



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ORGANICKÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY PŘIPRAVENÉ METODAMI KOMPATIBILNÍMI S TISKOVÝMI TECHNOLOGIEMI

ORGANIC SOLAR CELLS PREPARED BY METHODS COMPATIBLE WITH PRINTING TECHNOLOGIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kristina Babincová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1368/2018
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Kristina Babincová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Organické solární články připravené metodami kompatibilními s tiskovými technologiemi

Zadání bakalářské práce:

1. Pojednejte o základních vlastnostech organických materiálů používaných v elektronice, především s ohledem na využití ve fotovoltaických článcích.
2. Depozicí z roztoku připravte struktury fotovoltaických článků a charakterizujte jejich základní elektrické vlastnosti.
3. Interpretujte naměřené výsledky, především z pohledu účinnosti připravených fotovoltaických článků.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Kristina Babincová
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Teoretická část se věnuje zejména základním vlastnostem organických materiálů, které nachází využití v elektronice, a především v oblasti výroby fotovoltaických článků. Experimentální část se zabývá samotnou přípravou fotovoltaických článků depozicí z roztoku, charakterizací jejich základních elektrických vlastností, přípravou fotovoltaického článku s vlastním vzorem. Byly připraveny vzorky klasických a invertovaných struktur fotovoltaických článků s objemovým heteropřechodem P3HT a PCBM. Referenční vzorky byly připraveny za standardních podmínek (v dusíkové atmosféře). Jejich účinnost byla kolem 3 %. Dále byly připraveny vzorky metodou rotačního nanášení za laboratorních podmínek a roztíráním. V obou případech byla jejich účinnost asi 1,5 %. V posledním prezentovaném experimentu byly připraveny velkoplošné fotovoltaické články (aktivní plocha cca 1 cm²). Účinnost se snížila na 0,75 %. Z uvedených výsledků je zřejmé, že je možné pro přípravu fotovoltaických článků použít velmi jednoduché metody a postupy, které nezhoršují poměr cena/výkon.

ABSTRACT

The theoretical part deals mainly with basic properties of organic materials, which are used in electronics, and especially in the field of photovoltaic cells. The experimental part deals with preparation of photovoltaic cells by deposition from solution, characterization of their basic electrical properties and preparation of a photovoltaic cell with its own pattern. Samples of classical and inverted structures of photovoltaic cells with P3HT and PCBM bulk heterojunction were prepared. Reference samples were prepared under standard conditions (under nitrogen). Their efficiency was around 3 %. In addition, samples were prepared by spin coating under laboratory conditions and by spreading. In both cases, their efficiency was about 1.5 %. Large-scale photovoltaic cells (active area of about 1 cm²) were prepared in the last experiment presented. Efficiency decreased to 0.75 %. From results mentioned above is clear that very simple methods and procedures that do not impair the price/performance ratio can be used to prepare photovoltaic cells.

KLÍČOVÁ SLOVA

organický solární článek, účinnost, invertovaná struktura, klasická struktura, rotační nanášení, roztírání, objemový heteropřechod, P3HT, fulleren, ITO

KEYWORDS

organic solar cell, efficiency, inverted structure, classical structure, spin coating, spreading, bulk heterojunction, P3HT, fullerene, ITO

BABINCOVÁ, K. *Organické solární články připravené metodami kompatibilními s tiskovými technologiemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 33 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

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:

Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce, panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za jeho odborné rady, čas a vstřícný přístup.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část	7
2.1	Donorní materiály pro přípravu OSC	7
2.1.1	Polythiofeny	7
2.1.2	Polykarbazoly.....	8
2.1.3	Dithiofeny-benzokarbazoly.....	8
2.1.4	Diketopyrrolopyrroly	9
2.2	Akceptorní materiály pro přípravu OSC	9
2.3	Současný stav řešené problematiky (OSC s aktivní vrstvou P3HT)	11
2.4	Používané substráty a elektrody	14
2.4.1	Sklo/ITO – Indium-tin-oxide	14
2.4.2	Sklo/FTO – Fluorid-tin-oxide	15
2.4.3	PET(Polyethylentereftalát) - ITO/FTO	15
2.4.4	PEN(Polyethylnaftalát)-ITO/FTO.....	15
2.5	Metody přípravy solárních článků.....	15
2.5.1	Rotační nanášení	15
2.5.2	Materiálový tisk	15
2.6	V-A charakteristika	16
3	Experimentální část.....	18
3.1	Struktura fotovoltaických článků	18
3.2	Použité materiály	18
3.3	Přístroje	19
3.3.1	Přístroj na rotační nanášení	19
3.3.2	Solární simulátor.....	20
3.3.3	Elektrometr.....	20
3.4	Příprava fotovoltaických článků na substrátech sklo/ITO.....	21
3.4.1	Příprava referenčního OSC v gloveboxu s dusíkovou atmosférou	21
3.4.2	OSC deponované rotačním nanášením za laboratorních podmínek.....	23
3.4.3	OSC deponované roztíráním za laboratorních podmínek	25
3.5	Příprava fotovoltaických článků na flexibilních substrátech PET/ITO	26
3.5.1	Příprava referenčního OSC v gloveboxu s dusíkovou atmosférou	26
3.5.2	Depozice pomocí spin-coateru za laboratorních podmínek	27
3.5.3	Depozice roztíráním za laboratorních podmínek	28
4	Závěr	29
5	Seznam použitých zdrojů	31

1 ÚVOD

Organické solární články (OSC) přitahují pozornost již od dávných časů díky nízkým výrobním nákladům, nízké výrobní teplotě a pružnosti organických materiálů. V budoucnu se také očekává hromadná výroba organických solárních článků, ačkoli účinnost přeměny energie byla až do 80. let nízká (méně než 1 %). OSC se objevily jako solární články nové generace poté, co byl v 90. letech realizován objemový heteropřechod. Objemový heteropřechod je struktura, v níž je donorový a akceptorový materiál smíchán v aktivní vrstvě, která dosahuje vyšší účinnosti. Ke zlepšení účinnosti přeměny energie solárních článků s objemovými heteropřechody se provádí mnoho výzkumů. V posledních letech byla publikována účinnost 12 % při použití struktur s objemovými heteropřechody s použitím nových organických materiálů. Předpokládá se, že účinnost větší jak 20 % může být v budoucnu možná jediným OSC [1].

Organická fotovoltaika je považována jako jeden z nejslibnějších obnovitelných zdrojů energie. Jde o výrobu OSC ze skla/plastů, tudíž z materiálů, které lze recyklovat. Je však stále obtížné konkurovat tradičním a nynějším systémům jako jsou například křemičitanové solární články z pohledu účinnosti a spolehlivosti. Nicméně, jedinečné vlastnosti technologie organické fotovoltaiky rozšiřují její potenciál. Za tyto vlastnosti se považuje mechanická pružnost, transparentnost a zpracování do libovolného tvaru. Proto je stále organická fotovoltaika perspektivní a slibnou alternativou pro určité aplikace, pro které je přidaná funkčnost k existujícím prvkům klíčový prodejní bod. Přenosná, flexibilní, nositelná elektronika, to jsou jedny z příkladů, jak je tato technologie řešena. Další perspektivou je možnost tisku článků při vysoké výrobní rychlosti, tisk za nízké náklady a využití mnoha typů tisků jako například inkoustový tisk, sítotisk nebo hlubotisk [2].

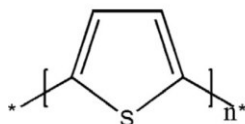
2 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části budou popsány elektron-donorní a elektron-akceptorní materiály. Donorový materiál je takový, který umožňuje vedení děr materiálem a v solárních člancích poskytuje elektrony. Akceptorový materiál přijímá elektrony od donorového materiálu a umožňuje jejich transport. Tyto materiály můžeme dále rozdělit na polymerní a nízkomolekulární.

2.1 Donorní materiály pro přípravu OSC

2.1.1 Polythiofeny

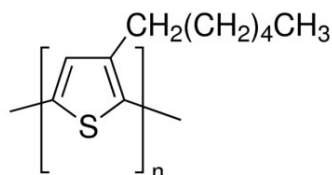
Polythiofeny jsou jedny z nejpoužívanějších polymerů při výrobě organických solárních článků. Mají dobré optické i elektrické vlastnosti, dobrou tepelnou a chemickou stabilitu. Polythiofeny jsou založeny na opakujících se jednotkách thiofenů (Obr. 1), které jsou substituovány různými postranními řetězci a ty mění výsledné vlastnosti. Nejčastěji využívaný zástupce této skupiny je poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl) tzv. P3HT [2].



Obr. 1. Strukturální vzorec thiofenu

Poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl), P3HT

P3HT je regioregulární polovodičový polymer a standardní absorpční materiál používaný v organické fotovoltaice. Má optickou hodnotu zakázaného pásu 1,9 eV. Typické hodnoty účinnosti byly dosaženy kolem 3,5 až 4 % při kombinaci s derivátem fullerenu. Má vysokou molekulovou hmotnost a ultra vysoká čistota P3HT je optimální pro využití a výzkum v organické fotovoltaice. P3HT se využívá jako polovodičová vrstva v organickém tranzistoru využívající jev pole (FET) a v solárních člancích. Dále je v organické elektronice používán kvůli pravidelnému uspořádání postranního řetězce. Vzhledem k vedlejší skupině alkylů je P3HT v neutrálním stavu hydrofobní. Energie LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – nejnižší neobsazený molekulový orbital) hladiny je 3,1 eV. Má mírnou účinnost konverze výkonu, přijatelnou pohyblivost díry, dlouhou stabilitu, a díky tomu je potenciálním kandidátem na výrobu modulů pomocí roll to roll (R2R) techniky. Jednou z hlavních nevýhod je nízké napětí naprázdno V_{OC} (0,6 V) v kombinaci s PCBM [2], [3].



Obr. 2. Strukturální vzorec P3HT

V případě výroby klasické struktury organického solárního článku s použitím PCBM jako akceptoru a P3HT jako donoru, se tato směs obvykle připravuje rotačním nanášením na vrstvu PEDOT:PSS, což je vrstva pro transport elektronů nanesená na skleněném substrátu ITO (indium – tin oxide), poté následuje napařování kovové elektrody, jako je například hliník. Pro zlepšení účinnosti se nanese mezi

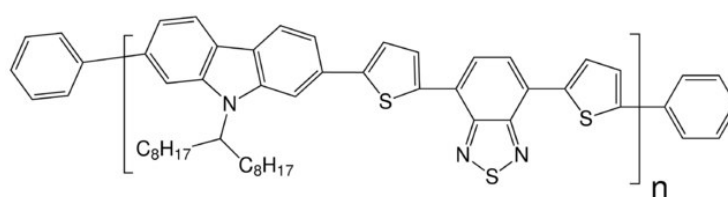
PEDOT:PSS a aktivní vrstvu nebo mezi aktivní vrstvu a kovovou elektrodu mezivrstva. Způsob výroby se však komplikuje a vložení mezivrstvy může způsobit degradaci podkladové vrstvy [1].

2.1.2 Polykarbazoly

Karbazoly jsou látky bohaté na elektrony díky dusíku, který je donorem elektronu centrálního kondenzovaného pyrrolového kruhu. Rozpustnost polymeru je zajištěna funkcionalizací centrálního atomu dusíku s alkylovým řetězcem. Deriváty karbazolu představují dobrou tepelnou a fotochemickou stabilitu, vysokou pohyblivost a jsou vhodnými kandidáty na začlenění mezi polymery pro fotovoltaické aplikace. Konjugace karbazolu s benzothiadiazolovou skupinou přes thiofenový můstek vede ke vzniku materiálu PCDTBT [2].

Poly[N-9'-heptadekanyl-2,7-Karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)], PCDTBT

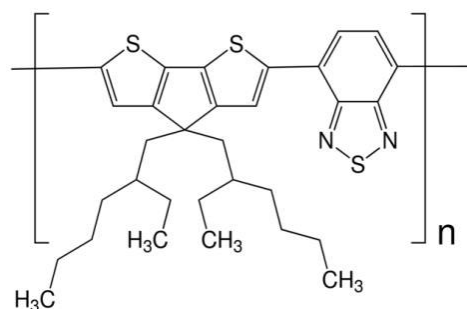
PCDTBT se využívá pro vysoce výkonné organické fotovoltaické a vzdušné stabilní OFET a perovskitové solární články. Je jeden z dalších donorových materiálů vyvinutý pro organickou fotovoltaiiku. Klíčové vlastnosti jsou důsledkem nižších energií HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital – nejvyšší obsazený molekulový orbital) a LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – nejnižší neobsazený molekulový orbital). Takovýto materiál má oproti standardním organickým fotovoltaickým materiálům určité výhody. Je to zvýšení hodnoty napětí naprázdno, absorpce vyšších vlnových délek, lepší stabilita, efektivita a delší životnost. Nízká energie HOMO PCDTBT je za okolních podmínek stabilnější, a proto se používá k velkoplošným metodám nanášení, například inkoustovým tiskem. Pro tyto způsoby nanášení jsou nezbytné esenciální povlaky bez agregátu, a proto jsou žádoucí nižší molekulové hmotnosti. PCDTBT v kombinaci s akceptorem PC70BM dalo za vznik solárním článkům s efektivní účinností větší než 6%. Účinnost přeměny až 6,7 % byla dosažena v laboratořích firmy Ossila pomocí PCDTBT ve standardní struktuře s použitím rozhraní PEDOT:PSS (s děrovým transportem) a rozhraní Ca/Al (s elektronovým transportem). Použitím dalších pokročilých materiálů rozhraní a antireflexních povlaků dosáhla PCDTBT přeměny výkonu až 7,2 % [4], [5], [6].



Obr 3. Strukturální vzorec PCDTBT

2.1.3 Dithiofeny-benzokarbazoly

Dithiofeny-benzokarbazoly jsou materiály, které jsou vyráběny konjugací benzothiazolové skupiny s dithiofenovou místo karbazolové. Pokud se materiál označovaný jako PCPDFTBT smísí s fullerenem (PC70BM), vznikne organický solární článek s účinností až 5,5%. Přidáním atomu fluoru do této molekuly snížíme energii HOMO, čímž se zvýší velikost napětí naprázdno (V_{oc}) a účinnost konverze může vzrůst až na 6,16%. Zástupce těchto materiálů PCPDFTBT je rozpustný v cyklohexanu, toluenu, chloroformu a THF [2].



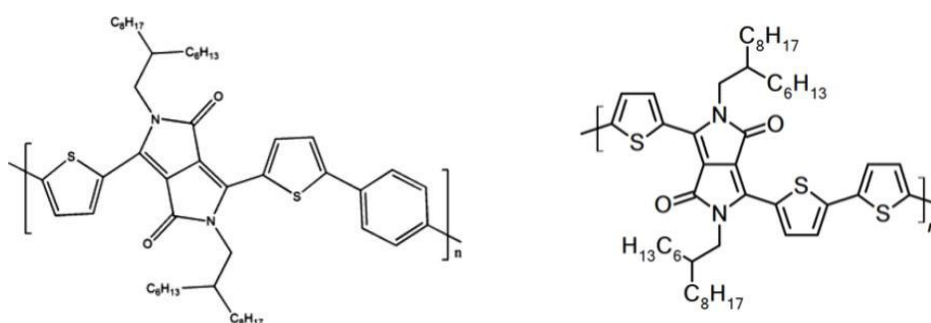
Obr 4. Strukturální vzorec PCPDTBT

2.1.4 Diketopyrrolopyrroly

Některé absorbenty pro organické fotovoltaické aplikace jsou kopolymery založené na elektronově deficitních diketopyrrolopyrrolových jednotkách. Kopolymerace této jednotky s chybějícími elektrony s různými segmenty bohatými na elektrony mají za následek vznik solárních článků s účinností až 8 % [2].

HD-PDPP3T

HD-PDPP3T je považován za nejlepší materiál této skupiny. Jako komonomer používá tetrathiofen a dosahuje účinnosti až 7,1 %. Vyšší účinnosti 7,4 % bylo dosaženo střídáním jednotky DPP (diketopyrrolopyrrolová jednotka) se segmenty thiofen-fenylen-thiofen (TPT)- PDPPTPT v důsledku zlepšení polymerační reakce [2].



Obr 5. Strukturální vzorec HD-PDPP3T (vlevo) a PDPPTPT (vpravo)

2.2 Akceptorní materiály pro přípravu OSC

Pro zlepšení a zvýšení účinnosti mají zásadní význam také akceptory. Zpočátku, kvůli nedostatku dobře rozpustných alternativ k odpařovanému C60, byly jako akceptory elektronů používány konjugované polymery. Byla prokázána efektivní generace náboje pro zachycení díry a struktury pro přijímání elektronů z polyfluorenu a jeho souvisejících materiálů, stejně jako pro struktury založené na poly-fenylenvinylenech. Přenos náboje byl omezující faktor pro generovaný výkon. V dnešní době téměř všechny základní strukturální jednotky s dobrou účinností používají rozpustné deriváty fullerenu jako akceptory elektronů. Nejpoužívanějšími fullerény jsou PC60BM a PC70BM. Fullerény PC70BM mají obecně větší účinnosti díky zvýšené absorpci ve viditelné oblasti. Oba fullerény mají stejné energie LUMO, které značně ovlivňují napětí naprázdno (V_{oc}) v provozních zařízeních. Jako další alternativní akceptor byl představen nový fullerénový derivát typu n, s názvem inden-60 bisaddukt (ICBA). ICBA má vyšší energii LUMO ve srovnání s PC60BM a PC70BM, což vede k vyššímu napětí naprázdno (V_{oc}). Tímto způsobem připravené články založené na P3HT s akceptorem ICBA

vedly k článkům s vyššími hodnotami V_{oc} s vyšší účinností. Další zlepšení bylo provedeno vložením mezivrstvy zesíťovaného fullerenového derivátu C-PCBDS. To vedlo k následující konfiguraci ITO/ZnO/C-PCBSD/ICBA:P3HT/PEDOT:PSS/Ag fotovoltaického článku. Vysoce kvalitní organický fullerén založený na kontaktu ICBA/C-PCBSD má za cíl zlepšit elektrickou vazbu na rozhraní. Tímto se snižuje odpor kontaktu, který podporuje transport elektronů z aktivní vrstvy ke katodě. Rekombinační ztráty na rozhraní jsou sníženy a tím je vylepšen celkový výkon zařízení [7], [8].

PC60BM

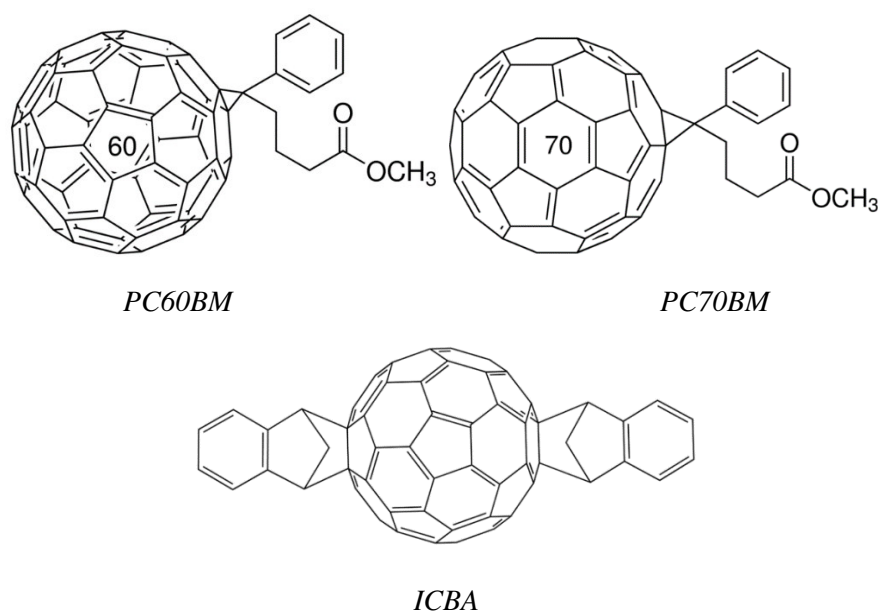
PC60BM je pevná látka dobře rozpustná v chloroformu, je akceptorem elektronů. Hodnota energií HOMO = $-5,93$ eV a LUMO = $-3,91$ eV [2].

PC70BM

PC70BM je pevná látka, která je dobře rozpustná v chloroformu, využívá se jako akceptor fullerénových elektronů v neúčinnějších organických fotovoltaických zařízeních. Nesymetrická struktura C70 tohoto fullerénu umožňuje energetické přechody, které jsou v C60 zakázány, což zlepšuje absorpční charakteristiky. Hladina HOMO má hodnotu $-5,87$ eV a LUMO $-3,91$ eV. Úroveň energie a dobrá pohyblivost elektronů PC70BM umožňuje využití v perovskitových solárních článcích jako přenosová vrstva elektronů. V laboratořích firmy Ossila dosáhli účinnosti blízké se k 12 % s využitím právě PC70BM v solárních článcích perovskitu $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ [2].

ICBA

Jedná se o fullerén, navržený tak, aby zvýšil napětí naprázdno u solárních článků P3HT (přibližně o 0,17 eV). V důsledku vyšší úrovně LUMO dochází k výraznému zvýšení účinnosti konverze výkonu článku. Dochází k přidání substituentů k fullerénové struktuře a chemická charakterizace inden-60 multiadduktu vede ke snížení elektronové afinity akceptoru. Přidání substituentu vede ke zvýšení napětí naprázdno u zařízení obsahujících tyto deriváty. Jeho příprava je jednoduchá. Díky vysoké rozpustnosti ICBA v organických rozpouštědlech se využívá jako náhrada za PCBM [9], [10].



Obr. 6. Příklady akceptorních materiálů

2.3 Současný stav řešené problematiky (OSC s aktivní vrstvou P3HT)

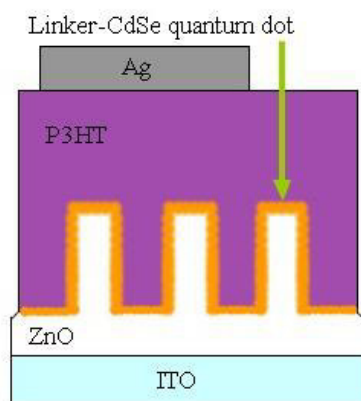
Článek [1] sleduje roli přidání polyethylenglykolu na vylepšení organických solárních článků P3HT:PCBM. Účinnost konverze energie (PCE) objemových heterojunkčních organických solárních článků je zlepšena přidáním polyethylenglykolu (PEG) do roztoku P3HT a PCBM. Proud nakrátko a faktor plnění se zvyšují přidáním PEG s molekulovou hmotností 300, zatímco napětí naprázdno se nezmění. Na druhou stranu se účinnost zhoršuje přidáním PEG s molekulovou hmotností 6000. Pomocí elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že přídatná vrstva byla vytvořena pod aktivní vrstvou během odstředování důsledkem separace fází. Díky PEG se zlepšila stabilita solárních článků. Tyto výsledky byly vysvětleny vytvořením mezifázové vrstvy PEG pod aktivní vrstvou P3HT:PCBM, která působí jako vrstva transportní díry a také blokuje difuzi vody z PEDOT:PSS směrem ke kovové elektrodě.

V článku [11] jsou studovány účinky bifunkčního spojovacího článku na fotovoltaické vlastnosti článku z P3HT s doplněním CdSe kvantovými tečkami ZnO. Kvantové tečky jsou vázány na povrchu nanosloupece ZnO buď alifatickou vazbou 3-aminopropyl trimethoxysilanem (APS) nebo aromatickou vazbou p-aminofenyl trimethoxysilanem (APhS) za použití jednoduchého roztoku. Ve srovnání s CdSe vázané alifatickou vazbou (APS) a CdSe vázané aromatickou vazbou (APhS) se více než jedenkrát zvyšuje hustota zkratového proudu J_{sc} získaného při ozáření, což je přisuzováno účinnější dynamice přenosu náboje na rozhraní. Pro srovnání zařízení ZnO-APhS-CdSe/P3HT s ZnO/P3HT má přibližně 4,8 přehybů v účinnosti konverze energie, což je výsledkem redukce ztráty zkratu a interfaciální rekombinace.

Účinnost přeměny energie polymerních solárních článků o více než 5 % byla dosažena použitím směsi obsahující konjugovaný polymer jako donor a PCBM jako akceptor. Solární články na bázi polymerů získaly velkou pozornost díky výrobě solárních článků s velkou plochou a nízkými náklady na výrobu. Na základě konjugačních polymerů existuje mnoho alternativních materiálů a struktur fotovoltaických článků, které mají vhodné vlastnosti. Konjugované polymery jsou v širokém okruhu kombinovány s n-typy anorganickými polovodiči, jako například ZnO. ZnO získal pozornost, protože nabízí vysokou pohyblivost elektronů a dobrou stabilitu na vzduchu. Například nanočásticové struktury ZnO mohou sloužit jako slibný akceptor elektronů v důsledku přenosu přímého náboje v polymer-anorganických heterojunkčních zařízeních. Významné zvýšení napětí naprázdno a faktoru plnění fotovoltaického článku P3HT/ZnO se přisuzuje potahováním nanočástic ZnO tenkou vrstvou anorganického TiO_2 , přičítá se to efektivní excitační disociaci a zpomalované rekombinaci.

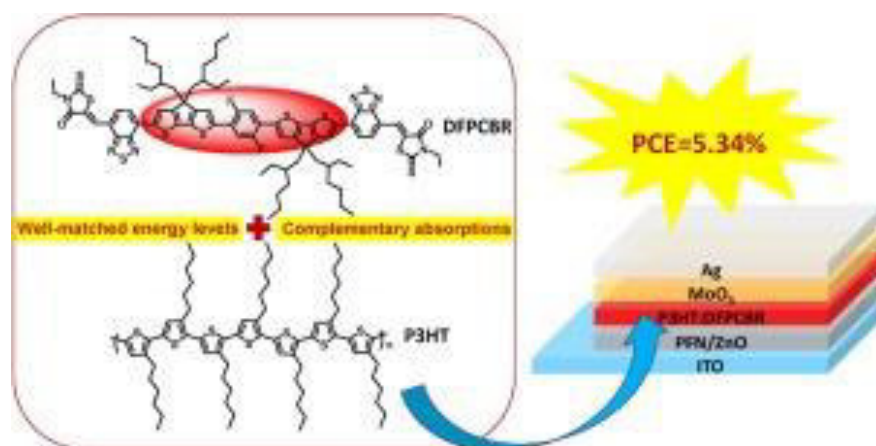
V článku popisují studii, kdy je tenký obal kvantové tečky CdSe zakotven bifunkčními vazbami na nanočláncích ZnO. Domnívají se, že záleží na typu vazby z důvodu ovlivnění elektronické struktury na rozhraní. Ve studii je sestaven nanosloupec fotovoltaického zařízení s CdSe kvantovými tečkami/P3HT spojený bifunkčními vazbami pro vyhodnocení vlivu zavedené vazby CdSe a celkový výkon nanočlánků ZnO/P3HT.

Na Obr 7 je poté zobrazena struktura článku, kde jsou na vrstvu ZnO nanoseny kvantové tečky CdSe [11].



Obr 7. Solární článek s vrstvou ZnO pokrytou kvantovými tečkami CdSe, jako aktivní vrstva použito P3HT

Článek [12] se zabývá umožněním výroby efektivních organických solárních článků na bázi P3HT s akceptorem bez fullerenu s nízkým ztrátovým napětím, který nezávisí na tloušťce vrstev. P3HT se řadí mezi levné polymerní donory pro organické solární články (OSC). Avšak organické solární články založené na P3HT obvykle mají nízkou účinnost konverze energie (PCE), kvůli širokému zakázanému pásu a vysokým energetickým hladinám P3HT. Tento problém se snaží řešit návrhem a syntézou nového akceptoru, který není fullerennového typu (ADA, DFPCBR). DFPCBR vlastní jádro (D), které dodává elektrony vytvořené spojením 2,5-difluorbenzenového kruhu se dvěma cyklopentadithiofenovými skupinami a dvě koncové skupiny benzo[c][1,2,5]thiadiazolu, které přijmou elektrony (A), spojené s 3-ethyl 2-thioxothiazolidin 4-onem. Kvůli silné schopnosti darování elektronů a velkému konjugačnímu efektu jádra D, DFPCBR vykazuje vhodnou úroveň energie a úzkou šířku zakázaného pásu, které odpovídají hodnotám P3HT. Proto s P3HT (jako donorem) a DFPCBR (jako akceptorem), mají OSC široké absorpční pásmo (od 350 nm do 780 nm). Dále mají nižší ztrátovou energii o 0,79 eV (ve srovnání s $\sim 1,40$ eV pro strukturu P3HT:PC61BM), což zajišťuje dobrou účinnost konverze energie (5,34 %) s vysokým napětím naprázdno 0,80 V. Kromě toho vypočetli, že fotovoltaické výkony těchto článků nezávisí na tloušťce aktivních vrstev. Což znamená, že i když je tloušťka aktivní vrstvy 320 nm, tak zůstává zachováno 80 % nejlepší účinnosti konverze energie. Tato skutečnost je zřídka kdy pozorována u organických solárních článků na bázi P3HT bez fullerenu. To naznačuje, že DFPCBR má v budoucnu potenciální využití u organických solárních článků.



Obr 8. OSC s aktivní vrstvou P3HT a DFPCBR (OSC bez fullerenu) [12]

Další článek [13] pojednává o vysoce účinných, plně tištěných organických solárních článcích s možností libovolného návrhu motivu. Organická fotovoltaika prokazuje velký potenciál v oblasti tisku článků. Z tohoto hlediska byly předvedeny plně inkoustově tištěné organické solární články. Inkoustový tisk umožňuje nános všech vrstev, včetně elektrod, což umožňuje libovolný návrh bez použití masky nebo úpravy hardwaru. Polo-transparentní přední a zadní elektrody se skládají z PEDOT:PSS a vodivého stříbra, čímž se zabránilo použití ITO. Inkoustový tisk šesti funkčních vrstev vykazoval minimální ztráty výkonu ve srovnání s laboratorním měřítkem, zařízením s odstředivým povlakem. Na prvním místě jsou předvedeny organické solární články s velkou plochou $> 1 \text{ cm}^2$ s efektivní konverzí energie o účinnosti 4,1 %, které byly vytvořeny z rozpouštědel šetrných k životnímu prostředí. Organické solární články jsou tištěny technologií kompatibilní s R2R (roll to roll). Aby byla prokázána velká výhoda inkoustového tisku jako digitální technologie umožňující volbu tvarů a návrhů, byly předvedeny velké organické solární články s různými uměleckými tvary. Prezentované výsledky potvrzují, že inkoustový tisk má velký potenciál pro zpracování v oblasti organické fotovoltaiky, což umožňuje operativní změny návrhů i materiálů.



Obr 9. Organický solární článek s motivem stromu [13]

Závěrem tohoto článku je, že libovolný návrh tištěný inkoustovým tiskem pro zpracování solárních článků na bázi R2R činí z tohoto tisku vhodnou techniku v počáteční fázi výroby organických solárních článků s vlastním návrhem v průmyslovém měřítku. Bylo poprvé ukázáno, že všech šest vrstev invertovaného organického solárního článku může být naneseno inkoustovým tiskem za laboratorních podmínek, přičemž zůstane zachována vysoká účinnost článku. Přední a zadní elektrody se skládají ze stříbrných mřížkových struktur a vysoce vodivé vrstvy PEDOT:PSS. Po optimalizaci obě elektrody vykazují vlastnosti podobné jejich laboratorním ekvivalentům, čímž je ITO nebo napařovanému MoO_3/Ag . Všechny velkoplošné tenké vrstvy byly tištěny pouze z nehalogenových rozpouštědel. Články se šesti inkoustovými tištěnými vrstvami založenými na P3HT:PCBM vykazují maximální účinnost 1,7 %. To odpovídá ztrátě účinnosti o 23 % ve srovnání s organickým článkem, kde byl použit substrát ITO a napařená zadní elektroda. Ztráty jsou způsobeny především horní elektrodou a nárůstem počtu kroků zpracování za laboratorních podmínek. Flexibilita při výběru materiálů, tvarů, velikosti buněk a modulů poskytuje potřebnou schopnost přizpůsobit se a rozvíjet se s rozvíjejícím se trhem. Inkoustový tisk se osvědčil pro grafický, textilní a keramický průmysl a zde ukazuje svůj vysoký potenciál pro organickou elektroniku. Nabízí novou cestu k industrializaci, která umožňuje přizpůsobit výrobu i pro větší množství [13].

Následující článek [13] pojednává o tisku solárních článků s vlastním návrhem. Jednotlivé vrstvy byly tištěny pomocí tiskárny Fujifilm Dimatix Materials Printer (DMP 2831). Při tomto experimentu pracovali pouze s nehalogenovými rozpouštědly, což znamená, že takto prováděný experiment byl mnohem šetrnější pro životní prostředí jak z hlediska přípravy, tak z hlediska likvidace již

nefunkčních solárních článků. Nanočástice ZnO pro inkoustový tisk byly redispersgovány ve směsi veratrolu a o-xylenu o koncentraci 17,5 mg/ml. Foto-aktivní vrstva, o složení P3HT a PCBM byla rozpuštěna ve směsi o-xylenu, indanu a tetralinu (1: 1: 1) s koncentrací 1,3 hmot. % (tloušťka vrstvy 240 nm). Jako další vrstva byl nanesen PEDOT Orgacon S315 s tloušťkou 200 nm. Takovéto články dosahovaly účinnosti okolo 2,3 %.

V dalším článku [14] hovoří o kombinaci rozpouštědel a povrchově aktivních látek pro inkoustový tisk PEDOT:PSS na P3HT:PCBM v organických solárních článcích. Při běžné výrobě organické elektroniky se využívají ortogonální rozpouštědla, to znamená, že se střídavě používají organická rozpouštědla a voda pro aplikaci po sobě jdoucích vrstev. Takové nanášení zabráňuje rozpouštění předchozích vrstev. Tato strategie proto vyžaduje depozici sekvenčních vrstev s rozdílnou povrchovou energií. V případě organických fotovoltaických elektrod (OPV) je obzvláště náročná depozice vrstvy PEDOT:PSS na hydrofobní vrstvu P3HT:PCBM. Rozdíly v povrchové energii způsobují odmaštění a tvorbu nehomogenních vrstev, tudíž daný povrch nesmáčí. U inkoustových tisků by se jednotlivě umístěné kapky měly rozprostřít dostatečně daleko, aby vytvořily homogenní uzavřenou vrstvu předtím, než se rozpouštědla v kapce odpaří. Byla vyvinuta vodní vrstva PEDOT:PSS, ve které je kombinace rozpouštědel a povrchově aktivních látek nezbytná pro dosažení homogenní vrstvy na čas potřebný pro inkoustový tisk. Homogenní vrstvy PEDOT:PSS natisknuté na P3HT:PCBM byly dosaženy pro tloušťky vrstev od 400 nm do 50 nm. Účinnost takto vytvořených článků byla srovnatelná s referenčním zařízením, kde se jako horní elektroda napařoval oxid molybdenu (MoO_x). Výsledkem je, že přidavkem rozpouštědel a povrchově aktivních látek se může tisknout hydrofilní roztok na hydrofobní povrch za vzniku homogenní vrstvy a účinnost takto vytvořeného článku s invertovanou strukturou je dobrá [14].

V této studii [15] je popsána úspěšná syntéza cyklického P3HT (c-P3HT) intramolekulární Sonogashirovou cyklizací a charakterizace optických a transportních vlastností. U čistých vrstev vykazoval cyklický P3HT absorpci světla a elektrické vlastnosti srovnatelné s vlastnostmi lineárního P3HT (l-P3HT). Pro vrstvu směsi P3HT:PC71BM nebyly zjištěny žádné výrazné rozdíly v optických vlastnostech ani ve vlastnostech transportu vrstev. Zajímavostí je, že bylo zjištěno rozdílné chování při transportu elektronů. Foelektrické konverzní charakteristiky c-P3HT:PC71BM byly zvýšeny oproti charakteristikám l-P3HT:PC71BM (účinnost konverze energie = 4,05 % oproti 3,23 %), což pravděpodobně odráží chování nedisperzního přenosu elektronů a větší množství shromážděných elektronů. Struktura cyklického polymeru může být aplikována na všechny druhy vysoce účinných donorových a akceptorových polymerů a také zlepšit účinnost konverze energie solárních článků.

2.4 Používané substráty a elektrody

2.4.1 Sklo/ITO – Indium-tin-oxide

ITO je nejpoužívanější transparentní vodivá elektroda pro všechna organická optoelektronická zařízení a používá se v 95 % všech vyrobených zařízeních. Obsahuje oxid india In_2O_3 a oxid cínu SnO_2 . Skleněná sklíčka ITO se využívají jako substrát pro výrobu polymerních solárních článků na bázi směsí polymerních polovodičů a organických světelných diod. Hlavní vlastností je elektrická vodivost, transparentnost a vynikající homogenita elektrického odporu povrchu. Je reflexní při vyšších infračervených vlnových délkách, má rovnoměrnou optickou propustnost a vynikající odolnost proti otěru, dále také přilnavost a snadné ukládání [16],[17].

2.4.2 Sklo/FTO – Fluorid-tin-oxide

Sklo potažené oxidem cínu dopovaného fluorem (FTO) je elektricky vodivé a je ideální pro využití v široké škále přístrojů, včetně aplikací jako je optoelektronika, dotykové obrazovky, tenkovrstvá fotovoltaika a například elektrooptické a izolační aplikace. FTO je uznáván jako velice slibný materiál, protože je relativně stabilní za atmosférických podmínek, je chemicky inertní, mechanicky tvrdý. FTO odolává vysokým teplotám a má vysokou odolnost vůči fyzikálnímu oděru a je levnější než ITO [18].

2.4.3 PET(Polyethylentereftalát) - ITO/FTO

Polyethylentereftalát je termoplast ze skupiny polyesterů, odolný proti vodě a vlhkosti. Při naplnění skleněnými částicemi nebo vlákny se stává tužším a odolnějším. Využívá se jako substrát v tenkovrstvých solárních článkách a v 3D tisknutelném termoplastu PETG. Fólie z ITA jsou jako takové křehké. K překonání této skutečnosti je ITO potaženo průhlednými vodivými polymery nebo nanomateriály. Fólie z PET potažené ITO je průhledná a elektricky vodivá. Povlak ITO je chráněn tenkým, průhledným filmem, který lze snadno odstranit. PET fólie potažené ITO se využívají v řadě různých aplikací díky jejich vysokému optickému přenosu a vodivosti [19].

2.4.4 PEN(Polyethylennaftalát)-ITO/FTO

Polyethylennaftalát je odvozený od kyseliny naftalen - 2,6 - dikarboxylové a ethylenglykolu. Vztahuje se k polyethylentereftalátu, ale s vynikajícími bariérovými vlastnostmi. Má lepší pevnost, chemickou a hydrolytickou odolnost, plynové bariéry, tepelnou a termo-oxidační odolnost a odolnosti proti UV záření. PEN se využívá jako náhrada PET. PEN fólie potažená vrstvou ITO je elektrovodivá plastová fólie, která vytváří průhlednou elektrodu. Jako substrát se používá fólie z polyethylenu na bázi naftalátu (PEN), výsledný substrát je vysoce průhledný, má vysokou tepelnou stabilitu, nízkou propustnost vlhkosti a vysokou chemickou stabilitu. Což znamená, že výsledná fólie PEN pokrytá ITO má všechny optické, mechanické a elektrovodivé vlastnosti, které jsou potřebné ke splnění požadavků v dalších odvětvích [20], [21].

2.5 Metody přípravy solárních článků

Mezi metody přípravy OSC zařazujeme rotační nanášení, které se provádí ve vakuu, nebo v inertní atmosféře, vakuové napařování, materiálový tisk (hlubotisk, flexotisk, sítotisk, inkoustový tisk-bezkontaktní tvorba filmu), roztírání pohybuující se stěrkou, tamponový tisk a další.

2.5.1 Rotační nanášení

Tato tisková technologie využívá rotačních formových i tlakových válců proti sobě, to umožňuje tisk na obě strany zároveň. Funguje na základě odlišných fyzikálně chemických vlastností tisknoucích a netisknoucích prvků jako jsou odpudivost vody, mastnota. Při této metodě dochází ke vzniku velkého množství odpadu materiálu. Tato metoda vyniká velmi dobrou přesností v tloušťce vrstvy v jednotkách nanometrů [17].

2.5.2 Materiálový tisk

Flexotisk

Flexotisk je metodou patřící pod tisk z výšky, to znamená, že tisknoucí plochy vystupují nad plochy netisknoucí. Tato metoda pochází už z konce 19. století a stále se vyvíjí. V poslední době zaznamenal výrazný růst jak v kvalitě, tak mezi tiskovými technikami. Flexotiskem lze tisknout na plast, fólie, obaly, ale i na materiál s nerovným povrchem. Flexotisk roll to roll (R2R) je relativně novou

technologii přípravy organických fotovoltaických článků. Hotový vzor pro tisk, který je vyroben z pryže nebo z fotopolymeru vyčnívá z tiskové desky (jako u klasického flexotisku). Odpad materiálu při flexotisku je nízký. Přesnost v tloušťce vrstvy v řádech nanometrů je průměrná [17], [22], [23].

Sítotisk

Sítotisk je technologie umožňující vytisknout velmi tlusté filmy, což je užitečné pro tisk elektrod, kde je potřeba vysoká vodivost. Tloušťky vrstev, které jsou typické pro tyto filmy jsou mezi (10-500) μm . V dnešní době existují dva typy sítotisku prvním z nich je plošný a druhý rotační, principy obou metod jsou však podobné. Odpad materiálu při sítotisku je také nízký jako v případě flexotisku. Přesnost v tloušťce vrstvy je také průměrná [17].

Hlubitisk

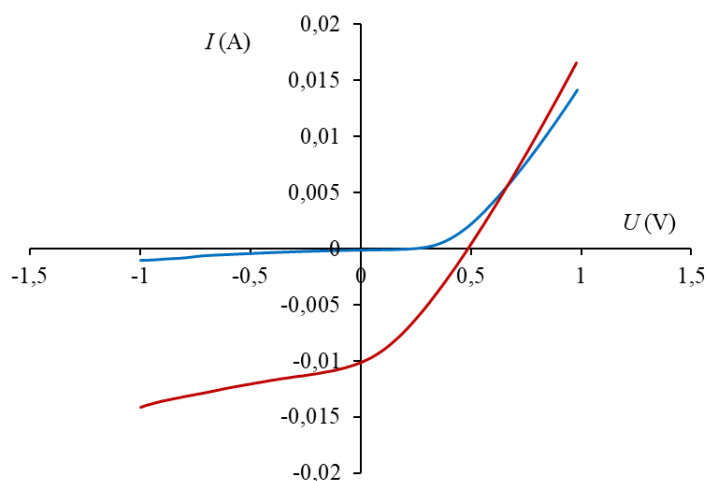
Hlubitisk je technikou, která se řadí k tisku z hloubky. Tisková forma je reliéfní, tisknouce plochy jsou pod úrovní netisknoucích ploch. Předchůdce hlubitisku pochází už z 15. století, a nazývá se tzv. mědiryt. Motiv byl ručně vyráběn do měděné desky a zbylý postup byl prakticky stejný, jak je tomu dnes. Základní princip této metody tisku je jednoduchý. Tisknouce místa, která se naplňují řídkou rychleschnoucí barvou jsou pod úrovní míst netisknoucích. Při následném otisku dochází k převzetí barvy potiskovým materiálem, tím může být například papír. K fixaci barvy na potiskový materiál dochází díky odpaření těkavých rozpouštědel [24].

Inkoustový tisk

Koncepce inkoustového tisku pochází z 20. století a technologie se poprvé značně rozvinula na počátku 50. let minulého století. Koncem 70. let byly vyvíjeny inkoustové tiskárny, které mohly reprodukovat digitální obrazy generované počítači, hlavně společnostmi Epson, Hewlett-Packard (HP) a Canon. Tímto typem tisku lze vytvářet dvourozměrné vzory (2D). Výhodou je možnost přesného natištění každého pixelu díky inkoustové kapičce na povrch substrátu. 3D rozměru lze dosáhnout tiskem více vrstev na sebe, nebo přidáním inkoustu na jedno místo [25].

2.6 V-A charakteristika

Voltampérová charakteristika je závislost mezi přiloženým elektrickým napětím U a protékajícím proudem I danou součástkou. V-A charakteristiky fotovoltaických článků se dají měřit za tmy i při osvětlení vzorku.



Obr 10. V-A charakteristika za tmy (modrá křivka) a za světla (červená křivka)

Pokud měříme V-A charakteristiku za tmy, křivka by vždy měla procházet body počátkem souřadné soustavy. Tato křivka je zobrazena modrou barvou viz Obr 10. Při měření charakteristiky za světla dochází k posunu křivky k záporným hodnotám na ose y.

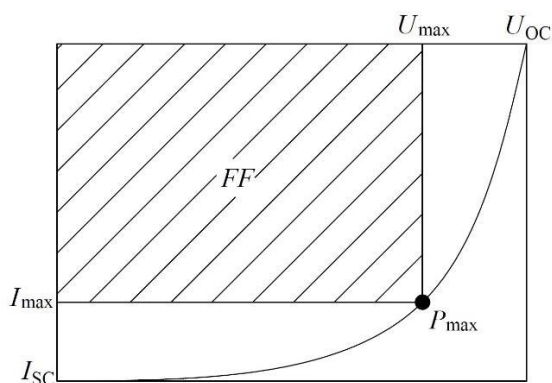
Nejdůležitějšími parametry fotovoltaického článku, které lze z voltampérové charakteristiky zjistit, či vypočítat, jsou maximální výkon P_{\max} , proud nakrátko I_{SC} (proudová hustota proudu nakrátko J_{SC}) napětí naprázdno U_{OC} , dále FF (tzv. faktor plnění) a účinnost konverze sluneční energie. Změřením VA charakteristiky získáváme ihned přibližnou představu o kvalitě fotovoltaického článku. O této kvalitě vypovídá koeficient plnění, který je dán vztahem:

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

kde U_{\max} a I_{\max} jsou hodnoty napětí a proudu při maximálním výkonu odebírané z měřeného fotovoltaického článku. Tato závislost je graficky znázorněna na Obr 11. Účinnost fotovoltaického článku je poté dána rovnicí:

$$\eta = \frac{FF I_{SC} U_{OC}}{P_0}, \quad (2)$$

přičemž zářivý tok P_0 je dán součinem $P_0 = S \cdot E$, kde S je plocha fotovoltaického článku a E je intenzita ozáření nastavená na slunečním simulátoru.



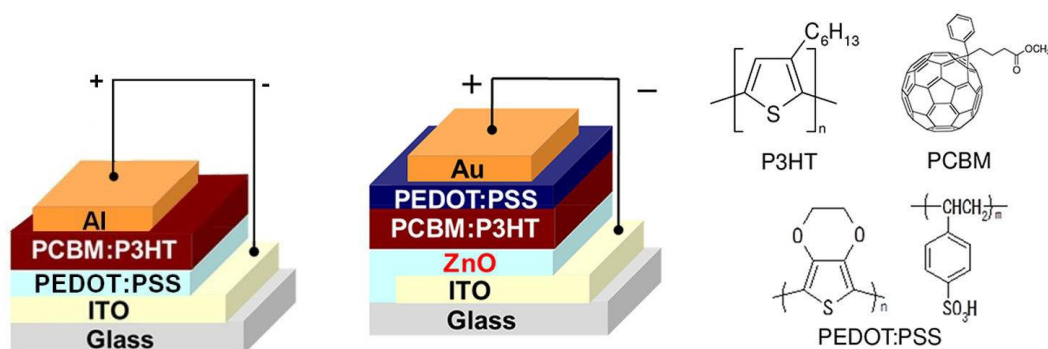
Obr 11. IV. kvadrant V-A charakteristiky za světla

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavní náplní experimentální části bakalářské práce byla příprava fotovoltaických článků s aktivní vrstvou P3HT:PC70BM, které by byly deponovatelné metodami kompatibilními s technikami tisku (s tiskovými technologiemi).

3.1 Struktura fotovoltaických článků

Existují dvě struktury fotovoltaických článků, podle transportu náboje v jednotlivých vrstvách. V případě klasické struktury je na ITO elektrodu deponován děrově transportní materiál (hole-transport layer – HTL, např. PEDOT:PSS), v případě invertované struktury potom elektron-akceptorní materiál electron-transport layer – ETL např. ZnO). Rozdíl těchto dvou struktur je zřejmý z následujících obrázků (viz Obr 12).



Obr 12. Klasická a invertovaná struktura OSC

3.2 Použité materiály

Oxid zinečnatý; ZnO

Oxid zinečnatý je bílý prášek, nerozpustný ve vodě. Rozpouští se ve zředěných kyselinách a roztocích hydroxidů. Řadí se mezi amfoterní oxidy. Krystaluje v šesterečné soustavě nebo tvoří jemný bílý prášek. Na přípravu solárních článků však využíváme "Lab'Ink Jet ZnO SZ01034 Inkoust Semi Conductive Ink". Tento roztok byl vyvinut pro výrobu tištěné elektroniky, je vhodný obzvláště pro výrobu dotykových obrazovek, tisk elektronických osvětlovacích materiálů a také pro organickou fotovoltaiku. Lab'Ink Jet ZnO SZ01034 vykazuje vynikající výkon na inkoustových tiskárnách Drop On Demand (DOD), Blade, Spin a je kompatibilní s různými flexibilními podklady (polyimid, PET, PET/ITO), ale také sklo/ITO [26].

PEDOT: Polystyren sulfonát; (PEDOT:PSS)

Vodivý polymer jako poly(3,4-ethylenedioxythiophen) dopovaný polystyrrensulfonátovými anionty je široce využíván v různých organických optoelektrických zařízeních. Má vysokou elektrickou vodivost a dobrou oxidační odolnost, z tohoto důvodu je vhodná pro elektromagnetické stínění a potlačení šumu. Polymerní film z tohoto materiálu je vysoce průhledný v celé viditelné oblasti světla, a dokonce i v blízké IR a UV oblasti, prakticky 100% absorpce od 900 do 2000 nm. Absorpční maximum má tato látka od 400-800 nm. PEDOT:PSS se využívá jako anodová vyrovnávací vrstva v organických solárních člancích a jako náhrada transparentních vodivých povlaků v OSC. Různé studie také uvádějí použití kovově modifikované vodivé třídy PEDOT:PSS jako anodové vyrovnávací vrstvy v solárních

článcích, jako například solární články na bázi ftalocyaninů mědi a solárních článků na bázi fullerenů [27].

Poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl); P3HT

Jako aktivní materiál v experimentální části využíváme P3HT firmy Sigma-Aldrich. Jedná se o regioregulární polovodivý polymer. Používá se v organické elektronice především díky pravidelnému uspořádání postranního řetězce. Vzhledem k alkylové postranní skupině se P3HT stává hydrofobním při neutrálním pH [28].

Fulleren PC71BM

Jako akceptorní materiál využíváme [6,6]-fenyl C71 methyl ester kyseliny máselné, mix izomerů firmy Sigma-Aldrich. Jde o organický polovodič, který se využívá v organických OFET a u solárních článků. Tato látka je rozpustná v chlorbenzenu, toluenu i v organických rozpouštědlech. Má hladiny HOMO 6 eV a LUMO 3,9 eV [29].

Molybden oxid; MoO_x

Na vakuové napaření při přípravě organického solárního článku s invertovanou strukturou v dusíkové atmosféře jsme použili molybden oxid od firmy Sigma-Aldrich.

Stříbro

Jako horní elektrodu nanášíme stříbro od firmy Sigma-Aldrich. Stříbro je dobrým vodičem a je odolné proti oxidaci. Využívá se v tištěných vodičích a tisknutelných barvách (zde na bázi nanočástic stříbra). Další aplikace nanočástic stříbra ve formě disperze se využívá při metalizaci solárních článků, na elektroniku tenkých vrstev, senzory a katalyzátory. Jako doporučený podklad se využívá plastová fólie. Teplota vytvrzování stříbra je 100-150 °C. Jako promývací rozpouštědla se využívají polární rozpouštědla ethylalkohol, izopropylalkohol (IPA) a další [30].

3.3 Přístroje

3.3.1 Přístroj na rotační nanášení

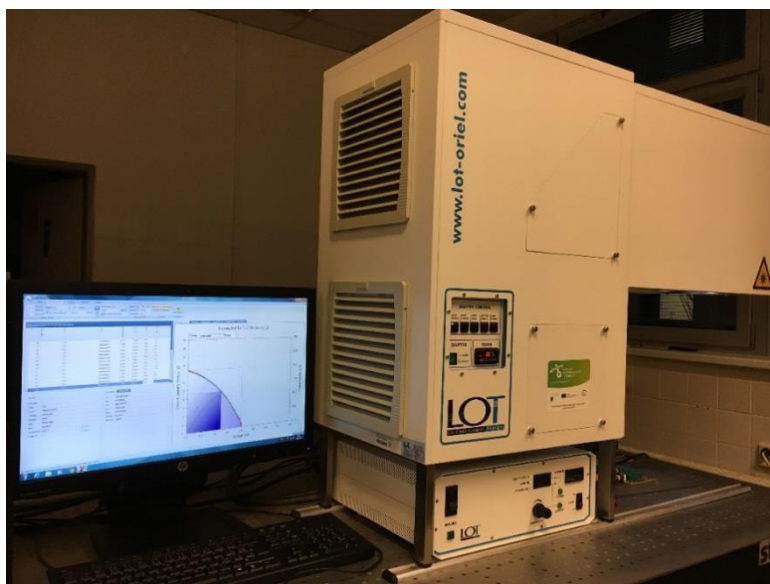
Spin coater KW-4A, 110 V je velmi kompaktní a snadno použitelný pro přesné a rovnoměrné nanášení tenkých vrstev a povlaků. Robustní, přenosné vibrace a design jsou ideální pro výzkumné aplikace. Dvoustupňový odstředivý proces umožňuje dávkování při nízkých rychlostech a homogenizaci povlaku při vysokých rychlostech. Obsahuje nástřikovou misku z nerezové oceli potaženou teflonem [31].



Obr 13. Spin coater KW-4A, 110 V

3.3.2 Solární simulátor

Solární simulátory firmy LOT-Quantum Design poskytují širokopásmové spektrum blízké širokopásmovému spektru od ultrazvuku k infračervené oblasti. Hlavní součástí simulátoru je xenonová oblouková lampa, která dosahuje teploty přibližně 6000 K, což je teplota velmi blízká slunečnímu záření. Simulátor má širokou škálu osvětlovacích polí pro různé velikosti a rozměry vzorků, které se liší velikostí od 25 mm do 260 mm x 260 mm čtverečních. Ozařování (typ 1000 W/m² pro AM 1,5 G) nezávisí na velikosti požadovaného výstupního paprsku nebo na elektrické energii lampy solárního simulátoru. Také spektrální charakteristika (například AM 1,5 G) zůstává vždy stejná. Hlavní aplikací je vyhodnocení výkonových parametrů solárních článků. Pro tento typ měření je solární simulátor integrován do měřicí oblasti IV. kvadrantu. Dalšími aplikacemi jsou stanovení růstu rostlin, charakterizace průhledných složek, jako jsou sluneční brýle nebo vývoj produktů péče o pleť. Shrnutí aplikací solárního simulátoru: laboratorní testování konvertorů sluneční energie, testování solárních článků, testování FV materiálů, UV odolnost plastů a materiálů, barva a vyblednutí tkaniny, studie biomasy, biologické reakce, růst rostlin, hodnocení opalovacích krémů [32].



Obr 14. Solární simulátor LOT-Quantum Design

3.3.3 Elektrometr

Elektrometr Keithley 2601B se řadí mezi proudový/napěťový zdroj a měřicí přístroj řady 2600B. Každý pevně integrovaný přístroj nabízí možnost přesného napájení, měření skutečného proudu, 6místného DMM, generátoru libovolných vln, impulsů a elektronického zařízení. Modely řady 2600B jsou vybaveny vestavěným testovacím softwarem založeným na jazyku Java. Série modelů řady 2600B je skupina výkonných přístrojů s jedinečnými schopnostmi v testování komponent a zařízení napříč mnoha aplikacemi, včetně výzkumu a vývoje, testování výroby. Využití nachází v oblastech fyziky, optiky, nanotechnologie a v materiálových vědách [33].



Obr 15. Elektrometr Keithley 2601B

3.4 Příprava fotovoltaických článků na substrátech sklo/ITO

3.4.1 Příprava referenčního OSC v gloveboxu s dusíkovou atmosférou

Byly připraveny OSC s klasickou a invertovanou strukturou v inertní dusíkové atmosféře. Tyto fotovoltaické články budou sloužit jako referenční.

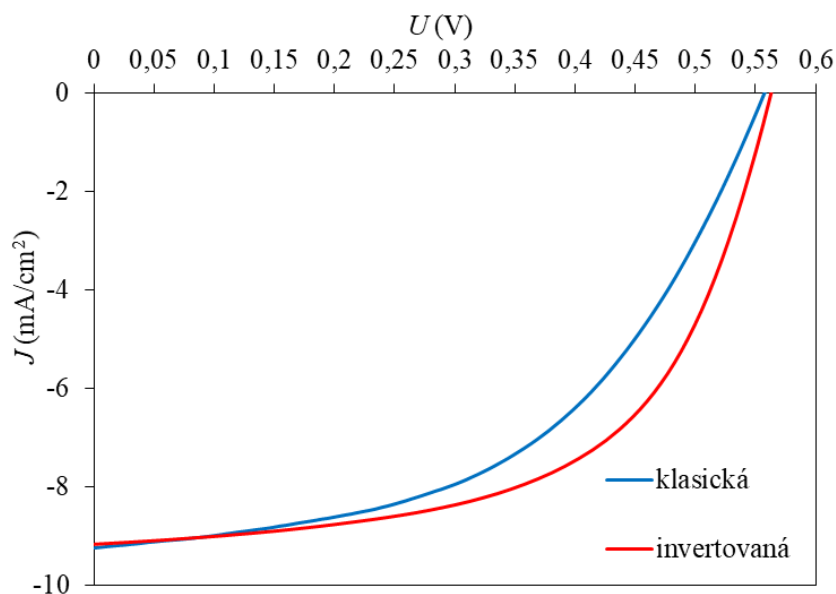
OSC s klasickou strukturou

Struktura takovýchto OSC je následující: ITO/PEDOT:PSS(HC-4083)/P3HT:PC70BM/Ca/Ag. Na Ossila substrát (sklo/ITO) ošetřený v ultrazvukové lázni obsahující tenzid (neodisher LM 3, 15 min) se rotačním litím nanese děrově transportní vrstva PEDOT:PSS (50 μ l staticky, 3000 rpm). Tenký film PEDOT:PSS byl před nanášením aktivní vrstvy ošetřen tepelným žiháním (130 °C, 15 min). Následuje depozice aktivní vrstvy P3HT:PC70BM v koncentraci (20:20) mg/ml z chlorovaného rozpouštědla o-dichlorbenzenu (o-DCB). Tato vrstva se nanáší rotačním litím při 1000 rpm (30 μ l, staticky) a poté se nechá uzavřená v Petriho misce 1 den krystalovat. Vzorek je zakončen vakuovým napařením vápníku (jako elektron transportní vrstvy tloušťky 10 nm) a stříbra (jako horní sběrné elektrody s tloušťkou 150 nm). Takovéto vzorky byly zapouzdřeny ještě v dusíkové atmosféře pomocí UV-tvrditelného epoxidu a sklíčka od firmy Ossila. Výslednou V-A charakteristiku získanou průměrováním 5 dílčích měření lze vidět na grafu (viz Obr 16). Finální parametry fotovoltaické přeměny jsou shrnuty v tabulce (viz Tabulka 1).

OSC s invertovanou strukturou

Struktura těchto fotovoltaických článků je: ITO/ZnO/P3HT:PC70BM/MoOx/Ag. Na Ossila substrát (sklo/ITO) očištěný v ultrazvukové lázni s isopropylalkoholem (15 min) se rotačním litím nanese elektron transportní vrstva ZnO (20 μ l, staticky, 2000 rpm). Tato vrstva se ošetří tepelným žiháním (90 °C, 15 min). Následuje depozice aktivní vrstvy P3HT:PC70BM v koncentraci (20:20) mg/ml z chlorovaného rozpouštědla o-DCB. Aktivní vrstva se nanáší rotačním litím při 1000 rpm (30 μ l, statické nanesení) a poté se nechá uzavřená v Petriho misce 1 den krystalovat. Vzorek je zakončen vakuovým napařením molybden oxidu (jako děrově transportní vrstvy tloušťky 20 nm) a stříbra (jako

horní sběrné elektrody, tloušťka 150 nm). Nakonec byly vzorky rovněž zapouzdřeny systémem epoxy-laminace. Výsledná V-A charakteristika získaná průměrováním 5 dílčích měření je zobrazena na grafu níže (viz Obr 16). Finální parametry fotovoltaické přeměny jsou shrnuty v tabulce (viz Tabulka 1).



Obr 16. V-A charakteristika jednotlivých vzorků (aktivní plocha 0,045 cm²)

Tabulka 1 Parametry jednotlivých fotovoltaických článků

vzorek	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
klasická	9,44	563,56	53,87	2,87
	10,48	564,51	52,23	3,09
	7,81	556,46	51,91	2,26
	8,42	548,11	50,43	2,33
	10,04	548,15	44,68	2,46
průměr	9,24	556,16	50,62	2,60
invertovaná	9,10	585,97	61,84	3,30
	8,56	583,52	61,75	3,08
	9,64	585,17	58,85	3,32
	9,32	584,97	58,05	3,16
	9,87	530,77	55,63	2,91
průměr	9,30	574,08	59,22	3,16

Z výsledků měření je zřejmé, že invertovaná struktura fotovoltaických článků s aktivní vrstvou P3HT:PC70BM dává vyšší účinnosti fotovoltaické přeměny díky lepším hodnotám faktoru plnění. Je vhodné poznamenat, že pro přechod na OSC připravované za standardních laboratorních podmínek bude potřeba zcela vyloučit proces vakuového napařování.

3.4.2 OSC deponované rotačním nanášením za laboratorních podmínek

Pomocí metody rotačního nanášení byly připraveny fotovoltaické články za laboratorních podmínek se 2 strukturami, a to se strukturou klasickou a invertovanou.

a) klasická

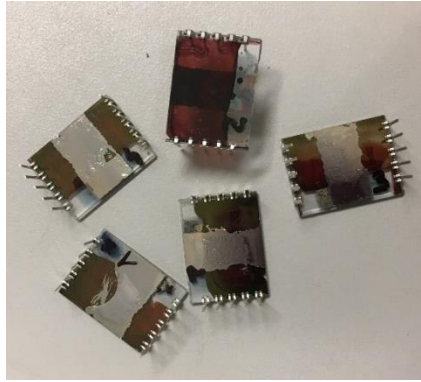
Byly připraveny OSC se strukturou ITO/PEDOT:PSS(HC-4083)/P3HT:PC70BM zakončené různými horními elektrodami. Po vytvoření klasické struktury, kdy jako horní elektroda bylo použito disperzní stříbro od firmy Sigma-Aldrich, článek nebyl funkční. Při depozici této horní elektrody dochází k vyzkratování vzorku. Stejný problém nastává s nanášením disperzního zlata, popř. uhlíkové pasty – dochází k rozpouštění aktivní vrstvy. Vzorek nefunguje ani napařením Ag či Al elektrody. Bylo by tedy vhodné deponovat ETL vrstvu před horní elektrodu, bohužel námi používané ETL materiály jsou rozpustné v rozpouštědlech stejných jako aktivní vrstva. OSC by tak fungoval pouze v případě, kdyby se na něj jako koncová elektroda nanasla vrstva Ca/Ag, popř. Ca/Al (tento krok se však provádí v čistých prostorech v gloveboxu s dusíkovou atmosférou). Protože chceme připravovat fotovoltaické články za laboratorních podmínek metodami kompatibilními s tiskovými technologiemi, budeme dále pracovat pouze s invertovanou strukturou, kde je jako koncová elektroda nanaseno stříbro.

b) invertovaná

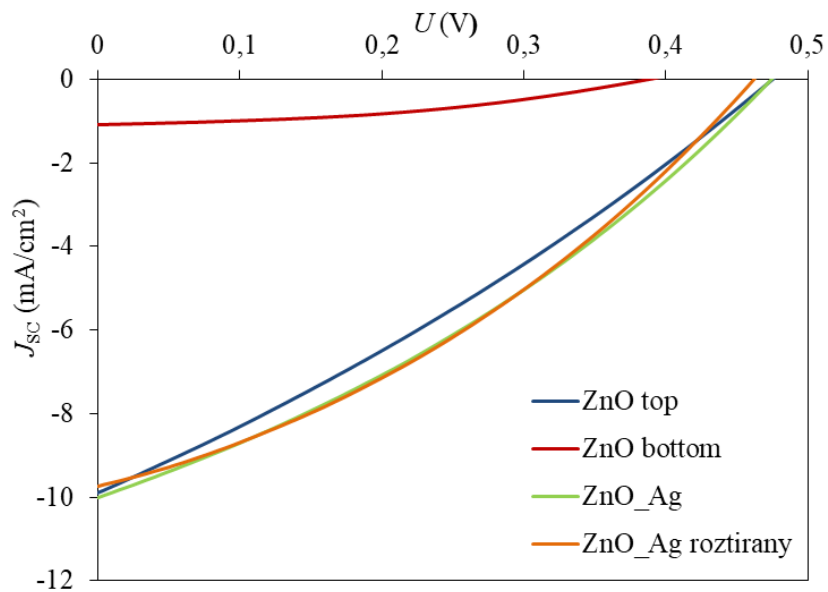
Byly připraveny OSC se strukturou ITO/ZnO/P3HT:PC70BM/PEDOT:PSS(S315)/Ag. Spodní elektron transportní vrstva, kterou je ZnO byla deponována spin-coaterem a poté zapečena na 90 °C. Aktivní vrstva P3HT:PC70BM byla rozpuštěna v roztoku xylenu podle článku [13] a byla nanasena stejným způsobem jako ZnO. Tato vrstva se nechala schnout za laboratorní teploty v uzavřené Petriho misce jeden den, aby došlo k úplnému vykrystalování. Následovala depozice vrstvy PEDOT:PSS, stejným způsobem jako předchozí vrstvy a byla vytvrzena na 90 °C. Díky této vrstvě nedochází ke zkratování vzorku, které může nastat po nanasení a vytvrzení horní elektrody, kterou je stříbro. Na takto vytvořených fotovoltaických článcích byly změřeny V-A charakteristiky za tmy a při ozáření. Výsledná V-A charakteristika, která je vytvořena průměrem z 5 měření je vyobrazena v grafu (viz Obr 19). Parametry jednotlivých fotovoltaických článků, ze kterých byla vytvořena V-A charakteristika jsou shrnuty v tabulce (viz Tabulka 2). Na obrázku je fotografie fotovoltaického článku z obou stran bez nanasené horní elektrody (viz Obr 17).



Obr 17. Horní (vlevo) a spodní (vpravo) strana fotovoltaického článku



Obr 18. Fotovoltaické články s nanesenou horní elektrodou (Ag)



Obr 19. V-A charakteristika jednotlivých vzorků

V grafu (viz Obr 19) je vidět křivky článků bez nanesené horní elektrody. Tyto křivky jsou výsledkem měření při ozáření shora i zespodu. V grafu jsou tyto křivky označeny ZnO top (modrá barva) a ZnO bottom (červená barva). ZnO top je strana, kde jsou osvětleny vrstvy v pořadí ITO/ZnO/PEDOT:PSS. Je téměř transparentní a při osvětlení dosahuje vyšší účinnosti. ZnO bottom je stranou, kde je jako poslední vrstva nanesen PEDOT:PSS. V dalším kroku je možnost nanést stříbro, z tohoto důvodu dosahuje malé účinnosti. Dále je zobrazena křivka článku, kde je nadeponovaná horní elektroda, kterou je stříbro. Tato křivka má v grafu označení ZnO_Ag a je vyobrazena zelenou barvou. Po nanesení stříbra se může článek proměřovat pouze z jedné strany, protože stříbro funguje jako zrcátko a posvícením na něj by světlo bylo odraženo. Z tabulky můžeme vyčíst, že články připravené rotačním nanášením za laboratorních podmínek mají téměř o polovinu menší FF , a tomu také odpovídá poloviční hodnota účinnosti jednotlivých článků, než je tomu u článků připravených v dusíkové atmosféře.

Tabulka 2 Parametry jednotlivých fotovoltaických článků

vzorek	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
ZnO top	9,75	475,15	28,58	1,32
	9,94	472,50	28,70	1,35
	10,25	471,87	29,71	1,44
	9,44	467,49	30,08	1,33
	10,12	488,82	29,22	1,45
průměr	9,90	475,17	29,26	1,38
ZnO bottom	0,69	373,46	43,37	0,11
	1,23	384,41	40,80	0,19
	1,52	395,38	40,52	0,24
	2,00	391,18	39,64	0,31
	1,19	423,52	40,86	0,21
průměr	1,33	393,59	41,04	0,21
ZnO_Ag	9,96	485,11	34,42	1,66
	10,02	483,49	31,57	1,53
	10,28	471,59	32,62	1,58
	10,46	463,15	32,95	1,60
	9,35	465,11	30,58	1,33
průměr	10,01	473,69	32,43	1,54

3.4.3 OSC deponované roztíráním za laboratorních podmínek

Byl připraven OSC se strukturou ITO/ZnO/P3HT:PC70BM/PEDOT:PSS(S315)/Ag. Rozdíl v postupu práce u tohoto solárního článku je ten, že každá vrstva nebyla deponována pomocí spin-coateru, ale byla nanášena ručním roztíráním. Jednotlivé vrstvy jako jsou spodní (ZnO) a horní (Ag) elektroda, PEDOT:PSS byly ručně nanášeny a vytvrzeny na 90 °C. Aktivní vrstva P3HT:PC70BM byla také ručně nanášena a v uzavřené Petriho misce krystalizovala 1 den. Na takto vytvořeném fotovoltaickém článku byla také změřena V-A charakteristika, která byla průměrem z 5 měření. Tato charakteristika je vyobrazena v předešlém grafu (viz Obr 19). Křivka této charakteristiky je označena jako ZnO_Ag roztírání a v grafu je zobrazena oranžovou barvou. Parametry jednotlivých měření jsou také shrnuty v tabulce níže (viz Tabulka 3).

Tabulka 3 Parametry OSC připraveného ručním roztíráním

vzorek	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Ag roztírání	9,33	466,56	32,94	1,43
	10,31	460,06	34,35	1,63
	9,05	468,33	34,11	1,45
	10,21	447,71	35,19	1,61
	9,85	467,86	35,39	1,63
průměr	9,75	462,10	34,40	1,55

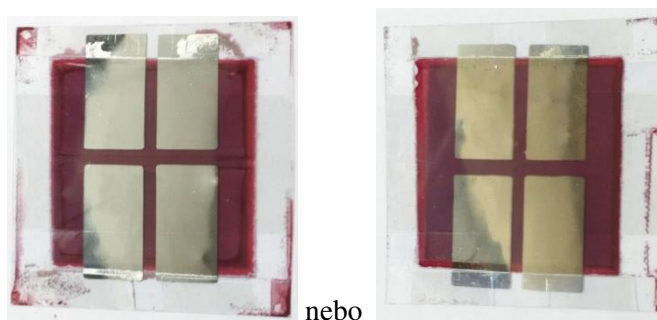
Z této tabulky (viz Tabulka 3) je možno usoudit, že není rozdíl mezi účinností článků připravených rotačním nanášením a ručním roztíráním. Což znamená, že články můžeme připravovat i touto cestou.

3.5 Příprava fotovoltaických článků na flexibilních substrátech PET/ITO

V další části experimentální práce byly skleněné substráty nahrazeny plastovými flexibilními substráty PET/ITO. Takovéto substráty jsou již plně kompatibilní pro tiskové technologie, zejména pro tiskovou techniku „roll-to-roll“.

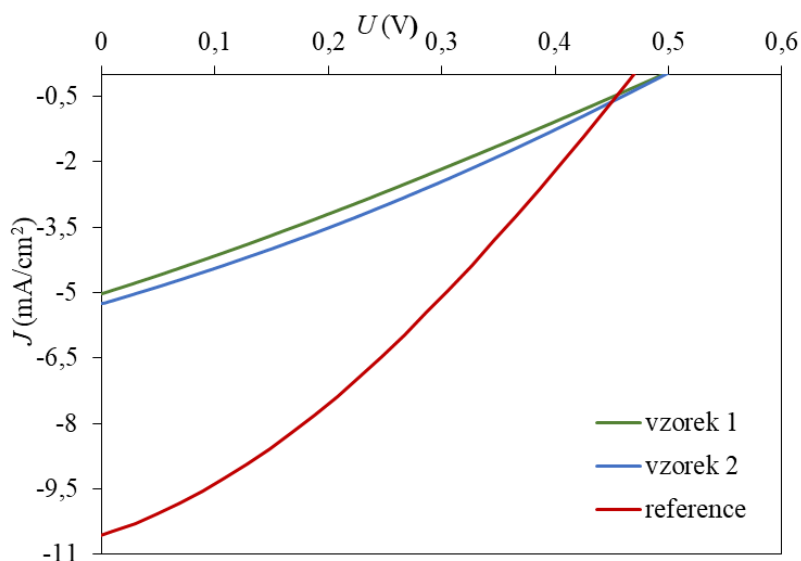
3.5.1 Příprava referenčního OSC v gloveboxu s dusíkovou atmosférou

V případě substrátů PET/ITO proběhla příprava referenčního OSC pouze s invertovanou strukturou. Finální struktura připraveného fotovoltaického článku (ITO/ZnO/P3HT:PC70BM/MoO_x/Ag) je znázorněna na obrázku níže (viz Obr 20).



Obr 20. Finální struktura připraveného fotovoltaického článku s aktivní plochou 1 cm²

Na substrát PET/ITO o rozměrech 25 cm² (tento rozměr byl zvolen kvůli parametrům napařovací masky), očištěného v ultrazvukové lázni s isopropylalkoholem (15 min), se rotačním litím nanese elektron transportní vrstva ZnO (500 μl, staticky, 3000 rpm). Tato vrstva se ošetří tepelným žíháním (90 °C, 15 min). Následuje depozice aktivní vrstvy P3HT:PC70BM (viz kapitola 3.4.1, rozdíl je pouze v množství použitého roztoku – v tomto případě se deponuje 500 μl při 500 rpm, aktivní plocha byla vymaskována). Vzorek je zakončen vakuovým napařením vrstvy MoO_x (20 nm) a stříbra (150 nm). Připravené fotovoltaické články byly zapouzdřeny systémem epoxy-laminace mezi 2 skla o rozměrech 16 cm². Výsledná V-A charakteristika získaná průměrováním 4 dílčích měření je zobrazena na grafu (viz Obr 21). Parametry fotovoltaické přeměny jsou shrnuty v tabulce (viz Tabulka 4).



Obr 21. V-A charakteristika referenčního a finálních vzorků (aktivní plocha 1 cm²)

Tabulka 4 Parametry jednotlivých fotovoltaických článků pro referenční vzorek

vzorek	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
reference	10,79	491,56	31,12	1,65
	10,44	436,04	34,72	1,58
	10,77	485,55	33,08	1,73
	10,10	473,11	30,33	1,45
průměr	10,52	471,57	32,31	1,60

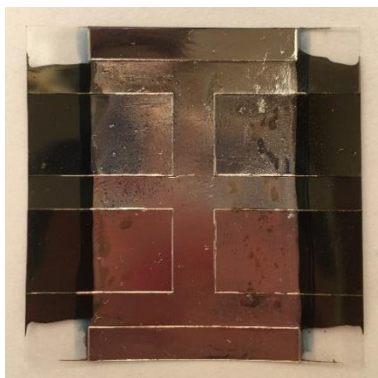
Porovnáním naměřených výsledků pro OSC s invertovanou strukturou na malých Ossila substrátech a na pružných PET/ITO substrátech (tedy srovnáním referenčních OSC připravovaných v inertní dusíkové atmosféře) je zřejmé, že při zvětšení aktivní plochy (z 0,045 cm² na 1 cm², tedy při 22násobném zvětšení plochy) došlo k výraznému poklesu parametrů fotovoltaické přeměny (jedná se zejména o parametr napětí naprázdno a faktor plnění). Toto zvětšení aktivní plochy má za následek přibližně dvojnásobný pokles účinnosti konverze. Kvalitou se tak OSC připravený na substrátu PET/ITO vyrovná OSC připravovaných na substrátech sklo/ITO za laboratorních podmínek.

3.5.2 Depozice pomocí spin-coateru za laboratorních podmínek

S přechodem na větší plochu solárního článku není vhodné využít depozici pomocí spin-coateru. Problémem při depozici vrstev pomocí spin-coateru je nerovnoměrné nanášení vrstvy od středu ke kraji. Dalším důvodem, proč není vhodné použít spin-coater je ztráta velkého množství používaného materiálu při roztočení přístroje. V neposlední řadě s přechodem na větší plochu a s využitím této depozice dochází k výraznému snižování výkonu. Tyto problémy spojené především s depozicí větších ploch organických solárních článků jsou všeobecně známy a byly již popsány v článku [34].

3.5.3 Depozice roztíráním za laboratorních podmínek

Byl připraven OSC se strukturou PET/ITO/ZnO/P3HT:PC70BM/PEDOT:PSS(S315)/Ag. Vrstva PET na které je nanášeno ITO byla naleptána roztokem HCl:H₂O:HNO₃ v poměru 5:1:2. Poté na vrstvě PET zůstaly pouze plochy s ITeM pro měření. Následovala depozice vrstev, kterými jsou spodní (ZnO) a horní (Ag) elektroda, PEDOT:PSS. Tyto vrstvy byly ručně nanášeny a vytvrzeny na 90 °C. Aktivní vrstva P3HT:PC70BM byla taktéž ručně nanášena a v uzavřené Petriho misce krystalizovala 1 den. Na takto vytvořeném fotovoltaickém článku byla změřena V-A charakteristika, která byla průměrem z 4 měření (viz Obr 21). Parametry daných fotovoltaických článků jsou shrnuty v tabulce (viz Tabulka 5). Na obrázku (viz Obr 22) je fotografie vytvořeného solárního článku.



Obr 22. Fotovoltaický článek na substrátu PET/ITO

Tabulka 5 Naměřené hodnoty

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
vzorek 1	3,93	530,68	25,39	0,53
	5,77	459,83	27,47	0,73
	5,46	489,25	29,36	0,78
	4,94	533,46	25,02	0,66
průměr	5,03	503,30	26,81	0,68
vzorek 2	5,56	503,28	27,60	0,77
	5,12	471,85	30,50	0,74
	5,20	497,57	31,10	0,80
	5,14	524,99	25,84	0,70
průměr	5,25	499,42	28,76	0,75

Při výrobě článku roztíráním za laboratorních podmínek došlo ke snížení proudové hustoty a účinnosti téměř na polovinu oproti referenčnímu článku, který byl připraven v dusíkové atmosféře.

4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem organických solárních článků připravených metodami kompatibilními s tiskovými technologiemi. Cílem práce je pojednání o základních vlastnostech organických materiálů, které se používají v elektronice, a především v oblasti fotovoltaiických článků. Dalším cílem je příprava struktur fotovoltaiických článků depozicí z roztoku a následná charakterizace jejich základních elektrických vlastností, interpretace naměřených výsledků, především z pohledu účinnosti připravených fotovoltaiických článků s klasickou a invertovanou strukturou.

V teoretické části jsou popsány vlastnosti materiálů (elektron-donorních a elektron-akceptorních) používaných v organické fotovoltaiice. Mezi elektron-donorní materiály se řadí například polythiofeny, polykarbazoly a dithiofeny. Jedním z nejvíce používaných materiálů při přípravě organických solárních článků je zástupce polythiofenů P3HT. Mezi elektron-donorní materiály patří hlavně fullereny jako například ICBA nebo PC70BM. Dále je v teoretické části zahrnuta kapitola, kde je shrnut současný stav řešené problematiky.

Experimentální část zahrnuje popis základních struktur článků, popis přípravy samotného solárního článku a interpretaci naměřených výsledků. Byly vyrobeny solární články s aktivní vrstvou P3HT:PC70BM s klasickou i invertovanou strukturou na různých substrátech.

Jako první byly připravovány články na substrátech sklo/ITO. Pro porovnávání naměřených výsledků bylo nutné připravit také referenční vzorky. Referenční vzorky na malých substrátech se připravovaly v dusíkové atmosféře se dvěma strukturami: klasickou a invertovanou. Jednotlivé vrstvy se nanášely rotačním litím. Při přípravě obou struktur se aktivní vrstva, kterou je P3HT:PC70BM rozpouštěla v o-dichlorbenzenu. Nanesení posledních dvou vrstev se provádělo vakuovým napařováním. V případě klasické struktury se napařoval vápník a stříbro, v případě invertované oxid molybdenu a také stříbro. V případě klasické struktury bylo dosaženo účinnosti článku 2,6 % u invertované 3,16 % a bylo dosaženo lepšího faktoru plnění. Zde byly první úvahy o tom, že se dále bude pokračovat v přípravě invertované struktury za vidinou lepších účinností. Dalším cílem bylo přejít na přípravu pomocí roztírání, tudíž metodami kompatibilními s tiskovými technologiemi a připravovat vzorky za laboratorních podmínek. Přechodem na přípravu článků za laboratorních podmínek bylo nutné odbourat proces vakuového napařování. Opět byly připraveny články se dvěma strukturami klasickou a invertovanou. Při přípravě klasické struktury byly vrstvy deponovány rotačním nanášením, jako horní elektroda bylo nanášeno stříbro. Bohužel při proměřování vzorku bylo zjištěno, že došlo k jeho zkratování. Při použití zlata jako horní elektrody docházelo k rozpouštění aktivní vrstvy. Takto připravený vzorek s klasickou strukturou by fungoval pouze v případě, kdy by se jako koncová elektroda nanasla vrstva Ca/Ag, tento krok se provádí v dusíkové atmosféře. Jelikož bylo cílem pracovat za laboratorních podmínek, byly dále vytvářeny články pouze s invertovanou strukturou. Při přípravě invertované struktury se vrstvy nanášely jak rotačním nanášením, tak roztíráním. Jedním z rozdílů přípravy invertované struktury za laboratorních podmínek je změna rozpouštědla, ve kterém se rozpouští aktivní vrstva (P3HT:PC70BM). Tímto rozpouštědlem je xylen, není chlorovaný jako o-DCB a je snesitelnější pro životní prostředí. Důležitým krokem při této přípravě bylo nanést pod horní elektrodu vodivý PEDOT:PSS (S315), který nerozpouští aktivní vrstvu, a díky kterému vrstva smáčí disperzní stříbro a nedochází k vyzkratování vzorků. Pokud by se horní elektroda (disperzní stříbro) nenanášela, vzorek by pohlcoval světlo shora i zespoda a výsledná účinnost by se sčítala. Po nanesení horní elektrody, kterou je stříbro, se dá vzorek měřit pouze z jedné strany, protože stříbro vytvoří zrcátko a světlo odráží. Při proměřování bylo zjištěno, že nenastává rozdíl mezi využitím rotačního nanášení a roztírání, účinnosti byly téměř totožné a to 1,55 % a 1,54 %. Díky roztírání se podařilo dosáhnout dobré tloušťky aktivní vrstvy a snížilo se množství ztrát materiálu než

při rotačním nanášení, kdy díky roztočení spin-coateru byla část materiálu ztracena. Při výrobě článku roztíráním bylo dosaženo také dobré proudové hustoty, jako tomu bylo při přípravě v dusíkové atmosféře. Rozdílem je faktor plnění, ten se o téměř polovinu zmenšil, a tím došlo k poklesu účinnosti na půlku (z 3,16 % na 1,55 %).

Druhým substrátem, ze kterého byly připraveny solární články je PET/ITO. Při přechodu na jiný substrát došlo ke zvětšení aktivní plochy. Jako první byla opět připravena reference. Koncovou elektrodou bylo opět vakuové napaření molybden oxidu a stříbra. Při proměřování článků došlo k poklesu účinnosti a faktoru plnění právě z důvodu větší plochy. Takto připravené články dosahovaly téměř poloviční účinnosti a to 1,60 % s dobrou proudovou hustotou. Dále byly připraveny články za laboratorních podmínek pouze roztíráním. Rotační nanášení není vhodnou metodou jak z důvodu vytvoření nerovnoměrné aktivní vrstvy, tak kvůli zvýšení ztrát materiálu. Články připravené roztíráním měly poloviční hodnoty proudové hustoty, ale hodnoty napětí naprázdno byly shodné s referencí. Výsledné účinnosti článku byly 0,75 %, důvodem poklesu je větší plocha, možné poškrábání při roztírání, nečistoty a další vlivy okolních podmínek.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SOGA, Tetsuo, Seiya KATO, Shinya KATO a Naoki KISHI. Role of polyethylene glycol addition on the improvement of P3HT: PCBM organic solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2019, 30(4), 3332-3337 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1007/s10854-018-00606-0. ISSN 0957-4522. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-018-00606-0>
- [2] ETXEARRIA, Ikerne, Jon AJURIA a Roberto PACIOS. Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%. *Organic Electronics* [online]. 2015, 19, 34-60 [cit. 2019-03-21]. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.01.014. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119915000154>
- [3] Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). In: *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/698997?lang=en&ion=CZ>
- [4] SUN, Yanming, Christopher J. TAKACS, Sarah R. COWAN, Jung Hwa SEO, Xiong GONG, Anshuman ROY a Alan J. HEEGER. Efficient, Air-Stable Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Using MoOx as the Anode Interfacial Layer. *Advanced Materials* [online]. 2011, 23(19), 2226-2230 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1002/adma.201100038. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201100038>
- [5] WATTERS, Darren C., James KINGSLEY, Hunan YI, Tao WANG, Ahmed IRAQI a David LIDZEY. Optimising the efficiency of carbazole co-polymer solar-cells by control over the metal cathode electrode. *Organic Electronics* [online]. 2012, 13(8), 1401-1408 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.03.039. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119912001504>
- [6] PCDTBT. In: *Sigma-Aldrich* [online]. [cit. 2018-04-29]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/753998?lang=en&ion=CZ>
- [7] ZHANG, Fujun, Zuliang ZHUO, Jian ZHANG, et al. Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2012, 97, 71-77 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.09.006. ISSN 09270248. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024811004922>
- [8] BARROWS, Alexander T., Andrew J. PEARSON, Chan Kyu KWAK, Alan D. F. DUNBAR, Alastair R. BUCKLEY a David G. LIDZEY. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, 7(9), 2944-2950 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1039/C4EE01546K. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01546K>
- [9] ICBA (Indene-C60 Bisadduct). In: *Ossila* [online]. 2019 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/icba-indene-c60-bisadduct>
- [10] ICBA. In: *Sigma-Aldrich* [online]. 2019 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/745839?lang=en&ion=CZ>

- [11] ZENG, Tsung-Wei, Shuo LIU, Fang-Chi HSU, Kuo-Tung HUANG, Hsueh-Chung LIAO a Wei-Fang SU. Effects of bifunctional linker on the performance of P3HT/CdSe quantum dot-linker-ZnO nanocolumn photovoltaic device. *Optics Express* [online]. 2010, 18(S3) [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1364/OE.18.00A357. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-18-S3-A357>
- [12] WANG, Ning, Weitao YANG, Shuixing LI, et al. A non-fullerene acceptor enables efficient P3HT-based organic solar cells with small voltage loss and thickness insensitivity. *Chinese Chemical Letters* [online]. 2019 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1016/j.ccl.2019.01.010. ISSN 10018417. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001841719300270>
- [13] EGGENHUISEN, T. M., Y. GALAGAN, A. F. K. V. BIEZEMANS, et al. High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, 3(14), 7255-7262 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1039/C5TA00540J. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00540J>
- [14] KOMMEREN, Sander, Michiel J.J. COENEN, Tamara M. EGGENHUISEN, Thijs M.W.L. SLAATS, Harrie GORTER a Pim GROEN. Combining solvents and surfactants for inkjet printing PEDOT: PSS on P3HT/PCBM in organic solar cells. *Organic Electronics* [online]. 2018, 61(246), 282-288 [cit. 2019-03-21]. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.06.004. ISSN 15661199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119918302957>
- [15] FUKUSHIMA, T., H. ISHIBASHI, D. SUEMASA, R. NAKAMURA, M. YOMOGIDA, T. ISONO, T. SATOH a H. KAJI. Synthesis and characterization of cyclic P3HT as a donor polymer for organic solar cells. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* [online]. John Wiley, 2019, 57(5), 266-271 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1002/polb.24779. ISSN 08876266.
- [16] ITO-Coated Glass. *PGO-online* [online]. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.pgo-online.com/intl/ito.html>
- [17] POSPÍŠIL, Jan. Studium dielektrických vlastností struktur tenkých vrstev organických materiálů [online]. Brno, 2016 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/97803>. Disertace.
- [18] Fluorine doped Tin Oxide (FTO) Glass. In: Sigma-Aldrich [online]. [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=106837645>
- [19] Indium tin oxide coated PET. In: Sigma-Aldrich [online]. 2019 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/639303?lang=en&ion=CZ>
- [20] ITO (Indium Tin Oxide) Coated PEN Film. In: Visiontek Systems LTD. [online]. [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: http://www.visionteksystems.co.uk/itopen_15.htm
- [21] ITO Coated PEN Film. In: Diamond coatings [online]. [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.diamondcoatings.co.uk/ito-coated-pen-film/>
- [22] VESELÝ, Michal. Materiálový tisk samočisticích vrstev [online]. In: 10.4.2012. [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialovy-tisk-samocisticich-vrstev>
- [23] Flexotisk. In: Machinery europe [online]. [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: <https://www.machineryeurope.com/flexotisk>

- [24] Hlubotisk. In: Machinery europe [online]. [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: <https://www.machineryeurope.com/hlubotisk>
- [25] SØNDERGAARD, Roar, Markus HÖSEL, Dechan ANGMO, Thue T. LARSEN-OLSEN a Frederik C. KREBS. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today* [online]. 2012, **15**(1-2), 36-49 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70019-6. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702112700196>
- [26] Lab'Ink Jet ZnO SZ01034. In: Nanobay [online]. [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: <https://www.nanobay.com/mems-nems-electronics/printed-electronics/805-lab-ink-jet-zno-sz01034-200-50-ml-detail>
- [27] Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate). In: Sigma-Aldrich [online]. 2019 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=en&ion=CZ&gclid=CjwKCAiAlvnfBRA1EiwAVOEgfPAieYgA0pjBtWb0muZudO4vJVZ-GxBBjNREVIlsQrUx55FYds-jpRxoC0HQQA_vD_BwE
- [28] Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). In: Sigma-Aldrich [online]. [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/445703?lang=en&ion=CZ>
- [29] [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester, mixture of isomers. In: Sigma-Aldrich [online]. [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684465?lang=en&ion=CZ>
- [30] Silver, dispersion. In: Sigma-Aldrich [online]. [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/736465?lang=en&ion=CZ>
- [31] KW-4A Spin Coater 110V. In: Chemat scientific [online]. CHEMAT TECHNOLOGY, 2015 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <http://www.chematscientific.com/Spin-Coating/KW-Series/KW-4A-Spin-Coater-110V-SkuID-2#readmore>
- [32] Solar Simulators. In: Quantum Design Singapore [online]. 2012 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: http://www.qd-singapore.com/solar_simulators.html
- [33] Jednotka měření zdroje 2601B [online]. In: . 2019 [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: https://cz.rs-online.com/web/p/products/7683416?cm_mmc=CZ-PPC-DS3A-_-google-_-3_CZ_CZ_BM_ET_and_M_Phase-_-keithley%7Cjednotky_pro_měření_zdroje-_-keithley+2601b&matchtype=p&kwd-66299836258&gclid=EAiaIQobChMIImOPToJL94AIVDkTTCh3UCALAEAAAYASAAEgLFevD_BwE&gclsrc=aw.ds
- [34] QIU, Longbin, Luis k. ONO and Yabing QI. 2018. Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. *Materials Today Energy* [online]. Elsevier, 7, 169-189.]