

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

NOVÉ MATERIÁLY PRO ORGANICKOU FOTOVOLTAIKU

MICHAEL BÁTRLA

ZASTÁVKA 2013

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

NOVÉ MATERIÁLY PRO ORGANICKOU FOTOVOLTAIKU

Autor: Michael Bátorla

Škola: Gymnázium T. G. Masaryka, Zastávka, U Školy 39

Studijní obor: 79-41-K/41

Konzultant / Vedoucí práce: Assoc. prof. doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

Zastávka 2013



PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svoji práci vypracoval sám a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorském a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Rapoticích dne _____ podpis: _____

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval svému konzultantovi assoc. prof. doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D. za uvedení do problematiky, ochotu, poskytnuté cenné rady, připomínky a materiály.

Rád bych také vyjádřil díky Ing. Patricii Heinrichové a Ing. Mirce Špérové za jejich čas, ochotu, pomoc při experimentální části práce, poskytnuté rady, připomínky a informace.

Děkuji tímto i Fakultě Chemické VUT v Brně za poskytnutí materiálů, laboratorních pomůcek a přístrojů pro experimentální část této práce.

Poděkování patří v neposlední řadě i Jihomoravskému kraji a Jihomoravskému centru pro mezinárodní mobilitu za poskytnutí finančních prostředků.

Samozřejmě bych rád poděkoval za podporu i své rodině, neboť jejich trpělivost a ochota měly podíl na vzniku této práce.

Bez nikoho z výše zmíněných by pravděpodobně tato práce nevznikla, proto jim patří obrovské díky a moje vděčnost.



Jihomoravský kraj



ANOTACE

V rámci této práce byly studovány vlastnosti nových materiálů (organických polovodičů) z hlediska jejich možného použití v organické fotovoltaice. Za tímto účelem byly připraveny prototypy organických solárních článků, které byly charakterizovány základními a pokročilejšími metodami pro charakterizaci jejich optických a elektrických vlastností s důrazem na jevy ovlivňující fotovoltaickou přeměnu solární energie v těchto strukturách. Na základě této charakterizace byla vyhodnocena vhodnost využití těchto materiálů v organické fotovoltaice.

Within the scope of this work were studied characteristics of new materials (organic semi-conductors) from point of view of their possible application in organic photovoltaics. For this reason were prepared prototypes of organic solar cells, which were characterized by basic and advanced methods for characterization of their optical and electrical properties with emphasis on effects affecting photovoltaic solar energy conversion in these structures. Based on this characterization was evaluated suitability of these materials in organic photovoltaic.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické polovodiče, fotovoltaický jev, organické solární články, polovodivé polymery, fullereny,

Organic semi-conductors, photovoltaic effect, organic solar cells, semi-conductive polymers, fullerenes

POUŽITÉ ZKRATKY

Al – hliník

Au – zlato

eV – elektron-volt

FF – faktor plnění (z angl. fill factor)

HCl – kyselina chlorovodíková

HOMO – Nejvyšší obsazený molekulární orbital (z angl. Highest Occupied Molecular Orbital)

I – elektrický proud

I_{sc} – proud nakrátko

I_{pp} – proud

ITO – z angl. indium tin oxide

mm – milimetr

LiF – fluorid lithný

LUMO – Nejnižší neobsazený molekulární orbital (z angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

NaOH – hydroxid sodný

ODCB – orthodichlorbenzen, nebo také 1,2-dichlorbenzen

OLED – organická světlo emitující dioda (z angl. organic light emitting diode)

OPV – organická fotovoltaika (z angl. organic photovoltaic)

ppm – parts per milion (miliontina)

PEDOT:PSS – poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonát)

PCBTDP – poly[*N*-9'-heptadekanyl-2,7-karbazol-alt-3,6-bis(thiofen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-]pyrrol-1,4-dion]

PCBTDT – poly(*N*-9'-hepta-dekanyl-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)

PC₆₀BM – [6,6]-fenyl C₆₁-methyl ester kyseliny máselné (zkratka z angl. [6,6]-fenyl C₆₁-Butyric acid Methyl ester)

PC₇₀BM – [6,6]-fenyl C₇₁-methyl ester kyseliny máselné (zkratka z angl. [6,6]-fenyl C₇₁- Butyric acid Methyl ester)

PVDF – Polyvinyliden fluorid

rpm – rotates per minute

SEC – gelová chromatografie (z angl. size exclusion chromatography)

Si – křemík

TiO_x – Oxid titančitý

THF – tetrahydrofuran

U – elektrické napětí

U_{oc} – napětí naprázdno

V – volt

V-A – volt-ampér

VUT – Vysoké učení technické

CB – chlorobenzen

TCB – 1,2,4-trichlorobenzen

Zi – zinek

Prohlášení.....	- 3 -
Poděkování.....	- 4 -
Anotace.....	- 5 -
Klíčová slova.....	- 5 -
Použité zkratky.....	- 6 -
Úvod.....	- 9 -
Cíl práce.....	- 10 -
1. Teoretická část.....	- 11 -
1.1 Fotovoltaika.....	- 11 -
1.1.1 Historie fotovoltaiky.....	- 11 -
1.2 Organické polovodiče.....	- 12 -
1.2.1 Historie organických polovodičů.....	- 12 -
1.3 Přeměna energií v solárních článcích.....	- 12 -
1.4 Použité materiály.....	- 14 -
1.4.1 PCBTDPDP.....	- 14 -
1.4.2 PCDTBT.....	- 15 -
1.4.3 PC ₆₀ BM.....	- 16 -
1.4.4 PC ₇₀ BM.....	- 16 -
1.5 Absorpce záření.....	- 17 -
1.6 Fotoluminescence.....	- 17 -
2. Experimentální část.....	- 19 -
2.1 Výroba solárních článků.....	- 19 -
2.1.1 Čistění substrátu.....	- 19 -
2.1.2 Aplikace PEDOT:PSS.....	- 19 -
2.1.3 Nanesení aktivní vrstvy.....	- 20 -
2.1.4 Žihání.....	- 20 -
2.1.5 Napaření katody.....	- 21 -
2.1.6 Zapouzdření.....	- 21 -
2.1.7 Upevnění kontaktů elektrod.....	- 21 -
2.2 Rozdíly výroby mezi čistým prostředím a normální laboratoří.....	- 21 -
2.3 Optická charakterizace vzorků – měření optických spekter.....	- 22 -
2.3.1 Absorbance.....	- 22 -

2.3.2 Luminescence.....	- 22 -
2.4 Optoelektrická charakterizace vzorků.....	- 22 -
2.4.1 Volt-ampérová charakteristika.....	- 22 -
2.4.2 Výpočet faktoru plnění (FF) a účinnosti fotovoltaické přeměny.....	- 23 -
3. Zpracování výsledků a diskuze.....	- 24 -
3.1 Optická charakterizace.....	- 24 -
3.1.1 Absorbance.....	- 24 -
3.1.2 Luminescence.....	- 25 -
3.2 Optoelektrická charakterizace, optimalizace struktury solárních článků.....	- 26 -
3.2.1 Vliv výrobních podmínek na funkci článků.....	- 26 -
3.2.2 Vliv přidání elektronového akceptoru na volt-ampérovou charakteristiku materiálu.....	- 27 -
3.3 Optoelektrická charakterizace, studium materiálů s nízkým zakázaným pásem.....	- 28 -
3.3.1 Porovnání přidávaných akceptorů na elektrické chování článku s polymerem PCBDTPP ...	- 28 -
3.3.2 Porovnání přidávaných akceptorů na elektrické chování článku s polymerem PCDTBT	- 29 -
3.3.3 Faktor plnění a účinnost fotogenerace.....	- 30 -
Závěr.....	- 32 -
Závěrečné zhodnocení výsledků:.....	- 32 -
Seznam obrázků.....	- 33 -
Citovaná literatura.....	- 34 -

Získávání energie ze Slunce je v dnešní době v souvislosti s ubýváním neobnovitelných zdrojů energie velmi rychle rostoucím odvětvím energetiky. Objevují se mimojiné velké plochy solárních panelů, které mění ráz krajiny v České republice i jinde na světě. Využití solárních panelů ale není jenom ve velkovýrobě elektřiny. Může v blízké budoucnosti sloužit (a leckde už slouží) i pro lokální nebo dokonce osobní potřeby. Zde se ale klasické křemíkové solární články i přes svoje neopomenutelné výhody ukazují nepraktické a je proto potřeba hledat jiná řešení. Jednou z vývojových cest řešení problematiky využití solárních článků proto bezesporu jsou organické solární články, hlavně pro svou šetrnost k životnímu prostředí, menší technologickou náročnost a s ní související nízkou výrobní cenu, flexibilitu, malou hmotnost, možnost úpravy téměř do jakéhokoliv tvaru prostřednictvím ohebných substrátů a konečně i tím, že k jejich výrobě se používají opakovaně syntetizovatelné látky organického původu.

V následujících kapitolách se budu zabývat historií samotné fotovoltaiky, historií i fungováním jak organických polovodičů, z nichž jsou tyto články složeny, tak i samotnými články a popíšu i materiály použité k jejich výrobě. Dále se zmíním o nejdůležitějších metodách charakterizace solárních článků a experimentální část bude převážně o postupech a metodice výroby článků i jejich následné charakterizace. V průběhu laboratorních experimentů se mi také náhodou naskytla příležitost porovnat články vyrobené ve dvou rozdílných prostředích – v klasické laboratoři s vlivem přirozeného výskytu vodních par, kyslíku a prachu v ovzduší, které se podílí na degradaci článků, tak i při výrobě v čistých prostorách s podtlakovými bezpečnostními boxy, inertní atmosférou a minimálním množstvím nežádoucích částic, proto porovnáám i chování vzorků z jednotlivých prostředí. Ve výsledkové a diskusní části porovnáám výsledky měření, pokusím se navrhnout optimální řešení struktury organických solárních článků, stejně jako optimální kombinaci použitých elektron donorů a akceptorů.

CÍL PRÁCE

Náplní této práce je naučit se připravovat solární články v různých prostředích, charakterizovat je pomocí optických i elektrických metod. Poté na základě výsledků charakterizace porovnat několik materiálů vhodných pro fotovoltaickou konverzi a najít jejich nejvhodnější vzájemné kombinace.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 FOTOVOLTAIKA

Fotovoltaika je fyzikální obor zabývající se přeměnou světelné energie (nejčastěji jejího nejdostupnějšího zdroje – slunečního záření) na energii elektrickou za pomoci využití fotoelektrického jevu v polovodičových diodách.

Solárních článků je více typů (označujeme je jako generace):

1. **GENERACE – DESKOVÉ** – používají se v nich *monokrystal křemíku (Si)*. Dosahují dobré účinnosti (až 25 %), ale mezi jejich nevýhody patří hlavně stále poměrně vysoké výrobní náklady (300-500 USD/m²), nutnost přímého působení světla (nepohlcují rozptýlené světlo) a potřeba velkého množství výrobních materiálů. [1,2]
2. **GENERACE – TENKOVSTVÉ** – látek používaných k tenkovrstvým solárním článkům je celá řada (např. využití *amorfního a mikrokrystalického Si, teluridu kadmia*, apod.) Vyžadují méně výchozích materiálů, ale za cenu snížení účinnosti fotovoltaický přeměny (okolo 20 %), proto i díky stále vysokým výrobním nákladům nyní tvoří minimální část produkce energie ze solárních článků.
3. **GENERACE – ZALOŽENÉ NA JINÝCH FYZIKÁLNÍCH PRINCIPECH** – prozkoumává se řada možností zvýšení účinnosti, snížení nákladů a jiných požadavků (např. schopnost pohlcovat rozptýlené světlo, využívat zároveň světelnou i tepelnou energii, tvarová deformovatelnost substrátů, apod.) Do této kategorie mimojiné patří právě *organické solární články*. [2,3]

1.1.1 HISTORIE FOTOVOLTAIKY

Za první pozorování fotovoltaického jevu vděčíme Alexandru Edmondu Becquerelovi, který už v roce 1839 naměřil procházející elektrický proud při osvětlení dvou elektrod ponořených do vodivého elektrolytu. Roku 1877 William Grill Adams a Richard Evans Day popsali v dokumentu „The Action of light on selenium“ (Vliv světla na selen) první funkční fotovoltaický článek za použití právě tohoto prvku. V roce 1883 měly články amerického vědce Frittse naměřenou účinnost kolem 1 %. Heinrich Hertz pak roku 1887 objevuje fotoelektrický jev a Albert Einstein pak v roce 1921 za jeho popis dostává Nobelovu cenu za fyziku.

Důležitým mezníkem v historii fotovoltaiky byl také objev způsobu růstu monokrystalů kovů, provedený polským vědcem Janem Czochralskim a o několik desetiletí později je tato metoda adaptována pro produkci monokrystalu křemíku. Křemík, i přesto, že od té doby byl fotovoltaický jev prokázán u jiných prvků a sloučenin, pak zůstává nepoužívanějším materiálem ve výrobě elektřiny ze solárních panelů. Vynález a zároveň i první patent na křemíkový solární článek z roku 1946 náleží Američanu Russelu Ohlovi. Bellovy laboratoře později v 50. letech zkonstruovaly dopované křemíkové články s účinností kolem 6 %.

Opravdu výrazný rozvoj se objevuje za přispění kosmických výzkumů v 60. letech a celosvětové ropné krize v 70. letech 20. století. Roku 1985 Centrum pro fotovoltaické konstruktérství na univerzitě v Novém jižním Walesu dosahuje účinnosti 20 %.

V současné době se s ohledem na globální oteplování a snahu o rozšíření využívání obnovitelných zdrojů energie důležitost energie ze slunce zvyšuje. [4]

1.2 ORGANICKÉ POLOVODIČE

Organické látky byly dlouhou dobu považovány za nevhodné pro využití v elektronice. Molekulární látky byly známy pouze k pigmentování a polymerní látky, plasty, byly zase brány jako nevodivé materiály – izolanty. V posledních několika desetiletích ovšem vědecké výzkumy tyto názory vyvracejí.

Organické materiály jsou složeny především z uhlíku. V jeho valenční vrstvě, která je zodpovědná za tvorbu chemických vazeb, se nacházejí 4 elektrony. Překryvem s-s valenčních orbitalů vznikají jednoduché σ vazby tvořené molekulovými vazebnými a protivazebnými orbitaly. Vodivost organických polovodičů je daná díky existenci π vazby, která je tvořena bočním překrytím p^2 elektronových orbitalů kolmých na sp^2 degenerované orbitaly, obsahující pokaždé 1 elektron (3 elektrony jsou vázány v σ vazbách). Boční překryv má za následek menší stabilitu π vazeb oproti σ vazbám a to poskytuje elektronům větší pohyblivost. U konjugovaných systémů spolu π vazby interagují a vzniká delokalizovaný systém se střídáním σ a π vazeb, kde je elektronová hustota rovnoměrně rozprostřena v rámci konjugovaného systému. Elektrony se díky tomuto efektu mohou volně v rámci konjugovaného systému pohybovat a stávají se tedy potenciálními vodiči elektrického náboje.

Vodičem náboje se ovšem mohou stát až po excitaci. Tato se stává jednodušší, čím více je systém konjugovaný. Vzrůstající konjugace má za následek vzrůstu energie HOMO (highest occupied molecular orbital – nejvyšší obsazený molekulový orbital) orbitalu a snížení energie LUMO (lowest unoccupied molecular orbital – nejnižší neobsazený molekulový orbital) orbitalu, v důsledku toho dochází k přiblížení elektronových hladin a přechod elektronů mezi těmito hladinami je energeticky úspornější. Elektrony tedy při excitaci mohou ze základního stavu přes tzv. zakázaný pás přeskocit do tzv. vodivostního pásu, který má právě za následek elektrickou vodivost. Velikostí zakázaného pásu se materiály dělí na vodiče, polovodiče nebo izolanty. V organických polovodičích je velikost zakázaného pásu (tzv. bandgap) díky výše zmíněné konjugaci poměrně malá – zhruba pod 3 eV, v závislosti na typu materiálu. [5]

1.2.1 HISTORIE ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

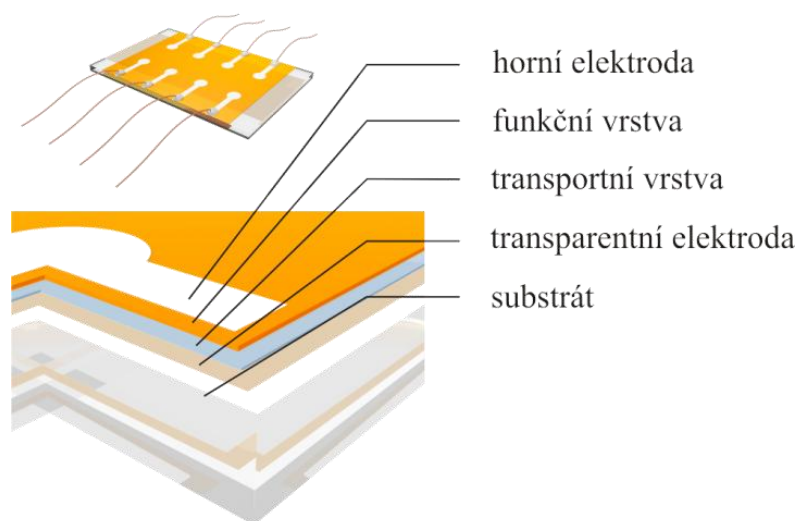
Prvními syntetickými polymery byly zelené produkty oxidace Anilinu vyráběné německým chemikem Unverdorbenem v 18. století. První organický polovodič – melanin – byl objeven ale až v 70. letech 20. století a další studium jeho vlastností prokázalo, že je schopen elektroluminiscence (vyzáření světla). Kolem roku 1980 byla nastartována řada výzkumů okolo nové látky polyacetyleny, který má vysokou elektrickou vodivost a začal se (společně s dalšími látkami) používat v mikroelektronice. Konkrétně za „Objev a vývoj elektricky vodivých polymerů“ byla také v roce 2000 udělena Nobelova cena za chemii profesorům Alanu J. Heegeru, Alanu G. MacDiarmidu a Hideri Shirakawovi.

Nejlepší současné organické materiály používané pro fotovoltaiku dosahují laboratorní účinnosti okolo 8 až 12 %, v komerčním použití zhruba poloviční. [6]

1.3 PŘEMĚNA ENERGIÍ V SOLÁRNÍCH ČLÁNCÍCH

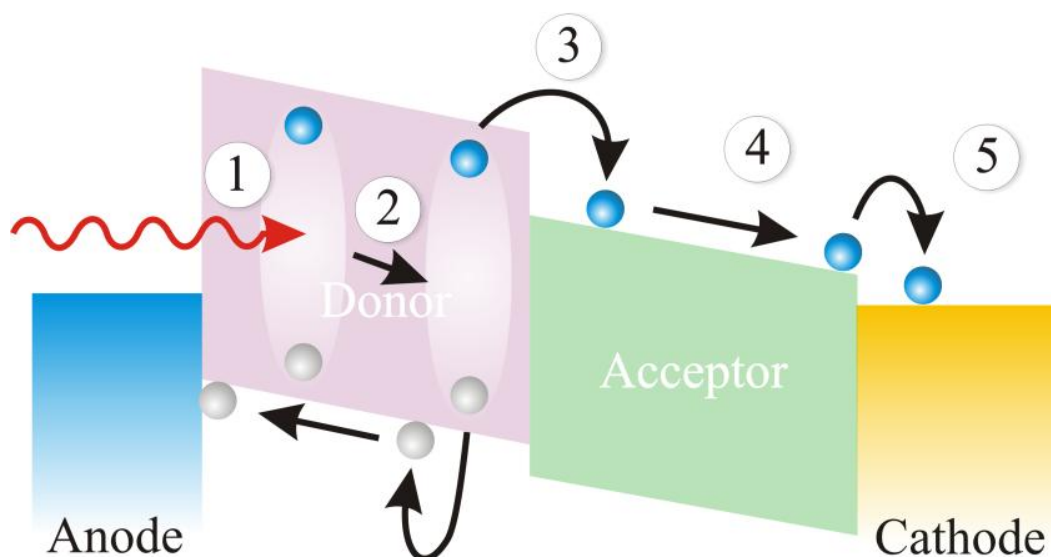
K přeměně sluneční energie na elektrickou dochází díky fotoelektrickému jevu. Solární články jsou složeny z PN polovodičů. Polovodič typu P je elektronovým donorem a při absorpci světla se zde vytváří tzv. excitony, což jsou vázané páry elektron-díra. Vlastní separace excitonů na elektrony a díry

probíhá na tzv. heteropřechodu, což je rozhraní PN polovodičů. Přeš N-polovodič se pak elektrony dostávají ke katodě a odtud do vnějšího obvodu. Výsledkem tohoto procesu je stejnosměrný proud.



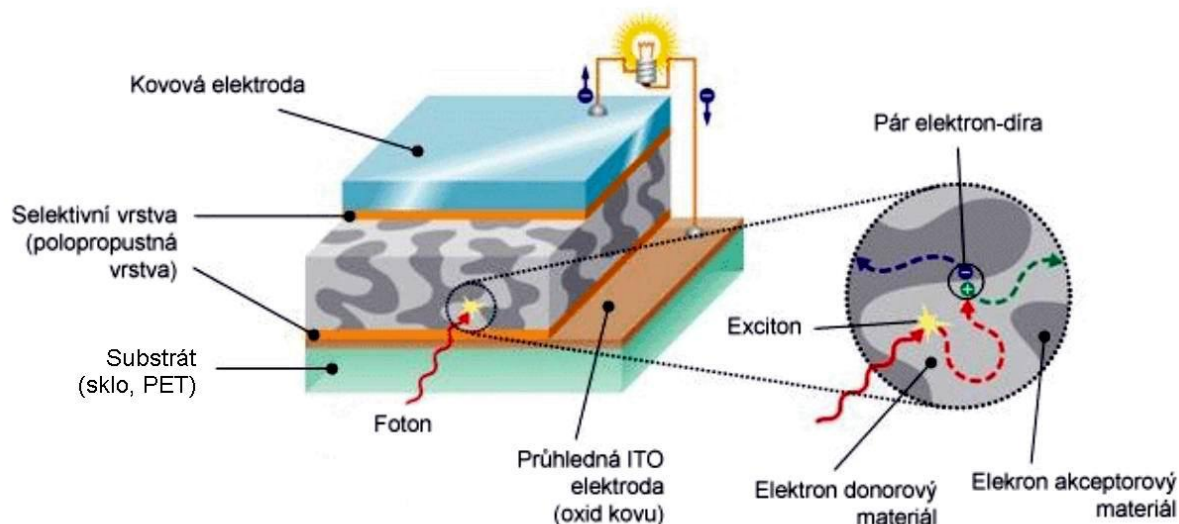
Obr. 1 Základní struktura organického solárního článku.

Organické solární články mají ve většině případů tuto strukturu: transparentní anoda (tzv. substrát; nejčastěji sklo pokryté ITO – oxidem india a cínu), jednou nebo více vrstvami jednotlivých organických polovodičů, nebo jejich směsí a kovovou katodou (Al, Au, apod.). Příklad struktury je na Obr. 1. Struktura takovýchto solárních článků je vícevrstvá, kde kromě funkční vrstvy, ve které se fotogeneruje proud, články obsahují další vrstvy, které usnadňují transport jednoho z nosičů náboje (elektronů nebo děr. K fotogeneraci elektronů a děr dochází na rozhraní dvou vrstev. (tzv. organický heteropřechod, viz Obr. 2).



Obr. 2 Schéma fungování monomolekulárního organického solárního článku s tzv. organickým heteropřechodem.
1) absorpce záření, 2) difuze excitonů na rozhraní elektron donoru a elektron akceptoru, 3) přenos náboje, 4) transport nosičů náboje, 5) odvod nosičů náboje elektrodami

U polymerních organických polovodičů jsou funkční vrstvy solárních článků tvořeny směsí dvou konjugovaných polymerů, kdy jeden je elektron donorem a druhý materiál akceptorem – častěji bývají používány nízkomolekulární akceptorní materiály. Nejčastější používanými akceptory jsou deriváty fullerenu, což jsou konjugované uhlíkaté řetězce o velkém množství atomů (viz. Obr. 6 a Obr. 7). Rozhraní těchto materiálů se potom nachází v celém objemu funkční vrstvy a toto je nazýváno objemovým heteropřechodem, jako je na Obr. 3. [7]



Obr. 3 Schéma fungování polymerního organického solárního článku s objemovým heteropřechodem.

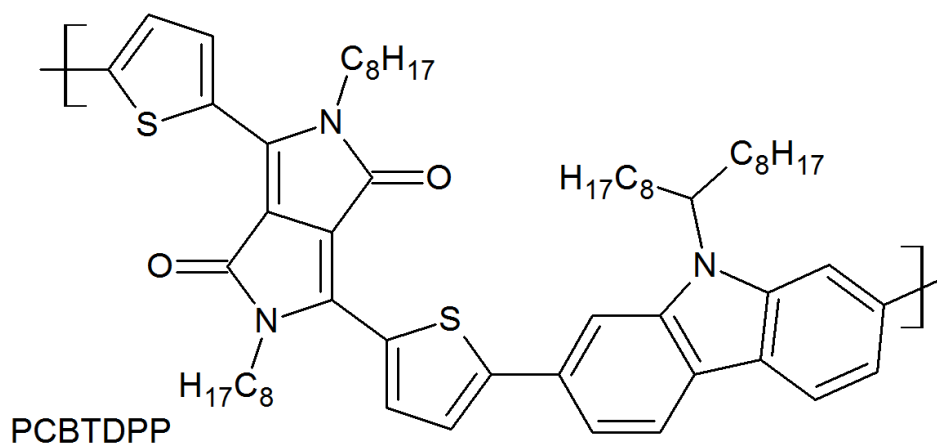
1.4 POUŽITÉ MATERIÁLY

K přípravě solárních článků byly použity dva typy elektronových donorů, a to konkrétně PCBDPP a PCBDT, oba v kombinacích s deriváty fullerenu $PC_{60}BM$ a $PC_{70}BM$ jakožto akceptorními materiály.

1.4.1 PCBDPP

Materiál PCBDPP, celým názvem *poly[N-9'-heptadekanyl-2,7-karbazol-alt-3,6-bis(thiofen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-pyrol-1,4-dion]* je jedním z derivátů poly(2,7-carbazole). V organických solárních člancích funguje jako elektronový donor.

Má vysokou molekulární hmotnost, úzký optický i elektrochemický zakázaný pás (oba okolo 1,5 eV) a děrovou pohyblivost $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Na základě výzkumů prostřednictvím gelové chromatografie (SEC) založené na monodisperzních polystyrenových standardech s použitím tetrahydrofuranu (THF) jako rozpouštědla ukazují, že má polymer relativně vysokou početně průměrnou molekulovou hmotnost (M_n) o velikosti 30 kgmol^{-1} a index neurčitosti (polydisperzitu) okolo 2,1. Polymer má také poměrně velkou teplotu skelného přechodu (T_g ; cca $120 \text{ }^\circ\text{C}$) a na základě termogravimetrické analýzy bylo zjištěno, že ukazuje dobrou stabilitu a nízkou degradaci až po necelých $430 \text{ }^\circ\text{C}$. Je jednoduše rozpustitelný v chloroformu, THF, chlorobenzenu (CB), ODCB a také v 1,2,4-trichlorobenzenu. [8, 9] Struktura PCBDPP viz Obr. 4 dole.



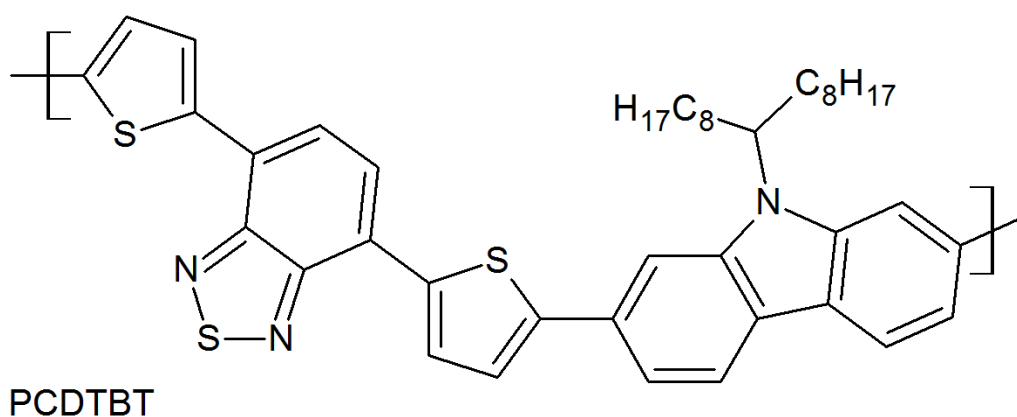
Obr. 4 – Strukturní vzorec PCBTDPDPP

1.4.2 PCDTBT

Jedná se o derivát poly(2,7-carbazole), který má strukturální název *poly(N-9'-heptadekanyl-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)*, zkráceně PCBTDT. V organických solárních článcích má funkci elektronového donora. Jeho struktura je na Obr. 5.

PCBTDT:PC60BM (1:2) články vykazují U_{OC} kolem 0,9 V, což je potvrzeno i experimentálně. Článek vyrobený se strukturou ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/PCDTBT:PC₆₀BM (83 nm)/LiF/Al měl naměřenou účinnost 5,2 %, I_{sc} 9,5 mAcm⁻² a faktor plnění 60 %. [10]

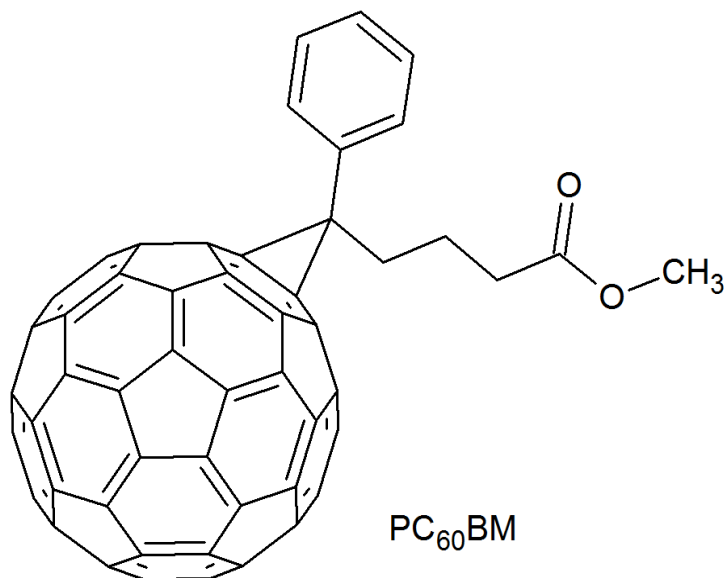
Nedávno Park a spol. oznámili 6,1 % účinnost na článcích z PCBTDT:PC70BM (1:4) připravených rotačním nanášením v roztoku dichlorbenzenu ve článku strukturovaném takto: ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/LiF/Al a aktivní plochou 0,127 cm². Článek vykazoval parametry I_{sc} = 10,6 mAcm⁻², U_{OC} = 0.88 V, a faktoru plnění 66 % za osvětlení 100 mWcm⁻². [11]



Obr. 5 – Strukturní vzorec PCBTDT

1.4.3 PC₆₀BM

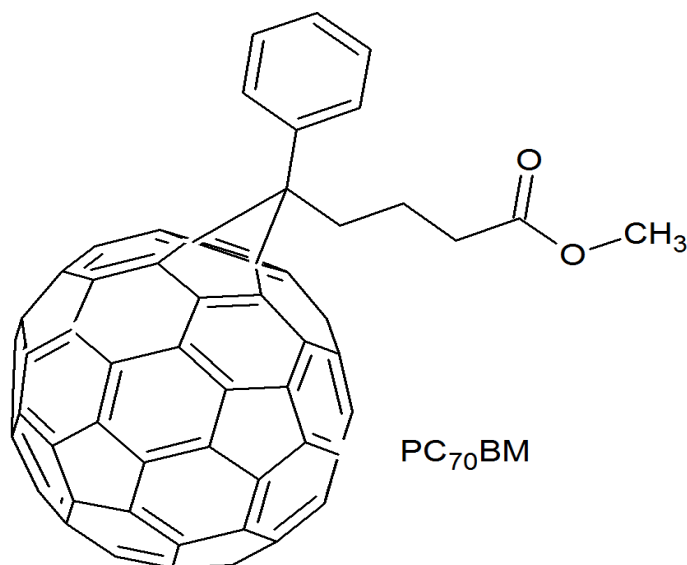
Jedná se o uhlíkový fullerén, celým názvem *[6,6]-fenyl C61- methyl ester kyseliny máselné* (z angl. *Butyric acid Methyl ester*), zkráceně PC₆₀BM. V organických solárních člancích má funkci elektron akceptora. Struktura je na Obr. 6.



Obr. 6 – Molekula fullerenu PC₆₀BM

1.4.4 PC₇₀BM

Molekula derivátu fullerenu, celým názvem *[6,6]-fenyl C71- methyl ester kyseliny máselné* (PC₇₀BM) V organických solárních člancích funguje jako elektronový akceptor. Jeho struktura je na Obr. 7



Obr. 7 – Molekula fullerenu PC₇₀BM

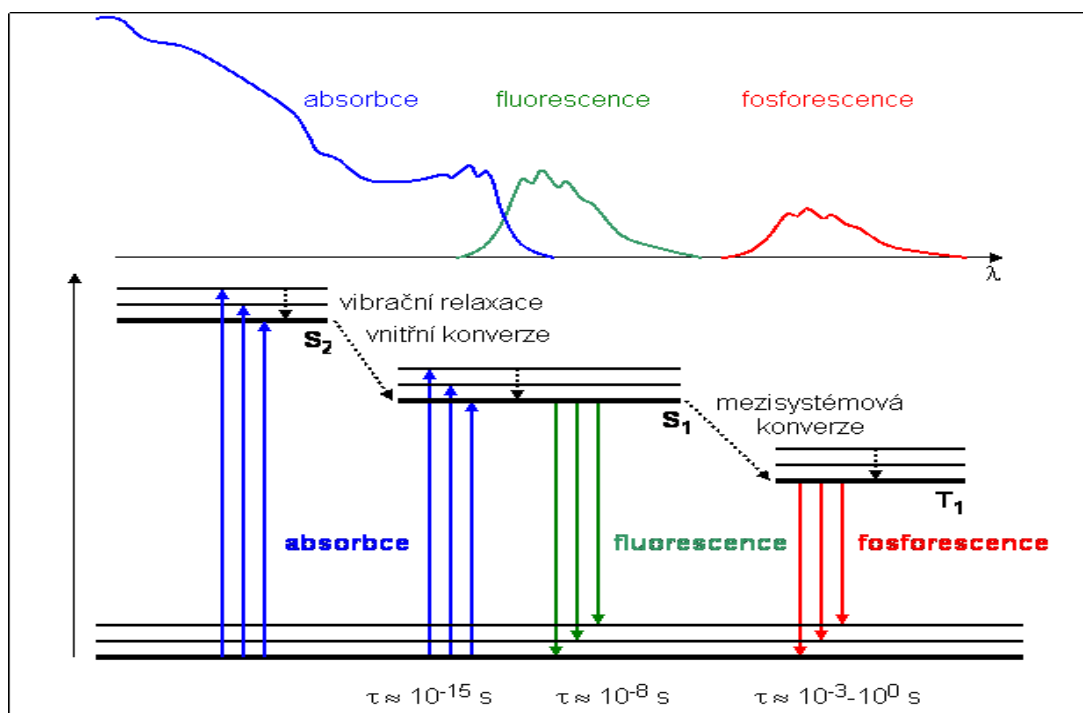
1.5 ABSORPCE ZÁŘENÍ

Absorpcí rozumíme zvýšení elektronové energie molekuly, která vede ke změně elektronového vztahu, kdy elektron přechází mezi jednotlivými (vazebnými, nevazebnými nebo protivazebnými) orbitaly. Excitace elektronu se stává jednodušší, čím více je systém konjugovaný. Vzdávající konjugace má za následek vzrůstu energie HOMO (highest occupied molecular orbital – nejvyšší obsazený molekulový orbital) orbitalu a snížení energie LUMO (lowest unoccupied molecular orbital – nejnižší neobsazený molekulový orbital) orbitalu, v důsledku toho dochází k přiblížení elektronových hladin a přechod elektronů mezi těmito hladinami je energeticky úspornější.

V organických solárních člancích je absorbován foton a následkem absorpce je vytvoření excitonu, který je schopen putovat vrstvou, v níž byl vytvořen. Absorpční spektra vyjadřují množství absorbovaného světla vzorkem (vrstvou) v závislosti na vlnové délce světla. Je vyjádřeno fyzikální veličinou absorpčností, která je závislá na absorpčním koeficientu charakteristickým pro daný materiál, danou vlnovou délkou a tloušťkou vrstvy. Narozdíl od krystalických anorganických polovodičů, které absorbují celé spojité spektrum fotonů s energií vyšší než jejich zakázaný pás, organické polovodiče mají přesně vymezené elektronové přechody, které jsou standardně velmi omezené. Síla a šířka absorpčního spektra fotoaktivní vrstvy také do značné míry určuje její potenciál pro zachycení dopadajícího záření. [12]

1.6 FOTOLUMINESCENCE

Fotoluminescencí rozumíme jev, při kterém excitovaná molekula přechází zpět na normální hladinu energie prostřednictvím dvou zářivých přechodů – fosforescence a fluorescence. Tyto jevy se liší v délce trvání a nastávají v závislosti na tom, jestli má absorpce za výsledek singletní nebo tripletové stavy. Tento jev nejlépe osvětluje tzv. Jabloňského diagram zářivých a nezářivých přechodů viz Obr. 8. [13]



Obr. 8 – Zjednodušený Jabloňského diagram názorně ukazuje zářivé a nezářivé přechody mezi elektronovými stavy.

Po absorpci světelného záření přechází elektrony ze singletového stavu S_n do excitovaných singletových stavů S_1 a tripletových stavů T_n . Při deexcitaci ale kromě výše zmíněných zářivých přechodů existují i přechody nezářivé (vnitřní konverze, mezisystémová konverze a vibrační relaxace). Fluorescence je velmi rychlý (řádově 10^{-15} s) přechod z hladiny S_1 do hladiny S_0 . Fosforescence (řádově $< 10^{-8}$ s) je zpožděna mezisystémovým S_1 do T_1 přechodem. Rychlostní konstanty jsou zobrazeny pod grafem (Obr. 8).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 VÝROBA SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

Celý návod na přípravu článků v čistých prostorách je překlad oficiálního postupu výroby (The Ossila Organic Photovoltaic (OPV) and Organic Light Emitting Diode (OLED) Fabrication Manual) od firmy Ossila Ltd., jelikož jsou články zhotovovány podle jejich návodu a používají se některé jejich postupy (ITO skla, zapouzdření, atd.), pouze s určitými praktickými úpravami na základě používaných postupů na Fakultě Chemické VUT v Brně. Veškerá manipulace a práce s materiály je prováděna v čistých prostorech třídy C (Klasifikace čistých prostor podle vyhlášky č. 84/2008 Sb. – tzn. max. 352 000 částic pod 0,5 μm a 2 900 pod 5 μm za klidu) a v tzv. glovebox, což je podtlakový bezpečnostní box s vertikálním laminárním prouděním, v kterém je inertní dusíková (N_2) atmosféra s maximálním množstvím kyslíku a vodních par pod 0,1 ppm.

2.1.1 ČISTĚNÍ SUBSTRÁTU

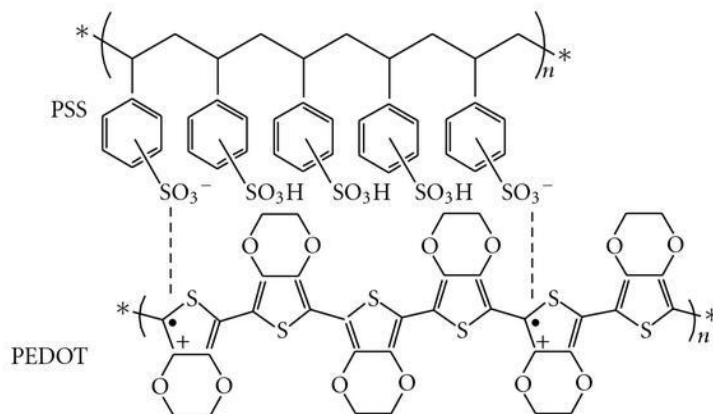
Jako podložky se nejčastěji používají sklíčka s nanesenou průhlednou a vodivou vrstvou oxidu india a cínu (Indium-Tin Oxide). Jelikož tato vrstva zároveň kombinuje optickou prostupnost a elektrickou vodivost, je velmi vhodná právě pro zkoumání organických materiálů pro fotovoltaiku. K přípravě se používají předpřipravené ITO sklíčka (od firmy Ossila Ltd.), hlavně pro výukové a výzkumné účely, kde je potřeba dosáhnout maximální kvality substrátu. Právě také proto se také ITO skla před přepravou a uložením pokrývají tlustou vrstvou fotorezistu. Před použitím je potřeba tento fotorezist odstranit.

Příprava ITO skel na použití spočívá v ultrazvukovém působení na sklíčka ponořená v 10% vodném roztoku NaOH po dobu 5 min, následovaného opláchnutím deionizovanou vodou. Pak se sklíčka vloží na dalších 5 min do čerstvého roztoku, ponoří se na 30 s do izopropanolu a usuší proudem dusíku (N_2).

2.1.2 APLIKACE PEDOT:PSS

Vrstva PEDOTU:PSS slouží k třem funkcím:

- vyrovnání povrchových nerovností vrstvy ITO,
- usnadnění přenosu elektronů z aktivní vrstvy na ITO (upravuje energetické hladiny materiálů),
- funguje jako děrová transportní vrstva (blokuje elektrony),
- poměr složek PEDOT a PSS řídí vodivost materiálu (viz Obr. 9).



Obr. 9 – Struktura PEDOT:PSS

Dosažení vysoké kvality PEDOT:PSS vrstvy je velmi důležité pro efektivní výkon článku. PEDOT:PSS pro správné pokrytí potřebuje dokonalý a hydrofilní povrch, čehož by mělo být dosaženo správným provedením očištění ITO sklíček (viz. výše). Také je důležité, aby se aktivní oblasti nedostaly do kontaktu s povrchem ITO. Kvalita a složení PEDOTu:PSS je také velmi důležitá. Proto je firmou Ossila Ltd. doporučeno používat Heraeus Clevios™ P Al 4083 (vodivost 300 Scm^{-1}), který je před použitím přefiltrován skrz $0,45 \mu\text{m}$ PVDF filtr.

PEDOT:PSS se pak nanese rotačním nanášením při 5000 otáčkách za minutu (rpm) po dobu 30 sekund. Vzniklá vrstva má tloušťku asi 40 nm. Pro minimalizaci materiálových ztrát stačí nanést pipetou zhruba 20 až 30 μl do středu rotujícího substrátu. Po dokončení je třeba kompletně vizuálně zkontrolovat vrstvu kvůli defektům a nepoužívat žádné substráty s nedokonalostmi blízko aktivních oblastí. Po spin coatingu je třeba buničinou namočenou v deionizované vodě odstranit PEDOT:PSS z katody. Poté je třeba pro nejlepší výkon vrstvu PEDOT:PSS termicky upravit (tzv. annealing). Podle výzkumů Ossila Ltd. stačí žíhat po dobu 5 min na teplotu $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Díky tomu by se měla vypařit veškerá vázaná voda ve vrstvě. Proto je také důležité, aby se po teplotní úpravě PEDOT:PSS nevystavoval vnějším podmínkám.

2.1.3 NANESENÍ AKTIVNÍ VRSTVY

Podmínky depozice aktivní vrstvy se obecně mění podle typu materiálu, pro mnou používané vzorky bylo pipetováno 70 μl roztoku na substrát točící se na 3000 rpm s hranou přechodu na plné otáčky 5 s. Substrát je potřeba nechat rotovat, dokud aktivní vrstva nezaschne, což je většinou pouze několik vteřin – 15 s je dostačující délka depozice pro většinu roztoků toluenu, chlorobenzenu nebo chloroformu. Ovšem, jakékoli látky rozpuštěné v dichlorbenzenu nebo ostatních rozpouštědlech s vysokým bodem varu mohou potřebovat až několik minut spin coatingu pro kompletní vyschnutí.

2.1.4 ŽÍHÁNÍ

Po nanesení, je-li třeba, mohou být vzorky žíhány. Pro využití v solárních článcích není výrobcem doporučeno žíhání před depozicí katody, avšak jeho provedení nijak nesnižuje funkčnost článku, naopak dojde k odpaření zbytku rozpouštědla a reorganizaci morfologie vrstvy, což je důležité pro zvýšení vodivosti a zjednoduší později napařování a enkapsulaci. Moje vzorky byly žíhány při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 min.

2.1.5 NAPAŘENÍ KATODY

Před depozicí katody je potřeba očistit místo jejího umístění. To se dělá bavlněnou vatičkou namočenou v rozpouštědle použitým pro nanášení aktivní vrstvy. Napařování katody je pravděpodobně nejobtížnější částí přípravy článku, protože se jako katoda používá hliník (Al). Jeho tavenina má tendenci rychle oxidovat a proto se katoda napařuje ve vakuu. Obvykle se napařuje 100 nm hliníku rychlostí nanášení okolo $0,15 \text{ nms}^{-1}$.

2.1.6 ZAPOUZDŘENÍ

Zapouzdření chrání hotové články před degradací okolními vlivy (oxidací, vlhkostí). K zakonzervování je používán speciální epoxid vyvinutý firmou Ossila Ltd. a krycí sklíčko. Epoxid se pak 30 minut vytvrzuje v UV světle o nízkém výkonu.

2.1.7 UPEVNĚNÍ KONTAKTŮ ELEKTROD

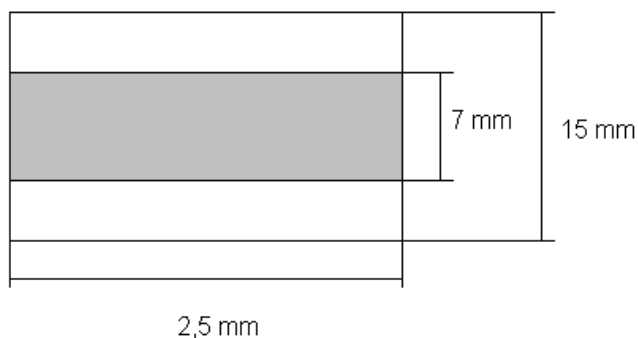
„Nožky“ kontaktů slouží pro zjednodušení měření funkce článků a jsou k sobě upevněny z horní i spodní strany. K hotovému článku se přichytí k hotovému článku pomocí kovových kontaktů. Po upevnění ke sklu je potřeba odstranit přichycení nožek k sobě a zkontrolovat, aby se na jedné elektrodě nacházela pouze jedna nožka, jinak by mohlo při měření dojít k uměle zvýšeným hodnotám účinnosti. Hotové články vidíme na Obr. 10.



Obr. 10 – články vyrobené v čistých prostorách

2.2 ROZDÍLY VÝROBY MEZI ČISTÝM PROSTŘEDÍM A NORMÁLNÍ LABORATOŘÍ

V normální laboratoři je postup výroby velmi podobný. Rozdíly jsou například v úpravě ITO sklíček, kdy je potřeba odleptat práškovým Zn a 1:1 roztokem HCl a destilované H_2O . Vrstvu ITO z celého povrchu mimo 7 mm (viz Obr. 11 – Schéma úpravy ITO sklíček v normální laboratoři (šedá část se před leptáním pokrývá izolepou)) uprostřed, aby nedošlo ke kontaktu aktivní vrstvy a elektrod mimo určenou oblast a tím ke zkratu článku.



**Obr. 11 – Schéma úpravy ITO sklíčků v normální laboratoři
(šedá část se před leptáním pokrývá izolepou)**

Nakontaktování elektrod se také neprovádí pomocí nožek, ale pomocí měděných drátků a stříbrné pasty.

2.3 OPTICKÁ CHARAKTERIZACE VZORKŮ – MĚŘENÍ OPTICKÝCH SPEKTER

2.3.1 ABSORBANCE

První charakterizací při vývoji solárních článků je měření absorpčních spekter funkčních vrstev. Ta je realizována měřením tzv. absorbance A (přesněji jde o UV-VIS absorpční spektroskopii). Jde o měření míry absorpce ultrafialového a viditelného spektra světla tenkou vrstvou materiálu.

K měření absorpce byl použit spektrofotometr Cary 50 Probe od společnosti Varian. Přístroj prostřednictvím halogenové žárovky pro VIS a deuteriové výbojky pro UV vysílá světelné záření a pomocí optické mřížky rozkládá toto záření na jednotlivé vlnové délky. Jednotlivými vlnovými délkami se potom ozáří vzorek, za kterým je umístěn detektor. Přístroj poté z rozdílu světelného záření sestaví tabulku hodnot, případně graf.

2.3.2 LUMINESCENCE

Fluorologem Jobin Yvon se pak měří luminiscence (zářivý přechod do základního stavu). Fotoluminiscenci můžeme rozdělit na fosforescenci a fluorescenci.

V tomto měření je vzorek osvětlován světlem vymezené vhodné vlnové délky (nejčastěji se používá vlnová délka úseku, kde v předchozím měření byla nalezena nejvyšší absorpce – tzv. peak) a je nastaven monochromátorem. Zdroj světla – xenonová lampa – pak excituje materiál a tím vyvolá emisi záření, kterou potom skenujeme. Emisní paprsek je potom po průchodu monochromátorem vyhodnocen ve fotonásobiči a sleduje se, kolik světla materiál vydal zpět. Výsledkem měření je tzv. emisní spektrum.

2.4 OPTOELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE VZORKŮ

2.4.1 VOLT-AMPÉROVÁ CHARAKTERISTIKA

Volt-ampérová (V-A) charakteristika osvětleného a neosvětleného článku umožňuje vyhodnotit důležité fotoelektrické parametry článku i jeho elektrické chování. Pro toto měření se používá přístroj Keithley 6517A Electrometr.

Prvně na článek přikládáme napětí bez přítomnosti světelného záření, článek generuje proud, který se po zanesení do grafu nalézá v 1. kvadrantu a pro křivku je typické, že prochází počátkem. Z grafu můžeme také poznat funkčnost článku. Pokud článek generuje proud v lineární závislosti na napětí (podle Ohmova zákona), lze tento označit za nefunkční. Tvar křivky lze obecně popsat jako exponenciálu s více proměnnými.

Poté se při druhém měření na článek přivádí napětí za osvětlení, čímž se graf posune do IV. kvadrantu – článek se chová jako zdroj.

2.4.2 VÝPOČET FAKTORU PLNĚNÍ (FF) A ÚČINNOSTI FOTOVOLTAICKÉ PŘEMĚNY

Z volt-ampérové charakteristiky solárního článku lze také určit hodnoty maximální výkon článku, faktor plnění a účinnost fotovoltaické přeměny. Maximální výkon lze určit ze součinu proudu maximálního výkonu I_{pp} a napětí maximálního výkonu článku U_{pp} .

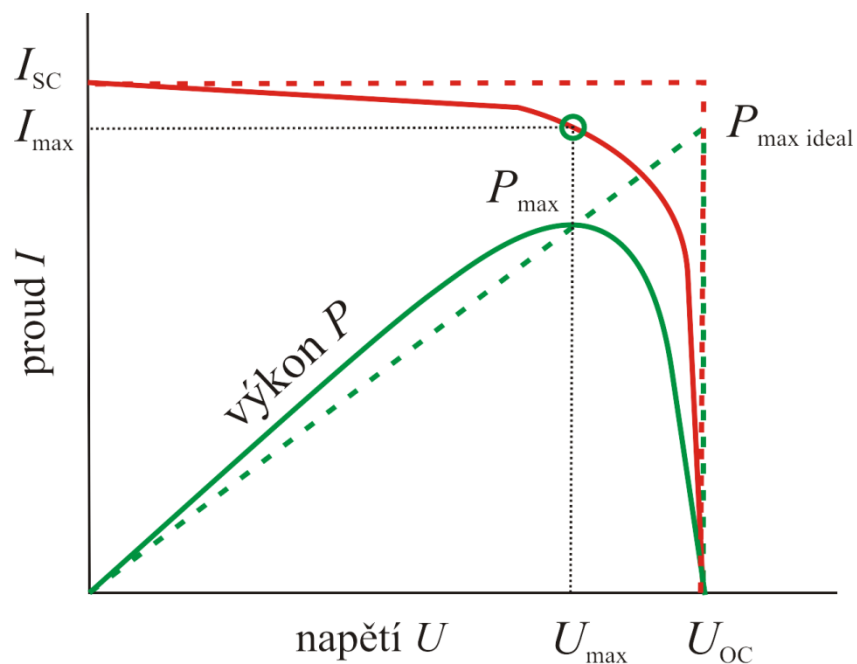
Významnými parametry článku pro určení faktoru plnění a účinnosti jsou: proud nakrátko I_{sc} (short circuit; jde o průsečík grafu s osou y) a napětí naprázdno U_{oc} (open circuit; průsečík křivky s osou x). Faktor plnění je definován takto:

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

Účinnost přeměny energie záření na elektrickou energii je pak definována takto:

$$\eta = \frac{P}{P_0} = \frac{I_{sc} U_{oc} FF}{P_0 S},$$

kde P je výstupní výkon článku, P_0 je celkový výkon záření dopadající na článek (přesněji na jeho plochu S). Zaznamenání těchto hodnot v grafu je na Obr. 12.



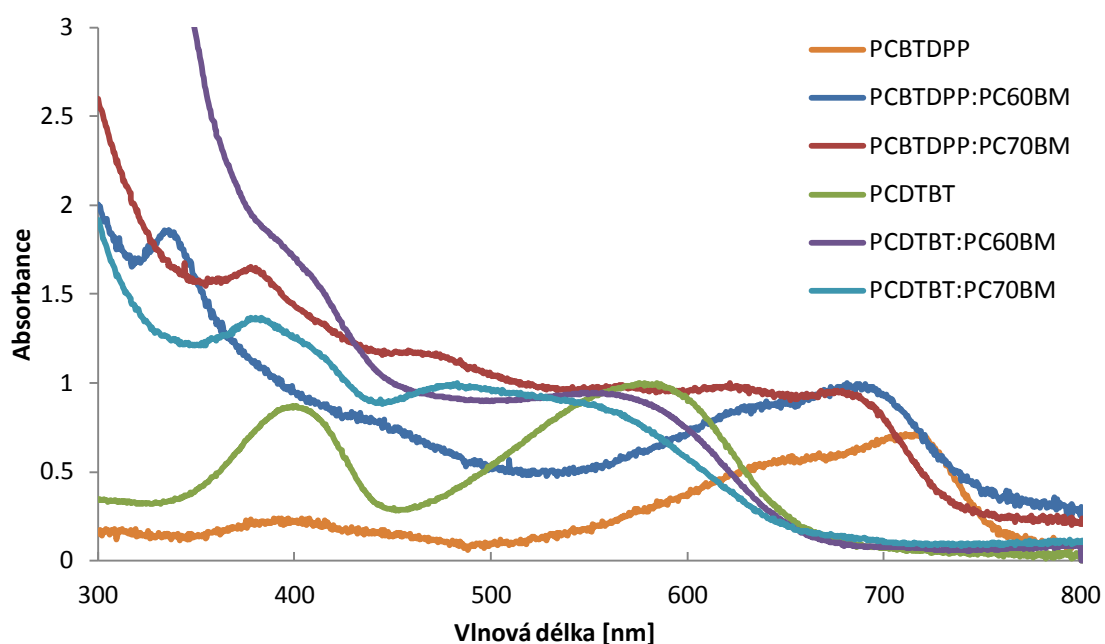
Obr. 12 – Vzorový graf určení fotovodivosti a faktoru plnění

3. ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE

3.1 OPTICKÁ CHARAKTERIZACE

3.1.2 ABSORBANCE

Měření absorbance bylo provedeno na všech vzorcích a výsledky byly zaznamenány do grafu zobrazeného na Obr. 13.



Obr. 13 – Graf absorbance použitých solárních článků

Z křivek absorbancí (Obr. 13) lze vyčíst, že samotný vzorek PCDTBT nejvíce absorbuje ve vlnových délkách kolem 580 nm, což je jedna z nevhodnějších vlnových délek pro získávání sluneční energie. 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 právě ve vlnových délkách okolo 500-600 nm.

Na vzorcích s deriváty fullerenu PCBM v Obr. 13 jsou patrná výrazná absorpční maxima typická pro tento materiál, tyto maxima leží hlavně v rozmezí vlnových délek 350-400 nm.

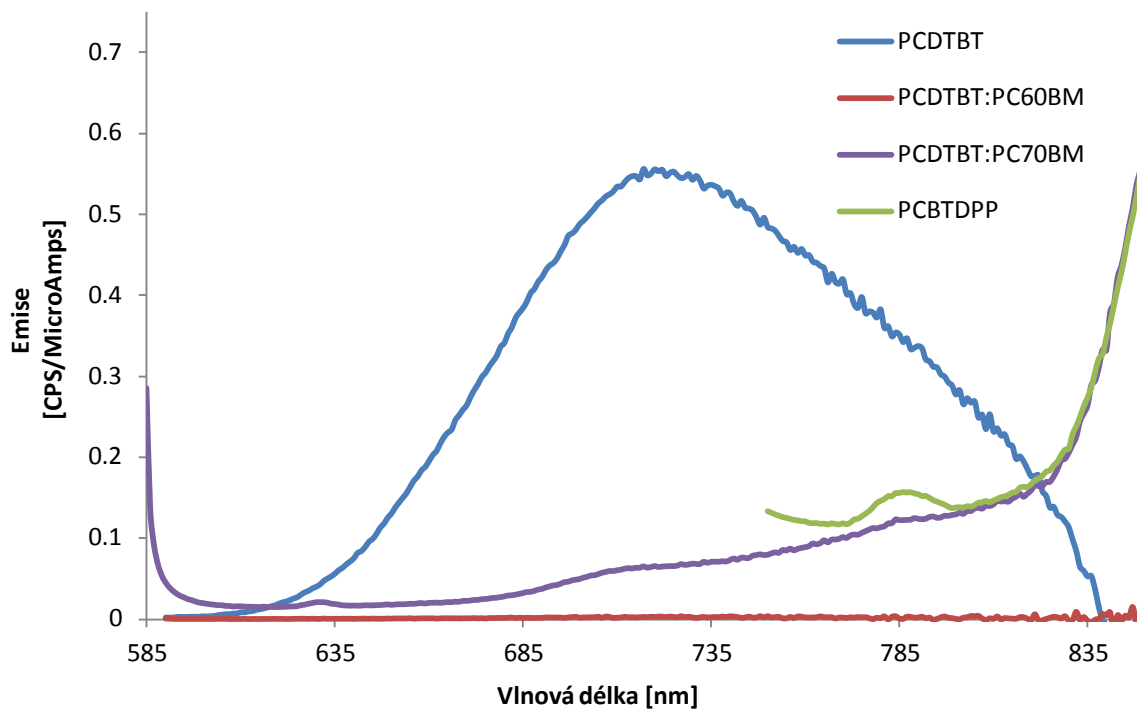
Po přidání tohoto fullerenu k vzorku PCDTBT (Obr. 13) dochází k velkému zlepšení absorpce ve vlnových délkách pod 550 nm.

Samotný materiál PCBDTDP (Obr. 13) má absorpční maximum hlavně v okolí vlnové délky 700 nm, jeho kombinace s deriváty PCBM ale má za následky celkové zlepšení absorpce. Hlavně vzorek PCBDTDP:PC₇₀BM má díky přidavku akceptoru velmi zvýšenou celkovou absorpci ve všech vlnových délkách mezi 300-700 nm.

Z grafu (Obr. 13) vyplývá, že i přes mírně lepší výchozí absorpci materiálu PCDTBT po přidání derivátů fullerenu PC₆₀BM i PC₇₀BM k oběma elektronovým donorům dochází k zvýšení absorpce obou materiálů a mezi vlnovými délkami 600-700 nm mají články založené na PCBDTDP dokonce lepší absorpci než články založené na PCDTBT.

3.1.2 LUMINESCENCE

Na Obr. 14 jsou vyneseny křivky fluorescenčních emisí použitých vzorků.



Obr. 14 – Znázornění fluorescenčních emisí použitých vzorků

Měření fluorescenčních emisí neproběhlo u všech vzorků, jelikož z Obr. 14 vyplývá, že PCBTDPP nefluoreskuje, pouze jde o špatnou korekci přístroje v rozmezí vlnových délek odpovídajících červenému konci spektra a infračervenému záření, když vzorek nevykazuje emisi – není tedy potřeba měřit zhášení akceptorem. Všechny naměřené spektra pak byly zaznačeny do grafu.

Z emisního spektra na Obr. 14 materiálu PCDTBT lze vyčíst významné emisní maximum v oblasti mezi 685-735 nm. Vyplývá z toho, že tento materiál vyzářuje zpět absorbovanou energii.

Na vzorku PCDTBT:PC₆₀BM (Obr. 14) je vidět už významné zhášení fluorescence, v oblasti 635-735 nm.

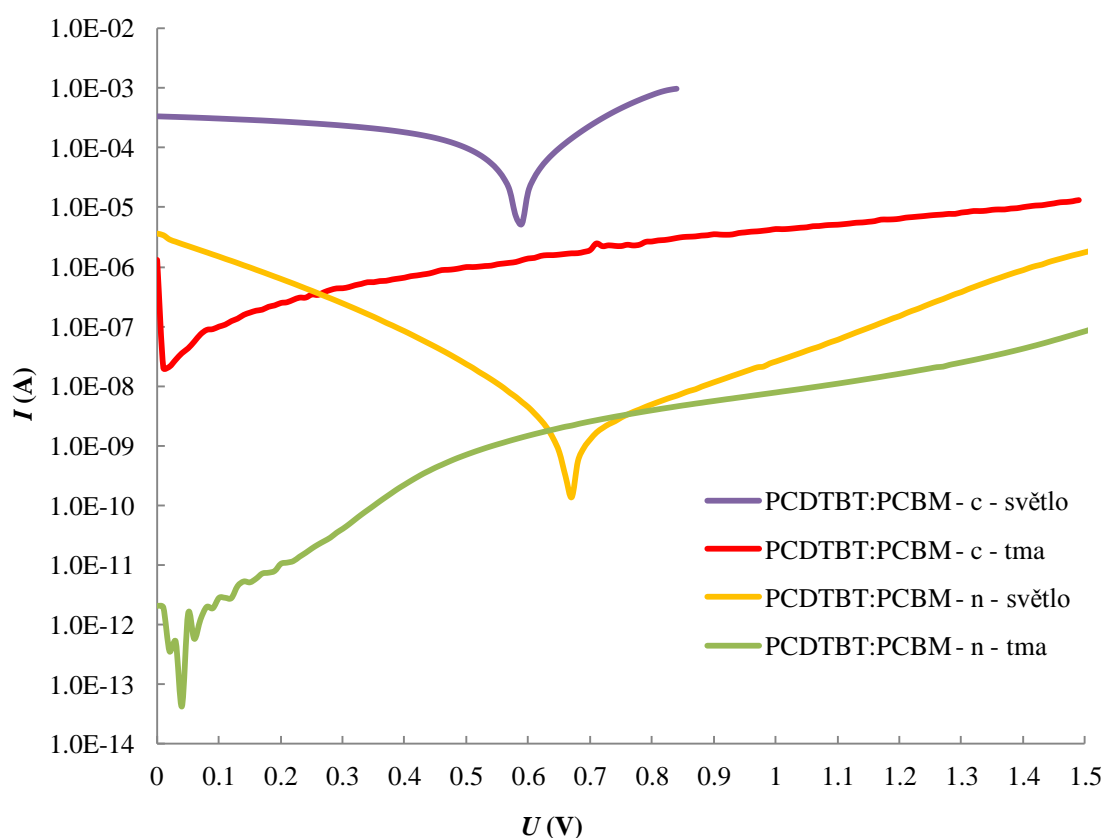
Nejlepšího úspěchu při zhášení fluorescence bylo dosaženo u vzorku PCDTBT:PC₇₀BM (Obr. 14), kde pozorujeme pouze doběh excitace s minimálními výkyvy od nulových hodnot.

Na tomto grafu bylo demonstrováno, že oba akceptory (PC₆₀BM i PC₇₀BM) v tenké vrstvě fungují jako vynikající zhášec fluorescence. Představují tedy vhodné materiály k přenosu excitovaných elektronů a i pro použití v organických solárních článcích.

3.2.1 VLIV VÝROBNÍCH PODMÍNEK NA FUNKCI ČLÁNKŮ

Pro ověření vlivu prostředí byly připraveny dva vzorky PCDTBT:PCBM, jeden v prostředí normální laboratoře a druhý v čistých prostorách třídy C a v podtlakovém bezpečnostním boxu s inertním N_2 prostředím.

Články byly poté charakterizovány stejnosměrným měřením (volt-ampérovou charakteristikou) a výsledky byly zaznačeny do grafu (viz. Obr. 15), pro větší přehlednost hodnot bylo využito logaritmického měřítka hodnot elektrického proudu.



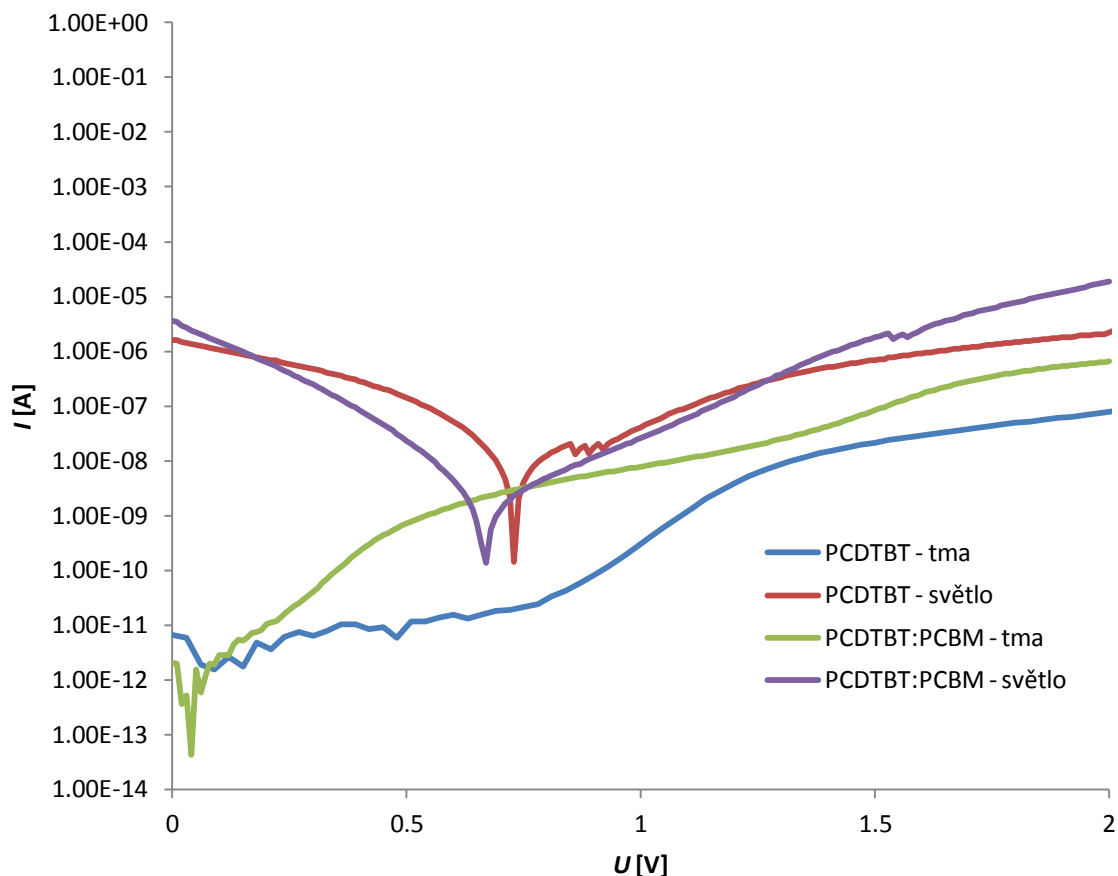
Obr. 15 – Graf zobrazující VA charakteristiky článků připravených v normálních a čistých prostorech (n znamená normální laboratoř, c označuje vzorek v čistých (clean) laboratořích)

Z grafu (Obr. 15) vyplývá, že jak za světla, tak za tmy má vzorek připravený v čisté laboratoři významně lepší výkon a funkčnost, než vzorek připravený v normálních laboratorních podmínkách.

Tato skutečnost je způsobena hlavně minimalizováním podílu prachových částic, kyslíku a vodních par při výrobě vzorku. Vzorek z čistého prostředí byl navíc zapouzdřen epoxidovou pryskyřicí pokrytou křemenným sklem, čímž je zvýšena jeho životnost.

3.2.2 VLIV PŘIDÁNÍ ELEKTRONOVÉHO AKCEPTORU NA VOLT-AMPÉROVOU CHARAKTERISTIKU MATERIÁLU

Měření vlivu elektronového akceptoru na volt-ampérovou charakteristiku bylo provedeno na vzorcích PCDTBT a PCDTBT:PCBM, viz Obr. 16. Hodnoty pak byly zaneseny na grafu a bylo použito logaritmické měřítko pro lepší přehlednost.



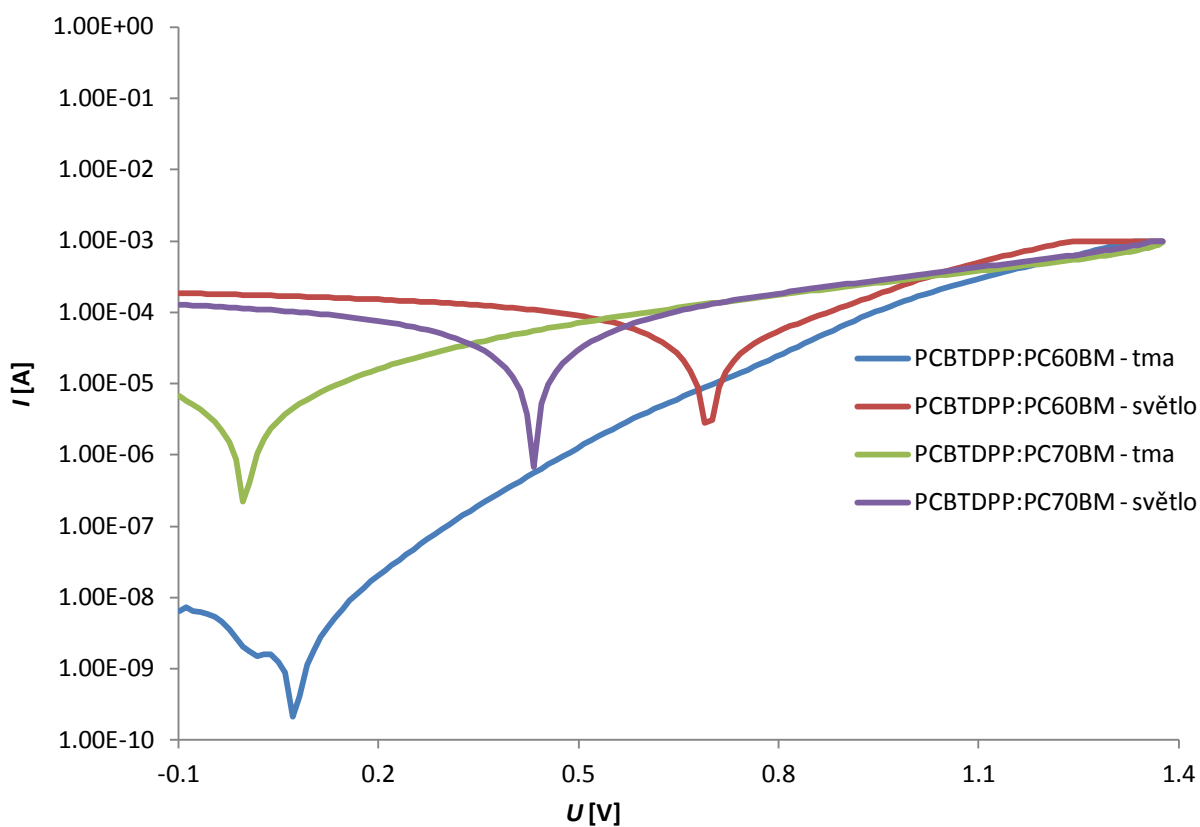
Obr. 16 – Graf srovnání vzorků materiálu PCDTBT s nebo bez přidání PCBM

Z grafu na Obr. 16 vyplývá, že po přidání elektronového akceptoru se volt-ampérová charakteristika materiálu PCDTBT mírně zlepšuje, hlavně v křivkách za temna. Děje se tak v důsledku jednoduššího přesunu elektronů a děr.

3.3 OPTOELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE, STUDIUM MATERIÁLŮ S NÍZKÝM ZAKÁZANÝM PÁSEM

3.3.1 POROVNÁNÍ PŘIDANÝCH AKCEPTORŮ NA ELEKTRICKÉ CHOVÁNÍ ČLÁNKU S POLYMEREM PCBDP

Měření bylo provedeno na článcích s elektronovým donorem PCBDP a elektronovými akceptory PC₆₀BM nebo PC₇₀BM. Výsledky byly vyneseny do grafu na Obr. 17 a jsou zobrazeny v logaritmickém měřítku pro lepší orientaci.

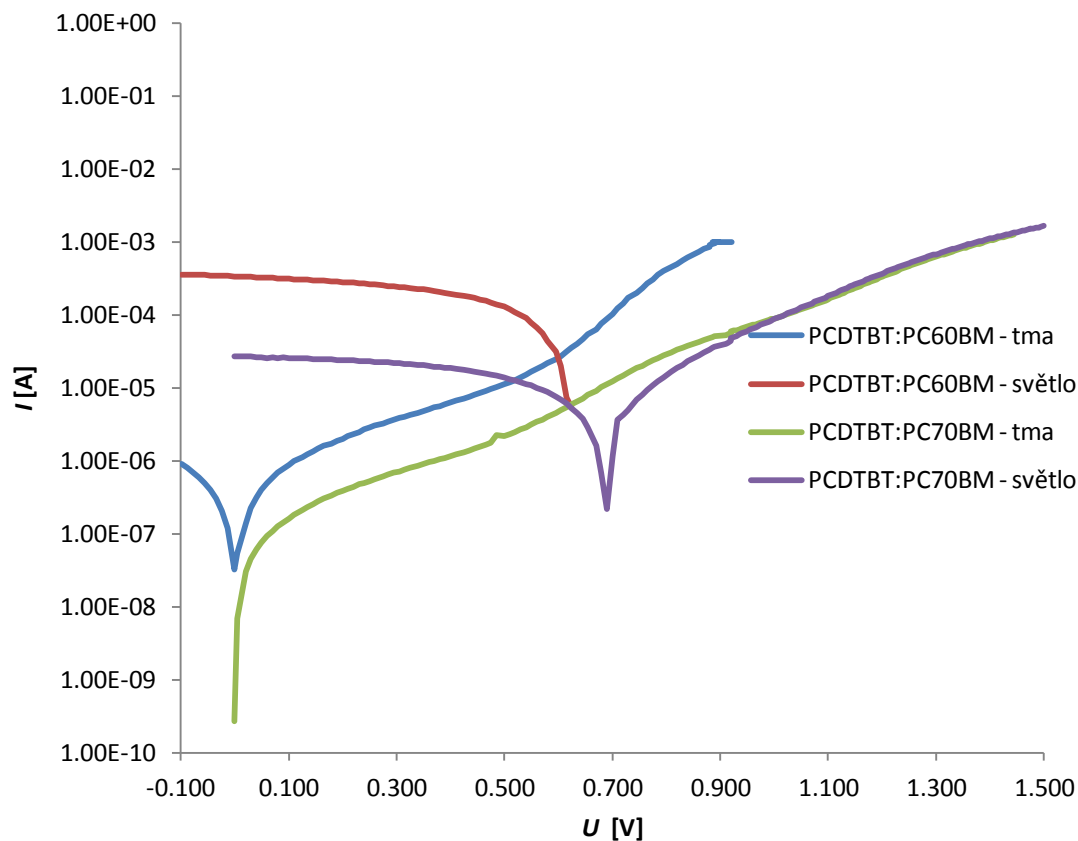


Obr. 17 – Graf srovnání V-A charakteristik materiálu PCBDP s PC₆₀BM a PC₇₀BM

Z Obr. 17 vidíme, že i přes výrazně lepší temnostní charakteristiku PCBDP:PC₇₀BM hlavně mezi 0-1 V má PCBDP s přídavkem PC₆₀BM lepší výkon na vnější části obvodu při osvětlení.

3.3.2 POROVNÁNÍ PŘIDANÝCH AKCEPTORŮ NA ELEKTRICKÉ CHOVÁNÍ ČLÁNKU S POLYMEREM PCDTBT

Měření bylo provedeno na vzorcích PCDTBT:PC₆₀BM a PCDTBT:PC₇₀BM. Výsledky měření byly zaznamenány do grafu (Obr. 18) a zobrazeny v logaritmickém měřítku pro větší přehlednost.



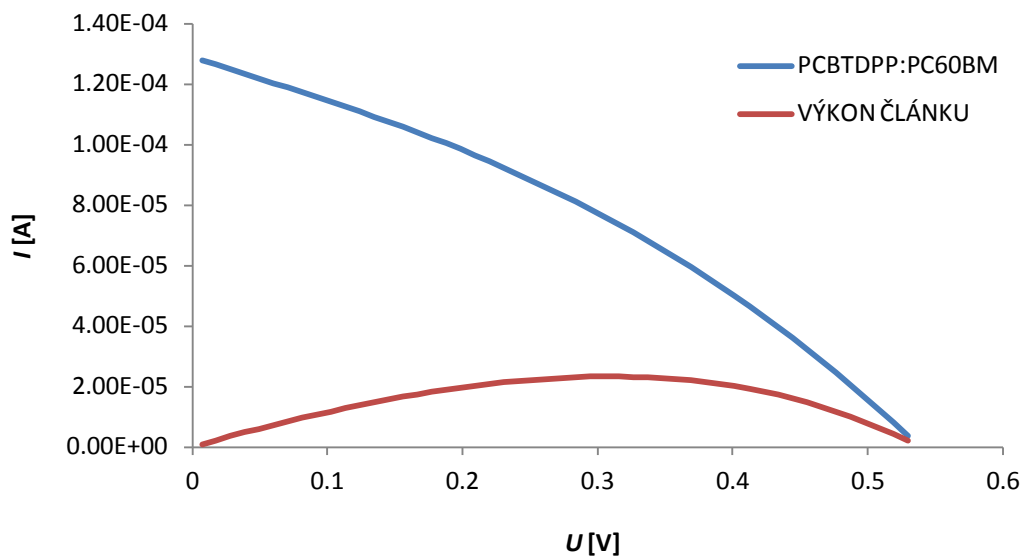
Obr. 18 – Graf měření V-A charakteristik vzorků PCDTBT:PC₆₀BM a PCDTBT:PC₇₀BM

V obrázku Obr. 18 vidíme, že temnostní křivka PCDTBT:PC₆₀BM má lepší vodivost než stejná křivka u vzorku PCDTBT:PC₇₀BM. Vliv na toto může mít ale i tloušťka vrstvy, která však nebyla měřena.

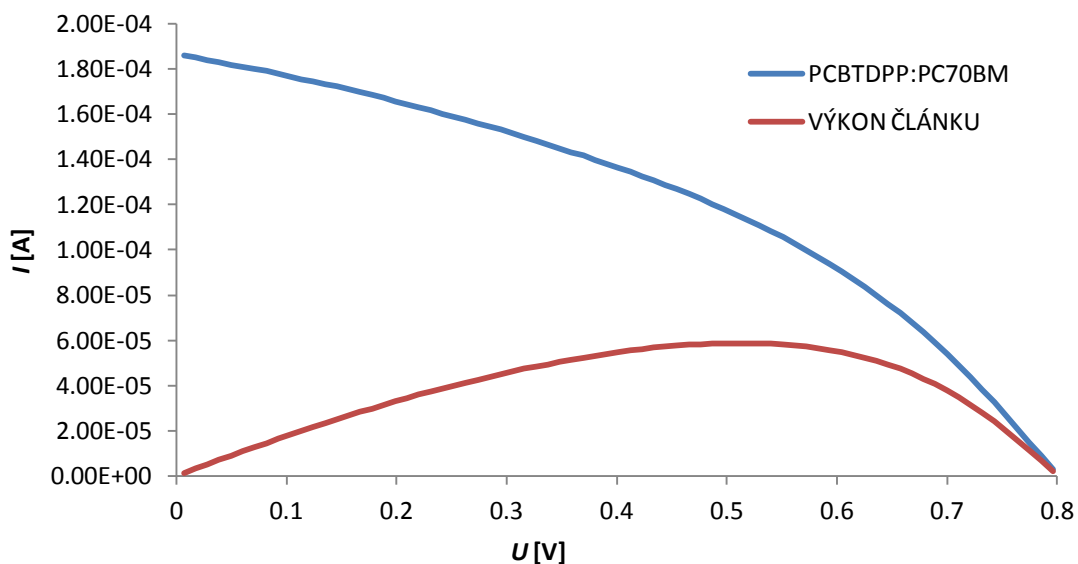
U materiálu PCDTBT:PC₆₀BM došlo v průběhu světlostní charakteristiky (Obr. 18) kolem napětí 0,6 V ke zkratu, proto byly další hodnoty z grafu vynechány. Oproti PCDTBT:PC₇₀BM má ovšem stále vyšší dodaný výkon do vnější části odvodu.

3.3.3 FAKTOR PLNĚNÍ A ÚČINNOST FOTOGENERACE

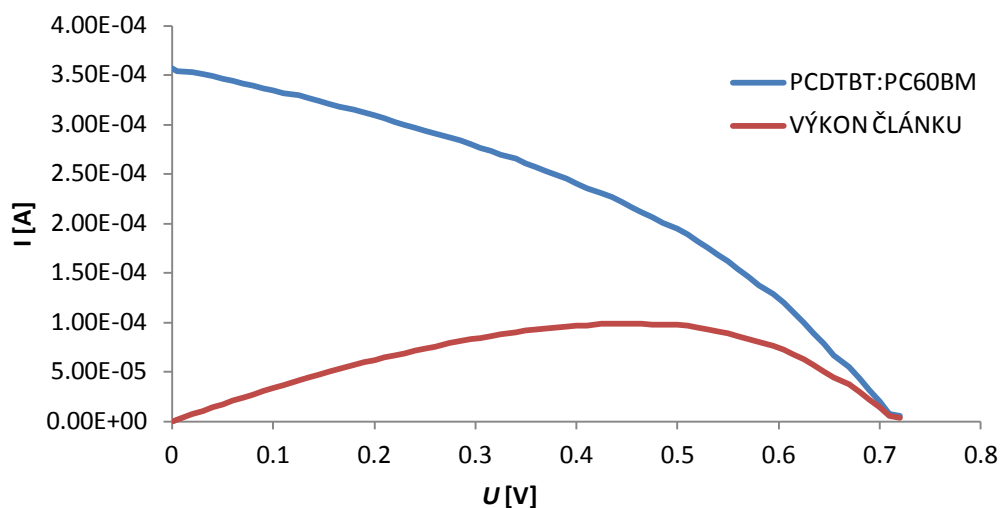
Ze světelných volt-ampérových charakteristik jednotlivých materiálů byly vyčleněny jenom čtvrté kvadranty (mezi hodnotami napětí U_{OC} a proudu I_{SC}). V této oblasti totiž články fungují jako zdroje (probíhá v nich fotovoltaická přeměna). Tyto úseky byly vyneseny do grafů, převedeny do absolutní hodnoty pro lepší přehlednost a byla vypočtena výkonová křivka. (Obr. 19; Obr. 20; Obr. 21; Obr. 22).



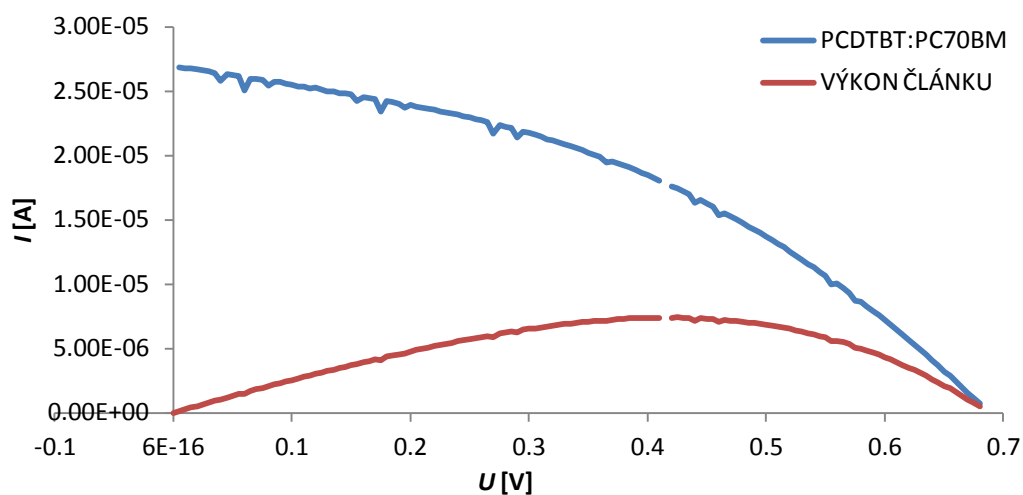
Obr. 19 – Čtvrtý kvadrant V-A charakteristiky PCBDPP:PC₆₀BM



Obr. 20 – Čtvrtý kvadrant V-A charakteristiky PCBDPP:PC₇₀BM



Obr. 21 – Čtvrtý kvadrant V-A charakteristiky PCDTBT:PC₆₀BM



Obr. 22 – Čtvrtý kvadrant V-A charakteristiky PCDTBT:PC₇₀BM

Hodnoty P_{\max} , I_{\max} , U_{\max} , I_{sc} , U_{oc} , P_0 , S (viz. 2.4.2, str. 23) byly zaznamenány do tabulky (viz Tabulka 1) a byly z nich vypočteny hodnoty faktoru plnění (FF) a účinnosti (η).

Materiál	P_{\max} [W]	I_{\max} [A]	U_{\max} [V]	I_{sc} [A]	U_{oc} [V]	P_0 [$\frac{mW}{cm^2}$]	S [cm ²]	FF [%]	η [%]
PCBTDP:PC ₆₀ BM	5,88E-05	1,13E-04	0,519	1,86E-04	0,8	100	0,06	39,7	0,98
PCBTDP:PC ₇₀ BM	2,33E-05	7,36E-05	0,316	1,13E-04	0,42	100	0,06	49,2	0,39
PCDTBT:PC ₆₀ BM	9,86E-05	2,22E-04	0,445	3,57E-04	0,72	100	0,06	38,3	1,64
PCDTBT:PC ₇₀ BM	7,41E-06	1,79E-05	0,415	2,69E-05	0,69	10	0,06	40,1	1,23

Tabulka 1 – Určení hodnot faktoru plnění a účinnosti

ZÁVĚR

V první části práce byly zpracovány teoretické základy práce, historie fotovoltaiky i organických polovodičů, princip fotovoltaické přeměny v organických solárních článcích, byly ukázány a popsány použité materiály i fyzikální jevy pro charakterizaci solárních článků.

Ve druhé části pak byla popsána výroba solárních článků v rozdílných prostředích a metodika charakterizace vzorků.

Ve třetí části byly zpracovány a interpretovány údaje získané při charakterizaci solárních článků z různých hledisek a různých materiálů.

ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ:

Materiály PCBTDP i PCDTBT v solárních článcích absorbují světlo ve vhodných vlnových délkách. Přidání elektronových akceptorů ($PC_{60}BM$; $PC_{70}BM$) jejich absorpční schopnosti zlepšuje.

Materiál PCBTDP nefluoreskuje (neemituje záření). Po kombinaci s elektronovými akceptory (hlavně $PC_{60}BM$) se daří úspěšně fluorescenci zhášet.

Vzorek PCBTDT:PCBM připravený v čistých laboratorních prostorech a v bezpečnostním podtlakovém boxu má lepší parametry V-A charakteristik za světla i za tmy než stejný článek připravený v normálním laboratorním prostředí. Dá se usuzovat, že by tomu tak bylo i u ostatních materiálů.

Vzorek článku PCBTDT:PCBM má lepší elektrické výkonnostní parametry než článek pouze s PCBTDT. Je to dáno jednodušším odvodem excitonů vrstvou objemového heteropřechodu těchto organických materiálů.

Článek PCBTDP: $PC_{60}BM$ má lepší elektrické vlastnosti za světla než článek s akceptorním materiálem $PC_{70}BM$. Temnostní charakteristika má ovšem opačné tendence. Pravděpodobně vysvětlení je, že u článku PCBTDP: $PC_{70}BM$ dochází k opětovné rekombinaci elektrického náboje.

Nejvyšší dosažený faktor plnění měl článek PCBTDP: $PC_{70}BM$ (49,2 %), nejvyšší účinnost měl článek PCDTBT: $PC_{60}BM$ (cca 1,64 %).

Z výsledků práce lze usuzovat, že oba materiály jsou vhodné k použití v organické fotovoltaice, nižší hodnoty účinnosti a FF lze přisuzovat lidské chybě (např. nekvalitnímu nanesení substrátu, případně mechanickému poškození aktivních vrstev), jiné struktuře článků a dalších odlišnostech, hlavně v použitých sloučeninách, jež byly používány v ostatních studiích [viz. str. 34; literatura 8, 9, 10, 11].

OBR. 1 ZÁKLADNÍ STRUKTURA ORGANICKÉHO SOLÁRNÍHO ČLÁNKU.....	- 13 -
OBR. 2 SCHÉMA FUNGOVÁNÍ MONOMOLEKULÁRNÍHO ORGANICKÉHO SOLÁRNÍHO ČLÁNKU S TZV. ORGANICKÝM HETEROPŘECHODEM. 1) ABSORPCE ZÁŘENÍ, 2) DIFUZE EXCITONŮ NA ROZHRANÍ ELEKTRON DONORU A ELEKTRON AKCEPTORU, 3) PŘENOS NÁBOJE, 4) TRANSPORT NOSIČŮ NÁBOJE, 5) ODVOD NOSIČŮ NÁBOJE ELEKTRODAMI	- 13 -
OBR. 3 SCHÉMA FUNGOVÁNÍ POLYMERNÍHO ORGANICKÉHO SOLÁRNÍHO ČLÁNKU S OBJEMOVÝM HETEROPŘECHODEM.....	- 14 -
OBR. 4 – STRUKTURNÍ VZOREC PCBTDP	- 15 -
OBR. 5 – STRUKTURNÍ VZOREC PCBDT	- 15 -
OBR. 6 – MOLEKULA FULLERENU PC ₆₀ BM	- 16 -
OBR. 7 – MOLEKULA FULLERENU PC ₇₀ BM	- 16 -
OBR. 8 – ZJEDNODUŠENÝ JABLOŇSKÉHO DIAGRAM NÁZORNĚ UKAZUJE ZÁŘIVÉ A NEZÁŘIVÉ PŘECHODY MEZI ELEKTRONOVÝMI STAVY.	- 17 -
OBR. 9 – STRUKTURA PEDOT:PSS.....	- 20 -
OBR. 10 – ČLÁNKY VYROBENÉ V ČISTÝCH PROSTORÁCH.....	- 21 -
OBR. 11 – SCHÉMA ÚPRAVY ITO SKLÍČEK V NORMÁLNÍ LABORATOŘI (ŠEDÁ ČÁST SE PŘED LEPTÁNÍM POKRÝVÁ IZOLEPOU).....	- 22 -
OBR. 12 – VZOROVÝ GRAF URČENÍ FOTOVODIVOSTI A FAKTORU PLNĚNÍ.....	- 23 -
OBR. 13 – GRAF ABSORBANCE POUŽITÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ.....	- 24 -
OBR. 14 – ZNÁZORNĚNÍ FLUORESCENČNÍCH EMISÍ POUŽITÝCH VZORKŮ.....	- 25 -
OBR. 15 – GRAF ZOBRAZUJÍCÍ V-A CHARAKTERISTIKY ČLÁNKŮ PŘIPRAVENÝCH V NORMÁLNÍCH A ČISTÝCH PROSTOŘECH (N ZNAMENÁ NORMÁLNÍ LABORATOŘ, C OZNAČUJE VZOREK V ČISTÝCH (CLEAN) LABORATOŘÍCH).....	- 26 -
OBR. 16 – GRAF SROVNÁNÍ VZORKŮ MATERIÁLU PCDTBT S NEBO BEZ PŘIDÁNÍ PCBM	- 27 -
OBR. 17 – GRAF SROVNÁNÍ V-A CHARAKTERISTIK MATERIÁLU PCBTDP s PC ₆₀ BM A PC ₇₀ BM.....	- 28 -
OBR. 18 – GRAF MĚŘENÍ V-A CHARAKTERISTIK VZORKŮ PCDTBT:PC ₆₀ BM A PCDTBT:PC ₇₀ BM	- 29 -
OBR. 19 – ČTVRTÝ KVADRANT V-A CHARAKTERISTIKY PCBTDP:PC ₆₀ BM	- 30 -
OBR. 20 – ČTVRTÝ KVADRANT V-A CHARAKTERISTIKY PCBTDP:PC ₇₀ BM	- 30 -
OBR. 21 – ČTVRTÝ KVADRANT V-A CHARAKTERISTIKY PCDTBT:PC ₆₀ BM.....	- 31 -
OBR. 22 – ČTVRTÝ KVADRANT V-A CHARAKTERISTIKY PCDTBT:PC ₇₀ BM.....	- 31 -

- [1] BENDA, Vítězslav. *Solární články z krystalického křemíku - základní technologie současné fotovoltaiky*. In: Tzb-info.cz [online]. 2001-2007, 25.9.2006 [cit. 2013-02-18]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3553-solarni-clanky-z-krystalickeho-kremiku-zakladni-technologie-soucasne-fotovoltaiky>
- [2] FEJFAR, A. Fotovoltaické články pro využití sluneční energie. In: *Otevřená věda. [s.l.] : [s.n.], 2005. Sborník fyziky*. Dostupné z: www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/Fyzika/10fejfar.pdf
- [3] BENDA, Vítězslav. *Fotovoltaika druhé a třetí generace* [online]. In: Tzb-info.cz [online]. 2001-2007, 4.9.2006 [cit. 2013-02-18]. Dostupné z: <http://energie.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=3506>
- [4] ŠŤASTNÝ, Martin. Historie využití solární energie. *A-Z ELEKTRO*. 2011, roč. II, číslo: 5. Dostupné z: http://www.conergy.cz/PortalData/1/Resources/master/images/about_us/presse/2011-09_AZelektro_5_2011_Historie_vyuziti_solarni_energie.pdf
- [5] ČERNOŠEK, Michal. *Organické polovodivé materiály*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jiří Špinka.
- [6] The Nobel Prize in Chemistry 2000. *Nobelprize.org: The Official Web Site of the Nobel Prize* [online]. c 2012 [cit. 2013-02-18]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.
- [7] SIONOVÁ, M. *Optické a elektrické vlastnosti nových materiálů pro organickou elektroniku a fotoniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
- [8] ZOU, Yingping, David GENDRON, Rēda BADROU-AĪCH, Ahmed NAJARI, Ye TAO a Mario LECLERC. A High-Mobility Low-Bandgap Poly(2,7-carbazole) Derivative for Photovoltaic Applications. *Macromolecules* [online]. 2009-04-28, roč. 42, č. 8, s. 2891-2894 [cit. 2013-02-19]. ISSN 0024-9297. DOI: 10.1021/ma900364c. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma900364c>
- [9] BADROU AĪCH, Rēda, Yingping ZOU, Mario LECLERC a Ye TAO. Solvent effect and device optimization of diketopyrrolopyrrole and carbazole copolymer based solar cells. *Organic Electronics* [online]. 2010, roč. 11, č. 6, s. 1053-1058 [cit. 2013-02-19]. ISSN 15661199. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.03.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S156611991000087X>
- [10] BLOUIN, N., A. MICHAUD a M. LECLERC. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2007-09-03, roč. 19, č. 17, s. 2295-2300 [cit. 2013-02-19]. ISSN 09359648. DOI: 10.1002/adma.200602496. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200602496>
- [11] PARK, Sung Heum, Anshuman ROY, Serge BEAUPRĀ, Shinuk CHO, Nelson COATES, Ji Sun MOON, Daniel MOSES, Mario LECLERC, Kwanghee LEE a Alan J. HEEGER. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* [online]. 2009-4-26, roč. 3, č. 5, s. 297-302 [cit. 2013-02-19]. ISSN 1749-4885. DOI: 10.1038/nphoton.2009.69. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2009.69>
- [12] KLÁN, Petr. *Organická fotochemie (Organic Photochemistry)*. 1. vydání. Brno: Vydavatelství MU, 2001. 121 pp. ISBN 80-210-2526-3.