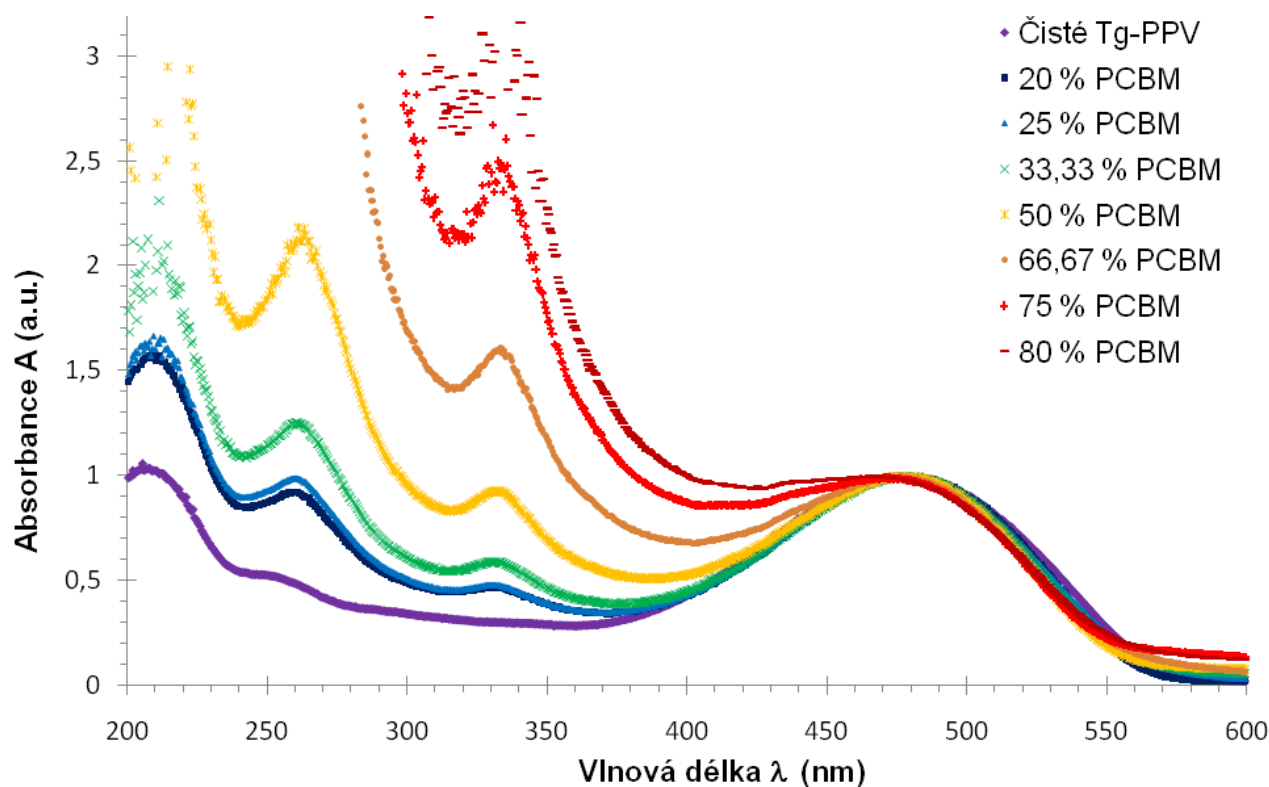
4.2.1.1 Koncentrační řada Tg-PPV : PCBM:

Jednotlivé vzorky byly postupně proměřeny na spektrofotometru. Měření bylo provedeno celkem čtyřikrát a data byla zprůměrována. Závislost absorpance na vlnové délce byla vynesena do grafu č. 2. Aby nebyly křivky ovlivněny různou tloušťkou vrstev, byla absorpance normalizována na $A = 1$ pro maximum charakteristické pro Tg-PPV (kolem 480 nm). Závislost normalizované absorpance na vlnových délkách znázorňuje graf č. 3.

Ve spektru je patrné charakteristické maximum kolem 480 nm pro Tg-PPV a maxima kolem 210, 260 a 330 nm charakteristická pro PCBM. Zjevný je také pokles koncentrace PCBM v jednotlivých vzorcích.



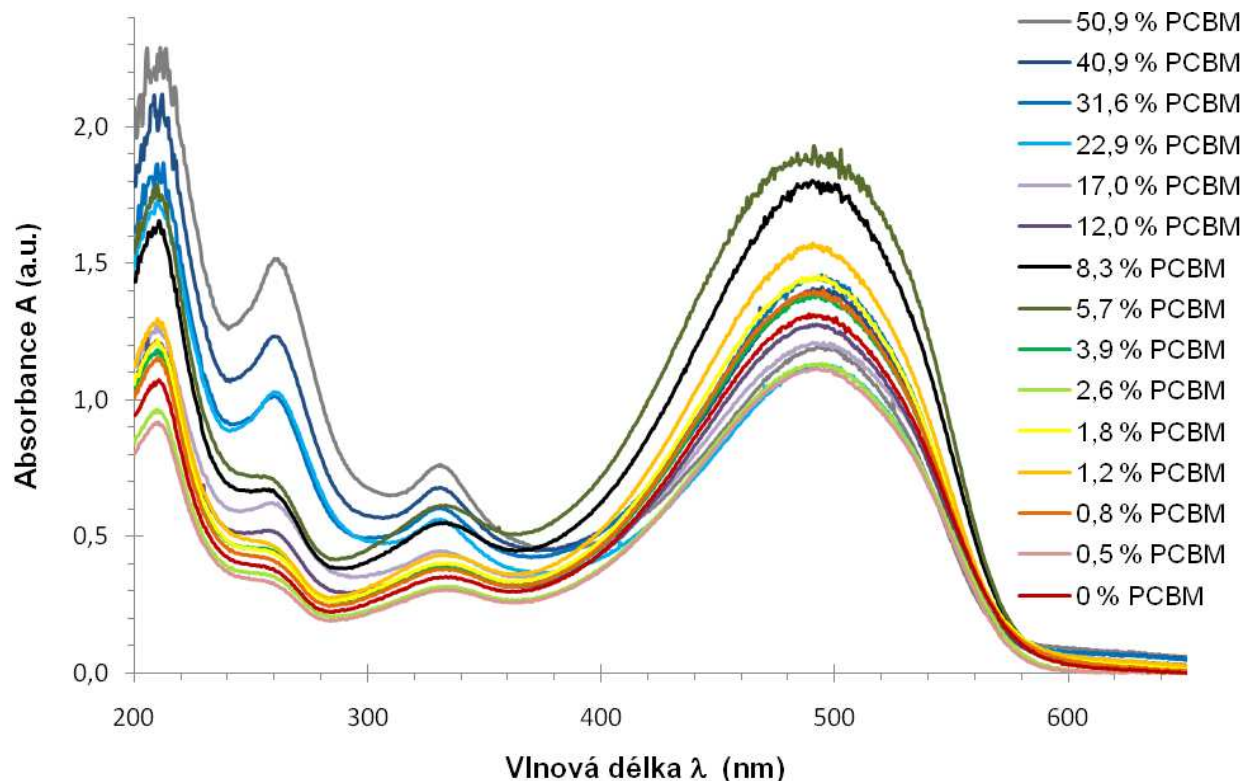
Graf 2: Absorpční spektra vzorků koncentrační řady Tg-PPV : PCBM



Graf 3: Závislost normalizované absorbance vzorků koncentrační řady Tg-PPV : PCBM na vlnové délce

4.2.1.1 Koncentrační řada MDMO–PPV : PCBM:

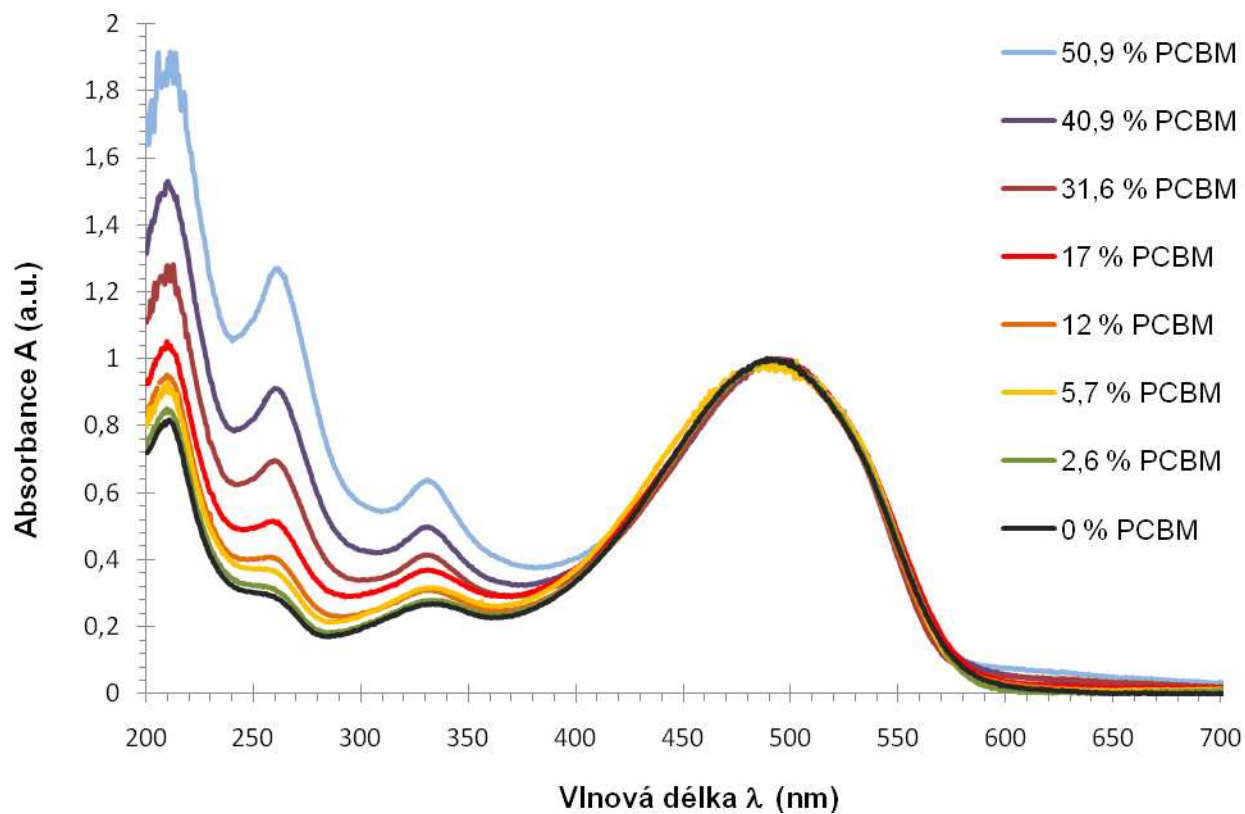
Vzorky koncentrační řady MDMO–PPV : PCBM byly také proměřeny na spektrofotometru. Absorpční spektra všech vzorků jsou znázorněna v grafu č. 4.



Graf 4: Závislost absorpce vzorků koncentrační řady MDMO–PPV : PCBM na vlnové délce

Naměřená absorpce byla normalizována na $A = 1$ pro maximum charakteristické pro MDMO–PPV (kolem 500 nm), aby křivky nebyly ovlivněny různou tloušťkou vrstev jednotlivých vzorků. Normalizovaná spektra znázorňuje graf č. 5. Pro lepší přehlednost nejsou v tomto grafu zobrazena spektra všech vzorků.

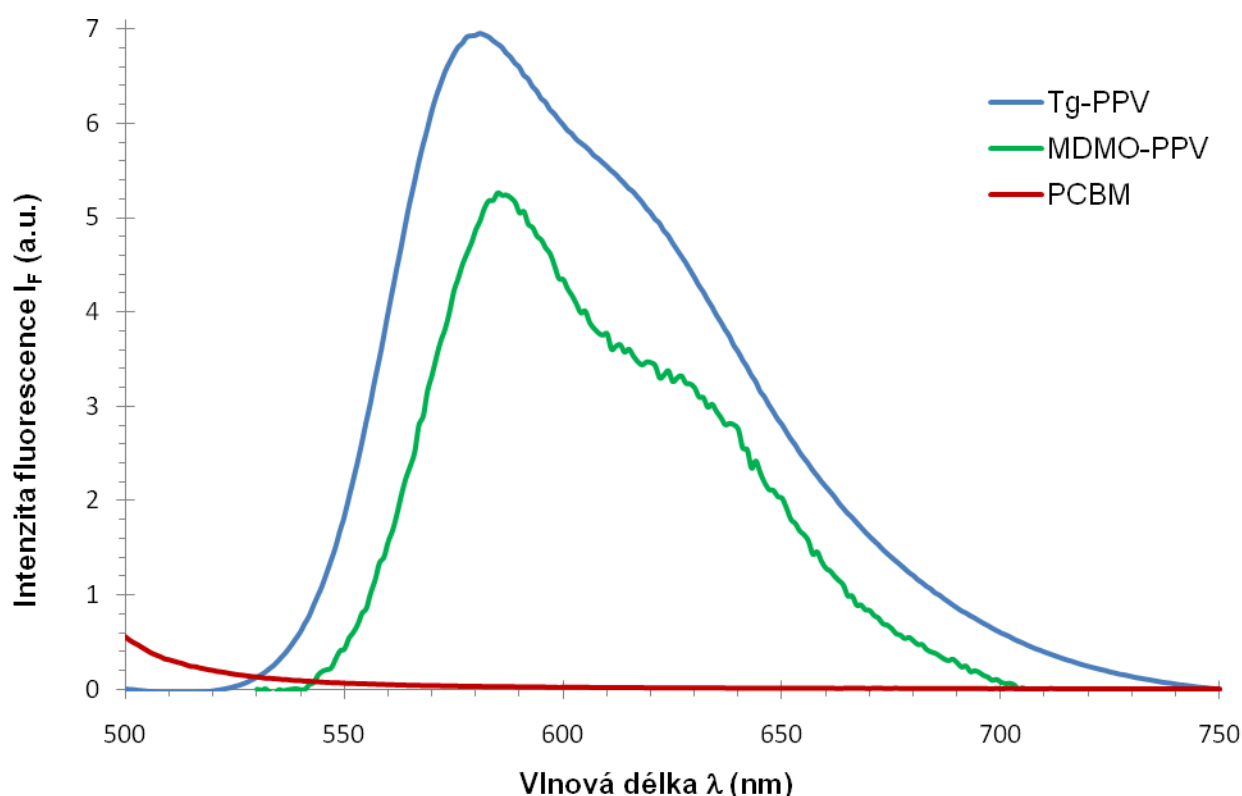
Absorpční spektra obou koncentračních řad jsou podobná. Tg–PPV má absorpční maximum kolem 480 nm, MDMO–PPV kolem 490 nm. Hodnoty absorpce PCBM se mění v závislosti na jeho koncentraci. Tg–PPV ani MDMO–PPV není ve vrstvách nijak ovlivňováno přítomností PCBM, uplatňuje se pouze aditivnost absorpencí jednotlivých složek.



Graf 5: Závislost normalizované absorpance vzorků koncentrační řady MDMO-PPV : PCBM na vlnové délce

4.2.2 Fluorimetrie:

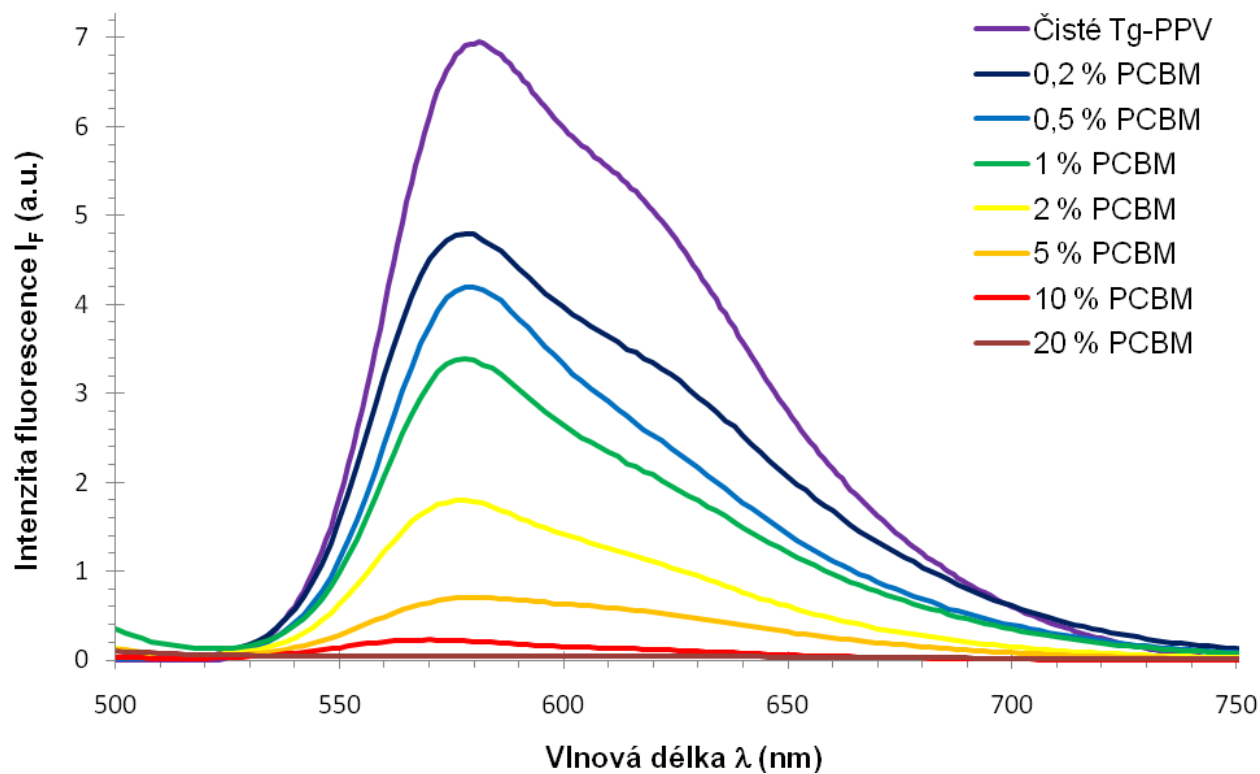
Fluorescence je konkurenčním jevem k přenosu elektronů mezi donorem a akceptorem. Pokud dojde k vyzáření energie fotoexcitovaného elektronu fluorescenční emisí, nedojde již k přenosu tohoto elektronu na akceptor, vzniku volných nosičů náboje a tím ani ke generaci proudu. Proto je fluorescence v solárních článcích nežádoucí. Materiály jako Tg-PPV a MDMO-PPV fluorescenci vykazují, přidavkem PCBM potom dochází k jejímu zhášení. PCBM působí jako akceptor, na nějž excitované elektrony přechází a tím pádem nedochází k fluorescenční emisí. Graf č. 6 znázorňuje emisní spektra čistých Tg-PPV, MDMO-PPV a PCBM. Schopnost PCBM zhášet fluorescenci v závislosti na jeho koncentraci byla potom studována u vzorků koncentračních řad Tg-PPV : PCBM a MDMO-PPV : PCBM.



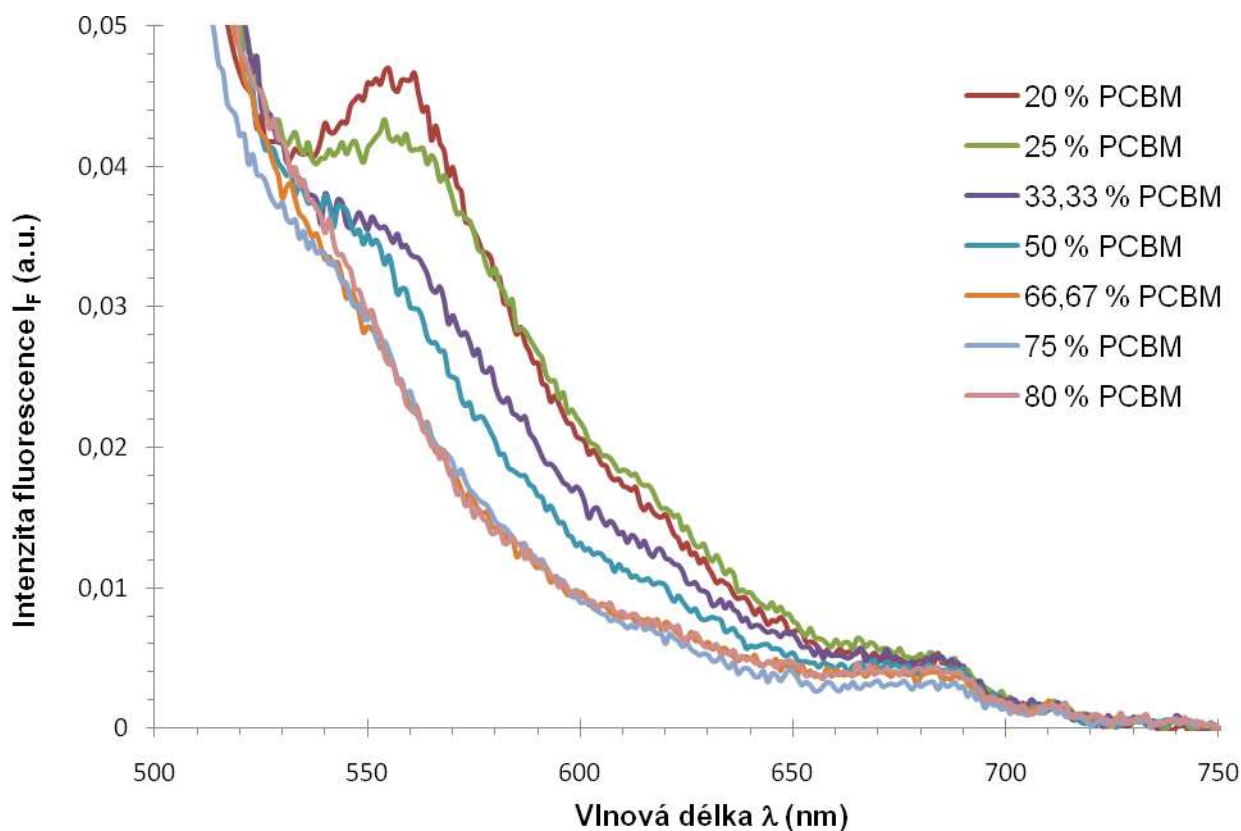
Graf 6: Emisní spektra Tg-PPV, MDMO-PPV a PCBM;
excitace Tg-PPV a PCBM byla při 460 nm, MDMO-PPV při 500 nm

Na fluorimetru byla proměřena emisní spektra všech připravených vzorků koncentračních řad popsanych v kapitole 3.2.2. Pro vzorky s obsahem Tg-PPV probíhalo měření při excitaci 460 nm, napětí detektoru 630 V a štěrbině 4 nm s rychlostí 5 nm/s a krokem 2 nm. Pro vzorky s obsahem MDMO-PPV probíhalo měření při excitaci 500 nm, napětí detektoru 820 V a štěrbině 2 nm s rychlostí 5 nm/s a krokem 1 nm.

Emisní spektra vzorků koncentrační řady Tg-PPV : PCBM znázorňují grafy č. 7 a 8. Patrný je pokles intenzity fluorescence se vzrůstající koncentrací PCBM. V grafu č. 7 je uvedena část vzorků s nižšími koncentracemi PCBM. Ostatní vzorky jsou uvedeny v grafu č. 8, kde je měřítko osy s intenzitou fluorescence menší, protože již dochází k velkému zhášení fluorescence.

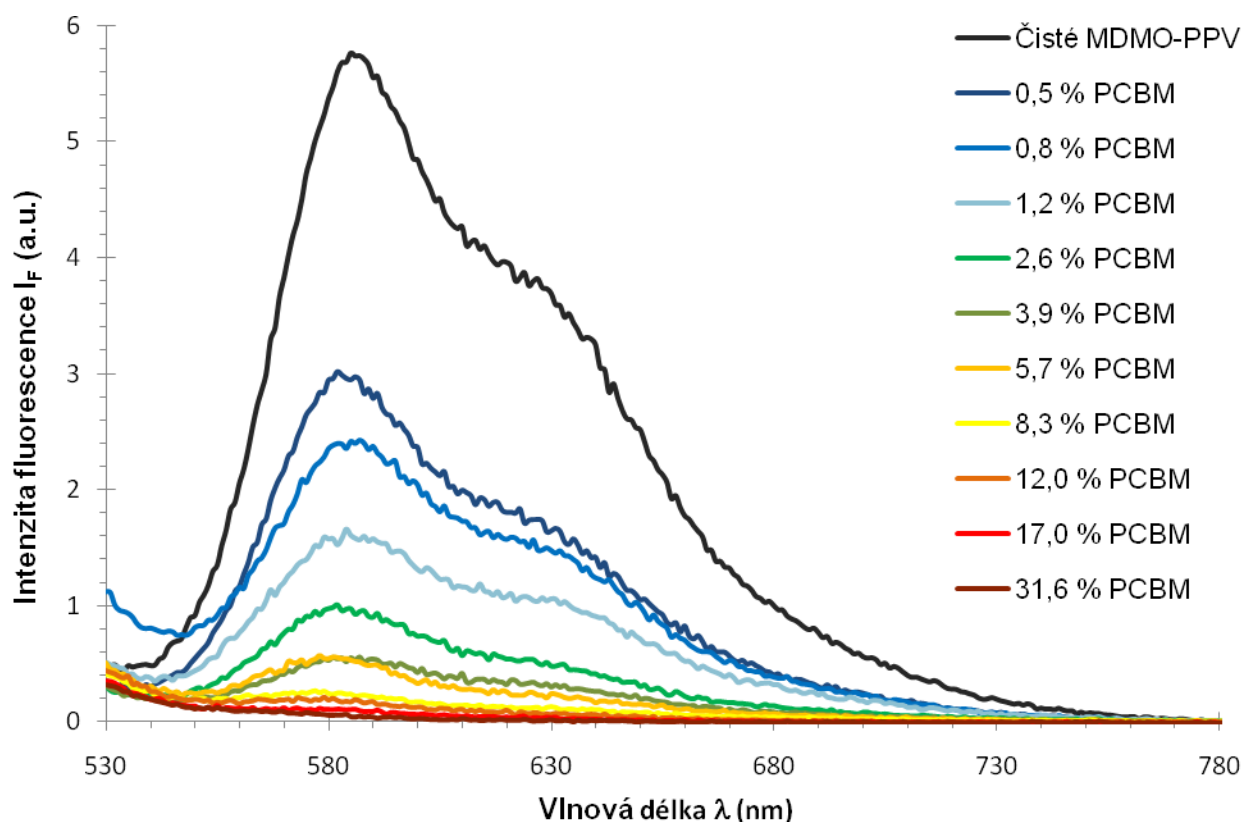


Graf 7: Emisní spektra vzorků koncentrační řady Tg-PPV : PCBM; excitace při 460 nm



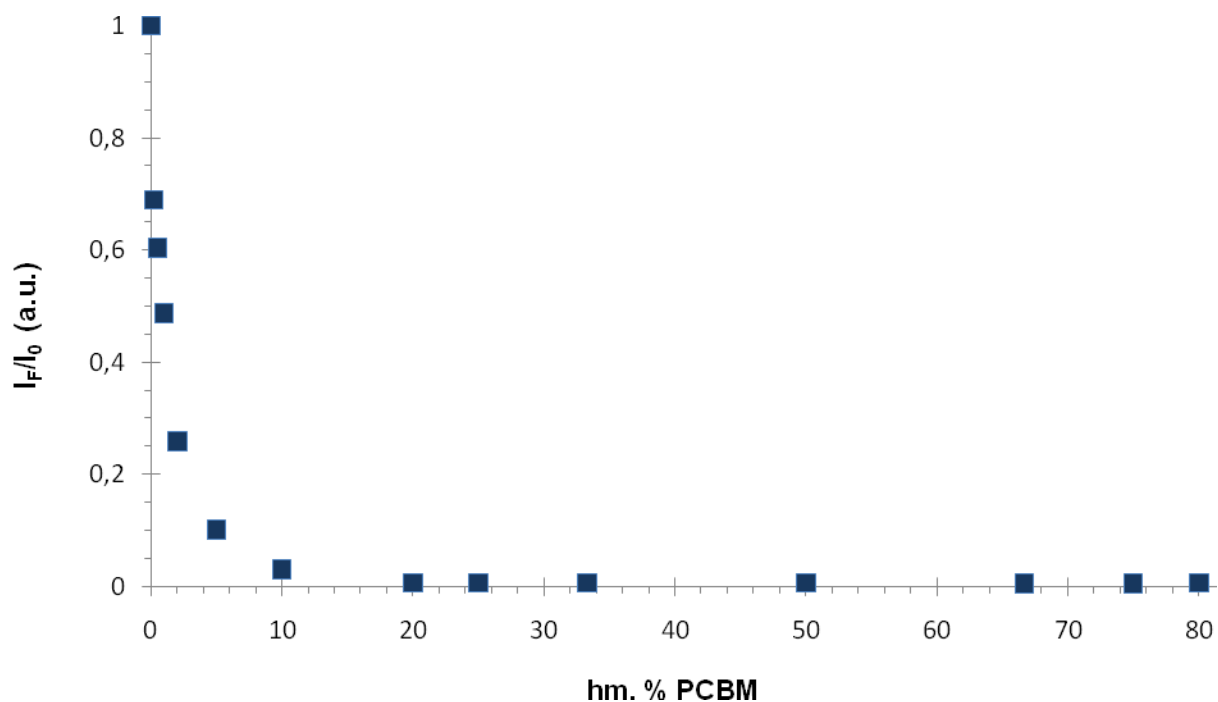
Graf 8: Emisní spektra vzorků koncentrační řady Tg-PPV : PCBM; excitace při 460 nm; zde již dochází k téměř úplnému zhášení fluorescence vlivem velké koncentrace PCBM

Graf č. 9 znázorňuje emisní spektra vzorků koncentrační řady MDMO-PPV : PCBM. I zde je patrný pokles intenzity fluorescence se vzrůstající koncentrací PCBM. Stejně jako u vzorků s obsahem Tg-PPV způsobí již malý přídavek PCBM značný pokles fluorescence. Koncentrace PCBM kolem 20 % způsobuje již téměř úplné zhasnutí fluorescence.

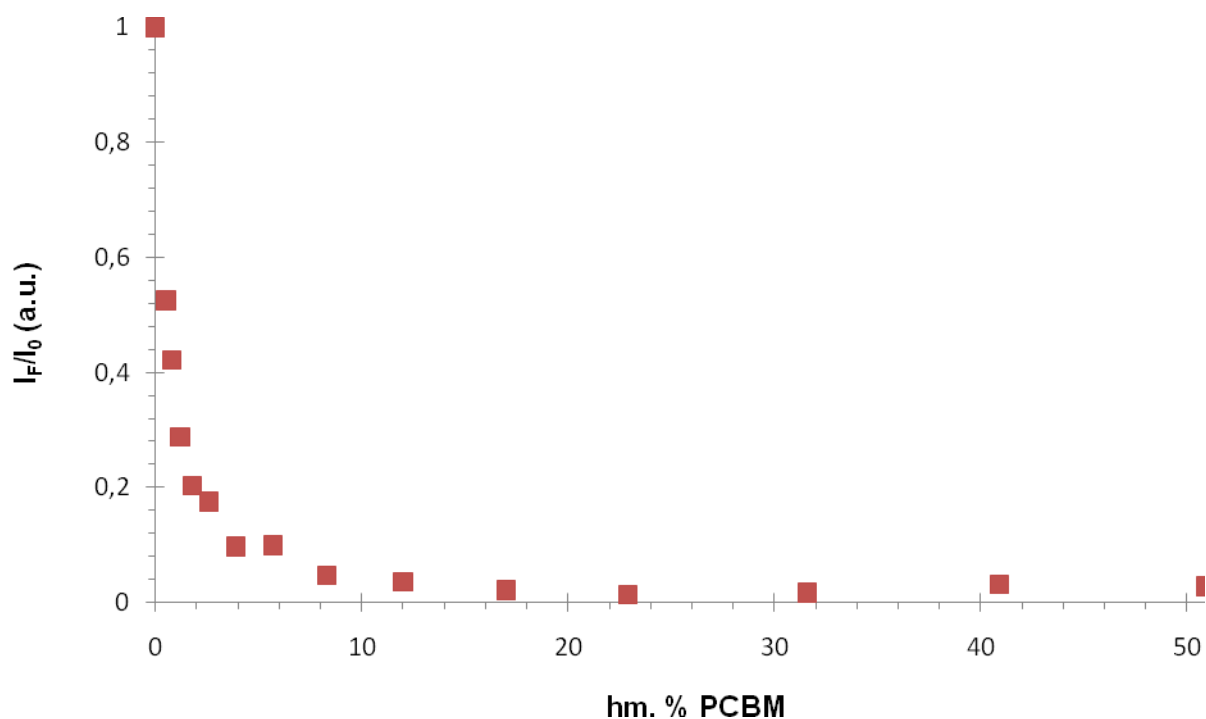


Graf 9: Emisní spektra vzorků koncentrační řady MDMO-PPV : PCBM; excitace při 500 nm

Závislost poklesu intenzity fluorescence na hmotnostním zastoupení PCBM ve vzorcích znázorňují grafy č. 10 a 11. Na osu y byl vynesena podíl intenzit fluorescencí maxim jednotlivých vzorků (I_F) a maxima vzorku bez obsahu PCBM (I_0), kdy u grafu č. 10 se jedná o čisté Tg-PPV a u grafu č. 11 o čisté MDMO-PPV. Z grafů je patrné že zhasnutí fluorescence vlivem PCBM má u obou polymerů velmi podobnou závislost. Přesné stanovení zhasnutí fluorescence a jeho charakteru by mohlo být předmětem dalšího studia.



Graf 10: Intenzita maxim fluorescence vztažená na čisté Tg-PPV v závislosti na hmotnostním zastoupení PCBM

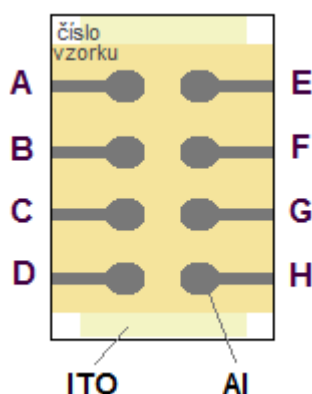


Graf 11: Intenzita maxim fluorescence vztažená na čisté MDMO-PPV v závislosti na hmotnostním zastoupení PCBM

4.3 Elektrická měření

Pro elektrická měření bylo připraveno osm vzorků skládajících se z vrstev: ITO, PEDOT, Tg-PPV : PCBM a napařených hliníkových elektrod, jejichž příprava byla popsána v kapitole 3.2. Poměry koncentrací Tg-PPV : PCBM v jednotlivých vzorcích jsou uvedeny v tabulce č. 1 v kapitole 3.2.2 s tím, že koncentrace Tg-PPV : PCBM 1 : 2 a 1 : 3 byly použity dvakrát.

Elektrody byly u všech vzorků pro lepší orientaci značeny tak, jak je uvedeno na obrázku č. 14.



Obrázek 14: Označení elektrod článku

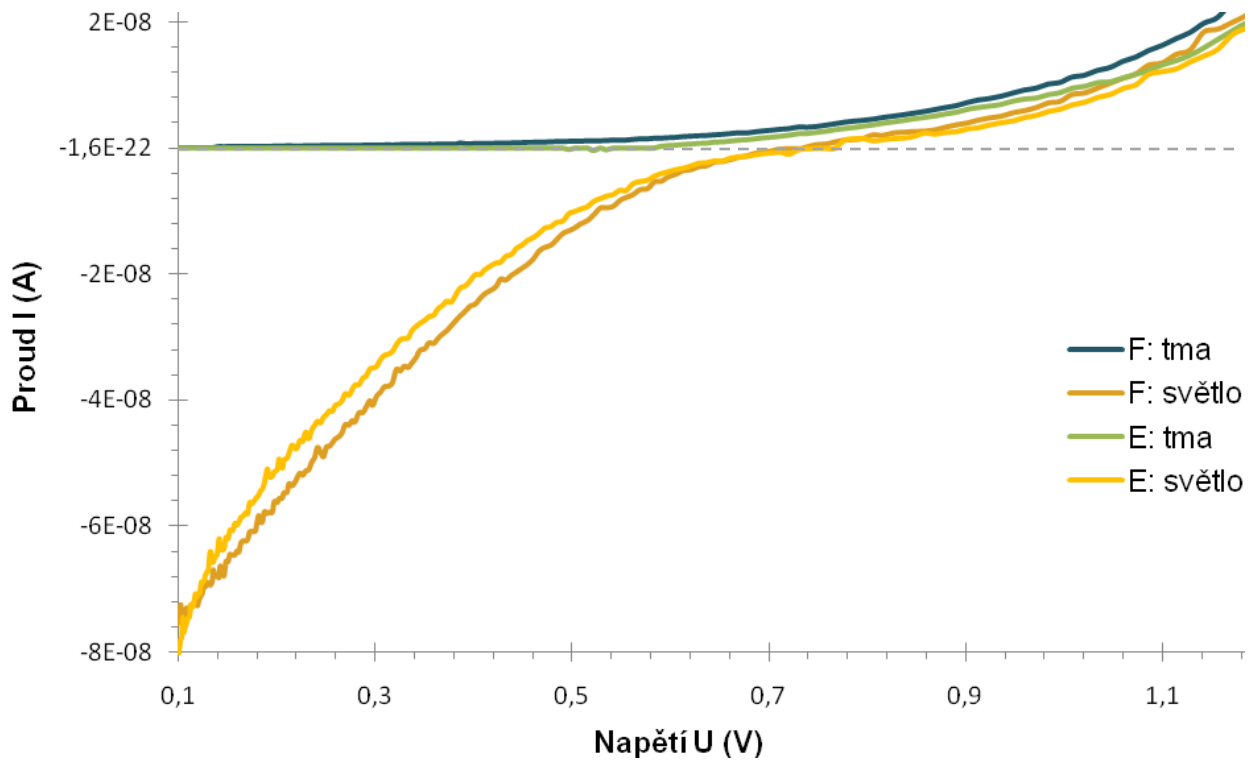
4.3.1 Volt-ampérové charakteristiky:

Byly měřeny závislosti proudu procházejícího článkem na napětí, tzv. volt-ampérové charakteristiky, nejprve za tmy a potom za osvětlení xenonovou výbojkou (1 mW/cm^2). Články byly měřeny do napětí 1 nebo 1,2 V. U vyšších napětí by hodnoty proudu dosahovaly vysokých hodnot a mohlo by dojít k znehodnocení vzorku. Volt-ampérové charakteristiky umožňují vyhodnocení důležitých parametrů (popsaných v kapitole 3.3.3) pro charakterizaci článku a výpočet jeho účinnosti.

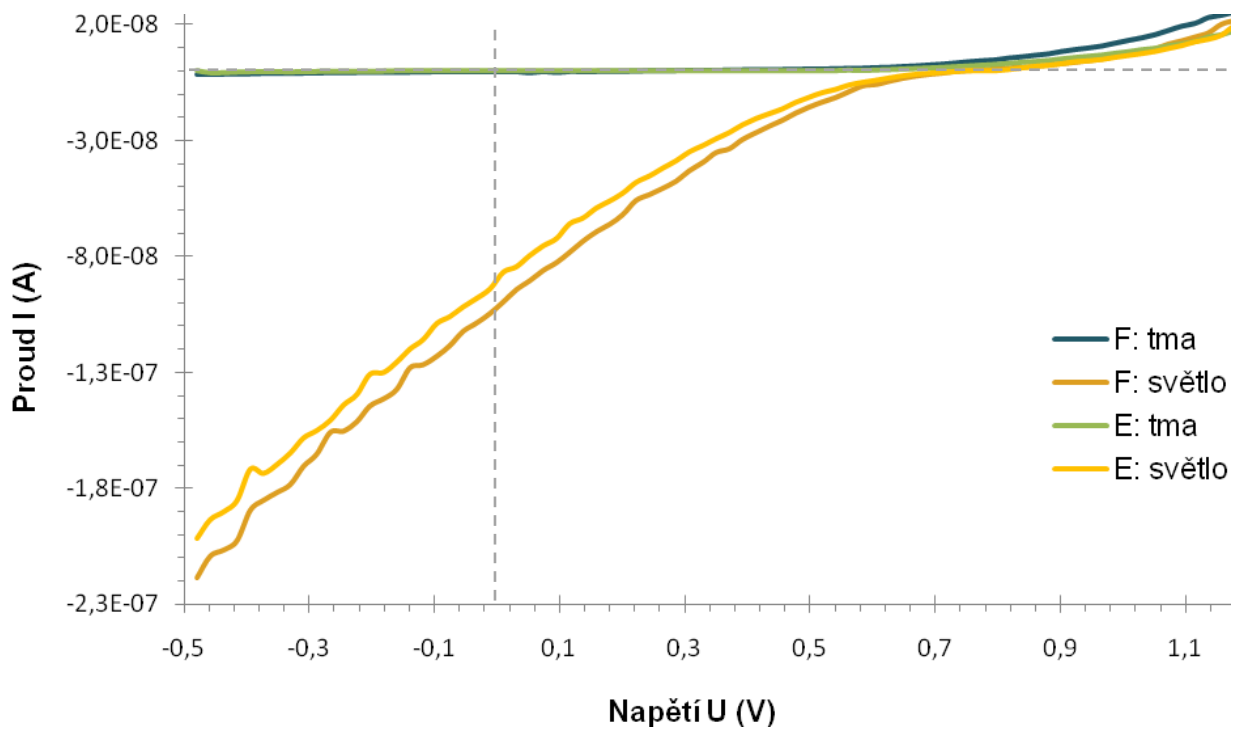
Volt-ampérové charakteristiky článku s poměrem Tg-PPV : PCBM 1 : 1 v aktivní vrstvě pro elektrody E a F zobrazují grafy č. 12 a 13. Graf č. 12 zobrazuje charakteristiku pro kladné hodnoty napětí. Graf č. 13 potom zobrazuje charakteristiku od záporných hodnot napětí. Z tohoto grafu (z křivky měřené za osvětlení) byly vyhodnocovány parametry, jako je proud nakrátko a napětí naprázdno, a počítána účinnost. Z grafů je patrná generace proudu článkem při osvětlení.

Grafy č. 14 a 15 znázorňují volt-ampérové charakteristiky solárního článku s poměrem Tg-PPV : PCBM 1 : 3. Z křivek měřených za osvětlení byly vyhodnocovány charakteristické parametry a počítána účinnost. V grafu č. 14 je zobrazena charakteristika pro elektrodu H a v grafu č. 15 charakteristika pro elektrodu B. Pro elektrodu B je již z grafu patrná velmi malá účinnost fotovoltaické přeměny. Ke generaci proudu článkem dochází minimálně, což je patrné z minimálního posunutí křivky měřené za osvětlení oproti křivce měřené za tmy.

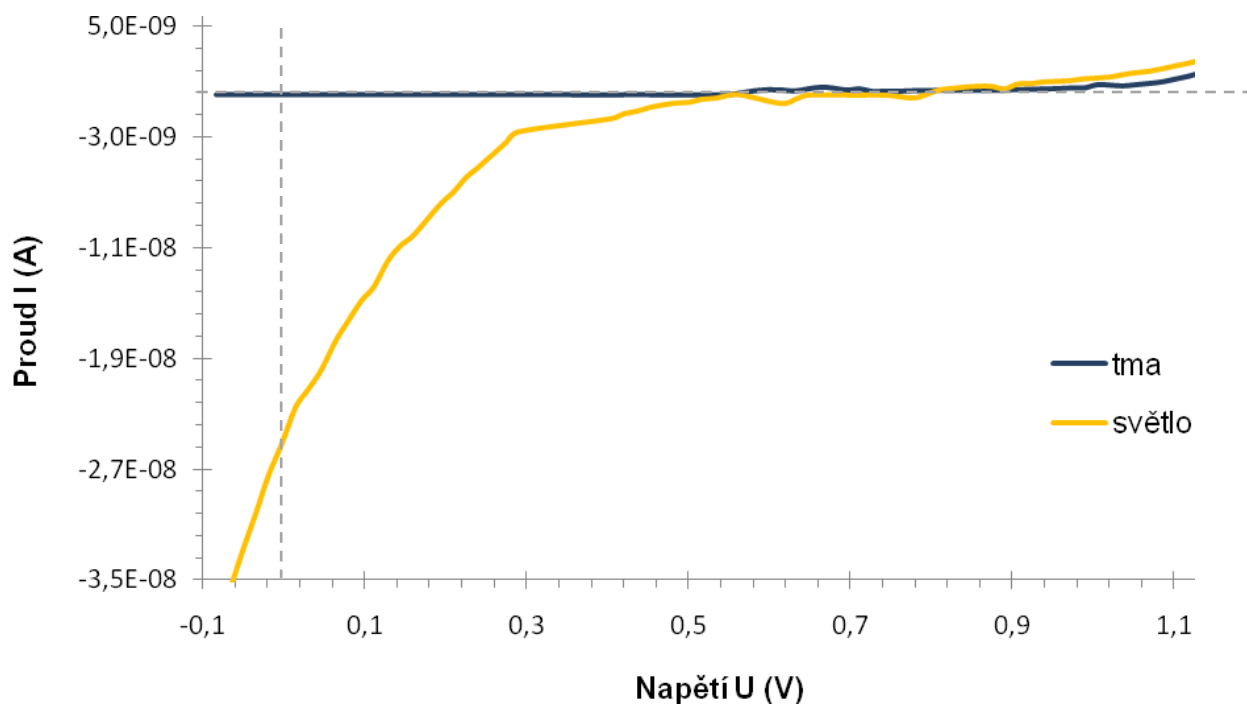
Charakteristické parametry a vypočítané účinnosti článků s poměrem Tg-PPV : PCBM 1 : 1 a 1 : 3 uvádí tabulka č. 3. Ostatní připravené solární články byly vyhodnoceny jako nefunkční.



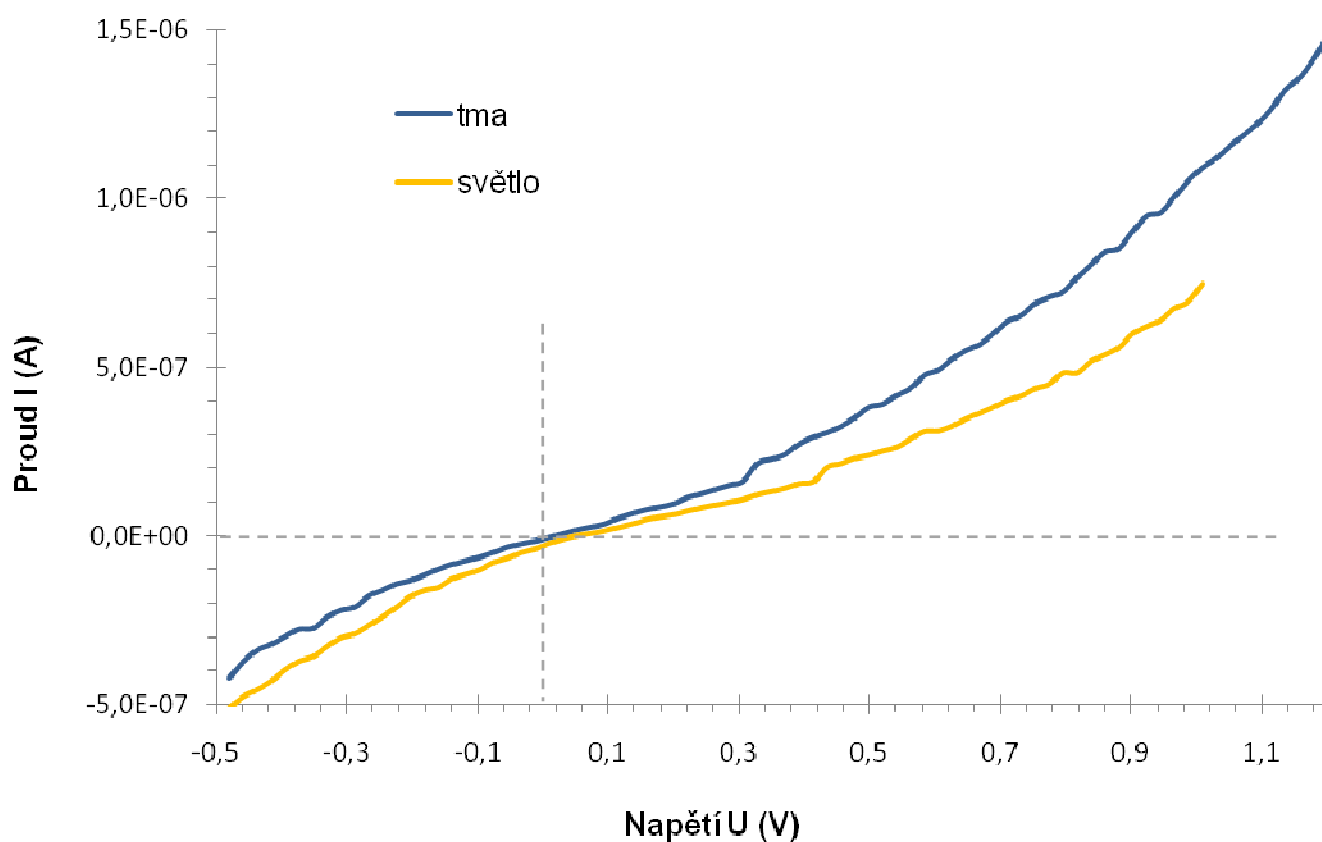
Graf 12: Volt-ampérová charakteristika solárního článku s poměrem koncentrací T_g -PPV : PCBM 1 : 1 za tmy a za osvětlení pro elektrody E a F; Měření (0,1; 1,2) V ve 201 krocích



Graf 13: Volt-ampérová charakteristika solárního článku s poměrem koncentrací T_g -PPV : PCBM 1 : 1 za tmy a za osvětlení pro elektrody E a F; Měření (-0,5; 1,2) V v 81 krocích



Graf 14: Volt-ampérová charakteristika solárního článku s poměrem koncentrací T_g -PPV : PCBM 1 : 3 za tmy a za osvětlení pro elektrodu H; Měření (-0,1; 1,2) V v 81 krocích



Graf 15: Volt-ampérová charakteristika solárního článku s poměrem koncentrací T_g -PPV : PCBM 1 : 3 za tmy a za osvětlení pro elektrodu B; Měření (-0,5; 1,2) V v 81 krocích

Tabulka 3: Charakteristické parametry a účinnosti solárních článků

Tg-PPV : PCBM	Elektroda	P_{max} (W)	I_{sc} (A)	U_{oc} (V)	η (%)	FF
1 : 1	E	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$-9,03 \cdot 10^{-8}$	0,817	0,036	0,15
	F	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$-1,02 \cdot 10^{-7}$	0,722	0,044	0,18
1 : 3	H	$1,62 \cdot 10^{-9}$	$-2,38 \cdot 10^{-8}$	0,786	0,005	0,09
	B	$3,03 \cdot 10^{-10}$	$-3,02 \cdot 10^{-8}$	0,042	0,001	0,24

Parametry uvedené v tabulce č. 3 byly vyhodnocovány tak, jak je popsáno v kapitole 3.3.3, účinnost a faktor plnění byly počítány ze vztahů uvedených ve stejné kapitole. Průměr elektrod byl 1,97 mm a spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření (xenonová výbojka) byla 1 mW/cm².

Vzhledem k náročnosti přípravy organických solárních článků a mnoha faktorům ovlivňujících jejich kvalitu a účinnost se pro všechny připravené solární články nepodařilo naměřit takové voltampérové charakteristiky, ze kterých by bylo možné vyhodnotit jejich účinnosti. Často docházelo ke zkratování článků, což mohlo být způsobeno nečistotami ve vrstvách nebo zásahem stříbrné pasty použité pro kontakty nad vrstvu ITO. Hlavním důvodem nefunkčnosti většiny solárních článků byla příliš tenká aktivní vrstva. Z tohoto důvodu nevydržely články zatížení vyšším napětím. V některých člancích protékaly vysoké proudy již při nízkých napětích (do 0,5 V). PCBM snižuje viskozitu aktivní vrstvy a při jeho vyšších koncentracích jsou proto vrstvy připravené metodou rotačního nanášení tenčí vlivem malé viskozity roztoku. U čtyř vzorků musela však být tenkost vrstev způsobena také jinými faktory, protože byly neobvykle tenké (viz kapitola 4.1 obrázek 11).

Pouze u dvou článků bylo možné vyhodnotit jejich účinnosti na základě naměřených hodnot, avšak účinnosti vyšly dost nízké. Lepší účinnost měl solární článek s poměrem Tg-PPV : PCBM 1 : 1, ale vzhledem k funkčnosti pouze dvou článků nejsou tyto výsledky dost spolehlivé. Účinnost článků nebyla primárně ovlivněna koncentrací PCBM v aktivní vrstvě, ale funkčnost článků více ovlivňovaly jiné faktory. Není tedy možné ze získaných dat vyhodnotit nejlepší poměr Tg-PPV : PCBM v aktivní vrstvě vzhledem k účinnosti fotovoltaické přeměny.

5 ZÁVĚR

Bakalářská práce byla zaměřena na organické solární články. Byly studovány vlastnosti organických materiálů s ohledem na jejich potenciální využití v solárních člancích. V první části práce byla provedena rešerše, ve které byla popsána přeměna sluneční energie na elektrickou a mechanismy této přeměny. Také byly popsány struktury organických solárních článků a organické fotovodivé materiály.

V rámci praktické části byly studovány polymerní materiály Tg-PPV a MDMO-PPV, ze kterých byly připravovány tenké vrstvy pro solární články ve směsi s PCBM. Byly připraveny dvě koncentrační řady: Tg-PPV : PCBM a MDMO-PPV : PCBM vždy s různou koncentrací PCBM. Charakterizovány byly jejich základní optické vlastnosti. Byla měřena absorbance záření pomocí UV-VIS spektroskopie v závislosti na koncentraci PCBM ve vzorcích. Oba polymery mají podobná absorpční spektra, hodnoty absorbance PCBM se měnily v závislosti na jeho koncentraci. PCBM v aktivních vrstvách polymery neovlivňovalo, uplatňovala se aditivnost absorbancí. Dále byla měřena fluorescenční emise, kdy byla potvrzena schopnost PCBM fluorescenci zhaset. Již malý obsah PCBM ve vzorcích obou koncentračních řad způsoboval značný pokles fluorescence. Koncentrace PCBM kolem 20 % způsobovala téměř úplné zhasení. Chování obou polymerů bylo velmi podobné, zhasení fluorescence vlivem PCBM mělo podobnou závislost.

U připravených solárních článků s aktivní vrstvou tvořenou směsí Tg-PPV : PCBM byly měřeny volt-ampérové charakteristiky za tmy a za osvětlení xenonovou výbojkou. Příprava solárních článků je však náročná, proto některé články správně nefungovaly a docházelo k jejich zkratování. Tenké aktivní vrstvy většinou nevydržely zatížení vyšším napětím. U všech vzorků nebylo tedy možné vyhodnotit jejich účinnosti a tím pádem ani vyhodnotit nejlepší poměr Tg-PPV : PCBM v aktivní vrstvě vzhledem k účinnosti. Články s poměrem Tg-PPV : PCBM 1 : 1 a 1 : 3 fotogenerovaly proud. Vypočítané účinnosti fotovoltaiické přeměny z naměřených dat se pohybovaly v řádu tisícín až setin procent. Účinnosti jsou velmi malé, což je ovlivněno mnoha faktory. Důležitá je vnitřní morfologie vrstev článku, kdy vzájemné uspořádání molekul polymeru a fullerenu hraje důležitou roli. Oddělené náboje se v materiálech musí snadno pohybovat k elektrodám a také u přechodu přes kontakty nesmí docházet ke ztrátám energie.

Závěrem lze tedy říci, že materiál Tg-PPV má velmi podobné optické vlastnosti jako MDMO-PPV a je tedy vhodný pro přípravu organických solárních článků. Při použití PCBM jako akceptoru elektronů dochází ke zhasení fluorescence, což je žádoucí, protože pak dochází k oddělování nábojů a energie není ztracena vyzářením. Pro dobrý transport oddělených nábojů je potom důležitá morfologie vrstvy, která je ovlivněna technologií přípravy článků a je tedy důležitá optimalizace všech postupů a vlastností materiálů.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Fotovoltaický jev* [online]. c2010 [cit. 2011-04-18]. PV Hrádek nad Nisou. Dostupné z WWW: <<http://www.viaregia.cz/?D=4>>.
- [2] *Isofen Energy* [online]. c2009 [cit. 2011-04-18]. Teorie fotovoltaiky. Dostupné z WWW: <<http://www.isofenenergy.cz/fotovoltaika.aspx>>.
- [3] FEJFAR, Antonín. *TZB-info : stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 4.9.2006 [cit. 2011-04-18]. Fotovoltaika druhé a třetí generace. Dostupné z WWW: <<http://www.tzb-info.cz/3506-fotovoltaika-druhe-a-treti-generace>>.
- [4] HAVRÁNEK, Miroslav. Organické polymery jako zdroj energie. *Aldebaran bulletin* [online]. 3.8.2007, roč. 5, č. 30, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <http://www.aldebaran.cz/bulletin/2007_30_org.php>. ISSN 1214-1674.
- [5] JANSSEN, René. Introduction to polymer solar cells. In *Polymer solar cells* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2007 [cit. 2011-04-19]. Dostupné z WWW: <<http://user.chem.tue.nl/janssen/SolarCells/Polymer%20solar%20cells.pdf>>.
- [6] SUN, Sam-Shajing; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. *Organic photovoltaics : mechanism, materials, and devices* [online]. [s.l.] : Taylor & Francis, 2005 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=0RHNYMQmOVsC&pg=PA299&dq=organic+photo+voltaic+cells&hl=cs&ei=dOU_TeAjwanwA-rg0cEE&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CDMQ6AEwAA>.
- [7] *Polymeric Solar Cells : Materials, Design, Manufacture* [online]. Frederik C. Krebs. Lancaster (Pennsylvania) : DEStech Publications, 2010 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=KWemN5vnWIMC&pg=PA3&dq=organic+solar+cells&hl=cs&ei=P3BaTeDhEs2p8QOD6oXWDw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CEQQ6AEwAg#v=onepage&q=organic%20solar%20cells&f=false>. ISBN 978-1-60595-017-4.
- [8] Organic solar cell. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 11 July 2008, last modified on 16 March 2011 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_solar_cell>
- [9] GOETZBERGER, Adolf; HOFFMANN, Volker U. *Photovoltaic solar energy generation* [online]. [s.l.] : Springer, 2005 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=QF8jDTSByTgC&pg=PA77&dq=organic+solar+cells&hl=cs&ei=xE1dTfH5Bcfj4gaygsm6Cw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=4&ved=0CEkQ6AEwAw#v=onepage&q=organic%20solar%20cells&f=false>.
- [10] CHIDICHIMO, G.; FILIPPELLI, L. Organic Solar Cells : Problems and Perspectives. *International Journal of Photoenergy* [online]. 2010, ID 123534, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <<http://downloads.hindawi.com/journals/ijp/2010/123534.pdf>>.
- [11] GÜNES, Serap; NEUGEBAUER, Helmut; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* [online]. 2007, vol. 107, no. 4, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <http://www.gfct.fisica.uminho.pt/referenciasfct-2/Ref._10.pdf>
- [12] HOPPE, Harald; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Organic solar cells : An overview. *Materials Research Society* [online]. 2004, vol. 19, no. 7, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.lios.at/Publications/2004/2004-021.pdf>>.

- [13] Organic photovoltaic cells : towards an all-polymer path. *CLEFS CEA* [online]. 2004-2005, no. 50/51, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.cea.fr/var/cea/storage/static/gb/library/Clefs50/pdf/122a123veriot-gb.pdf>>
- [14] LENZMANN, F. O.; KROON, J.M. Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advances in OptoElectronics* [online]. 2007, Article ID 65073, [cit. 2011-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://downloads.hindawi.com/journals/aoe/2007/065073.pdf>>.
- [15] DOUHÉRET, O., et al. High-resolution Morphological and Electrical Characterisation of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells by Scanning Probe Microscopy. *Progress in photovoltaics : Research and applications* [online]. 2007, 15, [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.795/pdf>>.
- [16] HOPPE, Harald; SARICIFTCI, N. Serdar. *Photoresponsive Polymers II* [online]. Berlin/Heidelberg : Springer, 2007 [cit. 2011-04-19]. Polymer Solar Cells. Dostupné z WWW: <<http://www.docstoc.com/docs/9561613/Polymer-Solar-Cells>>.
- [17] Phenyl-C61-butyric acid methyl ester. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 12 September 2007, last modified on 13 November 2010 [cit. 2011-04-19]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenyl-C61-butyric_acid_methyl_ester>.
- [18] BERTHO, Sabine, et al. *Degradation and Stability of Polymer and Organic Solar Cells* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2008 [cit. 2011-04-19]. Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer : fullerene solar cells. Dostupné z WWW: <http://doclib.uhasselt.be/dspace/bitstream/1942/8330/1/Effect_temperature.pdf>.
- [19] Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 24 November 2005, last modified on 7 February 2011 [cit. 2011-04-19]. Dostupné z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(3,4-ethylenedioxythiophene\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))>.
- [20] *Azom.com : the A to Z of materials* [online]. 2004 [cit. 2011-04-19]. Indium Tin Oxide (ITO) – Properties and Applications. Dostupné z WWW: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2349>>.
- [21] Indium tin oxide. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 10 November 2003, last modified on 13 April 2011 [cit. 2011-04-19]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Indium_tin_oxide>.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Absorbance
c	Koncentrace
C60	Fulleren s 60 atomy uhlíku
CN-MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]-1,4-(1-cyanovinyl)-fenylen
F8BT	Poly(9,9'-dioktylfluoren-co-benzothiadiazol)
FF	Fill factor (faktor plnění)
HOMO	Highest occupied molecular orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital)
I	Proud
I_0	Intenzita fluorescence vzorku bez přítomnosti PCBM
I_F	Intenzita fluorescence
I_{pp}	Proud maximálního výkonu
I_{sc}	Proud nakrátko
ITO	Indium tin oxide (směsný oxid india a cínu $In_2O_3.SnO_2$)
l	Tloušťka vrstvy
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital)
MDMO-PPV	Poly-2-metoxy-5-(3',7'-dimetyloxy)-1,4-fenylenvinyl
P_0	Výkon dopadajícího záření
P3HT	Poly(3-hexylthiofen)
PCBM	[5,6]-fulleren-C60-3-butanová kyselina-3-fenylmetylester
PEDOT	Poly(3,4-etylenedioxythiofen)
PFB	Poly(9,9'-dioktylfluoren-co-bis- N,N -(4-butylfenyl)-bis- N,N -fenyl-1,4-fenylendiamin)
P_{max}	Maximální výkon
PPV	Poly(fenylenvinyl)
S	Plocha článku
S_0	Energie základního elektronového stavu
S_1	Energie nejnižšího singletového excitovaného stavu
T_g	Teplota skelného přechodu
U	Napětí
U_{oc}	Napětí naprázdno
U_{pp}	Napětí maximálního výkonu
UV	Ultrafialové záření
VIS	Viditelné záření
ε	Molární absorpční koeficient
η	Účinnost
λ	Vlnová délka