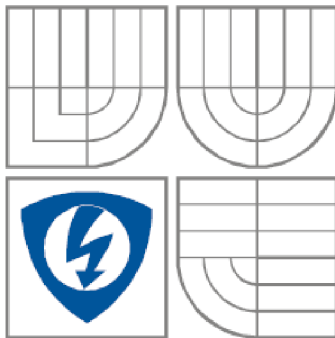


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

STUDIUM OPTOELEKTRICKÝCH A ELEKTROOPTICKÝCH VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

STUDY OF OPTOELECTRONIC AND ELECTROOPTIC PROPERTIES OF ORGANIC
SEMICONDUCTORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

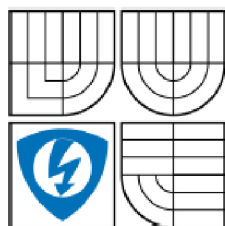
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAREL OVESNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JAROSLAV BOUŠEK, CSc.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Karel Ovesný
Ročník: 3

ID: 82003
Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Studium optoelektrických a elektrooptických vlastností organických polovodičů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tenkovrstvých struktur organických materiálů a sestavte přehled jejich perspektivních aplikací v oblasti fotovoltaiky a v oblasti generování světelného záření. Seznamte se s metodami spektroskopie elektronových stavů založenými na transienční fotovodivosti, proudtech omezených prostorovým nábojem a změně impedančních charakteristik. Navrhněte pracoviště pro charakterizaci základních vlastností organických solárních článků a organických luminiscenčních diod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Literatura:

- [1] WEITER, M. Latest achievements in organic semiconductors for future electronic devices. In Proceedings of IMAPS International Conference. Brno: IMAPS, 2006. s. XV (6 s.) ISBN: 80-214-3246-2.
[2] HADZIIOANNOU, G., MALLIARAS, G. C., (eds.), Semiconducting Polymers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007

Termín zadání: 2.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

Vedoucí práce: doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Abstrakt

Práce pojednává o experimentálním zkoumání materiálů a uspořádání vrstev, kterými lze tvořit organické fotovoltaické články. Především jsou studovány vlastnosti vrstev na podložkách z PET, které jsou tvořeny tenkou aktivní vrstvou DPP.

Abstrakt

The thesis deals with the experimental examination of the materials and arrangement of layers, which can form an organic photovoltaic cells. Primarily are studied the properties of layers on PET underlays, which consist of thin active DPP layer.

Klíčová slova

Fotovoltaické články, organické polovodiče, fotovodivost, PET, DPP

Keywords

Photovoltaic cells, organic semiconductor, photoconductivity, PET, DPP

Bibliografická citace díla:

OVESNÝ, K. *Studium optoelektrických a elektrooptických vlastností organických polovodičů – bakalářská práce.* Brno, 2009. 47 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc. FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 1. 6. 2009

.....
Karel Ovesný

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Jaroslavu Bouškovi, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Dále děkuji prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc., za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních prací, za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady. Závěrem bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Bednářovi za pomoc při realizování praktické části této práce (měření a příprava vzorků).

OBSAH

Seznam obrázků.....	8
Seznam tabulek.....	10
Úvod	11
Teoretická část.....	12
1. Základní princip solárního článku	12
2. Základní pojmy sloužící k popisu vlastností polovodičů	13
3. Druhy fotovoltaických článků	14
3.1. Křemíkové fotovoltaické články	14
3.2. Články z organických polymerů.....	14
4. Využití elektrické energie z fotovoltaických panelů	17
5. Organické materiály pro fotovoltaické aplikace.....	19
5.1. Vývoj organických solárních článků	19
5.2. Organické materiály používané v současnosti.....	19
5.3. Vodivost organických látek	20
5.4. Fotovodivost	21
5.5. Fotoelektrická přeměna v organických polovodičích.....	23
5.6. Struktura a technologie organických solárních článků.....	24
Experimentální část	25
6. Příprava vzorků	25
7. Charakterizace vzorku	26
7.1. Impedanční spektroskopie	26
7.1.1. Sériový RC obvod	27
7.1.2. Paralelní RC obvod.....	28
7.2. Grafické rozhraní programu pro měření	29
7.3. Schéma měření	30
8. Vyhodnocování výsledků	31
9. Vlastní měření	33
9.1. Sendvičová struktura: kontakty 1 - 3.....	35
9.2. Gapová struktura: kontakty 2 – 3	38
9.3. Gapová struktura: kontakty 3 - 4	41
9.4. Souhrnné grafy	44
Závěr.....	46
Použitá literatura.....	47

Seznam obrázků

Obr. 1 Průřez tandemovou strukturou solárního článku z organických polymerů [2]	15
Obr. 2 Strukturální vzorce molekul využívaných v organických solárních článcích (vpravo tvoří skelet fulleren) [2]	15
Obr. 3 Absorpční koeficienty jednotlivých složek polovodiče v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření (obr. A) a sloučenin těchto materiálů obsahující heteropřechody (obr. B) [2]	16
Obr. 4 Články z organických polymerů mají vynikající mechanické vlastnosti, které je předurčují k použití v mobilních zařízeních [2]	16
Obr. 5 Přehled kroků fotoelektrické přeměny a ztrát, ke kterým při ní dochází [4].....	23
Obr. 6 Příklady uspořádání D / A polymerů v organických solárních článcích, (a) směs	24
polymerů, (b) dvě vrstvy, (c) polymery v několika vrstvách	24
Obr. 7 Struktura vzorku s aktivní tenkou vrstvou DPP	25
Obr. 8 sériový RC obvod.....	27
Obr. 9 paralelní RC obvod.....	28
Obr. 10 Grafické rozhraní programu pro měření.....	29
Obr. 11 Schéma měření	30
Obr. 12 Ideální půlkružnice Cole – Cole diagramu.....	31
Obr. 13 Ukázka proložení naměřených hodnot modelovou funkcí pro snadnější odečet hodnot z grafu	32
Obr. 14 Náhradní model organické struktury	32
Obr. 15 Solární článek fy SOLARTEC	33
Obr. 16 Struktura organické součástky s tenkou aktivní vrstvou DPP určené k porovnání s křemíkovým článkem (vlevo), fotografie měřené struktury (vpravo)	33
Obr. 17 Cole – Cole diagram organické struktury a křemíkového solárního článku	34
Obr. 18 Cole – Cole diagram – měření za tmy	35
Obr. 19 Cole – Cole diagram – měření za světla.....	35
Obr. 20 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za tmy	36
Obr. 21 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za světla.....	36
Obr. 22 Závislost R na U	37
Obr. 23 Závislost C na U	37
Obr. 24 Cole – Cole diagram – měření za tmy	38
Obr. 25 Cole – Cole diagram – měření za světla.....	38
Obr. 26 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za tmy	39
Obr. 27 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za světla.....	39
Obr. 28 Závislost R na U	40
Obr. 29 Závislost C na U	40
Obr. 30 Cole – Cole diagram – měření za tmy	41
Obr. 31 Cole – Cole diagram – měření za světla.....	41
Obr. 32 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za tmy	42
Obr. 33 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za světla.....	42
Obr. 34 Závislost R na U	43
Obr. 35 Závislost C na U	43
Obr. 36 Závislost R na U pro všechny kontakty za tmy	44
Obr. 37 Závislost R na U pro všechny kontakty za světla.....	44

Obr. 38 Závislost C na U pro všechny kontakty za tmy.....	45
Obr. 39 Závislost C na U pro všechny kontakty za světla.....	45

Seznam tabulek

Tab. 1 Tabulka vztahů těchto funkcí [5].....	26
Tab. 2 Matematické vyjádření těchto funkcí.....	26

Úvod

V posledních letech se spotřeba elektrické energie podstatně zvýšila. Tu v současné době vyrábíme dvěma hlavními způsoby, v tepelných nebo jaderných elektrárnách. V tepelných elektrárnách se vyrábí za pomoci spalování fosilních paliv (uhlí, biomasa) a v jaderných elektrárnách, kde je využita řízená štěpná reakce obohaceného uranu. Bohužel oba tyto způsoby výroby mají dopad na životní prostředí jak ve formě přebytečného CO₂, což zhoršuje ovzduší a přispívá ke vzniku skleníkového efektu a následně k oteplování Země, tak v podobě jaderného odpadu a jeho složitého a nákladného skladování.

Z toho důvodu se snažíme nalézt alternativní ekologické zdroje bez škodlivých emisí, které jsou dostupné kdykoliv a kdekoliv na Zemi. Jedním z alternativních řešení je využití energie Slunce pomocí optoelektrické přeměny v solárních článcích.

Mezi nejrozšířenější druhy patří články anorganické, vyráběné převážně z křemíku. Méně využívané jsou zatím organické články, většinou na bázi polymerů. Úkolem této práce bylo seznámení se s problematikou organických polovodičů a realizace struktur, které lze použít k výrobě organických solárních článků.

Práce je rozdělena na dvě části - teoretickou, která popisuje strukturu a princip činnosti solárního článku, stavy ke kterým v průběhu generování napětí a proudu dochází a také popis samotné realizace organické struktury, kterou jsme podrobili měření a výsledné hodnoty zpracovali, což je uvedeno v části experimentální.

Teoretická část

1. Základní princip solárního článku

Celá funkce a princip solárního (fotovoltaického) článku je odvozena z technologie, kde se využívá fotoelektrický jev. Tento jev objevil francouzský fyzik Edmund Becquerel v roce 1839, kdy do elektrovedivého roztoku ponořil dvě vodivé elektrody a následně tuto soustavu osvětlil, tím vzrostlo na elektrodách elektrické napětí. Pánové W. G. Adams a R. E. Day objevili fotoelektrické vlastnosti na selenu a v roce 1877 vyrobili první fotovoltaický článek z téhož materiálu. Prvenství na poli křemíkových solárních článků si připsal Russel Ohl (USA 1941).

Působením světelného záření na polovodičovém materiálu tedy vzniká fotoelektrický jev, díky němuž je produkován elektrický proud. Toto záření se skládá z fotonů, které jsou zdrojem energie, která je závislá na vlnové délce spektra záření. Strukturálním složením je solární článek podobný fotodiodě, z toho plyne že v případě křemíkového článku se skládá ze dvou vrstev křemíku, které tvoří PN přechod. První vrstva křemíku je dotována většinou fosforem (polovodič typu N) a na druhé vrstvě je natištěna mřížka stříbra s příměsí hliníku. Během výrobního procesu pronikne hliník do křemíku a vytvoří vrstvu P (polovodič typu P). Ve vrstvě N je přebytek elektronů a ve vrstvě P je jejich nedostatek (díry). Tento rozdíl je způsoben právě dotací křemíku dotujícími látkami. Právě mezi těmito vrstvami vznikne tzv. potenciálová bariéra, která zabraní elektronům samovolně přejít z N vrstvy do P vrstvy. V oblasti PN přechodu, kde dopadne světelné záření, se uvolní elektrony díky předání světelné energie atomům v krystalové mřížce. Tyto elektrony se hromadí v N vrstvě jelikož vlivem potenciálové bariéry neprojdou do kladné vrstvy s vodivostí typu P. Analogicky se také díry hromadí v oblasti s vodivostí typu P. Vlastností PN přechodu je možnost snadnějšího přechodu volných elektronů z vrstvy P do vrstvy N, než obráceně z vrstvy N do vrstvy P. Velikost generovaného proudu je však závislá na míře ozáření PN přechodu článku, tzn. že je uvolněno jen tolik elektronů kolik fotonů na článek dopadlo [1].

2. Základní pojmy sloužící k popisu vlastností polovodičů

Vodivostní pás – interval energií, při kterých nejsou elektrony vázány ke konkrétním atomům a mohou se pohybovat v látce volně.

Valenční pás – poslední (nejvyšší) pás, kde jsou elektrony v základním stavu.

Zakázaný pás – interval energií, kde se nemůže nacházet žádný z elektronových stavů. Podle šířky zakázaného pásu rozdělujeme látky na vodiče (mají nulovou šířku zakázaného pásu), polovodiče (zakázaný pás nenulový avšak menší než 3 eV) a izolanty (zakázaný pás je větší než 3 eV).

Majoritní nosiče náboje – náboje, které vznikly v polovodiči vytvářením chemických vazeb prvků s různým mocenstvím. V polovodiči typu P to jsou díry (neobsazené místo po elektronu v chemické vazbě) a v polovodiči typu N elektrony (tyto elektrony se nemohou účastnit chemické vazby a jsou k atomům vázány velmi volně). Koncentrace majoritních nosičů náboje je v polovodiči obvykle o několik řádů vyšší, než koncentrace minoritních nosičů.

Minoritní nosiče náboje – náboje opačné polaritě oproti nosičům majoritním v dané oblasti. Minoritních nosiče v polovodiči vznikají hlavně tepelným pohybem, dopadem fotonů nebo elektricky nabitých částic.

PN přechod – rozhraní v polovodiči, kde dochází ke změně typu majoritních nosičů náboje.

Heteropřechod – rozhraní v polovodičích s různými šířkami zakázaného pásu, podmínkou je plynulá návaznost jednotlivých materiálů na úrovni krystalové mřížce. Využití heteropřechodů je převážně v optoelektronických součástkách a vysokofrekvenčních tranzistorech.

Ochuzená vrstva – oblast v okolí PN přechodu, ve které majoritní nosiče náboje difundují na druhou stranu PN přechodu, kde se stávají minoritními nosiči náboje a následně rekombinují. Tím se v okolí přechodu vytvoří oblast bez volných nosičů náboje.

Rekombinace v polovodiči – proces, při kterém elektron z vodivostního pásu přejde do valenčního pásu. Rekombinace může být buď zářivá (doprovázena emisí fotonu), nebo nezářivá (přebytečná energie se využije na kmity atomů v krystalové mřížce) [2].

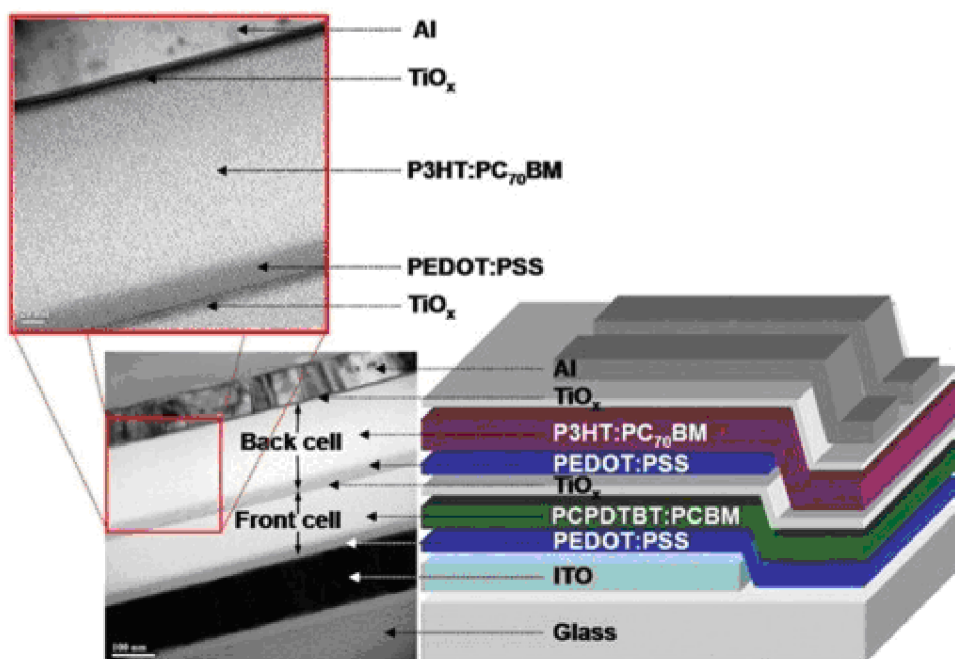
3. Druhy fotovoltaických článků

3.1. Křemíkové fotovoltaické články

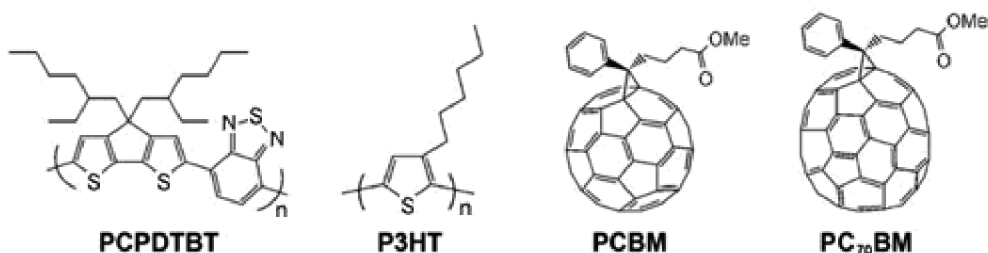
Fotovoltaické články vyrobené z křemíku využívají k přeměně světelného záření na elektrickou energii fyzikální procesy, ke kterým dochází v okolí PN přechodu. V místě PN přechodu dochází k difúzi jednotlivých nosičů náboje z jedné strany přechodu na druhou, kde následně rekombinují. V tomto místě dojde k vytvoření úzké oblasti bez volných nosičů náboje (tzv. ochuzená vrstva). Dojde-li v ochuzené vrstvě k absorpci fotonu, vznikne volný pár elektron díra. Tento jev se nazývá vnitřní fotoelektrický jev. Vznikem tohoto volného páru elektron – díra dochází k proudu náboje minoritních nosičů PN přechodem. Je-li článek bez zátěže, je proud minoritních nosičů kompenzován proudem majoritních nosičů náboje, což se projeví jako elektrické napětí na kontaktech článku. Připojením článku k zátěži začne touto protékat fotoelektrický proud, který je úměrný míře osvětlení článku a jeho konverzní účinnosti. K výrobě článků se nejčastěji využívá monokrystalický, polykrystalický a amorfni křemík. Každá z těchto struktur křemíku má jinou šířku zakázaného pásu a podle něj se určuje konverzní účinnost celého solárního článku. Proto je nejpoužívanější monokrystalická struktura, která je nejčistší a je u ní dosaženo největší účinnosti. Naopak nevýhodou použití monokrystalické struktury k výrobě článků je vyšší cena oproti amorfni a polykrystalické struktuře. Další nevýhodou je nízká mechanická odolnost všech křemíkových článků [2].

3.2. Články z organických polymerů

K odstranění některých neduhů anorganických článků je možné s využitím organických polymerů, které nejsou tak nákladné na výrobu a mají daleko větší mechanickou odolnost (Obr. 4). Naopak se prozatím potýkají s velmi nízkou účinností což je staví do pozice kdy je nelze využít v širším měřítku. Nejvyšší účinnosti organických solárních článků se nedávno podařilo dosáhnout týmu vědců pod vedením profesora Alana Heegera z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, nositele Nobelovy ceny za chemii. Účinnost článků dosahovala 6,5 % (r. 2007). Nutno podotknout, že v roce 2005 byl rekord v účinnosti organických článků pouhá 3 %. Současný nejúčinnější solární článek, vyrobený z polovodivého polymeru a molekul fullerenu je složen ze dvou subčlánků umístěných nad sebou v takzvaném tandemovém uspořádání (Obr. 1) [2].



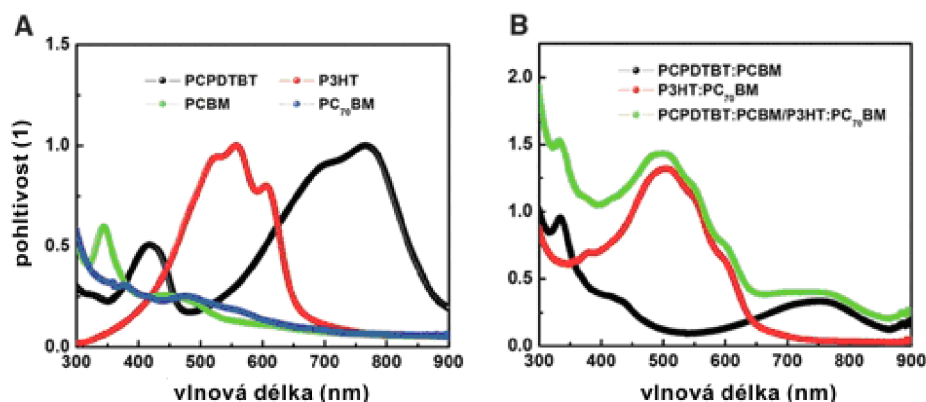
Obr. 1 Průřez tandemovou strukturou solárního článku z organických polymerů [2]



Obr. 2 Strukturální vzorce molekul využívaných v organických solárních článcích (vpravo tvoří skelet fulleren) [2]

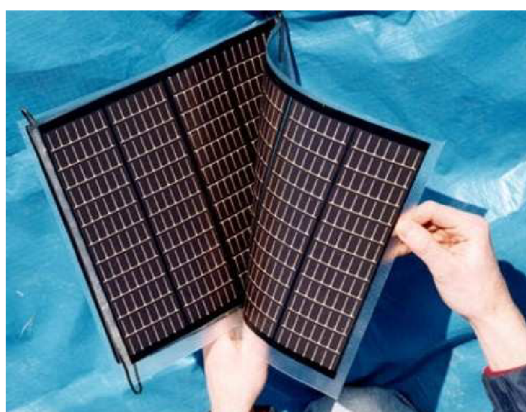
Články jsou odděleny vrstvou oxidu titanu, která plní několik úloh. Tvoří mezivrstvu pro navázání různých druhů materiálů obou článků, které mají odlišné chemické vlastnosti. Dále slouží jako transportní vrstva pro elektrony a brání průchodu děr. Vrstva oxidu titanu je opticky polopropustná, její optické parametry (zejména koeficient odrazu) byly zvoleny tak, aby se v jednotlivých článcích absorbovalo optimální množství fotonů určité vlnové délky. Každý z dvojice článků je tedy citlivý na jinou část spektra slunečního záření. Hlavní materiály tvoří sloučeniny P3HT a PCPDTBT. P3HT pokrývá podstatnou část viditelného spektra, zatímco PCPDTBT absorbuje nejvíce v blízké infračervené a také v ultrafialové oblasti. Jejich strukturální vzorce jsou uvedeny na Obr. 2. Tyto materiály samy o sobě nedokáží přeměnit sluneční záření na elektrickou energii. Ke konverzi energie dochází v okolí heteropřechodů vytvořených sloučeninami PCPDTBT:PCBM pro blízkou

infračervenou a ultrafialovou oblast vlnových délek. P3HT:PC70BM je aktivní ve viditelné oblasti spektra (Obr. 3) [2].



Obr. 3 Absorpční koeficienty jednotlivých složek polovodiče v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření (obr. A) a sloučenin těchto materiálů obsahující heteropřechody (obr. B) [2]

Tandemové články jsou většinou řešeny tak, že materiál, který má větší šířku zakázaného pásu je realizován na horní straně a materiál s menší šířkou zakázaného pásu na straně druhé. Tímto se fotony s kratší vlnovou délkou absorbují v horní vrstvě a fotony, které mají delší vlnovou délku, projdou skrz materiál s větší šířkou zakázaného pásu do spodní vrstvy kde se absorbují. Díky tomu je dosaženo větší účinnosti celého článku a oba tyto subčlánky tandemové struktury mají velmi podobné voltampérové charakteristiky. Oproti tomu článek vytvořený Kalifornskou univerzitou byl vytvořen opačným uspořádáním struktur, kde subčlánek s větší šířkou zakázaného pásu je realizován na straně spodní. Díky tomu nedochází k tak značnému útlumu záření vlivem tloušťky vrstvy s větší šířkou zakázaného pásu a celkovému snížení účinnosti [2].



Obr. 4 Články z organických polymerů mají vynikající mechanické vlastnosti, které je předurčují k použití v mobilních zařízeních [2]

4. Využití elektrické energie z fotovoltaických panelů

Pomocí solárních článků lze realizovat aplikace o výkonech od mW až po MW. Abychom mohli elektrickou energii ze solárních panelů využít naplno je potřeba k nim připojit kromě elektrických spotřebičů další technické prvky - např. akumulátorovou baterii, regulátor, napěťový měnič, sledovač Slunce, indikační a měřicí přístroje. Takto propojená sestava prvků se nazývá fotovoltaickým systémem. Složení a množství těchto prvků vyplývá z druhu aplikace pro kterou je fotovoltaický systém využíván [3].

Systemy nezávislé na rozvodné síti (grid-off) jsou instalovány na místech vzdálených od rozvodné sítě více než 500 až 1000 m.. Výkonově se pohybují v intervalu 1 až 10 000 wattů a využívá se zde energeticky úsporných spotřebičů [3].

Systemy s přímým napájením jsou realizovány tam, kde může připojené elektrické zařízení plnit svoji funkci jen po dobu dostatečné intenzity slunečního záření (zavlažovací systémy, vzduchotechnika...). Obvod tvoří jen solární panel a elektrický spotřebič [3].

Systemy s akumulací elektrické energie – u těchto systémů se předpokládá, že doba, kdy je k dispozici energie ze solárních panelů, není většinou totožná s dobou, kdy nastává její největší potřeba. Proto jsou nezbytnou součástí takovýchto systémů akumulátorové baterie. Využívají se především jako zdroje elektrické energie pro chaty a rodinné domy, napájení dopravní signalizace, telekomunikačních zařízení nebo monitorovacích přístrojů v terénu, zahradní svítidla, světelné reklamy [3].

Hybridní autonomní systémy – jejich využití je v napájení budov s celoročním provozem kdy je hlavně v zimních měsících téměř nemožné získat dostatečné množství energie z fotovoltaického zdroje. V takovém případě se do systému zapojí doplňkový zdroj elektřiny, který pokryje potřebu elektrické energie v obdobích s nedostatečným slunečním svitem. Takovým zdrojem může být větrný generátor, spalovací generátor aj [3].

Systemy dodávající energii do rozvodné sítě (grid-on) - tyto systémy jsou nejvíce uplatňovány v oblastech s hustou sítí elektrických rozvodů. V době kdy je dostatek slunečního svitu jsou spotřebiče napájeny z fotovoltaických panelů. Případná přebytečná energie se dodává do veřejné elektrické sítě a naopak v době nedostatku slunečního svitu je elektrická energie z rozvodné sítě odebírána. Systém je plně automatický díky mikroprocesorovému

řízení síťového měniče. Připojení k síti podléhá schvalovacímu řízení u rozvodných závodů. Špičkový výkon fotovoltaických systémů připojených k rozvodné síti je v rozmezí kW až MW. Dnes představují cca 20 % z instalovaných systémů. V České republice je realizováno několik systémů tohoto typu. Jedním z nich je fotovoltaická elektrárna s výkonem 10 kWp na hoře Mravenečník v Jeseníkách. Dalším systémem je solární prodloužení fasády s barevnými solárními články na hotelu Panorama v Praze – Pankráci o výkonu 6 kWp. V Brně pak 20 kW na střeše VUT na Technické 8 a cca 30kW na střeše Pedagogické fakulty na Poříčí [3].

5. Organické materiály pro fotovoltaické aplikace

Jak už bylo řečeno důvodů proč využít organické materiály k výrobě solárních článků je několik: cenová dostupnost, snadnější zpracování aj. Vrstvy se tvoří metodou rotačního nanášení (spin coating), metodou vakuového napařování (vacuum evaporation) a také metodou materiálového tisku (material printing). Organické materiály také nabízí velké množství různých chemických struktur a jejich funkcí (polymery, oligomery, barvy, barviva, pigmenty, tekuté krystaly, ...) [4].

5.1. Vývoj organických solárních článků

Jedny z prvních organických článků byly tvořeny malými molekulami (donory a akceptory). První heterostrukturální dvojvrstva byla tvořena tenkou vrstvou Cu-ftalocyaninu a derivátu perylenu mezi elektrodou ITO (oxid india a cínu) a stříbrnou elektrodou [4]. Konverzní účinnost se pohybovala kolem 1%, což plynulo z voltampérové charakteristiky kde byl znatelný faktor plnění vysoké hodnoty.

Další krok ve vývoji struktury organických solárních článků vycházel z existence pohyblivých fotoindukovaných nosičů náboje v polymerech. Kombinace konjugovaného systému (polymeru) s molekulou akceptoru způsobuje při fotoexcitaci elektronu větší pohyblivost nosičů náboje a větší konverzní účinnost, než v samotném konjugovaném systému [4]. Jedny z prvních článků tvořené touto strukturou tvořily dvě vrstvy. Jednou z nich byl poly fenylenvinylem – PPV, který byl donorového typu, a jeho deriváty a akceptor tvořily převážně molekuly fullerenu (C_{60}), které pojmu až šest elektronů. Tím, že byl fulleren přidán k polymeru výrazně klesla luminiscence a absorpce přešla ke kratším vlnovým délkám světelného záření, konverzní účinnost se pohybovala kolem 2,5% až 4% [4].

5.2. Organické materiály používané v současnosti

Fulleren (C_{60}) a jeho deriváty jsou dobrými akceptory a jejich volné elektrony mají značnou pohyblivost. Pigment perylen je akceptor s větší absorpcí v blízké infračervené oblasti. Ftalocyaniny, porfyriny a příbuzné molekuly jsou dobrými donory s dobrou elektronovou pohyblivostí. Všechny tyto molekuly mohou být dopovány jinými látkami a tím zvýšena rychlost transportu nosičů náboje. Například přidavek polymeru MEH-PPV v molekule C_{60} výrazně zvyšuje pohyblivost elektronů [4].

5.3. Vodivost organických látek

Obsahuje-li pevná látka volné nosiče náboje, může v blízkosti homogenního elektrického pole (konstantní intenzita elektrického pole E) dojít k pohybu těchto volných nosičů a tím ke vzniku elektrického pole.

$$E = \frac{U}{L} = konst., \quad (1)$$

kde L je tloušťka vzorku mezi elektrodami a U je napětí přiložené na vzorku. Z toho plyne, že proudová hustota je úměrná intenzitě elektrického pole

$$j = \sigma E, \quad (2)$$

kde σ je měrná elektrická vodivost (konduktivita). Tu pak určíme z průřezu vzorku S a jeho tloušťky (délky) L

$$\sigma = \frac{IL}{US} = G \frac{L}{S}, \quad (3)$$

kde I je elektrický proud procházející vzorkem G je elektrická vodivost (konduktance). Převrácenou hodnotou elektrické vodivosti je elektrický odpor (rezistance) R a převrácenou hodnotou měrné elektrické vodivosti je měrný elektrický odpor (rezistivita). Rychlost nosičů náboje v je úměrná intenzitě pole E

$$v = \mu E, \quad (4)$$

kde μ je pohyblivost nosičů náboje.

Potenciálním zdrojem volných nosičů náboje v organických molekulách jsou π -elektrony, které se mohou volně pohybovat po konjugované části molekuly. Čím je konjugovaný systém rozlehlejší, tím je přenos delokalizovaných π -elektronů snazší. Elektrická vodivost roste s prodloužením průměrné délky elektronového konjugovaného skeletu a může být omezena mnoha faktory [4]:

- délky jednoduchých a dvojných vazeb nejsou stejné a jejich střídání sice stabilizuje polymer, ale omezuje elektronovou delokalizaci;

- konjugaci může rušit rotace řetězců;
- pohyblivost nosiče náboje omezují bariéry mezi řetězci.

Samotná konjugace proto často nestačí k vytvoření dobře vodivého organického materiálu. Vysoká vodivost závisí také na silných mezimolekulových interakcích iontových struktur, které vznikají v π -elektronových (D) – akceptorových (A) systémech. V nich dochází k přenosu náboje z donoru na akceptor podle rovnice $D + A \rightarrow D^{+\delta} + A^{-\delta}$, kde δ je přenesený náboj. Pokud vykazuje jedna molekula afinitu k elektronu a má dostatečně nízký molekulový orbital, existuje pravděpodobnost přechodu jednoho π -elektronu z donorové molekuly s nezměněnou orientací spinu na molekulární orbital akceptoru. Tím dojde k vytvoření vazby přechodového typu mezi vazbou kovalentní a iontovou [4].

5.4. Fotovodivost

Je to změna elektrické vodivosti látky vlivem ozáření; tj. při interakci s fotonem. Pokud je záření polovodičem absorbováno dojde buď k vytvoření volného nosiče náboje, tzn. že dojde ke zvýšení elektrické vodivosti a nebo se absorbovaná energie přemění v teplo což vede k možnému zvýšení temnotní vodivosti. Energie fotonu $h\nu$ větší než energie zakázaného pásu E_g vyvolá absorpci fotonu v polovodiči a následně excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Za běžných podmínek migruje excitovaný elektron a díra k opačně nabitým pólům polovodiče. Elektrony a díry, které jsou generované fotonem, ve vodivém polymeru, jsou vázány jako exciton. Páry elektron - díra obvykle rekombinují čímž je získán počáteční stav polovodiče. V elektrickém poli nebo na jeho rozhraní se takto vzniklé páry mohou separovat na volné elektrony a díry, které jsou nosiče elektrického proudu.

Elektrická vodivost polovodiče, jejíž změna byla vyvolána vlivem elektromagnetického záření, se po přerušení záření vrací k hodnotě před ozářením. U některých polovodičů dojde k návratu do původního stavu již za několik μ s, jiné typy polovodičů dosáhnou rovnovážného stavu za mnohem delší dobu (minuty až hodiny) [4].

Fotovodivost $\Delta\sigma$ je dána rozdílem vodivosti za světla a za tmy

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_t = e\mu\Delta n_f + en_f\Delta\mu, \quad (5)$$

kde e je elementární náboj, Δn_f je změna koncentrace volných nosičů náboje při osvětlení a μ jejich pohyblivost, σ_s a σ_t jsou elektrická vodivost za světla a za tmy.

V ideálním krystalu bez záchytných elektronových stavů je koncentrace volných fotogenerovaných elektronů n_f a děr p_f stejná

$$n_f = p_f = \sqrt{\left(\frac{G}{\gamma}\right)}, \quad (6)$$

kde G je rychlost fotogenerace párů elektron – díra a γ je bimolekulární rekombinační koeficient.

Hustota fotoproudu je dána součtem hustot proudu elektronů

$$j_n = e\mu_n n_f E + eD_n \Delta n_f, \quad (7)$$

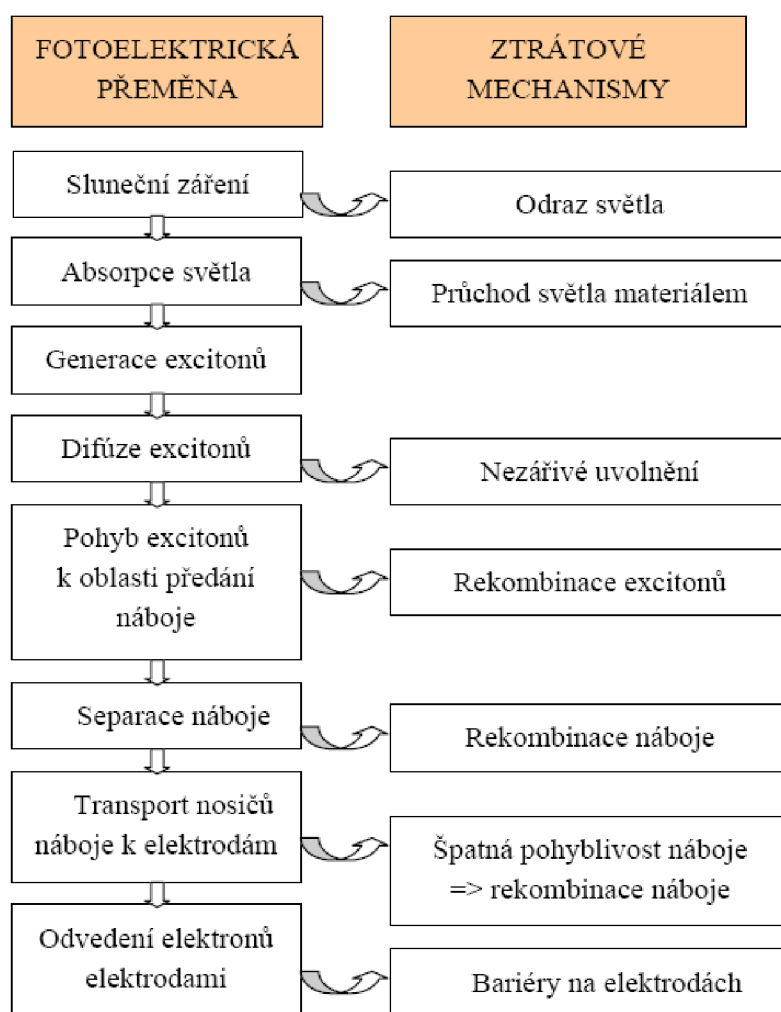
a proudu děr

$$j_p = e\mu_p p_f E + eD_p \Delta p_f, \quad (8)$$

kde μ_n a μ_p jsou pohyblivosti elektronů a děr, D_n a D_p jsou difúzní koeficienty a E je intenzita elektrického pole [4].

5.5. Fotoelektrická přeměna v organických polovodičích

Během vzniku elektrické energie přeměnou slunečního záření dochází k několika na sebe navazujícím situacím. Může dojít buďto k odrazu části dopadajícího záření, nebo naopak část proudu fotonů projde materiálem, a pro nás nejdůležitější je záření které je absorbováno, čímž dojde ke generaci nosičů náboje disociací excitonu a vzniku námi požadovaného proudu a napětí [4]. Na Obr. 5 jsou uvedeny jednotlivé kroky fotoelektrické přeměny a ztrát, ke kterým při ní dochází.

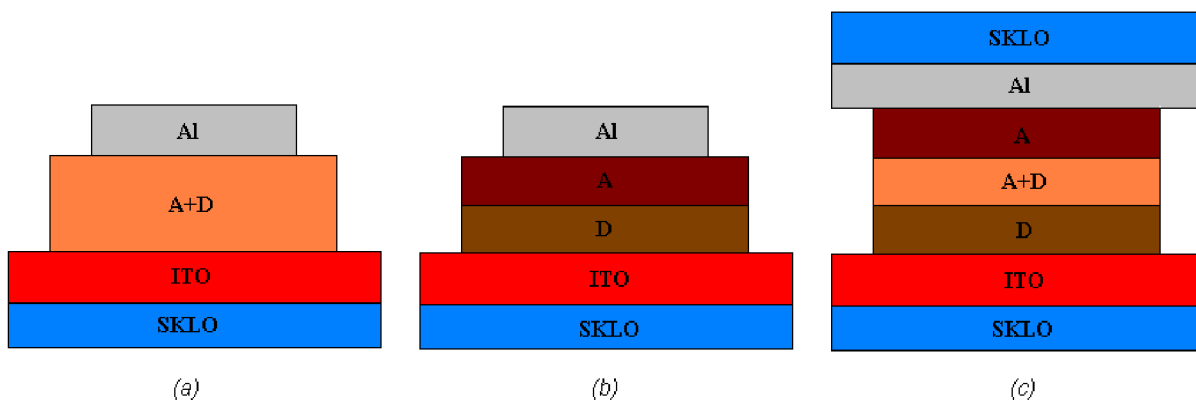


Obr. 5 Přehled kroků fotoelektrické přeměny a ztrát, ke kterým při ní dochází [4]

5.6. Struktura a technologie organických solárních článků

Transport excitonů i náboje v organických materiálech probíhá přeskokem mezi jednotlivými molekulami. Z toho vyplývá, že pokud jsou molekuly blízko u sebe, zmenšuje se šířka mezimolekulární bariéry, také se zvyšuje absorpční koeficient (látkou může být absorbováno více světla). Také je známo, že plošné molekulární struktury obecně mají lepší vodivé vlastnosti než objemové 3D struktury. Aby mohlo dojít k účinné přeměně fotonu na volné nosiče náboje a zároveň byly splněny strukturní požadavky, byla vyvinuta řada různých uspořádání materiálů v organických solárních člancích [4].

Na Obr. 6 jsou různé typy uspořádání solárních článků obsahujících dva organické materiály, elektronový donor (D) a elektronový akceptor (A). Mezi nimi dochází k separaci náboje. V ideálním případě by donorový materiál byl pouze kontaktní s materiálem elektrody s vyšší výstupní prací (ITO) a akceptorový materiál s elektrodou s nižší výstupní prací (Al) [4].



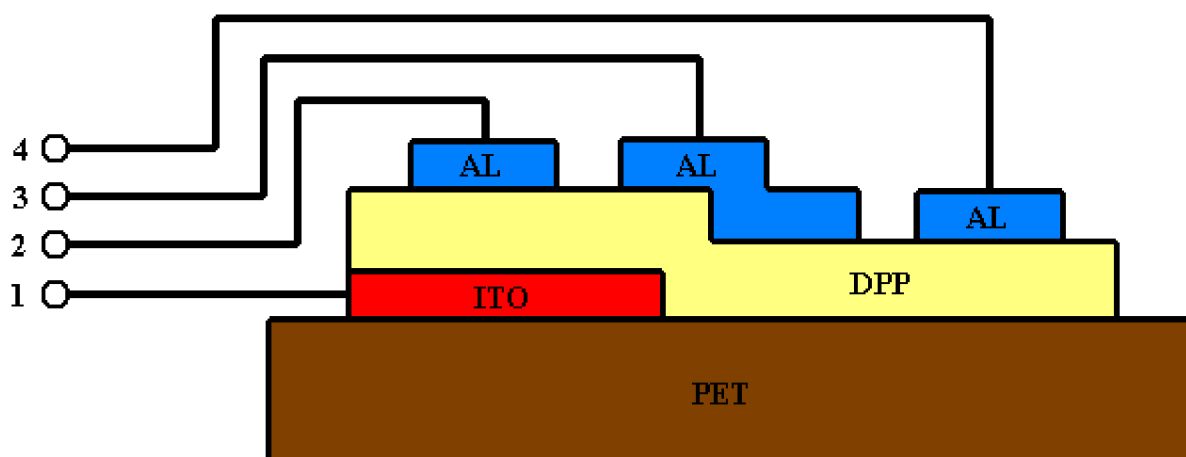
Obr. 6 Příklady uspořádání D / A polymerů v organických solárních člancích, (a) směs polymerů, (b) dvě vrstvy, (c) polymery v několika vrstvách

Experimentální část

6. Příprava vzorků

V teoretické části jsme si popsali několik struktur, které jsou připravovány na FCH VUT v Brně. Nyní si popíšeme postup přípravy struktury, kterou jsme podrobili měření na impedančním analyzátoru HP 4192A metodou impedanční spektroskopie.

Vzorek je realizován na podložce z PET, na které je nanесena vrstva ITO, která tvoří jeden z kontaktů vzorku, další 3 kontakty tvoří napařená vrstva Al. Po odstranění krycí fólie v místech kde není potřeba vrstva ITO se tato vrstva odleptá v roztoku Zn + HCl. Následuje několikanásobné čištění v několika roztocích v následujícím pořadí: tenzid, voda, aceton, chloroform. Po důkladném očištění nanесeme pomocí technologie spin-coating (kápnutí látky během její rotace) aktivní vrstvu DPP v požadovaném množství 40 μ l (U11) a 50 μ l (U12) v rozmezí od 1 do 5 otáček za minutu (pro 3 vzorky každé struktury) při teplotě 25°C. Po zaschnutí vrstvy DPP se napaří kontaktovací plošky vrstvou Al. Finální operací v průběhu výroby každého vzorku je jeho nekontaktování Cu drátkem pomocí Ag pasty. Mým úkolem byla příprava podložek, odleptání vrstvy ITO požadovaného tvaru a finální kontaktování vzorku měděnými drátky. Měřená struktura vzorku umožňovala studium pěti typů systémů na stejném materiálu, jednalo se o dvě sendvičové struktury (kontakty 1 - 2, 1 - 3), gapové struktury (kontakty 2 - 3, 3 - 4), resp. tříelektrodový tranzistorový systém (Source – Drain mezi kontakty 2 - 3, s řídicí elektrodou Gate tvořenou kontaktem 1) (Obr. 7).



Obr. 7 Struktura vzorku s aktivní tenkou vrstvou DPP

7. Charakterizace vzorku

7.1. Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je metoda využívající měření vodivosti vzorků ke zjištění jejich elektrochemických vlastností. Je charakterizována měřením a analýzou jedné nebo všech čtyř impedanci příbuzných funkcí (Tab. 1 a Tab. 2): *impedance* Z

admitance Y

modulární funkce M

elektrické permitivity ε

Tab. 1 Tabulka vztahů těchto funkcí [5]

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε

Tab. 2 Matematické vyjádření těchto funkcí

Impedance $Z(\omega) = R_s(\omega) - jX_s(\omega)$	Resistance $R_s(\omega)$	Reaktance $X_s(\omega) = [\omega C_s(\omega)]^{-1}$
Admitance $Y(\omega) = G_p(\omega) - jB_p(\omega)$	Konduktance $G_p(\omega)$	Susceptance $B_p(\omega) = \omega C_p(\omega)$
Modulární funkce $M(\omega) = M'(\omega) - jM''(\omega)$	$M'(\omega) = j\omega C_0 R_s$	$M''(\omega) = -j\omega C_0 X_s$
Dielektrická permitivita $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$	Imaginární permitivita $\varepsilon'(\omega) = (j\omega C_0)^{-1} - jG_p(\omega)$	Reálná permitivita $\varepsilon''(\omega) = -(j\omega C_0)^{-1} B_p(\omega)$

Měřili jsme přímo impedanci, která je rovna

$$Z(\omega) = R_s(\omega) - jX_s(\omega) \quad (9)$$

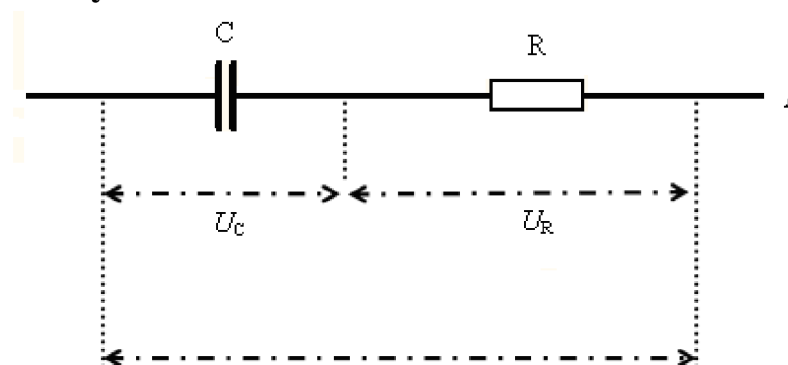
kde R_s je rezistance a X_s je reaktance rovna

$$X_s(\omega) = [\omega C_s(\omega)]^{-1} \quad (10)$$

kde $C_s = \frac{\epsilon_0 S_c}{l}$ je geometrická kapacita za předpokladu, že by se jednalo o vakuový kondenzátor.

Impedanční spektroskopii můžeme v praxi realizovat několika způsoby. Dvoubodová metoda je z nich nejjednodušší, ve stejném místě se měří napětí i proud, nejsou tedy eliminovány nehomogenity vzorku [5].

7.1.1. Sériový RC obvod



Obr. 8 sériový RC obvod

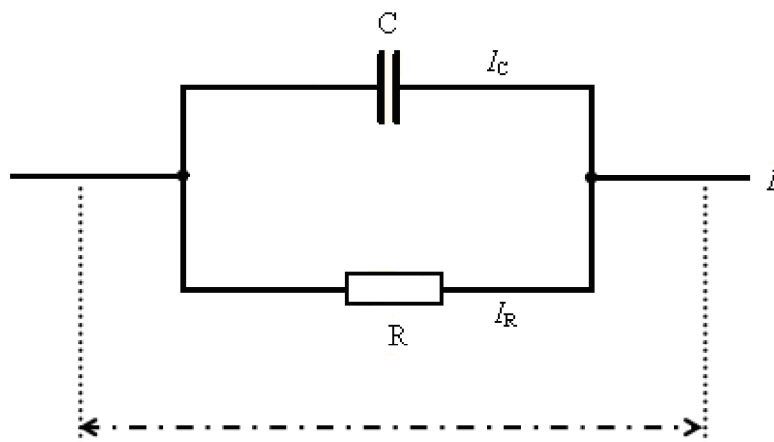
Pro RC obvod v sériovém zapojení (Obr. 8) platí :

$$Z_s = \sqrt{R_s^2 + X_s^2} = \frac{U}{I}, \quad (11)$$

$$X_s = \frac{1}{\omega C}, \quad (12)$$

kde Z je impedance v $[Z] = \Omega$, R je rezistance v $[R] = \Omega$, X je reaktance v $[X] = \Omega$, U je napětí ve $[U] = V$, I je proud v $[I] = A$, ω je úhlová frekvence v $[\omega] = \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

7.1.2. Paralelní RC obvod



Obr. 9 paralelní RC obvod

Pro RC obvod v paralelním zapojení (Obr. 9) platí :

$$Y_p = \sqrt{G_p^2 + B_p^2} = \frac{1}{Z}, \quad (13)$$

$$B_p = \frac{1}{X_p} = \omega C, \quad (14)$$

kde Y je admitance v $[Y] = S$, G je konduktance v $[G] = S$, B je susceptance v $[B] = S$.

Častěji se využívá třibodové nebo čtyřbodové zapojení:

- Při třibodovém i čtyřbodovém měření se používá referenční elektroda Vysoká impedance jejího kontaktu způsobuje různá zkreslení, protože měření impedance Z_{app} je určeno:
- skutečnou impedancí vzorku Z_{BK} ,
- impedancí Z_{RW} , Z_{RC} , Z_{WE} (Z_{CE}), které vyjadřují impedanci referenční elektrody vůči pracovní elektrodě, referenční elektrody vůči měřicí elektrodě, pracovní (měřicí) elektrody [5].

Zdánlivá impedance Z_{app} je dána podílem rozdílu potenciálů mezi uzly b a d a proudem I

$$Z_{app} = \frac{\Delta V}{I} = \frac{V_b - V_d}{I}, \quad (15)$$

Zdánlivá impedance měřicí elektrody Z_{app}^{CE} resp. Z_{app}^{WE} je dána vztahem

$$Z_{app}^{CE} = r_{RC} Z_{BK} \quad \text{resp.} \quad Z_{app}^{WE} = r_{RW} Z_{BK}, \quad (16)$$

kde $r_{RW(RC)}$ je korekční faktor, který je roven

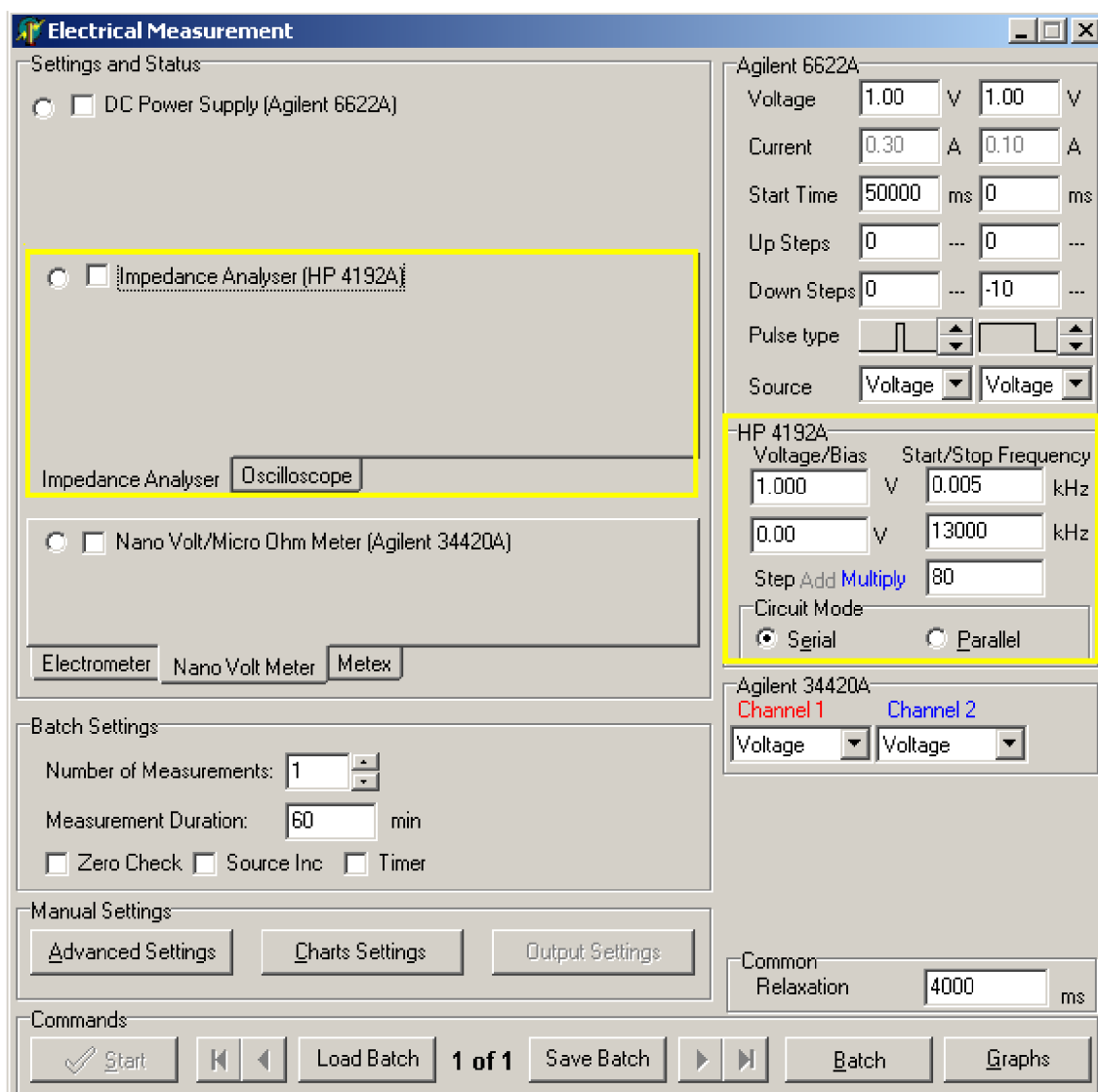
$$r_{RW(RC)} = \frac{Z_{INPUT}}{Z_{INPUT} + Z_{RW(RC)}}, \quad (17)$$

kde $Z_{RW(RC)} = R_{RW(RC)} = (6 - 8) \cdot 10^5 \Omega$ je odpor napěťových přívodních vodičů a Z_{INPUT} je rovno

$$Z_{INPUT} = R_{INPUT} + \frac{1}{j\omega C_{INPUT}}, \quad (18)$$

kde $R_{INPUT} = 1 \text{ M}\Omega$, $C_{INPUT} = 2,5 \text{ pF}$ [5].

7.2. Grafické rozhraní programu pro měření

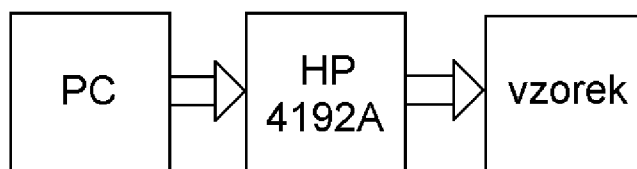


Obr. 10 Grafické rozhraní programu pro měření

Program (Obr. 10) je určen jak pro měření stejnosměrných tak střídavých charakteristik, kde pro každé měření je určen jiný měřicí přístroj. U měření impedanční spektroskopie pomocí HP 4192A lze nastavit amplitudu napětí přiloženého na vzorek, bias (offset), frekvenční rozsah měření, počet kroků měření a je zde i nabídka sériového či paralelního způsobu zapojení. Lze nastavit veličiny, které budou při měření zobrazovány v grafech nebo lze také nastavit dávky pro urychlení, zjednodušení, zautomatizování měření a ušetření času obsluhy.

7.3. Schéma měření

Schéma zapojení (Obr. 11) je velice jednoduché, přes sběrnici GPIB je k PC připojen analyzátor HP 4192A, ke kterému se připojují vzorky pomocí stíněných koaxiálních kabelů, zakončených konektory BNC. K měření fotovodivosti byl použit světelný zdroj simulující sluneční záření AM 1,5.



Obr. 11 Schéma měření

8. Vyhodnocování výsledků

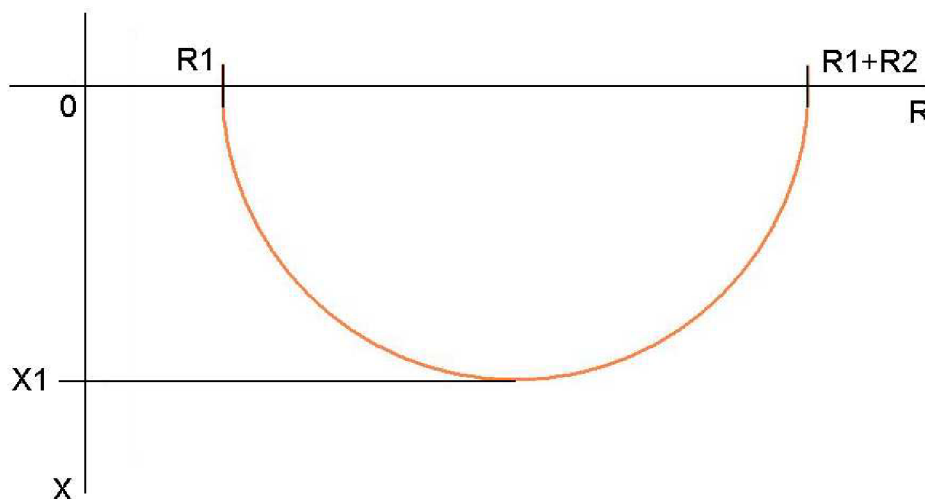
Při vyhodnocování jsme museli provést několik výpočetních operací abychom se dostali k potřebným výsledkům. Jelikož měření probíhalo v paralelním režimu měření admitance Y , kde výstupními hodnotami jsou konduktance G a susceptance B , přepočítali jsme je na hodnoty rezistance R a reaktance X podle vzorců:

$$R = \frac{G}{G^2 + B^2} \quad (19)$$

pro výpočet rezistance $[R] = \Omega$, kde $[G]=S$ je konduktance a $[B]=S$ susceptance a pro výpočet reaktance $[X] = \Omega$

$$X = -\frac{B}{G^2 + B^2} \quad (20)$$

kde je záporné znaménko z důvodu vykreslení Cole – Cole diagramu (Obr. 12) ve čtvrtém kvadrantu.



Obr. 12 Ideální půlkružnice Cole – Cole diagramu

Hodnoty rezistorů získáme odečtením přímo z grafu (Obr. 13). Z důvodu nedokonalosti měřených vzorků je třeba proložit vykreslený Cole – Cole diagram ideální půlkružnicí, a tím zvýšit přesnost odečítaných hodnot.

Rovnice půlkružnice:

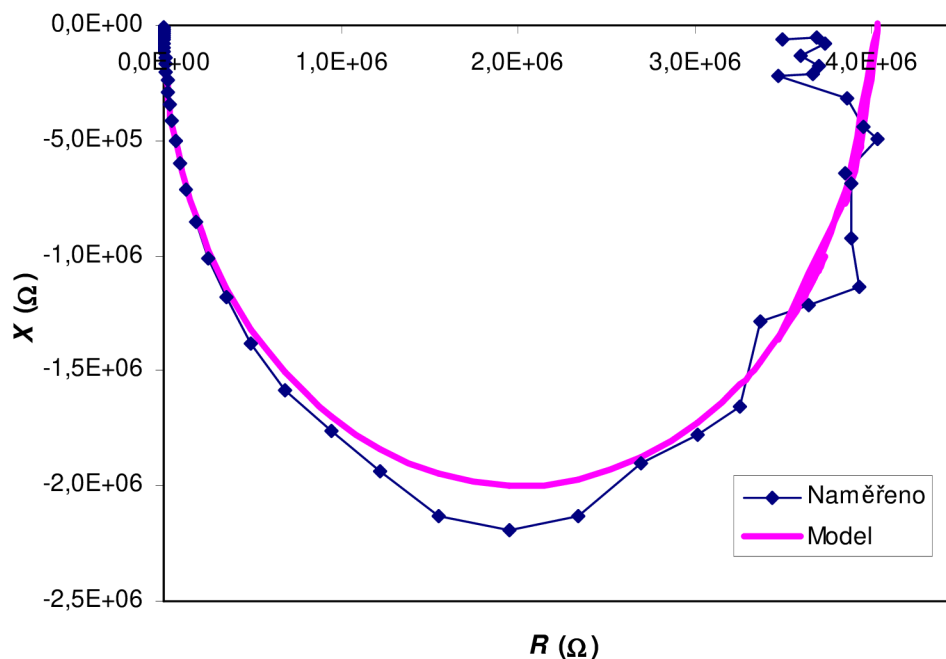
$$X_2 = -\sqrt{\left(\frac{R_2}{2}\right)^2 - \left(R - \frac{R_1 + R_2}{2}\right)^2}, \quad (21)$$

kde $[X_2] = \Omega$ je vypočtená reaktance modelové funkce a $[R] = \Omega$ je neměřená rezistance. Z důvodu že odpor $R_2 \gg R_1$ hodnotu odporu R_1 zanedbáme.

Z hodnoty X_1 (Obr. 12) lze vypočítat kapacitu kondenzátoru C_1 (Obr. 14) pomocí rovnice

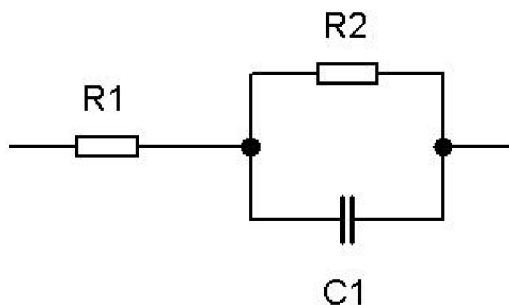
$$C_1 = \frac{1}{\omega X}, \quad (22)$$

pro $\omega = 2\pi f$. Frekvence f je vázána na hodnotu reaktance X , která byla při této frekvenci naměřena a π je Ludolfovo číslo.



Obr. 13 Ukázka proložení naměřených hodnot modelovou funkcí pro snadnější odečet hodnot z grafu

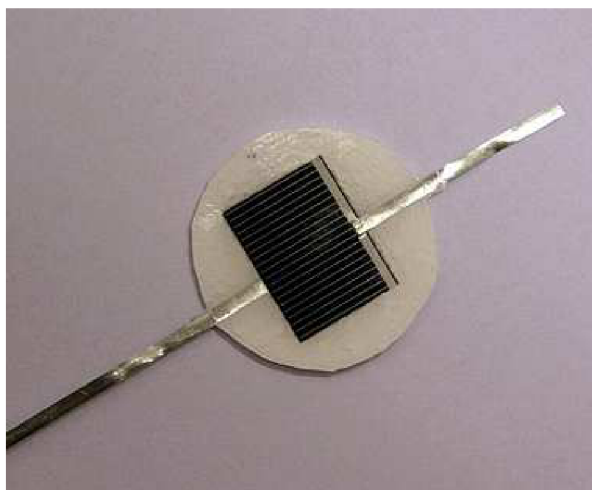
Na Obr. 14 je náhradní zapojení organické struktury kde rezistor R_1 představuje odpor přívodních měděných drátků a kontaktních hliníkových plošek. Rezistor R_2 , představující odpor aktivní vrstvy a kondenzátor C_1 , což je kapacita celé struktury, kde aktivní vrstva představuje dielektrikum a hliníkové plošky desky tohoto kondenzátoru.



Obr. 14 Náhradí model organické struktury

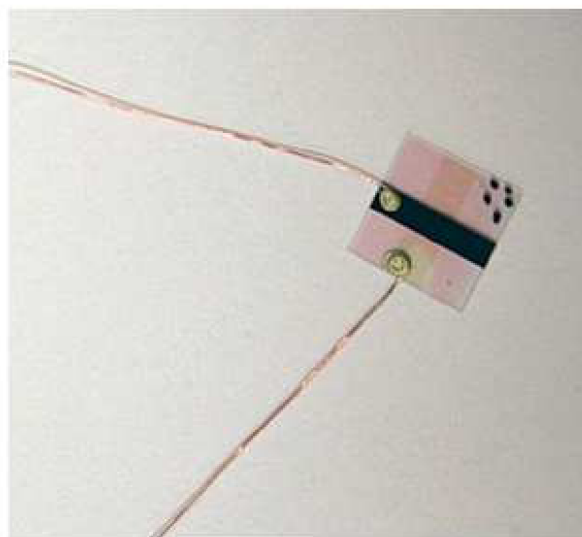
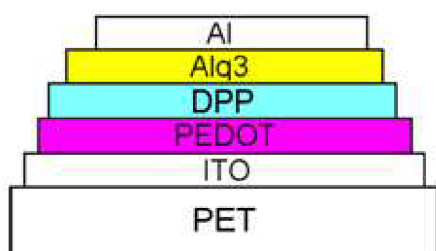
9. Vlastní měření

Před vlastním měřením organické struktury jsme aparaturu testovali a kalibrovali na vzorku křemíkového solárního článku, zapůjčeného od firmy SOLARTEC (Obr. 15).



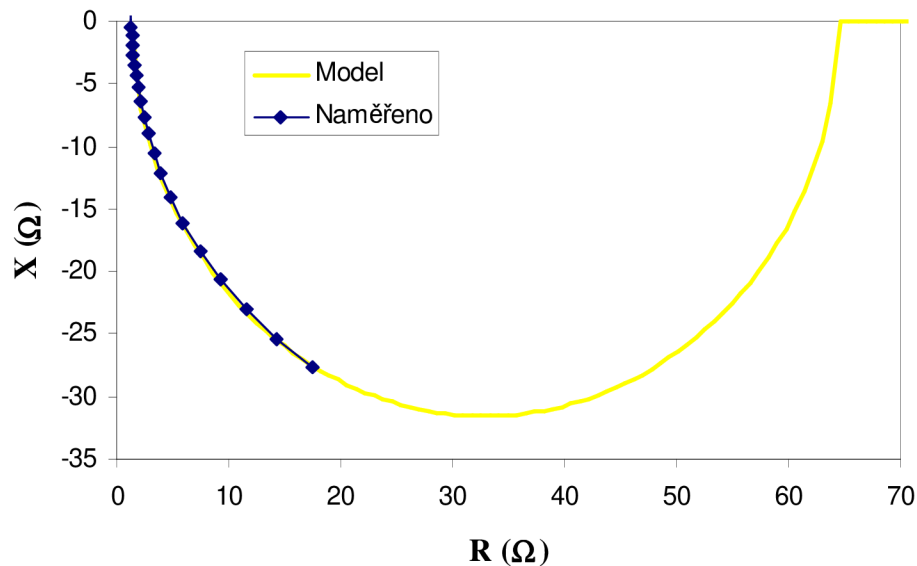
Obr. 15 Solární článek fy SOLARTEC

Toto kontrolní měření probíhalo na organické struktuře (Obr. 16) při napětí $U \in \langle -2; 3 \rangle \text{V}$ a rozsahu frekvence $f \in \langle 5; 13 \cdot 10^6 \rangle \text{Hz}$.



Obr. 16 Struktura organické součástky s tenkou aktivní vrstvou DPP určené k porovnání s křemíkovým článkem (vlevo), fotografie měřené struktury (vpravo)

Cole - Cole diagram



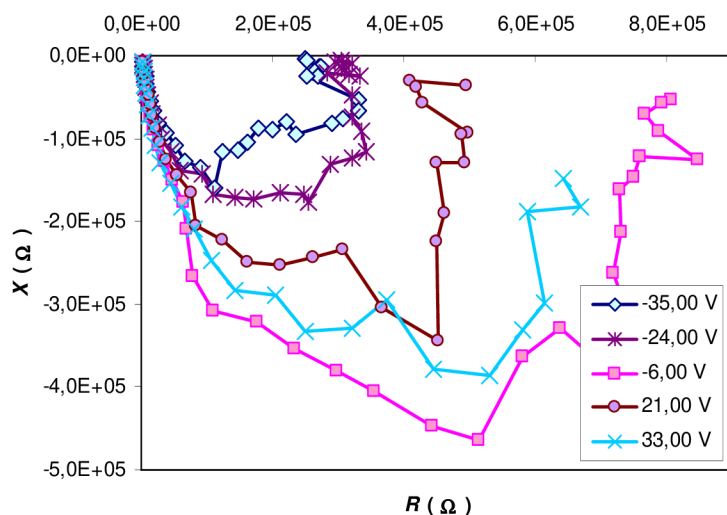
Obr. 17 Cole – Cole diagram organické struktury a křemíkového solárního článku

Z Cole – Cole diagramu na Obr. 17 je vidět nedokonalost organické struktury (Naměřeno) v porovnání se solárním článkem (Model), který vykreslil celý půl kruh Cole – Cole diagramu.

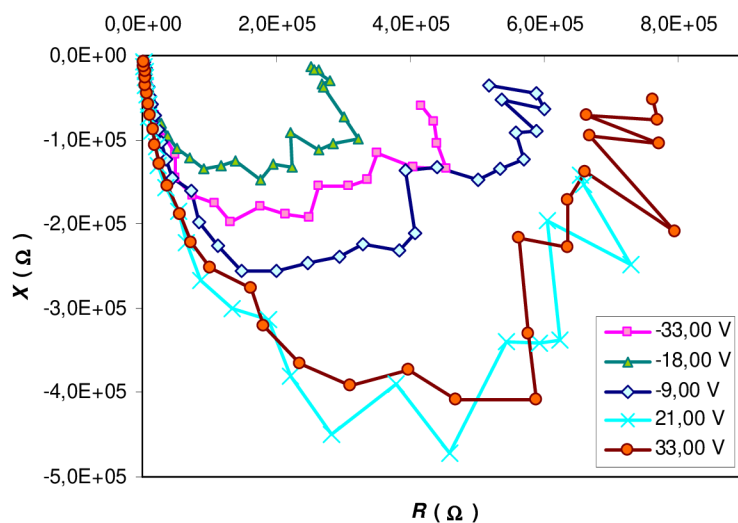
Komplexní měření organické struktury (Obr. 7) probíhalo při napětí $U = 1,1 \text{ V}$ a v rozmezí biasu $U_b \in \langle -35; 35 \rangle \text{ V}$. Rozsah frekvence $f \in \langle 5; 13 \cdot 10^6 \rangle \text{ Hz}$. Byli postupně proměřeny kombinace kontaktů 1 - 3, 2 - 3 a 3 - 4. Měření kombinace kontaktů 1 - 2 bylo pozastaveno z důvodu nulových výstupních hodnot.

9.1. Sendvičová struktura: kontakty 1 - 3

Na první sérii grafů jsou znázorněny hodnoty naměřené na sendvičové struktuře s kontakty 1 - 3. Při nízkých kmitočtech se projevovало velké zkreslení měření, proto jsme museli hodnoty naměřené při frekvencích do cca $f = 10\text{kHz}$ z grafů odstranit. Při měření jak za tmy (Obr. 18) tak za světla (Obr. 19) byly maximální hodnoty odporu R_2 přibližně stejné $R_2 = 8 \cdot 10^5 \Omega$. Ke zvýšení tohoto odporu dochází kolem nulového napětí (bias), což je lépe čitelné z grafů na Obr. 22. Maximální hodnoty reaktance X jsou také pro obě měření podobné přibližně $X = 4,5 \cdot 10^5 \Omega$.

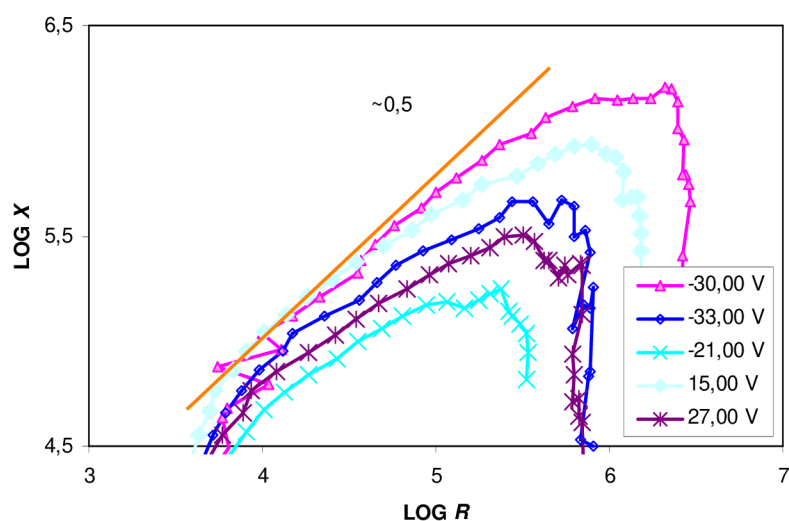


Obr. 18 Cole – Cole diagram – měření za tmy

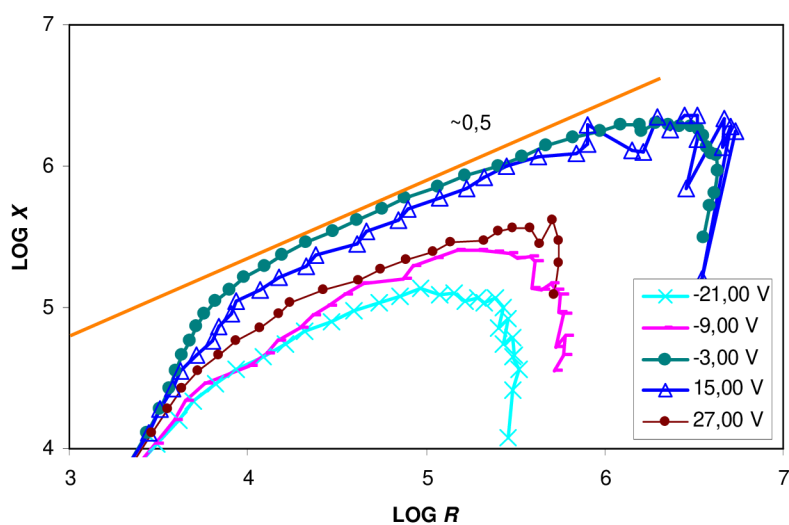


Obr. 19 Cole – Cole diagram – měření za světla

Pro názornost jsou zde ještě uvedeny grafy v logaritmickém měřítku (Obr. 20, Obr. 21), kde by strmost těchto křivek měla být přibližně ~ 0.5 .

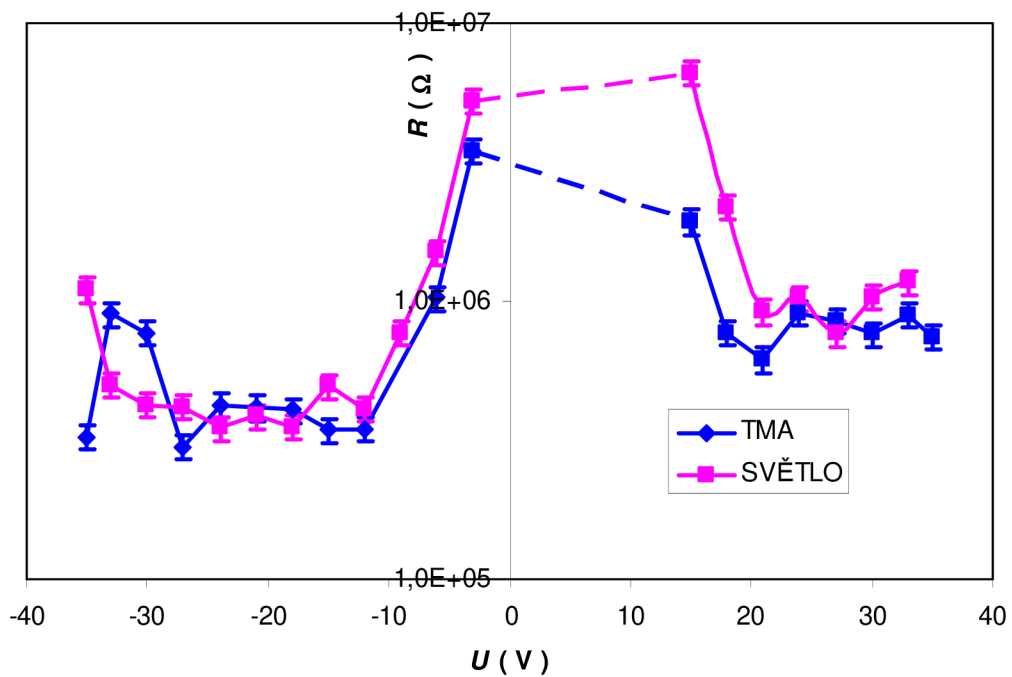


Obr. 20 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za tmy



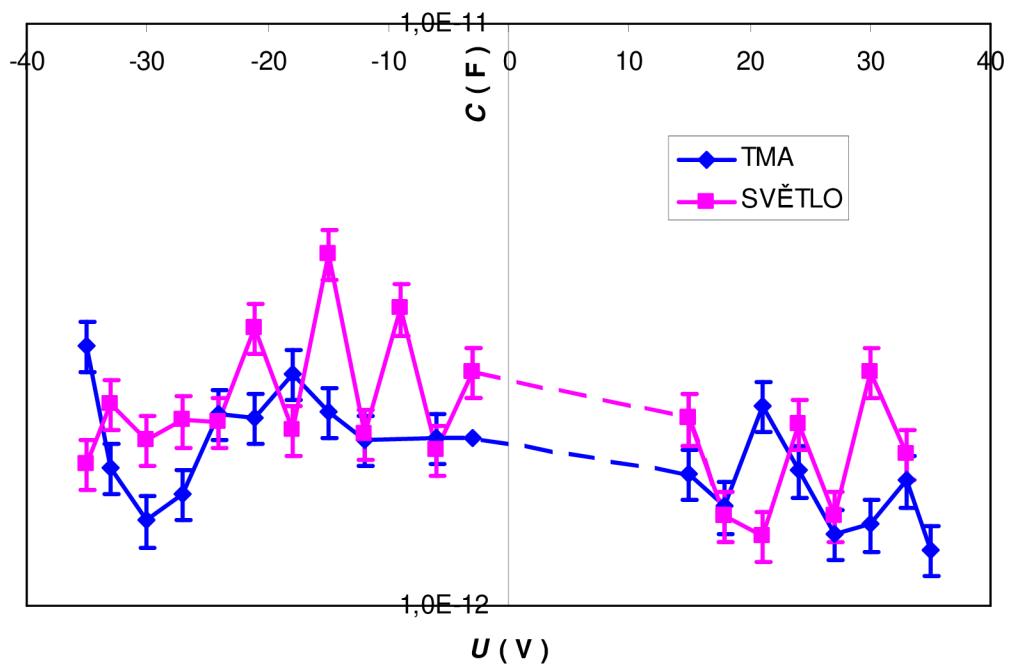
Obr. 21 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za světla

Na obrázcích Obr. 22 a Obr. 23 jsou znázorněny závislosti odporu R_2 a kapacity C_1 na napětí (bias) za světla i za tmy. Křivky jsou doplněny chybovými úsečkami s hodnotou 10%. Lze z nich vyčíst, že odpor při osvětlení je mírně vyšší převážně v kladných hodnotách napětí (bias) a v záporných naopak mírně nižší. V grafech jsou čárkovaně vyznačeny oblasti, kde nebylo možné z naměřených hodnot vypočítat hodnoty odporu a kapacity.



Obr. 22 Závislost R na U

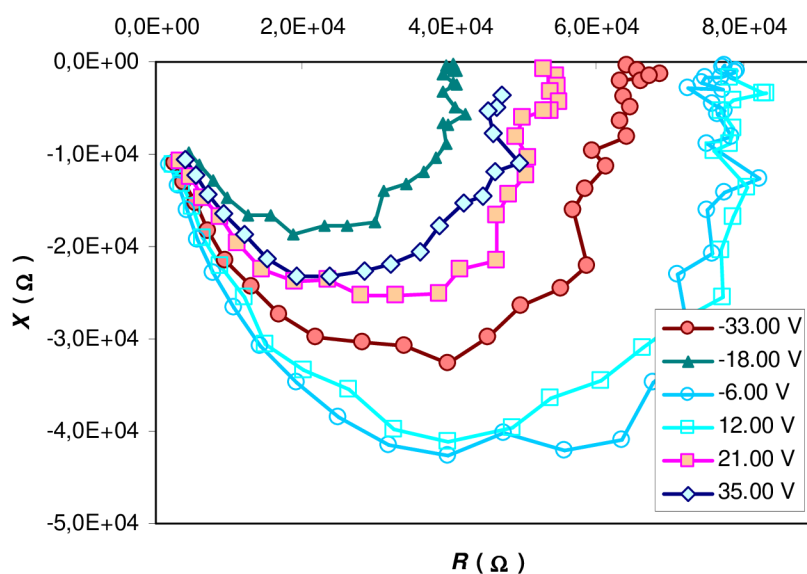
Také hodnoty kapacity C_1 jsou vyšší za světla než za tmy, z toho plyne, že se projevuje fotovodivost námi měřené struktury. Řádově se hodnoty kapacity pohybovali v jednotkách pF.



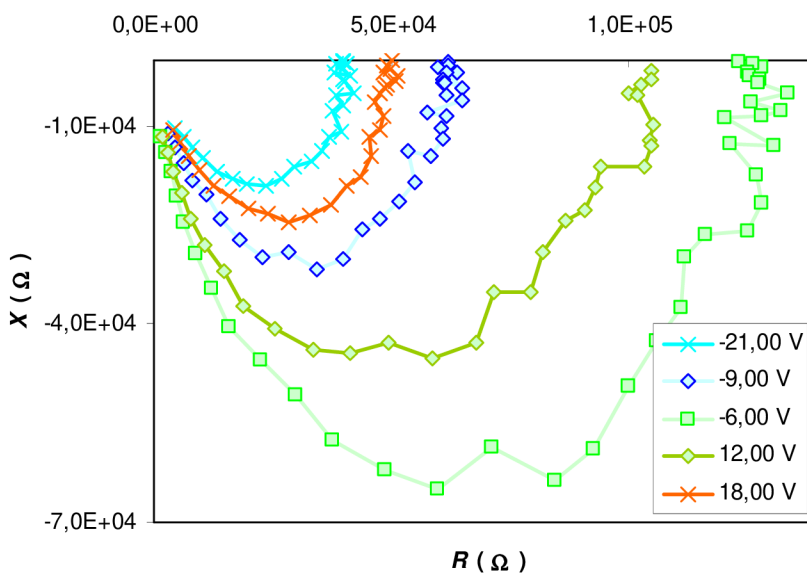
Obr. 23 Závislost C na U

9.2. Gapová struktura: kontakty 2 – 3

U gapové struktury kontaktů 2 - 3 jsou hodnoty odporu R_2 i reaktance X přibližně o řád nižší než u sendvičové struktury, $R_2 = 8 \cdot 10^4 \Omega$ a $X = 4 \cdot 10^4 \Omega$ za tmy (Obr. 24) i z a světla (Obr. 25). K navýšení odporu opět dochází kolem nulového napětí (bias) (Obr. 28).

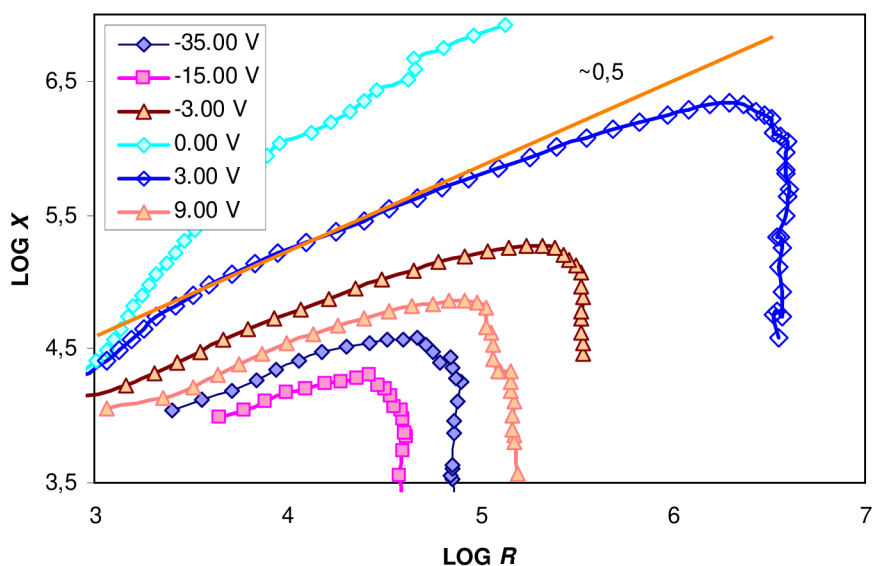


Obr. 24 Cole – Cole diagram – měření za tmy

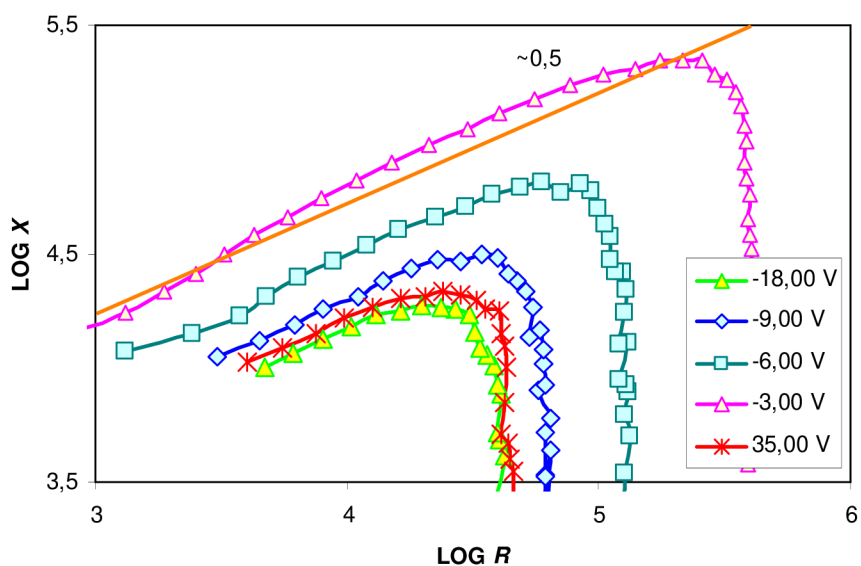


Obr. 25 Cole – Cole diagram – měření za světla

Na obrázcích Obr. 26 a Obr. 27 jsou opět vyneseny grafy v logaritmickém měřítku se strmostí ~ 0.5 . Tyto grafy se uvádějí pro přesnější určení hodnot odporů R_1 a R_2 , pro naše účely však postačí výpočet z lineárních grafů.

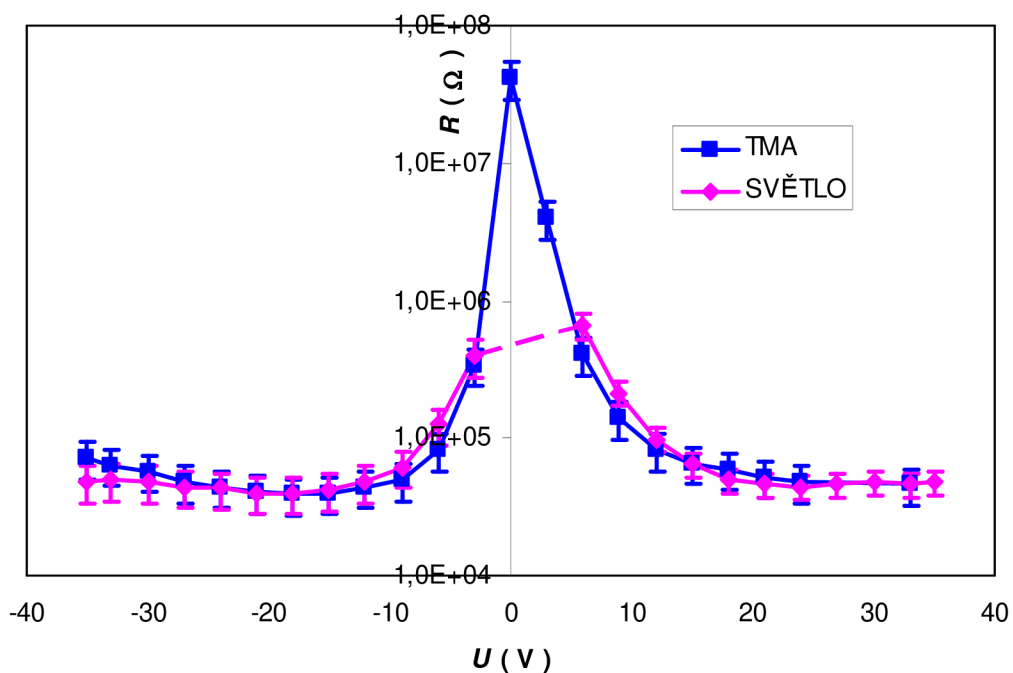


Obr. 26 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za tmy

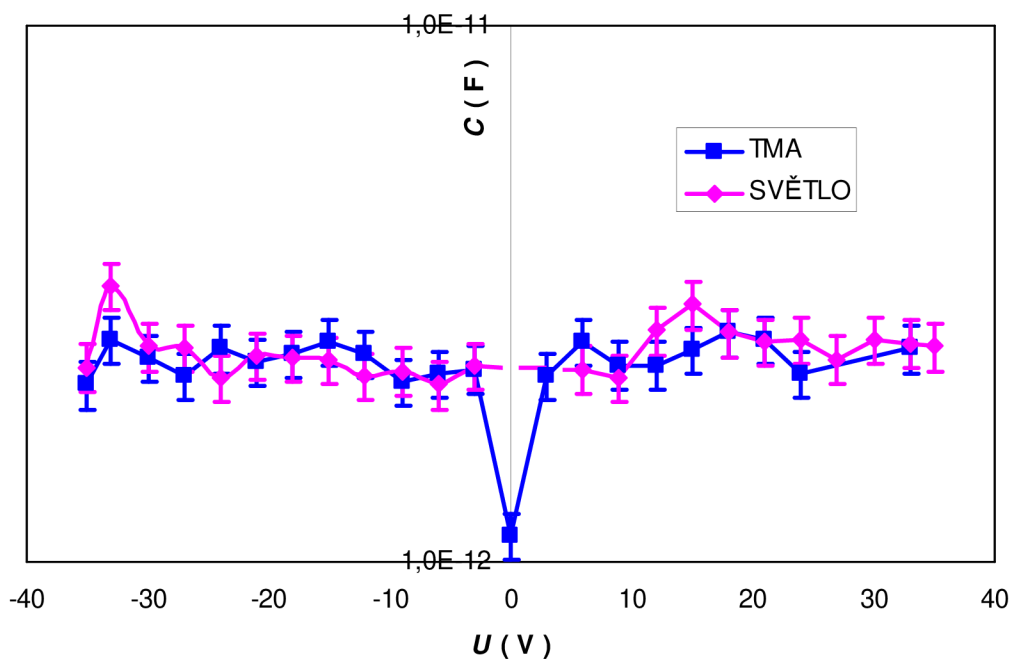


Obr. 27 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za světla

U této gapové struktury již není projev fotovodivosti tak znatelný a křivky závislosti R na U za světla i za tmy (Obr. 28) se téměř překrývají. Analogicky je tomu tak i u závislosti C na U (Obr. 29). V okolí nulového napětí (bias) je zřetelný nárůst odporu a pokles kapacity. Opět jsou vyneseny 10% chybové úsečky a chybějící hodnoty jsou naznačeny čárkovaně.



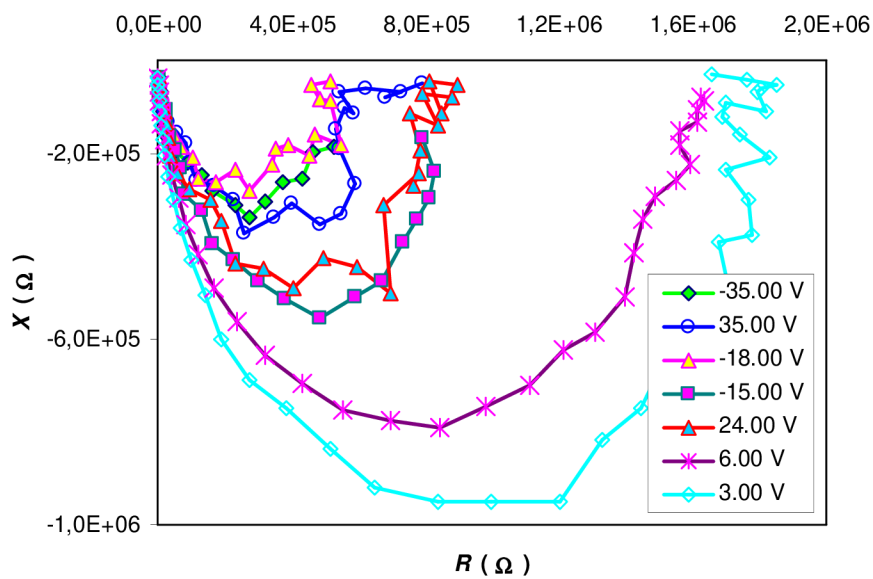
Obr. 28 Závislost R na U



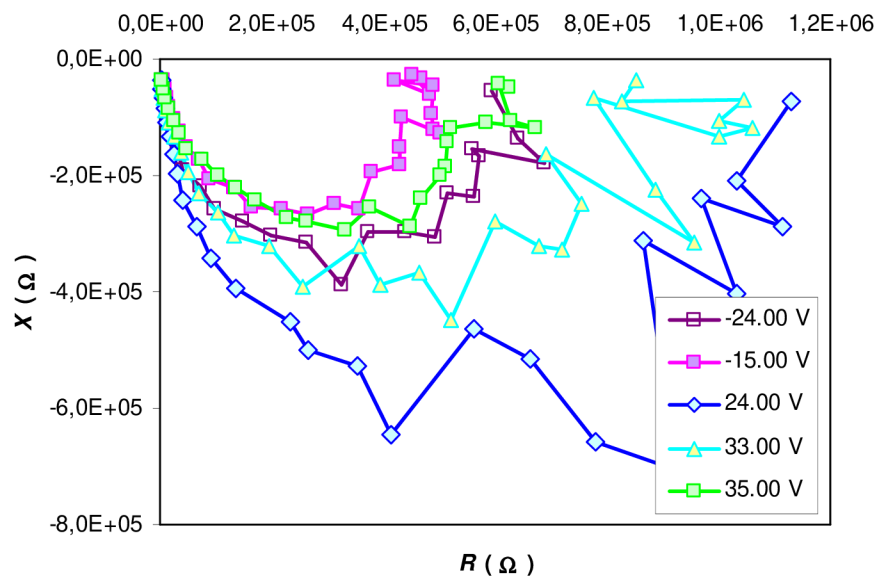
Obr. 29 Závislost C na U

9.3. Gapová struktura: kontakty 3 - 4

Poslední námi měřená struktura je opět gapová mezi kontakty 3 - 4. Zde jsou maximální hodnoty odporu R_2 nejvyšší ze všech měřených struktur, tj. $R_2 = 1,7 \cdot 10^6 \Omega$ za tmy (Obr. 30) a $R_2 = 1,1 \cdot 10^6 \Omega$ při osvětlení (Obr. 31). Totéž platí pro reaktanci X , která dosahovala hodnot $X = 8 \cdot 10^5 \Omega$.

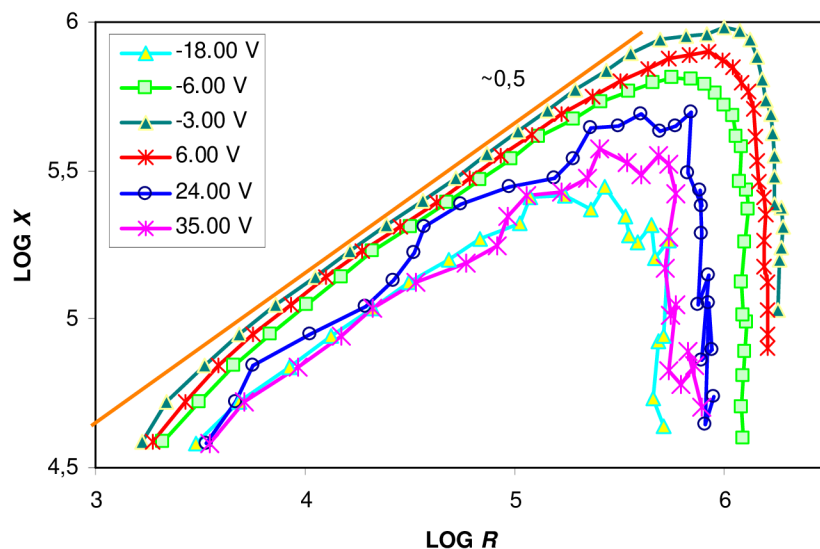


Obr. 30 Cole – Cole diagram – měření za tmy

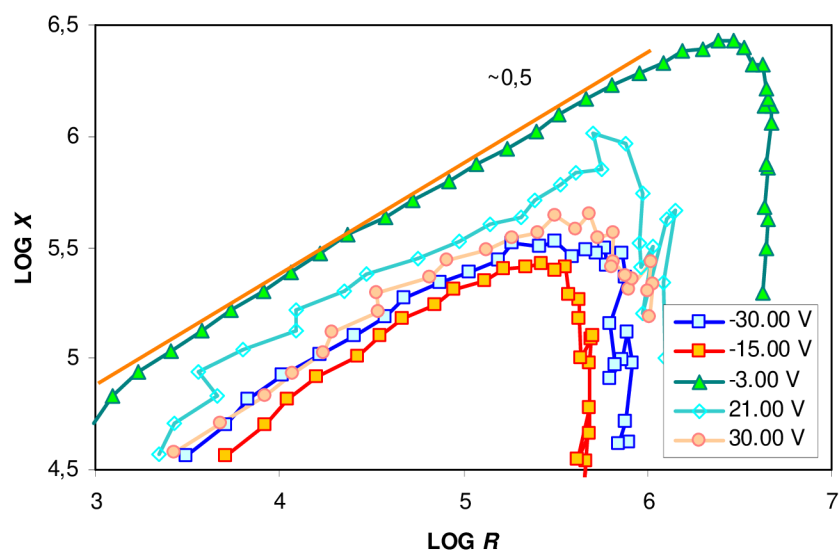


Obr. 31 Cole – Cole diagram – měření za světla

Opět pro názornost uvedené grafy v logaritmickém měřítku se strmosti $\sim 0,5$.

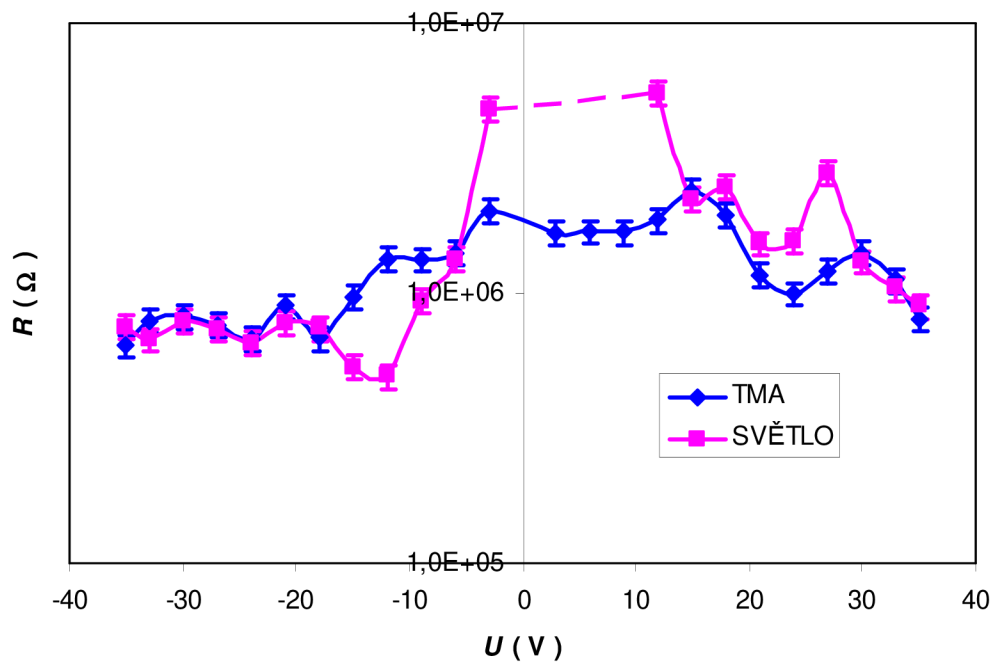


Obr. 32 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za tmy

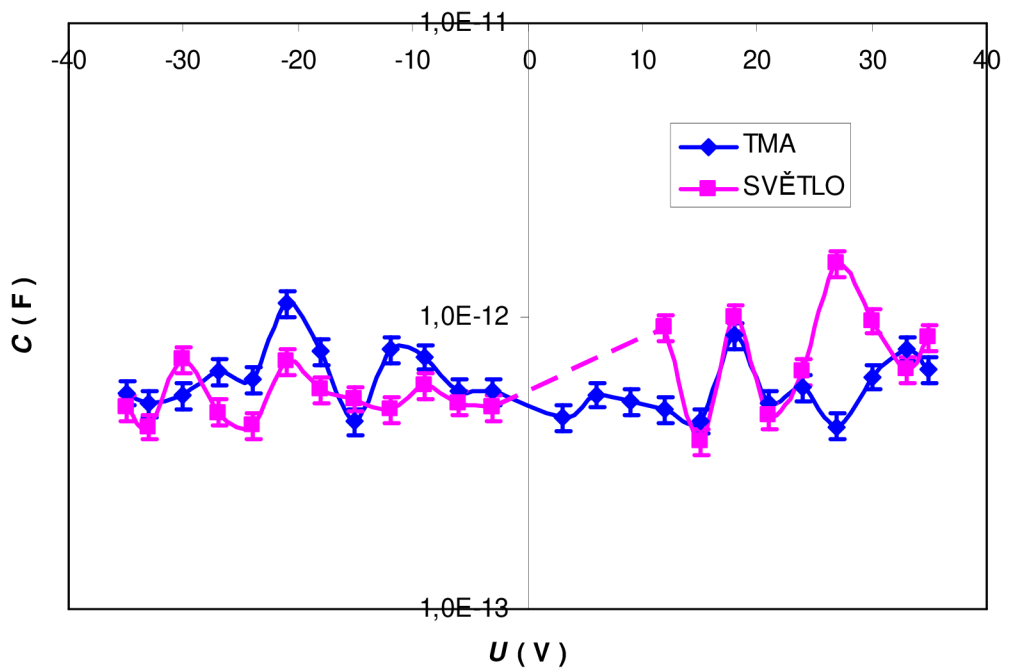


Obr. 33 Cole – Cole diagram v logaritmickém měřítku – měření za světla

Na posledních grafech gapové struktury kontaktu 3 - 4 jsou znázorněny závislosti R na U (Obr. 34) a C na U (Obr. 35). Jako u předchozí gapové struktury se zde neprojevuje vliv fotovodivosti a v oblasti kolem nulového napětí (bias) prudce stoupá odpor při měření za světla. Kapacita této struktury je nejmenší ze všech měření, její hodnota se pohybuje v řádech setin pF. Chybějící hodnoty jsou opět naznačeny čárkovaně.



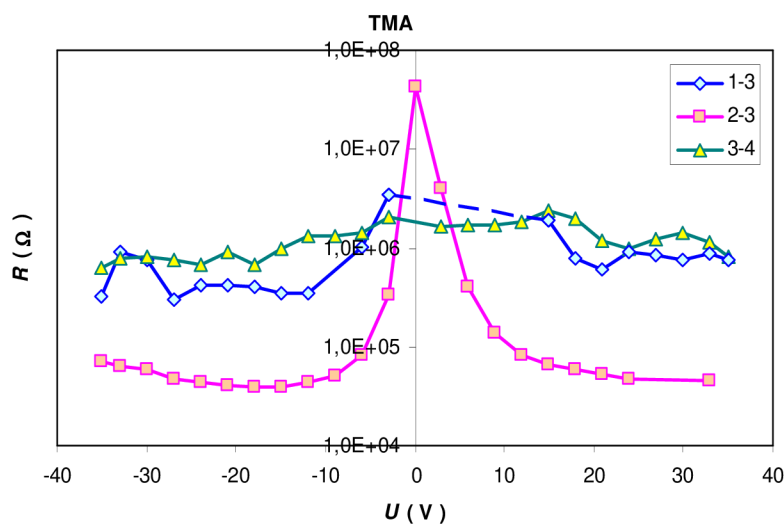
Obr. 34 Závislost R na U



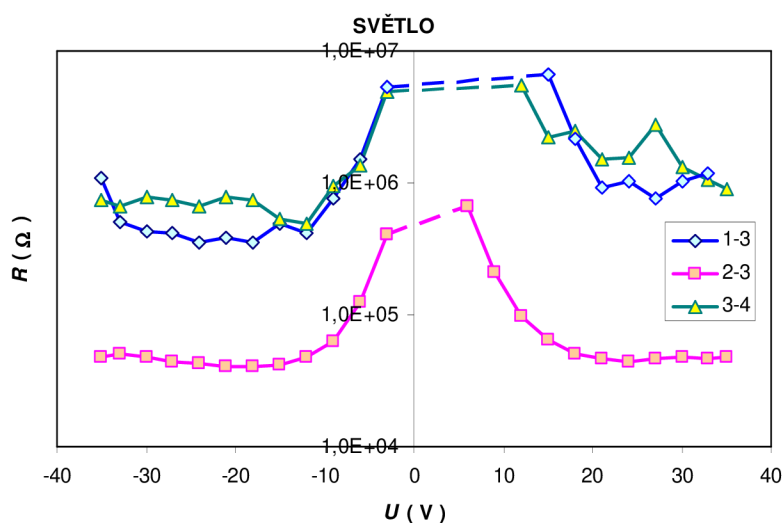
Obr. 35 Závislost C na U

9.4. Souhrnné grafy

Na závěr jsou uvedeny souhrnné grafy závislosti R na U a C na U , za tmy i za světla, pro všechny struktury. Na Obr. 36 je uvedena závislost R na U za tmy pro jednotlivé struktury. Nejmenší odpor má tedy gapová struktura na kontaktech 2 - 3, kde v oblasti nulového napětí (bias) odpor prudce stoupá. Největší odpor má druhá gapová struktura na kontaktech 3 - 4, kde je průběh téměř lineární a o něco menších hodnot nabývá sendvičová struktura na kontaktech 1 - 3, kde bohužel chybí čárkovaně naznačené hodnoty v okolí nulového napětí (bias).

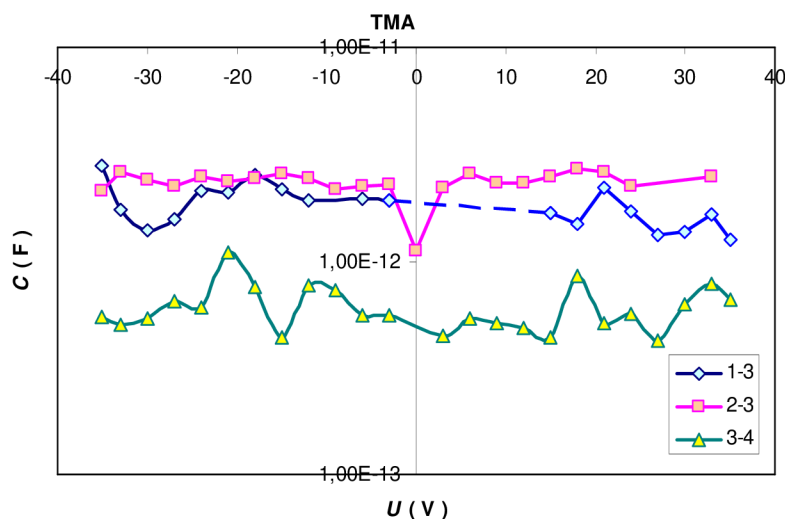


Obr. 36 Závislost R na U pro všechny kontakty za tmy



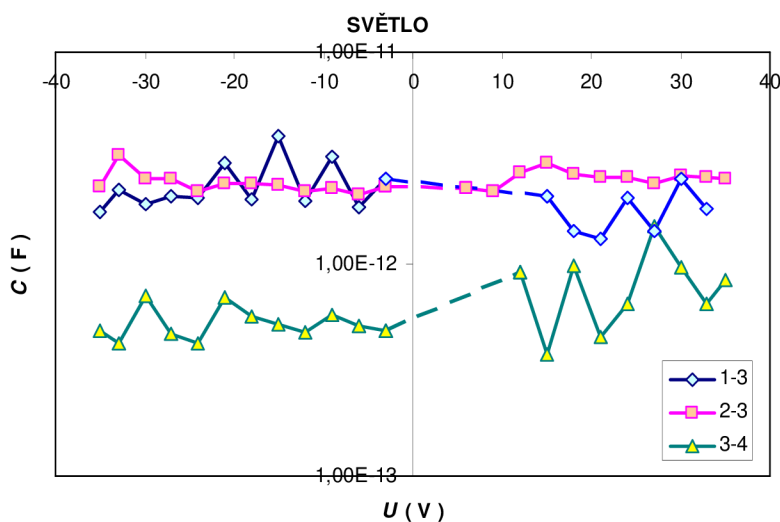
Obr. 37 Závislost R na U pro všechny kontakty za světla

Závislost R na U za světla (Obr. 37) je velice podobná závislosti za tmy, jen zde opět chybí hodnoty v oblasti nulového napětí (bias), ze kterých by bylo možné vyčístit zda odpor stoupá prudce či pozvolna.



Obr. 38 Závislost C na U pro všechny kontakty za tmy

Na posledních dvou grafech jsou závislosti C na U za tmy (Obr. 38) a za osvětlení (Obr. 39), kde nejvyšších hodnot kapacity dosahuje gapová struktura na kontaktech 2 - 3, u které byli naměřeny nejmenší hodnoty odporu. Naopak nejmenší hodnoty kapacity jsou na gapové struktuře kontaktů 3 - 4, kde byl naměřen největší odpor. Sendvičová struktura má jen o něco menší kapacitu než gapová struktura na kontaktech 2 - 3. Všechny průběhy kapacity jsou téměř lineární. U grafu měření za světla chybí hodnoty v oblasti nulového napětí (bias).



Obr. 39 Závislost C na U pro všechny kontakty za světla

Závěr

Úkolem této práce bylo studium organických látek, jejich vlastností a možné využití v organických solárních článcích. V teoretické části byla provedena rešerše, věnovaná organickým polovodičům a jejich interakci se světelným zářením. Také byli popsáni principy fotoelektrické přeměny a vlastnosti fotovodivých materiálů.

Studovaná látka byla DPP (Diketo – pyrrolo - pyrrol) bez dopujících látek na podložce z PET. Během měření jsme se také často potýkali s problémy upadávaní kontaktu ze vzorku, z toho důvodu byla důkladně proměřena jen struktura U11. I když bylo měření automatizováno, což nám značně usnadnilo práci, docházelo k občasným kolizím programu. Měření při dané hodnotě napětí (bias) se muselo buďto opakovat nebo po několika chybách úplně přeskočit a pokračovat v měření další hodnoty.

Z naměřených hodnot vyplývá, že sendvičová struktura má jistou fotovodivost a mohla by být využitelná ke konstrukci organického solárního článku. Záleželo by však na dopujících materiálech, které by s touto látkou tvořili celou strukturu článku. Bylo by také vhodné opětovné proměření všech testovaných struktur v oblasti napětí (bias) kolem nuly pro získání chybějících informací v této oblasti.

Námi měřený vzorek byl vystaven běžnému atmosférickému tlaku a vlhkosti v místnosti. Pro zpřesnění měření a potlačení okolních vlivů rušení při měření by bylo vhodné uložit vzorek do kryostatu, ve kterém je možnost snížení tlaku a odstínění od ostatních elektrických a elektronických zařízení.

Použitá literatura

- [1] Antonín Vojáček, *Solární články a jejich použití v sensorice & automatizaci*
[cit. 2008-11-25]
Dostupné z WWW: <http://automatizace.hw.cz/clanek/2005120501>

- [2] Miroslav Havránek, *Organické polymery jako zdroj energie*
[cit. 2008-11-28]
Dostupné z WWW: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2007_30_org.php

- [3] EkoWATT, *Energie slunce - výroba elektřiny*
[cit. 2007-10-20]
Dostupné z WWW: <http://www.ekowatt.cz/cz/informace/obnovitelne-zdroje-energie/energie-slunce---vyroba-elektriny>

- [4] Rerychová, V. *Organické materiály pro přeměnu sluneční energie – diplomová práce.*
Brno 2005

- [5] Zmeškal O., Císařová H. *Měření impedančních spekter keramických materiálů s vysokoteplotní nebo iontovou vodivostí*