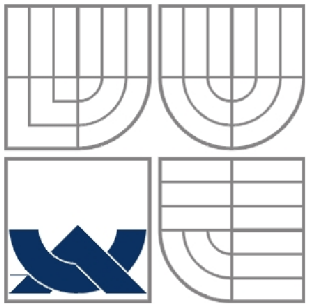
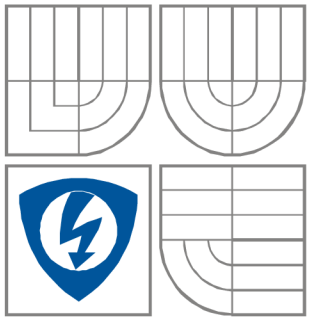


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

OPTICKÉ VLASTNOSTI ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

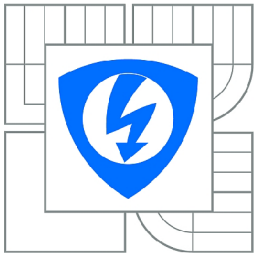
ORGANIC SEMICONDUCTORS PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. MARTIN KOČER
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. JIŘÍ ŠPINKA
SUPERVISOR

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student:	Bc. Martin Kočer	***ID:***	106540
Ročník:	2	***Akademický rok:***	2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Optické vlastnosti organických polovodičů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte dostupné informace o optických vlastnostech polovodičů se zaměřením na organické polovodiče. Navrhněte a realizujte metodu měření absorpce světla. Proměřte ve vzorku dodaném vedoucím práce absorpci světla různých vlnových délek. Naměřené výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání:	11.2.2013	***Termín odevzdání:***	30.5.2013

Vedoucí práce: Ing. Jiří Špinka
Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá optickými vlastnostmi organických polovodičů a metodou měření absorpční hrany. Práce je zaměřena na absorpci světelných paprsků organickými polovodiči. Práce se dále zabývá návrhem zařízení pro měření absorpční hrany.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with optical properties of organic semiconductors and measuring method of absorption edge. Project is focused on absorption of light in organic semiconductors. This work also describes device for measuring of absorption edge.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Organický polovodič, excitace elektronu, vlnová délka, absorpční hrana, fosforescence, fluorescence, DPP.

KEYWORDS:

Organic semiconductor, excitation of electron, wavelenght, absorption edge, fluorescence, phosporescence, DPP.

Bibliografická citace díla:

KOČER, M. *Optické vlastnosti organických polovodičů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 55 s., 5 s. příloh. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Špinka.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové 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.

V Brně dne 25.5.2013 .....

podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Špinkovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc při zpracování projektu. Dále bych chtěl poděkovat doc. Mgr. Martinu Valovi, Ph.D, díky němuž byly získány vzorky pro měření a od kterého jsem obdržel mnoho cenných rad a informací.

V Brně dne 25.5.2013 .....

podpis autora

Obsah

Úvod....8
1. Metoda použitá pro měření absorpční hrany....9
1.1 Organické polovodiče....9
1.2 Měření vlastností polovodičů....9
1.2.1 Měření pomocí záření....10
2. Vazby v organických polovodičích....10
2.1 σ vazba, π vazba a proti-vazebné orbitaly....10
2.2 Proti-vazebný orbital ve dvojné vazbě....11
2.3 Konjugace vazeb....13
3. Absorpce elektromagnetického záření....13
3.1 Absorpční hrana polovodiče....13
3.2 Fotochemické procesy....14
3.3 Deaktivační procesy....17
3.3.1 Vibrační relaxace....17
3.3.2 Vnitřní konverze....18
3.3.3 Fluorescence....18
3.3.4 Fosforescence....18
3.5 Elektrická vodivost....20
3.6 Fotogenerace....22
4. Praktická část....23
4.1 Návrh přípravku pro měření absorpční hrany....23
4.2 Zdroje světelného záření....23
4.3 Přípravek pro měření....24
4.4 Metoda měření....26
4.5 LED diody....26
4.6 Vlastnosti jednotlivých LED diod....27
4.6.1 Měření zářivého toku LED diod....27
4.7 Vyhodnocení vlastností LED diod....36
5. Vzorky DPP....37
5.1 Deriváty diketopyrrolopyrrolu a jejich aplikace (DPP)....37
5.2 Substráty....38
5.3 Postup přípravy vzorků....39
5.3.1 Čištění substrátů....39
5.3.2 Nanášení PEDOT:PSS....40
5.3.3 Nanášení aktivních vrstev....40
5.3.4 Napařování katod....41
5.3.5 Zapouzdření....41
5.3.6 Kontaktování....42
6. Měření absorpční hrany DPP....43
6.1 Postup měření....43
6.2 Vyhodnocení měření....45
6.2.1 Vyhodnocení absorpční hrany DPP....45
7. Závěr....50
Literatura....52
Seznam symbolů, veličin a zkratek....54
Seznam příloh....55

Seznam tabulek

Tabulka 1: LED diody využité jako zdroj záření....23
Tabulka 2: Využité LED diody - hodnoty udávané v katalogovém listu....27
Tabulka 3: Naměřené a vypočtené hodnoty pro LED 530MUV9C....29
Tabulka 4: Tabulka s vypočtenými ozářenými plochami pro všechny použité diody....31
Tabulka 5: Výsledné budící proudy LED diod pro stejnou intenzitu záření Ee. 35
Tabulka 6: Vlastnosti skleněného substrátu....38
Tabulka 7: Naměřené hodnoty napětí naprázdno U0 pro vzorky materiálu DPP U70....45
Tabulka 8: Naměřené hodnoty napětí naprázdno U0 pro vzorky materiálu DPP U69....45

Seznam ilustrací

Principiální zapojení pro měření fotovodivosti....10
Vznik σ vazby u dvou atomů uhlíku.[18]....11
Vznik σ vazebného a σ* protivazebného orbitalu a jejich energetické rozložení....11
Znázornění π vazby v ethylenu....11
Energetické rozložení vazeb v ethenu. Rozložení není v měřítku....12
Strukturální vzorec buta-1,3-dienu....13
Znázornění π vazeb v buta-1,3-dienu....13
Delokalizace elektronu v buta-1,3-dienu....13
Jablonského diagram....14
Možné přechody mezi orbitaly....17
Překrytí vibračních hladin....18
Důležité přechody mezi vazbami....20
Dva možné přechody elektronů v acetaldehydu....20
Přenos nosičů náboje....21
Zařízení pro měření absorpční hrany....25
Schéma zapojení elektrického obvodu k měření vlastností polovodičových vzorků....26
Fotoioda FDS100-CAL....28
Schéma zapojení pro měření zářivého toku LED diod....28
Zobrazení konfigurace a vyzařovacího úhlu α LED diody....31
Graf závislosti intenzity záření na budícím proudu pro jednotlivé LED diody....33
Graf závislosti intenzity záření na budícím proudu pro jednotlivé LED diody....34
Chemické struktury materiálů U70 a U69....37
Optická absorpce substrátu bez a s vrstvou PEDOT:PSS....38
Odstranění vrstvy DPP v místě katody....41
Nožičky připevněné k substrátu....42
Orientační popis elektrod na substrátu....43
Schéma zapojení pro měření absorpční hrany DPP....44
Graf pro určení absorpční hrany DPP U70....46
Graf pro určení absorpční hrany DPP U69....47
Graf pro určení absorpční hrany vzorku DPP U69/b....48
Graf porovnání dvou nejvíce výkonných vzorků - U69/e a U70/d....49

Úvod

Cílem předložené práce bylo vyrobit zařízení a vytvořit pracoviště, na kterém budou uskutečněna měření absorpční hrany dodaných vzorků organických polovodičů. První část práce je věnována organickým polovodičům a jejich vlastnostem. Dále se práce zabývá návrhem a konstrukcí zařízení pro měření absorpční hrany. Následuje část pojednávající o zdrojích světelného záření, LED diodách, které jsou pro měření použité. U vybraných LED diod byly proměřeny jejich vlastnosti. V závěru práce je vyhodnoceno samotné měření absorpční hrany vzorků organických polovodičů.

1. Metoda použitá pro měření absorpční hrany

Metoda použitá v této práci je založena na principu absorpce energie fotonů dopadajících na vzorek. Absorpce fotonů vzorkem v něm způsobí generaci volných nosičů náboje. Jedná se o vnitřní fotoelektrický jev.

1.1 Organické polovodiče

Organické polovodiče jsou materiály obsahující konjugovaný π-elektronový systém, který je tvořen p_z orbitalem hybridizovaných sp^2 atomů uhlíků v molekule. V porovnání se σ-vazbou, která tvoří základní páteřní vazby v molekulách, jsou π-vazby značně slabší. Z tohoto důvodu dochází k excitaci elektronu právě na spojení π-vazeb s energií vazby typicky mezi 1 až 4 eV. [18],[19]

Povaha vazeb v organických polovodičích se zásadně liší od vazeb v jejich anorganických protějšcích. Molekuly organických krystalů jsou spojeny van der Waalsovými vazbami, což způsobuje podstatně slabší intermolekulární spojení v porovnání s kovalentními vazbami, kterými jsou tvořeny vazby v polovodičích jako Si, Ge, GaAs ap. To má vliv na mechanické a termodynamické vlastnosti jako je např. nízká tvrdost a nižší bod tání. Mnohem podstatnější je však slabší delokalizace elektrických vlnových funkcí mezi sousedními molekulami, která má přímé důsledky pro optické vlastnosti a přenos nosiče náboje. Situace v polymerech je trochu jiná. Mechanické vlastnosti materiálu můžeme zlepšit morfologickými úpravami polymerního řetězce. [18],[19]

Organické polovodiče mají dobře definované spinové stavy, tzv. singletový stav a tripletový stav. Tyto dva stavy jsou odvozeny z kvantové mechaniky, přesněji z multiplicity. Singletový stav je zodpovědný za fluorescenci a tripletový stav za fosforescenci. Při popisu fosforescence je třeba se seznámit s termínem mezi-systémový přechod (Intersystem crossing). Mezi-systémový přechod znamená, že elektron mění svůj spin, poté co byl excitován (vybuzen) fotonem. [18],[19]

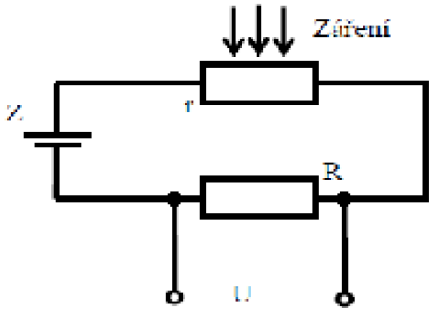
1.2 Měření vlastností polovodičů

Vlastnosti polovodičových materiálů se téměř vždy měří metodami nepřímého měření. Z naměřených hodnot veličin se tedy pomocí výpočtů určují vlastnosti jako např. konduktivita nebo hodnota šíře zakázaného pásu a další.

1.2.1 Měření pomocí záření

Metoda měření vlastností pomocí ozáření látky pracuje na principu absorpce energie fotonu a následného uvolnění volného náboje.

Při měření ozařujeme vzorek polovodiče paprskem světla o určité vlnové délce a tím dodáme materiálu energii pomocí fotonů, jejichž energii si určíme z rovnice 1. Dodáním energie energie se generují volné nosiče náboje a tím se změní i vodivost vzorku. Principiální zapojení je na obrázku č. 1. [6],[7]



Obrázek 1: Principiální zapojení pro měření fotovodivosti. [7]

Kde: r – vzorek polovodiče
R – rezistor
U – měřené napětí
Z – zdroj stejnosměrného napětí

Ozářením vzorku tedy měníme jeho vodivost, což znamená, že dochází ke změně jeho odporu. Pokud zapojíme vzorek do obvodu tak jak je na obrázku č. 1, pak změna odporu vzorku změní úbytek napětí v obvodu. Změnu napětí změříme na rezistoru. Z naměřených hodnot můžeme určit některé parametry polovodiče. [6],[7]

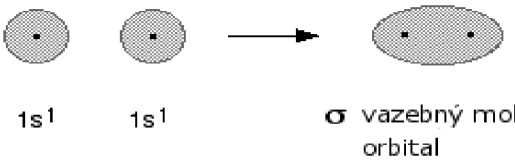
2. Vazby v organických polovodičích

V organických polovodičích je transport nosiče náboje umožněn díky vzniku konjugovaných vazeb. Jde o střídání jednoduchých a dvojných vazeb podél molekuly. Vznikem konjugovaných vazeb mezi atomy uhlíku dochází ke snížení energie systému a tím k jeho větší stabilitě. Je-li konjugace vazeb rozšířena po celé molekule dochází tím k rozprostření delokalizované oblasti elektronu taktéž po celé molekule. V několika následujících kapitolách se zaměřím na vznik jednotlivých vazeb a jejich funkci podrobněji. [18]

2.1 σ vazba, π vazba a proti-vazebné orbitaly

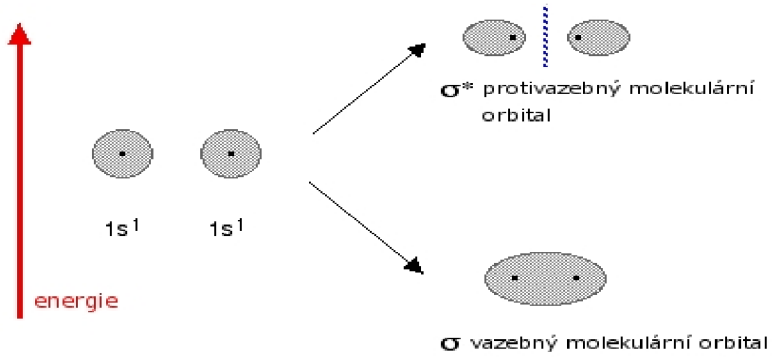
Vznik jednoduché σ vazby bude vysvětlen na vazbě mezi dvěma atomy uhlíku. Elektronová konfigurace atomu vodíku je $1s^1$. Při vzniku vazby mezi dvěma atomy vodíku se

vytvoří molekulový orbital obklopující obě vodíková jádra. Oba elektrony podílející se na vzniku vazby se budou nacházet v prostoru molekulového orbitalu. Největší pravděpodobnost výskytu elektronů bude na přímce spojující vodíková jádra.[18]



Obrázek 2: Vznik σ vazby u dvou atomů uhlíku.[18]

Takováto jednoduchá vazba se nazývá σ vazba. σ vazebný orbital má menší energii než původní atomy a je proto stabilnější. Podle teorie molekulových orbitalů vyplývá, že vzniká-li vazba ze dvou atomových orbitalů, vznikají tím dva molekulové orbitaly. Druhý molekulový orbital se nazývá proti-vazebný a neobsahuje elektrony. Proti-vazebný orbital má jiný tvar než vazebný orbital a má i jinou energii. Takovýto orbital má větší energii než původní vodíkové atomy a je více nestabilní.[18]

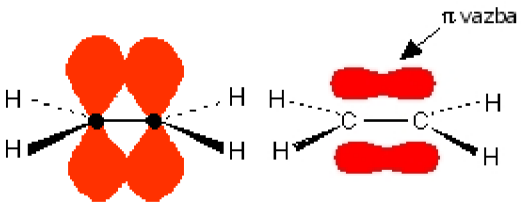


Obrázek 3: Vznik σ vazebného a σ protivazebného orbitalu a jejich energetické rozložení.*[18]

Proti-vazebný orbital se označuje hvězdičkou uvedenou za druhem vazby např. σ* vazba.

Vazebný orbital je více stabilní díky přitažlivým silám mezi vodíkovými jádry a elektrony. V proti-vazebném orbitalu žádné takové přitažlivé síly nejsou, naopak se zde vyskytují síly odpudivé. V takovém orbitalu je malá pravděpodobnost, že se elektron bude nacházet v prostoru mezi jádry. Ve skutečnosti je zde šance, že se elektron bude nacházet v polovině vzdálenosti mezi jádry, nulová. V případě vodíku se tedy oba elektrony budou nacházet ve vazebném orbitalu, protože tím vzniká systém o vyšší stabilitě. [18]

2.2 Proti-vazebný orbital ve dvojné vazbě



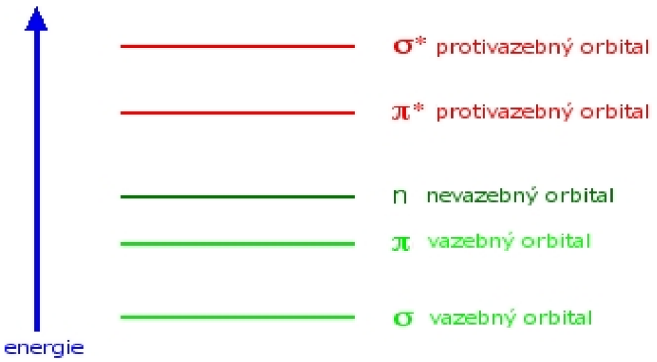
Obrázek 4: Znázornění π vazby v ethylenu.[18]

Při vazbě dvou atomů uhlíku v elektronové konfiguraci sp^2 vzniká ethylen. V tomto spojení se vytváří dva typy vazeb. Čelním spojením atomových orbitalů vzniká σ vazba. Postranním překrytím p_z orbitalů vniká

vazba π. Přítomnost obou vazeb v molekule se nazývá dvojitou vazbou. Elektrony v π vazbě jsou pak delokalizovány nad a pod planární rovinou molekuly. Obě části, horní i spodní (na obrázku zobrazené červeně), náleží stejnému orbitalu.[18]

Spojením čtyř atomových orbitalů dochází k vytvoření čtyř molekulových orbitalů. Dva vazebné (σ, π) a dva proti-vazebné (σ*, π*). π* proti-vazebný orbital stejně jako σ* proti-vazebný orbital jsou energeticky méně výhodné a proto se v nich nevyskytují elektrony. Všechny čtyři elektrony se tedy nacházejí ve vazebných orbitalech. Dva v σ vazbě a dva v π vazbě. [18]

Na následujícím diagramu je vyznačena energetická poloha rozdílných typů orbitalů.

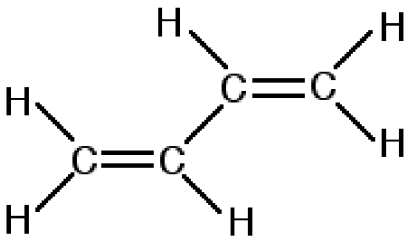


Obrázek 5: Energetické rozložení vazeb v ethenu. Rozložení není v měřítku.[18]

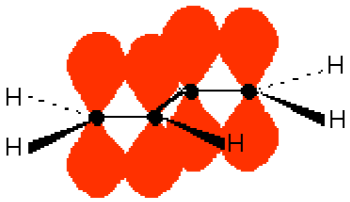
Kromě vazebných a proti-vazebných orbitalů se na obrázku č. 5 objevuje ještě další orbital na vyšší energetické hladině než vazebné orbitaly. Jedná se o tzv. nevazebný orbital. Je to orbital, který se z důvodů symetrických nebo energetických nepodílí na vazbě v molekule. Bývá lokalizován na některém z atomů a svou energií se výrazně neliší od výchozích atomových orbitalů. Obsahuje pár elektronů, většinou valenčních, který se nepodílí na chemické vazbě. Přesto nepřímo výrazně ovlivňuje stereochemii molekuly, např. obsazením orbitalu použitelného pro vazbu nebo odpuzováním vazebných elektronových párů. [18]

Když prochází světlo sloučeninou, část jeho energie je předána elektronům a ty přecházejí z jednoho z vazebných orbitalů do proti-vazebných. Energetické vzdálenosti mezi vazebnými a proti-vazebnými orbitaly definují frekvenci, resp. vlnovou délku absorbovaného světla. Ty jsou pro každou sloučeninou různé. [18]

2.3 Konjugace vazeb



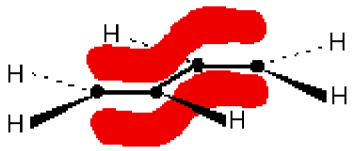
Obrázek 6: Strukturální vzorec buta-1,3-dienu.[18]



Obrázek 7: Znázornění π vazeb v buta-1,3-dienu.[18]

Konjugace vazeb (pravidelné střídání jednoduché a dvojné vazby) bude pro názornost demonstrována na buta-1,3-dienu jež má strukturu viz. Obrázek č. 6. [18]

Na buta-1,3-dien se můžeme dívat jako na spojení dvou ethylenů. Mezi jednotlivými atomy uhlíku se uplatňují jednoduché σ vazby. Každý atom uhlíku ale také obsahuje p_z orbital. [3],[18]



Obrázek 8: Delokalizace elektronu v buta-1,3-dienu.[18]

Tyto p_z orbitaly se bočně překrývají a tím mezi nimi vzniká π vazba. Vzájemná interakce dvojných vazeb, díky které v tomto případě vzniká oblast delokalizovaného náboje rozprostírající se přes všechny čtyři atomy, se nazývá konjugace. viz. Obrázek č. 8. [3],[18]

Vzájemným překrytím čtyř atomových orbitalů vznikají čtyři molekulové orbitaly. Čtyři elektrony půjdou do orbitalů s nejnižší energií, dva do každého. Znamená to, že vznikají dva π vazebné orbitaly, každý se dvěma elektrony. Pro jednoduchost se do obrázku vždy zakresluje jen jeden orbital. Společně s nimi vznikají i dva π* proti-vazebné orbitaly. [3],[18]

3. Absorpce elektromagnetického záření

3.1 Absorpční hrana polovodiče

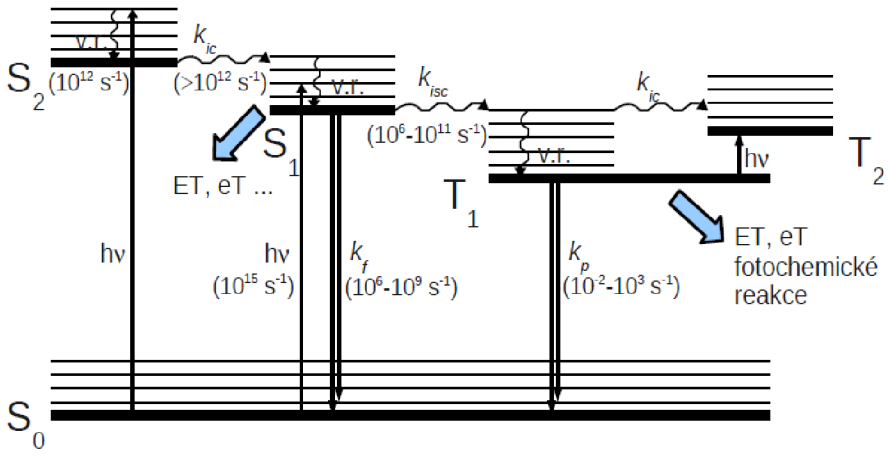
Jednou z nejvýznamnějších vlastností látek s konjugovaným systémem dvojných vazeb je absorpce elektromagnetického záření v oblasti ultrafialového a viditelného záření (UV-VIS). Důsledkem je excitace π elektronů. [9]

Když molekula absorbuje světelné kvantum, změní svou elektronovou konfiguraci. Molekula v základním stavu (S_0) se excituje, přičemž přeskočí elektron z nejvyššího obsazeného orbitalu (HOMO) do nejnižšího neobsazeného orbitalu (LUMO) nebo do některého z vyšších excitovaných stavů. [9]

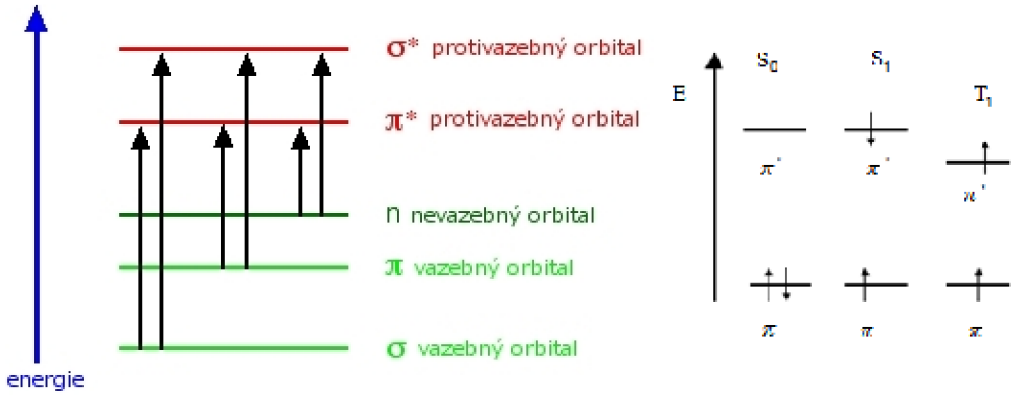
U běžných organických molekul se může vytvořit jeden ze dvou elektronově rozdílných excitovaných stavů: singletový stav (S_1) s antiparalelními spiny anebo tripletový stav (T_1), který má spiny paralelní. Pravděpodobnější je vytvoření singletového stavu, jelikož singlet-triplet absorpce patří mezi tzv. „zakázané“ přechody, protože inverze spinu je kvantově-mechanicky zakázána. V průběhu excitačního procesu je tedy spin zachován a následkem interakce se změní distribuce náboje a vytvoří se tranzitní dipól molekuly. [9]

3.2 Fotochemické procesy

Při průchodu záření organickou sloučeninou je část energie záření předána elektronu a ten díky tomu přechází z plně obsazeného vazebného nebo nevazebného orbitalu do prázdného proti-vazebného orbitalu. Na obrázku č. 10 jsou znázorněné možné přechody elektronů. Obrázek č. 9 znázorňuje energie základního stavu S_0 a excitovaných singletových stavů S_1 a S_2 a tripletového stavu T_1 a přechody mezi nimi. Přechody jsou rozděleny na *zářivé* a *nezářivé*. Mezi nezářivé přechody patří absorpce, vibrační relaxace, vnitřní konverze a mezi-systémový přechod. Mezi zářivé přechody patří fluorescence a fosforescence. [9]



Obrázek 9: Jablonského diagram.[9]



Obrázek 10: Vlevo: Možné přechody mezi orbitaly. Vpravo: Různé elektronové konfigurace π – elektronového systému. S0 je základní stav, S1 je singletový stav, T1 je tripletový stav.[2,4]

Fotochemické procesy ilustruje Jabloňského diagram (Obrázek 9.), který zobrazuje relativní energie molekuly v základním stavu i v excitovaných stavech. Nezářivé procesy se označují vlnovkami a uskutečňují se mezi vibračně rotačními hladinami různých elektronových stavů se stejnou (vodorovně) nebo různou energií (svisle). Zářivé procesy jsou vyzářením nebo absorpcí fotonu a reprezentují je přímé šipky.

Mezi fotofyzikální zářivé procesy patří:

- „dovolená“ singlet-singlet absorpce $S_O + h\nu \rightarrow S_1 (S_O + h\nu \rightarrow S_2)$,
- „zakázaná“ singlet-triplet absorpce $S_O + h\nu \rightarrow T_1$,
- „dovolená“ triplet-triplet absorpce $T_1 + h\nu \rightarrow S_2$,
- „dovolená“ singlet-triplet emise $S_1 \rightarrow h\nu + S_O$, tzv. fluorescence, charakterizovaná rychlostní konstantou k_f ,
- „zakázaná“ triplet-singlet emise $T_1 \rightarrow h\nu + S_O$, tzv. fosforescence, charakterizovaná rychlostní konstantou k_p.

Mezi fotofyzikální nezářivé procesy patří:

- „dovolený“ přechod mezi stavy se stejnou spinovou multiplicitou $T_1 \rightarrow T_2$, $S_2 \rightarrow S_1$, tzv. vnitřní přeměna, charakterizovaná rychlostní konstantou k_{ic} (ic = internal conversion),
- „zakázaný“ přechod mezi stavy s rozdílnou spinovou multiplicitou $S_1 \rightarrow T_1$, tzv. mezi-systémový přechod, charakterizovaný rychlostní konstantou k_{ic} (ic = intersystem crossing),
- vibrační relaxace (v.r.) je přechod z vyšších vibračních stavů do základního stavu a současného uvolnění tepla.

S_0 (Základní stav) - je stav nejstabilnější konfigurace, elektrony se pohybují po určitých drahách – orbitalech. Orbitaly představují soubor několika vibračních úrovní, které se svou energetickou hladinou poněkud liší. Při pohybu po orbitalech elektrony nevyzařují energii, jsou v tzv. stacionárním stavu. Při absorpci je energie kvanta předána jednomu elektronu, který přeskočí z orbitalu o nižší energetické hladině HOMO (z angl. highest occupied molecular orbital – nejvýše obsazený molekulový orbital viz str. 17) na orbital o vyšší energetické hladině LUMO (z angl. lowest unoccupied molecular orbital – nejnižší neobsazený molekulový orbital viz str. 17), kde je opět ve stacionárním stavu. Rozdíl energií na těchto orbitalech je právě jedno kvantum. Jedno kvantum musí být absorbováno jen jedním elektronem a to bezezbytku. Kvanta jsou absorbována π-elektrony. Uspořádání elektronového oblaku atomu nebo molekuly určuje, která energetická kvanta je látka schopna absorbovat. Jedna molekula nemůže absorbovat více kvant najednou. Molekuly některých látek mohou absorbovat více typů kvant (kvanta s různou vlnovou délkou) a jejich absorpční spektra pak mají více vrcholů. Absorpcí kvanta přejde molekula do excitovaného stavu, absorbované záření přestává jako takové existovat. [8],[9]

S_1 (Singletový stav) - elektrony mají opačný spin, přechod je spinově dovolený (je pravděpodobný). Excitovaný stav je vysoce nestabilní a trvá zlomek sekundy (asi 10^{-9} s). Návrat do stavu základního se může uskutečnit různými cestami současně. Absorbovaná energie může být uvolněna opět jako *zářivá* (kvanta mají nižší energii a tedy delší vlnovou délku, emise záření ve viditelné oblasti je jev zvaný fluorescence), *kinetická* (zvýší se teplota látky), použita k chemické reakci - *fotochemická* reakce. Absorbovaná energie může být předána jiné molekule, která se tak dostane do excitovaného stavu, zatímco první molekula se vrátí do stavu základního. U některých látek může absorpce energie vyvolat konformační změny molekuly, např. přeměnu *cis-trans*. Konformační změny dají vznik takovým formám molekuly, které jsou výrazně stálejší, než je excitovaný stav, obsahují však více vnitřní energie než před absorpcí. Za určitých podmínek se může elektron z molekuly uvolnit – dojde k oxidaci molekuly. V některých systémech dochází i k pohybu elektronů a vzniku elektrického proudu (fotoelektrický jev). [8],[9]

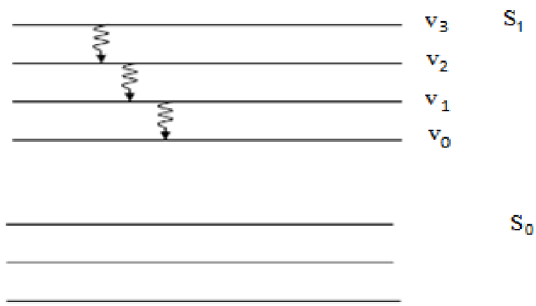
Tripletový stav T_1 - elektrony mají stejný spin, tzv. zakázaný přechod (méně pravděpodobný), poskytuje pásy s nižší intenzitou absorpce, energetický rozdíl je menší oproti S_1. [8],[9]

3.3 Deaktivační procesy

Protože excitované molekuly nedokážou dlouhodobě akumulovat absorbovanou energii, může dojít hned k několika různým deexcitačním dějům, z nichž některé jsou :

- Biomolekulární zhášení – při biomolekulárním zhášení předává molekula elektronovou energii částici M a přebytek energie se přemění na její vibrační relaxaci. Zhášení často snižuje účinnost fotochemických reakcí.
- Luminiscence – energie je uvolněna v podobě viditelného záření a to buď v podobě fluorescence, kdy nedochází při přechodu elektronu do základního stavu k změně spinu, nebo fosforescence, kdy excitovaný elektron přechází z tripletového do singletového stavu.
- Intermolekulární přenos elektronu – někdy se nazývá charge-transfer, protože při něm dochází k vytvoření dvou nabitých částic. Dochází k transportu náboje, buď v rámci jedné molekuly či mezi dvěma molekulami, z donorové na akceptorovou skupinu. Jedná se tedy o oxidačně-redukční proces, při kterém vznikají elekron-děrové páry. Díky jejich přítomnosti se materiál v elektrickém poli stává fotovodivým.
- Izomerizace – Absorpcí světelné energie může dojít též ke změně uspořádání molekuly. [8],[9]

3.3.1 Vibrační relaxace

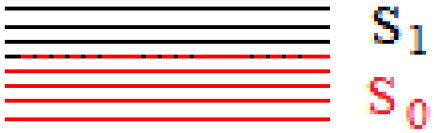


Obrázek 11: Vibrační relaxace.[8]

Po excitaci na jednu z vibračních hladin v_0-n excitovaného stavu S_1-n dochází obvykle k relaxaci na nejnižší vibrační hladinu nejnižšího excitovaného stavu (molekula ve vyšším vibračním stavu snižuje svou energii přechodem na nejnižší vibrační hladinu excitovaného stavu a přitom vyzařuje tepelnou energii). Tento proces je velice rychlý (10^{-14} – 10^{-12} s). Rychlost vibračních přechodů závisí zejména na teplotě. [8], [9]

3.3.2 Vnitřní konverze

Jde o přechod mezi nejnižší vibrační hladinou S_0 excitovaného stavu na nejvyšší vibrační hladinu S_1 energetického stavu (nejnižší singletová hladina).
Vibrační hladiny S_0 sahají až k vibračním hladinám S_1. Elektron tak může přejít mezi S_1 a S_0 bez toho, aby se výrazně změnila jeho energie. [8],[9]



Obrázek 12: Překrytí vibračních hladin.

Vibrační hladiny S_0 a S_1 jsou blízko sebe a za jistých okolností může elektron přejít díky tunelovému efektu. Pravděpodobnost tohoto děje se zvyšuje se zmenšením vzdáleností mezi hladinami. [8],[9]

3.3.3 Fluorescence

Luminiscence je emise elektromagnetického záření pevných nebo kapalných látek po excitaci. Působením záření dochází k excitaci atomu, následným návratem atomu do základního stavu dochází k vyzáření fotonu. Záření o kratší vlnové délce vyvolá v látce vznik záření o delší vlnové délce, toto záření má určitou dobu doznívání. Luminiscence se dělí v závislosti na povaze excitovaného stavu do dvou kategorií – fluorescence a fosforescence. [3],[8] a [9]

Nastane-li emise záření z excitovaného elektronového stavu jedním či více spontánními energetickými přechody, jedná se o fluorescenci. V důsledku návratu excitovaného elektronu do základního stavu je umožněna rotace spinu a rychle dochází k vyzáření fotonu (v UV až viditelné oblasti). K emisi světla dochází z nejnižší vibrační hladiny S_1 na jednu z vibračních hladin S_0. Délka trvání záření fluorescence je obvykle 10^{-8} s, životnost fluorescence je přibližně 10 ns. [3],[8] a [9]

Uplatňuje-li se při emisi záření z excitovaného elektronového stavu metastabilní hladina, jedná se o fosforescenci. Typické pro fosforescenci je delší životnost než u fluorescence. [3],[8] a [9]

3.3.4 Fosforescence

Příčinou dlouhého trvání fosforescence je to, že se elektrony po excitaci dostávají do takových energetických hladin, ze kterých se nemohou snadno vrátit na základní hladinu, do

tzv. metastabilního stavu (mezi-systémový přechod). Hladina T_1 má nižší energii než hladina S_1. K zářivému přechodu dochází z nejnižší hladiny tripletového stavu na základní stav – vyšší vlnová délka než u fluorescence. Jde o spinově zakázaný přechod (jeho pravděpodobnost je menší), délka trvání je 10^{-3} až 100 s, typická životnost je obvykle několik milisekund až sekund. Delší životnost je možná a po expozici trvá emise ještě několik minut, než se excitované fosfory navrátí do základního stavu. Fosforescence je často pozorována jen za nízkých teplot a je typická pro aromatické látky. Fosforescence je méně častý jev než fluorescence. [3],[8] a [9]

K přechodu elektronu většinou dochází jen mezi nejblíže položenými energetickými hladinami. Tyto hladiny se nazývají HOMO do LUMO. V případě diagramu na obrázku č. 11 označujeme jako „HOMO“ hladinu označenou n, tedy energetickou hladinu tvořenou nevazebným párem elektronů. Jako „LUMO“ hladina pak z obrázku vyplývá energetická hladina tvořená proti-vazbou π^*. [3],[8] a [9]

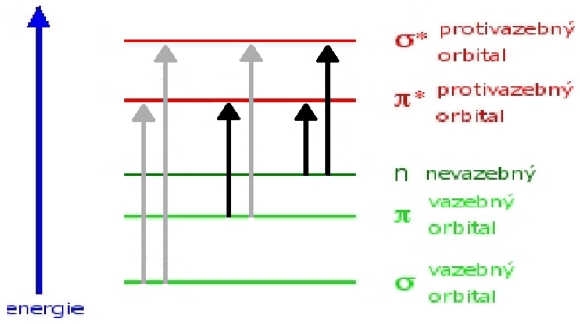
Světlo o dané vlnové délce je úzce spojené s konkrétní hodnotou energie. Pokud je tato konkrétní energie dostatečně velká aby způsobila excitaci elektronu, hovoříme o tom, že světlo dané vlnové délky bylo materiálem absorbováno. Energie záření je dána následujícím vztahem:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (J) \qquad (1)$$

kde: h – Planckova konstanta
f – frekvence světla
c – rychlost světla
λ – vlnová délka světla

Ze vztahu je patrné, že energie světla je přímo závislá na jeho frekvenci. Čím větší bude frekvence světla, tím větší bude mít světlo energii. Zároveň je ze vztahu vidět, že čím větší bude frekvence světla, tím kratší bude mít světlo vlnovou délku a naopak.

Budeme-li uvažovat, že pro měření absorpčního spektra bude použit spektrometr pracující v rozsahu 200 nm (blízké ultrafialové záření neboli NUV) až 800 nm (blízké infračervené záření neboli NIR), budou pro nás důležité jen některé přechody elektronů. Na obrázku č. 13 jsou důležité přechody znázorněny černou čarou. Přechody znázorněné šedou čarou jsou přechody, ke kterým je potřeba absorpce záření o vlnové délce mimo zvolenou oblast (200 nm – 800 nm). [19]

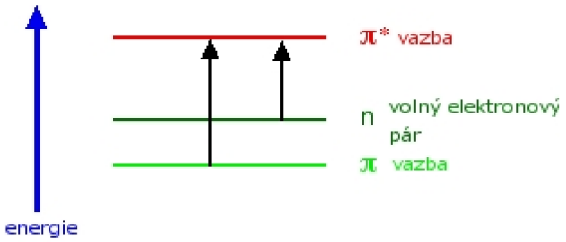


Obrázek 13: Důležité přechody mezi vazbami.[19]

Důležité přechody tedy jsou:

- z π vazebného orbitalu do π* protivazebného orbitalu;
- z nevazebného orbitalu do π* protivazebného orbitalu;
- z nevazebného orbitalu do σ* protivazebného orbitalu.

Skupiny, které mohou být připojené k molekule a které absorbují světlo se nazývají chromofory. Chromofor je látka, absorbující elektromagnetické záření, většinou je to část molekuly, odpovědná za absorpci záření, často i ultrafialového. Jsou to nenasycené skupiny atomů, které zvyšují konjugaci systému a tím posunují absorpci světla k delším vlnovým délkám. Jako chromofor se nazývá skupina připojená k molekule, někdy však i celá molekula obsahující tyto skupiny. [19]

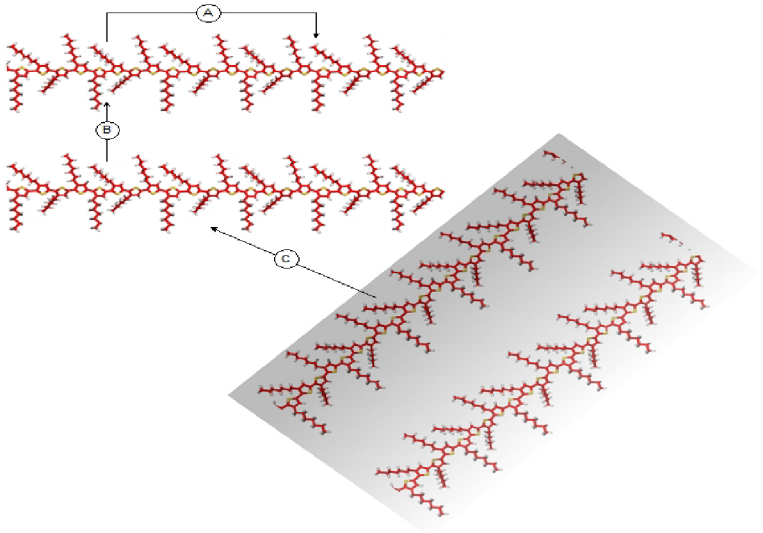


Obrázek 14: Dva možné přechody elektronů v acetaldehydu.[19]

3.5 Elektrická vodivost

Po přiložení elektrického pole, za předpokladu dodání dostatečného množství energie, se mohou π elektrony transportovat delokalizovanými orbitaly molekuly. Elektrická vodivost molekuly roste spolu s růstem konjugovaného systému dvojných vazeb. Úroveň delokalizace elektronů je ovlivněna několika faktory. Jedním z nich je například tepelný pohyb atomů, který způsobuje jejich kmitání kolem rovnovážné polohy, což má za následek změnu délek

vazeb. Dále je transport elektronů omezen mezimolekulárními vzdálenostmi, které působí jako potenciálové bariéry. Nosiče náboje musí tyto potenciálové bariéry překonat buďto přeskokem, nebo tunelováním. [3],[4]



Obrázek 15: Přenos nosičů náboje a) v rámci řetězce polymeru, b) mezi dvěma řetězci polymeru, c) mezi dvěma vlákny polymeru.

Na obrázku 15. jsou znázorněna dvě polymerní vlákna tvořena řetězci polymeru. Energeticky nejméně náročný je přenos v rámci jedné molekuly. Pro uskutečnění přeskoku mezi dvěma molekulami už musí nosič zdolat potenciálovou bariéru. V případě, že nosič náboje nemá potřebnou energii pro překonání potenciálové bariéry, pak ještě existuje i jistá pravděpodobnost, že nosič skrze bariéru protuneluje. [3],[4]

Měrná elektrická vodivost π konjugované látky je dána součtem vlastností jednotlivých molekul látky i jejich uspořádáním. Matematicky lze měrnou elektrickou vodivost vyjádřit vztahem:

$$\gamma = \Sigma\, q.n.\mu \qquad (2)$$

kde q je velikost elementárního náboje, n je koncentrace nosičů náboje a η je pohyblivost nosičů náboje. Jsou-li v organické látce jako nosiče elektrického náboje přítomny elektrony i díry, pak měrná elektrická vodivost nabývá vztahu:

$$\gamma = q.(n_n\mu_n + n_p\mu_p) \qquad (3)$$

kde: q – velikost elementárního náboje
n_n – koncentrace elektronů
μ_n – pohyblivost elektronů
μ_p – koncentrace děr
n_p – pohyblivost děr

3.6 Fotogenerace

Jakmile se molekula nachází v excitovaném stavu a jsou vygenerovány nosiče náboje, mohou se transportovat elektrickým polem v materiálu směrem k opačně nabité elektrodě. Změnu elektrické vodivosti materiálu $\Delta\gamma$ vlivem fotogenerace lze vyjádřit jako rozdíl vodivosti při osvětlení $\gamma_{světlo}$ a za tmy γ_{tma}:

$$\Delta\gamma = \gamma_{světlo} - \gamma_{tma} \qquad (4)$$

Tato změna může být je způsobena změnou pohyblivostí nosičů náboje $\Delta\mu$ a nebo změnou jejich koncentrace Δn.
Velikost výsledného fotoproudu I_{ft} je dána změnou vodivosti dle vztahu:

$$I_{ft} = \Delta\gamma.E \qquad (5)$$

Nosiče náboje mohou být během transportu zachyceny v energetických pastech, odkud mohou být, pokud získají dostatek energie, opětovně uvolněny. Tento proces má vliv na celkovou pohyblivost nosičů náboje, protože jejich transport se záchytem v pastech zpomaluje. [3],[4]

Doba života nosičů náboje je potom závislá na rychlosti rekombinace, na příměsích, na strukturních defektech v materiálu apod. Při rekombinaci je uvolněna energie buď zářivým či tepelným procesem. [3],[4]

4. Praktická část

4.1 Návrh přípravku pro měření absorpční hrany

Úkolem měření je zjistit absorpční hranu vybraných vzorků organických polovodičových materiálů. Experiment se zabývá metodou měření vlastností polovodičů pomocí světelného paprsku. K tomu abychom mohli změřit chování vzorků při ozáření světelným paprskem, musíme využít zdroj záření, který je schopen za pomocí energie fotonu dodat vzorku energii větší než je energie šířky zakázaného pásu vzorku.

Zařízení je myšleno jako náhrada za monochromátor. Úzký obor vlnových délek bude reprezentován LED diodou se zářením o definované vlnové délce, přičemž snaha bude vybrat diody tak, aby byl pokryt rozsah světelného spektra ve viditelné oblasti.

4.2 Zdroje světelného záření

Jako zdroje světelného záření jsou použity světlo emitující diody, které vyzařují elektromagnetické záření o vlnové délce ve viditelné oblasti spektra. Hodnoty vlnových délek použitých diod jsou v rozsahu od 395 nm do 660 nm. Pokud dosadíme hodnoty vlnových délek do rovnice (1) dostaneme šířku pásma odpovídajícího světelnému záření s energií fotonu od 1,88eV (=660nm) do 3,14eV (=395nm).

Ideální zdroj světelného záření by byl samozřejmě monochromátor. Monochromátor je zařízení, které nám umožňuje vyčlenit úzký obor vlnových délek z širšího spektra elektromagnetického záření. Pomocí monochromátoru jsme schopni vytvořit paprsek o požadované vlnové délce a fokusovat jej na požadované místo. Po cenové stránce je pořízení monochromátoru náročné, proto se spokojíme s tímto jednoduchým řešením.

LED diody vyzařující ve viditelné oblasti spektra jsou běžně dostupným zbožím. Byly tedy zakoupeny u lokálního prodejce elektronických součástek. Jejich využitím si můžeme zařízení pracující na podobném principu a částečně nahrazující monochromátor sestavit. K dispozici budeme mít omezený počet vlnových délek, které nám jednotlivé LED diody zajišťují. Paprsek LED diod má určitý rozptyl vyzařování. Při výběru LED diod byl na tuto vlastnost kladen důraz, aby byly u použitých LED diod podobné vyzařovací charakteristiky, v ideálním případě stejné.

K měření je potřeba využít diody s takovou oblastí vlnových délek, kdy vzorek záření absorbuje, ale i diody pro krajní oblasti, kdy by k absorpci docházet nemělo. Tím by byla absorpční hrana ohraničena a my ji mohli snadno stanovit. Použité diody jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka 1: LED diody využité jako zdroj záření.

Označení LED	λ (nm)	Vyzařovací úhel (°)
530MUV9C	395	30
PURPLE LED	400	30
530LB5C	455	30
BL-530LB5C	470	30
540PG0C	500	30
L-53SYC	588	30
530MY8C	590	30
530PY9C	597	30
L7113SEC/H	630	30
L-53SRC-DU	660	30

4.3 Přípravek pro měření

Měřící přípravek má za úkol upevnění vzorků a zdrojů světelného záření tak, abychom mohli vzorky ozařovat LED diodami o různých vlnových délkách. K tomuto účelu byl vyroben přípravek, který byl navrhován s důrazem na jednoduchost, malé rozměry, váhu a cenu. Jako hlavní materiál pro výrobu byl zvolen plast. Celé zařízení je na obrázku č. 16.

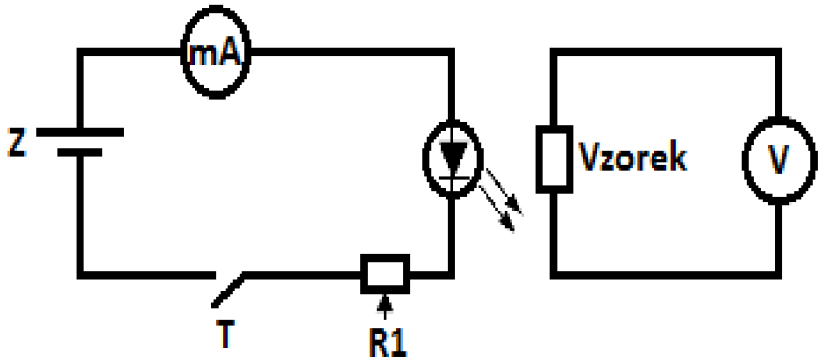
Jako základní prvek, který tvoří podstavu měřícího tubusu a zajišťuje stabilitu měřící aparatury, byla zvolena černá plastová krabička z polystyrénu U-KM33B. Rozměry krabičky jsou následující: Rozměr výška 29 mm, šířka 74 mm hloubka 118 mm. Krabička obsahuje box pro baterie. Skládá ze dvou dílů, které se sestaví a sešroubují čtyřmi vruty. Uvnitř je umístěna 9V baterie a zapojení elektrického obvodu viz obrázek 22. Krabička byla na vhodných místech perforována a osazena zdířkami do panelu pro připojení ampérmetru a vzorku. Dále je na vrchní straně vybavena vypínačem, potenciometrem a stolkem pro uchycení vzorku.

Pro měřící tubus byla zvolena plastová polypropylenová trubka o průměru 50 mm, která byla dodatečně začerněna, aby nedocházelo k průniku okolního světelného záření na vzorek skrze plášť trubky. Délka tubusu je důležitý parametr, který určuje vzdálenost zdroje světelného záření od vzorku. Tato vzdálenost je 20 mm.

Na konce trubky jsou namontována černá plastová víčka, která slouží k uchycení LED diody a zároveň zamezují prostupu světla.

Obrázek 16: Zařízení pro měření absorpční hrany. Nezapojené vývody jsou určené pro připojení ampérmetru.

4.4 Metoda měření



Obrázek 17: Schéma zapojení elektrického obvodu k měření vlastností polovodičových vzorků.

Metoda měření je znázorněna na elektrickém schématu viz. obrázek č. 17. K napájení obvodu jsou využity baterie o jmenovitém napětí 9V. K nastavení jmenovitého proudu zářící diody slouží potenciometr (R1). Celkovou změnu vlastností vzorku snímáme jako napětí naprázdno U_0.

4.5 LED diody

LED (*Light-Emitting Diode – světlo emitující dioda)* diody jsou polovodičové součástky s PN přechodem. Prochází-li PN přechodem elektrický proud v propustném směru, přechod vyzařuje (emituje) nekoherentní světlo s úzkým spektrem. Tento jev je způsoben elektroluminiscencí, kterou můžeme snadno popsat tak, že prochází-li elektrický náboj luminoforem, excitované elektrony uvolňují svou energii ve formě fotonů – světla. Emitované fotony u již dnes vyráběných LED diod mají energii, která odpovídá vyzařovaným světelným paprskům, které mohou od oblasti UV (ultrafialového) spektra přecházet přes oblast viditelného spektra až do spektra IR (infračerveného) záření.

Z důvodu širokých možností co do vyzařovaného spektra dnes vyráběných LED diod jsou tyto pro metodu měření absorpční hrany polovodiče, tedy pro naše účely použitelné a vhodné. Dalším faktorem použití LED diod je také jejich nízká cena.

K měření jsem využil LED diody uvedené v tabulce č. 2. V této tabulce je vždy uveden název diody, vlnová délka emitovaného paprsku, základní parametry udávané v katalogovém listu jednotlivých LED diod a energie fotonů. LED dioda s nejvyšší

vyzařovanou vlnovou délkou je L-53SRC-DU, tato dioda vyzařuje světelný paprsek o vlnové délce 660nm.

4.6 Vlastnosti jednotlivých LED diod

Tabulka 2: Využité LED diody - hodnoty udávané v katalogovém listu.

Označení LED	λ (nm)	I_{Fmax} (mA)	Vyzařovací úhel (°)	E (eV)
530MUV9C	395	25	30	3,14
PURPLE LED	400	20	30	3,10
530LB5C	455	25	30	2,73
BL-530LB5C	470	30	30	2,64
540PG0C	500	25	30	2,48
L-53SYC	588	20	30	2,11
530MY8C	590	30	30	2,10
530PY9C	597	30	30	2,08
L7113SEC/H	630	30	30	1,97
L-53SRC-DU	660	25	30	1,88

Intenzita záření E_e je určena jako podíl zářivého toku Φ_e plochou S, která je ozářená elektromagnetickým zářením.

$$E_e = \frac{\Phi_e}{S} \qquad (Wm^{-2}) \qquad (6)$$

Kde: E_e – intenzita záření [Wm^{-2}]

Φ_e – zářivý tok [W]

S – ozářená plocha [m^2]

Pro měření absorpční hrany polovodičového vzorku je nejvhodnější, aby intenzita záření byla pro všechny diody stejná. Z tohoto důvodu je nutné provést proměření zářivého toku pro různé budící proudy LED diod.

Intenzita záření neovlivňuje samotný proces generace nosičů náboje, ale ovlivní jejich vygenerované množství. Rychlost vyražených elektronů nezávisí na intenzitě světla, ale pouze na jeho frekvenci.

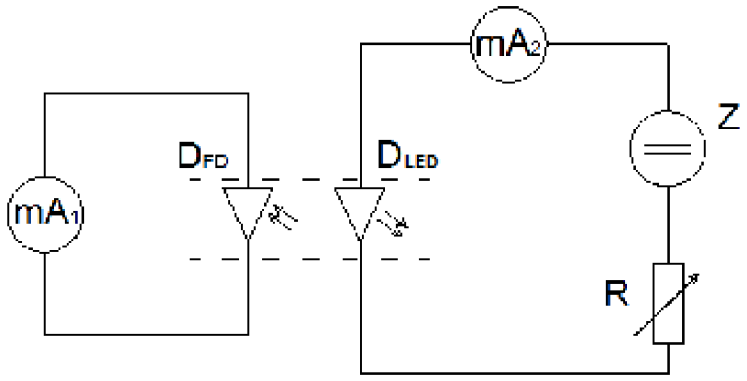
4.6.1 Měření zářivého toku LED diod

K měření zářivého toku LED byla použita kalibrovaná fotodioda FDS 100-CAL. Fotodioda je zobrazena na obrázku č. 18. Základní vlastností této diody je aktivní plocha o rozměrech 3,6 mm x 3,6 mm, což odpovídá ploše 13mm^2, a citlivostní rozsah vlnových délek, který je od 350 nm do 1100 nm. Tento rozsah pokryje všechny vlnové délky námi použitých LED diod.

Obrázek 18: Fotoioda FDS100-CAL.[20]

Pro měření zářivého toku LED diod je nutné, aby do oblasti měření nepronikaly žádné vnější světelné paprsky. Vzdálenost mezi LED diodami a diodou FDS 100-CAL byla pevně nastavena na 20 mm.

Maximální budící proud je podle katalogu pro použité diody v rozmezí 20 až 30 mA. Aby nedošlo k jejich poškození, bude nejvyšší hodnota budícího proudu pro měření zvolena 20 mA. Schéma zapojení pro měření zářivého toku LED diod je zobrazeno na obrázku č. 19.



Obrázek 19: Schéma zapojení pro měření zářivého toku LED diod.

Použité přístroje:
- mA_1 – multimetr
- mA_2 – multimetr
- Z – stejnosměrný napěťový zdroj
- D_{FD} – fotodioda FDS100-CAL
- D_{LED} – jednotlivé LED diody
- R – potenciometr

Postup měření

Budící proud I_{bud} LED diody byl nastaven na hodnotu 20 mA a postupně byl snižován po 2 mA až na 0A. Zaznamenával se fotoproud zjištěný kalibrovanou fotodiodou I_{det}. Z naměřeného proudu I_{det} se následně provedl výpočet zářivého toku detekovaného fotodiodou FDS 100-CAL podle následující rovnice:

$$\Phi_{FD} = \frac{I_{det}}{k_s} \qquad (W) \qquad (7)$$

Kde: Φ_{FD} – světelný tok fotodiodou [W]

I_{det} – detekovaný proud fotodiodou [A]

k_s – koeficient citlivosti fotodiody pro danou vlnovou délku záření [A/W] (z datasheetu)

Aktivní plocha fotodiody je 13mm^2, ale diody ozařují větší plochu, než je tato aktivní plocha. Detekovaný zářivý tok je pak menší než celkový skutečný zářivý tok LED diody. Zjednodušený vzorec pro výpočet skutečného zářivého toku je uveden v rovnici (8).

$$\Phi_e = \Phi_{FD} \cdot \frac{S_{LED}}{S_{FD}} \qquad (W) \qquad (8)$$

Kde: Φ_e – Skutečný světelný tok [W]

Φ_{FD} – Světelný tok fotodiodou [W]

S_{LED} – Celková plocha ozářená LED diodou [m^2]

S_{FD} – Aktivní plocha fotodiody [m^2]

Pozn.: Při výpočtu se uvažuje, že rozložení zářivého toku LED diody je v celé oblasti S_{LED} stejné.

Vypočtená intenzita záření E_e však v sobě nezahrnuje pokles intenzity záření vlivem rozdílného úhlu dopadu světelných paprsků na plochu. Nejvyšší intenzity záření dosáhneme při kolmém dopadu světelných paprsků na plochu. Pokud paprsky dopadají pod úhlem jiným než 90° celková intenzita dopadajících světelných paprsků klesá podle rovnice (9). [6]

$$E_{celk} = E_e \cdot \cos\alpha \qquad (Wm^{-2}) \qquad (9)$$

Kde: E_{celk} – Intenzita záření homogenní rozložení [Wm^{-2}]

E_e – Intenzita záření při nehomogenním rozložení [Wm^{-2}]

α – úhel odklonu paprsku od normály [°]

Tabulka 3: Naměřené a vypočtené hodnoty pro LED 530MUV9C s vlnovou délkou λ = 395 nm:

č. měření	Ibud (mA)	Idet (μA)	Idet-pozadí (μA)	ks (A/W)	ϕFD (W)	SLED/SFD (-)	ϕe (W)	Ee (Wm^{-2})	Ecelk (Wm^{-2})
1	20	34,75	34,25	0,046	7,510E-04	6,960	5,227E-03	57,93	14,99
2	18	30,45	29,95		6,567E-04		4,571E-03	50,67	13,11
3	16	26,40	25,90		5,679E-04		3,953E-03	43,82	11,34
4	14	22,50	22,00		4,824E-04		3,357E-03	37,22	9,63
5	12	18,75	18,25		4,002E-04		2,785E-03	30,88	7,99
6	10	15,05	14,55		3,190E-04		2,220E-03	24,62	6,37
7	8	11,35	10,85		2,379E-04		1,656E-03	18,36	4,75
8	6	7,75	7,25		1,590E-04		1,106E-03	12,27	3,17
9	5,6	7,15	6,65		1,458E-04		1,015E-03	11,25	2,91
10	0	0,50	0,00		0		0	0	0

Tabulky s naměřenými a vypočtenými hodnotami pro zbylé didody, včetně této, jsou uvedeny v příloze č.1.

Ukázky výpočtů jednotlivých parametrů LED diod

Příklady výpočtů jsou provedeny pro LED 530MUV9C při budícím proudu 20 mA.

Pozn.: I při vypnutí budícího proudu I_{bud} procházel fotodiodou zbytkový proud pozadí. Tento zbytkový proud bylo nutné od naměřených hodnot odečíst, abychom se dobrali správných výsledků.

$$I_{det-pozadi} = I_{det} - 0{,}5\,\mu A = \underline{\underline{34{,}25\,\mu A}}$$

Zářivý tok fotodiodou

Koeficient citlivosti fotodiody pro vlnovou délku záření λ = 395 nm k_s = 0,046 [A/W].

$$\Phi_{FD} = \frac{I_{det}}{k_s} \qquad (7)$$

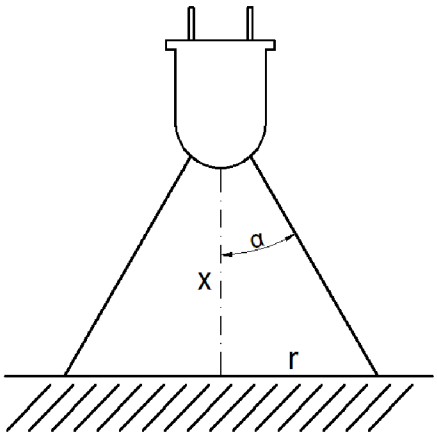
$$\Phi_{FD} = \frac{34{,}25}{0{,}046} = 7{,}51 \cdot 10^{-4}$$

$$\Phi_{FD} = \underline{\underline{7{,}51 \cdot 10^{-4}}}\ (W)$$

Pro výpočet skutečného zářivého toku je nutné znát celkovou ozářenou plochu. Velikost ploch ozářených jednotlivými diodami jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Určení ozářené plochy

- vyzařovací úhel je pro všechny diody stejný – 30° → α = 15°
- vzdálenost LED diody od fotodiody a také následně od polovodičového vzorku při testech x = 20 mm



Obrázek 20: Zobrazení konfigurace a vyzařovacího úhlu α LED diody. [6]

$$\alpha = 15\,° \rightarrow tg\,\alpha = 0{,}268$$
$$tg\,\alpha = \frac{r}{x} \rightarrow r = tg\,\alpha \cdot x$$
$$r = 0{,}268 \cdot 20 \cdot 10_{-3}$$
$$\underline{r = 5{,}36 \cdot 10^{-3}\,m}$$

$$S_{LED} = \pi \cdot r^2$$
$$S_{LED} = \pi \cdot (5{,}36 \cdot 10^{-3})^2 \qquad (10)$$
$$\underline{\underline{S_{LED} = 90{,}22 \cdot 10^{-6}\ \ m^2}}$$

Tabulka 4: Tabulka s vypočtenými ozářenými plochami. Platí pro všechny použité diody.

Označení LED	α (°)	tg α	r (mm)	S (mm²)
530MUV9C	15	0,268	5,36	90,22
PURPLE LED				
530LB5C				
BL-530LB5C				
540PG0C				
L-53SYC				
530MY8C				
530PY9C				
L7113SEC/H				
L-53SRC-DU				

Skutečný světelný tok

$$\Phi_e = \Phi_{FD} \cdot \frac{S_{LED}}{S_{FD}} \qquad (8)$$

$$\Phi_e = 7{,}51 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{90{,}22}{12{,}96} = 7{,}51 \cdot 10^{-4} \cdot 6{,}96$$
$$\underline{\Phi_e = 5{,}227\ \ (mW)}$$

Intenzita záření

Intenzita záření se určí pomocí světelného toku detekovaného fotodiodou a plochy ozářené LED diodou.

$$E_e = \frac{\Phi_e}{S} \qquad (6)$$

$$E_e = \frac{\Phi_e}{S_{LED}}$$

$$E_e = \frac{5.227 \cdot 10^{-3}}{90{,}22 \cdot 10^{-6}}$$

$$E_e = \underline{\underline{57{,}93 \ \ (Wm^{-2})}}$$

Intenzita záření E_e v sobě však nezahrnuje pokles intenzity záření vlivem rozdílného úhlu dopadu světelných paprsků na plochu. Nejvyšší intenzity záření dosáhneme při kolmém dopadu světelných paprsků na plochu. Pokud paprsky dopadají pod úhlem jiným než 90° celková intenzita dopadajících světelných paprsků klesá podle rovnice č. 9.

$$E_{celk} = \int_0^{15} E_e \cdot \cos\alpha \ d\alpha \qquad (9)$$

Kde: E_{celk} – Intenzita záření homogenní rozložení [Wm^{-2}]

E_e – Intenzita záření při nehomogenním rozložení [Wm^{-2}]

α – úhel odklonu paprsku od normály [°]

Pro určení intenzity záření na celou plochu s kompenzací úhlu dopadu světla je nutné využít pro výpočet následně rovnici (9).

$$E_{celk} = \int_0^{15} E_e \cdot \cos\alpha \ d\alpha \qquad (9)$$

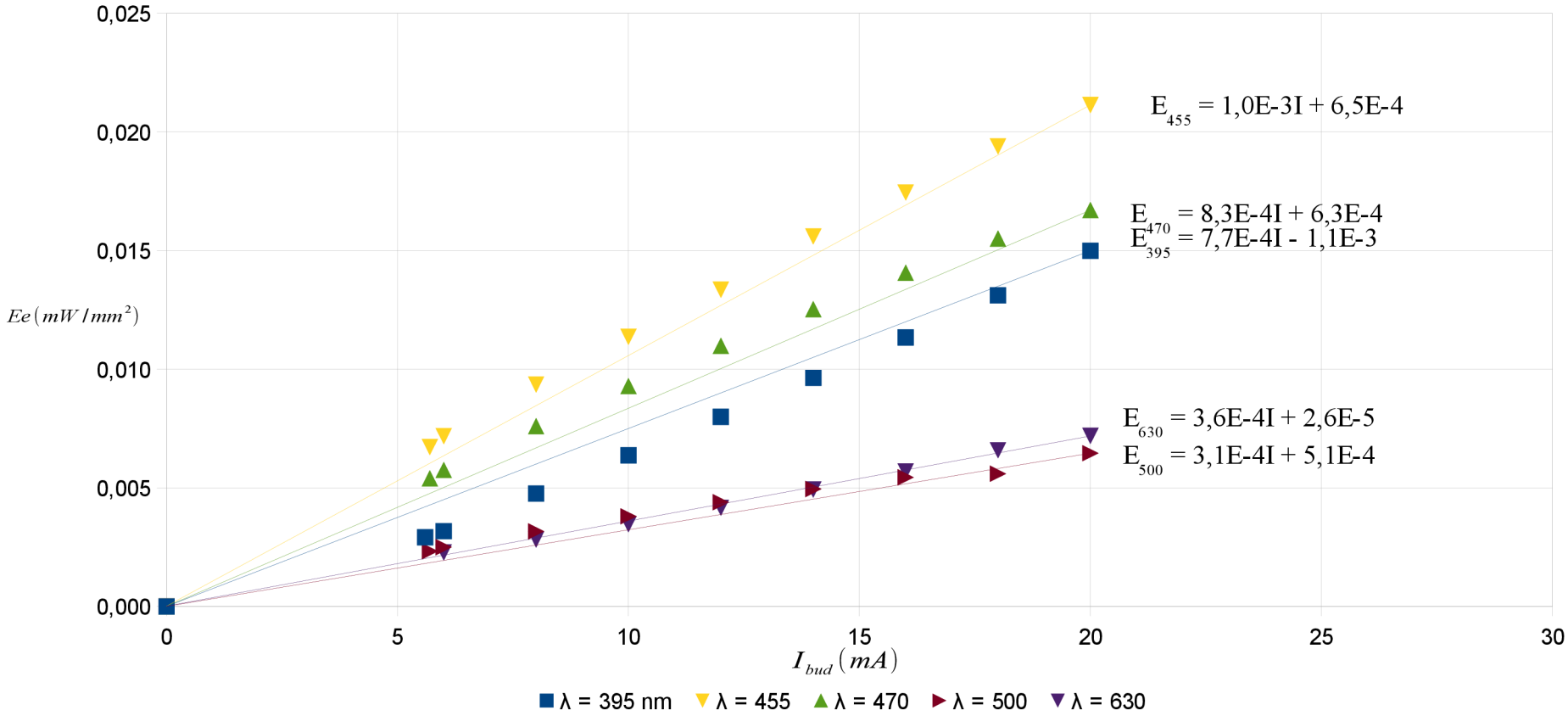
$$E_{celk} = \int_0^{15} 57{,}93 \cdot \cos\alpha \ d\alpha$$

$$E_{celk} = [57{,}93 \cdot \sin\alpha]_0^{15}$$

$$E_{celk} = [57{,}93 \cdot \sin 15] - [57{,}93 \cdot \sin 0]$$

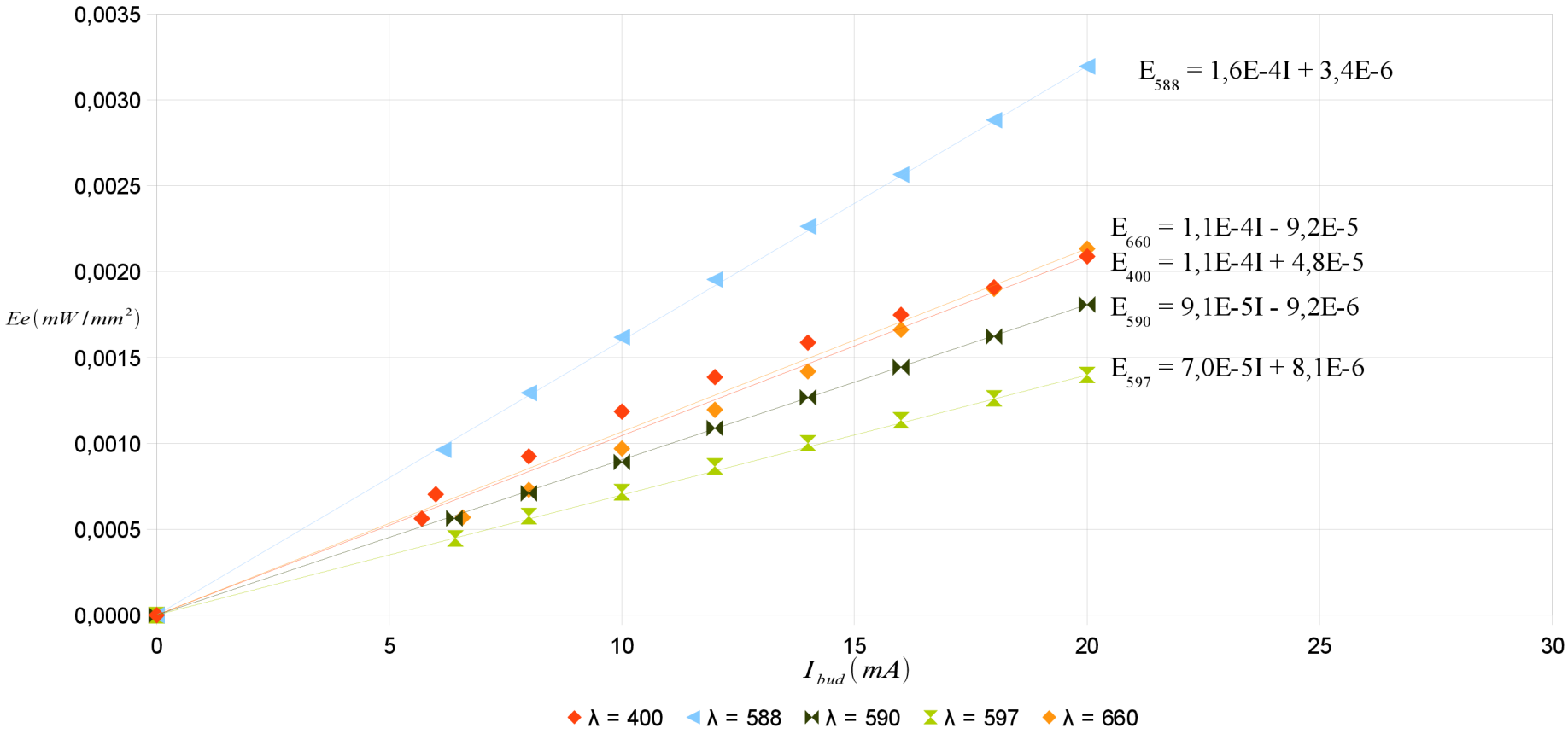
$$E_{celk} = \underline{\underline{14{,}99 \ \ Wm^{-2}}}$$

GRAF 1: Závislost intenzity záření Ee jednotlivých LED diod na velikosti budícího proudu Ibud.



Obrázek 21: Graf závislosti intenzity záření na budícím proudu Ee = f (I_{bud}) pro jednotlivé LED diody.

GRAF 2: Závislost intenzity záření Ee jednotlivých LED diod na velikosti budícího proudu Ibud.



Obrázek 22: Graf závislosti intenzity záření na budícím proudu Ee = f (I_{bud}) pro jednotlivé LED diody.

Určení budícího proudu

Pro určení budícího proudu LED diody je potřebné, aby byla zvolená intenzita záření všech využitých LED diod stejná. Z grafu na obrázku č. 22 je zřejmé, že záření o nejmenší intenzitě vyzařovala LED dioda 530PY9C (λ = 597 nm). Tato dioda je pro nás tedy klíčová a všechny ostatní diody se musí přizpůsobit. Použil jsem proložení průběhů rovnicí regrese ve tvaru $E_{597} = 7{,}0\text{E-}5.I + 8{,}1\text{E-}6$. Nejmenší vyzařovaná intenzita při maximálním budícím proudu je u diody 530PY9C Ee = 0,00139 mW/mm^2. Budící proudy zbylých diod se musí dopočítat tak, aby všechny vyzařovaly záření o stejné intenzitě viz. následují ukázka výpočtu pro LED diodu PURPLE RED (λ = 400 nm):

$$E_{400} = 7{,}0\text{E-}5\, I + 8{,}1\text{E-}6$$

$$I = \frac{E_{400} - 8{,}1\text{E-}6}{7{,}0\text{E-}5}$$

$$I = \frac{0{,}00139 - 8{,}1\text{E-}6}{7{,}0\text{E-}5}$$

$$\underline{\underline{I = 13{,}4 \cdot 10^{-3}\ A}}$$

Vypočítané budící proudy všech diod jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka 5: Výsledné budící proudy LED diod pro stejnou intenzitu záření Ee.

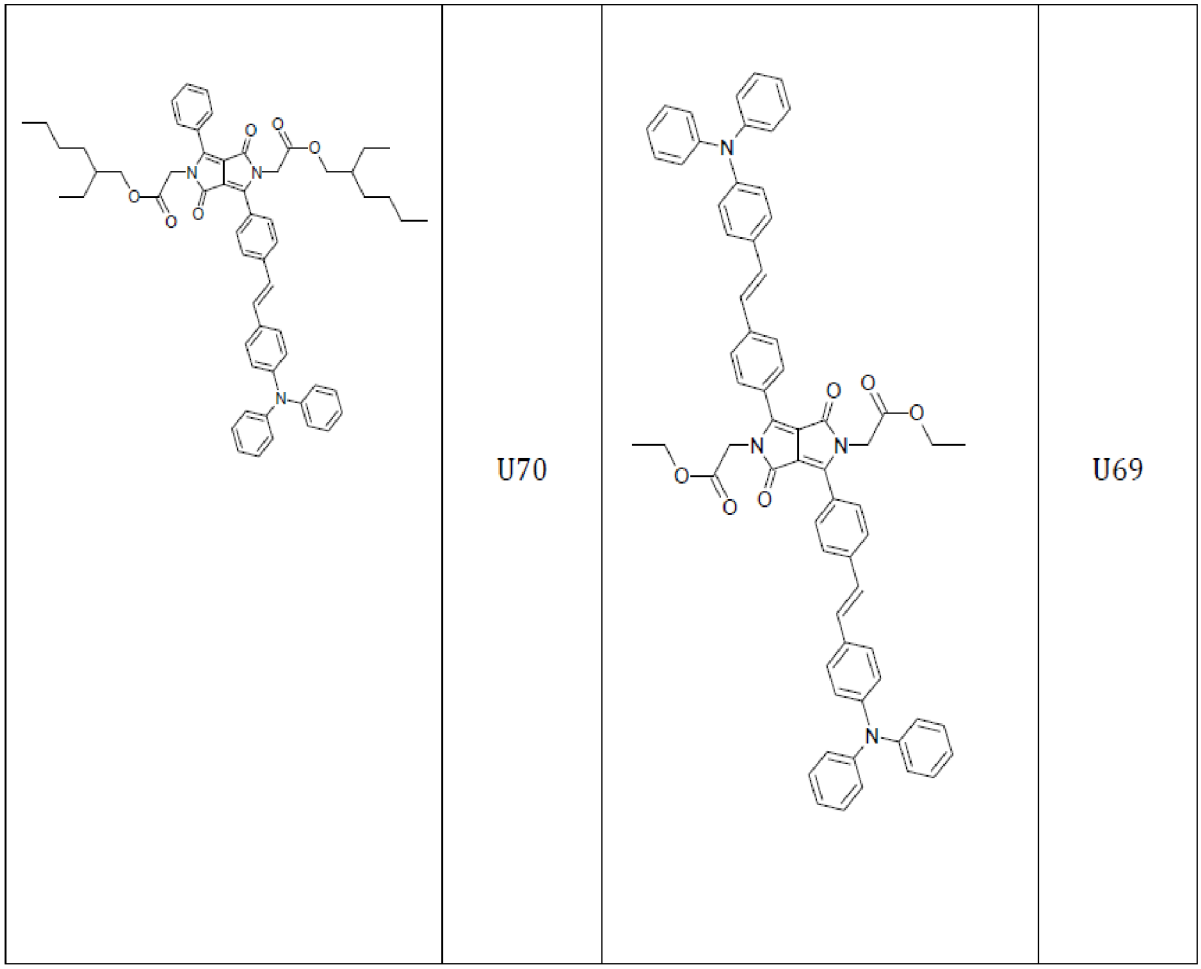
Označení LED	λ (nm)	Ee (mW/mm²)	I (mA)
530MUV9C	395	0,00139	0,363
PURPLE LED	400		13,400
530LB5C	455		0,988
BL-530LB5C	470		0,690
540PG0C	500		2,960
L-53SYC	588		6,935
530MY8C	590		15,340
530PY9C	597		19,900
L7113SEC/H	630		3,550
L-53SRC-DU	660		13,000

4.7 Vyhodnocení vlastností LED diod

Jak je již zmíněno v kapitole 4.2, jako zdroje záření pro měření absorpční hrany budou použity LED diody místo monochromátoru. LED diody jako zdroje světelného záření jsou mnohem levnější, ale je třeba je před měřením ocejchovat. Z tohoto důvodu jsem provedl měření pro zjištění intenzity záření jednotlivých diod v závislosti na budícím proudu. Intenzita záření ovlivní množství generovaných volných nosičů náboje v polovodiči (větší intenzita záření odpovídá většímu množství generovaných nosičů náboje). Pro zjištění závislosti intenzity záření jednotlivých LED diod byl nejprve zjištěn zářivý tok jednotlivých LED diod a poté určena výsledná intenzita záření. Průběhy jsou zobrazeny v grafu na obrázku č. 20 a 21. Použitá intenzita záření, je v našem případě pro všechny LED diody Ee = 0,00139 mW/mm^2. Tuto hodnotu jsem určil pomocí grafu na obrázku č. 21, kde je vidět, že LED dioda 530PY9C s vyzařovaným paprskem o vlnové délce 597 nm má při maximálním použitém budícím proudu 20 mA nejnižší intenzitu záření (z této intenzity záření tedy vycházíme), což je již zmíněných Ee = 0,00139 mW/mm^2. Jednotlivé budící proudy pro stejné intenzity záření jednotlivých LED diody jsou uvedeny v tabulce č. 5.

5. Vzorky DPP

Vzorky organických polovodičů zapůjčených z Fakulty chemické VUT v Brně nesly interní označení U70 a U69. Jedná se o difenylamin stilbenové deriváty diketopyrrolopyrrolu. Jejich konkrétní struktury jsou uvedeny na následujícím obrázku č. 23.



Obrázek 23: Chemické struktury materiálů U70 a U69.

5.1 Deriváty diketopyrrolopyrrolu a jejich aplikace (DPP)

Sloučenina 1,4-diketo-3,6-difenyl-pyrolo-[3,4-c]-pyrol (DPP) byla poprvé připravena v roce 1974 omylem. Při syntéze laktamu byl objeven právě DPP. Jedná se o velmi stabilní, málo rozpustnou látku, která má v pevné fázi červenou barvu. Po jeho rozpuštění vzniká světle žlutý transparentní roztok. Jeho stabilita je dána vznikem intermolekulárních vodíkových vazeb a vznikem π–elektronových překryvů, pokud se materiál nachází v pevném stavu. [4],[5]

Absorpční maximum látky v roztoku a pevném stavu je cca 500 nm resp. 540 nm. Tento rozdíl lze vysvětlit zánikem vodíkových vazeb mezi jednotlivými molekulami DPP a porušením překryvu π–elektronů jednotlivých molekul v molekulové mřížce. [4],[5]

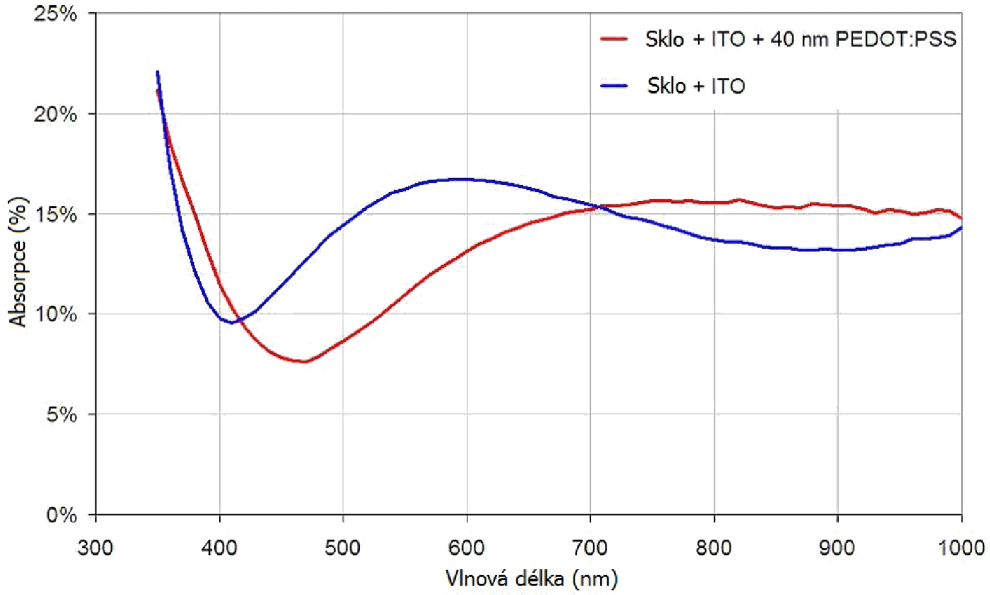
Diketopyrrolopyrroly a jejich deriváty jsou hojně využívány jako barevné pigmenty. Barvy těchto odstínů vykazují extrémní brilanci a je k dispozici celá paleta různých odstínů. Velmi důležité pro fotovoltaiku jsou obzvláště sytě modré pigmenty, protože ty absorbují světlo o vysokých vlnových délkách. Vliv na zabarvení pigmentů hraje jak molekulární struktura látky, tak i velikost a uspořádání jednotlivých krystalů. Většina derivátů vykazuje silnou absorpci i fluorescenci. [4],[5]

5.2 Substráty

Dodané DPP deriváty byly ve formě tenkých vrstev naneseny na substráty vyráběné firmou Ossila.

Tabulka 6: Vlastnosti skleněného substrátu.

Rozměry substrátu	20 mm x 15 mm
Rozměry aktivní části	4 mm x 1,5 mm (6 mm^2)
Typ skla	Leštěné sodnovápenaté sklo
Tloušťka skla	1,1 mm
Povrch substrátu	ITO vrstva
Tloušťka ITO	100 nm
Odpor na čtverec ITO	20 Ω/čtverec



Obrázek 24: Optická absorpce substrátu bez a s vrstvou PEDOT:PSS.[13]

Na obrázku č. 24 je graf prezentovaný výrobcem substrátů Ossila na jejich internetových stránkách. V grafu jsou zobrazeny průběhy závislosti optické absorpce na vlnové délce dopadajícího světla pro substrát s nanesenou vrstvou PEDOT:PSS a bez této vrstvy. Důležitý je pro nás především červený průběh, který reprezentuje průběh závislosti pro substrát s nanesenou vrstvou PEDOT:PSS o tloušťce 40 nm. Vrstva PEDOT:PSS je v našem případě použita jako jedna z aktivních vrstev zařízení. Z grafu lze vyčíst, že v oblasti vlnových délek 430 nm až 500 nm lze předpokládat pokles výkonu celého zařízení z důvodu velmi nízké absorpce záření.

ITO je směsným oxidem india a cínu (Indium-tin-oxide). Jeho výhodami jsou dobrá vodivost, transparentnost, chemická stabilita a mechanická odolnost. Je využíván zejména jako materiál pro transparentní vodivé povrchy displejů, u OLED se používá jako anoda. [2]

5.3 Postup přípravy vzorků

5.3.1 Čištění substrátů

Skleněné substráty s ITO úpravou jsou přímo od výrobce na aktivní straně pokryty ochranným fotorezistem. Tento fotorezist je potřeba odstranit. První krok přípravy substrátů spočívá v jejich umístění do držáku tak, aby všechny substráty byly stejně orientované. ITO strana substrátu by měla být na první pohled dobře viditelná. V případě, že si nejsme jisti orientací substrátu, doporučuje se v rohu substrátu udělat pinzetou drobný škrábanec – na straně s fotorezistem se objeví škrábanec prokazující jeho narušení, kdežto sklo na druhé straně zůstane nepoškozeno. [13]

Držák se substráty se potom umístí do kádinky s 10% vodným roztokem hydroxidu sodného NaOH. Kádinka i se substráty je potom umístěna do ultrazvukové lázně – sonikátoru. Rychlost rozpuštění fotorezistu závisí na teplotě vody a konkrétním nastavení lázně. Fotorezist se za těchto podmínek rozpouští do pěti minut. [13]

Po sonikaci se substráty důkladně omývají v demineralizované vodě kvůli opláchnutí roztoku NaOH a odstranění zbytků fotorezistu. V tento moment by měly být substráty již čisté. Budou-li i přesto na substrátech viditelné zbytky fotorezistu, doporučuje se celý proces opakovat. [13]

5.3.2 Nanášení PEDOT:PSS

PEDOT:PSS je směsný polymer s dobrou vodivostí a nízkým redukčním potenciálem. Jeho výhodou je optická transparentnost a vysoká stabilita. Nevýhodou je nízká rozpustnost. [2], [15]

Vrstva PEDOT:PSS plní následující funkce:

- Vyrovnává povrch ITO vrstvy – leveling.
- Funguje jako extrakční vrstva pro díry – electron blocking layer.

Kvalitně vytvořený film PEDOT:PSS je pro výsledný výkon součástky dosti kritický a jeho vytvoření je velice obtížné. Po procesu čištění je třeba se substrátem manipulovat velmi obezřetně, protože kvalitní PEDOT:PSS film ulpí pouze na hydrofilním povrchu o extrémní čistotě. [13]

Při nanášení PEDOT:PSS na substrát je důležité použít skleněnou injekční stříkačku nebo pipetu bez plastových nebo pryžových částí. Pryžové a plastové části totiž reagují s kyselinami v PEDOT:PSS, dochází k jejich rozpouštění a uvolňování do roztoku, což má za následek změnu vlastností vrstvy, tedy její kvalitu. [13]

Vrstva je vytvořena metodou rotačního nanášení při 5000 ot/min po dobu 30s. Vznikne tak vrstva o tloušťce přibližně 40 nm. Pro vytvoření takovéto vrstvy je postačující nakapat do středu substrátu 20 až 30 µl roztoku. Po vyjmutí ze zařízení se oblast v místě katody otře vatovým tampónem namočeným v demineralizované vodě. Vzorky se poté nechají oschnout. [13]

Pro dosažení vrstvy nejvyšší jakosti jsou substráty žíhány v peci při 150°C po dobu 5 minut.

5.3.3 Nanášení aktivních vrstev

Aktivní vrstvy mohou být nanášeny v běžném laboratorním prostředí nebo v rukavicovém boxu. V našem případě byly vrstvy nanášeny v rukavicovém boxu s dusíkovou atmosférou metodou dynamického rotačního nanášení s náběhovou hranou 3s.

U69:

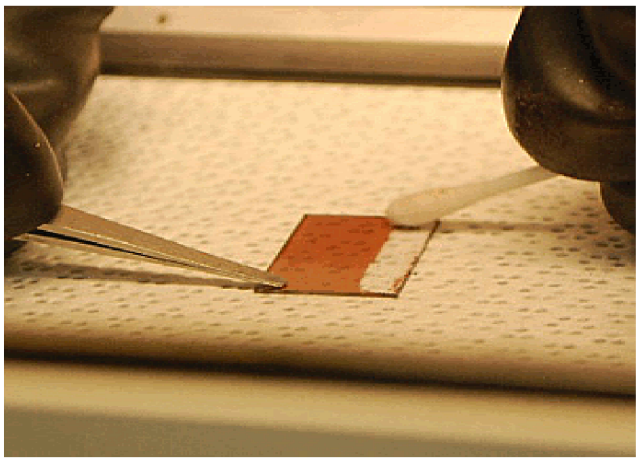
- DPP s PCBM.
- Poměr 30:70 (DPP:PCBM), rozpuštěno v chloroformu.

- Celková koncentrace 10 mg/ml.
- Rotační nanášení při 2000 ot/min.

U70:

- DPP s PCBM.
- Poměr 30:70 (DPP:PCBM), rozpuštěno v chloroformu.
- Celková koncentrace 10 mg/ml.
- Rotační nanášení při 2000 ot/min.

Pro vytvoření homogenní vrstvy musí zůstat vzorky v přístroji pro rotační nanášení až do jejího úplného uschnutí, což v případě kdy je jako rozpouštědlo použit chloroform trvá několik vteřin. Následuje další žíhání v peci při teplotě 80°C po dobu 10 minut. [13]
Před nanesením katody je opět potřeba patřičné místo na substrátu očistit. To se provede namočením vatového tampónu do rozpouštědla a jemným setřením vrstvy v příslušném místě. Na závěr se substráty vloží aktivní stanou do napařovací masky. [13]



Obrázek 25: Odstranění vrstvy DPP v místě katody[13]

5.3.4 Napařování katod

Jako materiál pro katody se použil hliník, který se nanesl na substrát v podobě tenké vrstvy metodou vakuového napařování. Přibližná tloušťka tenké vrstvy je 100 nm.

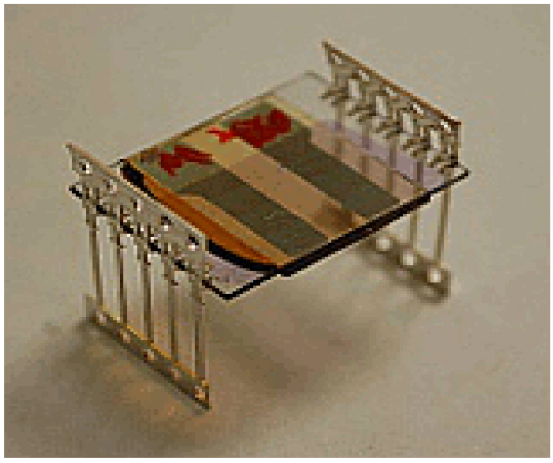
5.3.5 Zapouzdření

Zapouzdření substrátu jej chrání před vlivy okolního prostředí. Především degradací na vzduchu a vlhkostí. Pro naše potřeby byla použita transparentní epoxidová hmota od firmy

Ossila reagující na UV záření. Do středu substrátu bylo nakapáno pár kapek této hmoty. Na substrát bylo poté přiloženo krycí sklíčko, což způsobí rozprostření epoxidu po celém substrátu. Následně jsou substráty vloženy pod UV lampu po dobu 30 minut. Po vytvrzení se krycí sklíčko stane součástí substrátu. [13]

5.3.6 Kontaktování

Kontaktují se nožičky (piny) dodané přímo výrobcem substrátů. Nožičky mají od sebe rozteč 2,54 mm. Při této rozteči se dají substráty osadit do běžně dostupných testovacích patic. Nožičky se umístí na pevnou rovnou podložku. Substrát se uchopí do vertikální polohy, přičemž struktura elektrod na substrátu musí souhlasit s polohou nožiček. Následně se nožičky jemně přimáčknou na substrát. Totéž se opakuje i pro druhou stranu substrátu. Fixní výlisky na konci nožiček se odstřihnou nůžkami. Výlisek na horní straně nožiček se odstraní jemným vyvikláním do stran. [13]

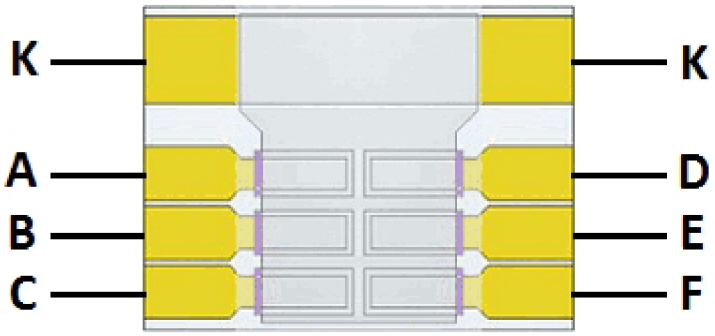


Obrázek 26: Nožičky připevněné k substrátu. [13]

6. Měření absorpční hrany DPP

Jak jsem již zmínil na začátku práce, princip měřící metody je založen na sledování elektrických vlastností polovodičového vzorku při dopadu světelného záření. Světelné paprsky dopadající na polovodičový vzorek jsou emitovány jednotlivými LED diodami (tabulka č. 2).

K měření jsem využil 2 dodané substráty, přičemž každý obsahoval 6 vzorků. Ilustrační vzhled substrátu včetně označení elektrod je zobrazen na obrázku č. 27.



Obrázek 27: Orientační popis elektrod na substrátu. [13]

6.1 Postup měření

Pro provedení měření absorpční hrany dodaných vzorků jsem využil vytvořený přípravek. Bylo tedy zaručeno uchycení substrátů, elektrické propojení vzorku a LED diod. Zároveň bylo zamezeno přístupu vnějších paprsků světla do oblasti vzorku během měření.

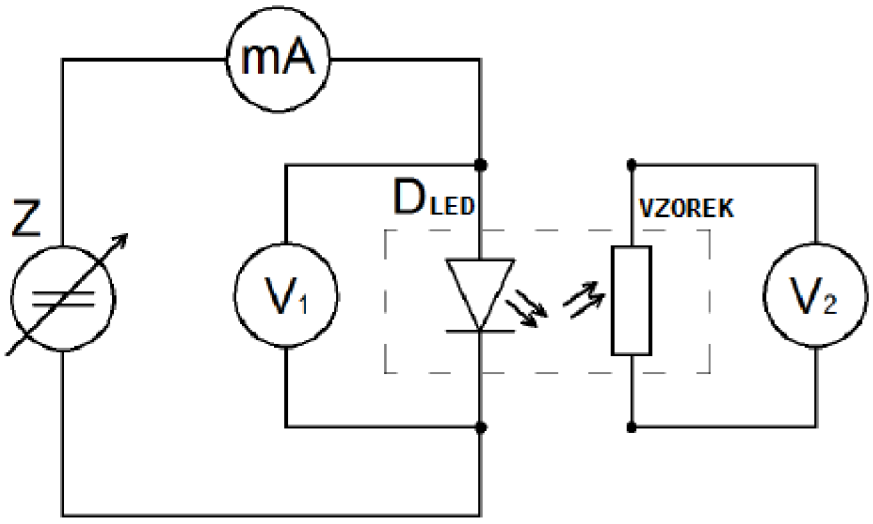
Měření absorpční hrany křemíku

Nejprve bylo nutné z měřícího zařízení oddělit tubus. Tím se nám odhalila oblast měřící komory a bylo možné zasunout substrát se vzorky do patice tak, aby byl ozařován světelným paprskem dané LED diody. Na příslušné vývody z patice (katodu a jednu z anod) byly připojeny kontakty elektrického obvodu. Po umístění vzorku do měřící komory byl tubus opět nasazen, aby nedocházelo k prostupu světla do oblasti vzorku během měření. Kontakty připojené na vzorek byly zapojeny do vývodů voltmetru pro měření napětí naprázdno U_0. Do vnitřní strany víčka tubusu byla umístěna dutinková lišta. Do této lišty pak vsazena příslušná LED dioda. Víčko se nasadilo na tubus, čímž zcela uzavřelo měřící komoru.

Elektrické propojení lišty bylo vyvedeno na vrchní stranu víčka a připojeno do elektrického obvodu. Poté jsem na dané diodě nastavil napětí tak, aby budící proud I_{bud} odpovídal vypočítanému proudu uvedenému v tabulce č. 5. Po nastaveném proudu je vzorek ozařován světelným paprskem dané vlnové délky vždy o stejné intenzitě Ee = 0,00139 mW/mm^2. Zaznamenával jsem hodnoty napětí na polovodičovém vzorku.

Měření jsem opakoval pro všechny použité LED diody. Z naměřených hodnot jsem sestrojil graf, $U_0 = f(\lambda)$.

Schéma zapojení měření absorpční hrany je zobrazeno na obrázku č. 28.



Obrázek 28: Schéma zapojení pro měření absorpční hrany DPP.

Použité přístroje:
- mA – Multimetr Agilent 34405A
- V1 – Multimetr Agilent 34405A
- V2 – Multimetr Agilent 34410A
- Z – Zdroj Baterie 9V
- D_{LED} – Jednotlivé LED diody
- VZROREK – Vzorek organického polovodiče

6.2 Vyhodnocení měření

6.2.1 Vyhodnocení absorpční hrany DPP

Absorpční hranu DPP jsem měřil na 12-ti vzorcích (2 substráty po 6-ti vzorcích). Na U69/a nebyly naměřeny. Nejspíše byl vzorek špatně nakontaktován během jeho realizace. Z naměřených hodnot byly sestrojeny grafy $U_0 = f(\lambda)$.

Graf pro určení absorpční hrany DPP U70 je zobrazen na obrázku č.29. Graf pro určení absorpční hrany DPP U69 je zobrazen na obrázku č. 30.

Tabulky naměřených hodnot

V tabulkách č. 7 a č. 8 jsou naměřené hodnoty napětí naprázdno U_0 pro vzorky materiálu DPP U70 a DPP U69.

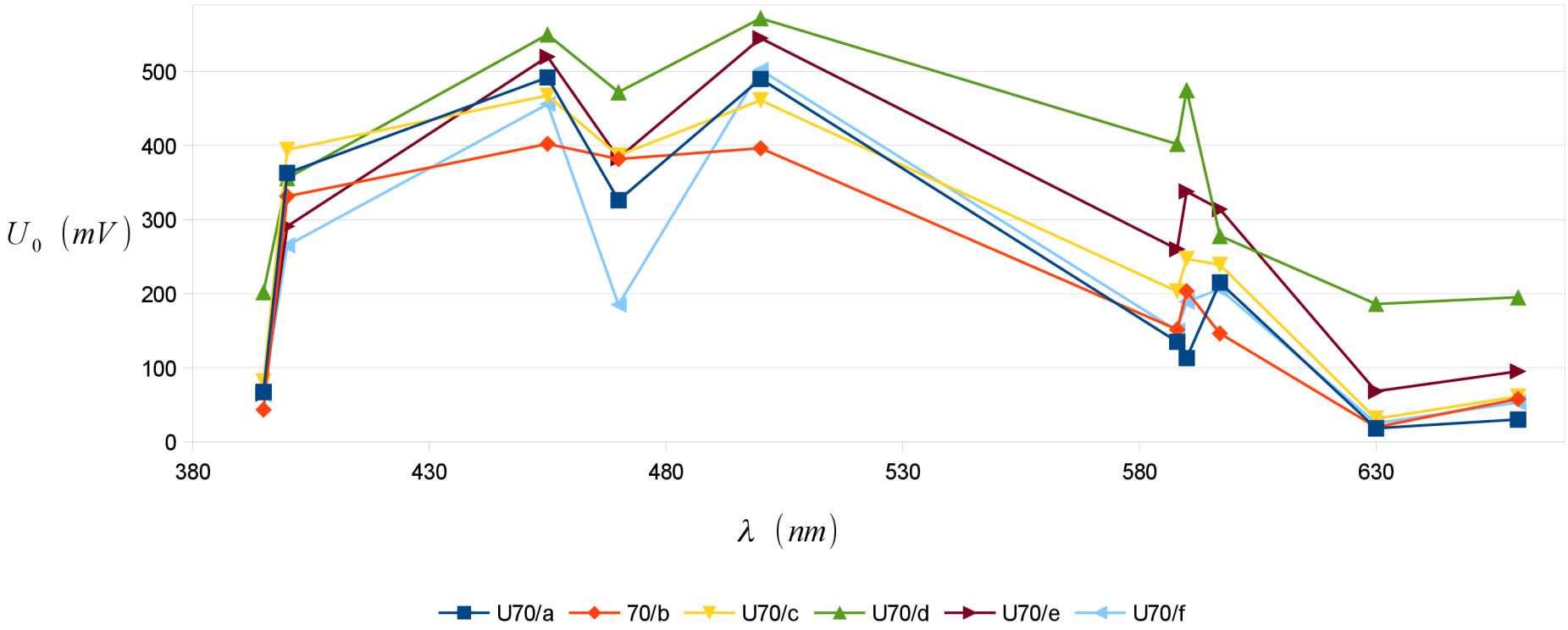
Tabulka 7: Naměřené hodnoty napětí naprázdno U_0 pro vzorky materiálu DPP U70:

Vzorek A			U70/a	70/b	U70/c	U70/d	U70/e	U70/f
	λ (nm)	I (mA)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)
530MUV9C	395	0,363	67	43	81	202	65	64
PURPLE LED	400	13,400	363	331	394	356	291	265
530LB5C	455	0,988	492	402	467	550	520	456
BL-530LB5C	470	0,690	326	382	387	472	383	185
540PG0C	500	2,960	490	396	461	572	545	502
L-53SYC	588	6,935	135	152	203	402	260	150
530MY8C	590	15,340	113	203	247	475	338	189
530PY9C	597	19,900	215	146	239	278	314	206
L7113SEC/H	630	3,550	18	20	31	186	68	25
L-53SRC-DU	660	13,000	30	58	61	195	95	53

Tabulka 8: Naměřené hodnoty napětí naprázdno U_0 pro vzorky materiálu DPP U69:

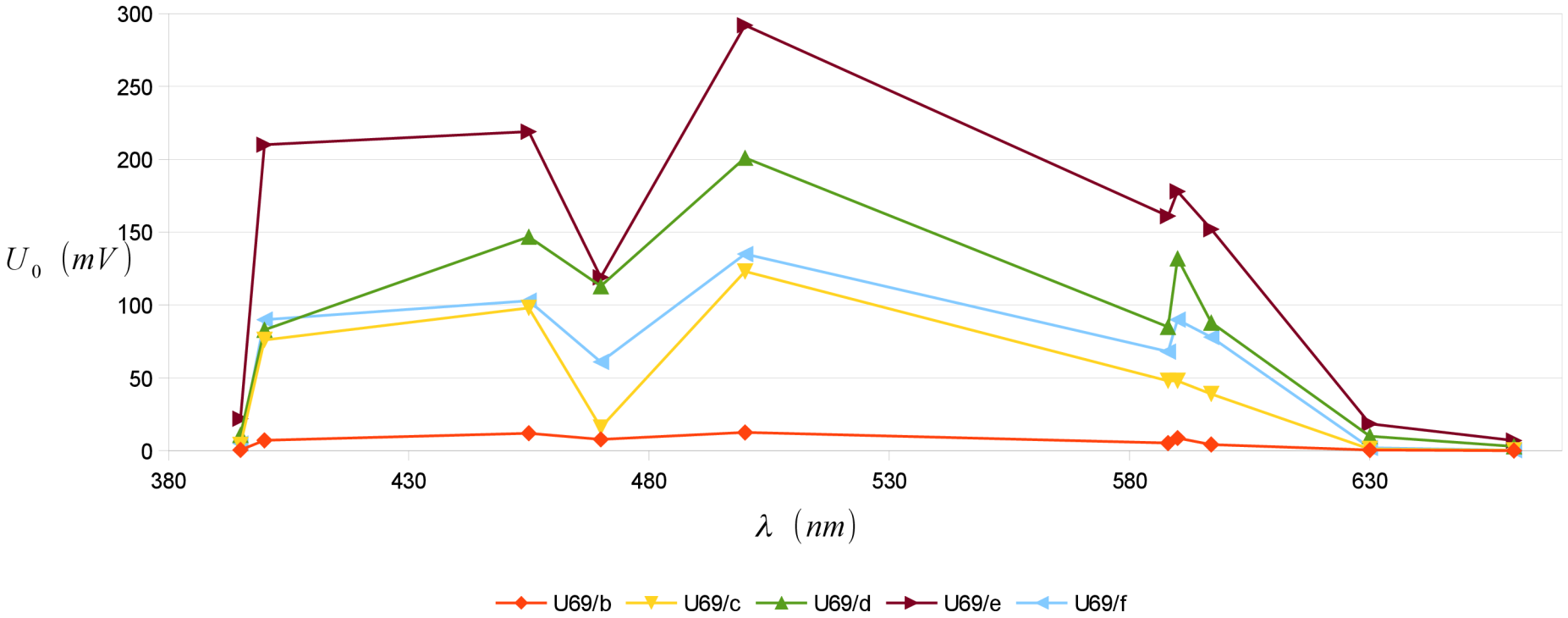
Vzorek B			U69/a	U69/b	U69/c	U69/d	U69/e	U69/f
	λ (nm)	I (mA)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)	U_0 (mV)
530MUV9C	395	0,363		1	4	11	22	5
PURPLE LED	400	13,400		7	76	83	210	90
530LB5C	455	0,988		12	98	147	219	103
BL-530LB5C	470	0,690		8	16	113	119	61
540PG0C	500	2,960		13	123	201	292	135
L-53SYC	588	6,935		5	48	85	161	68
530MY8C	590	15,340		9	48	132	178	90
530PY9C	597	19,900		4	39	88	152	78
L7113SEC/H	630	3,550		1	1	10	19	2
L-53SRC-DU	660	13,000		0	0	3	7	0

GRAF 3: Určení absorpční hrany vzorků DPP U70.



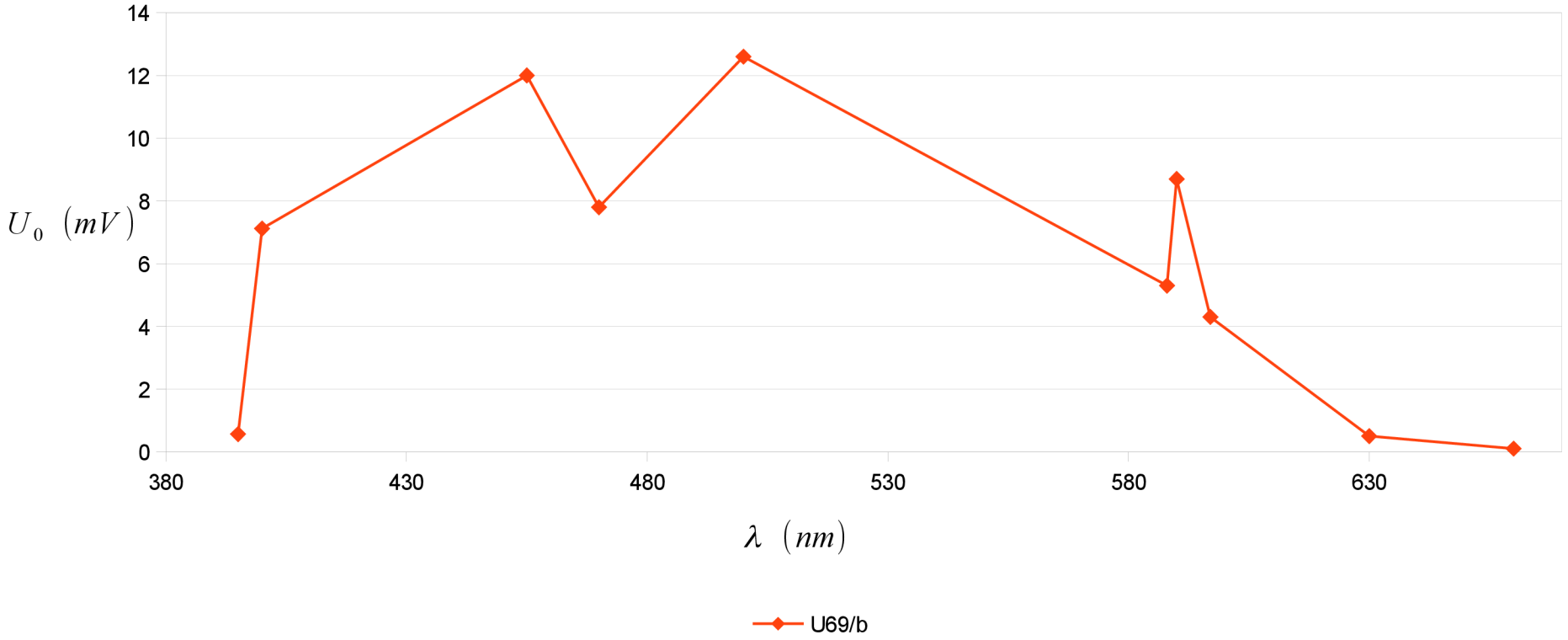
Obrázek 29: Graf pro určení absorpční hrany DPP U70.

GRAF 4: Určení absorpční hrany vzorků DPP U69.



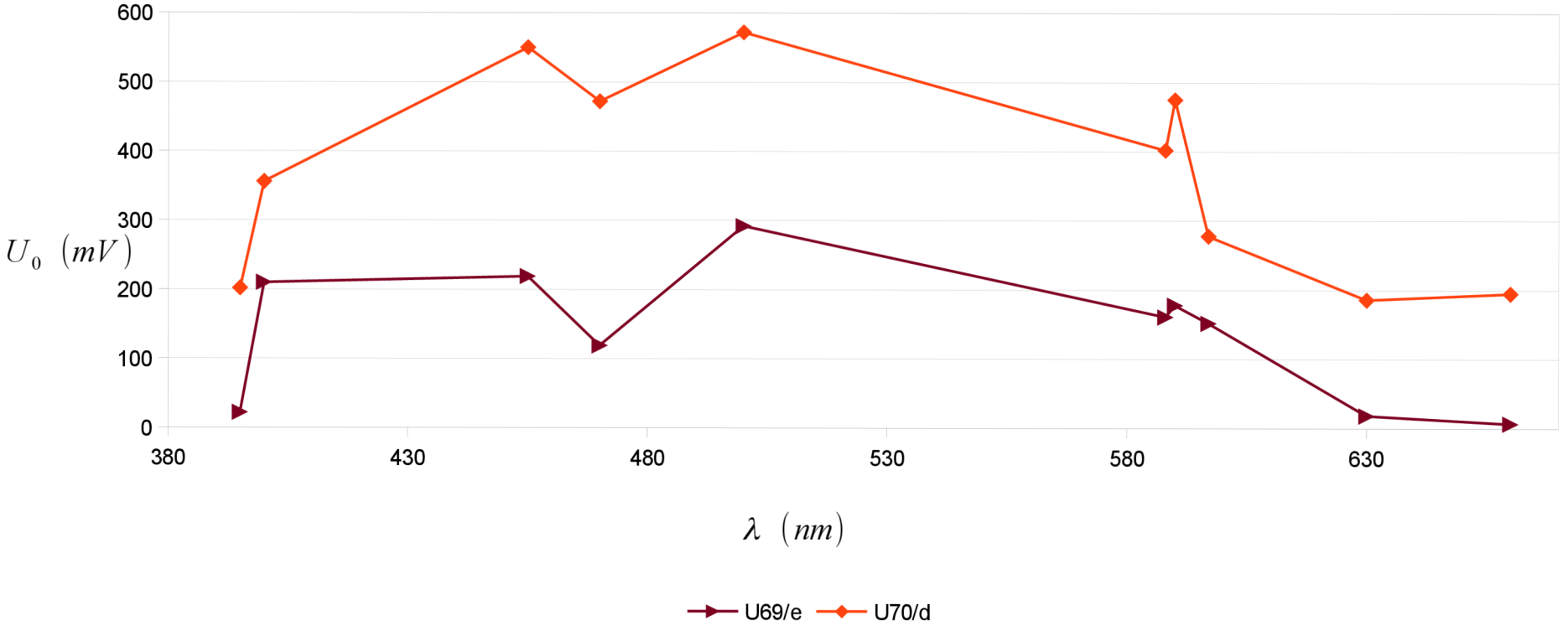
Obrázek 30: Graf pro určení absorpční hrany DPP U69.

GRAF 5: Určení absorpční hrany vzorku DPP U69/b.



Obrázek 31: Graf pro určení absorpční hrany vzorku DPP U69/b.

GRAF 6: Porovnání dvou nejvíce výkonných vzorků - U69/e a U70/d.



Obrázek 32: Graf porovnání dvou nejvíce výkonných vzorků - U69/e a U70/d.

7. Závěr

V předkládané práci jsem se zabýval organickými polovodiči, především jejich optickými vlastnostmi. Cílem práce bylo proměřit u dodaných vzorků absorpci světla různých vlnových délek. Za tímto účelem bylo využito zkonstruované zařízení.

Práce má dvě části. První část je věnována vlastnostem organických polovodičových materiálů, především optickým a elektrickým. Druhá část práce je věnována samotnému měření a shrnutí výsledků. Jsou zde popsány použité zdroje záření, použité měřící zařízení a provedeno samotné měření.

Jak vyplývá z teoretického rozboru organických polovodičů, stanovení absorpční hrany je dosti problematické. U konvenčních polovodičových materiálů, jako je například monokrystalický křemík Si, je absorpční hrana jasně definovaná a lze ji úspěšně prokázat měřením. Organické polovodičové materiály se ale od konvenčních liší svou strukturou a způsobem, jakým jsou uvnitř molekul utvářeny vazby. V organických molekulách se k sobě dva vázané atomy vlivem meziatomárních sil neustále přibližují a oddalují, což má za následek změnu délky vazby. Tyto změny v délce vazby se označují jako vibrační a rotační hladiny, mezi kterými v molekule dochází k přechodům. Vibrační hladiny se od sebe liší svými energetickými hladinami. Elektron vázaný na atom se tudíž nenachází pouze na jedné energetické hladině, ale je na jedné z těchto vibračních hladin. Energie potřebná k uvolnění elektronu tedy závisí na tom, na jaké vibrační hladině se elektron nachází v základním stavu. Tyto posuny v energiích mají za následek, že k uvolnění jednoho a toho samého elektronu bude pokaždé potřeba dodat atomu mírně se lišící energii. Tato vlastnost organických molekul ve výsledku zapříčiní jejich rozsáhlou absorpční charakteristiku.

Do molekul organických polovodičových materiálů se dále připojují atomy různých prvků, za účelem zlepšení jejich fyzikálních vlastností, jako jsou například jejich elektrické a mechanické vlastnosti, stabilita atd. Různorodost složení molekul se následně také projeví v absorpční charakteristice. Chromofory jsou látky, které se připojují k molekulám za účelem rozšíření konjugovaného systému a jsou odpovědné za absorpci záření ve viditelném spektru. Není tedy neobvyklé, že se v absorpční charakteristice objevuje více maxim, každé pro jinou látku.

DPP má obecně absorpční maximum při vlnových délkách 500 nm a 540 nm v závislosti na skupenství. Nám dodané deriváty DPP byly podrobeny měření za účelem zjištění optických vlastností.

Pro účely měření by bylo ideální použít jako zdroj záření monochromátor, což je zařízení vyčleňující volitelný úzký obor vlnových délek. Vzhledem k jeho finanční dostupnosti však byla zvolena levnější varianta v podobě LED diod. Jednotlivé LED diody tak představují úzký obor vlnových délek. Zakoupené LED diody ale měly různý světelný tok. Z tohoto důvodu bylo provedeno měření k určení závislosti intenzity záření jednotlivých LED diod na budícím proudu. Nastavením příslušného budícího proudu danou LED diodou bylo docíleno toho, že na ozařovaný vzorek dopadalo záření o stejné intenzitě. Přehled budících proudů pro jednotlivé LED diody je uveden v tabulce č. 5.

Po určení budícího proudu jednotlivými LED diodami již bylo samotné měření absorpční hrany jednoduché. Bylo využito námi zkonstruované zařízení. Jednotlivé substráty byly umístěny do patice zařízení a poté byly osvětlovány jednotlivými LED diodami reprezentujícími úzký obor vlnových délek. Zaznamenávalo se napětí na prázdno U_0 na svorkách polovodiče. Z naměřených hodnot byly sestrojeny grafy závislosti napětí na prázdno na vlnové délce záření $U_0 = f(\lambda)$.

Grafické závislosti $U_0 = f(\lambda)$ jsou uvedeny na obrázku č. 29 a č. 30. Průběhy pro oba materiály jsou téměř analogické, liší se jen napětím na prázdno U_0 u jednotlivých vzorků. Tento rozptyl hodnot je s největší pravděpodobností způsoben nehomogenitami aktivních vrstev jednotlivých vzorků. Měření bylo následně opakováno za účelem ověření správnosti naměřených dat a určení chyby měření. U všech vzorků se ale projevila časová degradace, kdy vzorky nevykazovaly žádnou absorpci světla nebo minimální oproti původně naměřeným hodnotám. Z těchto důvodů nebyla stanovena chyba měření.

Z uvedených grafů vyplývá to, co je již zmíněno v úvodu závěru a vyplývá z teorie organických polovodičů. Absorpce materiálu je téměř spojitá, po celém rozsahu měřeného spektra s maximem v oblasti 500 nm (2,48 eV). S rostoucí vlnovou délkou charakteristika mírně klesá, což je způsobeno snižující se energií fotonů dopadajících na vzorek. K výraznému propadu průběhu dochází při vlnové délce 470 nm. Propad je způsoben optickými vlastnostmi skleněných substrátů s vrstvou PEDOT:PSS na kterých byly všechny aktivní vrstvy naneseny. Zajímavá je oblast průběhu v rozmezí vlnových délek 588 nm až 597 nm, kdy absorpce dopadajícího záření prudce vzroste a opět klesne s maximem při 590 nm (2,10 eV), za což jsou zřejmě odpovědny chromofory připojené k molekule.

Z vyhodnocení práce vyplývá, že určení absorpční hrany organických polovodičových materiálů je značně komplikované oproti zjišťování hrany v konvenčních polovodičích. Je to především způsobeno různorodostí složení jejich molekul a procesy, které uvnitř molekul probíhají. Z těchto důvodů bude definice jejich absorpční hrany vždy málo jednoznačná.

Literatura

[1] ČERMÁK, M. *Stárnutí vodivých polymerů – bakalářská práce*. Plzeň : Západočeská univerzita, FEL, KET, 2010. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Tomáš Džugan.

[2] DOZBABA, J. *Luminiscence organických materiálů pro pokročilé aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Martin Vala, Ph.D.

[3] HEINRICHOVÁ, P. *Studium vlivu fotochromní reakce na optoelektrické vlastnosti organických polovodičů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 50 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Martin Vala, Ph.D.

[4] HONOVÁ, J. *Organické materiály pro fotovoltaickou přeměnu sluneční energie.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 54 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

[5] HRABAL, M. *Nové diketopyrrolopyrroly pro organickou fotovoltaiku.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

[6] KAHÁNEK, T. *Optické vlastnosti monokrystalického křemíku*. Brno, 2012. 77 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Špinka. FEKT VUT v Brně.

[7] KAHÁNEK, T. *Základní vlastnosti polovodičových materiálů – bakalářská práce.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 60 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Špinka, FEKT VUT v Brně

[8] KLIMEŠOVÁ, M. *Aplikace spektrofotometrů – bakalářská práce.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 59 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Radim Kolář, Ph.D.

[9] KLÍČOVÁ, Ľubica. Výpočetní fotochemie [online]. 2009 [cit. 2013-05-28]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Petr Klán. Dostupné z: <http://is.muni.cz/th/106790/prif_m/>.

[10] KOČER, M. *Optické vlastnosti organických polovodičů: semestrální projekt*. Brno: FEKT VUT v Brně, 2012. 21 s. Vedoucí semestrálního projektu Ing. Jiří Špinka.

[11] KOČER, M. *Organické polovodiče a součástky – bakalářská práce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 63 s. Vedoucí bakalářské práce Ing . Jiří Špinka.

[12] NAVRÁTIL, J. *Optoelektrické vlastnosti organických polovodičů – dizertační práce.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 55 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

[13] *Ossila OLED/OPV Substrate Systems* [online]. 2013 [cit. 2013-05-13]. Pixelated Anode Substrates for OPV/OLED Testing. Dostupné z www: http://www.ossila.com/oled_opv_ofet_catalogue3/OLED_OPV_Substrates/OLED _OPV_ subs trates_equipment.php

[14] SCHÖN, M. *Příprava tenkých vrstev organických polovodičů vakuovým napařováním.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 45 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

[15] SIONOVÁ, M. *Organické solární články.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 40 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

[16] STEJKORA, J. *Analýza rentgenových difraktogramů organických krystalických látek.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 57 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

[17] STEJKORA, J. *Studium organických molekulárních látek pomocí rentgenového záření.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 33 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

[18] *UV-visible absorption spectroscopy.* [online]. 2011 [cit. 2010-10-09]. Essential bonding theory for UV- visible absorption spectrometry. Dostupné z www: <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/bonding.html#top>.

[19] *UV-visible absorption spectroscopy* [online]. 2011 [cit. 2013-10-09]. UV-visible absorption spectra. Dostupné z www: <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/theory.html>.

[20] THORLABS [online] 2013 [cit. 2013-03-13]. *FDS100-CAL - Calibrated Si Photodiode.* Dostupné z www: http://www.thorlabs.de/thorproduct.cfmpartnumber=FDS100-CAL

Seznam symbolů, veličin a zkratek

Symbol	Jednotka	Význam symbolu
angl.	-	anglicky
c	ms^{-1}	rychlost světla [299 792 458 ms^{-1}]
E	eV	energie
E_e	W/m^2	intenzita záření LED diody (zanedbání úhlu dopadu světla)
E_{celk}	W/m^2	výsledná intenzita záření kompenzovaná pro úhel dopadu světla
f	Hz	frekvence záření
h	eVs^{-1}	Planckova konstanta [$4{,}135667.10^{-15}$ eVs^{-1}]
HOMO	-	nejvyšší obsazený molekulový orbital (z angl. Highest occupied molecular orbital)
I	A	elektrický proud
I_{bud}	A	pudící proud LED diod
I_{det}	A	proud detekovaný fotodiodou
$I_{det - pozadí}$	A	proud detekovaný fotodiodou kompenzovaný o proud pozadí
I_{Fmax}	A	maximální proud LED diodou
ITO	-	indium-cín oxid (angl. Indium Tin Oxide), zkratka materiálu transparentní elektrody na skleněné podložce
k_{ic}	-	rychlostní konstanta intercrossingu
k_{isc}	-	rychlostní konstanta intersystem intercrossingu
k_s	A/W	koeficient citlivosti fotodiody pro danou vlnovou délku
LUMO	-	nejnižší neobsazený molekulový orbital (z angl. Lowest unoccupied molecular orbital)
PCBM	-	Phenyl C61 Butyric Acid Methyl Ester
PEDOT:PSS	-	poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
q	C	elementární náboj [$1{,}602\ 176\ 565.10^{-19}$ C]
S	m^2	plocha
S_{FD}	m^2	aktivní plocha fotodiody
S_{LED}	m^2	celková plocha ozářená LED diodou
UV	-	ultrafialové elektromagnetické záření (z angl. ultraviolet)
VIS	-	viditelné elektromagnetické záření (z angl. visible)
α	°	úhel odklonu vyzařovaného paprsku od normály LED diody
γ	Sm^{-1}	konduktivita
λ	m	vlnová délka záření
μ	$m^2V^{-1}s^{-1}$	pohyblivost nosičů náboje
μ_n	$m^2V^{-1}s^{-1}$	pohyblivost elektronů
μ_p	$m^2V^{-1}s^{-1}$	pohyblivost děr
Φ_e	W	skutečný světelný tok
Φ_{FD}	W	světelný tok fotodiodou

Seznam příloh

Příloha č.1: Vlastnosti LED diod

Příloha č. 1:

Vlastnosti LED diod

Tabulky naměřených a vypočtených hodnot jednotlivých LED diod:

Tabulka č. 1.: Tabulka hodnot pro LED diodu 530MUV9C (λ = 395 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	34,75	34,25	0,046	7,510E-04	6,960	5,227E-03	57,93	14,99
2	18	30,45	29,95		6,567E-04		4,571E-03	50,67	13,11
3	16	26,40	25,90		5,679E-04		3,953E-03	43,82	11,34
4	14	22,50	22,00		4,824E-04		3,357E-03	37,22	9,63
5	12	18,75	18,25		4,002E-04		2,785E-03	30,88	7,99
6	10	15,05	14,55		3,190E-04		2,220E-03	24,62	6,37
7	8	11,35	10,85		2,379E-04		1,656E-03	18,36	4,75
8	6	7,75	7,25		1,590E-04		1,106E-03	12,27	3,17
9	5,6	7,15	6,65		1,458E-04		1,015E-03	11,25	2,91
10	0	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 2.: Tabulka hodnot pro LED diodu PURPLE RED (λ = 400 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	5,70	5,20	0,050	1,046E-04	6,960	7,280E-04	8,07	2,09
2	18	5,25	4,75		9,555E-05		6,650E-04	7,37	1,91
3	16	4,85	4,35		8,750E-05		6,090E-04	6,75	1,75
4	14	4,45	3,95		7,946E-05		5,530E-04	6,13	1,59
5	12	3,95	3,45		6,940E-05		4,830E-04	5,35	1,39
6	10	3,45	2,95		5,934E-05		4,130E-04	4,58	1,19
7	8	2,80	2,30		4,627E-05		3,220E-04	3,57	0,92
8	6	2,25	1,75		3,520E-05		2,450E-04	2,72	0,70
9	5,7	1,90	1,40		2,816E-05		1,960E-04	2,17	0,56
10	0	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 3.: Tabulka hodnot pro LED diodu 530LB5C (λ = 455 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	118,75	118,25	0,112	1,058E-03	6,960	7,366E-03	81,65	21,13
2	18	109,00	108,50		9,711E-04		6,759E-03	74,93	19,39
3	16	98,10	97,60		8,736E-04		6,080E-03	67,41	17,44
4	14	87,75	87,25		7,809E-04		5,435E-03	60,26	15,59
5	12	75,20	74,70		6,686E-04		4,653E-03	51,59	13,35
6	10	64,10	63,60		5,692E-04		3,962E-03	43,92	11,37
7	8	52,85	52,35		4,686E-04		3,261E-03	36,15	9,36
8	6	40,65	40,15		3,594E-04		2,501E-03	27,73	7,18
9	5,7	38,10	37,60		3,365E-04		2,342E-03	25,97	6,72
10	0	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 4.: Tabulka hodnot pro LED diodu BL-530LB5C (λ = 470 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	108,70	108,20	0,129	8,366E-04	6,960	5,823E-03	64,54	16,70
2	18	100,90	100,40		7,763E-04		5,403E-03	59,90	15,50
3	16	91,60	91,10		7,044E-04		4,903E-03	54,35	14,07
4	14	81,65	81,15		6,275E-04		4,367E-03	48,42	12,53
5	12	71,65	71,15		5,501E-04		3,829E-03	42,45	10,99
6	10	60,65	60,15		4,651E-04		3,237E-03	35,89	9,29
7	8	49,70	49,20		3,804E-04		2,648E-03	29,35	7,60
8	6	37,75	37,25		2,880E-04		2,005E-03	22,22	5,75
9	5,7	35,45	34,95		2,702E-04		1,881E-03	20,85	5,40
10	0	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 5.: Tabulka hodnot pro LED diodu 540PG0C (λ = 500 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	53,55	53,05	0,164	3,234E-04	6,960	2,251E-03	24,95	6,46
2	18	46,45	45,95		2,801E-04		1,949E-03	21,61	5,59
3	16	45,20	44,70		2,725E-04		1,896E-03	21,02	5,44
4	14	41,15	40,65		2,478E-04		1,725E-03	19,12	4,95
5	12	36,55	36,05		2,198E-04		1,529E-03	16,96	4,39
6	10	31,70	31,20		1,902E-04		1,324E-03	14,68	3,80
7	8	26,50	26,00		1,585E-04		1,103E-03	12,23	3,16
8	6	21,00	20,50		1,250E-04		8,697E-04	9,64	2,50
9	5,7	19,60	19,10		1,164E-04		8,103E-04	8,98	2,33
10	0	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 6.: Tabulka hodnot pro LED diodu L53SYC (λ = 588 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	43,35	42,85	0,268	1,600E-04	6,960	1,113E-03	12,34	3,19
2	18	39,15	38,65		1,443E-04		1,004E-03	11,13	2,88
3	16	34,90	34,40		1,284E-04		8,939E-04	9,91	2,56
4	14	30,85	30,35		1,133E-04		7,886E-04	8,74	2,26
5	12	26,70	26,20		9,782E-05		6,808E-04	7,55	1,95
6	10	22,20	21,70		8,102E-05		5,639E-04	6,25	1,62
7	8	17,85	17,35		6,478E-05		4,508E-04	5,00	1,29
8	6	13,40	12,90		4,816E-05		3,352E-04	3,72	0,96
9	5,7	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 7.: Tabulka hodnot pro LED diodu 530MY8C (λ = 590 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	24,75	24,25		9,054E-05		6,301E-04	6,98	1,81
2	18	22,25	21,75		8,120E-05		5,652E-04	6,27	1,62
3	16	19,85	19,35		7,224E-05		5,028E-04	5,57	1,44
4	14	17,50	17,00		6,347E-05		4,417E-04	4,90	1,27
5	12	15,10	14,60	0,268	5,451E-05	6,960	3,794E-04	4,21	1,09
6	10	12,45	11,95		4,461E-05		3,105E-04	3,44	0,89
7	8	10,00	9,50		3,547E-05		2,469E-04	2,74	0,71
8	6	8,05	7,55		2,819E-05		1,962E-04	2,18	0,56
9	5,7	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 8.: Tabulka hodnot pro LED diodu 530PY9C (λ = 597 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	20,05	19,55		7,001E-05		4,873E-04	5,40	1,40
2	18	18,15	17,65		6,321E-05		4,399E-04	4,88	1,26
3	16	16,35	15,85		5,676E-05		3,951E-04	4,38	1,13
4	14	14,50	14,00		5,014E-05		3,490E-04	3,87	1,00
5	12	12,60	12,10	0,279	4,333E-05	6,960	3,016E-04	3,34	0,87
6	10	10,50	10,00		3,581E-05		2,493E-04	2,76	0,72
7	8	8,55	8,05		2,883E-05		2,007E-04	2,22	0,58
8	6	6,75	6,25		2,238E-05		1,558E-04	1,73	0,45
9	0	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 9.: Tabulka hodnot pro LED diodu L7113SEC/H (λ = 630 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	113,60	113,10		3,599E-04		2,505E-03	27,76	7,18
2	18	104,10	103,60		3,296E-04		2,294E-03	25,43	6,58
3	16	90,05	89,55		2,849E-04		1,983E-03	21,99	5,69
4	14	78,00	77,50		2,466E-04		1,716E-03	19,03	4,92
5	12	65,95	65,45	0,314	2,082E-04	6,960	1,449E-03	16,07	4,16
6	10	55,05	54,55		1,736E-04		1,208E-03	13,39	3,47
7	8	44,85	44,35		1,411E-04		9,821E-04	10,89	2,82
8	6	36,25	35,75		1,137E-04		7,917E-04	8,78	2,27
9	0	0,50	0		0		0	0	0

Tabulka č. 10.: Tabulka hodnot pro LED diodu L53SRC-DU (λ = 660 nm).

č. měření	I_{bud} (mA)	I_{det} (μA)	$I_{det-pozadí}$ (μA)	k_s (A/W)	ϕ_{FD} (W)	S_{LED}/S_{FD} (-)	ϕ_e (W)	Ee (Wm^{-2})	E_{celk} (Wm^{-2})
1	20	37,80	37,30		1,068E-04		7,436E-04	8,24	2,13
2	18	33,70	33,20		9,509E-05		6,619E-04	7,34	1,90
3	16	29,55	29,05		8,321E-05		5,791E-04	6,42	1,66
4	14	25,30	24,80		7,103E-05		4,944E-04	5,48	1,42
5	12	21,40	20,90	0,349	5,986E-05	6,960	4,167E-04	4,62	1,20
6	10	17,45	16,95		4,855E-05		3,379E-04	3,75	0,97
7	8	13,25	12,75		3,652E-05		2,542E-04	2,82	0,73
8	6	10,45	9,95		2,850E-05		1,984E-04	2,20	0,57
9	0	0,50	0		0		0	0	0