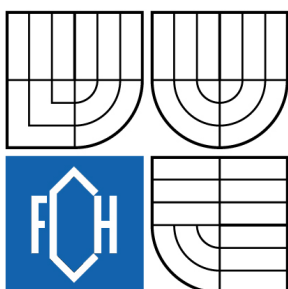




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# ORGANICKÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY PRO FOTOVOLTAICKOU PŘEMĚNU SLUNEČNÍ ENERGIE

ORGANIC SOLAR CELLS FOR PHOTOVOLTAIC CONVERSION OF SOLAR ENERGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

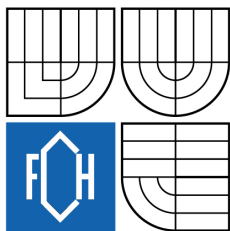
Bc. MARTIN ŠEDINA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN WEITER, Ph.D.

BRNO 2009



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0316/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student(ka): **Bc. Martin Šedina**  
Studijní program: Spotřební chemie (N2806)  
Studijní obor: Spotřební chemie (2806T002)  
Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.**  
Konzultanti diplomové práce:

### Název diplomové práce:

Organické solární články pro fotovoltaickou přeměnu sluneční energie

### Zadání diplomové práce:

1. Proveďte rešerši na téma využití organických materiálů pro přeměnu sluneční energie a mechanismy této přeměny.
2. Připravte tenké vrstvy molekulárních materiálů.
3. Charakterizujte základní optické a elektrické vlastnosti připravených vrstev a pokuste se optimalizovat postup jejich přípravy.
4. Dostupnými metodami charakterizujte fotovodivost a účinnost fotovoltaické přeměny v závislosti na struktuře materiálů.
5. Získané výsledky vyhodnoťte z hlediska potencionální aplikace studovaných materiálů v solárních článcích.

### Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

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

-----  
Bc. Martin Šedina  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 1.10.2008

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

## **ABSTRAKT**

Tato práce je zaměřená na studium organických materiálů pro přeměnu sluneční energie na energii elektrickou a na studium mechanismů této přeměny. Byly zkoumány vybrané organické materiály a směsi těchto materiálů, které vykazují polovodivé vlastnosti jako je například fotovodivost.

Tenké vrstvy organických materiálů a jejich směsí připravené metodou rotačního nanášení byly charakterizovány optickými metodami (UV-VIS a fotoluminiscenční spektroskopii), pomocí volt-ampérových charakteristik, impedanční spektroskopii, spektrálně rozlišeným měřením fotoproudu a metodou transienční fotovodivosti. Byl studován převážně vliv struktury na přeměnu sluneční energie v elektrickou. Na základě těchto výsledků byly určeny materiály a směsi materiálů vhodné pro fotovoltaické aplikace. Dále byla diskutována závislost mezi fotovodivostí tenkých vrstev a jejich složením.

## **ABSTRACT**

This work is focused to study organic materials for solar energy conversion into electricity and characterization of conversion processes. Materials and their blends with semiconducting properties such as photoconductivity were studied.

Thin films of organic materials and their blends were prepared by spin-coating method and characterized by optical methods (UV-VIS and photoluminescence spectroscopy), by current-voltage characteristics, by impedance spectroscopy method, spectral response measurement of photocurrent and method of transient photoconductivity. Structural factors influences the conversion of solar energy into electricity were observed. Based on these results, the materials and their blends useful for photovoltaic applications were determined. The dependence between photoconductivity of thin films and their structure was also discussed.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

organické polovodiče, solární články, fotovodivost, fotovoltaická přeměna

## **KEYWORDS**

organic semiconductors, solar cells, photoconductivity, photovoltaic conversion

ŠEDINA, M. *Organické solární články pro fotovoltaickou přeměnu sluneční energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Zde bych rád poděkoval vedoucímu mojí diplomové práce doc. Ing. Martinu Weitrovi, Ph.D. za cenné rady a všestrannou pomoc při jejím vypracování.*

*Za pomoc a ochotu také děkuji Ing. Jirkovi Navrátilovi a všem, kteří mi byli nápomocni při zpracování této práce. Děkuji.*

## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1. FOTOVOLTAIKA .....	8
2.1.1. <i>Historie fotovoltaiky</i> .....	8
2.2. ROZDĚLENÍ SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ .....	9
2.2.1. <i>Solární články první generace</i> .....	9
2.2.2. <i>Solární články druhé generace</i> .....	9
2.2.3. <i>Solární články třetí generace</i> .....	10
2.3. PROGNOZA BUDOUCÍ VÝROBY SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ .....	10
2.4. ORGANICKÉ MATERIÁLY PRO FOTOVOLTAICKÉ APLIKACE .....	11
2.5. MOLEKULÁRNÍ ORGANICKÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY .....	14
2.5.1. <i>Organické solární články na bázi heteropřechodu</i> .....	14
2.5.2. <i>Molekulární solární články na bázi objemového heteropřechodu</i> .....	15
2.5.3. <i>Tandemové solární články</i> .....	16
2.6. POLYMERNÍ ORGANICKÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY .....	16
2.6.1. <i>Jednovrstvé polymerní solární články</i> .....	16
2.6.2. <i>Solární články materiálů polymer-fulleren</i> .....	18
2.6.3. <i>Solární články polymerních směsí a multivrstev</i> .....	20
2.7. HYBRIDNÍ ORGANICKÉ FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY .....	20
2.8. VODIVOST ORGANICKÝCH LÁTEK .....	21
2.9. FOTOVODIVOST .....	22
2.10. FOTOVOLTAICKÁ PŘEMĚNA V ORGANICKÝCH MATERIÁLECH .....	23
2.10.1. <i>Absorpce světla</i> .....	24
2.10.2. <i>Odraz světla</i> .....	24
2.10.3. <i>Generace excitonů</i> .....	24
2.10.4. <i>Difuze excitonů</i> .....	26
2.10.5. <i>Separace náboje</i> .....	26
2.10.6. <i>Transport nosičů náboje k elektrodám</i> .....	26
2.10.7. <i>Rekombinace nosičů náboje</i> .....	27
2.10.8. <i>Odvedení nábojů elektrodami</i> .....	28
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
3.1. PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	29
3.1.1. <i>Příprava podložky s vrstvou ITO</i> .....	29
3.1.2. <i>Metoda rotačního nanášení (spin-coating)</i> .....	30
3.1.3. <i>Tepelná úprava připravených vrstev (annealing)</i> .....	30
3.1.4. <i>Nanášení hliníkové elektrody</i> .....	30
3.2. POUŽITÉ ORGANICKÉ MATERIÁLY A JEJICH STRUKTURY .....	30
3.3. PŘIPRAVENÉ FUNKČNÍ VRSTVY .....	32
3.3.1. <i>Mikrofotografie vrstev</i> .....	32

3.4.	ZDROJ ZÁŘENÍ.....	34
3.5.	METODY MĚŘENÍ .....	35
3.5.1.	<i>UV-VIS spektroskopie</i> .....	35
3.5.2.	<i>Fotoluminiscence</i> .....	35
3.5.2.	<i>Stejnoseměrné měření</i> .....	35
3.5.3.	<i>Impedanční spektroskopie</i> .....	37
3.5.4.	<i>Spektrálně rozlišené měření fotovodivosti</i> .....	38
3.5.5.	<i>Metoda transientního fotoproudu</i> .....	39
<b>4.</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>41</b>
4.1.	OPTICKÁ CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ .....	41
4.1.1.	<i>Absorpční měření</i> .....	41
4.1.2.	<i>Fluorescence</i> .....	44
4.2.	STEJNOSMĚRNÁ MĚŘENÍ .....	46
4.2.1.	<i>Vyhodnocení fotovodivosti</i> .....	48
4.2.2.	<i>Vyhodnocení faktoru plnění a výkonu článků ze stejnosměrných měření</i> .....	50
4.3.	IMPEDANČNÍ MĚŘENÍ .....	53
4.4.	SPEKTRÁLNĚ ROZLIŠENÉ MĚŘENÍ FOTOVODIVOSTI .....	56
4.5.	METODA TRANSIENTNÍHO FOTOPROUDU .....	57
<b>5.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>63</b>
<b>6.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>66</b>
<b>7.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A KONSTANT.....</b>	<b>67</b>
<b>8.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK CHEMICKÝCH NÁZVŮ .....</b>	<b>69</b>

## 1. ÚVOD

V současné době se elektrická energie vyrábí dvěma hlavními způsoby: v tepelných elektrárnách, kde základem této výroby je spalování fosilních paliv (uhlí) a v jaderných elektrárnách, kde je základem řízená štěpná reakce. Ani jedna z těchto technologií nevyužívá obnovitelných zdrojů a není zcela ideální a vyhovující z hlediska životního prostředí. Spalováním paliv se do ovzduší dostává stále více CO<sub>2</sub>, rostliny již nejsou schopny toto množství pohlcovat a vysoká koncentrace CO<sub>2</sub> značně přispívá ke skleníkovému efektu a oteplování povrchu Země. Proto je v dnešní době snaha nahradit tyto hlavní technologie využitím některé z primárních zdrojů energie na Zemi, jejichž zásoby jsou nevyčerpatelné a využití zcela ekologické. Jedná se například o energii větru, moře, energii geotermální nebo energii sluneční.

Sluneční záření je nevyčerpatelným zdrojem tepelné energie. Energie slunečních paprsků na vnějším okraji zemské atmosféry dosahuje značných hodnot. Při průchodu slunečního záření atmosférou se část energie absorbuje, rozptýlí a odrazí, přesto celkový tepelný tok slunečního záření dopadajícího na povrch země za rok je asi  $3,6 \cdot 10^{21}$  kJ. Využití této sluneční energie je však prakticky nemožné, omezuje se jen na její část. Sluneční energii lze využívat přímo k ohřevu vody (sluneční kolektory), ohřevu staveb (sluneční stěny), nepřímo pak ve slunečních elektrárnách. Další využití nabízí přeměnu sluneční energie na elektrickou (fotovoltaické články). K fotovoltaické přeměně jsou dnes již běžně užívány solární články vyrobené z anorganických polovodičů, především z křemíku. Velkou nevýhodou je ale nákladná výroba, a tedy vysoká cena těchto zařízení. Proto se v posledních letech zkoumají také organické látky, které by mohly v solárních člancích nahradit krystalický křemík a jeho drahé zpracování. Jsou to látky schopné chovat se jako polovodiče a mohou být využity ke konverzi světelné energie na elektrickou. Konverzní účinnost známých organických polovodičů je přes 5 %, při využití tandemových článků i již přes 6,5 %.

Hlavním úkolem je tedy hledání nových výkonnějších materiálů pro konstrukci solárních článků a optimalizace struktury samotných článků. Tato optimalizace struktury může být uskutečněna mnoha způsoby, například užití nejrůznějších poměrů směsí rozličných materiálů, užití nejrůznějších mezivrstev napomáhajících separaci a transportu vzniklého náboje, či užití a optimalizace konstrukce tandemových článků.

Výrazný pokrok v účinnosti v posledních letech vedl k prvním aplikacím některých slibných materiálů v polokomerčních výrobních linkách.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

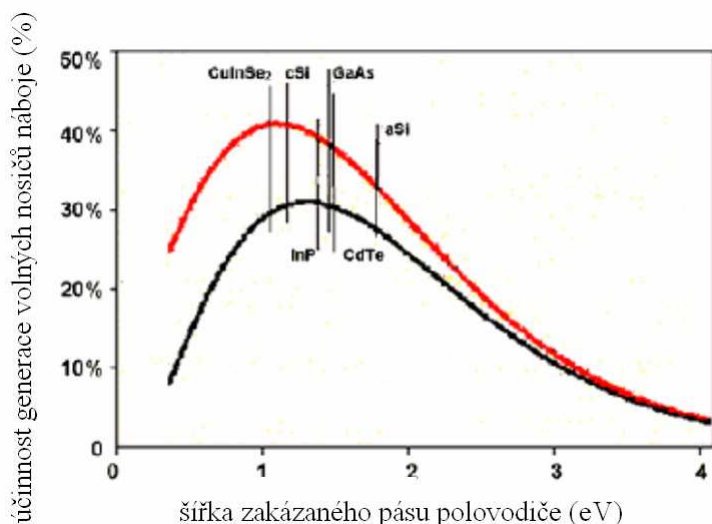
### 2.1. Fotovoltaika

Fotovoltaika, jako přímá přeměna energie slunečního záření na elektrickou energii, má dnes ve světové energetice nezastupitelné místo. Instalovaný výkon fotovoltaických systémů ve světě již přesáhl úroveň 3 GWp [1]. Fotovoltaika se stala jedním z nejrychleji se rozvíjejících oborů (v celosvětovém měřítku) s ročním nárůstem instalovaného výkonu převyšujícím 30 %. Z hlediska vývojových trendů se význam fotovoltaiky jako energetického zdroje neustále zvyšuje.

#### 2.1.1. Historie fotovoltaiky

Od svého objevu v roce 1839 do roku 1940 byl fotovoltaický jev zajímavým objektem pro fyzikální bádání.

Opravdu první sluneční článek založený na monokrystalickém křemíku byl připraven v roce 1953 v Bellových laboratořích [2]. D. Chapin byl pověřen úkolem vyřešit problém s bateriemi, které v telefonních systémech v horkém a vlhkém podnebí až příliš často selhávaly. Zkoušel mimo jiné i tehdy dostupné selénové sluneční články, které ale měly mizivou účinnost 0,5 %. Jeho kolegové Fuller a Pearson experimentovali s křemíkovými diodami a všimli si i jejich chování při osvětlení. V roce 1953 použili arsenem dopovanou tenkou destičku křemíku o ploše asi 2 cm<sup>2</sup>, ve které vytvořili bórem PN přechod. Změřená účinnost takového křemíkového slunečního článku se pohybovala okolo 6 %.

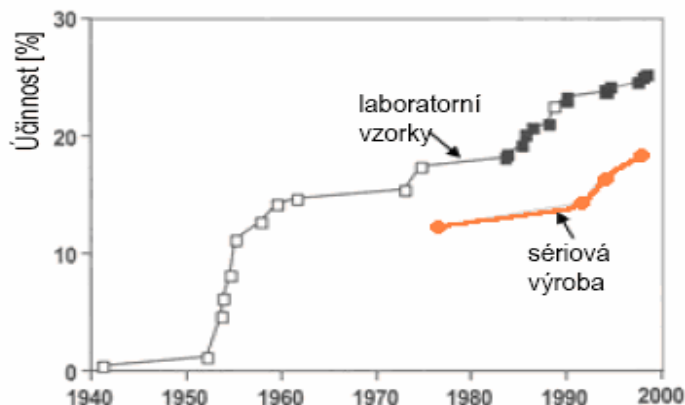


Obr. 1 – Závislost účinnosti generace volných nosičů náboje na šířce zakázaného pásu polovodiče [1].

Křemík je vhodný materiál pro výrobu solárních článků, protože z hlediska šířky zakázaného pásu je u křemíku možno dosáhnout velmi vysoké účinnosti generace volných nosičů, jak je patrné z Obr. 1 [1]. Zároveň u křemíku, jako základního materiálu pro mikroelektroniku, se podařilo velmi dobře zvládnout všechny operace potřebné k vytváření struktur.



Intenzivní výzkum v této oblasti je patrný z Obr. 2, zachycující zvyšování účinnosti křemíkových fotovoltaických článků v období 1950–2000. Od poloviny sedmdesátých let jsou fotovoltaické články využívány rovněž pro civilní aplikace jako na síti nezávislý zdroj energie.



Obr. 2 – Vývoj účinnosti fotovoltaických článků z krystalického křemíku [2].

## 2.2. Rozdělení solárních článků

### 2.2.1. Solární články první generace

Solárními články první generace jsou křemíkové deskové články, dosahující vysokých účinností fotovoltaické přeměny, blízkých se 20 %, a díky náročné výrobě jsou poměrně drahé (300–500 USD/m<sup>2</sup>) [3]. Vysoká cena zdrojového křemíku přiměla výrobce klasických článků z krystalického křemíku ke ztenčování desek a k významnému rozvoji alternativních technologií bez nutnosti řezání křemíkových ingotů jako např. destičky extrudované skrz štěrbinu (EFG Shott Solar) nebo vytahované z taveniny mezi dvěma strunami (Evergreen Solar). Zajímavou alternativou jsou články z křemíkových kuliček vznikajících žháním polykrystalických zrn (Spheral Solar). Objevují se i nové přístupy, např. využití starého receptu na směrové leptání vedlo k novému způsobu dělení ingotů na tenké pásky (50 μm x 2 mm x 10 cm) nazývané Sliver cells, které by mohly dosahovat stejné doby energetické návratnosti jako tenkovrstvé články.

### 2.2.2. Solární články druhé generace

Menší potřeba drahého vstupního materiálu byla motivem pro druhou generaci článků založených na tenkých vrstvách. Hlavní představitelé druhé generace jsou články založené na tenkých vrstvách amorfního nebo mikrokrytalického křemíku, které na jednotku výkonu vyžadují až stokrát méně křemíku než deskové články. Dosahované účinnosti fotovoltaické přeměny jsou ale podstatně nižší (typicky pod 10 %) a náklady na instalovanou jednotku výkonu se od deskových článků prakticky neliší. Proto podíl tenkovrstvých článků na fotovoltaické produkci během posledních let klesl pod 5 %. Až stokrát menší množství křemíku v tenkovrstvých článcích by mělo vést k cenové výhodě, nicméně potřebné vakuové technologie jsou drahé a při daných objemech výroby tenkovrstvé články v soutěži s deskovými články zaostávají.

Poměrně nedávno byl nalezen postup, jak nanášet vrstvy křemíkového prekurzoru cyklopentasilanu z roztoku, které pak lze následným žháním převést na kvalitní amorfnní nebo polykrystalický křemík.

### 2.2.3. Solární články třetí generace

V současné době se hovoří o *třetí generaci* článků, která směřuje k využití odlišných fyzikálních principů s cílem dosáhnout účinností nad Shockley-Queisserovu hranici. V roce 1961 stanovili Shockley a Queissar, že limit účinnosti přeměny sluneční energie jednoduchých solárních článků je okolo 31 %.

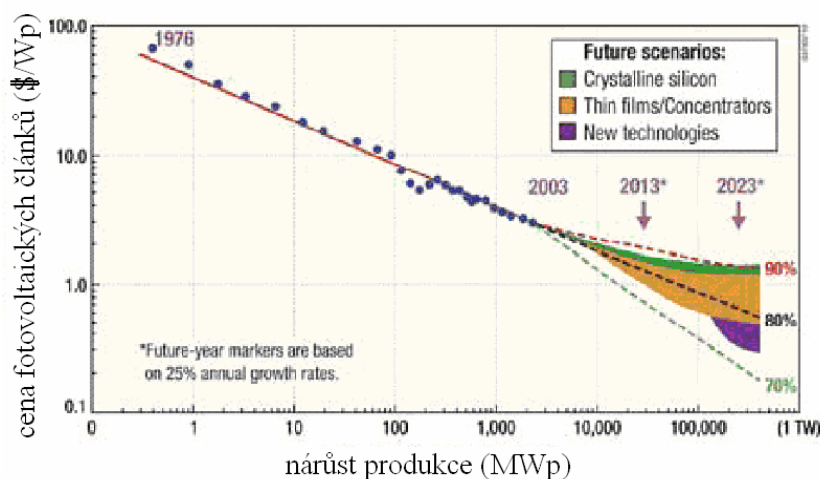
Pojem třetí generace je spíše třeba považovat za plán dalšího výzkumu směřujícího k překročení Shockley-Queisserovy hranice. Tedy předpokladu, že 1 foton vytváří 1 využitelný exciton o energii rovné zakázanému pásu a přebytečná energie se mění na teplo.

Existuje řada směrů, kterým je ve výzkumu věnována pozornost:

- tandemové tenkovrstvé články,
- články s vícenásobnými pásy,
- články, které by využívaly "horké" nosiče náboje pro generaci více párů elektronů a děr,
- termofotovoltaická přeměna, kde absorbér je současně i radiátorem vyzařujícím selektivně na jedné energii,
- termofotonická přeměna, kde absorbér je nahrazen elektroluminiscencí,
- články využívají kvantových jevů v kvantových tečkách nebo kvantových jamách,
- prostorově strukturované články vznikající samoorganizací při růstu aktivní vrstvy,
- organické články.

### 2.3. Prognóza budoucí výroby solárních článků

V současnosti existují realistické scénáře, které směřují k celkovému instalovanému fotovoltaickému výkonu  $\sim 75$  TWP v roce 2065, které jsou založeny na již známých technických řešeních [3]. Tento výkon odpovídá fotovoltaické instalaci s 15 % účinností na ploše  $5 \cdot 10^5$  km<sup>2</sup>, tedy asi 0,8 % plochy souší. Součástí prognózy je zhodnocení dostupnosti materiálů a zdá se, že v cestě nestojí žádné nepřekonatelné překážky.



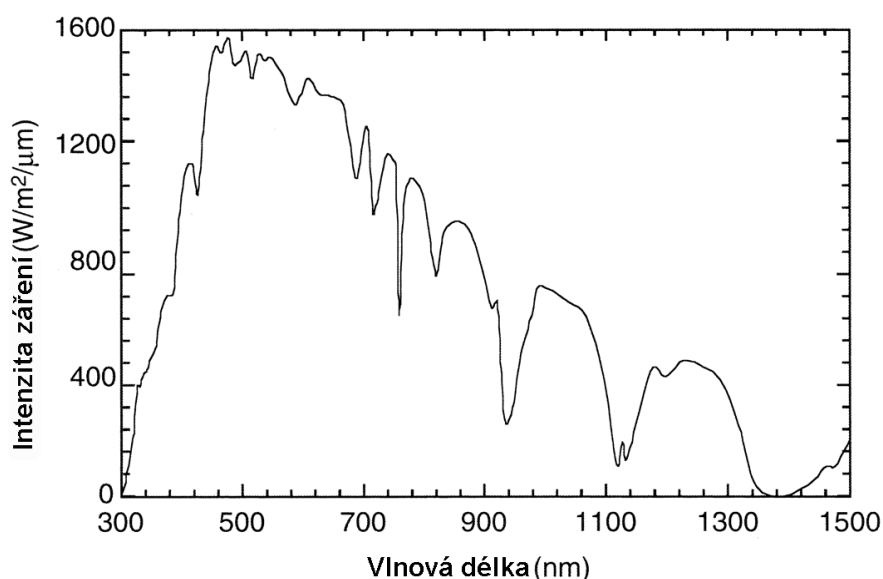
Obr. 3 - Učební křivka výroby fotovoltaických článků [3].

Scénář tedy předpokládá především využití klasických článků z křemíkových desek s P-N přechodem. Tyto články tvoří přes 95 % současné produkce fotovoltaického průmyslu a jejich cena se řídí učební křivkou s koeficientem  $g \sim 0,8$ , tj. při zdvojnásobení výroby kapacity články zlevní o 20 % (Obr. 3). Není jisté, jak tato křivka bude pokračovat při růstu výroby o 30–40 % ročně jako v posledních 5-ti letech. Dá se však předpokládat navýšení využití a zaměření na tzv. solární články třetí generace, mezi které patří třeba i organické solární články.

## 2.4. Organické materiály pro fotovoltaické aplikace

Organické polovodiče jsou významnou skupinou materiálů, která má velký potenciál nalézt uplatnění v různých opto-elektrických zařízeních. Zařízení využívající organických materiálů jsou perspektivní tím, že jejich výroba by mohla být levnější a technologicky méně náročná než současná výroba z anorganických polovodičů. Zatím co výkon světloemitujících diod se během posledních patnácti let neustále zvyšuje, účinnost přeměny elektrické energie fotovoltaických článků zůstávala donedávna stále okolo 1 % [4]. V posledních několika letech účinnost organických článků zaznamenala významný nárůst a pro nejlepší molekulární, polymerní či organicko-anorganické hybridní solární články dosahuje více jak 5 % při osvětlení AM1.5 (Obr. 4). Spektrum AM1.5 se užívá z důvodu možnosti porovnání účinnosti solárních článků. Udává se účinnost při ozáření se spektrální charakteristikou podobnou jako u slunečního záření po průchodu vrstvou atmosféry. Pro tyto účely se vyrábí tzv. sluneční simulátory AM1.5 (Air Mass 1.5) či AM1, jejichž hodnoty zářivého výkonu jsou  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  (AM1.5), respektive  $760 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  (AM1). Jejich základem je xenonová projekční výbojka.

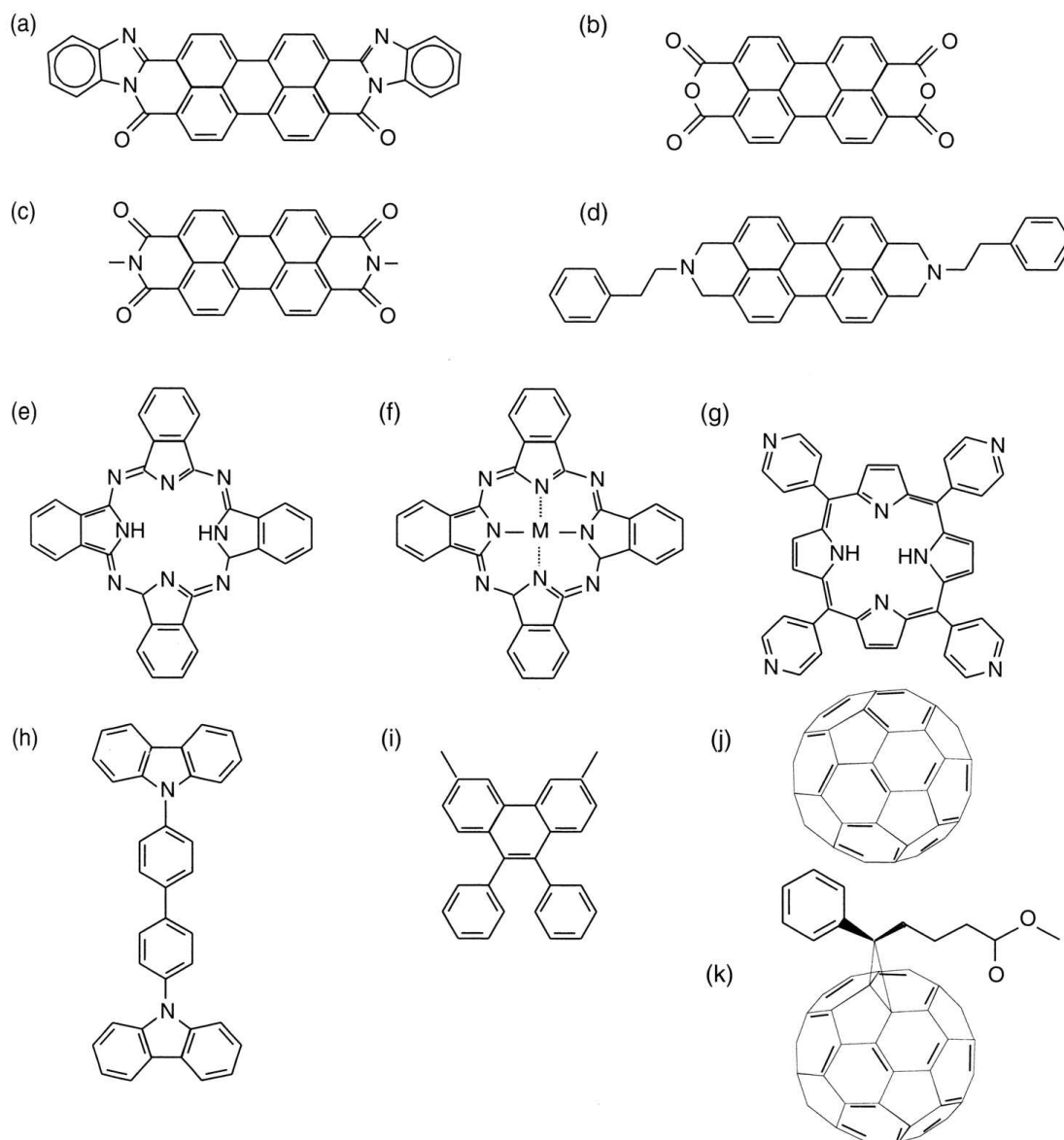
Pokrok v technologii solárních článků je povzbudivý, nicméně stále musíme konstatovat, že účinnost organických solárních článků se stále značně opožděje za účinností anorganických solárních článků.



Obr. 4 – Spektrum slunečního simulátoru AM0 a AM1.5.

Organické fotovoltaické články lze dělit podle typu materiálu, na jehož základě jsou zkonstruovány, na molekulární (založeny na nízkomolekulárních látkách), polymerní (založeny na polymerech) a hybridní (kombinující organické a anorganické materiály).

Molekulární a polymerní fotovoltaické články se od sebe liší nejen typem materiálů, ale i často metodami své přípravy. Molekulární fotovoltaické články jsou obvykle připravovány sublimačním (za vakua) následným vrstvením vrstev materiálů umožňujících transport elektronů a materiálů schopných transportu děr. Generace elektrického náboje vlivem dopadajícího světla nastává na rozhraní mezi těmito dvěma vrstvami. To se nazývá organický heteropřechod. Na Obr. 5 jsou uvedeny chemické vzorce nízkomolekulárních látek často užívaných v organických fotovoltaických článcích. Tyto materiály se však i dále používají jako dopanty v polymerních organických fotovoltaických článcích, či v hybridních organicko-anorganických článcích pro přípravu vrstev vedoucích elektrický náboj. První organické solární články, vykazující rozumnou účinnost přeměny elektrické energie, byly vytvořeny

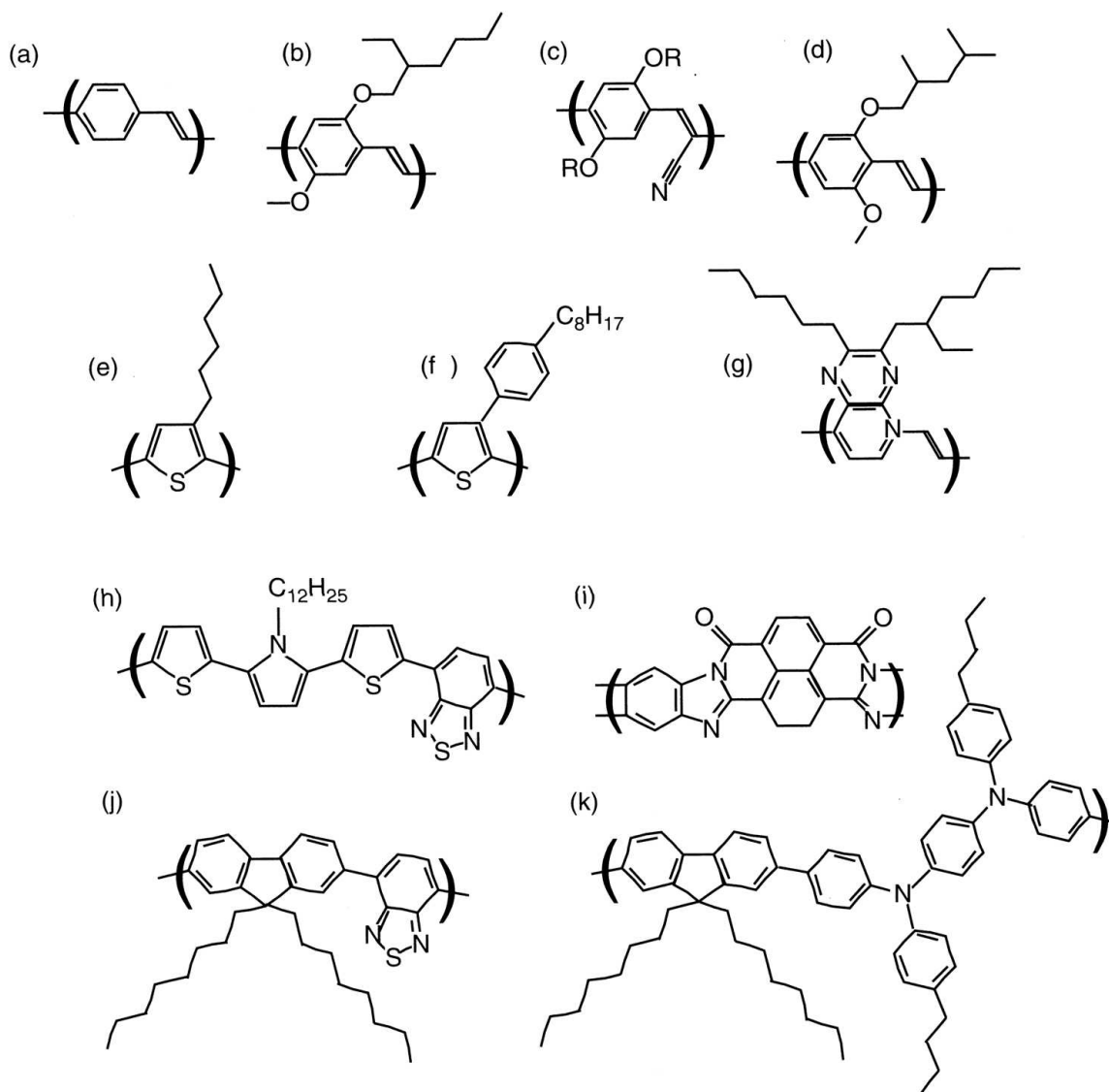


Obr. 5 – Chemické vzorce molekulárních polovodičů užívaných v organických solárních článcích: (a) PTCBI, (b) PTCDAs, (c) Me-PTCDI, (d) Pe-PTCDI, (e) H<sub>2</sub>Pc, (f) MPc (M = Zn, Cu), (g) TPyP, (h) CBP, (i) TPD, (j) C<sub>60</sub>, (k) 5,6-PCBM (názvy sloučenin v kapitole 8.).

Tangem za užití ftalocyaninu a derivátů perylenu. Tato skupina látek, stejně jako fullerén C60 a jeho deriváty, byly již pečlivě probádány a našly uplatnění v molekulárních i v polymerních organických fotovoltaických článcích.

Polymerní organické fotovoltaické články se většinou připravují nanášením z roztoků. Nejúčinnější články jsou složeny buď ze směsi konjugovaného polymeru a nízkomolekulárního senzibilizátoru, či ze směsi dvou konjugovaných polymerů. U takovýchto směsí se rozhraní nachází uvnitř celé aktivní vrstvy a nazývá se objemový heteropřechod. Jsou také připravovány a zkoumány i články obsahující několik vrstev často dvou různých polymerů. Na Obr. 6 jsou uvedeny příklady opakujících se základních jednotek konjugovaných polymerů užívaných v aktivních vrstvách organických solárních článků.

Poly-*p*-fenylvinylenu (PPV) a podobné sloučeniny s různými deriváty na hlavním řetězci jsou nejvíce používanými látkami pro polymerní organické fotovoltaické články. Deriváty polythiofenu (PT) a polyfluorenu patří také mezi látky, jímž se věnuje významná pozornost.



Obr. 6 – Chemické vzorce konjugovaných polymerů užívaných v organických solárních článcích: (a) PPV, (b) MEH-PPV, (c) CN-PPV (různé alkoxy kyanoderiváty), (d) MDMO-PPV, (e) P3HT, (f) POPT, (g) EHH-PpyPz, (h) PTPTB, (i) BBL, (j) F8BT, (k) PFMO (názvy sloučenin v kapitole 8.).

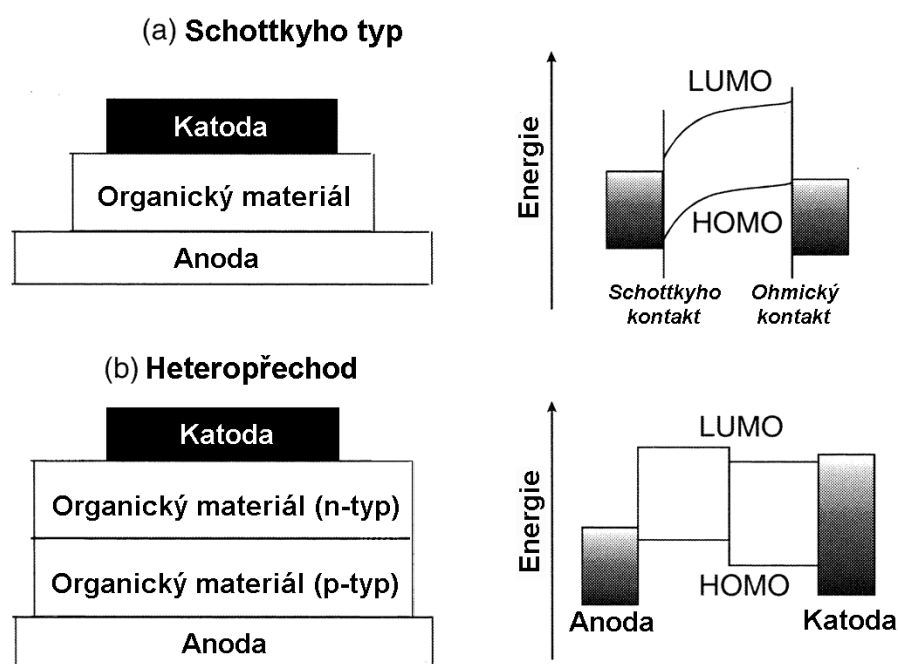
## 2.5. Molekulární organické fotovoltaické články

### 2.5.1. Organické solární články na bázi heteropřechodu

U organických polovodičů byl již dávno pozorován fotovoltaický jev. První výzkumy byly inspirovány fotosyntézou (absorbací světla chlorofylem). Hlavní pozornost se ubírala k makrocyclickým molekulám jako porfíny a ftalocyaniny. Tyto materiály mají vysoké hodnoty absorpčních koeficientů (přes  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), což je činilo perspektivními pro aplikace v tenkých vrstvách absorbujících světlo [4]. Ftalocyaniny našly uplatnění v xerografii díky své dostupnosti a vysoké čistotě již při relativně nízké ceně.

První organické fotovoltaické články byly jednovrstvé, sestávající se pouze z jednoho polovodičového materiálu a jsou často označovány také jako Schottkyho typ nebo Schottkyho diody (Obr. 7(a)). K separaci náboje dochází na rozhraní organický polovodič/elektroda, kde vzniká Schottkyho bariéra. Povrch druhé elektrody má ohmický charakter. Struktura takového článku je jednoduchá, ale pro pokrytí celé viditelné oblasti záření je užití jediného typu molekuly vzácné. Fotoaktivní oblast je často velmi malá, a protože oba vygenerované náboje (elektrony a díry) prochází skrze stejný materiál, dochází ke značným ztrátám vlivem rekombinací náboje.

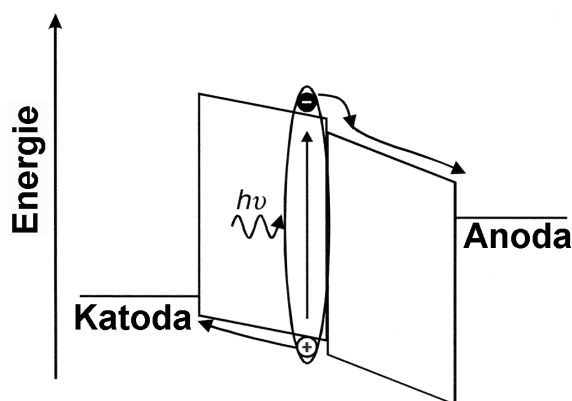
Vyšší využití mají organické solární články založené na generaci náboje na rozhraní dvou rozdílných organických polovodičů. Tento typ uspořádání je označován jako organický heteropřechod (Obr. 7(b)). O organických polovodičích je známo, že preferují transport děr (p-typ) či elektronů (n-typ). První dvouvrstvé organické solární články byly konstruovány z elektron-transportních materiálů jako rodamin či trifenylmetan a materiálů schopných transportu děr jako ftalocyanin či merocyanin. Takovéto články byly schopné generovat fotonapětí do 200 mV a fotoproud řádově  $10^{-8}$  A při nízké intenzitě osvětlení.



Obr. 7 – Schéma uspořádání organického solárního článku (a) Schottkyho typu a (b) Heteropřechodu [4].

V tradičních *pin* (křemíkových) fotočláncích jsou excitony vytvořeny přímo absorpcí světla uvnitř objemu nedopované vnitřní vrstvy a transportovány k elektrodám vlivem vnitřního elektrického pole vytvořeného rozdílem Fermiho hladin p-typu a n-typu polovodičů. Absorpcí světla v organickém polovodiči dojde k vytvoření excitovaného stavu, kde je kladný a záporný náboj k sobě volně spjat, tzv. Frenkelův exciton. Vnitřní elektrické pole vyplývající z různých výstupních prací katody a anody je často nedostatečné k ionizování takového stavu. Fotoproud je spíše vytvářen fotoindukovaným transportem náboje mezi donorovou a akceptorovou molekulou, jak je ukázáno na Obr. 8. Transport náboje zapřičiňuje rozdíl elektronových afinit či ionizačních potenciálů obou molekul. Pro generaci fotoproudu je také velmi důležité, aby rychlost zpětného transportu (rekombinace) byla co nejmenší. Disociace excitonů může také nastat na nábojových pastích či nečistotách.

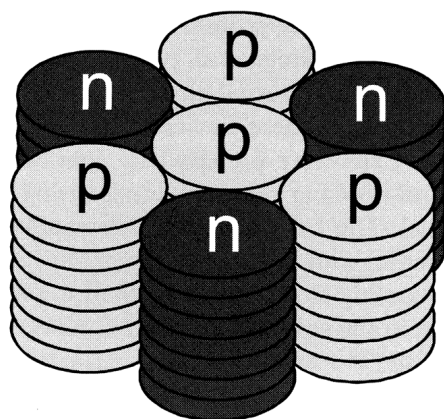
Výkon dvouvrstevných organických fotovoltaických článků je tedy určen účinností fotogenerace náboje a účinností jeho transportu. Absorpce musí nastat na rozhraní nebo uvnitř difúzní délky excitonu v příslušném materiálu, aby byl materiál schopen odvést náboj ke sběrné elektrodě a nedošlo k rekombinaci. Difúzní délka excitonů v obvykle používaných materiálech se obvykle nachází v rozmezí mezi 5–10 nm [4].



Obr. 8 – Schéma znázorňující fotoindukovaný transport náboje k elektrodám.

### 2.5.2. Molekulární solární články na bázi objemového heteropřechodu

Jedním z hlavních faktorů limitujících organické solární články na bázi heretopřechodu je, že fotogenerace náboje může nastat jen ve velmi tenké vrstvě v blízkosti organického heteropřechodu. V této malé oblasti dojde k absorpci jen malé části dopadajícího světla a to významně limituje účinnost přeměny energie takovýchto článků. Jedním ze způsobů, jak rozšířit oblast fotogenerace excitonů, je vytvořit odpařením směsnou vrstvu (např. organických pigmentů) za vzniku objemového heteropřechodu. V ideálním případě by se elektrony a díry vytvořily fotogenerací ve směsné vrstvě a byly vypuzeny do transportních vrstev na základě vnitřních chemických a elektrických potenciálů.



Obr. 9 – Obrázek znázorňující ideální morfologii tekutých krystalů v organických solárních článkách se separovanými sloupci materiálů transportujících elektrony a díry [4].

Obzvláště slibným prostředkem upravujícím morfologii vrstev molekulárních objemových heteropřechodů se jeví využití jejich samoorganizace. Nedávno byly pro vytvoření článku s objemovým heteropřechodem použity diskové tekuté krystaly porfinu. Molekuly této látky mají tvar disku a lze je kupit do válců (Obr. 9). Tento typ uspořádání umožňuje dobrý transport náboje uvnitř válce vertikálním směrem v článku. Ideální morfologie fotočlánků by se tedy měla skládat ze separovaných válců materiálů transportujících elektrony a díry v blízkém kontaktu jednotlivých typů. Absorpce chromoforu uvnitř jednoho válce je následována disociací excitonů na pomezí dvou válců, což vede k transportu elektronu či díry v odpovídajícím materiálu k příslušné elektrodě.

### 2.5.3. Tandemové solární články

V roce 1961 vypočítali Shockley a Queissar, že limit účinnosti přeměny sluneční energie jednoduchých solárních článků je okolo 31 %. Tandemové solární články se skládají ze dvoustupňových solárních článků vyrobených z materiálů s rozdílným absorpčním spektrem. V prvním kroku se světlo absorbuje v horním článku. Nízkoenergetické fotony projdou skrz a jsou absorbovány v druhém článku. Tímto uspořádáním je možno zvýšit celkový výkon článku.

## 2.6. Polymerní organické fotovoltaické články

### 2.6.1. Jednovrstvé polymerní solární články

První zmínky o pozorování fotovoltaického jevu na  $\pi$ -konjugovaných polymerech jsou z roku 1981. Konjugované polymery mají mnoho atraktivních vlastností, které je činí perspektivními materiály schopnými nalézt uplatnění v LED diodách, fotovoltaických článkách, transistorech, či senzorech. Jsou dobře převeditelné do roztoku, což je příslibem snadné a levné výroby zařízení i velkých rozměrů. První zkoumané články byly založeny na trans-polyetylénu ( $t\text{-CH}_x$ ). Absorpční spektrum tohoto materiálu je poměrně v dobré shodě se spektrem slunečního záření. Připravený článek (sandwichového uspořádání) sice vykazoval



fotovoltaický jev, nicméně naměřené hodnoty fotoproudu i faktoru plnění byly poměrně nízké. Účinnost přeměny sluneční energie tohoto článku byla 0,1 %.

V následujících deseti letech byly provedeny výzkumy řady dalších polymerů bez významného pokroku. Jedním z těchto materiálů byl třeba polythiofen s hodnotami účinnosti přeměny sluneční energie řádově  $10^{-2}$  až  $10^{-3}$  %. Články založené na materiálu PPV byly z počátku zároveň zkoumány na univerzitách v Cambridge a Kalifornii. Účinnost těchto článků se pohybovala pod  $10^{-2}$  %. V současnosti někteří autoři články obsahujícími jen jeden typ polymeru konstruují. Například Zhijie Wang a kolektiv určili, že účinnosti fotovoltaické přeměny vrstvy derivátu poly-*p*-fenylvinylenu MDMO-PPV či derivátu polythiofenu P3HT jsou  $7,9 \cdot 10^{-4}$  % respektive  $7,1 \cdot 10^{-3}$  % [5]. Často však, jako i v tomto případě, tak činní jen proto, aby měli porovnání, jaký přínos měla modifikace, kterou provedli.

Články založené jen na jednom druhu polymeru čelí dvou závažným problémům. Za prvé, absorpce světla negeneruje přímo separované nosiče náboje, ale primárně generovaným stavem je neutrální exciton s vazebnou energií několik desetin elektronvltu. Elektrické pole vytvářené rozdílem výstupních prací elektrod nemusí být dostatečné k ionizaci excitonu a generaci fotoproudu. Navíc přítomnost nečistot, molekul kyslíku či různých defektů na rozhraních velmi vydatně podporuje rekombinaci vzniklého páru elektron-díra.

Druhým vážným problémem je transport náboje. Významný sériový odpor nosičů náboje snižuje faktor plnění a přítomnost pastí má za následek snížení fotoproudu. Výzkum rozličných druhů konjugovaných polymerů ukázal, že v polymerech převládá hlavně transport děr. Například v PPV je mnohem větší pohyblivost děr než elektronů a elektronový proud je silně redukován pastmi.

Tyto problémy fotogenerace a transportu lze zmírnit dopováním polymerů materiály majícími vysokou afinitu k elektronům a podporujících jejich transport. Jako slibné se jeví fullerenem dopované polymery. V takovémto článku je při fotoexcitaci donoru (polymeru) elektron převeden na akceptor (fulleren). Obdobně fotoexcitace akceptoru může také vést ke generaci nosičů náboje a přenosu děr na donor. Účinnost fotoindukovaného přenosu náboje pro směsi polymer-fulleren se blíží 100 %.

Existují dva přístupy pro přípravu polymerních organických solárních článků. Koncept organického heretopřechodu, který byl již popsán dříve, je poměrně hojně užíván. Vrstva polymeru transportujícího díry je pomocí rotačního nanášení (spin-coatingu) nanášena na anodu, následuje napaření molekulárního materiálu, či opět rotační nanášení (spin-coating) druhého polymeru. Způsoby, jak se vyhnout rozpouštění první vrstvy, jsou buď tepelná konverze polymeru první vrstvy na nerozpustnou formu, či použití takového rozpouštědla druhého polymeru, aby v něm nebyl první rozpustný. Generace náboje poté nastává na rozhraní těchto dvou vrstev a následuje transport děr či elektronů transportní vrstvou. Hlavním limitujícím faktorem takového uspořádání je to, že fotogenerace může nastat jen v blízkosti heteropřechodu. Aktivní oblast má zhruba šíři rozhraní plus suma difúzních délek excitonů v donorové a akceptorové vrstvě. Účinnost takovýchto článků lze zlepšit rozšířením aktivní oblasti.

Koncept objemového heteropřechodu je dobrou alternativou vícevrstevých článků. Vnitřní síť elektronových donorů a akceptorů je potenciálně ideální kombinací pro fotogeneraci a transport náboje. Takovéto články jsou připravovány jako směsi elektrony poskytujících

polymerů s elektronovými akceptory. Nejvyšší účinnosti byly zaznamenány na směsích konjugovaných polymerů a derivátů fullerenu. Protože je organický heretopřechod přítomen v celé šíři vrstvy, téměř všechny absorbované fotony vedou k fotogeneraci náboje. Hlavní výzvou je minimalizovat zachytávání nosičů náboje v pastích a jejich rekombinaci. To lze ovlivnit optimalizací morfologie vzniklé vrstvy.

### 2.6.2. Solární články materiálů polymer-fulleren

Fullerény přitahují významnou pozornost již od jejich objevení. Jejich hlavní předností je to, že se chovají jako silný elektronový akceptor. Tuto vlastnost zajišťuje trojnásobně degenerovaná LUMO hladina schopná pojmout až šest elektronů. Již v roce 1992 Sariciftci poukázal na vysokou hodnotu fotoindukovaného elektronového transportu mezi fullerenem a konjugovaným polymerem MEH-PPV.

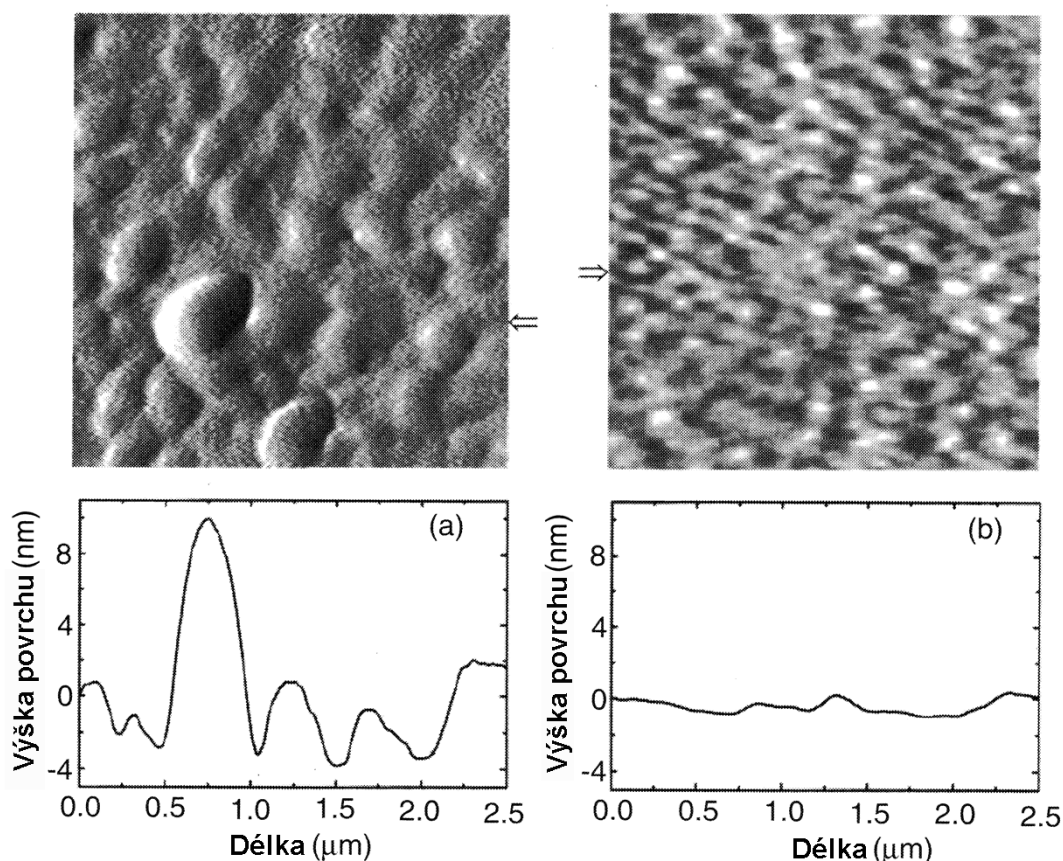
Kombinace vysoké účinnosti přeměny energie a ultra rychlého transportu náboje činí kompozity polymer-fulleren velmi perspektivními materiály pro aplikace v organických solárních člancích. První připravené články byly vytvořeny postupným vrstvením materiálu MEH-PPV a fullerenu, dosahovaly účinnosti přeměny sluneční energie jen 0,02 %.

Články založené na objemovém heretopřechodu vyrobené z kompozitů polymer-fulleren dosahují lepších výsledků než dvouvrstvé články, ale stále nedosahují dostatečných hodnot. Například na článku s účinnou vrstvou derivátu poly-*p*-fenylvinylenu PDHEOPV-PCBM byla naměřena účinnost přeměny sluneční energie 0,93 %, vrstva MDMO-PPV-PCBM měla účinnost 2,2 % [6], vrstva derivátu polythiofenu F8T2-PCBM vykazovala účinnost 2,13 % [7] a vrstva P3HT-PCBM dosahovala účinnosti až 4,9 % [8].

U těchto článků hlavním problémem již není účinnost fotogenerace náboje, ale zpětné vyzáření absorbované energie v podobě fluorescence při nízkých koncentracích fullerenu. Problém spočívá v transportu náboje skrz aktivní vrstvu. Respektive koncentrace obou komponent směsi musí být dostatečně vysoká, aby v aktivní vrstvě vznikla vzájemně sesíťovaná struktura. To je problematické hlavně proto, že fullerény mají tendenci krystalizovat již během tvorby vrstvy, což je často zapříčiněno relativně nízkou rozpustností fullerenu v organických rozpouštědlech užívaných pro rotační nanášení (spin-coating) polymerů. Například rozpustnost fullerenu v toluenu je 2,8 mg/ml [9]. Řešení tohoto problému leží v oblasti chemie fullerenu. Jedním z řešení se jeví příprava modifikovaných fullerenu, často jsou přidávány funkční skupiny zlepšující rozpustnost v rozpouštědlech (např. PCBM).

Sariciftci připravil článek polymer-fulleren typu objemového heteropřechodu s účinností přeměny sluneční energie vyšší jak 3,3 % (za standardního denního světla (AM1.5)) [10]. Konkrétní složení celého článku bylo takovéto: ITO/PEDOT-PSS/PCBM-MDMO-PPV/LiF/Al. Aktivní vrstva byla tvořena směsí 80 hm% [6,6]-PCBM a 20 hm% MDMO-PPV. Na tomto složení vrstvy byl zkoumán vliv morfologie vrstvy na vlastnosti článku.

Obr. 10 ukazuje snímky z AFM (atomic force microscopy – mikroskopie atomárních sil) povrchu směsné vrstvy nanosené z toluenu a z chlorbenzenu. Vrstva, na jejíž nanášení byl použit jako rozpouštědlo toluen, byla v průměru 0,5 μm široká a byly na jejím povrchu přítomné nerovnosti až do 10 nm hloubky.



Obr. 10 – Obrázky získané pomocí AFM (mikroskopie atomárních sil) zobrazují morfologii povrchu vrstvy MDMO-PPV:PCBM (1:4 – hm%) o tloušce přibližně 100 nm. (a) Vrstva vytvořená rotačním nanášením (spin-coatingem) za použití toluenu jako rozpouštědla. (b) Vrstva vytvořená rotačním nanášením (spin-coatingem) za použití chlorbenzenu jako rozpouštědla [10].

Tento vzhled nebyl pozorován u vrstvy čistého MDMO-PPV, proto je zřejmé, že jde o fázově-segregované domény s rozdílnými koncentracemi fullerenu. Naproti tomu vrstva, na jejíž přípravu byl použit chlorbenzen, je mnohem hladší. Rozdíl v morfologii vrstev je způsoben vyšší rozpustností PCBM v chlorbenzenu.

Morfologie vrstvy souvisí s výkonem článku. V-A charakteristiky naměřené při ozáření bílým světlem o intenzitě  $80 \text{ mW/cm}^3$  ukázaly zlepšení vlastností ve prospěch chlorbenzenové vrstvy. Proud na krátko  $I_{SC}$  se změnil z  $2,33$  na  $5,25 \text{ mA/cm}^2$  a faktor plnění  $FF$  z  $0,50$  na  $0,61$ . S tím související účinnost přeměny energie se zvýšila z  $0,9 \%$  na  $2,5 \%$ . Zlepšení vlastností článku je přisuzováno zvýšení pohyblivosti nosičů náboje ve vrstvě nanesené z chlorbenzenu. Snížení agregace molekul PCBM minimalizovalo prázdná místa, která zpomalovaly pohyb náboje a byla tak vytvořena přímá dráha transportu negativního náboje. Navíc polymerní řetězec při nanášení z chlorbenzenu zaujme otevřenou konformaci, což má za následek mnohem vyšší mobilitu děr.

V jiné studii byl řešen vliv nanášení směsné vrstvy MEH-PPV s PCBM z chloroformu, chlorbenzenu a z jejich směsi (1:1) a bylo dokázáno, že nejvyšší účinnost fotovoltaické přeměny vykazovala vrstva připravená z chloroformu jako rozpouštědla [11].

V současné době byly hlášeny skupinou vedenou panem Brabcem (Siemens) organické solární články založené na typu polymer-fulleren dosahujících účinnosti přeměny energie více jak 5 %.

### 2.6.3. Solární články polymerních směsí a multivrstev

Směsi polymerů mohou mít ideální vlastnosti pro použití v organických solárních člancích, dobrou účinnost fotogenerace náboje a separovanou cestu pro transport elektronů a děr skrz fázově segregované domény. Směsi podobných polymerů majících rozdílnou afinitu k elektronům vytvoří objemový heteropřechod v celém článku. Vysokou afinitu polymerů k elektronům lze vytvořit buď substitucí postranního řetězce skupinami schopnými vázat elektrony (např. kyanoskupiny), nebo díky kopolymerizaci monomeru polymeru s molekulami s vysokou afinitou k elektronům (např. pyridin). Ačkoli polymerní směsi významně překonávají pouze jednoplymerní články, stále zaostávají za články založenými na směsích polymer-fulleren.

V současnosti se výzkum zaměřuje hlavně na zlepšení morfologie vrstev polymerů. Směsi polymerů mají sklon k fázové segregaci do separovaných domén díky nízké entropii mísení. Optimální je opět vytvoření vnitřně propojené sítě uvnitř směsné vrstvy polymerů. Absorpce světla nastává v difúzní délce excitonů na rozhraní mezi dvěma fázemi. Následuje vytvoření pozitivních a negativních nosičů náboje uvnitř separovaných domén. Morfologii směsí polymerů lze během depozice měnit změnou koncentrace polymeru či rozpouštědla, depozičních podmínek nebo podepoziční úpravou (např. žháním při různých teplotách).

Navzdory mnoha pokusům upravit vlastnosti materiálů a morfologii vrstev, výkonnost polymerních solárních článků stále zaostává za články založenými na objemovém heteropřechodu. Nedostatek elektron-vodivých (n-typu) polymerních sloučenin s problémy při tvorbě vícevrstevných struktur má za následek, že mnoho výzkumníků se radši ubírá jinými směry.

## 2.7. Hybridní organické fotovoltaické články

Hybridní články včleňují anorganické materiály do organických, za snahy využít předností obou typů materiálů. Jedním z typů článků patřících do této skupiny jsou články založené na kompozitech konjugovaných polymerů a polovodičových nanokrystalů (včetně kvantových teček). Tato kombinace umožňuje jednoduché nanášení z roztoku a tedy jednoduchou výrobu.

Dalšími, v současnosti zkoumanými hybridními články, jsou články typu objemového heteropřechodu vyrobené z kompozitů konjugovaných polymerů a  $\text{TiO}_2$ . Nanokrystalický  $\text{TiO}_2$  má poměrně dobré transportní vlastnosti elektronů a jeho vodivostní pás se nachází pod LUMO hladinou typických organických polovodičů.

DSSC (dye sensitized solar cells – barvičkové solární články, také známé jako Grätzelovy články) přitáhly pozornost díky naměřené 10 % účinnosti přeměny energie v roce 1991. Tyto články obsahují nanočástice  $\text{TiO}_2$  a organická barviva obsahující ruthenium. Tyto články mají velký potenciál, ale užívá se v nich kapalného elektrolytu a to vede k obavám z desorpce barviva, unikání elektrolytu či koroze elektrod.

## 2.8. Vodivost organických látek

Pokud pevná látka obsahuje volné nosiče náboje, může dojít v elektrickém poli k jejich pohybu, za vzniku elektrického proudu. Pakliže je intenzita elektrického pole  $F$  konstantní (homogenní pole) tedy

$$F = \frac{U}{d} = konst., \quad (1)$$

kde  $U$  je napětí přiložené na vzorek a  $d$  je tloušťka vzorku mezi elektrodami, poté bude proudová hustota  $j$  úměrná intenzitě pole

$$j = \sigma \cdot F, \quad (2)$$

kde  $\sigma$  je elektrická vodivost (konduktivita). Elektrickou vodivost vzorku lze definovat

$$\sigma = Qn\mu, \quad (3)$$

kde  $Q$  je celkový náboj,  $n$  je koncentrace volných nosičů náboje a  $\mu$  jejich pohyblivost.

Převrácenou hodnotou konduktance je odpor  $R$  a převrácenou hodnotou konduktivity je rezistivita. Rychlost nosičů náboje  $v$  je úměrná intenzitě pole  $F$  podle vztahu

$$v = \mu \cdot F, \quad (4)$$

kde  $\mu$  je pohyblivost nosičů náboje. Je to rychlost náboje o jednotkové intenzitě elektrického pole.

Zdrojem volných nosičů náboje v organických molekulách jsou často  $\pi$ -elektrony, které se mohou volně pohybovat v konjugovaných částích molekul. Když je v molekule rozsáhlý konjugovaný systém, je přenos delokalizovaných  $\pi$ -elektronů poměrně snadný. Elektrická vodivost tedy roste s prodloužením průměrné délky elektronového konjugovaného skeletu a může být omezena mnoha faktory:

- délky jednoduchých a dvojných vazeb nejsou stejné a jejich střídání sice stabilizuje polymer, ale omezuje elektronovou delokalizaci,
- konjugace může být narušena rotací řetězců,
- pohyblivost nosiče náboje mohou omezovat bariéry přítomné mezi řetězci.

Samotná konjugace proto často nestačí k vytvoření dobře vodivého organického materiálu. Vysoká vodivost je spojena také s mezimolekulovými interakcemi iontových struktur, které vznikají v  $\pi$ -konjugovaných elektronových donorech ( $D$ ) – akceptorových ( $A$ ) systémech. V nich dochází k přenosu náboje z donoru na akceptor podle rovnice



kde  $\delta$  je přenesený náboj.

## 2.9. Fotovodivost

Fotovodivost je změna elektrické vodivosti látky při interakci s fotony. Při absorpci záření polovodičem se buď tvoří volné nosiče náboje, což se projeví zvýšením elektrické vodivosti nebo absorbovaná energie zvýší teplotu látky a může tedy zvýšit i temnotní vodivost.

Jestliže je energie fotonu vyšší, než je energie zakázaného pásu, pak je foton absorbován polovodičem a elektron excitován z valenčního do vodivostního pásu. Obecně v běžných polovodičích excitovaný elektron a díra migrují k opačně nabitým elektrodám. Ve vodivém polymeru jsou elektrony a díry generované fotonem volně navzájem vázány jako exciton. Páry elektron-díra často rekombinují za opětovného získání počátečního stavu. V elektrickém poli nebo na rozhraní se tyto páry mohou separovat za vzniku volných elektronů a děr (nosičů elektrického náboje).

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

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_t = e\mu\Delta n + en\Delta\mu, \quad (6)$$

kde  $e$  je celkový náboj,  $\Delta n$  je změna koncentrace volných nosičů náboje při osvětlení a  $\mu$  jejich pohyblivost,  $\sigma_s$  a  $\sigma_t$  je elektrická vodivost za světla a za tmy.

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

$$n_f = p_f = \sqrt{\left(\frac{G}{\gamma}\right)}, \quad (7)$$

kde  $G$  je rychlost fotogenerace párů elektron-díra a  $\gamma$  je bimolekulární rekombinační koeficient.

Měřený fotoproud je ovlivněn samotným vzorkem, geometrií ozáření a druhem elektrického kontaktu, kterým bylo snímáno [12]. Při použití ohmického kontaktu měříme tzv. sekundární fotoproud. Ten může být způsoben elektrony, dírami, či oběma zároveň. Pokud například elektron dosáhne elektrody a je odveden ze vzorku, je druhou elektrodou do vzorku poskytnut jiný, aby byl zachován neutrální náboj. Naproti tomu při užití blokujícího kontaktu, nosiče náboje extrahované ze vzorku nejsou doplněny elektrodou a měříme tedy tzv. primární fotoproud.

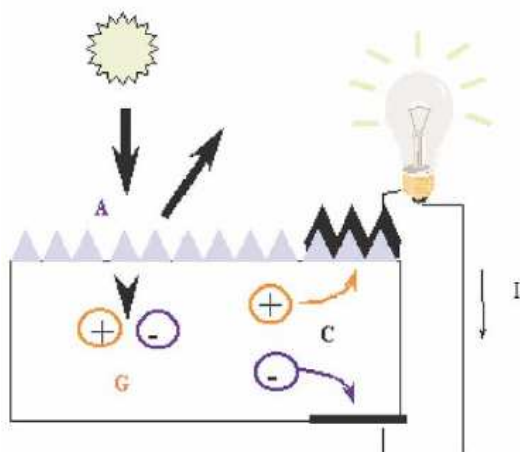
Část ze sekundárního fotoproudu odpovídající jednomu nosiči náboje (elektronu, či díře) je úměrná

$$I_{ph} \approx eN(1-r)[1 - \exp(-\alpha d)]\eta\mu_0\tau_0 \frac{F}{d}, \quad (8)$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $a$  je počet dopadajících fotonů na aktivní plochu vzorku, výraz  $N(1-r)[1 - \exp(-\alpha d)]$  udává počet fotonů absorbovaných vzorkem při koeficientu reflexe  $r$ , absorpčním koeficientu  $\alpha$  a tloušťce vzorku  $d$ ,  $F$  je velikost působícího vnějšího pole.

Změna elektrické vodivosti polovodiče vlivem elektromagnetického záření má časový charakter. Po přerušení záření se vodivost vrací k hodnotě před ozářením. U některých polovodičů dojde k návratu do původního stavu za několik  $\mu s$ , u jiných to trvá minuty i hodiny.

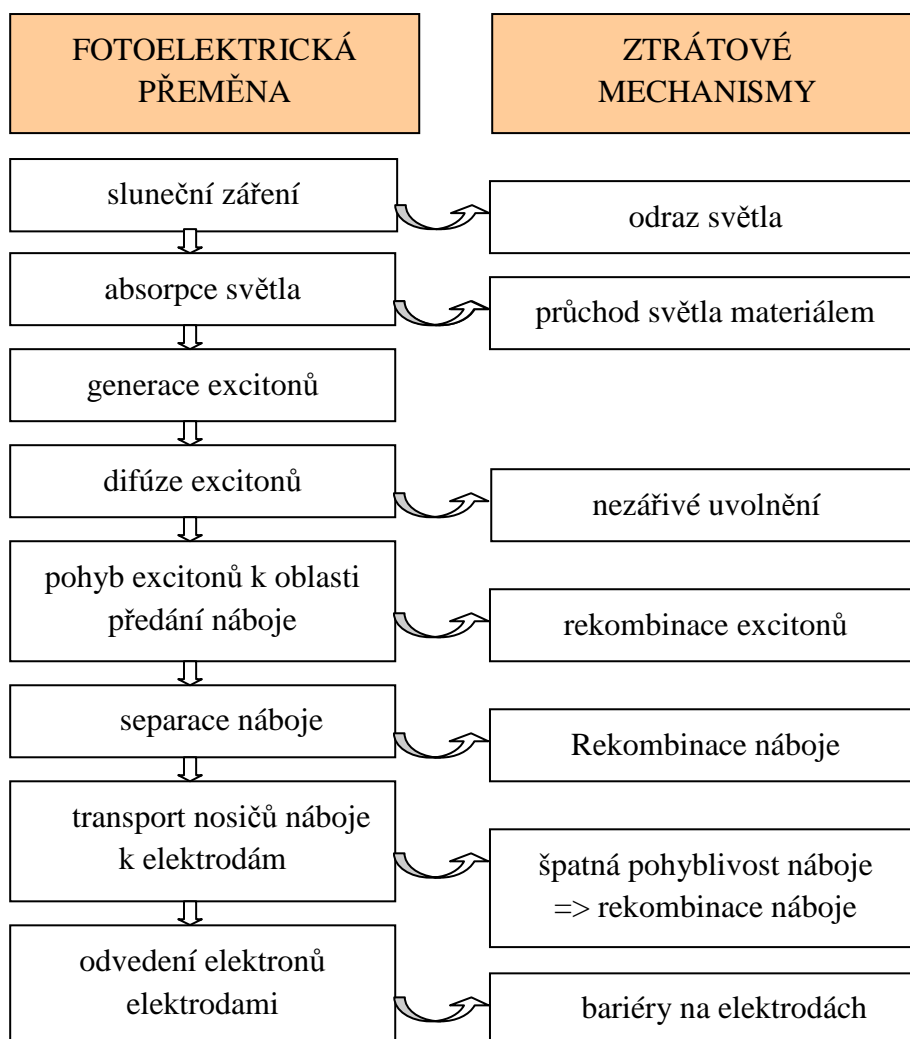
## 2.10. Fotovoltaická přeměna v organických materiálech



Obr. 11 – Fotovoltaický jev: absorpce fotonů (A), generace (vybuzení) nosičů náboje (G), odvedení nosičů náboje (C).

Výroba elektrické energie ze slunečního záření je uskutečňována mechanismem, který je popsán na Obr. 11. [13] Část slunečního záření se od materiálu odrazí, část jím projde a část je absorbována dovnitř článku (A), což vede ke generaci nosičů náboje disociací excitonů (G). Vzniklé nosiče jsou shromážděny v blízkosti elektrod a odvedeny do vnějšího elektrického obvodu (C).

Podrobnějším rozбором je zřejmé, že tyto děje jsou spojeny se ztrátami, proto je třeba najít jejich příčiny a snažit se omezit jejich důsledky na fotovoltaiickou přeměnu v organických solárních člancích (Obr. 12).



Obr. 12 - Přehled kroků fotoelektrické konverze a ztrát, ke kterým při ní dochází.

### 2.10.1. Absorpce světla

Při interakci záření s materiálem dochází k částečnému odrazu a lomu a část záření je látkou absorbováno [14]. Látka může absorbovat jen takové záření, které způsobuje přechod elektronů z nižší energetické hladiny na vyšší. Zákon absorpce světla – Lambertův zákon je vyjádřen vztahem

$$-\frac{dl}{l} = b \cdot dx, \quad (9)$$

kde  $l$  je hustota světelného toku ve vzdálenosti  $x$  od místa, kde světlo vstupuje do zkoumané látky,  $b$  je napierův koeficient.

U většiny organických článků je absorbována jen malá část dopadajícího světla, protože šířka zakázaného pásu je příliš velká. Při pozemském slunečním záření je potřebná šířka zakázaného pásu okolo 1,1 eV (1100 nm), aby bylo absorbováno 77 %, přičemž u většiny polovodičových polymerů je tato šířka vyšší než 2,0 eV (600 nm), což omezuje absorpci jen na asi 30 %. Vrstva organického materiálu musí být tenká. Nízký náboj nosiče a nízká pohyblivost excitonů vyžaduje tloušťku okolo 100 nm. Naštěstí absorpční koeficient organických materiálů je obecně mnohem větší než křemíku. Takže i při tloušťce vrstvy 100 nm je možno dosáhnout absorpce 60–90% díky použití reflexního zadního kontaktu.

### 2.10.2. Odraz světla

Ztráty odrazem světla jsou nepochybně významné, ale málo prozkoumané. Jedním z mála způsobů jak je možné je omezit, je použití antireflexních vrstev obdobných jako ty používané u anorganických solárních článků [12]. Tyto vrstvy se však ukázaly užitečné jen tehdy, pokud ostatní ztráty, jako např. rekombinace náboje, jsou méně významné.

### 2.10.3. Generace excitonů

Fotogenerace excitonů (nosičů náboje) v organických látkách může být způsobena různými procesy.

#### a) Autoionizační proces = vlastní fotovodivost

K excitaci molekul do metastabilního stavu dochází jednofotonovou nebo vícefotonovou ( $n$ ) absorpcí světla



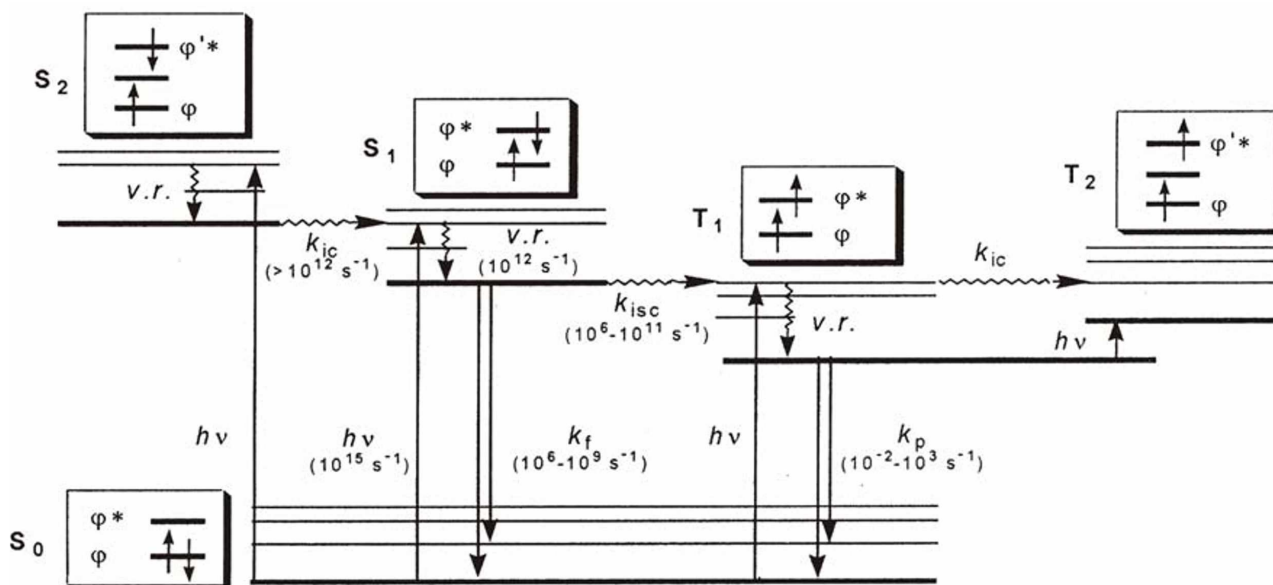
Výtěžek této reakce snižují převážně dva procesy. Jak je patrné na Obr. 13 znázorňujícího Jabloňského diagram, absorpce světla molekulou vede k jejímu přechodu ze singletového stavu  $S_0$  na jiný stav (např.  $S_1$ ,  $S_2$ , či  $T_1$ ) s vyšší energií tzv. metastabilní stav.

Metastabilní stavy mohou zanikat bez vzniků volných nosičů náboje. Dodaná energie může být uvolněna buď ve formě fluorescence (nastává při přechodu singlet-singlet), nebo ve formě fosforescence (nastává při přechodu triplet-singlet). Rychlostní konstanty těchto procesů jsou uvedeny v Obr. 13.

Nebo může, s určitou pravděpodobností, dojít k disociaci metastabilního stavu na volné nosiče náboje







Obr. 13 – Jablonského diagram znázorňuje relativní energie základního stavu  $S_0$  a excitovaných stavů singletových  $S_1$ ,  $S_2$ , a triplexových  $T_1$ ,  $T_2$  a přechody mezi nimi. Zářivé přechody jsou značeny rovnou šipkou, nezářivé vlnovkou. Rychlostní konstanty jsou  $k$ :  $k_{ic}$  – intercrossing,  $k_{isc}$  – intersystem crossing,  $k_f$  – fluorescence,  $k_p$  – fosforescence. Zkratka *v. r.* znamená vibrační relaxace [15].

Tento proces zahrnuje autoionizaci excitovaného stavu, při které vzniká lokalizovaná díra a volný elektron. Dále dochází k termalizaci volného elektronu rychlým neelastickým rozptylem za vzniku coulombicky vázaného páru elektron - díra a nakonec k termické disociaci tohoto páru na volné nosiče náboje.

#### b) Nevlastní fotovodivost.

Energie fotonu nestačí k dosažení metastabilního stavu  $M^*$ , převládají procesy nevlastní fotogenerace náboje. Generace volných nosičů náboje pak probíhá

- excitonovou disociací na rozhraní elektroda/krystal,
- disociací excitonů interakcí s objemovými defekty,
- disociací excitonů se zachycenými nosiči náboje.

Pro procesy nevlastní fotogenerace je charakteristická lineární závislost kvantového výtěžku na intenzitě excitačního záření (převládají jednofotonové procesy).

#### 2.10.4. Difuze excitonů

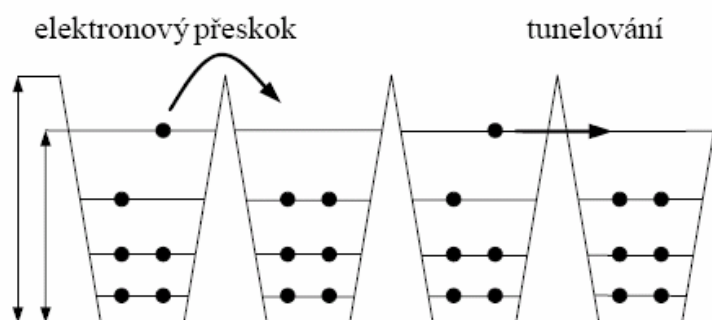
V ideálním případě všechny excitony dosáhnou svých elektrod. Ve skutečnosti k tomu však nedojde, protože se elektroda může nacházet na druhé straně polovodiče. Disociační vzdálenost je tedy přinejmenším stejná jako tloušťka vrstvy vzorku (potřebná pro dostačující absorpci), často tedy dochází k rekombinaci excitonů a energie dodaná fotonem je tak promarněna. Akční rádius difuze excitonů je u polymerů a pigmentů obvykle okolo 10 nm.

#### 2.10.5. Separace náboje

K separaci náboje dochází na rozhraní materiálů polovodič/kov, polovodič/příměs jako je například kyslík anebo mezi materiály s dostatečně rozdílnou elektronovou afinitou a ionizačním potenciálem. V druhém případě je jeden materiál se záporným nábojem akceptorem elektronů a druhý materiál mající pozitivní náboj donorem elektronů. Pokud rozdíl elektronových afinit a ionizačních potenciálů není dostatečný, exciton může přejít do materiálu s méně širokým zakázaným pásem a nedojde k rozdělení náboje. Může také rekombinovat bez přispění náboje do fotoproudu.

#### 2.10.6. Transport nosičů náboje k elektrodám

V organických látkách, vzhledem k slabým mezimolekulovým vazbám van der Waalsova typu, jsou interakční energie ovlivňující nábojovou výměnu mezi sousedními molekulami malé. Proto je vhodnější popisovat transportní vlastnosti pomocí přeskokového mechanismu, který je znázorněn na Obr. 14. Další možný transportním mechanismem je tunelování, také znázorněn na Obr. 14.



Obr. 14 – Schéma znázorňující elektronový přeskok a tunelování elektronu přes mezimolekulovou bariéru.

Při aplikaci přeskovového mechanismu předpokládáme, že nosiče náboje se budou pohybovat od jedné molekuly ke druhé přeskoky přes bariéru a jejich střední volná dráha bude určena vzdáleností přeskových míst. K přeskoku přes bariéru musí elektron získat energii  $E_B$ , která je ve slabě vázaných molekulárních systémech rovna několika desetinám elektronvoltu.

Pravděpodobnost přeskovu je úměrná Boltzmanovu faktoru  $\exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right)$

a pro pohyblivost nosičů náboje pak platí vztah

$$\mu = \frac{ed^2}{kT} \cdot \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right), \quad (12)$$

kde  $d$  je šířka bariéry a  $E_B$  její výška.

Transport nosičů náboje je ovlivňován rekombinací v průběhu pohybu k elektrodám, hlavně pokud jsou jedním materiálem transportovány oba nosiče náboje – elektrony i díry. Interakce s atomy nebo jinými náboji mohou zpomalit proces transportu a omezit náboj.

### 2.10.7. Rekombinace nosičů náboje

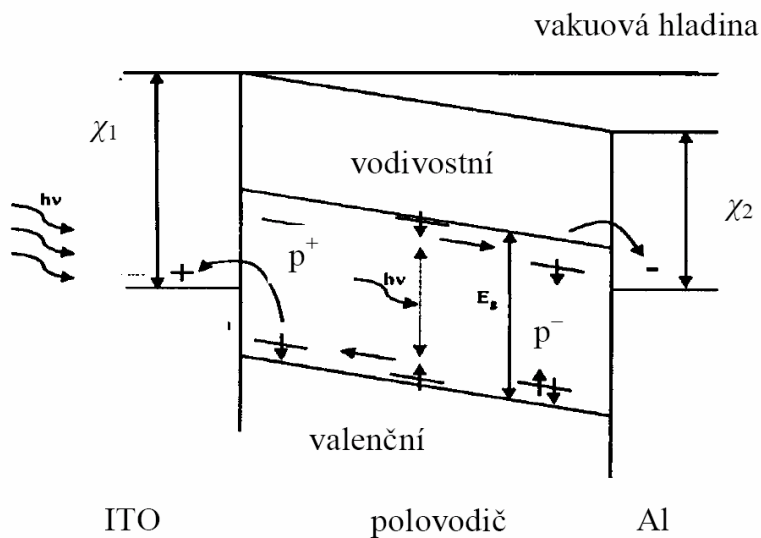
Přímá rekombinace náboje se uskutečňuje při přechodu volného elektronu z vodivostního pásu do valenčního pásu na volnou energetickou hladinu. Zaniká pár elektron – díra. Tento proces je ale málo pravděpodobný, protože elektron a díra se musí nacházet ve stejném místě.

Pravděpodobnější je nepřímá rekombinace přes donorovou hladinu, která proběhne tehdy, pokud je donorová hladina v počátečním stavu volná. Na této volné hladině se může zachytit elektron z vodivostního pásu. Ve chvíli, kdy se v tomto místě objeví díra, elektron skočí do valenčního pásu a dojde k rekombinaci.

Také může dojít k nepřímé rekombinaci přes akceptorovou hladinu. Nejprve elektron přejde z akceptorové hladiny do valenčního pásu a rekombinace je ukončena přechodem elektronu z vodivostního pásu na akceptorovou hladinu. Tento dvojstupňový proces nepřímé rekombinace nevyžaduje současnou přítomnost elektronu a díry v jednom místě. Pomocné energetické hladiny mohou tvořit libovolné nedokonalosti v krystalech, příměšové atomy nebo ionty a další objemové nebo povrchové defekty. Na těchto energetických hladinách probíhá rekombinace s vyšší intenzitou.

### 2.10.8. Odvedení nábojů elektrodami

Pokud není přiloženo vnější napětí, jsou díry sbírány na elektrodě s velkou výstupní prací (ITO) a elektrony na elektrodě s malou výstupní prací (Al). Aby mohly náboje přejít na elektrodu, která má relativně nízkou výstupní práci (Al, Ca), musí často překonat potenciálovou bariéru tenké oxidové vrstvy. Kontakt kovu s polovodičem může tvořit pro náboje překážku, kterou náboje nemohou okamžitě překonat. Vznikající napětí naprázdno  $U_{OC}$  generované procesem disociace excitonů a přechodu nosičů náboje na elektrody závisí na hodnotě rozdílu výstupních prací elektrod.



Obr. 15 – Schéma generace náboje v jednovrstvém solárním článku kov-polovodič-kov.  $p^+$  a  $p^-$  jsou kladný a záporný polaron,  $\chi_1, \chi_2$  jsou výstupní práce.

Dále je možné generovat  $U_{OC}$  fotoinjekcí náboje z elektrody.

$$U_{OC} = \Delta\chi + \frac{kT}{e \ln\left(\frac{n_i}{n_0}\right)}, \quad (13)$$

kde  $U_{OC}$  je napětí naprázdno,  $\Delta\chi$  je rozdíl výstupních prací elektrod,  $n_i$  koncentrace injektovaných nábojů,  $n_0$  koncentrace rovnovážných nábojů.

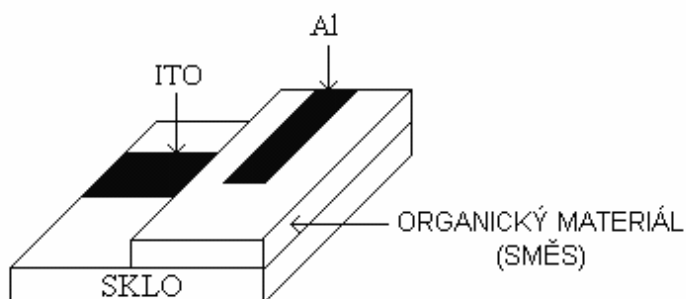
### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Příprava vzorků

Příprava vzorků je důležitým procesem, na kterém do značné míry závisí kvalita elektrických měření. Byl řešen problém úpravy elektrod na vzorcích a vytvoření homogenní vrstvy organického materiálu. Všechny měřené vzorky měly sandwichového uspořádání (Obr. 16).

Vzorky byly tvořeny katodou – vrstva ITO (směsný oxid india a cínu  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ ),  
anodou – napařená vrstva hliníku  
a organickým polovodivým materiálem mezi nimi.

Ve vzorku tohoto uspořádání probíhají studované procesy v celém objemu. Světlo dopadá na vzorek ze strany skleněné podložky a přes propustnou ITO elektrodu proniká k polovodivému organickému materiálu.



Obr. 16 - Sandwichové uspořádání vzorku.

##### 3.1.1. Příprava podložky s vrstvou ITO

Na přípravu vzorků byla použita skla s již nanesenou vrstvou ITO po celém povrchu o rozměrech  $2 \times 1$  cm. Část vrstvy ITO ze skla bylo zapotřebí odstranit. Místa, kde měla vrstva ITO zůstat, byla zalepena izolepou, tam kde měla být odstraněna, zůstala nezalepená. Poté byla sklíčka vložena do roztoku zředěné kyseliny chlorovodíkové (zředěná destilovanou vodou v poměru 1:1) a po celém povrchu posypána práškovým zinkem. Okamžitou reakcí mezi roztokem HCl a Zn vznikal vodík za stavu zrodu, který odleptal nezalepené části vrstvy ITO z podložního sklíčka. Po odleptání byla skla vyjmuta z roztoku, opláchnuta destilovanou vodou, byla z nich odlepena izolepa a následovalo důkladné umytí. Nejprve byla ručně umyta v tekoucí vodě za použití saponátu, tak aby se mechanicky odstranily zbytky izolepy. Poté byla opláchnutá skla vložena do stojánku, který byl umístěn v kádince s toluenem a kádinka byla dána do ultrazvuku na 20 minut. Po uplynutí 20 minut byl toluen nahrazen chloroformem a celý proces se opakovl. Nakonec byla skla pinzetou opatrně vyjmuta, tak aby zůstala naprosto čistá a byla ponechána v uzavřené Pepiho misce k dalšímu použití.

### 3.1.2. Metoda rotačního nanášení (spin-coating)

K rozpuštění námi použitých organických materiálů byla použita směs organických rozpouštědel - chloroformu a toluenu v poměru 7:3. Pro dosažení homogenní vrstvy byl vzniklý roztok organického materiálu nanesen na připravenou podložku metodou rotačního nanášení. Sklíčko bylo upevněno pomocí vakua na čistý rotační kotouč a po nanesení 0,3 ml roztoku mikropipetou, byl přístroj spuštěn. Proces rotačního nanášení ovlivňuje viskozita roztoku, úhlová rychlost a doba rotace kotouče. Homogenní vrstva z roztoků námi měřených organických materiálů se tvořila při rychlosti 500 ot./min po dobu 30 sekund, a poté dalších 30 sekund při rychlosti 1000 ot./min, kdy došlo k úplnému odpaření rozpouštědla. Touto metodou byly vytvořeny vrstvy o tloušťce přibližně 150 nm.

### 3.1.3. Tepelná úprava připravených vrstev (annealing)

Vzorky s připravenou a zaschlou vrstvou byly umístěny do pícky, zahřáty na teplotu 70 °C a ponechány v ní na dobu 2 hodiny a 30 minut. Postup byl aplikován, aby došlo k lepšímu uvolnění rozpouštědla. Tímto dnes již ustáleným postupem se předchází pozdějšímu dodatečnému stárnutí vrstvy a s tím spojeným změnám chování.

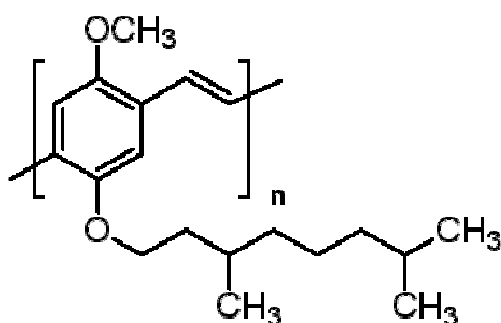
### 3.1.4. Nanášení hliníkové elektrody

Na zaschlou vrstvu pigmentu byly pomocí vakuového napařování nanášeny hliníkové elektrody. Napařování se provádí přes masku při vakuu  $10^{-3}$  Pa. Tloušťka napařené vrstvy hliníku byla přibližně 100 nm. Napařená vrstva je velmi choulostivá na poškození, poškrábání. V konečné fázi byly ke vzorku nakontaktovány stříbrnou pastou měděné drátky, na koncích zbavené izolace.

## 3.2. Použité organické materiály a jejich struktury

Pro experiment byly použity následující organické materiály:

- **poly-2-metoxy-5-(3',7'-dimetyloxyloxy)-1,4-fenylenvinylem, označení MDMO-PPV**



empirický vzorec –  $C_{19}H_{28}O_2$

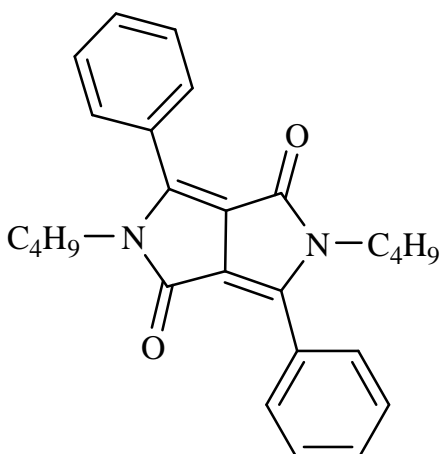
molární hmotnost –  $M_n \sim 23000$

fluorescence –  $\lambda_{ex}$  485 nm;  $\lambda_{em}$  555 nm (v toluenu)

rozpustný v – např. toluenu, xylenu, tetrahydrofuranu, chloroformu, chlorbenzenu, cyklohexanolu

Obr. 17 – Strukturální vzorec MDMO-PPV.

- **2,5-dibutyl-3,6-difenyl-2,5-dihydropyrol[3,4-c]pyrol-1,4-dion, označení U10**



Obr. 18 – Strukturní vzorec U10.

empirický vzorec –  $C_{26}H_{28}N_2O_2$

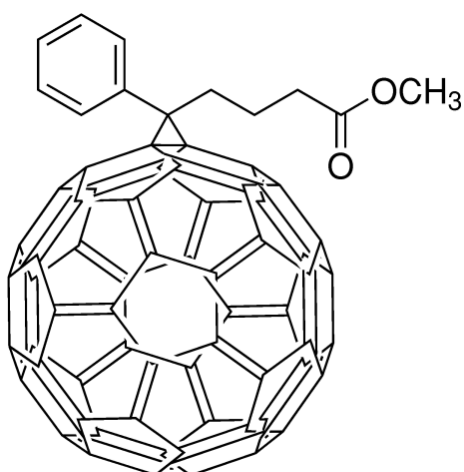
molekulová hmotnost – 400,48

fluorescence –  $\lambda_{ex}$  498 nm;  $\lambda_{em}$  529 nm

rozpustný v – např. dimethylsulfoxidu, toluenu, xylenu, tetrahydrofuranu, chloroformu, chlorbenzenu, cyklohexanolu

bod tání – 118–120 °C

- **[5,6]-fulleren-C60-3-butanová kyselina-3-fenylmetylester, označení PCBM**



Obr. 19 – Strukturní vzorec PCBM.

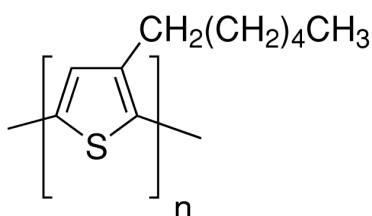
empirický vzorec –  $C_{72}H_{14}O_2$

molekulová hmotnost – 910,88

nevykazuje fluorescenci

nerozpustný

- **poly-3-hexylthiopen-2,5-diyf, označení P3HT**



Obr. 20 – Strukturní vzorec P3HT.

empirický vzorec –  $(C_{10}H_{18}S)_n$

molární hmotnost –  $M_n \sim 45000-65000$

fluorescence –  $\lambda_{ex}$  450 nm;  $\lambda_{em}$  575 nm (v toluenu)

rozpustný v – např. toluenu, xylenu, chloroformu, trichlorbenzenu, chlorbenzenu

### 3.3. Připravené funkční vrstvy

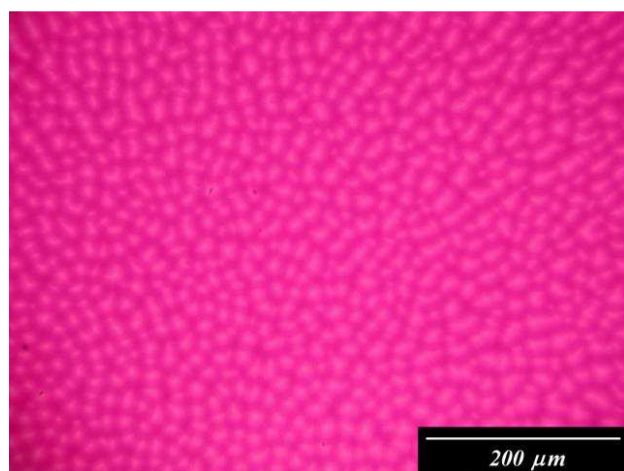
Pro všechny experimenty byly připraveny funkční vrstvy jednotlivých solárních článků vždy takového složení, jak je uvedeno v tabulce (Tab. 1). Dále je uvedeno, zda byla připravená vrstva do té míry homogenní, aby bylo možno na připraveném vzorku provést určitý typ měření. Z tabulky je patrné, že pro vrstvy polymeru P3HT, směsi P3HT+PCBM a směsi U10+PCBM se nepodařilo provést elektrická měření. V těchto případech nedošlo ke vzniku homogenní vrstvy. Například na Obr. 29 a 30 je klasický příklad nehomogenní funkční vrstvy U10+PCBM. U této vrstvy došlo ke krystalizaci, a pokud jsme přiložili elektrické napětí na takovou nehomogenní vrstvu, došlo k jejímu průrazu.

Tab. 1 – Uspořádání měřených vzorků.

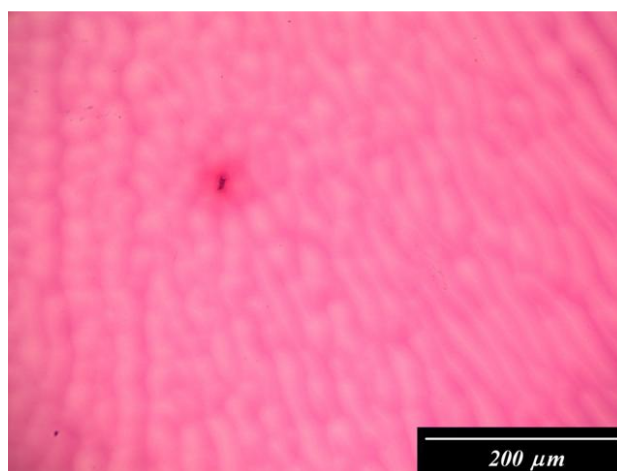
organické materiály ve funkční vrstvě	hmotnostní poměry materiálů	optické měření	elektrické měření
P3HT	1	✓	✗
P3HT:PCBM	1:4	✓	✗
PPV	1	✓	✓
PPV:PCBM	1:2	✓	✓
PPV:U10	1:1	✓	✗
PPV:U10:PCBM	1:5:2	✓	✓
U10:PCBM	5:2	✓	✓

#### 3.3.1. Mikrofotografie vrstev

Na mikrofotografiích jsou v detailu zachyceny struktury na povrchu připravených vrstev. Tyto mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu *Nikon Ellipse E200*. U vrstev, ve kterých došlo ke vzniku krystalů, jsou uvedeny i mikrofotografie pořízené za použití polarizovaného světla kvůli lepšímu zobrazení vzniklých krystalů.

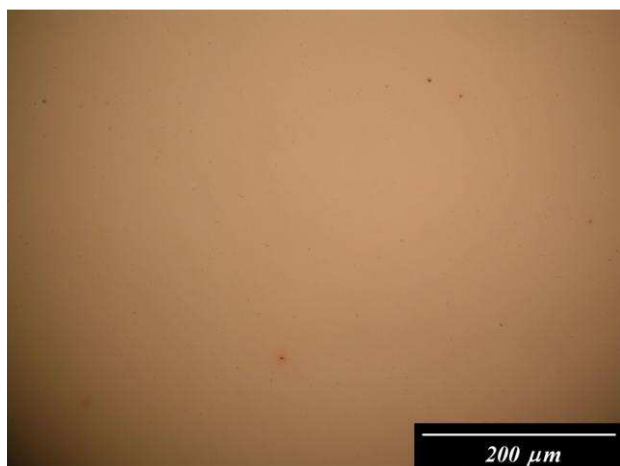


Obr. 21 – Mikrofotografie vrstvy P3HT.

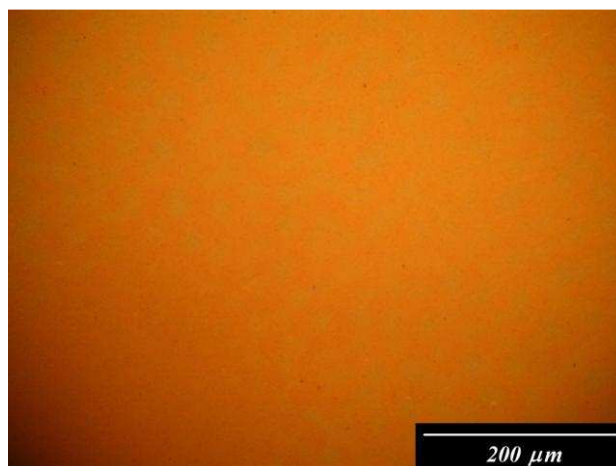


Obr. 22 – Mikrofotografie vrstvy P3HT+PCBM.





*Obr. 23 – Mikrofotografie vrstvy PPV.*



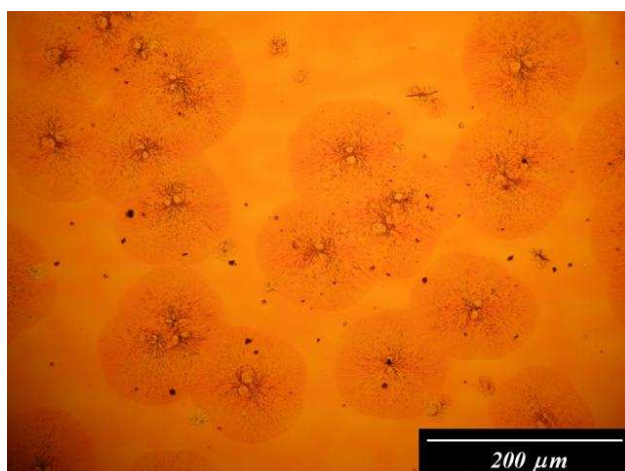
*Obr. 24 – Mikrofotografie vrstvy PPV+PCBM.*



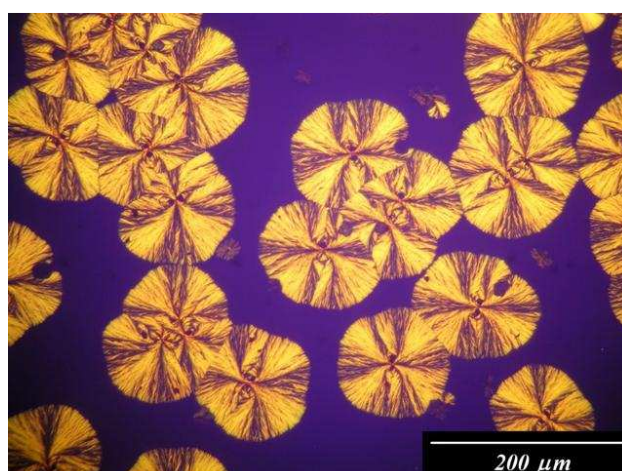
*Obr. 25 – Mikrofotografie vrstvy PPV+U10.*



*Obr. 26 – Mikrofotografie vrstvy PPV+U10 při ozáření polarizovaným světlem.*



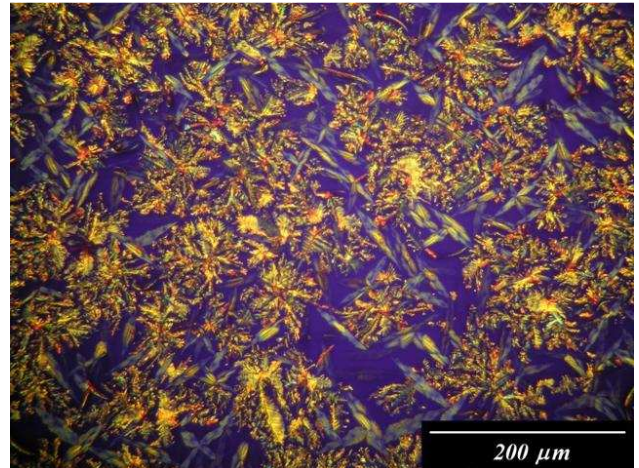
*Obr. 27 – Mikrofotografie vrstvy PPV+U10+PCBM.*



*Obr. 28 – Mikrofotografie vrstvy PPV+U10+PCBM při ozáření polarizovaným světlem.*



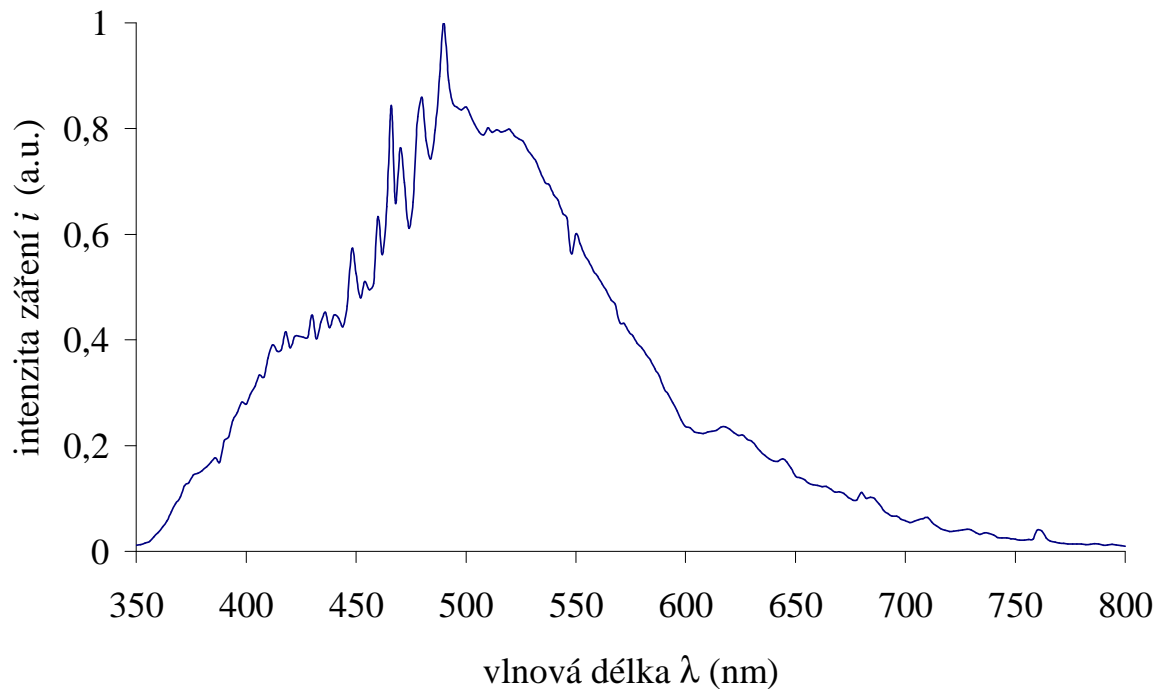
Obr. 29 – Mikrofotografie U10+PCBM.



Obr. 30 – Mikrofotografie U10+PCBM při ozáření polarizovaným světlem.

### 3.4. Zdroj záření

Pro stejnosměrné měření, impedanční spektroskopii a pro spektrálně rozlišené měření fotovodivosti, byla použita xenonová výbojka LSH 502 (450W). Paprsek procházel přes optickou soustavu čoček a monochromátoru MSH 101 do kryostatu, kde dopadal na vzorek. Intenzita dopadajícího paprsku bílého světla byla 0,0019 W. Spektrum záření (Obr. 31) má intenzivní pás v široké oblasti viditelného spektra.



Obr. 31 – Normované spektrum použité xenonové výbojky LSH 502 (450W).

## 3.5. Metody měření

### 3.5.1. UV-VIS spektroskopie

Tato metoda byla použita pro měření absorpce záření v ultrafialové a viditelné oblasti spektra [16]. Dochází při tom k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů, absorpce záření souvisí tedy s přechodem elektronu mezi energetickými hladinami v molekule. Absorpce záření je přímo úměrná koncentraci absorbující látky a tloušťce absorbující vrstvy. Pomocí UV-VIS spektroskopie můžeme měřit transmittanci  $T_r$ , což je relativní část prošlého záření

$$T_r = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (14)$$

v které  $\Phi_0$  představuje dopadající zářivý tok a  $\Phi$  prošlý zářivý tok.

Lze také měřit absorbanci  $A$ , což je záporný dekadický logaritmus transmittance

$$A = -\log T_r = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}, \quad (15)$$

Pro měření byl využit jednopaprskový spektrometr *Cary 50* od firmy Varian. Spektrometr se skládal ze zdroje záření, z mřížky pro izolaci pásma energie a detektoru, který měřil energii propuštěnou vzorkem. Mezi mřížku a detektor byl umístěn vzorek.

### 3.4.2 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence zahrnuje zářivé přechody fosforescenci a fluorescenci. Fotoluminiscenci vykazují především molekuly s konjugovanými dvojnými vazbami.

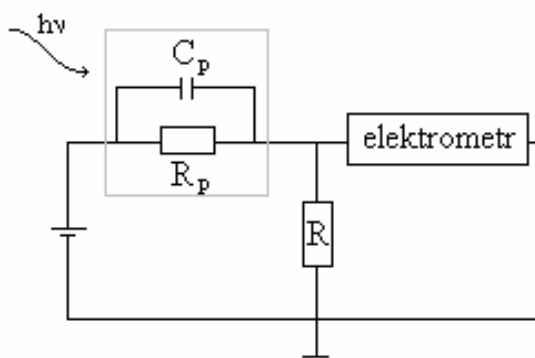
K měření byl využíván jednopaprskový spektrofotometr *Aminco Bowman*. Při měření je paprsek ze zdroje rozdělen na dva, z jednoho paprsku je vymezena vhodná vlnová délka emisním monochromátorem, poté excitační paprsek vstupuje do kyvety se vzorkem (v našem případě prochází vrstvou organického materiálu na skle), kde vyvolá fluorescenční emisi. Emisní paprsek poté prochází excitačním monochromátorem a tím se již izoluje vlnová délka pro měření. Signál obou paprsků je následně vyhodnocen ve fotonásobiči.

Vzorky byly charakterizovány emisními spektry (závislost intenzity emise na vlnové délce).

### 3.5.2. Stejnoseměrné měření

Jedním ze základních parametrů jak charakterizovat solárních články je pomocí volt-ampérové charakteristiky (závislost proudu na napětí) při osvětlení.

Tyto volt-ampérové charakteristiky byly měřeny elektrometrem *Keithley 6517A ELECTROMETER*, který mohl snímat hodnoty proudu od 2 pA do 200 mA při napětí od 200 mV do 200 V. Schéma měřící aparatury je znázorněno na Obr. 32

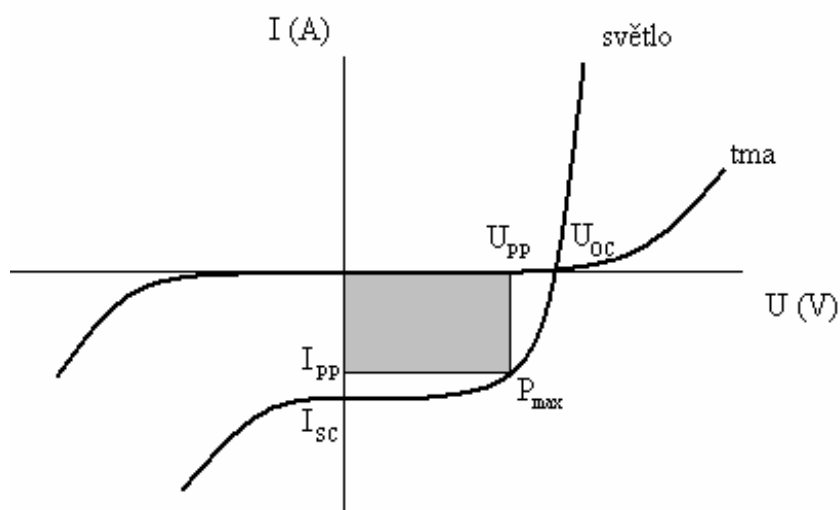


Obr. 32 – Schéma měřicí aparatury pro stejnosměrné měření,  $R$  je vstupní odpor zesilovače,  $C_P$  a  $R_P$  tvoří vzorek.

### 3.5.2.1. Způsob vyhodnocení stejnosměrného měření

Byly naměřeny volt-ampérové charakteristiky připravených vzorků za tmy a při osvětlení. Typický tvar těchto charakteristik je znázorněn na Obr. 33. Pro křivku za tmy je typické, že prochází počátkem. Křivka, která odpovídá měření vzorku za osvětlení, je posunuta směrem k nižším proudům a protíná napěťovou osu v kladné hodnotě. Průsečík s osou  $x$  (napěťovou) vyjadřuje napětí naprázdno  $U_{OC}$  (Open Circuit) a průsečík křivky s osou  $y$  (proudovou) vyjadřuje proud nakrátko  $I_{SC}$  (Short Circuit).

Dále lze z volt-ampérové charakteristiky vzorku za světla určit hodnotu maximálního výkonu článku  $P_{max}$ , která je dána součinem proudu maximálního výkonu  $I_{PP}$  a napětí maximálního výkonu článku  $U_{PP}$ .



Obr. 33 – Graf zobrazující typické volt-ampérové charakteristiky fotovoltaiického článku za tmy a při osvětlení. Jsou na něm zobrazeny důležité parametry fotovoltaiického článku, jako napětí naprázdno  $U_{OC}$  (Open Circuit voltage), proud nakrátko  $I_{SC}$  (Short Circuit current), proud a napětí maximálního výkonu článku  $I_{PP}$  a  $U_{PP}$  (current and voltage at maximum power output).

Velmi významným parametrem solárního článku je tzv. faktor plnění  $FF$  (fill factor), který je definován vztahem

$$FF = \frac{I_{PP} U_{PP}}{I_{SC} U_{OC}} . \quad (16)$$

Účinnost přeměny energie záření na energii elektrickou se definuje vztahem

$$\eta = \frac{P}{P_0} = \frac{I_{SC} U_{OC} FF}{P_0} , \quad (17)$$

kde  $P$  je výstupní výkon článku a  $P_0$  je celkový výkon záření dopadající na článek o ploše  $S$ .

Dobrá účinnost solárního článku vyžaduje především vysoké hodnoty  $I_{SC}$ ,  $U_{OC}$  a  $FF$ .

### 3.5.3. Impedanční spektroskopie

Pomocí impedanční spektroskopie byly charakterizovány elektrické vlastnosti materiálů. Tato metoda patří běžným a standardním elektroanalytickým metodám. Slouží zejména ke zkoumání dynamických vlastností vázaných nebo volných nábojů v pevných a kapalných materiálech.

Jednou ze základních veličin, které charakterizují obvodový prvek z elektrického hlediska, a které lze získat jeho měřením, jsou impedance  $Z$  a admittance  $Y$ . Admittance je převrácenou hodnotou impedance ( $Y = Z^{-1}$ ).

Napětí, proud a impedance v komplexním tvaru jsou vyjádřeny

$$U = U_0 \sin j(\omega t + \varphi_1) , \quad (18)$$

$$I = I_0 \sin j(\omega t + \varphi_2) , \quad (19)$$

$$Z = Z_0 \sin(j\beta) , \quad (20)$$

kde  $\beta = \varphi_1 - \varphi_2$  a  $Z_0 = U_0 / I_0$ , kde  $Z_0$ ,  $U_0$  a  $I_0$  jsou amplitudy impedance, napětí a proudu.

Při námi prováděném vyhodnocení byl využit vztahu

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) , \quad (21)$$

kde  $\text{Re}(Z) = R_S$ ,  $R_S$  je rezistance a  $\text{Im}(Z) = X_S$ ,  $X_S$  je reaktance.

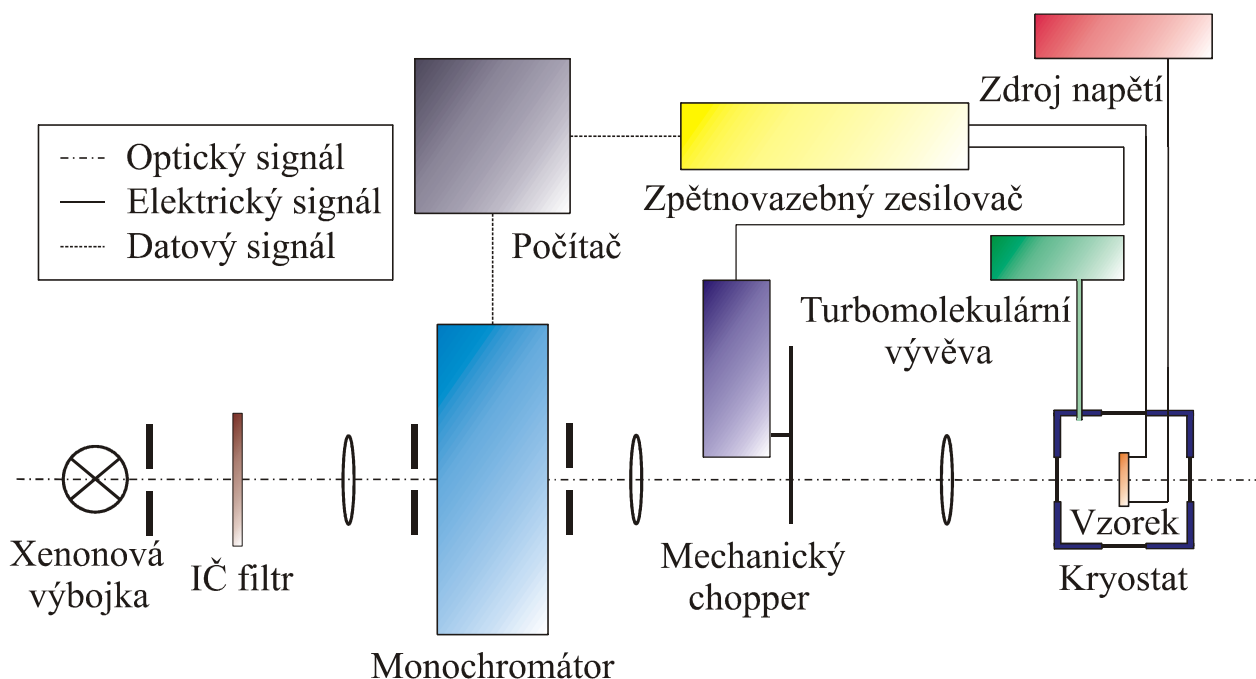


### 3.5.4. Spektrálně rozlišené měření fotovodivosti

Při měření spektrálně rozlišené fotovodivosti bylo fotogenerace nosičů náboje dosaženo stálým zářením s postupně se měnící vlnovou délkou [17]. Měření v závislosti na spektrální odezvě poskytuje důležité informace o fotogeneraci volných nosičů náboje. Například může být použito pro určení elektronové struktury polovodiče nebo pro detekci přítomnosti nečistot, či dokonce míry znečištění. Touto metodou lze studovat dynamiku rekombinace nosičů náboje pomocí změny intenzity ozáření, frekvence či intenzity přikládaného elektrického pole. Nicméně je třeba mít na paměti, že touto metodou měříme náboj s dlouhou dobou života, tudíž převážně nosiče náboje zachycené v pastech či z pastí uvolněných. Takto získaná data jen částečně vypovídají o skutečné fotogeneraci a o mechanismu rekombinace.

Přístrojové uspořádání experimentu je znázorněno na Obr. 34. Pro excitaci byla jako zdroj záření použita xenonová výbojka *LSH 502 (450W)*, jejíž zářivé spektrum je uvedeno na Obr. 31. Optický paprsek procházel infračerveným filtrem a pomocí čoček byl fokusován do monochromátoru *MSH 101*. Během měření byla počítačem řízena vlnová délka paprsku vycházejícího z monochromátoru. Takto upravený paprsek procházel skrz otočné kolečko mechanického chopperu *SR 540*. Optická dráha paprsku byla tedy pravidelně zastiňována a paprsek přerušován v pravidelných pulsech o frekvenci 30 Hz. Paprsek byl následně fokusován do kryostatu *VPF-475* tak, aby dopadal na měřenou elektrodu vzorku.

Z kryostatu byl pomocí turbomolekulární vývěvy *Pfeiffer vacuum TSH 071 E* odčerpán vzduch. Jako zdroj napětí pro přiložení konstantního předpětí na vzorek byl použit *Keithley 6517 A*. Pro samotné měření fotoproudu byl použit zpětnovazebný zesilovač *Lock-in Amplifier SR 850 DSP*. Zpětnovazebný zesilovač byl synchronizován s pulsy mechanického chopperu a naměřená data byla opět snímána počítačem.

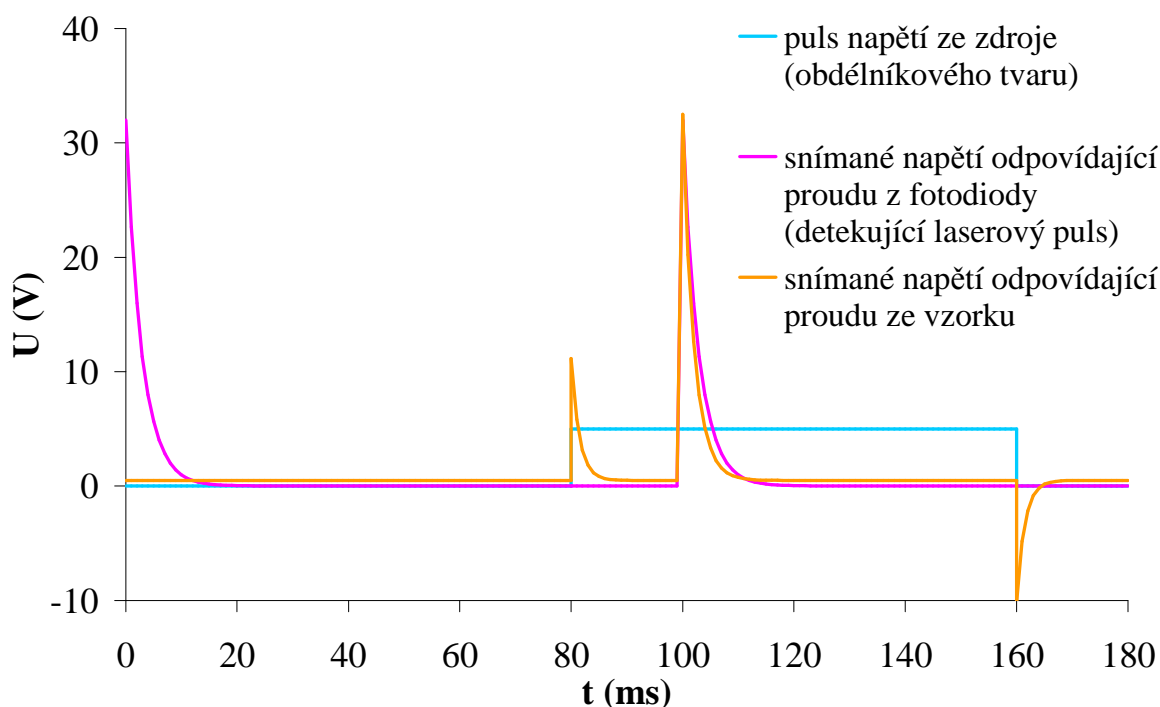


Obr. 34 – Schéma aparatury pro měření spektrálně rozlišené fotovodivosti.

### 3.5.5. Metoda transientního fotoproudu

Metoda transientního fotoproudu spočívá v zaznamenávání časově rozlišené odezvy fotoproudu na excitaci laserovým pulsem při přiložení elektrického pole na vzorek s vysokým odporem [12]. Všechny měřené vzorky byly sandwichového uspořádání, tedy funkční vrstva se nacházela mezi dvěma navzájem vodorovnými kontakty. Při absorpci laserového pulsu vzorkem dojde k vytvoření volných nosičů náboje. Pohyb nosičů náboje vzorkem způsobený vlivem vnějšího elektrického pole vede ke generaci proudu, který odpovídá posuvnému proudu ze vzorku a tento proud je zaznamenán. Blokující kontakty slouží k injekci náboje z kontaktu, proto je měřen primární fotoproud. Volné nosiče náboje vygenerované laserovým pulsem vytvoří z počátku jen velmi tenký pás, který ovšem postupuje napříč vzorkem k opačné elektrodě a během tohoto postupu se rozšiřuje. Pakliže ve vzorku nejsou přítomny pasti, není jimi transport náboje ovlivněn a rozptyl svazku je ovlivněn pouze difuzí. Ve skutečnosti je transport volných nosičů náboje pastmi ovlivňován, což má za následek ještě větší rozptyl primárně vzniklého svazku nosičů náboje.

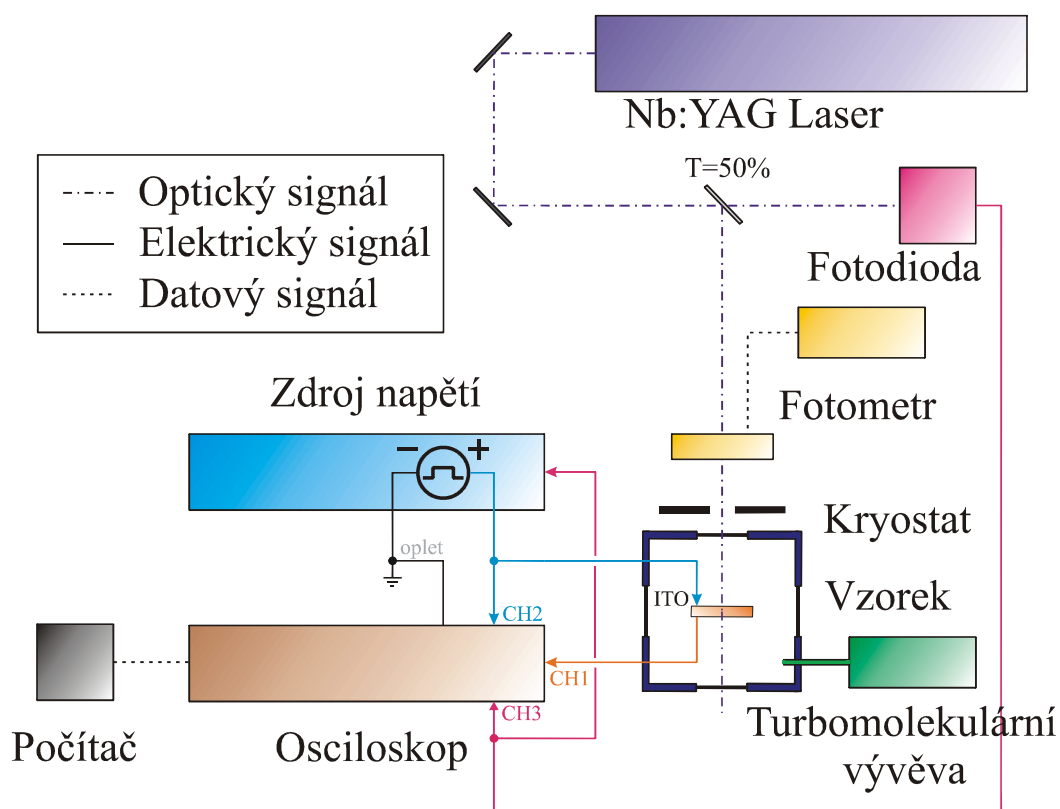
Přístrojové uspořádání experimentu je znázorněno na Obr. 36. Jako zdroj záření byl použit Laser *Nb:YAG Exspla PL 2143A/SH/TH* (byla nastavena vlnová délka 355 nm a frekvence pulsů byla 10 Hz). Puls světelného paprsku byl optickou soustavou nasměrován na polopropustné zrcadlo ( $T = 50\%$ ). Puls prošlého paprsku byl snímán fotodiodou *Thorlabs DET10A* a byl převeden na řídicí signál pro spuštění samotného měření (zdroje napětí a osciloskopu). Časová posloupnost zpuštění napěťového pulsu a samotného měření je přibližena na Obr. 35.



Obr. 35 – Časová posloupnost zpuštění napěťového pulsu a měření odezvy vzorku.

Laser vysílá světelné pulsy každých 100 ms. Napětový obdélníkový puls musí trvat tak dlouho, abychom v něm byli schopni zaznamenat celou odezvu na světelný puls ze vzorku. Zároveň se odezva nesmí nacházet v oblasti přechodového jevu vznikajícího při náhlé změně hodnoty napětí při obdélníkovém napětovém pulsu. Jak je patrné na Obr. 35, kde je nastíněn model časového nastavení tak, jak se používá. Na obrázku jsou vidět dva světelné pulzy. První v čase  $t = 0$  ms při napětí 0 V, který slouží pro spuštění trigeru, druhý v čase  $t = 100$  ms je při napětí  $U \neq 0$  V a měří se transientní fotovodivost vzorku.

Na té části pulsu světelného paprsku, která směřuje na vzorek, byla pomocí sondy fotometru změřena intenzita. Puls poté procházel skrz štěrbinu do kryostatu VPF-475 a dopadal na měřenou elektrodu vzorku. Z kryostatu byl pomocí turbomolekulární vývěvy Pfeiffer vacuum TSH 071 E odčerpán vzduch. Na vzorek byl krátce před pulsem světelného paprsku přiložen ze zdroje napětí Tektronix AFG 3021B (rozsah nastavení napětí  $\pm 10$  V) napětový obdélníkový puls. Tento puls byl změřen osciloskopem Tektronix 2024B, jako i odezva ze vzorku při průchodu pulsu světelného paprsku.



Obr. 36 – Schéma aparatury pro měření transientního fotoproudu.



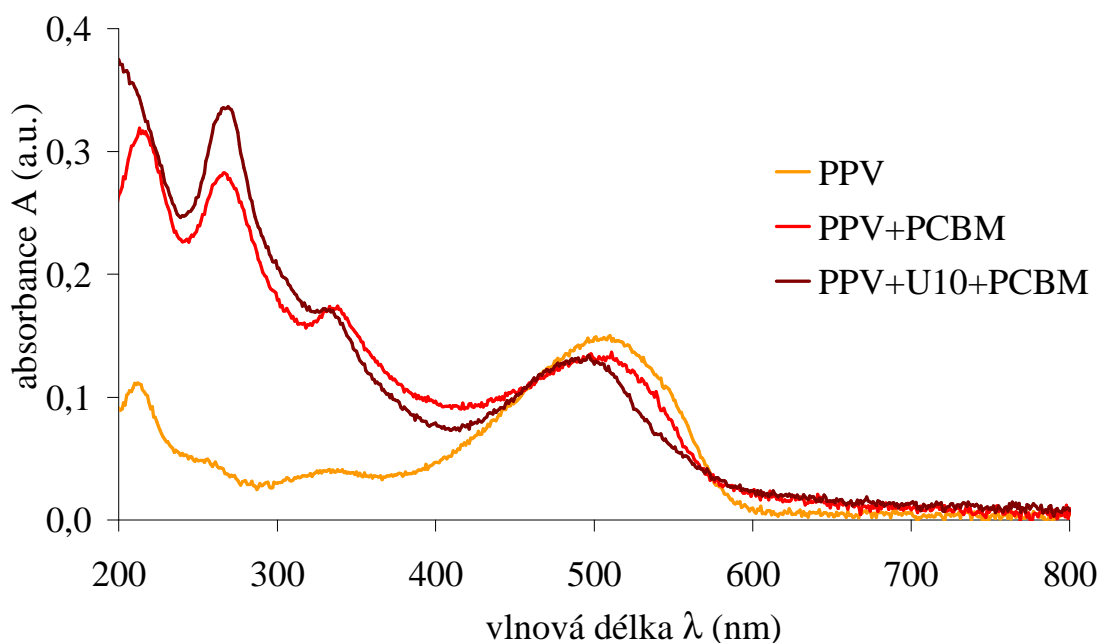
## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1. Optická charakterizace materiálů

Vzorky pro měření optických vlastností materiálů byly připraveny podobně jako vzorky pro elektrická měření metodou rotačního nanášení. V tomto případě však podložku tvořilo křemenné sklo bez vrstvy ITO. I tato skla musela být dokonale čistá, aby případné nečistoty neovlivňovaly výsledky měření.

#### 4.1.1. Absorpční měření

Měření absorbance bylo provedeno u všech vzorků. Absorpční spektra jednotlivých vzorků byla zaznačena do grafů.

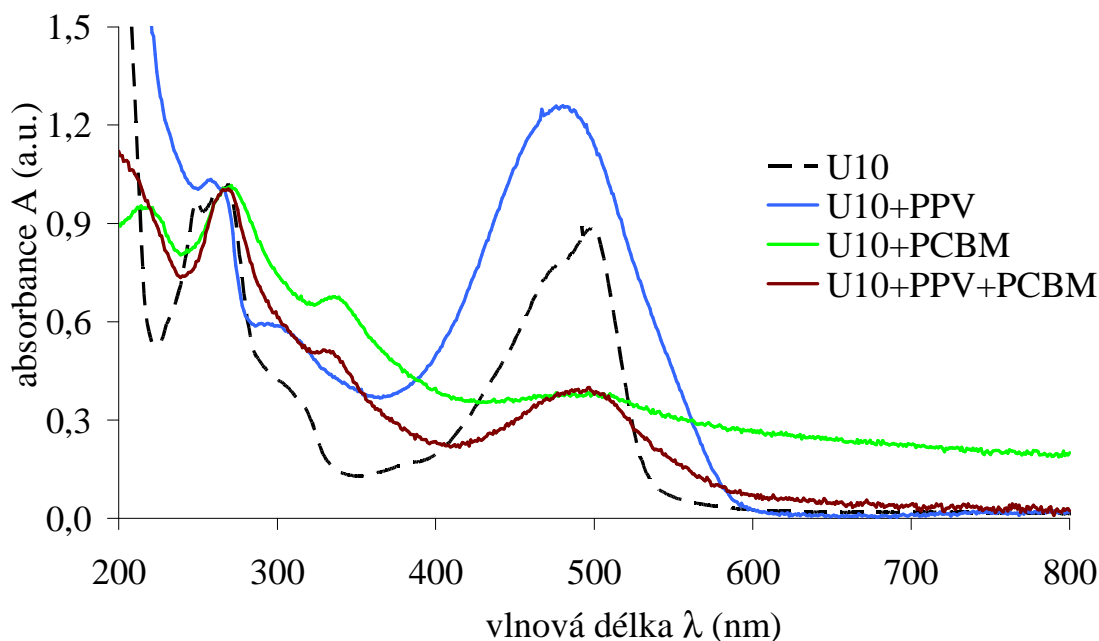


Obr. 37 – Absorpční spektra vzorků obsahujících polymer PPV.

Z grafu (Obr. 37) je patrné, že absorpční spektrum čistého polymeru PPV vykazuje významné absorpční maximum v rozmezí 500–510 nm. Skleněnou podložkou použitou na přípravu vzorku pro elektrické měření však neprochází světlo s vlnovou délkou nižší jak 350 nm. Je tedy patrné, že pro tato měření je rozhodující absorpce vzorků v okolí maxima 500–510 nm.

Spektrum vzorku směsi PPV+PCBM na Obr. 37 obsahovalo typické absorpční maximum dané polymerem PPV v rozmezí vlnových délek 500–510 nm a navíc příspěvek absorpce v rozmezí vlnových délek 250–400 nm se dvěma výraznými absorpčními maximy v rozmezí vlnových délek 260–270 nm a 325–335 nm způsobený derivátem fullerenu PCBM.

U vzorku obsahující směs PPV+U10+PCBM na Obr. 37 jsou opět patrné zvýšené hodnoty absorpce typické pro PCBM, navíc došlo k lehkému posunu absorpčního maxima zřejmě vlivem absorpčního spektra pigmentu U10. Nicméně pigment U10 absorbuje ve velmi podobné oblasti jako polymer PPV.



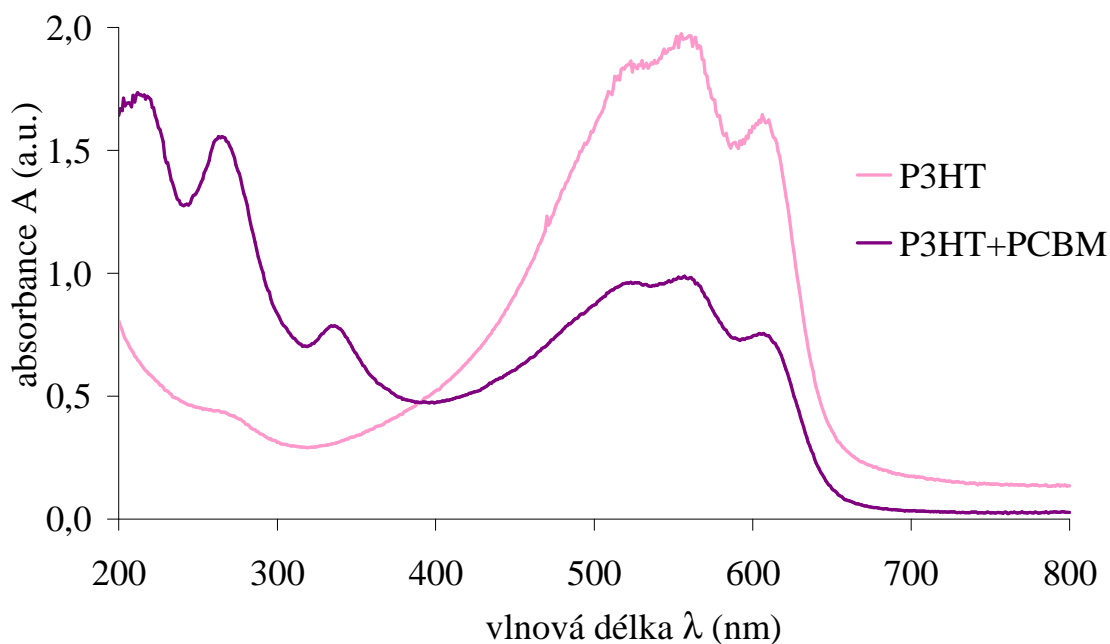
Obr. 38 – Absorpční spektra vzorků obsahujících pigment U10.

Absorpční spektrum čistého pigmentu U10 je na Obr. 38 uvedeno jen pro lepší porovnání.

U vzorku směsi U10+PPV došlo k nárůstu míry absorpce v rozmezí vlnových délek 280–590 nm oproti absorpci čistého pigmentu U10, díky přidavku PPV.

Absorpční spektrum vzorku směsi U10+PCBM (Obr. 38) vykazovalo v celém měřeném rozsahu vysoké hodnoty absorpce s málo výraznými maximy. Tento nárůst nicméně nebyl způsobem zvýšením absorpce, ale naopak zřejmě dochází k rozptylu dopadajícího světla na vzniklých krystalech v této vrstvě, jak bylo pozorováno na mikrofotografiích této vrstvy (Obr. 29 a 30). Nicméně i přes tento rozptyl pozorujeme nové absorpční maximum typické pro molekuly PCBM v rozmezí vlnových délek 325–335 nm.

Absorpční spektrum vzorku směsi U10+PPV+PCBM na Obr. 38 kopíruje absorpční spektrum vzorku U10+PCBM, ale míra rozptylu je zde podstatně menší a tedy jednotlivé absorpční maxima jsou výraznější.



Obr. 39 – Absorpční spektra vzorků obsahujících polymer P3HT.

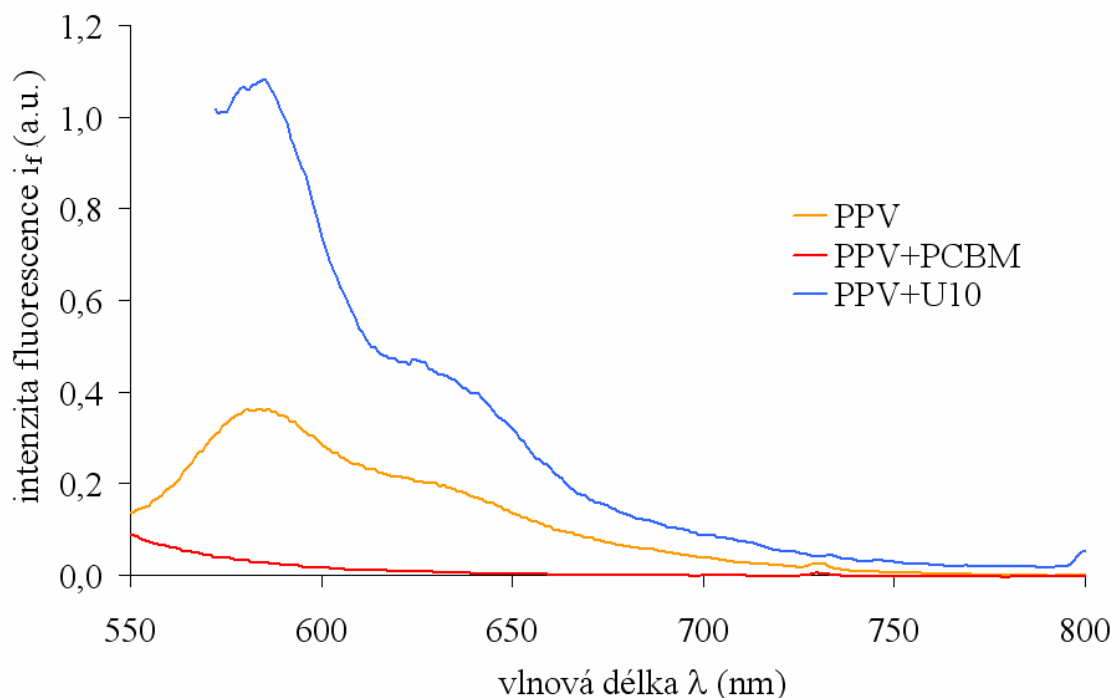
Z absorpčního spektra vzorku čistého polymeru P3HT (Obr. 39) je vidět, že tento polymer významně absorbuje v rozmezí vlnových délek 450–650 nm.

Při porovnání absorpčních spekter vzorku čistého polymeru P3HT a vzorku směsi P3HT+PCBM je na první pohled viditelný nárůst absorpce typický pro PCBM. V rozmezí vlnových délek 250–400 nm se nachází opět dvě významná absorpční maxima v rozmezí vlnových délek 260–270 nm a 325–335 nm. Stejný jev byl pozorován i v předešlém grafu, při porovnání vzorků obsahujících přísadku PCBM a nikoli.

Pokles absorpčního maxima typického pro polymer P3HT je způsoben tím, že vrstvy připravené s přísadkou PCBM jsou obecně tenčí. To je způsobeno tím, že při přidání molekul PCBM do roztoku polymeru se snižuje jeho hustota, a tedy při přípravě vrstvy (rotačním nanášením) je vzniklá vrstva užší.

#### 4.1.2. Fluorescence

Měření fluorescence bylo provedeno u všech vzorků. Emisní spektra jednotlivých vzorků byla zaznamenána do grafů. Vzorky byly měřeny pro excitační vlnovou délku  $\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$ , kromě vzorků obsahujících polymer P3HT, ty byly měřeny pro  $\lambda_{\text{ex}} = 550 \text{ nm}$ .



Obr. 40 – Emisní spektra vzorků PPV, PPV+PCBM a PPV+U10 měřená při  $\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$ .

Z emisního spektra čistého PPV na Obr. 40 je vidět významné emisní maximum v rozmezí vlnových délek 580–590 nm. Z toho vyplývá, že u vzorku z čistého PPV dochází k fluorescenci, a tudíž k opětovnému vyzařování absorbované energie.

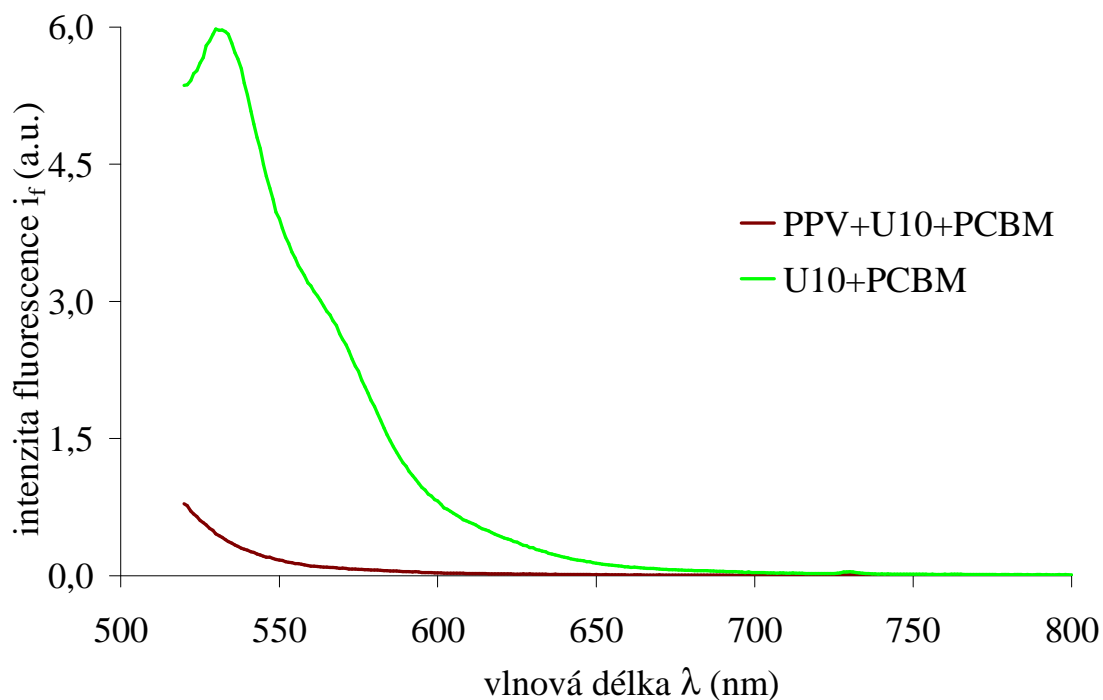
U vzorku obsahujícího směs PPV+PCBM (Obr. 40) fluorescenci nepozorujeme. V grafu je jen viditelný dobřeh excitace. Z grafu lze konstatovat, že přidavek PCBM vede ke zhášení fluorescence.

Ve vzorku směsi PPV+U10 na Obr. 40 nedocházelo ke zhášení fluorescence a vzorek vykazoval fluorescenci se stejnými emisními maximy jako čistý PPV.

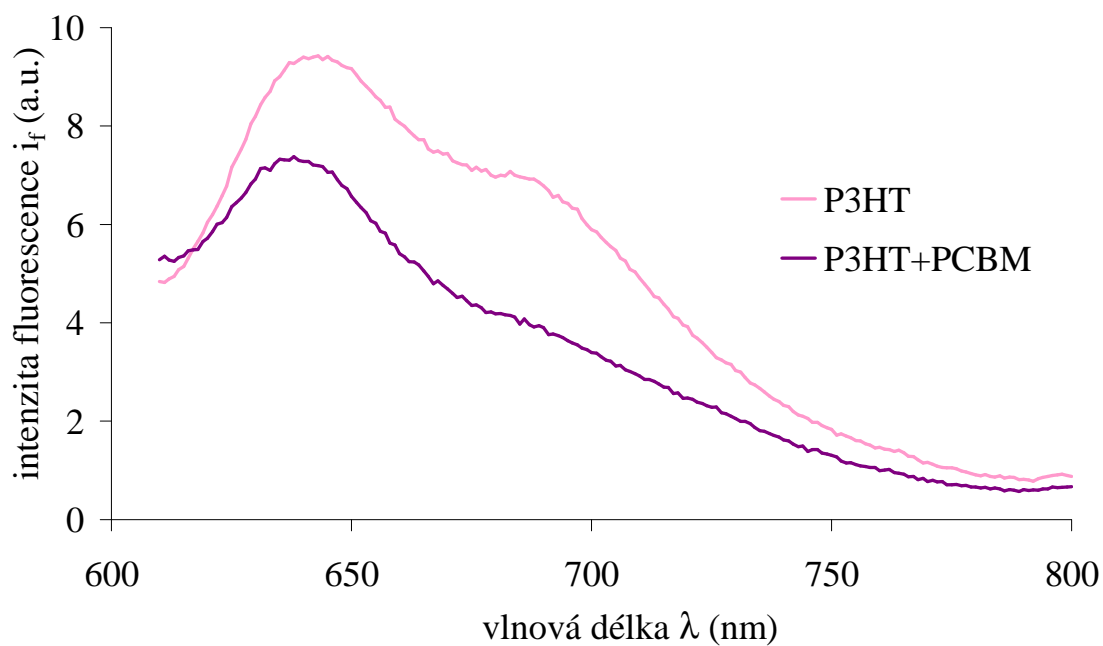
Při pohledu na emisní spektrum vzorku směsi U10+PCBM na Obr. 41 je vidět, že dochází k intenzivní fluorescenci s poměrně významným emisním maximem v rozmezí vlnových délek 525–535 nm. Proto v tomto případě zřejmě nedochází ke zhášení fluorescence pigmentu U10 ani po přidání PCBM.

V emisním spektru vzorku směsi PPV+U10+PCBM (Obr. 41) je opět viditelný jen nepatrný dobřeh excitace a fluorescence nebyla zaznamenána.

V případě emisního spektra vzorku polymeru P3HT (Obr. 42) pozorujeme výraznou fluorescenci s emisními maximy v rozmezí vlnových délek 635–650 nm a 680–690 nm. U tohoto polymeru opět dochází k významnému uvolnění absorbované energie pomocí zářivého přechodu.



Obr. 41 – Emisní spektra vzorků PPV+U10+PCBM a U10+PCBM měřená při  $\lambda_{ex} = 485$  nm.

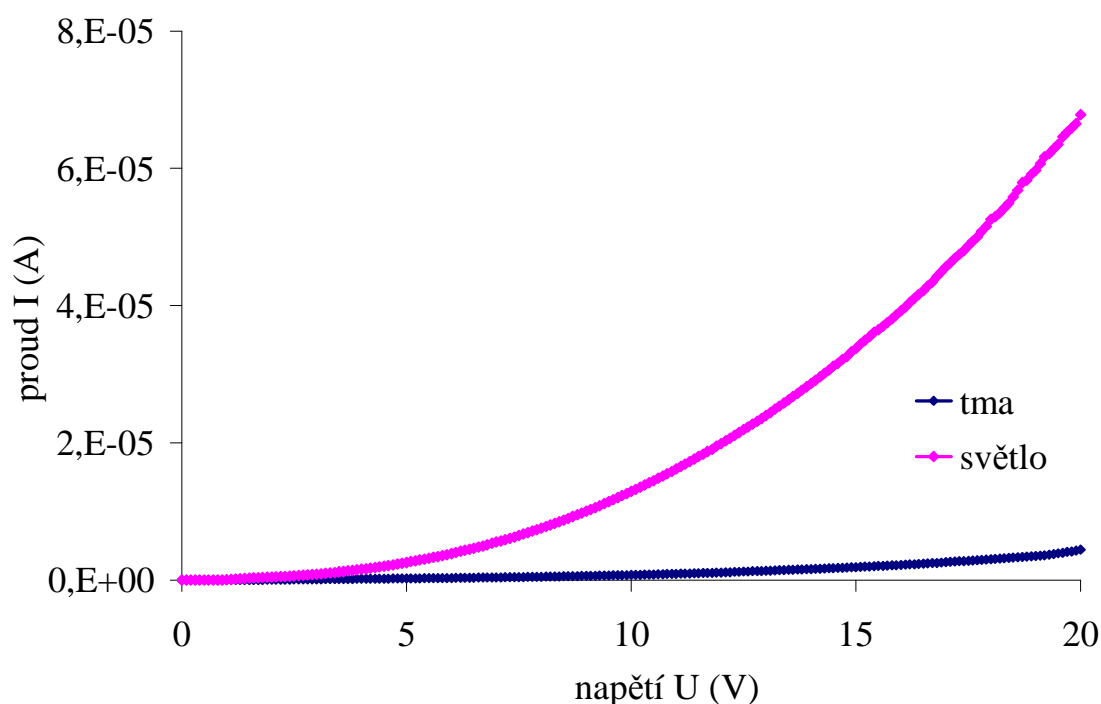


Obr. 42 – Emisní spektra vzorků P3HT a P3HT+PCBM měřená při  $\lambda_{ex} = 550$  nm.

Přídavkem PCBM se bohužel nepodařilo dosáhnout výrazného zhášení, jako tomu bylo u vzorku s polymerem PPV a připravený vzorek směsi P3HT+PCBM (Obr. 42) také vykazoval fluorescenci.

## 4.2. Stejnoseměrná měření

Byly měřeny závislosti proudu na napětí, tzv. volt-ampérové charakteristiky (dále jen V-A charakteristiky) a to za tmy a za osvětlení. Osvětlení bylo zajištěno xenonovou výbojkou, jejíž specifikace již byly uvedeny výše. Samotné měření bylo prováděno postupným zvyšováním hodnot napětí a zaznamenáváním odpovídajících hodnot proudu. Jakmile hodnoty proudu dosáhly  $5 \cdot 10^{-4}$  A bylo měření zastaveno, protože další zvyšování hodnot napětí by mohlo mít za následek znehodnocení vzorku. Vzorky byly před měřením umístěny do kryostatu, ze kterého byl následně vyčerpán vzduch. Poté bylo provedeno měření V-A charakteristiky za tmy. Následně byl vzorek osvětlen halogenovou výbojkou a změřena V-A charakteristika. Takto změřené V-A charakteristiky za tmy a za osvětlení byly zaneseny do grafů.

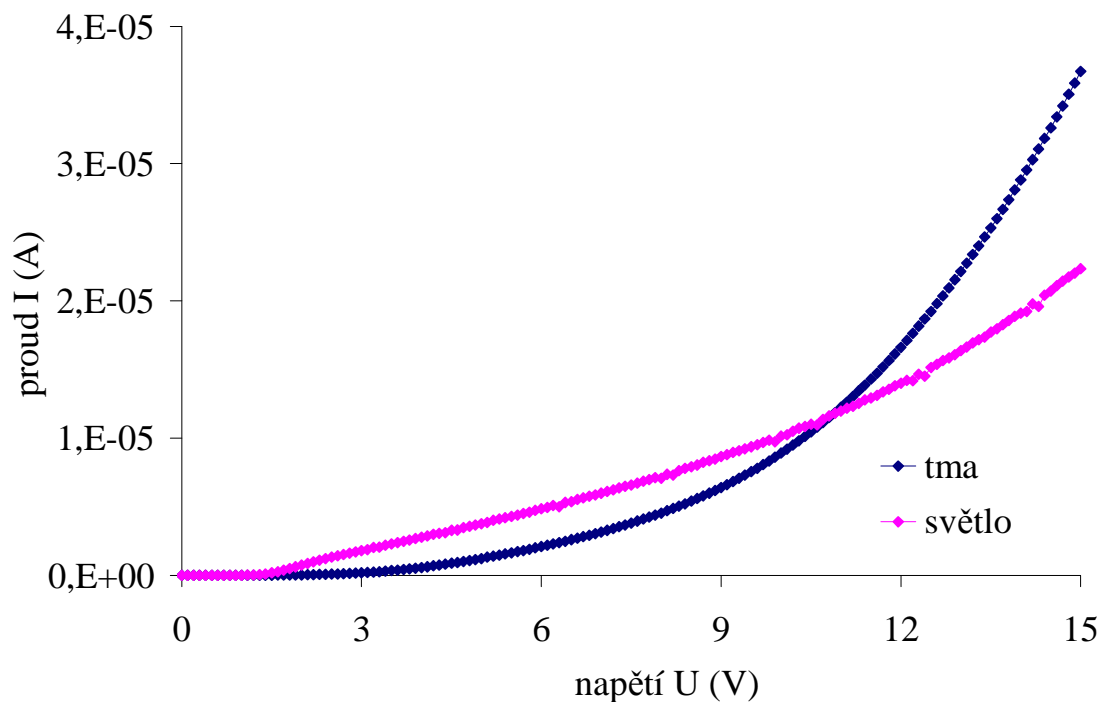


Obr. 43 – Volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV.

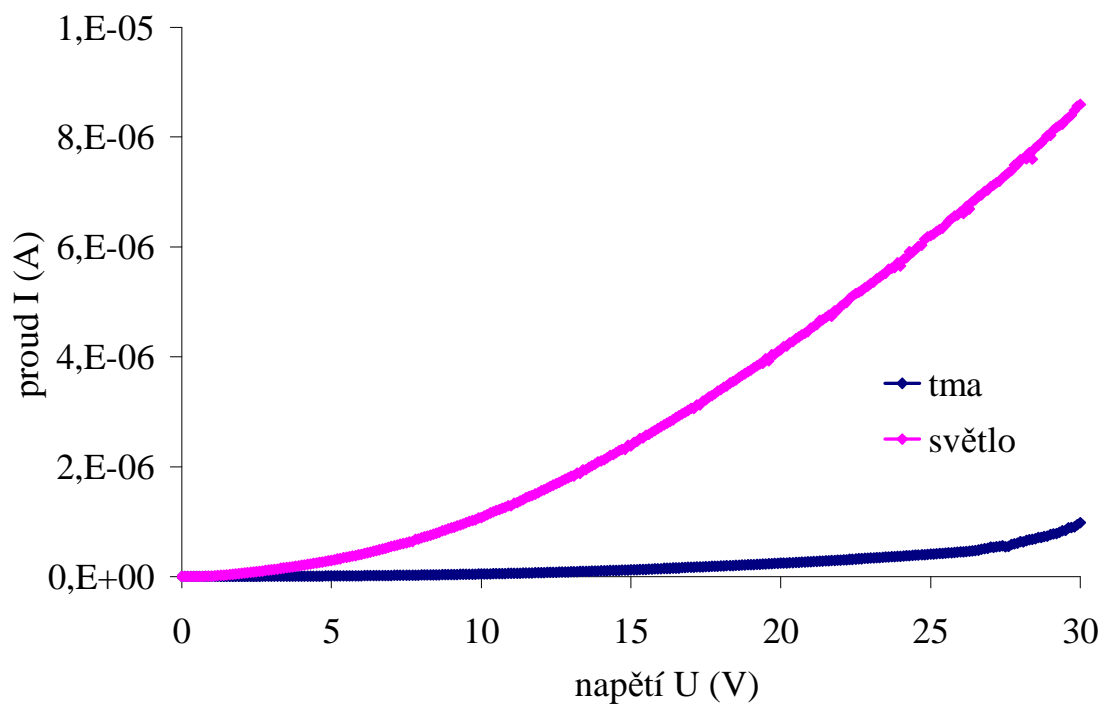
Měření V-A charakteristik (stejně jako i dalších elektrických měřeních) byly provedeno na vzorcích čistého polymeru PPV, směsi PPV+PCBM a směsi PPV+U10+PCBM. Pro vzorek PPV+U10 byly měřeny právě jen V-A charakteristiky, protože vzorek vykazoval velmi nízký konverzní výkon.

Z V-A charakteristiky vzorku čistého polymeru PPV (Obr. 43) je vidět, že dochází k výraznému nárůstu hodnot proudu pro stejnou hodnotu napětí při osvětlení vzorku xenonovou výbojkou. Ve vzorku tedy vznikají vlivem absorpce světla volné nosiče náboje, dochází tak k nárůstu vodivosti vzorku.

Na V-A charakteristikách vzorku směsi PPV+PCBM na Obr. 44 se objevil zajímavý jev. Hodnoty proudů po osvětlení jsou při nižším napětí vyšší než za tmy, ale s rostoucími hodnotami napětí se rozdíl snižuje, až od napětí 11 V protéká opět vyšší proud za tmy než za osvětlení.

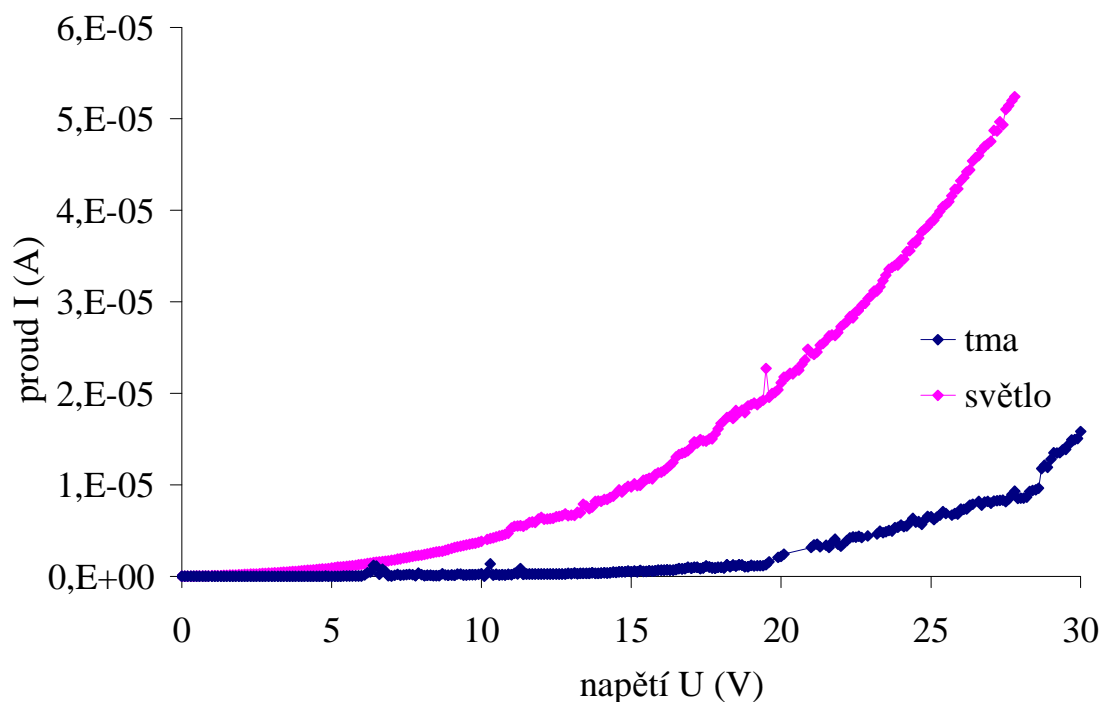


Obr. 44 – Volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV+PCBM.



Obr. 45 – Volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV+PCBM+U10.

U V-A charakteristiky vzorky směsi PPV+U10+PCBM na Obr. 45 dochází opět k výraznému nárůstu hodnot proudu pro stejnou hodnotu napětí při osvětlení vzorku xenonovou výbojkou.



Obr. 46 – Volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV+U10.

V-A charakteristiky vzorku směsi PPV+U10 (Obr. 46) již nejsou tak hladké jako předchozí. Nicméně i u tohoto vzorku lze pozorovat nárůst hodnot proudu za tmy a při osvětlení vzorku xenonovou výbojkou, pro odpovídající hodnotu napětí.

#### 4.2.1. Vyhodnocení fotovodivosti

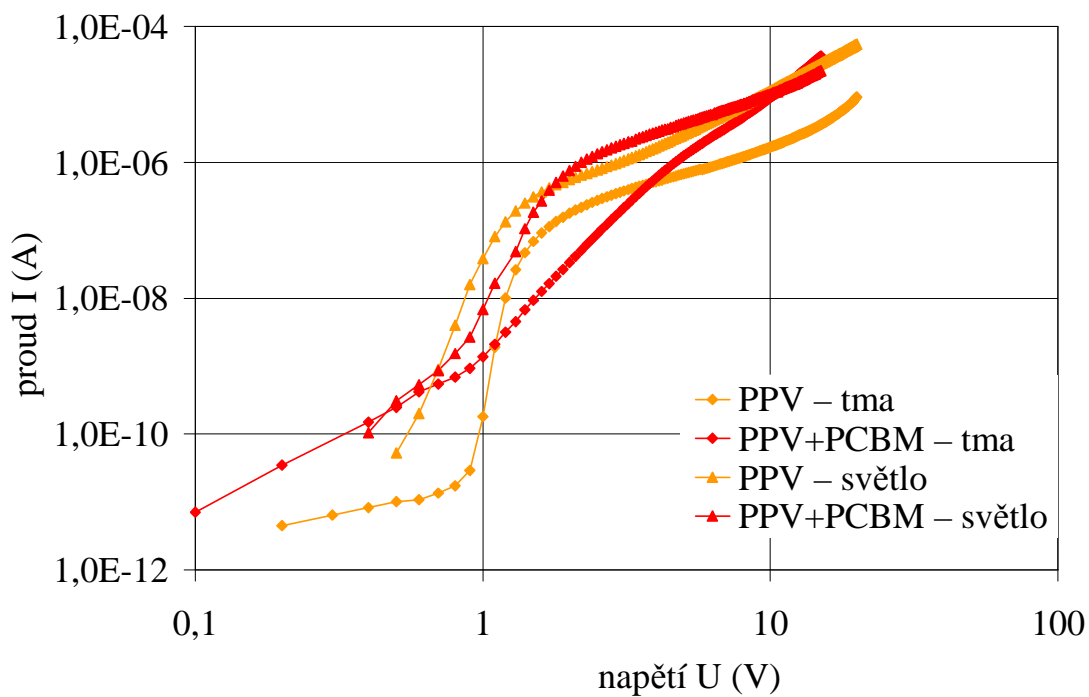
Hodnocení fotovodivosti bylo provedeno z volt-ampérových charakteristik. Do grafu byly vyneseny závislosti proudu na napětí v logaritmickém měřítku (Obr. 47 a Obr. 48). Tato závislost je vybrána záměrně pro lepší názornost.

V obou grafech (Obr. 47 a 48) byl posuzován vliv přídavku PCBM k polymeru PPV či ke směsi PPV+U10. Obecně lze z naměřených hodnot konstatovat, že PCBM nijak výrazně fotovodivost neovlivňuje. Zřejmě tady nedošlo k vytvoření vzájemně sesíťované struktury, díky které by byl možný přímý transport volných nosičů náboje k elektrodám příslušným typem molekul, jak bylo popsáno v teoretické části. Molekuly PCBM v objemu vrstvy zřejmě vytvořily jen shluky rozptýlených molekul, které díky své silné afinitě k elektronům jsou sice schopny podpořit disociaci excitonů, ale protože nejsou spojeny s rozsáhlejší strukturou schopnou odvést tyto elektrony k elektrodě, fungují zároveň i jako rekombinační centra.

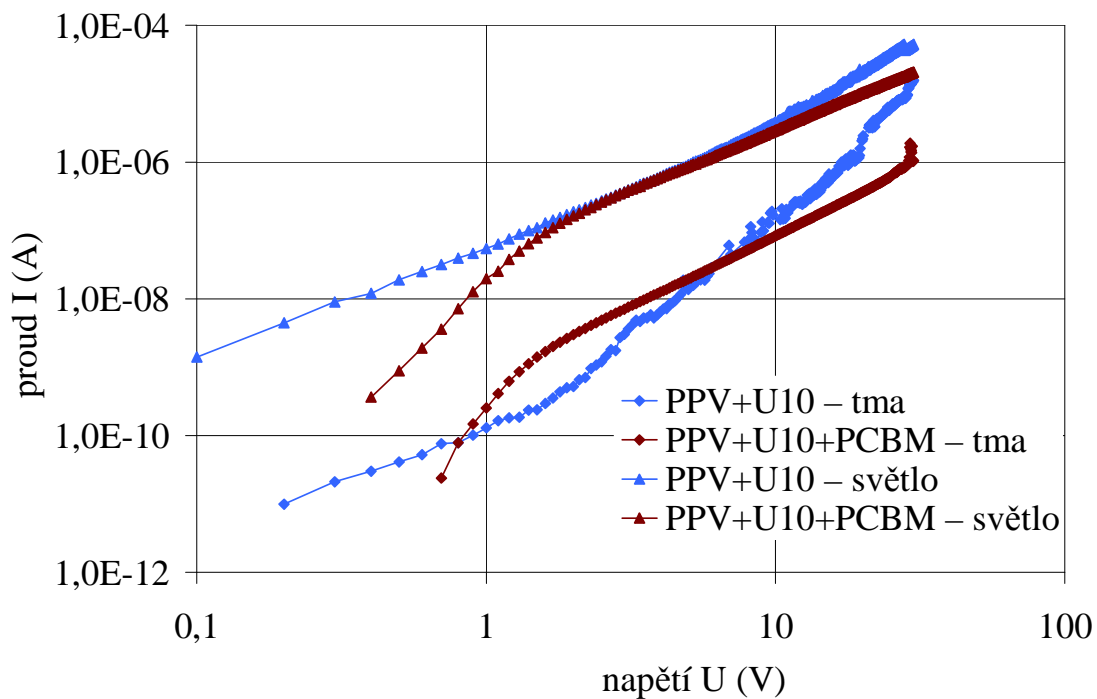
Tvar charakteristiky se nicméně změnil, což lze vysvětlit tím, že molekuly PCBM tvořily pasti. Tyto pasti způsobené již výše zmíněnými rozptýlenými shluky molekul PCBM, ovlivňují rozložení prostorového náboje v jednotlivých materiálech, a tím podstatně mění i tvar V-A charakteristik v logaritmickém měřítku.

Při osvětlení zůstává tvar charakteristik přibližně stejný, z čehož vyplývá, že přítomné pasti PCBM tvar charakteristiky při osvětlení neovlivňují. Nárůst fotovodivosti za světla oproti vodivosti za tmy je dán přímo polymerem PPV a jen minimálně je ovlivněn přídavkem PCBM.





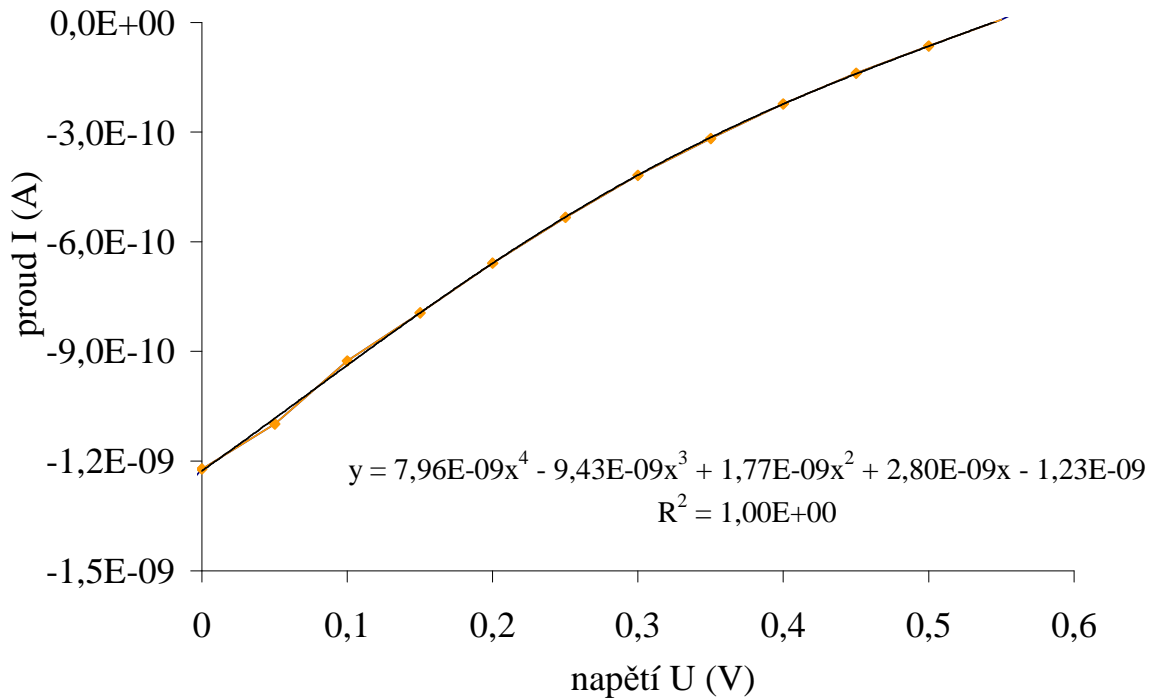
Obr. 47 – V-A charakteristiky v logaritmickém měřítku pro vyhodnocení fotovodivosti za tmy.



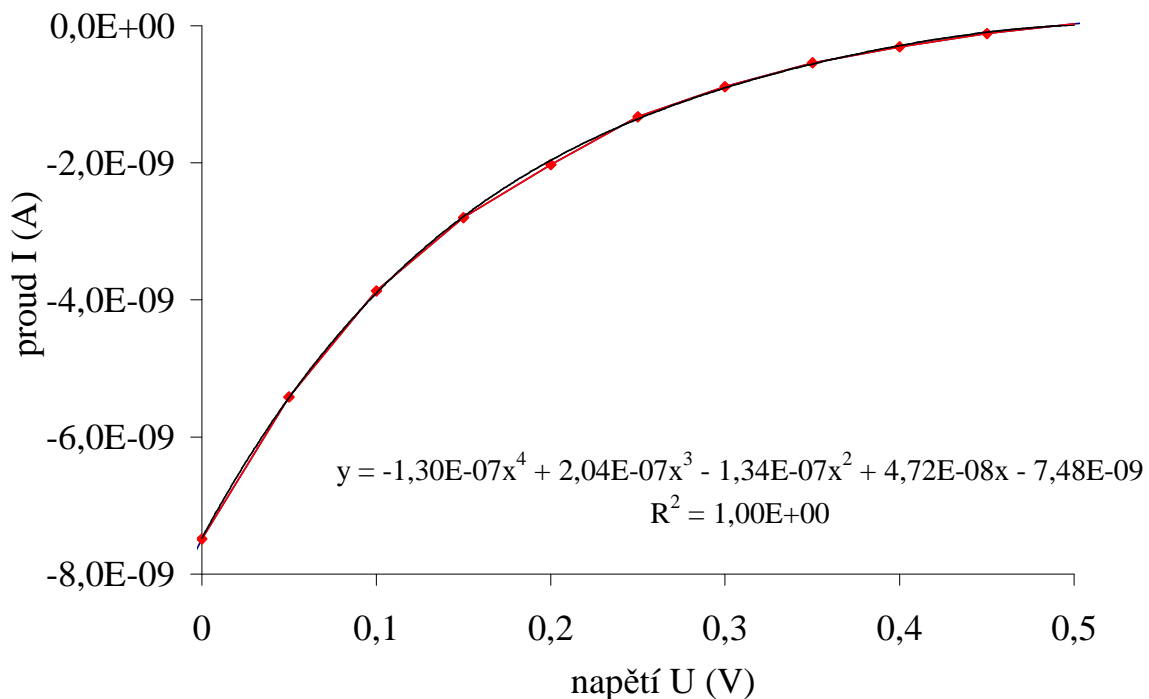
Obr. 48 – V-A charakteristiky v logaritmickém měřítku pro vyhodnocení fotovodivosti za osvětlení.

#### 4.2.2. Vyhodnocení faktoru plnění a výkonu článků ze stejnosměrných měření

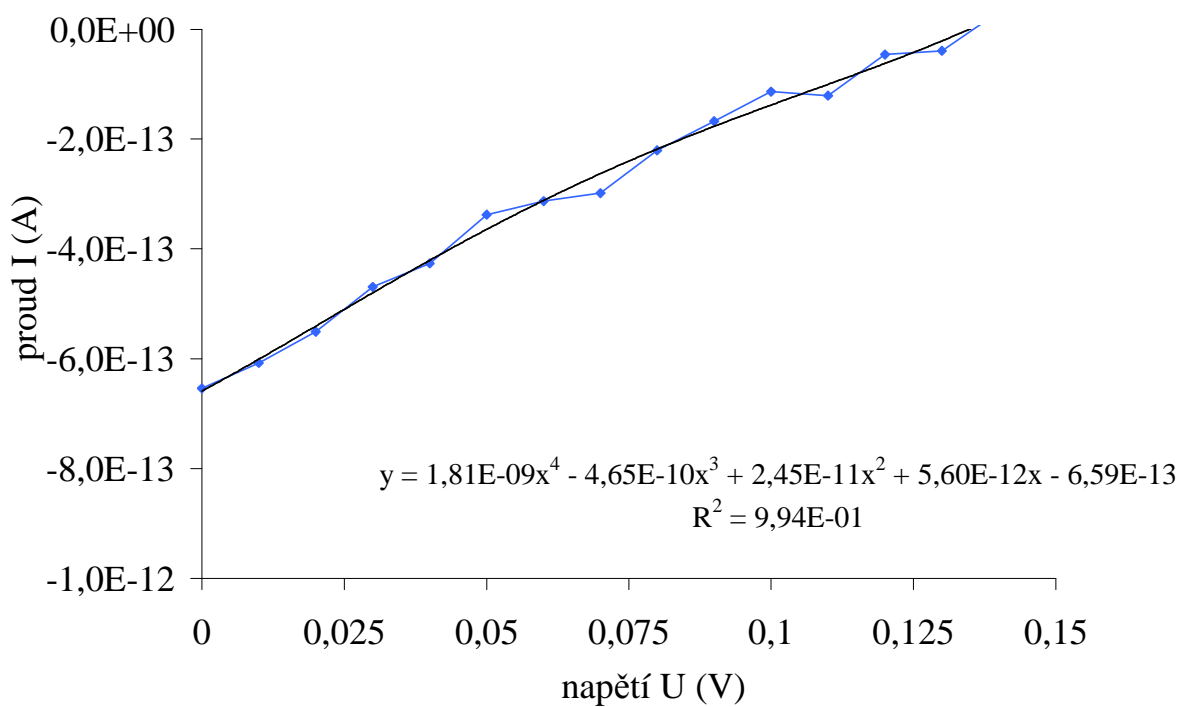
Z volt-ampérových charakteristik byly vyčleněny, pro jednotlivé vzorky, jen čtvrté kvadranty (mezi hodnotami napětí naprázdno  $U_{OC}$  a proudu nakrátko  $I_{SC}$ ). V této oblasti za osvětlení totiž připravené články fungují jako zdroje (probíhá v nich fotovoltaické přeměna). Tyto úseky byly vyneseny do grafů a aproximovány. Obecně lze tyto křivky popsat exponenciální funkcí s více proměnnými. Komerčně dostupné programy tuto aproximaci neumožňují. Proto byla volena aproximace, aby se koeficient spolehlivosti blížil jedné.



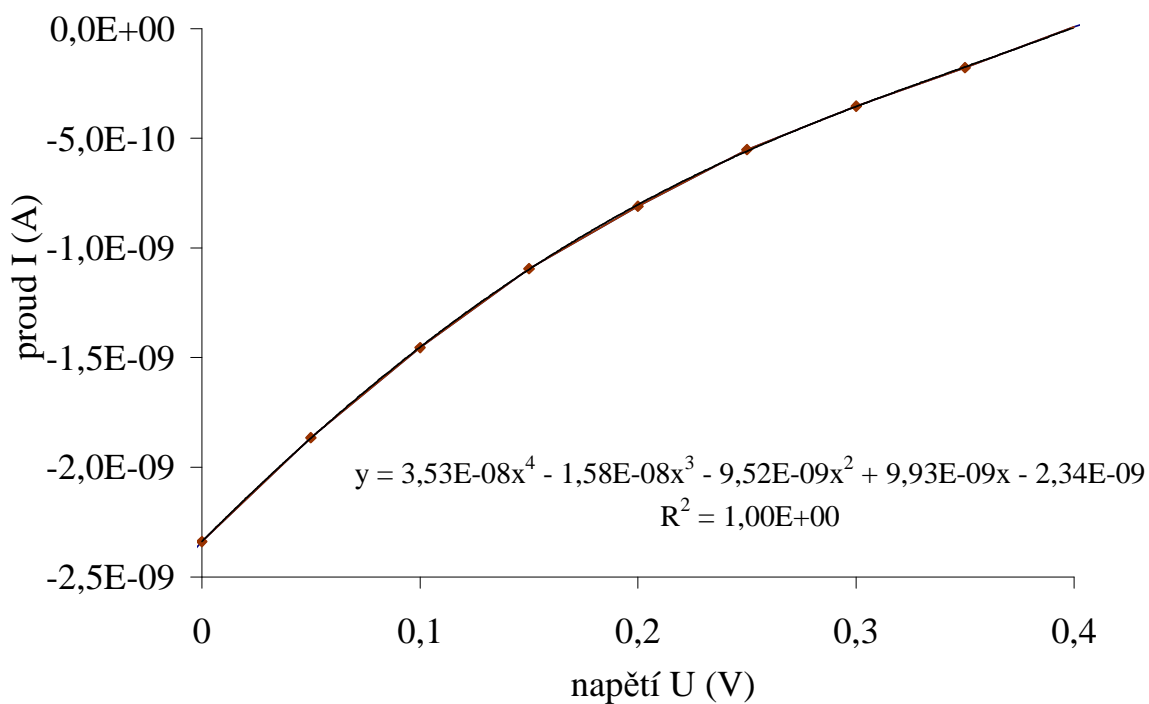
Obr. 49 – Čtvrtý kvadrant volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV.



Obr. 50 – Čtvrtý kvadrant volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV+PCBM.



Obr. 51 – Čtvrtý kvadrant volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV+U10.



Obr. 52 – Čtvrtý kvadrant volt-ampérové charakteristiky vzorku PPV+PCBM+U10.

Z aproximace naměřených hodnot byly získány hodnoty faktoru plnění  $FF$  a výkon  $P$  článků, které jsou následně přepočítány vzhledem k referenčnímu vzorku PPV do formy koeficientů  $q_{FF}$  a  $q_P$  podle vzorců:

$$q_{FF} = \frac{FF}{FF_{PPV}}, \quad (22)$$

$$q_P = \frac{P}{P_{PPV}}. \quad (23)$$

Z takto získaných koeficientů jsme schopni lépe posoudit vliv příměsi na kvalitu vzorku.

*Tab. 2 – Faktor plnění a výkon článků.*

	$FF$	$q_{FF}$	$P$ (W)	$q_P$
PPV	0,198	1	$1,34 \cdot 10^{-10}$	1
PPV+PCBM	0,112	0,56	$4,18 \cdot 10^{-10}$	3,12
PPV+U10	0,072	0,36	$1,84 \cdot 10^{-14}$	0,00014
PPV +U10+PCBM	0,117	0,59	$1,66 \cdot 10^{-10}$	1,24

Z koeficientu faktoru plnění  $q_{FF}$  můžeme konstatovat, že faktor plnění se přidavkem PCBM snížil a to téměř na polovinu. Přidavkem U10 a PCBM faktor plnění také významně klesne. Neměřená hodnota je ale nepatrně vyšší. Přidavkem samotného pigmentu U10 došlo ke snížení faktoru plnění přibližně na třetinu původní hodnoty.

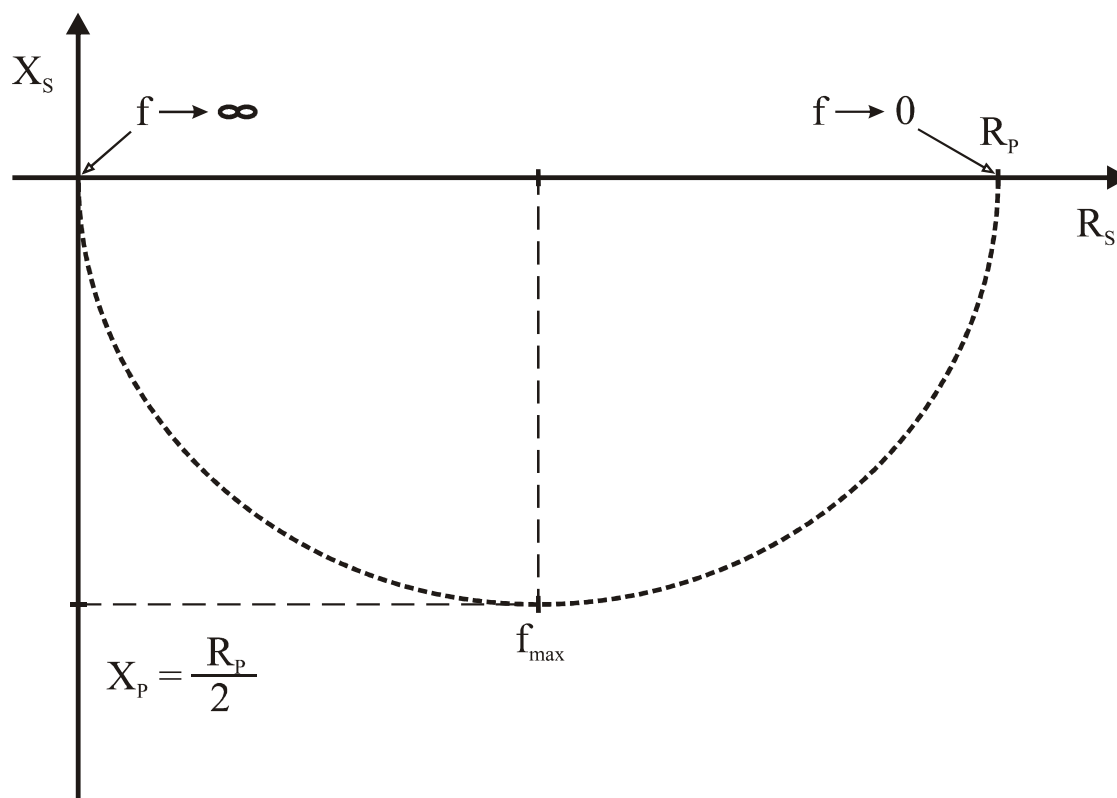
Celkový výkon vzorku jako zdroje elektrické energie se přidavkem PCBM významně zvýšil a to více jak trojnásobně. Přídavek PCBM má tedy pozitivní vliv na disociaci. Protože se pohybujeme v části V-A charakteristik, kde procházející proudy jsou nízké, u PCBM převažuje spíše vlastnost elektronového akceptoru než jako centra rekombinace.

Přidavkem jen pigmentu U10 došlo k enormnímu poklesu výkonu. Pigment U10 neumožňuje dobrou disociaci nosičů náboje. Tento systém se alespoň podle tohoto měření nejeví jako optimální. U vzorku s přidavkem U10 a PCBM se výkon zvýšil, ale jen nepatrně oproti čistému PPV. Zřejmě zde dochází k určité kombinaci dvou výše zmiňovaných protichůdných vlivů.

### 4.3. Impedanční měření

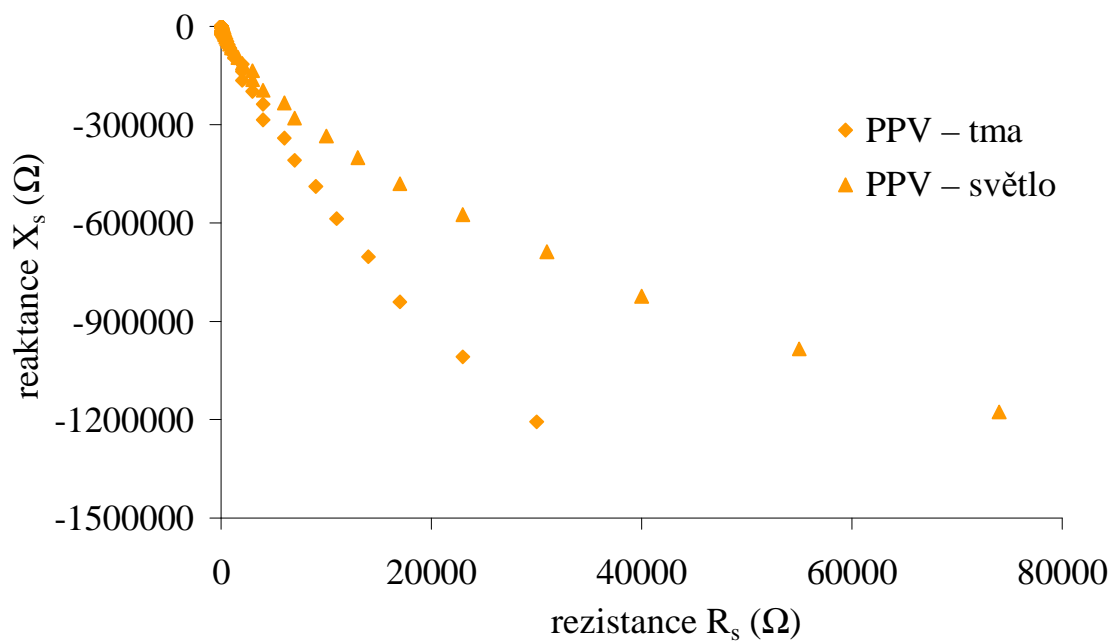
Při impedančním měření byly měřeny závislosti reaktance a rezistance na frekvenci při sériovém zapojení. Měření byla provedena za tmy a při osvětlení xenonovou výbojkou.

Výsledky měření jsou nejčastěji prezentovány jako závislost  $X_s = f(R_s)$  tzv. Cole-Coleovy diagramy. Cole-Coleův diagram představuje tzv. kruhový diagram, který má tvar půlkružnice nebo části půlkružnice. Ideální Cole-Coleův diagram s vyznačenými důležitými parametry je uveden na Obr. 53.

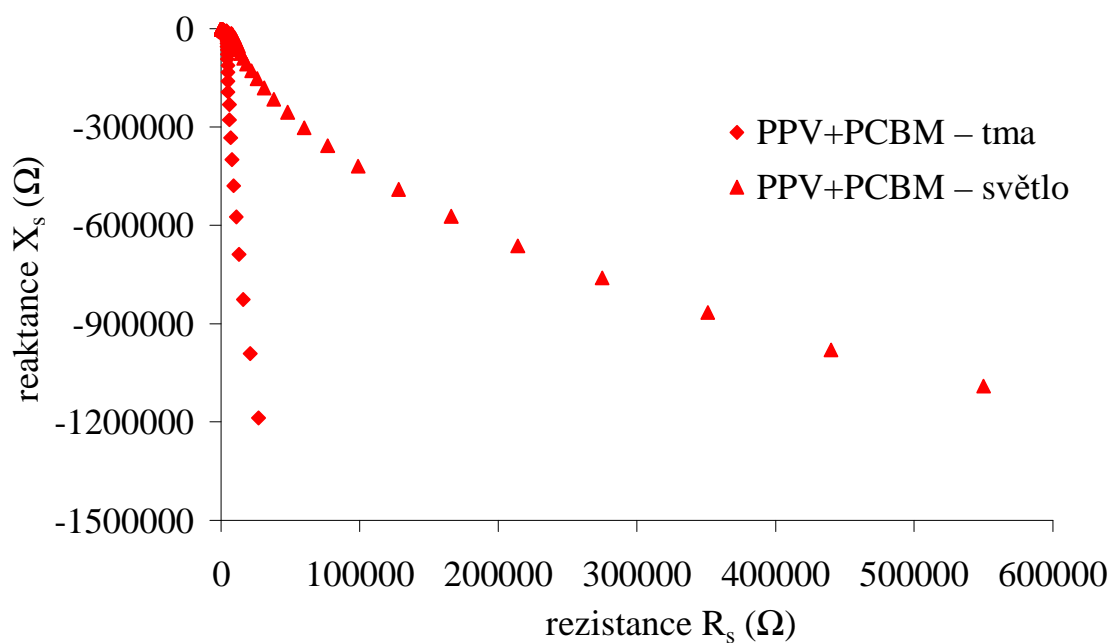


Obr. 53 – Ideální Cole-Coleův diagram s vyznačenými důležitými parametry.

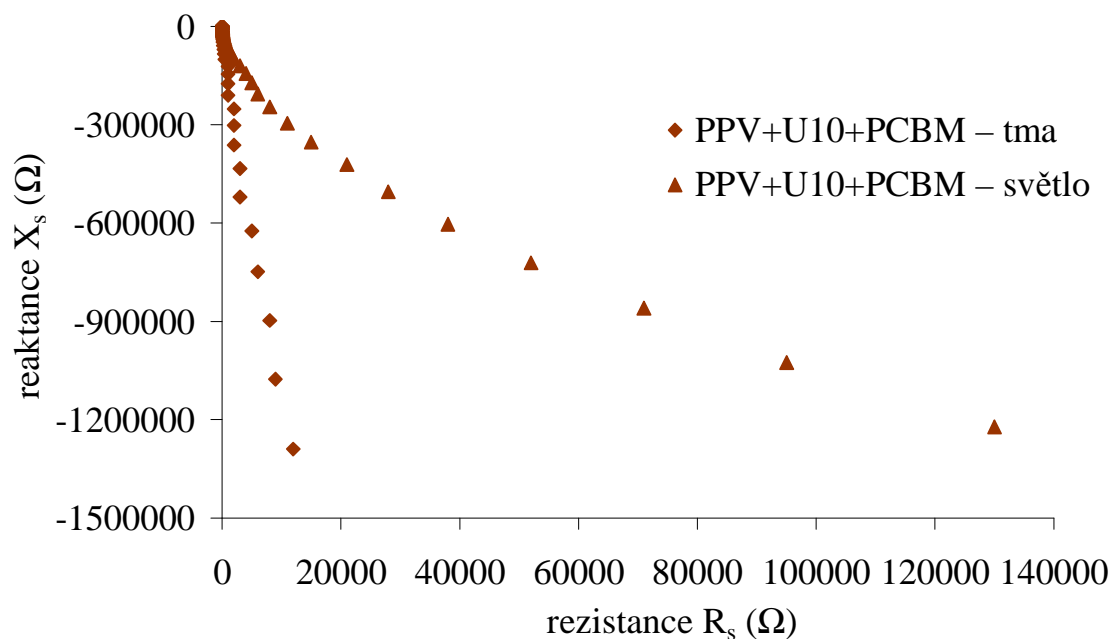
Z experimentálních dat, jako i v našem případě, často nezískáme celou půlkružnici. V našem případě se nám bohužel podařilo naměřit jen části těchto polokružnic. Byli jsem limitováni měřicím rozsahem použitého přístroje. Tento rozsah nebyl dostatečný, abychom mohli změřit naše vzorky takové tloušťky, v jaké byly připraveny. Data, která se nám podařilo naměřit, bohužel nevykreslují ani polovinu půlkružnice, a proto není možné je přesně numericky vyhodnotit. Ale i tak jsou zde uvedeny, protože je z nich jasně vidět, že hodnoty paralelního odporu  $R_p$  se při osvětlení vzorku snižují. Hodnoty paralelního odporu  $R_p$  jsou pro nás důležité, protože v tomto našem modelovém uspořádání zastupují odpor funkční vrstvy solárního článku.



Obr. 54 – Závislost reaktance na rezistanci (Cole-Coleův diagram) vzorku PPV za tmy a za světla.



Obr. 55 – Závislost reaktance na rezistanci (Cole-Coleův diagram) vzorku PPV+PCBM za tmy a za světla.

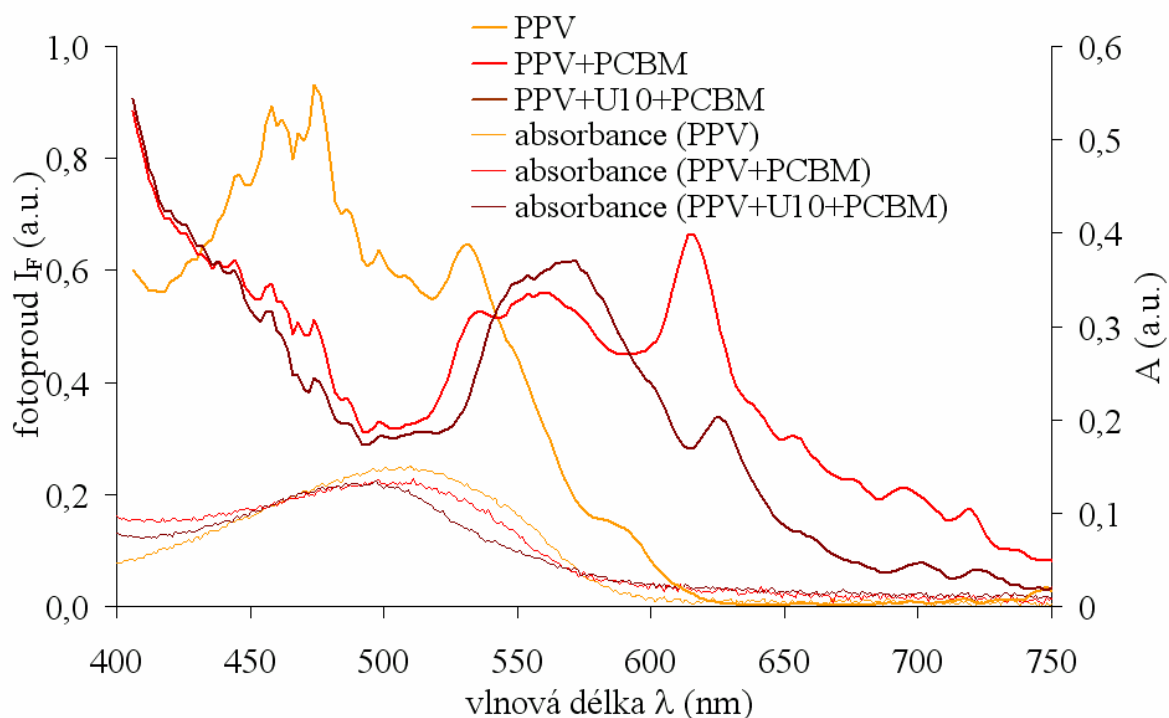


Obr. 56 – Závislost reaktance na rezistanci (Cole-Coleův diagram) vzorku PPV+U10+PCBM za tmy a za světla.

Z naměřených dat (Obr. 54–56) lze usuzovat, že hodnota paralelního odporu  $R_p$  se při osvětlení nejvíce snížila u vzorku směsi PPV+PCBM a naopak nejméně u vzorku čistého PPV. Největší odpor podle grafů zřejmě vykazoval vzorek směsi PPV+PCBM, což zřejmě opět souvisí s tím, že se nepodařilo utvořit požadovanou strukturu této vrstvy a shluky molekul PCBM zde opět fungují jako rekombinační centra.

#### 4.4. Spektrálně rozlišené měření fotovodivosti

Pro tuto metodu byly pro měření použity vzorky PPV, PPV+PCBM a PPV+U10+PCBM. Hodnoty fotoproudu naměřené při ozáření vzorku světlem určité vlnové délky, byly pro jednotlivé vzorky vyneseny do grafu (Obr. 57).



Obr. 57 – Závislost odezvy fotoproudu na měnící se vlnové délce (pro porovnání přidána i absorpční spektra).

Ze spektrálně rozlišeného měření fotovodivosti (Obr. 57) vyplynulo, že odezva fotoproudu u vzorku čistého PPV přibližně odpovídala absorpčnímu spektru materiálu. Přičemž nejvyšší odezva byla v okolí vlnové délky 475 nm.

U vzorků PPV+PCBM a PPV+U10+PCBM byla naopak odezva fotoproudu v oblasti maxima absorpce poměrně nízká. U těchto směsí dochází totiž k rekombinaci na molekulách PCBM (popřípadě U10). Pozorované nárůsty fotoproudu mimo absorpční maximum lze vysvětlit tím, že intenzita záření je u této metody poměrně nízká. To má za následek, že i hodnoty proudů jsou až o 5 řádů nižší. V těchto oblastech proto nedochází do takové míry k rekombinaci nosičů náboje na shlucích rozptýlených molekul PCBM (U10).



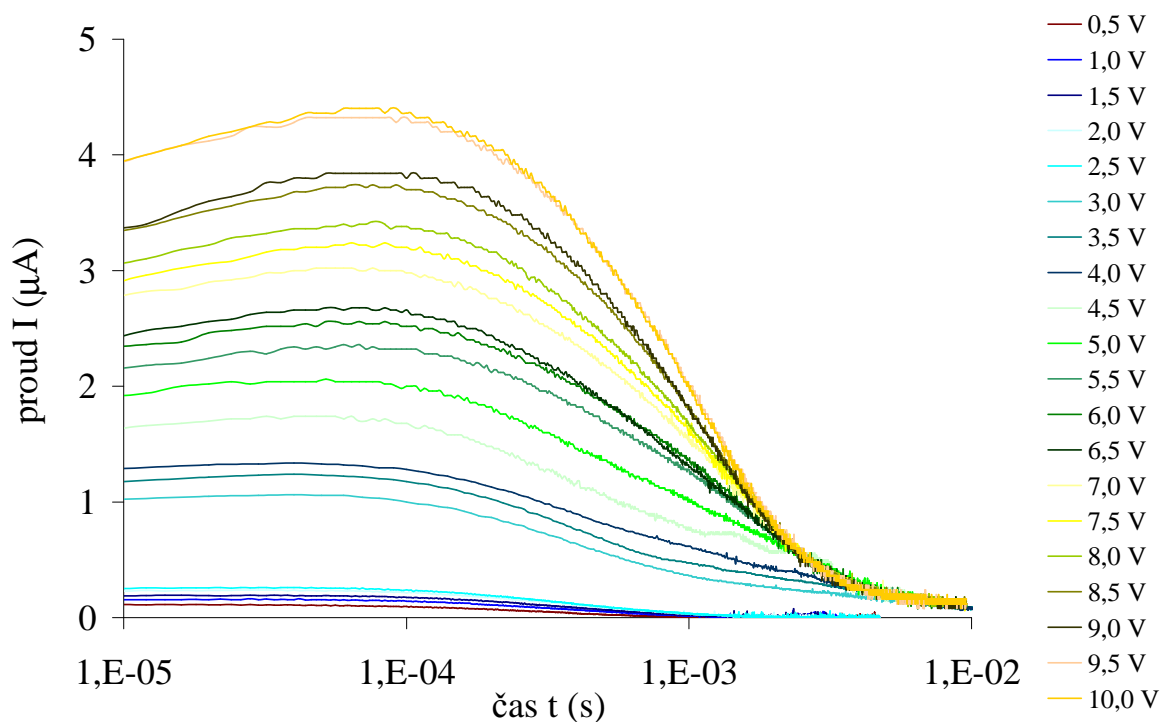
## 4.5. Metoda transientního fotoproudu

Při měření touto metodou byly zaznamenány odezvy vygenerovaného fotoproudu a byly spočítány plochy pod jednotlivými křivkami pomocí integrálního počtu. Hodnota integrálu byla přepočítána na prošlý náboj a následně na počet vygenerovaných elektronů  $N_e$ . Z intenzity dopadajícího laserového pulsu (o vlnové délce  $\lambda = 355$  nm) byl určen počet absorbovaných fotonů  $N_f$  a byla spočítána interní kvantová účinnost  $\eta_k$  v procentech jako poměr vygenerovaných elektronů  $N_e$  ku absorbovaným fotonům laserového pulsu  $N_f$ .

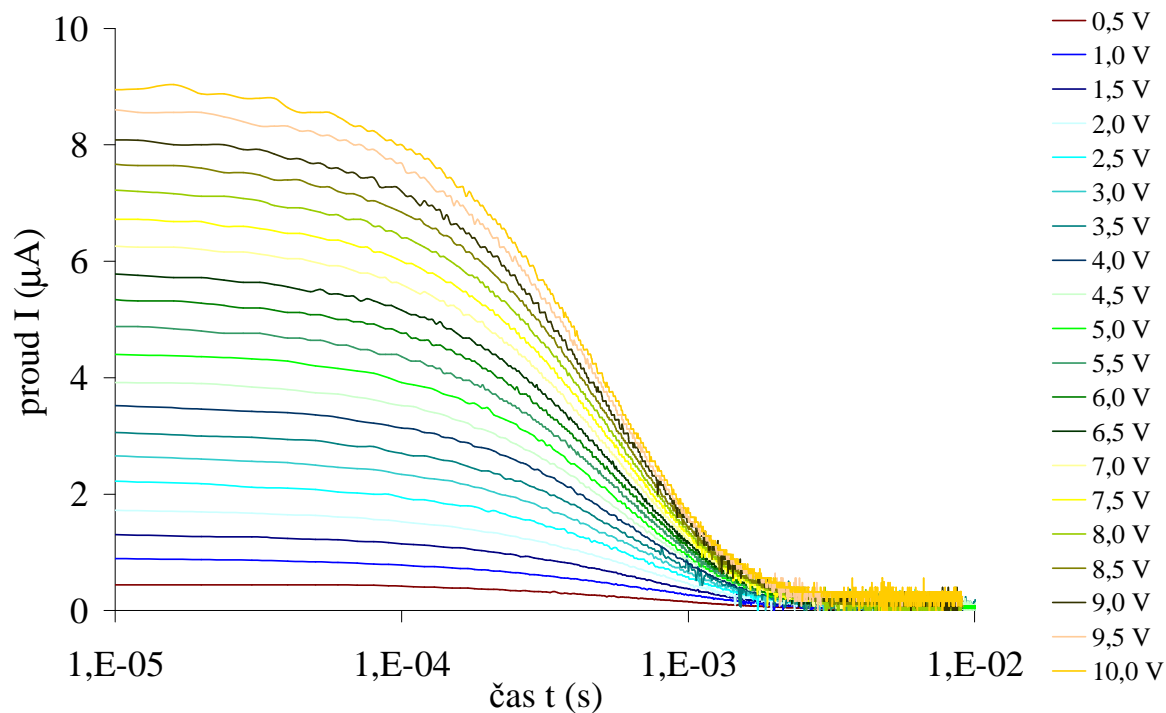
$$\eta_k = \frac{N_e}{N_f} . \quad (24)$$

Interní kvantová účinnost  $\eta_k$  je dána přímo interakcí laserového pulsu jen o určité vlnové délce s vlastním materiálem, zatím co celková účinnost článku  $\eta$  je dán interakcí celého spektra záření s celým fotovoltaickým článkem. Pro interní kvantovou účinnost tedy počítáme jen absorbovanými fotony a pro celkovou účinnost článku se všemi dopadajícími fotony.

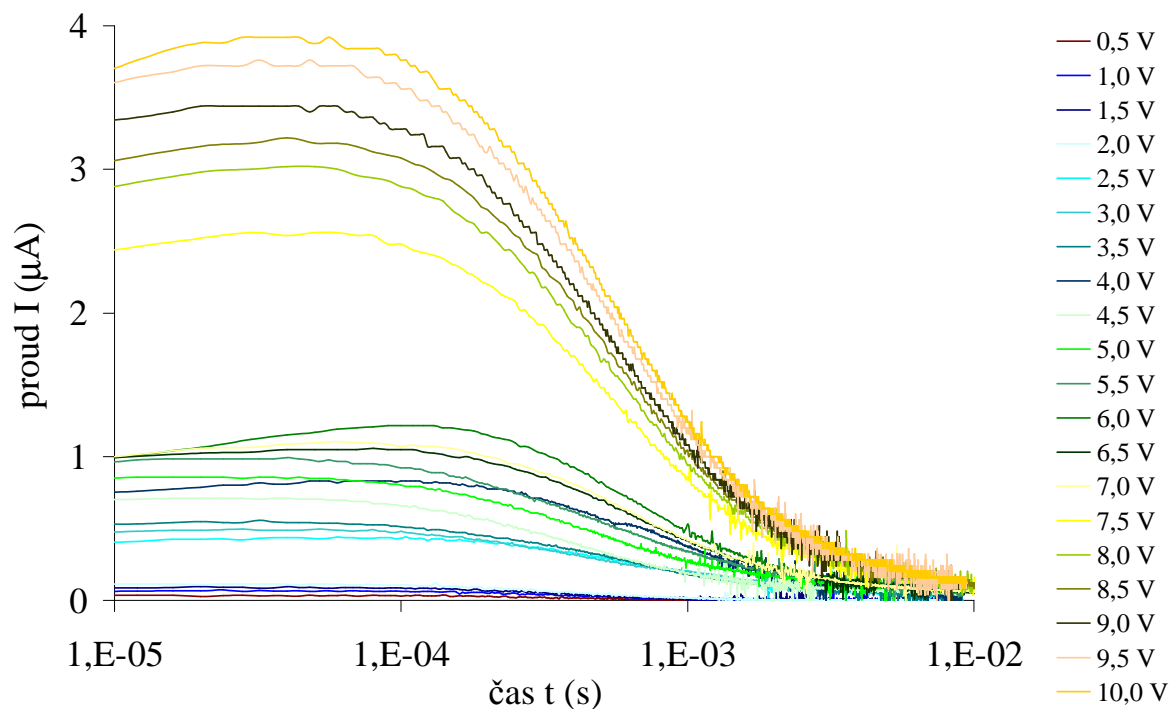
Touto metodou byly provedeny dvě série měření. V první sérii měření byly nejdříve měněny velikosti napěťových obdélníkových pulsů přikládáných na vzorek a intenzita laserového pulsu byla ponechána konstantní. Naměřené odezvy vygenerovaného fotoproudu jsou uvedeny na Obr. 58–60.



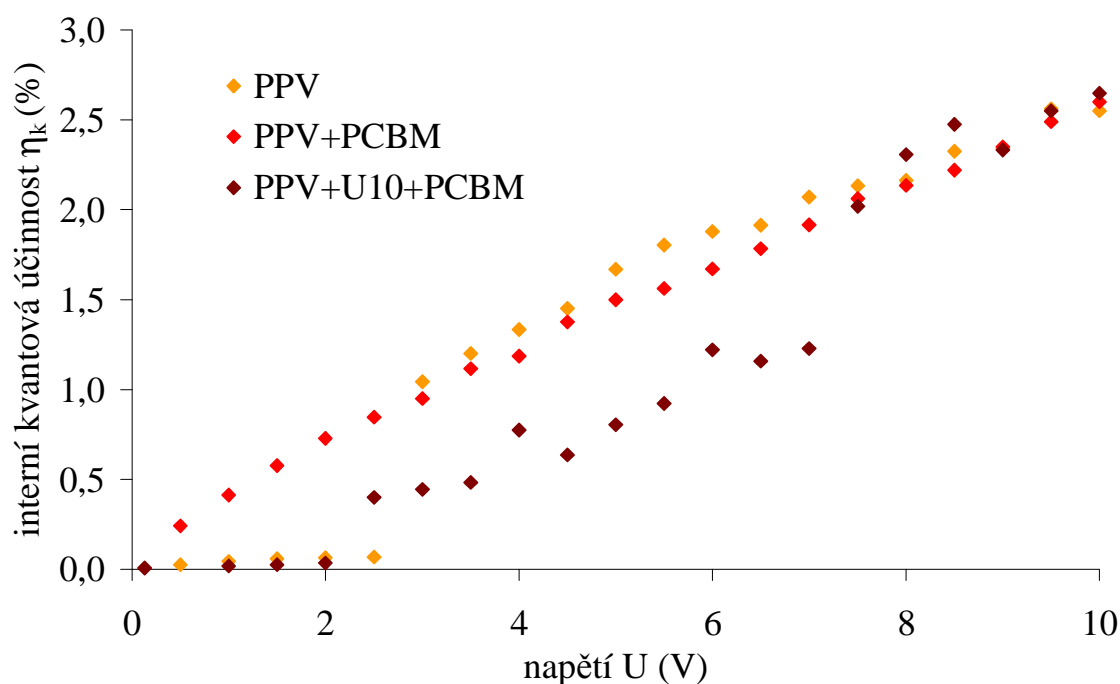
Obr. 58 – Časová odezva vygenerovaného fotoproudu vzorku PPV pro různou velikost předpětových pulsů při konstantní intenzitě laserového pulsu 0,13mJ.



Obr. 59 – Časová odezva vygenerovaného fotoproudu vzorku PPV+PCBM pro různou velikost předpětových pulsů při konstantní intenzitě laserového pulsu 0,13mJ.



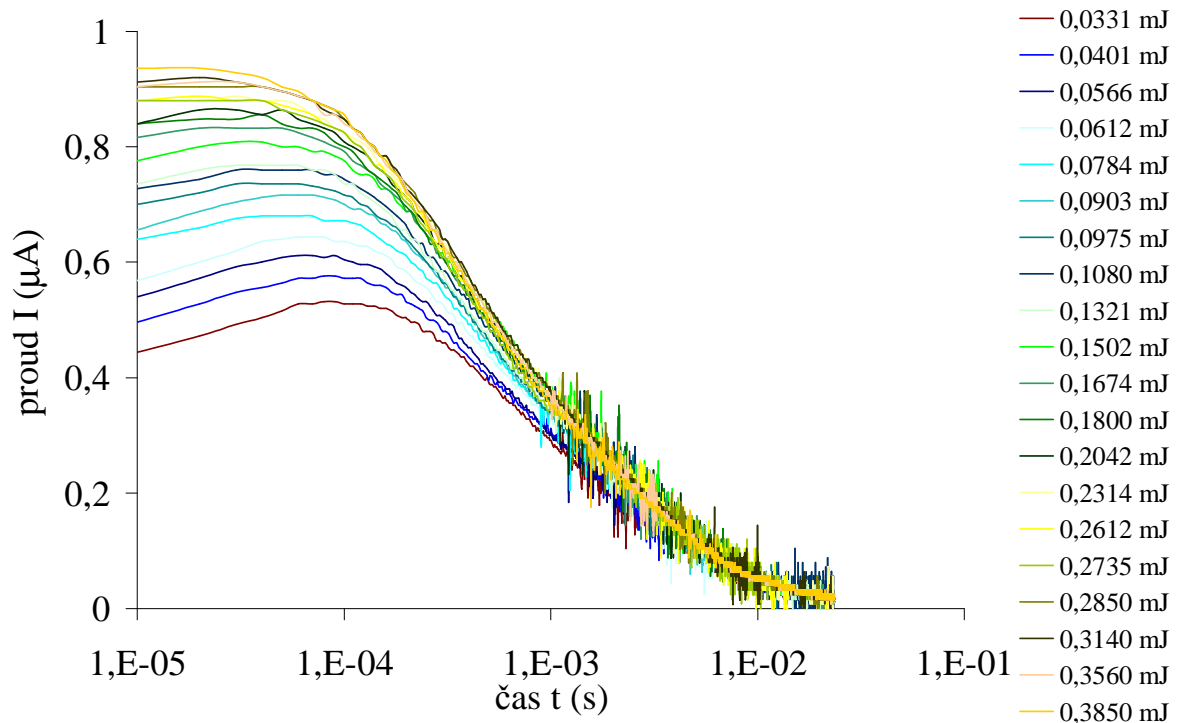
Obr. 60 – Časová odezva vygenerovaného fotoproudu vzorku PPV+U10+PCBM pro různou velikost předpětových pulsů při konstantní intenzitě laserového pulsu 0,13mJ.



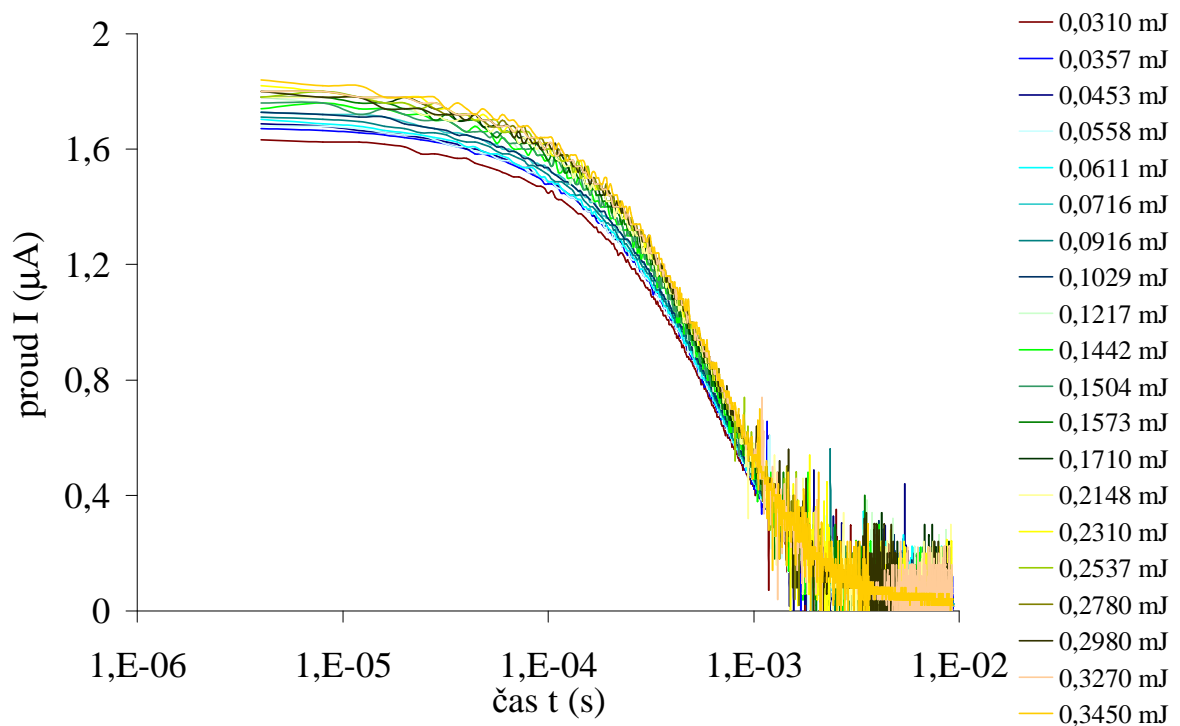
Obr. 61 – Závislost změny interní kvantové účinnosti článku na velikosti napětí obdélníkového napěťového pulsu při konstantní intenzitě laserového pulsu 0,13mJ.

Závislost změny interní kvantové účinnosti článku na velikosti napětí obdélníkového napěťového pulsu při konstantní intenzitě laserového pulsu 0,13 mJ byly pro jednotlivé vzorky vyneseny do grafu (Obr. 61). Z naměřených dat vyplývá, že se zvyšujícím se napětím přikládaného elektrického pole se zlepšuje i disociace elektronů. Interní kvantová účinnost vzorků čistého PPV a směsi PPV+PCBM se od sebe nijak výrazně neliší. Interní kvantová účinnost vzorků směsi PPV+U10+PCBM byla pro nižší hodnoty napětí obdélníkového napěťového pulsu nižší než ostatních dvou vzorků a pro vyšší hodnoty napětí obdélníkového napěťového pulsu (přibližně od 7,5 V) obdoba jako u předešlých vzorků.

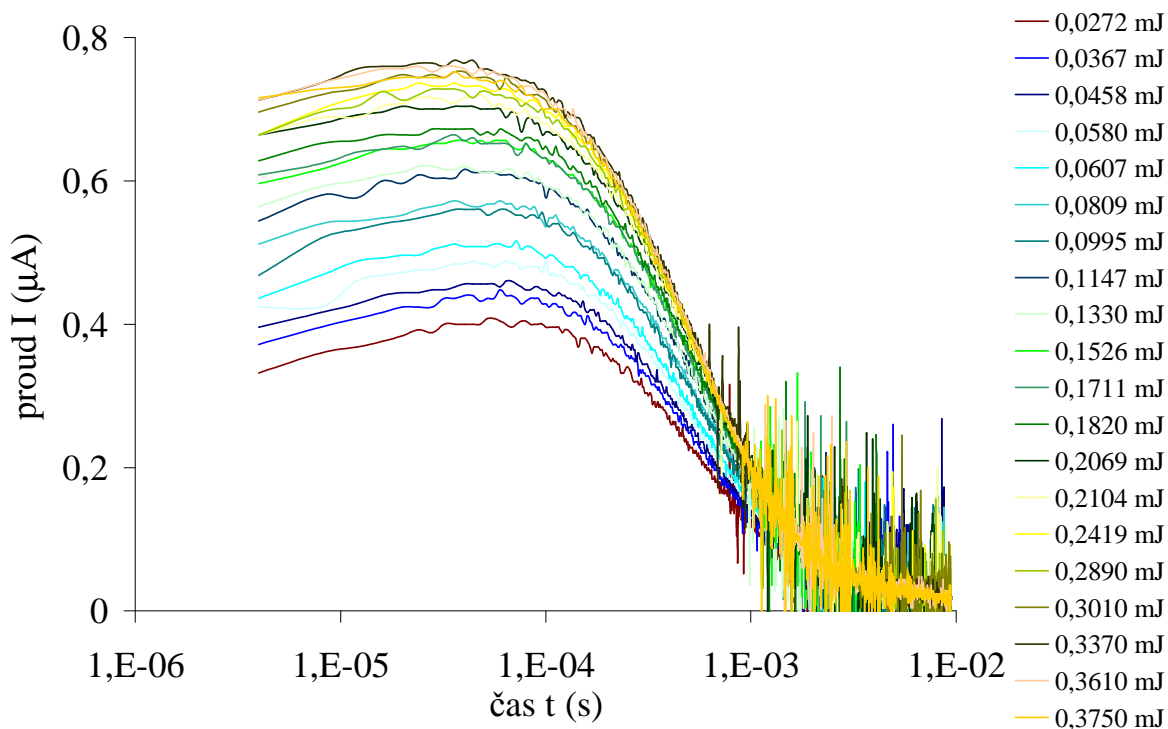
Pro druhou část měření bylo ponecháno stejné nastavení, ale velikost napěťových obdélníkových pulsů přikládáných na vzorek byla konstantní a intenzita laserového pulsu byla měněna. Naměřené odezvy vygenerovaného fotoproudu jsou uvedeny na Obr. 62–64.



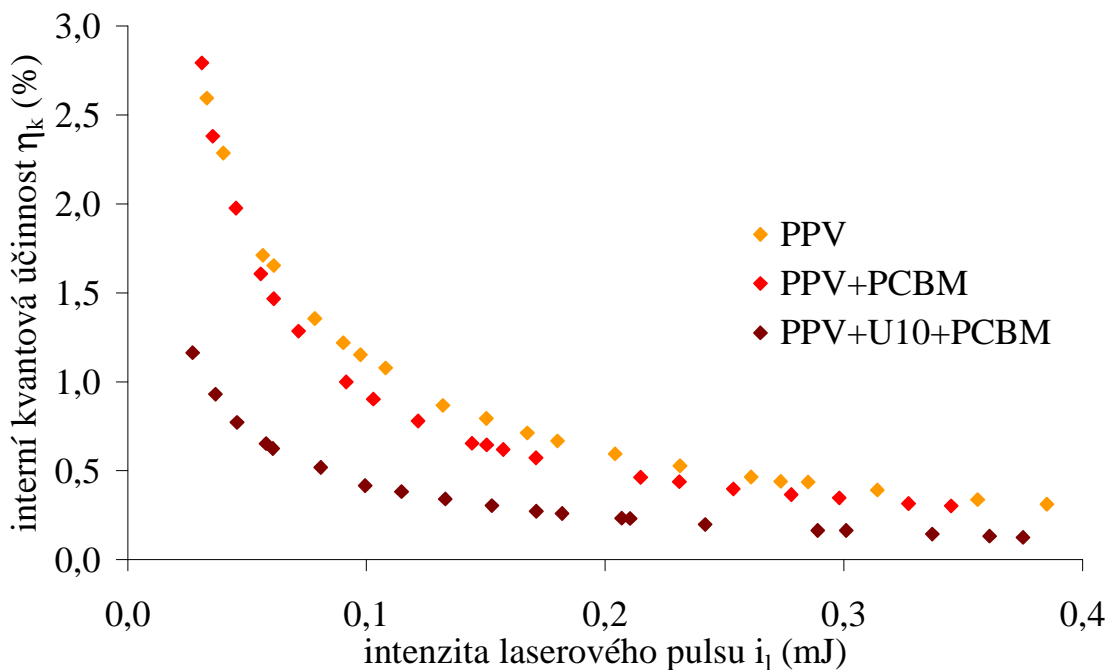
Obr. 62 – Časová odezva vygenerovaného fotoproudu vzorku PPV pro různé intenzity laserového pulsu při konstantním napětí obdélníkového napěťového pulsu 2V.



Obr. 63 – Časová odezva vygenerovaného fotoproudu vzorku PPV+PCBM pro různé intenzity laserového pulsu při konstantním napětí obdélníkového napěťového pulsu 2V.



Obr. 64 – Časová odezva vygenerovaného fotonového proudu vzorku PPV+U10+PCBM pro různé intenzity laserového pulsu při konstantním napětí obdélníkového napětového pulsu 2V.



Obr. 65 – Závislost změny interní kvantové účinnosti článku na intenzitě dopadajícího laserového pulsu při konstantním napětí obdélníkového napětového pulsu 2V.

Do grafu (Obr. 65) byla vynesena závislost změny interní kvantové účinnosti článku na intenzitě dopadajícího laserového pulsu při konstantním napětí obdélníkového napěťového pulsu 2 V.

Z naměřených dat vyplývá, že s rostoucí intenzitou laserového pulsu roste i koncentrace nosičů náboje, což má za následek vyšší pravděpodobnost rekombinace. Proto naměřená interní kvantová účinnost vzorků s rostoucí intenzitou laserového pulsu klesá. Interní kvantová účinnost čistého PPV byla pro stejnou intenzitu laserového pulsu vyšší než směsi PPV+PCBM. Interní kvantová účinnost vzorků směsi PPV+U10+PCBM byla pro měnící se intenzity laserového pulsu nižší než u ostatních dvou vzorků.

## 5. ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na studium fotovodivých organických látek a jejich vlastností. V první části této práce byla provedena rešerše, ve které byla věnována pozornost organickým polovodičům a uspořádání organických solárních článků, ve kterých jsou používány. Také byly popsány základní principy fotoelektrické přeměny v organických polovodičích a vlastnosti organických fotovodivých materiálů.

Studovány byly vybrané polymery PPV a P3HT. K těmto polymerům byly přidávány organické látky PCBM či U10 a byl diskutován vliv přídavku dopantu. Ze všech studovaných materiálů (směsi materiálů) se podařilo připravit vzorky metodou rotačního nanášení (spin-coating) a následně tyto vrstvy charakterizovány optickými metodami (UV-VIS a fluorescenční spektroskopií).

Pro určení absorpčních maxim jednotlivých organických materiálů byla použita metoda UV-VIS spektroskopie. Bylo zjištěno, že po přídavku organického materiálu PCBM docházelo ke snížení viskozity roztoku pro přípravu funkční vrstvy, a proto připravené vrstvy s tímto materiálem jsou tenčí a vykazují proto obecně nižší hodnoty absorpce. Bylo konstatováno, že v případě vzorku směsi U10+PCBM došlo k rozptylu dopadajícího světla na vzniklých krystalech v této vrstvě.

Bylo zjištěno, že u vzorků neobsahujících materiál PCBM docházelo při měření emisních spekter k fluorescenci, a tím i k zářivému uvolnění absorbované energie. Vzorky směsných vrstev PPV+PCBM a PPV+U10+PCBM nevykazovaly žádnou fluorescenci a potvrdily tak teorii, že přídavkem materiálu PCBM dochází ke zhášení fluorescence. Tento jev však nemusí nastat vždy. To bylo pozorováno v případě vzorku vrstvy U10+PCBM, kdy po přídavku PCBM ke zhášení fluorescence nedošlo. U vzorků s polymerem P3HT s přídavkem PCBM nedošlo ke zhášení fluorescence, což je v rozporu s očekávanými předpoklady. PCBM zřejmě vytvářelo klastry a nebylo tedy rovnoměrně přítomno v celém objemu vrstvy.

Pro stejnosměrné měření byly vhodné jen vzorky čistého PPV a směsí PPV+PCBM, PPV+U10 a PPV+U10+PCBM, protože jen u těchto vrstev nedošlo k průrazu elektrody při přiložení elektrického napětí. Byly měřeny závislosti proudu na napětí (volt-ampérové charakteristiky) za tmy a za světla a z těchto závislostí bylo provedeno vyhodnocení fotovodivosti, faktoru plnění a výkonu připravených vzorků jako zdroje elektrické energie.

Byl posuzován vliv přídavku PCBM k polymeru PPV či ke směsi PPV+U10 z hlediska hodnocení fotovodivosti. Můžeme usuzovat, že přídavek PCBM nijak výrazně fotovodivost neovlivňuje. Pravděpodobně je to způsobeno tím, že nedochází k vytvoření vzájemně sesíťované struktury, díky které by byl možný přímý transport volných nosičů náboje k elektrodám příslušným typem molekul. Molekuly PCBM v objemu vrstvy vytvořily jen shluky rozptýlených molekul, které díky své silné afinitě k elektronům jsou sice schopny podpořit disociaci excitonů, ale protože nejsou spojeny s rozsáhlejší strukturou schopnou odvést tyto elektrony k elektrodě, fungují zároveň i jako rekombinační centra. Rozptýlené shluky molekul PCBM tvořily pasti ovlivňující rozložení prostorového náboje v jednotlivých materiálech. Nárůst fotovodivosti za světla oproti vodivosti za tmy je dán přímo polymerem PPV a jen minimálně je ovlivněn přídavkem PCBM.

Z hodnocení čtvrtých kvadrantů VA charakteristik za světla byly pro jednotlivé vzorky určeny hodnoty faktoru plnění  $FF$  a výkon  $P$  vzorku jako zdroje elektrické energie. Nejvyšší hodnotu faktoru plnění vykazoval vzorek čistého PPV. Po přidavku materiálů PCBM a PCBM+U10 se faktor plnění snížil téměř na polovinu, čímž se na dvojnásobek zvýšily ztráty při fotovoltaické konverzi. Přidavkem samotného pigmentu U10 došlo ke snížení faktoru plnění přibližně na třetinu původní hodnoty. Celkový výkon vzorku jako zdroje elektrické energie se přidavkem PCBM výrazně zvýšil více jak trojnásobně. U materiálu PCBM převažuje vlastnost elektronového akceptoru než centra rekombinace. Dochází tedy k dobrému přenosu energie mezi polymerem PPV a molekulami PCBM. Přidavkem jen pigmentu U10 k polymeru PPV došlo k enormnímu poklesu výkonu, v této vrstvě dochází naopak výrazné rekombinaci. U vzorku s přidavkem U10 a PCBM se výkon zvýšil, ale jen nepatrně oproti čistému PPV. Dochází ke kombinaci dvou protichůdných dějů zmíněných výše.

Velikost paralelního objemového odporu vrstvy byla zjišťována pomocí impedančního měření. Byly měřeny závislosti reaktance a rezistance na frekvenci při sériovém zapojení za tmy a za světla, z nich byly sestaveny závislosti reaktance na rezistenci (Cole-Coleovy diagramy) pro jednotlivé měřené vzorky. Data, která se nám podařilo naměřit, bohužel nevykreslovaly ani polovinu půlkružnice, a proto nebylo možné je přesně numericky vyhodnotit. Ze získaných dat lze usuzovat, že hodnota paralelního odporu  $R_p$  (odpor funkční vrstvy solárního článku) se při osvětlení nejvíce snížila u vzorku směsi PPV+PCBM a naopak nejméně u vzorku čistého PPV. Největší odpor podle grafů vykazoval vzorek směsi PPV+PCBM, protože shluky molekul PCBM zde fungují jako rekombinační centra a pasti pro nosiče náboje.

Odezva fotoproudu generovaného vzorkem byla měřena metodou spektrálně rozlišené fotovodivosti. Měřeny byly vzorky PPV, PPV+PCBM a PPV+U10+PCBM. Z měření vyplynulo, že odezva fotoproudu u vzorku čistého PPV přibližně odpovídala absorpčnímu spektru materiálu s nejvyšší odezvou v okolí vlnové délky 475 nm. U vzorků PPV+PCBM a PPV+U10+PCBM byla odezva fotoproudu v oblasti maxima absorpce nízká. U těchto vzorků došlo k rekombinaci na molekulách PCBM (popřípadě U10). Nárůst fotoproudu mimo absorpční maximum byl způsoben tím, že nedochází do takové míry k rekombinaci nosičů náboje na shlucích rozptýlených molekul PCBM (U10).

Interní kvantová účinnost, která je dána jako poměr vygenerovaných elektronů ku absorbovaným fotonům laserového pulsu, byla měřena pomocí metody transientního fotoproudu ve dvou režimech. První režim spočíval v tom, že byla měněna velikost napěťových obdélníkových pulsů přikládáných na vzorek a intenzita laserového pulsu byla ponechána konstantní. Při tomto režimu se zvýšením napětí přikládáného elektrického pole zlepšuje i disociace elektronů. Interní kvantová účinnost vzorků čistého PPV a směsi PPV+PCBM se od sebe nijak výrazně neliší dosahuje hodnoty až 2,5 % pro předpětí 10 V. Interní kvantová účinnost vzorků směsi PPV+U10+PCBM byla pro nižší hodnoty napětí obdélníkového napěťového pulsu nižší než ostatních dvou vzorků a pro vyšší hodnoty napětí obdélníkového napěťového pulsu (přibližně od 7,5 V) obdobná jako u předešlých vzorků.



Pro druhý režim měření bylo ponecháno stejné nastavení, ale velikost napěťových obdélníkových pulsů přikládaných na vzorek byla konstantní a intenzita laserového pulsu byla měněna. S rostoucí intenzitou laserového pulsu roste i koncentrace nosičů náboje, což má za následek vyšší pravděpodobnost rekombinace. Proto naměřená interní kvantová účinnost vzorků s rostoucí intenzitou laserového pulsu klesá. Interní kvantová účinnost čistého PPV byla pro stejnou intenzitu laserového pulsu vyšší než směsi PPV+PCBM. Interní kvantová účinnost vzorků směsi PPV+U10+PCBM byla pro měnící se intenzity laserového pulsu nižší než u ostatních dvou vzorků.

Výsledky této práce lze tedy shrnout do tří bodů.

Vrstvy P3HT, P3HT+PCBM vykazovaly vysokou nehomogenitu a ukázaly se jako nevhodné pro elektrické měření, protože již při nízkém přiloženém napětí došlo k průrazu měřené elektrody. Vzorek U10+PCBM v připravené vrstvě silně vykrytalizoval, a proto na něm nebylo možné také provést elektrické měření.

Při zkoumání vlivu přídatku materiálu PCBM za účelem zlepšení vlastností polymeru PPV, se můžeme domnívat, že v připravených vrstvách směsí organických materiálů vznikly jen shluky rozptýlených molekul PCBM, které díky své silné afinitě k elektronům jsou sice schopny podpořit disociaci excitonů, ale protože nebyly spojeny s rozsáhlejší strukturou schopnou odvést tyto elektrony k elektrodě, nijak výrazně nepřispěly ke zlepšení fotovodivosti, ani nenavýšily hodnoty generovaného fotoproudu funkční vrstvou vzorku. Nicméně vzorek směsi PPV+PCBM byl schopen dosáhnout až trojnásobného výkonu oproti článku obsahujícího jen čistý polymer PPV.

Využití pigmentu U10 v organických fotovoltaických člancích se neukázalo výhodné, protože tento pigment v připravených vrstvách tvořil krystaly, které v těchto vrstvách zastávali funkci rekombinačních center. Navíc i absorpční spektrum pigmentu U10 je velmi podobné absorpčnímu spektru polymeru PPV.

Z této práce vyplývá, že do budoucna bude zapotřebí pokusit se optimalizovat strukturu funkční vrstvy PPV+PCBM, abychom dosáhli jejího lepšího uspořádání. Toho by mohlo být dosaženo užitím takových jiných rozpouštědel, aby došlo k úplnému rozpuštění PCBM a při formování vrstvy docházelo ke vzniku vnitřně sesíťované struktury molekul PCBM.

Je zapotřebí pokusit se najít příčinu toho, proč připravené vzorky polymeru P3HT a P3HT+PCBM nesly zátěž elektrických měření a optimalizovat postup jejich přípravy tak, abychom je byli schopni charakterizovat.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BENDA, V.: *Solární články z krystalického křemíku - základní technologie současné fotovoltaiky* [online]. c2001-2007 , 25.9.2006 [cit. 2008-01-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=3553&h=303&pl=49>>
- [2] FEJFAR, A. Fotovoltaické články pro využití sluneční energie. In *Otevřená věda*. [s.l.] : [s.n.], 2005. Sborník fyziky. Dostupný z WWW: <[www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/Fyzika/10fejfar.pdf](http://www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/Fyzika/10fejfar.pdf)>
- [3] BENDA, V.: *Fotovoltaika druhé a třetí generace* [online]. c2001-2007 , 4.9.2006 [cit. 2008-02-02]. Dostupný z WWW: <<http://energie.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=3506>>
- [4] SUN, S., SACIFTCI, N. S.: *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*. [s.l.] : CRC Press, 2005. 629 s. ISBN 0-8247-5963-X.
- [5] WANG, Z., QU, S. Q.: *Synthesis of MDMO-PPV capped PbS quantum dots and their application to solar cells*. Elsevier : *Polymer* [online]. 2008, vol. 49 [cit. 2009-03-13], s. 4647-4651.
- [6] TULADHAR, S. M., SIMS, M.: *Influence of side chain symmetry on the performance of poly(2,5-dialkoxy-p-phenylenevinylene): fullerene blend solar cells*. Elsevier : *Organic Electronics* [online]. 2009 [cit. 2009-03-13], s. 1-6.
- [7] UANG, J., YANG, Ch.: *Annealing effect of polymer bulk heterojunction solar cells based on polyfluorene and fullerene blend*. Elsevier : *Organic Electronics* [online]. 2009, vol. 10 [cit. 2009-03-14], s. 27-33.
- [8] EYES-REYES, M., KIM, K., CARROLL, D. L.: *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends*. *Appl. Phys. Lett.* [online]. 2005, vol. 87, is. 8 [cit. 2009-03-16].
- [9] RUOFF, R. S., TSE, D. S.: *Solubility of C60 in a variety of solvents*. *J. Phys. Chem.* [online]. 1993, vol. 93, is. 13 [cit. 2009-03-16], s. 3379-3383.
- [10] SHAHEEN, S. E., BRABEC, C. J.: *2.5% Efficient organic plastic solar cells*. *Appl. Phys. Lett.* [online]. 2001, vol. 78, is. 6 [cit. 2009-03-16], s. 841-843.
- [11] XUE, L., LIU, L.: *Planar-diffused photovoltaic device based on the MEH-PPV/PCBM system prepared by solution process*. Elsevier : *Solar Energy Materials & Solar Cells* [online]. 2008, vol. 93 [cit. 2009-03-18], s. 501-507.
- [12] WEITER, M.: *Study of electron localised states by photoconductive and luminescence methods in organic semiconductors*. [s.l.], 2001. 124 s.
- [13] NURZI, J. M.: *Organic photovoltaic materials and device*, C. R. Physique 3 (2002) 523 – 542.
- [14] MOORE, W. J.: *Fyzikální chemie*. 2.vyd. Praha: SNTL,1981. 976 s
- [15] KLÁN, P.: *Organická fotochemie*, první vydání, Brno Masarykova univerzita, 2001, 121s, ISBN 80-210-2526-3
- [16] KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. 2. vyd. Ostrava, 2003. 132 s. ISBN: 80-86369-07-02
- [17] CESARE, S.: *Elementary Photoexcitations in Conjugated Polymers Studied by Optical Spectroscopy and Photoconductivity*; [online]. [cit. 2009-04-23]. Dostupný z WWW: <[http://nano3.ucsd.edu/users/cesare/phd\\_thesis.htm](http://nano3.ucsd.edu/users/cesare/phd_thesis.htm)>

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A KONSTANT

$a$	počet dopadajících fotonů na aktivní plochu vzorku
$A$	absorbance
$b$	napierův koeficient
$C$	kapacita
$d$	tloušťka vzorku
$E_B$	energie potřebná pro překonání přeskokové bariéry
$f$	frekvence
$f_{max}$	maximální frekvence
$F$	intenzita elektrického pole
$FF$	faktor plnění
$G$	rychlost fotogenerace párů elektron-díra
$i_f$	intenzita fluorescence
$i_l$	intenzita laserového pulsu
$I$	proud
$I_F$	fotoproud
$I_{PP}$	proud při maximálním výkonu
$I_{SC}$	proud nakrátko
$l$	hustota světelného toku
$n$	koncentrace volných nosičů náboje
$n_0$	koncentrace rovnovážných nábojů
$n_f$	koncentrace volných fotogenerovaných elektronů
$n_i$	koncentrace injektovaných nábojů
$N_e$	počet vygenerovaných elektronů
$N_f$	počet absorbovaných fotonů
$p_f$	koncentrace volných fotogenerovaných děr
$P$	výstupní výkon
$P_0$	celkový výkon záření dopadajícího na vzorek
$P_{max}$	maximální výkon článku
$q_{FF}$	koeficient faktoru plnění
$q_P$	koeficient výkonu
$Q$	celkový elektrický náboj
$r$	koeficient reflexe
$R$	odpor
$R_p$	paralelní odpor
$R_s$	resistance
$S$	plocha
$t$	čas
$T$	teplota
$T_r$	transmitance
$U$	napětí
$U_{OC}$	napětí naprázdno
$U_{PP}$	napětí při maximálním výkonu

$v$	rychlost nosičů náboje
$X_s$	reaktance
$Y$	admitance
$Z$	impedance
$\alpha$	absorpční koeficient
$\gamma$	bimolekulární rekombinační koeficient
$\delta$	přenesený náboj
$\eta$	účinnost přeměny záření na elektrickou energii
$\eta_k$	interní kvantová účinnost
$\lambda$	vlnová délka
$\lambda_{ex}$	vlnová délka excitačního záření
$\lambda_{em}$	vlnová délka emisního záření
$\mu$	pohyblivost nosičů náboje
$\sigma$	elektrická vodivost (konduktivita)
$\sigma_s$	vodivost za světla
$\sigma_t$	vodivost za tmy
$\Phi$	prošlý zářivý tok
$\Phi_0$	celkový dopadající zářivý tok
$\chi$	výstupní práce elektrody

Boltzmanova konstanta	$k = 1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Planckova konstanta	$h = 6,62620 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
náboj elektronu (elementární náboj)	$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

## 8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK CHEMICKÝCH NÁZVŮ

BBL	poly-benzimidazobenzofenantrolin
C60	fulleren
CBP	4,4'- <i>bis-N</i> -karbazolyl-1,1'-bifenyl
CN-PPV	poly-2,5-di(R)-kyanotereftalylden
EHH-PpyPz	poly-pyridopyrazinvinylen
F8BT	poly-9,9-di- <i>n</i> -oktylfluorenyl-2,7-diyl- <i>alt</i> -benzo[2,1,3]tiadiazol-4,8-diyl
F8T2	poly-9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl- <i>co</i> -dithiofen
ITO	oxid indito-cínčitý
MDMO-PPV	poly-2-metoxy-5-(3',7'-dimetyloktoxy)-1,4-fenylvinylen
Me-PTRDI	<i>N,N'</i> -dimetyl-3,4,9,10-perylendicarboximid
MEH-PPV	poly-2-metoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-fenylvinylen
P3HT	poly-3-hexylthiofen-2,5-diyl
PC	ftalocyanin
PCBM	[5,6]-fulleren-C60-3'-butanová kyselina-3'-fenylmetylester
PDHEOPV	poly-2,5-dihexoxy-1,4-fenylvinylen
Pe-PTRDI	<i>N,N'</i> -diethylfenyl-3,4,9,10-perylendikarboximid
PEDOT	poly-3,4-etylendioxythiofen
PFMO	poly-9,9-dioctylfluoren- <i>co-bis-N,N'</i> -4-metoxyfenyl- <i>bis-N,N'</i> -fenyl-1,4-fenylendiamin
POPT	poly-3-fenyl-oktylthiofen-2,5-diyl
PPV	poly- <i>p</i> -fenylvinylen
PSS	polystyrenulfonát
PT	polythiofen
PTCBI	3,4,9,10-perylentetrakarboxyl-bis-benzimidazol
PTCDA	perylene-3,4,9,10-tetrakarboxyldianhydrid
PTPTB	poly- <i>N</i> -dodecyl-2,5-bis-2'-thienyl-pyrrol-2,1,3-benzothiadiazole
TPyP	5,10,15,20-tetrapyridin-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphin
U10	2,5-dibutyl-3,6-difenyl-2,5-dihydropyrol[3,4- <i>c</i> ]pyrol-1,4-dion