

UNIVERZITA KARLOVA
MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTA

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2006

Jan Čermák

UNIVERZITA KARLOVA
MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTA



Nové materiály pro sluneční články

Jan Čermák

Vedoucí:

RNDr. Antonín Fejfar, CSc.
Fyzikální ústav AVČR

Konzultanti:

RNDr. Věra Cimrová, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AVČR

Dr. Aleš Poruba
Solartec s.r.o., Rožnov pod Radhoštěm

Oponent:

Doc. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
Fakulta chemická VUT v Brně, Ústav chemie materiálů

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval svému vedoucímu diplomové práce RNDr. Antonínu Fejfarovi, CSc. a RNDr. Věře Cimrové, CSc. za jejich podporu, odborné rady a pomocnou ruku při řešení problémů. Dále bych rád poděkoval Ing. Tomáši Matesovi a Ing. Ivo Drbohlavovi za pomoc při měření na AFM, Ing. Heleně Hlídkové za předání zkušeností s nanášením tenkých organických vrstev a měřením jejich charakteristik, Ing. Drahomíru Výprachtickému za přípravu chemických látek a připomínky k chemické části práce, Doc. RNDr. Pavlu Moravcovi, CSc. za využití interferometrického profilometru a RNDr. Martinu Ledinskému za pomoc při měření Ramanova rozptylu.

Tato práce byla z části zpracována v rámci projektu "Nízkoenergetické struktury fotovoltaických článků a prvky fotovoltaických systémů" Ministerstva životního prostředí (registrační číslo VaV-SN-172-05), jehož hlavním řešitelem je Dr. Aleš Poruba.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení RNDr. Antonína Fejfara, CSc. a veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Praze, dne 21.dubna 2006

.....

podpis

Obsah

1	Princip slunečních článků, jejich konstrukce a metody měření	1
1.1	Sluneční záření	1
1.2	Klasické fotovoltaické články	2
1.3	Organické fotovoltaické články	3
1.3.1	Princip činnosti	3
1.3.2	Jednovrstvé články	4
1.3.3	Články ze dvou vrstev organických polovodičů	5
1.3.4	Objemový heteropřechod	6
1.3.5	Dosažené výsledky ve světě	8
1.4	Fulleren	8
1.5	Charakteristiky slunečních článků	9
1.5.1	Proudově-napěťová charakteristika	10
1.5.2	Absorpce a luminiscence	11
1.5.3	Ramanův rozptyl	12
2	Experiment	14
2.1	Materiály	14
2.1.1	Polymery	14
2.1.2	PEDOT-PSS	16
2.2	Přístroje použité k přípravě vzorků a jejich měření	17
2.2.1	Interferometrický profilometr	17
2.2.2	Mikroskop atomárních sil	19
2.3	Postup nanášení	22
3	Výsledky a diskuse	24
3.1	Připravené vzorky	24
3.2	Měření interferometrickým profilometrem	26
3.3	Měření AFM	29
3.4	Absorpční měření	32
3.5	Fotoluminiscence připravených vzorků	36
3.6	Ramanův rozptyl	38

3.7	Proudově-napěťové charakteristiky	42
3.8	Měření lokální vodivosti	46
3.9	Diskuze	51

Úvod

Fotovoltaika

Fotovoltaika je v dnešní době rychle se rozvíjející odvětví vědy a techniky. Jejím cílem je výroba takových slunečních článků, které budou schopné konkurovat ostatním zdrojům energie a ujmou se na komerčním trhu. Přeměna energie slunečního světla na energii elektrickou umožňuje poskytnout zdroj elektřiny v těžko dostupných lokalitách nebo v místech daleko od civilizace. Možných druhů využití fotovoltaických článků je nepřehledné množství - od pouličního osvětlení, přes dodávku pro klimatizační jednotky až po plnohodnotné sluneční elektrárny. Klasické (nejčastěji křemíkové) články jsou zatím stále příliš drahé. Na první pohled čistý zdroj energie má také jednu velkou nevýhodu: výroba slunečních článků je provázena vysokou spotřebou energie a množstvím rizikového odpadu. Cenu slunečních článků může částečně snížit hromadná výroba. Přísun křemíku ale sotva stačí zásobovat fotovoltaický průmysl už dnes, a případné rapidní navýšení výroby by mělo za následek i znatelný nárůst emise CO_2 . Sluneční články lze vyrábět i z jiných materiálů (např. CdTe/CdS, GaAs a další), ale jejich zásoby v přírodě nejsou dostatečné k pokrytí masovější výroby.

Organické sluneční články

Organické sluneční články využívají fotovoltaického jevu v některých organických látkách. Nejčastěji to jsou oligo- a polymery, které se mohou kombinovat a vytvořit obdobu P-N přechodu. V poslední době se také hodně nadějí vkládá do fullerenu a jeho derivátů. Tyto látky lze modifikovat substitucí tak, aby byly rozpustné v organických rozpouštědlech. To umožňuje použít nenáročné a levné metody přípravy tenkých vrstev jako např. spin-coating. Nanášení vrstev z rozpouštědla lze použít i při pokrývání velkých ploch nebo měkkých podložek.

Motivace

Ve své práci jsem využil blízkosti dvou pracovišť: Ústavu makromolekulární chemie AVČR (ÚMCH) a Fyzikálního ústavu AVČR (FZÚ). ÚMCH má dlouholetou zkušenost s přípravou organických světlo emitujících diod. Pracovníci FZÚ se dlouhou dobu věnují výzkumu slunečních článků a vyvinuli unikátní metodu měření lokální vodivosti hrotem AFM. Měření tenkých organických vrstev pomocí AFM v kontaktním režimu nebylo doposud publikováno. Pokus studovat povrchy organických vrstev touto metodou, spojenou s měřením lokální vodivosti, může přispět k prohloubení znalostí v oboru organických polovodičů a mohl by přispět i k pokroku v oblasti slunečních článků.

Kapitola 1

Princip slunečních článků, jejich konstrukce a metody měření

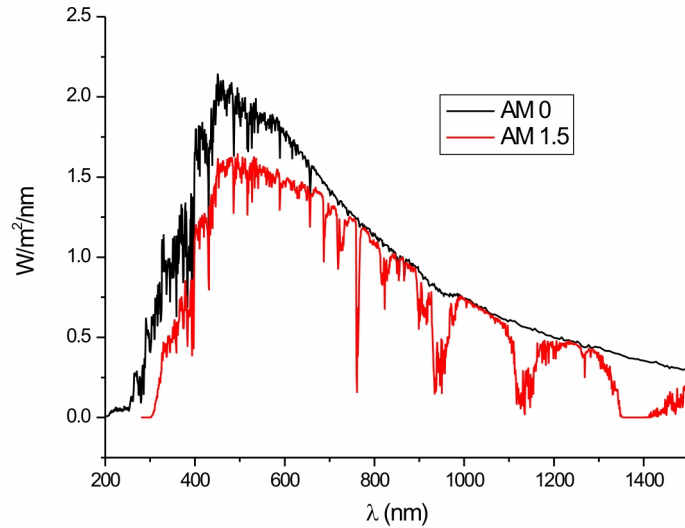
1.1 Sluneční záření

Slunce je standardní hvězda spektrálního typu G2 ležící na hlavní posloupnosti Hertzsprung-Russelova diagramu. U těchto hvězd se předpokládá, že v jejich jádrech probíhají při teplotách kolem $15 \cdot 10^6$ K termonukleární reakce. V procesu zvaném proton-protonový řetězec vzniká ze čtyř atomů vodíku atom helia za současného uvolnění energie. Ta se po průchodu vnitřními vrstvami Slunce dostane k povrchu. Původní gama fotony se cestou rozptýlí převážně na fotony viditelného záření [1].

Spektrum slunečního záření je podobné záření absolutně černého tělesa o teplotě 5800 K. V dnešní době je jeho průběh dobře proměřen. Sluneční spektrum pozorované z povrchu Země je však modifikováno absorpcí v atmosféře. Ta je charakterizována vzduchovou hmotou (AM, z anglického *air mass*). AM je definováno jako sekans úhlu mezi Sluncem a zenitem ($\sec \theta$). Vyjadřuje tedy délku trasy slunečních paprsků v atmosféře vzhledem k nejkratší možné dráze (pro Slunce v nadhlavníku).

AM 1 reprezentuje spektrum dopadající na povrch Země, když je Slunce v zenitu, AM 1.5 spektrum na povrchu Země se Sluncem ve výšce 45° nad obzorem. AM 0 popisuje sluneční spektrum mimo vliv atmosféry, které využívají fotovoltaické články pro kosmické aplikace (viz obrázek 1.1).

Sluneční konstanta udává hustotu výkonu slunečního záření v průměrné vzdálenosti Země od Slunce (1360 W/m^2). Závislost výkonu slunečního záření na vlivu atmosféry je uvedena v tabulce 1.1.



Obrázek 1.1: Spektrum vyzařování Slunce [2]

AM	0	1	1,5	2
výkon (W/m^2)	1360	925	844	691

Tabulka 1.1: Vliv atmosféry na výkon slunečního záření

1.2 Klasické fotovoltaické články

Jednoduchý sluneční článek může být tvořen P-N přechodem v polovodiči se zakázaným pásem E_g . V rovnováze se elektrochemické potenciály na obou stranách přechodu rovnají a žádný proud neteče. Při osvětlení se vytvářejí elektron-děrové páry, které jsou vzápětí rozděleny elektrickým polem přechodu a nosiče jsou odváděny k elektrodám.

Nikdy nedojde k využití veškeré energie dopadajícího záření. U fotonů s energií menší než E_g vůbec nedojde k absorpci (zanedbáme-li interakci s fonony). Z fotonů s energií větší než E_g polovodiče lze využít jen energii E_g , přebytek se přemění v teplo.

Účinnost solárního článku tedy výrazně závisí na E_g daného polovodiče. Polovodič s velkým E_g absorbuje pouze malou část slunečního spektra. Polovodič s malým E_g absorbuje sice většinu záření, ale využívá z něho minimum energie. Ideální hodnota E_g leží v rozmezí 1.2-1.7 eV [3].

1.3 Organické fotovoltaické články

Organické materiály vykazující polovodivé nebo dokonce vodivé vlastnosti již nejsou vzácností. Takové materiály v sobě spojují elektrické chování typické pro polovodiče s materiálovými vlastnostmi umožňujícími jednoduché zpracování. Od poloviny osmdesátých let bylo hodně pozornosti věnováno konjugovaným polymerům (jmenujme například polypyrrol, polythiofen, polyanilin, poly(p-fenylenvinylen)). V roce 1994 byl zveřejněn první polymerní tranzistor a v druhé polovině devadesátých let 20. století se začaly vyrábět plastové integrované obvody. V dnešní době se organické polovodiče úspěšně používají v mnoha oborech. Vyrábí se z nich fotocitlivé vrstvy pro xerografii a laserové tiskárny, tištěné fotoodpory a běžně dostupné jsou organické svítivé diody. Jednou z vlastností, proč se organické polovodivé materiály nevyužívají masivněji, je jejich malá stabilita.

V oblasti vývoje slunečních článků mají organické látky již více než deset let svou pevnou pozici. Od začátku výzkumu vzrostla účinnost organických fotovoltaických článků ze zlomků na jednotky procent a na dalším zlepšování pracuje čím dál tím více skupin po celém světě.

1.3.1 Princip činnosti

Přestože mají organické a anorganické polovodiče mnoho vlastností shodných, vyskytuje se několik odlišností, které je třeba brát v úvahu. Základní rozdíly mezi anorganickými a organickými fotovoltaickými články jsou následující:

- Místo přímé generace elektron-děrového páru se vytvářejí nejprve excitony s velkou vazebnou energií. Jejich účinnou disociaci je třeba dosáhnout vhodnou konstrukcí článku.
- Přenos náboje probíhá přeskokovým mechanismem mezi lokalizovanými stavy (a ne transportem v pásu), což má za následek malou pohyblivost nosičů náboje a teplotní závislost fotoproudu (důsledek termální disociace excitonů).
- Spektrální oblast optické absorpce je úzká v porovnání se slunečním spektrem. Proto je u organických článků nižší fotoproud.
- Absorpční koeficient je vysoký, a proto stačí vrstvy silné 100 nm. U takto tenkých vrstev je zapotřebí brát v úvahu i interferenční jevy [4].
- Organické materiály degradují v přítomnosti vody a kyslíku.

- Organické materiály mohou vykazovat anizotropní optické vlastnosti. To se dá v budoucnu výhodně využít při konstrukci.

Většina používaných organických látek je rozpustná v organických rozpouštědlech. Proto je možné k přípravě vrstev použít metody typu spin-coating. Tyto metody jsou levné, protože nevyžadují náročné podmínky (vysoké vakuum, vysoká teplota atd.), a také příprava samotných organických látek je relativně snadná.

Než budou organické fotovoltaické články schopné konkurovat v komerčním světě těm anorganickým, bude třeba vylepšit a překonat některé jejich nedostatky. Jedním z nich je nízká účinnost přeměny světelné energie na elektrickou. Ta je z části způsobena tím, že používané polymery mají maximum absorpce (standardně na vlnových délkách mezi 300 a 400 nm) jinde, než je maximum slunečního spektra. Tato vlastnost ale nebrání využití v kosmickém výzkumu, protože Slunce vyzařuje mimo zemskou atmosféru vydatně i v tomto spektrálním rozmezí (viz obrázek 1.1). Pro pozemské využití se hledají nové polymery, které mají absorpční maximum co nejbližší k hodnotám 500-600 nm [5][6][7][8][9].

1.3.2 Jednovrstvé články

Jednovrstvý článek je nejjednodušší organický fotovoltaický článek. Jedna tenká vrstva fotoaktivního materiálu je sevřena mezi dvěma různými elektrodami. Elektrody s různou výstupní prací vytvářejí vnitřní pole. Toto pole není dostatečně silné, aby způsobilo disociaci excitonů generovaných světlem. Místo toho excitony difundují vrstvou až k elektrodě, kde dojde k rozdělení na elektrony a díry.



Obrázek 1.2: Jednovrstvý fotovoltaický článek

Jednovrstvé články mají přijatelná napětí při podmínkách otevřeného obvodu (V_{oc}), ale jejich fotoproud je zpravidla malý. Například pro článek ITO-PPV-kov dosahuje vnější kvantová účinnost (EQE, definovaná jako počet elektronů vytvořených článkem po dopadu jednoho fotonu) 1%. Na druhou stranu je u tohoto článku relativně vysoký podíl absorbovaných fotonů na vlnové délce nejvyšší absorpce ($>50\%$). Tento rozdíl poukazuje na silnou

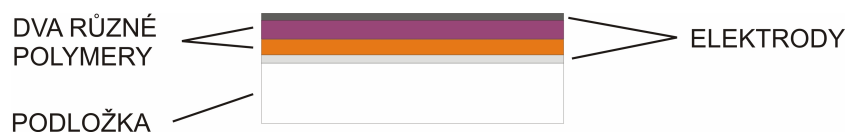
tendenci fotogenerovaných elektronů a děr v konjugovaném polovodiči re-kombinovat. Důvodem je malá pohyblivost vytvořených nosičů [10]:

- pohyblivost děr v konjugovaných polymerech: 10^{-1} až 10^{-7} $\text{cm}^2/(\text{Vs})$, elektronů: 10^{-4} až 10^{-9} $\text{cm}^2/(\text{Vs})$
- pohyblivost děr a elektronů v krystalickém křemíku je 475 a 1500 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$

Další omezení účinnosti způsobuje malá difuzní délka fotogenerovaného excitonu (1-10 nm) vzhledem k tloušťce vrstvy (~ 100 nm). Pokud exciton vznikne v místě, které je od elektrody vzdálenější než jeho difuzní délka, dojde k rekombinaci dřív, než stihne dojít na rozhraní. U tlustých vrstev tedy přispívají k fotoproudu pouze fotony absorbované v těsné blízkosti elektrod (do vzdálenosti difúzní délky excitonu.)

1.3.3 Články ze dvou vrstev organických polovodičů

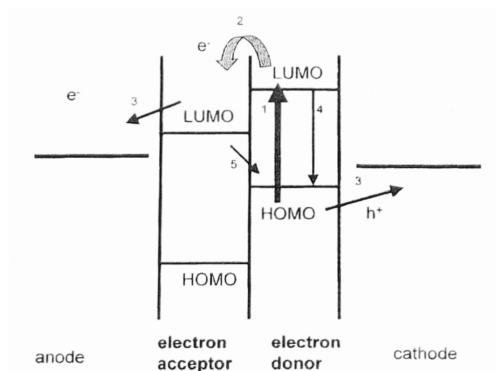
Krokem ke zlepšení účinnosti bylo vytvoření článku ze dvou různých organických polovodičů. Na jejich rozhraní vznikne díky rozdílu afinit a ionizačního potenciálu elektrostatické pole. Toto pole je (při správném výběru materiálů) dostatečně silné a dokáže exciton rozdělit na elektron a díru. Materiál s vyšší afinitou a ionizační energií pracuje jako akceptor elektronů, druhý materiál jako donor. Oddělené nosiče jsou poté odváděny k elektrodám.



Obrázek 1.3: Dvojrstvý fotovoltaický článek

I u tohoto typu článků omezuje účinnost malá difúzní délka excitonu. Oproti jednovrstvým článkům je pole vytvořené látkami silnější než pole vzniklé na rozhraní aktivní látka-elektroda. Tím se zajistí, že každý exciton, který dojde na rozhraní mezi látkami, bude disociován.

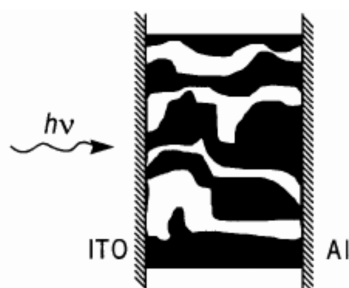
Jednou z cest ke zlepšení činnosti článků je tedy hledání materiálů s větší difuzní délkou excitonů, lepší absorpcí a vyšší pohyblivostí nosičů náboje.



Obrázek 1.4: Energetický diagram dvojvrstvého článku s vyznačenými možnými přechody

1.3.4 Objemový heteropřechod

Výrazného vylepšení činnosti organických slunečních článků lze dosáhnout, když se akceptor a donor elektronů nenanesou ve dvou vrstvách. Místo toho se nanese jedna vrstva z roztoku, ve kterém jsou rozpuštěny obě látky. V ideálním



Obrázek 1.5: Objemový heteropřechod

případě tak vznikne prostředí s ostrůvky jednotlivých komponent. Ať už je tedy exciton vytvořen kdekoli, bude mít s velkou pravděpodobností do vzdálenosti své difuzní délky k dispozici rozhraní mezi donorovou a akceptorovou částí, kde může disociovat. V jednotlivých materiálech se pak nosiče odvádějí k elektrodám. Využije se tedy celý objem článku, a ne jen tenká vrstva na rozhraní, jako v případě článků ze dvou vrstev rozdílných polymerů.

Příprava vrstev typu objemový heteropřechod

Sluneční články typu objemový heteropřechod se zpravidla připravují rotačním nanášením. Vlastní nanášení je ale pouze jedna část v procesu přípravy tenkých vrstev.

Volba rozpouštědla rozhoduje o morfologii vrstvy, a tedy i o propletenosti a spojitosti sítě nanesených látek [11]. Pokud jsou látky v daném rozpouštědle málo rozpustné, vytvářejí po nanesení na substrát izolované oblasti jednoho či druhého materiálu, které nemají spojení mezi sebou ani s elektrodami. Pak dochází k velkým ztrátám kvůli rekombinaci vytvořených excitonů. Podaří-li se látky dobře rozpustit, vznikne jemně strukturovaná a vzájemně propojená síť, která je schopná efektivně odvádět nosiče k elektrodám. Proto došlo při nahrazení toluenu chlorbenzenem k rapidnímu nárůstu účinnosti (z 0.9% na 2.5%, vzorek typu objemový heteropřechod MDMO-PPV/PCBM)[12]. Toluén je sice lehce dostupné rozpouštědlo, ale fullerén (a i jeho lépe rozpustné deriváty jako PCBM) se v něm velmi těžko rozpouští. Chlorbenzen (popř. dichlorbenzen) je o něco dražší, ale fullerén se v něm rozpouští lépe. Volba rozpouštědla také omezuje výběr polymerních látek - látka rozpustná v toluenu nemusí být rozpustná v chlorbenzenu.

Vlastnosti fotovoltaických článků typu objemový heteropřechod závisí na poměru akceptoru (fullerenu) a donoru (polymeru) ve vrstvě. Nejvýhodnější poměr je dán vyvážením dvou protichůdných faktorů. Většinu záření absorbuje polymer. Čím více bude ve vzorku polymeru, tím více záření bude absorbováno. Na druhou stranu hlavní rolí fullerenu je účinná disociace excitonů a odvod elektronů k elektrodě. Pokud bude fullerenu nedostatek, bude vzorek lépe absorbovat, ale vzniklé excitony budou zpětně rekombinovat a do vnějšího obvodu půjde jen málo nosičů. Z experimentu vychází nejvýhodnější váhový poměr polymer:fullerén 1:4-1:5 (záleží na použitých látkách) [13] [14].

Podobně je tomu tak i s tloušťkou vrstvy. Tenké vrstvy málo absorbují, tlusté nedostatečně odvádějí nosiče náboje k elektrodám [15].

Cílem je vytvořit vrstvu s co nejlepšími vlastnostmi (stejná tloušťka na celém vzorku, homogenní a hladká vrstva...). Aby se toho docílilo, je třeba sladit dohromady následující faktory při nanášení:

- Správnou koncentraci rozpuštěných látek.
- Teplotu při nanášení (čím teplejší je roztok, tím jsou látky lépe rozpuštěné, ale dochází k odpařování rozpouštědla; pro nahřátý roztok by se před nanášením měla zahřát i podložka - nutnost rychlé práce).
- Rychlost rotace a dobu nanášení (pomalá rotace - nehomogenní vrstva, rychlá rotace - tenká vrstva, příliš krátká doba nanášení - rozpouštědlo

se nestihne odpařit a při následné manipulaci se vzorkem může dojít k rozmazání vrstvy).

Kvalita vrstvy závisí také na konkrétních materiálech a použitém substrátu. Nejlepší koncentrace pro nanášení tedy zpravidla vyjde jako výsledek několika pokusně nanesených vrstev.

1.3.5 Dosažené výsledky ve světě

Začátek 21. století je ve znamení vývoje nových materiálů pro fotovoltaiku a snahy o optimalizaci jejich funkce hledáním nových struktur a metod přípravy. Účinnosti nad 3% se podařilo dosáhnout třem skupinám pracujícím na různých typech organických slunečních článků.

Skupina P. Peumans (*Princetonská universita*) se zabývá články tvořenými dvojrůstvou Cu-phthalocyanine/C₆₀. Zatím dosažená účinnost 3,6% [16] má ještě své rezervy. Vytvořením tandemového článku s nanočásticemi stříbra se dá očekávat zvýšení napětí, a tedy i lepší účinnost.

V Linzu se skupina N.S. Sariciftciho (*Univerzita Johanna Keplera v Linzu*) věnuje organickým slunečním článkům na bázi objemového heteropřechodu. Nejlepších výsledků zatím dosáhli s vrstvami z poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyl-octyloxy)-1-4-phenylene vinylene (MDMO-PPV) v kombinaci s derivátem C₆₀ 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁ (PCBM). Původně dosažená účinnost byla 2,5% [12]. Přidáním mezivrstvy LiF se podařilo dosáhnout účinnosti 3,3% [17].

Třetí skupina, která překonala hranici účinnosti 3% je pod vedením M. Grätzela ve Švýcarsku. V takzvaném Grätzelově článku se míchají organické a anorganické materiály. Nejprve je přítomné organické barvivo, které absorbuje světlo. Vrstva z oxidů kovů odvádí elektrony. Odvod děr zajišťuje třetí složka (elektrolyt). Není to tedy organický článek v pravém slova smyslu. Jedná se o jakýsi přechodový systém mezi články organickými a anorganickými. Původně byl materiál odvádějící díry tekutý. Pro širší užití je třeba nalézt stabilnější řešení. Doposud nejlepších výsledků se dosáhlo při použití látky spiro-MeOTAD. Nejprve vykazoval článek účinnost 2,5%, použitím iontů stříbra (které zvýšilo hustotu adsorbovaného barviva) se dosáhlo účinnosti 3,2% [18].

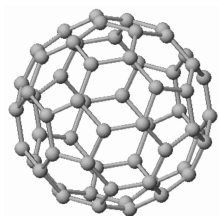
1.4 Fulleren

V současné době se hodně pozornosti věnuje fotovoltaickým článkům typu objemový heteropřechod. Velmi často bývá jeho součástí forma uhlíku obje-

vená v roce 1985 [19] - fulleren. Používá se buď samotný nebo jeho derivát s lepšími vlastnostmi.

Od roku 1990, kdy byla objevena metoda pro jeho hromadnou výrobu, bylo publikováno mnoho článků o jeho vlastnostech. Fullereny dokáží vytvářet chemické deriváty přidáním dalších funkčních skupin, což jejich vlastnosti a možnosti užití ještě rozšiřuje. Zde se budeme zabývat pouze molekulou C_{60} [20].

Molekula C_{60} patří mezi nejznámější a nejstabilnější fullereny. Její geometrie připomíná stavbu navrženou Buckminsterem Fullerenem, a proto nosí jeho jméno. Vyrábí se obloukovým výbojem mezi uhlíkovými tyčemi, pyrolýzou nebo spalováním aromatických uhlovodíků. Ze vzniklé směsi se poté jednotlivé druhy fullerenů extrahují.



Obrázek 1.6: Fulleren

Molekulu C_{60} tvoří 60 atomů uhlíku (viz obrázek 1.6). Geometricky se jedná o komolý dvacetistěn s 90 hranami, 60 vrcholy a 32 povrchy (20 šestiúhelníků a 12 pětiúhelníků). Molekula C_{60} má vysokou symetrii. Je zde možno provést 120 operací symetrie, což činí z molekuly C_{60} nejsymetričtější molekulu. Střední průměr molekuly je 7 Å [21]. Neutrální molekula má 240 valenčních elektronů, 180 z nich je zapojeno do σ -vazebních energetických hladin ležících hluboko pod Fermiho hladinou a stabilizují klecovou strukturu. Zbylých 60 elektronů utváří π -vazby a přispívají k vodivosti. Pás zakázaných energií má velikost 2,3 eV [22].

1.5 Charakteristiky slunečních článků

Parametry a vlastnosti fotovoltaických článků se určují z různých měření. Nejčastěji užívaná si nyní popíšeme. Jejich teoretické popisy jsou většinou dobře známé pro anorganické látky. Tyto popisy se užívají i u organických materiálů. Málokdy se ale organické látky chovají podle těchto modelů a hlavním zdrojem informace jsou odchylky od modelových popisů.

1.5.1 Proudově-napěťová charakteristika

Základní metodou k určení vlastností slunečního článku je proměření jeho proudově-napěťové (V-A) charakteristiky. Zmíníme zde teoretický model pro fotovoltaické články z anorganických polovodičů.

Koncentrace elektronů v osvětleném PN přechodu je při započítání pouze difúzních jevů ve stacionárním stavu ($\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = 0$) popsána rovnicí:

$$D \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - \frac{\Delta n}{\tau} + g = 0 \quad (1.1)$$

ve které je D ambipolární difúzní koeficient, $n(x)$ koncentrace volných nosičů náboje, člen $\frac{\Delta n}{\tau}$ vyjadřuje rekombinaci a g je generační člen. Pro díry je vztah obdobný.

Proudovou hustotu přechodem dostaneme vypočítáním koncentrace volných nosičů náboje, sečtením příspěvků od elektronů a děr a dosazením do vztahů (1. Fickův zákon):

$$J_n = eD_n \frac{d}{dx} \Delta n; J_p = eD_p \frac{d}{dx} \Delta p \quad (1.2)$$

Sečtením příspěvků od elektronů i děr dostaneme difúzní proud:

$$J = J_s \left(\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right) - eg(L_p + L_n) \quad (1.3)$$

Výsledný proud přechodem (po započtení i driftové složky proudu) je:

$$J = J_s \left(\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right) - J_{sc} \quad (1.4)$$

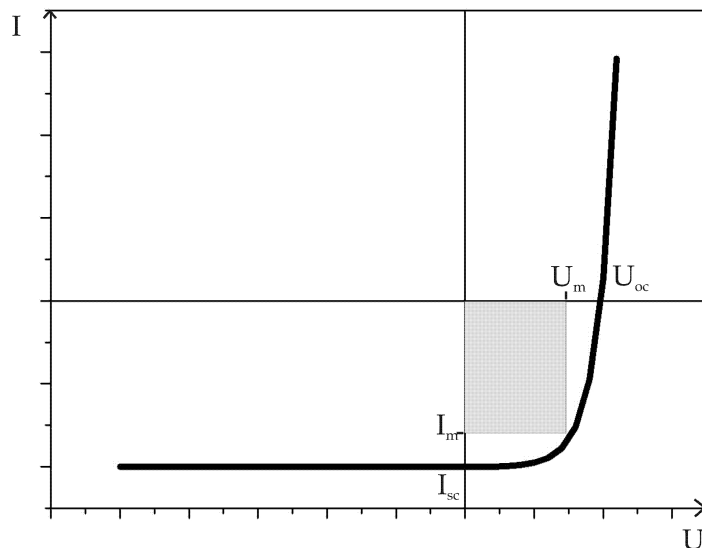
kde $J_{sc} = eg(L_p + L_n) + egw$; L_p resp. L_n jsou difúzní délky minoritních nosičů a w je tloušťka přechodu. Na obrázku 1.7 jsou vyznačeny hlavní body charakteristiky: proud "na krátko" I_{sc} , napětí "na prázdno" V_{oc} a bod nejvyššího výkonu U_m , I_m .

Poměr maximálního výkonu ku součinu $I_{sc} V_{oc}$ se nazývá plnicí faktor a používá se jako ukazatel kvality slunečního článku:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.5)$$

Účinnost fotovoltaického článku definujeme jako poměr maximálního elektrického výkonu dodávaného do obvodu ku výkonu záření P_0 dopadajícího na článek:

$$\eta = \frac{P_m}{P_0} = \frac{I_m V_m}{P_0} \quad (1.6)$$



Obrázek 1.7: Ideální VA charakteristika osvětleného PN přechodu.

1.5.2 Absorpce a luminiscence

Organické polovodiče se od těch anorganických liší mimo jiné tím, že mají neuspořádanou strukturu. Netvoří se žádná krystalová mříž, a proto v polymeru nevzniknou souvislé energetické pásy, ale lokalizované energetické hladiny (molekulové orbitály). To za prvé snižuje pohyblivost nosičů náboje, protože přenos náboje probíhá přeskokovým mechanismem. Za druhé nelze definovat klasický zakázaný pás. Dno vodivostního pásu nahrazujeme nejnižše položeným neobsazeným molekulovým orbitalem (LUMO, z *angl.*: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), vrchol valenčního pásu nejvýše položeným obsazeným molekulovým orbitalem (HOMO, z *angl.*: *Highest Occupied Molecular Orbital*).

Když na látku dopadne světlo o energii vyšší než je rozdíl mezi LUMO a HOMO, dojde k absorpci fotonu a vznikne elektrická excitace. Absorpce světla je tedy daná polohou LUMO a HOMO. Po určité době excitace relaxuje a elektron se vrátí do základního stavu. Pokud je relaxace realizována zářivým přechodem, nazývá se emitované světlo fotoluminiscence [23].

V případě organických slunečních článků se toto děje v polymeru. Smícháním s fullerenem by mělo docházet k účinnému rozdělování excitací na

elektrony a díry a odvedení nosičů k elektrodám. Tím dochází ke zhášení fotoluminiscence.

1.5.3 Ramanův rozptyl

Neelastický rozptyl světla byl poprvé předpovězen v roce 1923 A. Smeckalem. První naměřená data se podařilo získat až v roce 1928 C.V. Ramanovi, který za své výsledky dostal v roce 1930 Nobelovu cenu. Oproti Rayleighově rozptylu je Ramanův rozptyl neelastický proces vznikající díky přítomnosti kvazi-excitací v prostředí. Těmi mohou být vibrační módy v molekule, fonony v krystalu, plasmony, magnony atd.

Klasicky se Ramanův rozptyl popisuje časovou změnou polarizovatelnosti molekuly při interakci s optickým polem. Dipólový moment \mathbf{p} molekuly je dán vztahem:

$$\mathbf{p} = \mu_0 + \tilde{\alpha}\mathbf{E} \quad (1.7)$$

ve kterém je μ_0 stálý dipólový moment a dopadající optické pole popíšeme harmonickou vlnou $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$. Obecně je polarizovatelnost $\tilde{\alpha}$ tenzor druhého řádu, α_{ij} . Jeho struktura závisí na symetrii molekuly. Při malých vibracích je možné normální souřadnice $q_n(t)$ vibrující molekuly aproximovat vztahem $q_n(t) = q_{n0} \cos(\omega_n t)$, kde q_{n0} je amplituda a ω_n frekvence n -tého módu. Celkový dipólový moment je dán vztahem:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \mu_0 + \alpha_{ij}(0)E_0 \cos \omega t + \sum_{n=1}^Q \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} \cos \omega_n t \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \sum_{n=1}^Q \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)_0 [\cos(\omega + \omega_n t) + \cos(\omega - \omega_n t)] \end{aligned} \quad (1.8)$$

ve kterém jsme rozvedli vztah 1.7 podle q_n do prvních řádů μ a $\tilde{\alpha}$. Druhý člen popisuje Rayleighův rozptyl, třetí IR spektrum a čtvrtý člen je spojen s Ramanovým rozptylem.

Mikroskopicky se jedná o neelastický rozptyl dopadajícího fotonu s fonony. Optický foton (s frekvencí ω_i a vlnovým vektorem \mathbf{k}_i) nemůže interagovat s mřížkou přímo. Pravděpodobnější je interakce s elektronem, při které se vytvoří elektron-děrový pár. Po vytvoření (nebo anihilaci) fononu (s frekvencí ω a vlnovým vektorem \mathbf{k}) tento elektron zářivě rekombinuje s dírou. Pokud označíme ω_s , \mathbf{k}_s frekvenci a vlnový vektor rozptýleného fotonu, tak můžeme napsat zákon zachování energie a vlnového vektoru:

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega \quad \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{k} \quad (1.9)$$

Pokud je ω_s menší (větší) než frekvence dopadajícího fotonu ω_i , jedná se o Stokesův (Anti-Stokesův) rozptyl.

Účinný průřez Ramanova rozptylu je úměrný ω_s^4 , proto jsou spektrální čáry s nižšími vlnovými délkami intenzivnější. Protože je také úměrný tenzoru polarizovatelnosti, je intenzita Ramanova rozptylu obecně velmi nízká a k jeho detekci jsou zapotřebí speciální experimentální prostředky [24].

Ramanův rozptyl se používá k určení složení a struktury materiálu vzorku.

Kapitola 2

Experiment

Cílem práce bylo vytvořit vzorky organických fotovoltaických článků typu objemový heteropřechod, charakterizovat jejich vlastnosti a provést měření struktury jejich povrchů pomocí mikroskopu atomárních sil s možností měření lokální vodivosti.

2.1 Materiály

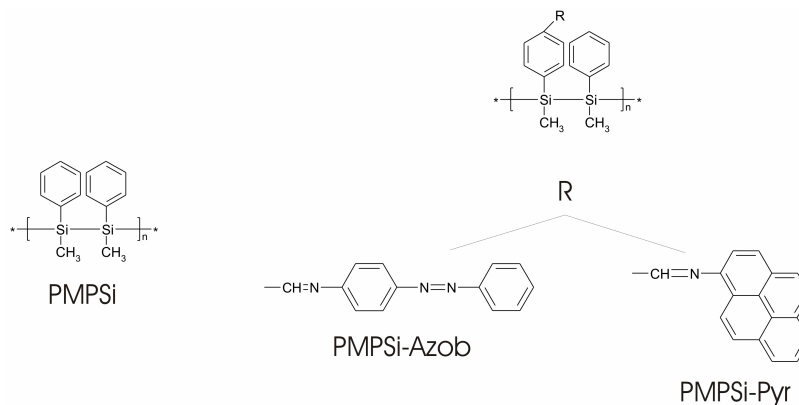
Jako akceptor elektronů jsme použili nemodifikovaný fullerén C_{60} (99.5%) zakoupený od firmy Sigma Aldrich bez dalších úprav. Ve funkci donorů jsme vyzkoušeli několik polymerů.

2.1.1 Polymery

K přípravě vzorků jsme použili polymery, které byly syntetizovány v rámci výzkumu organických svítivých diod [25] [26] na ÚMCH. Tyto látky vykazují fotoluminiscenci a většina z nich má posunutou absorpci do části viditelného světla.

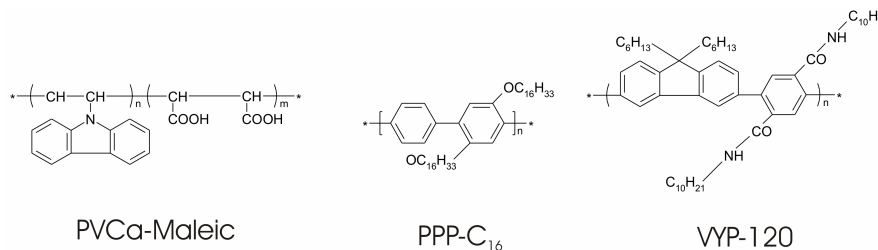
Použili jsme konjugované polymery na bázi poly[(methyl(phenyl)silan)] (PMPSi) s přidanými funkčními skupinami (azobenzen (PMPSi-Azob) a pyren (PMPSi-Pyr)), a dále látky poly[(2,5-dihexadecyl-1,4phenylene)(1,4phenylene)] (PPP), poly[(2,7-(9,9-dihexa)fluorene)-co-1,4-(2,5-didecylaminoketo)phenylene] dihexadecyl-1,4phenylene(1,4phenylene)] (VYP-120) a poly(9-vinylcarbazol-co-maleic acid) (PVCA-Maleic). Strukturální vzorce použitých látek jsou na obrázcích 2.1 a 2.2

Vzorky obsahující PMPSi jsme vytvářeli pro srovnání s ostatními polymery. Fotovoltaický článek z látek PMPSi a fullerenu typu objemový heteropřechod byl již publikován [27]. V praxi je bez modifikace nepoužitelný



Obrázek 2.1: Strukturální vzorce PMPSi a jeho derivátů

kvůli silné degradaci (absorbce PMPSi klesne po 80ti minutách osvětlení na desetinu své původní hodnoty). Přidáním funkčních skupin k základnímu řetězci dochází ke stabilizaci (např. u PMPSi-Pyr klesne absorbce po 80ti minutách osvětlení o necelých pět procent). V absorpčním spektru zůstává silný pás od PMPSi, ale dochází ke zvýšení absorbce ve viditelném spektru. Modifikací se také dosáhne zvýšení fotoluminiscence ve viditelném světle (oproti účinné fotoluminiscenci samotného PMPSi na 354 nm) [28].



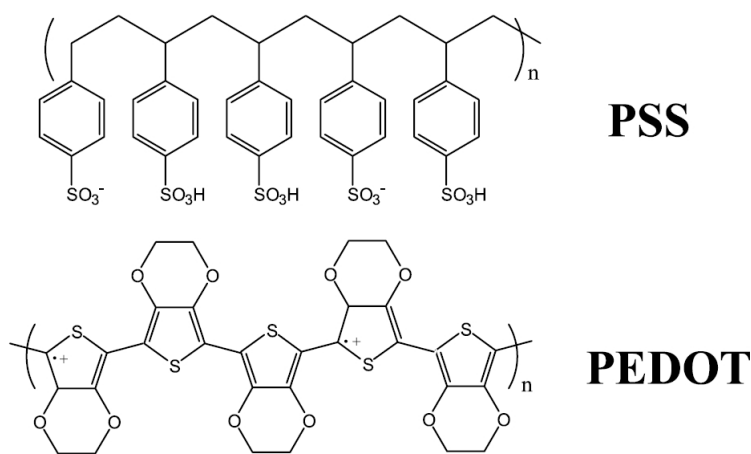
Obrázek 2.2: Strukturální vzorce ostatních použitých polymerů

Použité materiály nemají maximum absorbce ve viditelné části spektra. Zvolili jsme je pro první seznámení s chováním tenkých organických vrstev při měření na AFM. Byť pravděpodobně nikdy nebudou obsaženy ve slunečních článcích používaných na povrchu Země, mohou být využité například v kosmickém prostoru, kde má sluneční záření vyzářovací spektrum posunuté ke kratším vlnovým délkám (viz obrázek 1.1 spektrum AM 0).

2.1.2 PEDOT-PSS

Při optimalizaci činnosti organických fotovoltaických článků se hodně pozornosti věnovalo vlivům elektrod. Bylo zjištěno, že účinnost článku je možné výrazně vylepšit přidáním specifických mezivrstev.

Ke zlepšení přechodu mezi ITO elektrodou a aktivní vrstvou dojde vložením mezivrstvy poly-(3,4)ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate (PEDOT-PSS, chemická struktura je na obrázku 2.3). U nejvýkonnějších



Obrázek 2.3: Chemická struktura PEDOT-PSS.

fotovoltaických struktur se PEDOT-PSS vkládá automaticky [29] [30] [31].

Za prvé je vrstva PEDOT-PSS daleko hladší než ITO. Na hrboлатé ITO elektrodě je daleko pravděpodobnější, že je aktivní vrstva nanášena na nějakém hrbole. Vlastní vrstva je tam tenčí a po přiložení napětí je daleko vyšší pravděpodobnost průrazu. Druhým kladným jevem je dobře definovaná výstupní práce. Ta je také daleko stabilnější než u ITO vrstvy, a proto jsou reprodukovatelnost a věrohodnost naměřených hodnot vyšší. Dalšími zlepšujícími faktory jsou účinná injekce děr a prodloužení životnosti vzorků.

PEDOT-PSS se rotačně nanáší z vodného roztoku. Základním předpokladem k vytvoření kvalitní vrstvy je pečlivě vyčištěná podložka [32].

2.2 Přístroje použité k přípravě vzorků a jejich měření

K charakterizaci připravených vzorků jsme použili přístroje na několika pracovištích.

Na ÚMCH jsme nanášeli tenké organické vrstvy rotačním nanášením na přístroji PWM 32 od firmy Headway Research, Inc. Dále jsme na tomto pracovišti měřili:

- tloušťky vrstev profilometrem TENCOR P-10
- absorpenci spektrometrem Lambda 20 od firmy Perkin-Elmer
- fotoluminiscenci fluorimetrem sestaveným na ÚMCH (zdroj světla: Xe lampa, detektor: chlazený fotonásobič)
- proudově-napěťové charakteristiky přístrojem Keithley 237 ve vakuové komoře s aparaturou AV63

V optických dílnách MFF-UK v Tróji jsme měřili hrubosti a topografie povrchů interferometrickým profilometrem od firmy ZYGO.

Na pracovišti Fyzikálního ústavu Na Slovance jsme měřili spektra Ramanova rozptylu přístrojem Renishaw RM 1000.

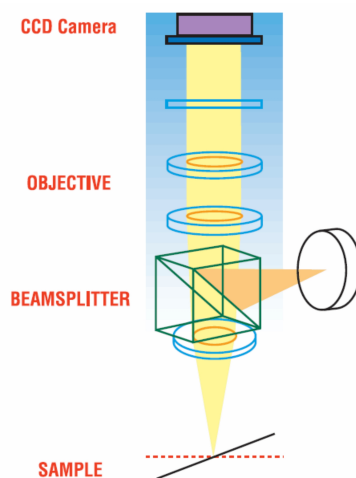
Na FZÚ jsme připravené vzorky zkoumali mikroskopem atomárních sil Dimension 3100 od firmy Veeco s možností měření lokální vodivosti.

Některé přístroje si popíšeme podrobněji.

2.2.1 Interferometrický profilometr

Interferometrie je již dobře zaběhnutá oblast vědy, která zkoumá konstruktivní nebo destruktivní interferenci měřicího a referenčního světelného paprsku v závislosti na prošlé optické dráze. Výsledkem interference jsou tmavé nebo světlé proužky na detektoru. Kombinací interferometrie s optickým mikroskopem je možné zkoumat hrubosti povrchů ve velkém oboru hodnot (od zlomků nm až po několik μm .)

V případě interferometrického mikroskopu je čočka objektivu spojena s děličem paprsků (viz obrázek 2.4). Část světla je vedena k referenčnímu zrcátku, zbytek jde skrz filtr a objektiv na povrch vzorku. Zpětně odražené světlo se skládá s referenčním svazkem a společně vytvoří interferenční proužky. Interferenční obrazec se zachytává CCD kamerou a data se odvádějí ke



Obrázek 2.4: Schéma interferenčního profilometru

zpracování do počítače. V případě dokonale hladkého zrcadla by se měla vytvořit sada proužků. Vzdálenost mezi středem tmavého a světlého proužku je úměrná vlnové délce použitého světla [33].

Pro měření si můžeme vybrat jeden ze dvou módů:

Hladký mód

Pohybuje-li se dopadající paprsek vertikálně vzhledem k povrchu vzorku, bude se měnit také interferenční obrazec (tmavé proužky přejdou v světlé právě při posunu o vlnovou délku světla). Ze změn interferenčního obrazce se vypočítá změna fáze a následně výškový profil.

Tento způsob lze s úspěchem použít u hladkých povrchů (s výškovými rozdíly do $1\mu\text{m}$). Při měření hrubších povrchů nejsou výsledná data jednoznačná. Pokud je v jednom bodě tmavé místo (destruktivní interference), tak bod, který leží ve stejné výšce, bude také tmavý. Bod, ležící ve výšce $\lambda/2$, bude ale tmavý také, a stejné to bude u bodů ve výšce rovné libovolnému násobku $\lambda/2$. Jednoznačně lze naměřená data interpretovat pouze, pokud jsou výškové rozdíly ve vrstvě menší než $\lambda/4$. Tuto nevýhodu je možné zmírnit použitím objektivu s větším zvětšením.

Hrubý mód

Na hrubé povrchy (s výškovými skoky až do $100\mu\text{m}$) je třeba použít jinou metodu. Skenování probíhá několikrát za sebou, čímž se sesbírá více informací o fázových rozdílech. Důležité je, že během měření je možné zaznamenávat

i absolutní pořadí interferenčních proužků. Této metodě se také říká "Interference bílého světla" a výrobci si její konkrétní popis přísně tají. Kromě vlastního sběru dat závisí kvalita výsledků z velké části na schopnostech softwaru použitého ke zpracování.

Jedním z výstupů měření profilometrem je hrubost měřených povrchů. K popisu hrubosti se nejčastěji používá veličina R_{rms} definovaná vztahem:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx} \quad (2.1)$$

ve kterém integrujeme výškový profil $z(x)$ přes délku vzorku L .

K měření našich vzorků jsme použili hrubý mód.

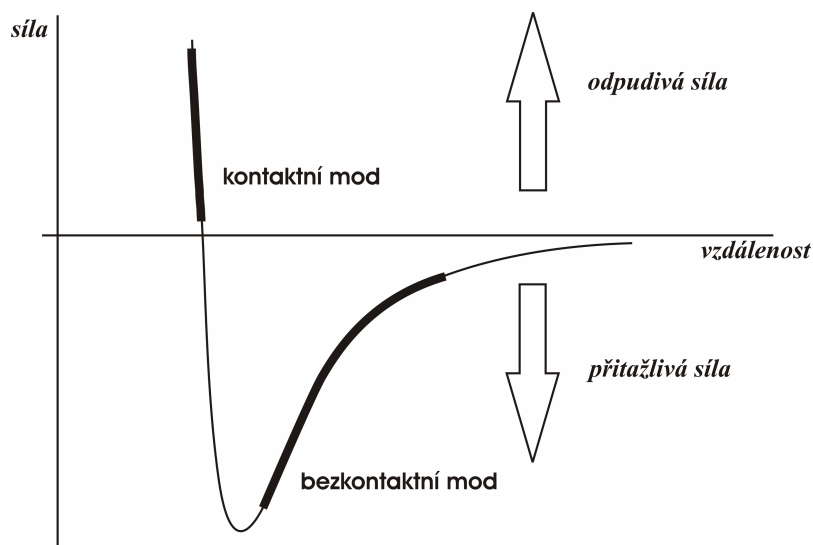
2.2.2 Mikroskop atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) [34] je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Při těsném přiblížení hrotu mikroskopu k povrchu vzorku začnou působit přitažlivé nebo odpudivé síly. Tyto síly ohýbají raménko, na kterém je uchycen hrot. Z ohybu raménka, který se detekuje z odraženého laserového paprsku, je možné studovat povrch vzorku s nanometrovým rozlišením. Oproti skenovacímu tunelovacímu mikroskopu (STM, měří tunelovací proud mezi vzorkem a hrotem) je možné pomocí AFM studovat vodivé i nevodivé materiály.

Síly, které působí mezi hrotem a povrchem vzorku, je několik. Největší roli hraje van der Waalova síla. Měření může probíhat ve několika režimech. Každý z nich je vhodný pro specifické materiály. Standardně je výsledkem měření AFM výškový profil měřené oblasti. Často se zobrazuje i tzv. topografie. Jedná se o zbytkový zpětnovazební signál, který vznikne po nedokonalé kompenzaci nerovností povrchu pomocí řídicí elektroniky. Topografie má stejný charakter jako derivace výškového profilu. Simuluje tak pohled na povrch při myšleném osvětlení ze strany. Další režimy měření mohou přinést informace o rozložení různých vlastností na povrchu vzorku (např. elektrické, magnetické atd.).

Kontaktní AFM

V kontaktním režimu se raménko s hrotem jemně pohybuje těsně nad povrchem, kde jsou síly mezi hrotem a povrchem odpudivé (viz obrázek 2.5). Meziatomové síly nutí raménko, nesoucí hrot, k přizpůsobení topografii povrchu. Protože je závislost meziatomové síly v těchto vzdálenostech velmi strmá, udrží tato síla hrot nad povrchem po přiložení jakkoliv velkého přitlaku.



Obrázek 2.5: Meziatomová síla v závislosti na vzdálenosti

Velký přítlak už jen dále ohýbá raménko s hrotem a může tak poškodit povrch vzorku.

Většina AFM mikroskopů určuje pozici hrotu opticky. Nejčastěji se laserem svítí na zadní stranu raménka s hrotem, odkud se svazek odráží na čtyřkvadrantový detektor. Každý pohyb hrotu změní polohu laserové stopy na detektoru. Tímto způsobem je možné detekovat nanometrové změny polohy hrotu, protože pohyb laserové stopy na detektoru je několikanásobně větší.

V kontaktním režimu rozlišujeme dále měření při konstantní výšce (udržuje se konstantní výška a data se získávají z ohnutí raménka) a konstantní síle (udržuje se konstantní ohnutí raménka a zpětná vazba posunuje vzorek nebo hrot). Měření konstantní silou se používá nejčastěji, protože tento režim poskytuje kvalitní zobrazení struktury různorodých povrchů. Měření v konstantní výšce je zase rychlejší a využívá se spíše u hladkých povrchů.

Bezkontaktní AFM

V bezkontaktním režimu se udržuje vzdálenost hrotu od povrchu vzorku na několika desítkách Angströmů. Při této vzdálenosti se hrot a povrch vzorku přitahují (viz obrázek 2.5). Při tomto režimu je interakce mezi atomy povrchu a hrotem velmi malá. To je výhodné například pokud máme velmi citlivý vzorek nebo pokud jej nechceme kontaminovat stykem s hrotem.

Protože je síla mezi hrotem a povrchem v bezkontaktním režimu velmi

malá, je daleko obtížnější ji měřit než v kontaktním režimu. V bezkontaktním režimu se nechává raménko s hrotem vibrovat blízko u rezonanční frekvence s amplitudou v řádu desítek Angströmů. Data se získávají ze změn ve frekvenci nebo amplitudě vibrací při kontaktu s povrchem.

Tento režim je vhodný pro měření měkkých povrchů.

Poklepový AFM

Poklepový režim AFM je velmi podobný bezkontaktnímu módu. Jen výchylka kmitů raménka je tak velká, že hrot naráží na povrch vzorku. Přesněji řečeno, dostane se do vzdálenosti, ve které běžně operuje kontaktní mód. Signál se získává opět ze změn frekvence nebo amplitudy raménka. Bezkontaktní i poklepový mód jsou šetrnější k hrotům, protože hrot není v stálém kontaktu s povrchem a není tak namáhám třecími silami. Hrot tak vydrží relativně ostrý i po skenování větších oblastí. Vyrovná se i s většími nerovnostmi na povrchu vzorku.

Detekce fáze

Tento režim se dá použít jako doplněk v jakémkoliv režimu, kdy raménko s hrotem vibruje. V tomto režimu se měří fázový posun mezi signálem, který řídí vibraci raménka s hrotem, a signálem, který kmity raménka měří. Tento způsob měření dovoluje pozorovat změny v mechanických vlastnostech vzorku (tvrdost, přilnavost a jiné)[35].

Vodivostní AFM

V principu se jedná o jednoduchou modifikaci kontaktního měření. Pokud vzorek zapojíme během měření do elektrického obvodu přes substrát a vodivé raménko mikroskopu, máme možnost měřit lokální proud s vysokým prostorovým rozlišením [36] [37]. Umožňuje to rozlišovat materiály s různou vodivostí tam, kde výškový profil dává nedostatečnou informaci.

Snímané hodnoty proudů jsou velmi malé díky možné přítomnosti oxidů a adsorbátů na povrchu vzorku a kvůli malé kontaktní ploše ostrého hrotu. Např. pro kovové materiály se detekují proudy v řádu nA při přiloženém napětí v jednotkách V. Pro méně vodivé materiály je proto nezbytné mít výkonný předzesilovač schopný detekce proudů v řádu nejméně jednotek pA.

K měření jsme použili vzduchový mikroskop AFM Veeco Dimension 3100 (velikost skenované plochy: pohyb raménka max. 100x100 μm , pohyb posuvného stolku ± 20 cm). Pro měření topografie jsme používali poklepový mód a krátká křemíková raménka s poloměrem hrotu ~ 10 nm a rezonanční frekvencí ~ 300 kHz. Současné měření topografie a lokální vodivosti jsme

prováděli v kontaktním módu s velmi malým přitlakem (~ 10 nN) za použití delších křemíkových ramének pokrytých vodivou vrstvou Pt s poloměrem hrotu ~ 30 nm a rezonanční frekvencí ~ 13 kHz.

2.3 Postup nanášení

Pro optická měření jsme použili podložky z taveného křemene, pro měření fotoelektrických vlastností podložky s průhlednou ITO elektrodou.

Na zakoupených podložkách s ITO elektrodou jsme nejprve odleptali část elektrody tak, že na podložce zůstaly dva rovnoběžné proužky o šířce 2 mm. U vzorků připravených v poslední sadě jsme nechali proužek ITO elektrody pouze jeden (o šířce 4 mm).

Na vybraná sklíčka s odleptanou ITO elektrodou jsme rotačním nanášením nanесли tenkou vrstvu látky PEDOT-PSS (použitý materiál Baytron P TP Al 4083 (1.5% vodný roztok) byl zakoupen od firmy Bayer AG), kterou jsme nechali vysoušet 3 hodiny při teplotě 100°C bez přítomnosti vzduchu.

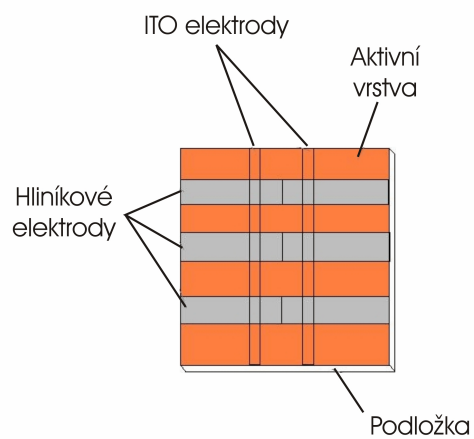
Podložky jsme podrobili čistící proceduře obsahující opakované čištění ultrazvukem v několika roztocích (Jar, aceton, isopropanol, etanol) za různých teplot. Mezi každým krokem čištění jsme podložky důkladně omyli destilovanou vodou.

Na připravené podložky jsme nanесли tenké vrstvy rotačním nanášením. Jako rozpouštědlo jsme použili 1,2-o-dichlorbenzen. Polymer a fullerén jsme rozpustili v poměru 1:4 (váhově) s koncentracemi 15-50 mg směsi na 1 ml rozpouštědla. Kvůli zhoršené rozpustnosti jsme zkusili také připravit nejdřív roztoky polymeru a fullerénu zvlášť a po rozpuštění jsme je slili dohromady. Míru rozpustnosti látek to ale nezvýšilo. Před vlastním nanášením bylo nutné roztoky zahřívát ve vodní lázni, aby se látky dokonale rozpustily. Postup nanášení jsme zvolili na základě dřívějších zkušeností s nanášením tenkých organických vrstev při vývoji organických LED. Během přípravy vzorků jsme parametry nanášení optimalizovali.

Při nanášení jsme nejprve použili tyto parametry: rychlost 1500 rpm, zrychlení 10^4 s $^{-2}$, čas 60 s, množství roztoku 250-350 μl . U dalších vzorků jsme pro dosažení tlustších vrstev rychlost snížili na 800 rpm.

Po rotačním nanášení se vzorky nechaly vysoušet při 50°C ve vakuu po dobu nejméně 4 hodin.

Nakonec se za přítomnosti vysokého vakua (10^{-2} Pa) napařovaly Al elektrody (proužky široké 4 mm a tlusté 50 nm). Hliníkové elektrody jsme napařili kolmo na vyleptané proužky ITO. Na jedné podložce tak vzniklo několik aktivních ploch, kde se elektrody kříží. Elektrické vlastnosti tak můžeme měřit na jedné podložce na několika místech nezávisle na sobě.



Obrázek 2.6: Schéma připravených vzorků

Aby se tenká hliníková elektroda při práci se vzorky neponičila, nanесли jsme na místa připojení měřicích přístrojů stříbrnou pastu.

Celý pracovní postup (kromě vysoušení a napařování Al elektrod) probíhal za normálních podmínek (pokojová teplota, přítomnost atmosféry). Vyrobené vzorky se uchovávají ve vakuu bez přístupu světla.

Kapitola 3

Výsledky a diskuse

3.1 Připravené vzorky

Seznam připravených vzorků je uveden v tabulkách 3.1-3.3 společně s uvedenými tloušťkami nanesených vrstev.

Tloušťky připravených vrstev se pohybují mezi 30 a 110 nm. Na křemenných podložkách se obecně tvořily vrstvy tenčí než na ostatních podložkách.

Oproti tenkým vrstvám samotných polymerů jsou vrstvy obsahující fullerenu méně homogenní (viz obrázek 3.1). Vrstvy obsahují okem viditelné shluky látky. Nejhrubší vypadají vrstvy PVCa-Maleic/C₆₀ a PPP-C₁₆/C₆₀. Z vrstev obsahujících fullerenu jsou nejhladší vrstvy obsahující nemodifikovaný PMPSi a PMPSi-Azob.

S ohledem na horší rozpustnost fullerenu během přípravy předpokládáme, že shluky látky jsou tvořeny molekulami C₆₀. Pro potvrzení této domněnky jsme použili další měření (optický profilometr, Ramanův rozptyl).

vrstva	PMPSi-Pyr	PMPSi-Pyr+C ₆₀	PMPSi-Azob
tloušťka (nm)	28±3	37±7	27±5
vrstva	PMPSi-Azob+C ₆₀	PPP-C16+C ₆₀	PPP-C16
tloušťka (nm)	39±1	80±7	37±7
vrstva	PVCa-Maleic	PVCa-Maleic+C ₆₀	VYP-120
tloušťka (nm)	36±6	71±12	40±0
vrstva	VYP-120+C ₆₀	-	-
tloušťka (nm)	85±20	-	-

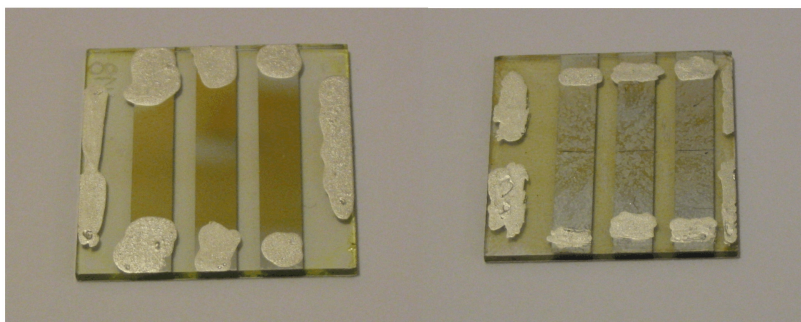
Tabulka 3.1: Tloušťky vrstev na křemenných podložkách

vrstva	PMPSi	PMPSi+C₆₀	PMPSi-Azob
tloušťka (nm)	57±4	70±4	34±4
vrstva	PMPSi-Azob+C₆₀	PVCa-Maleic+C₆₀	PPP-C16+C₆₀
tloušťka (nm)	42±7	87±14	106±14
vrstva	VYP-120	VYP-120+C₆₀	PMPSi-Pyr
tloušťka (nm)	32±4	50±4	70±4
vrstva	PMPSi-Pyr+C₆₀	-	-
tloušťka (nm)	88±10	-	-

Tabulka 3.2: Tloušťky vrstev na podložkách s ITO elektrodou

vrstva	PMPSi	PMPSi+C₆₀
tloušťka (nm)	112±3	73±9
vrstva	PMPSi-Azob	PMPSi-Azob+C₆₀
tloušťka (nm)	99±3	53±9

Tabulka 3.3: Tloušťky vrstev na podložkách s ITO elektrodou a vrstvou PEDOT-PSS



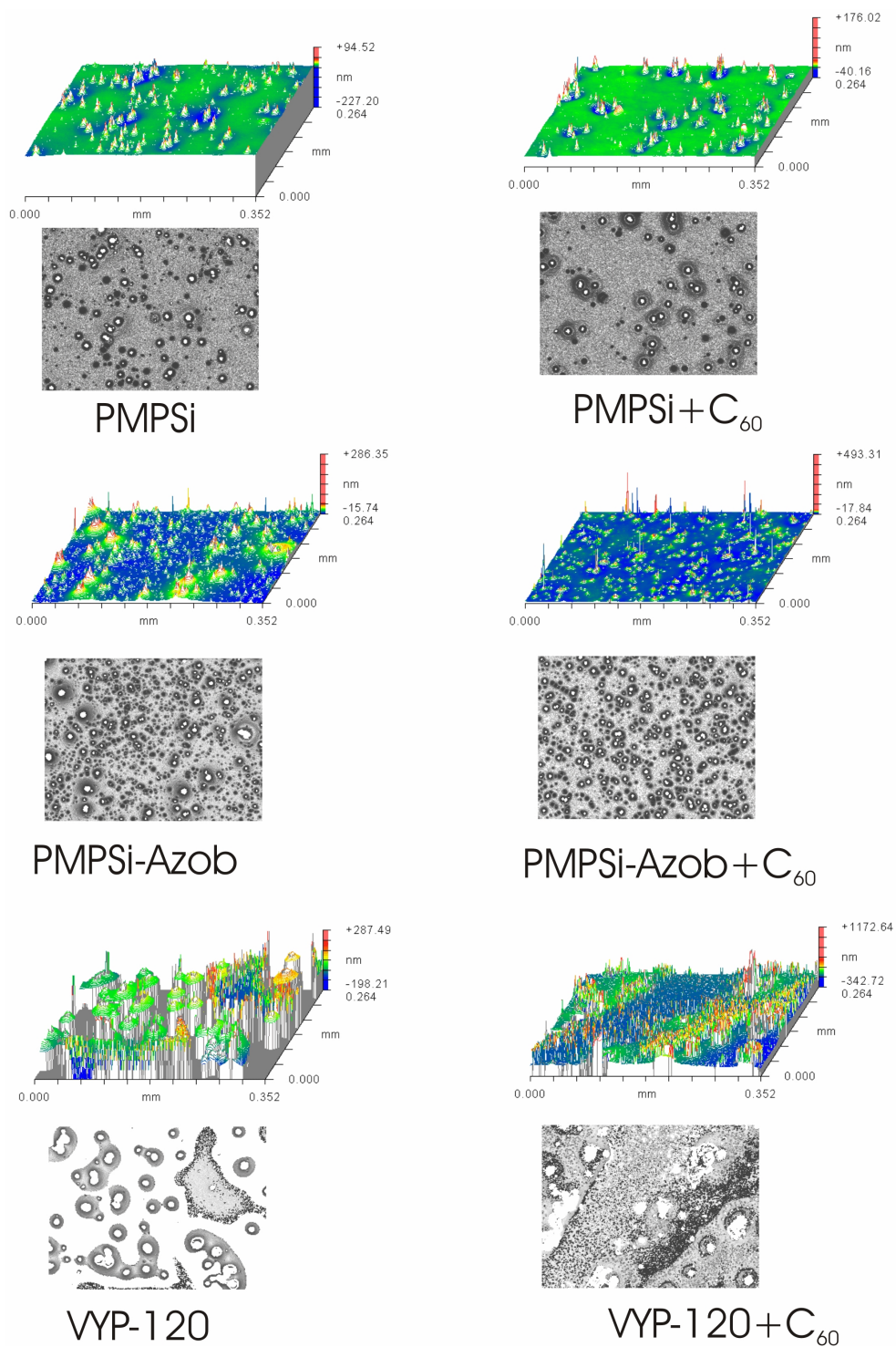
Obrázek 3.1: Připravený vzorek vrstvy polymeru (vlevo) a směsi polymeru s fullerenem (vpravo). Vrstvy samotných polymerů jsou hladší než vrstvy obsahující fulleren.

3.2 Měření interferometrickým profilometrem

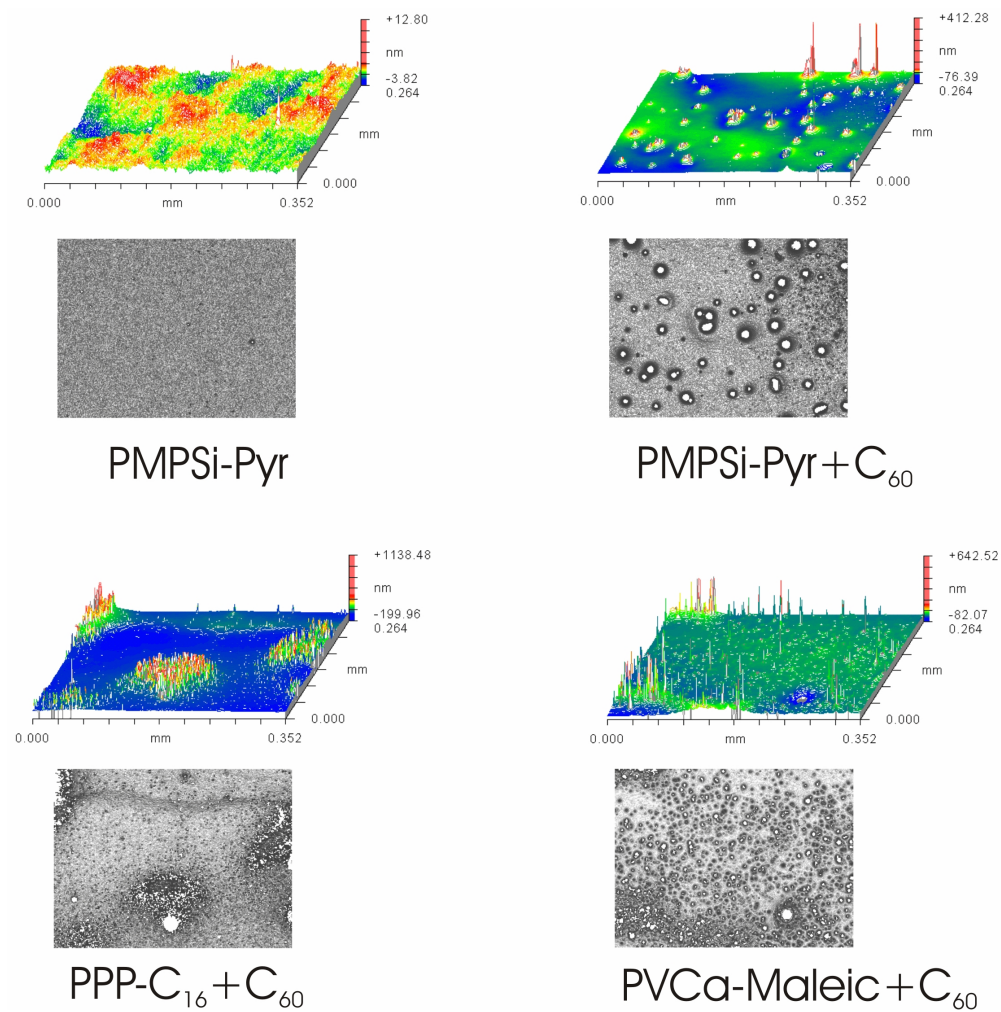
Na obrázcích 3.2 a 3.3 jsou uvedeny výsledky měření optickým profilometrem ZYGO. Hrubosti povrchů vzorků jsou uvedeny v tabulkách 3.4 a 3.5 v kapitole 3.3 společně daty z AFM. K měření jsme použili vzorky na podložkách s ITO elektrodou.

Nejhrubší jsou podle měření optickým profilometrem vrstvy obsahující VYP-120. Osamocené ostrůvky s výškou téměř 300nm navzájem oddělují hluboká údolí. To je překvapivý výsledek, protože při pohledu okem patří tato vrstva mezi nejhladší. Naopak vrstva polymeru PMPSi-Pyr je stejně hladká jako skleněná podložka, na které je vrstva nanášena. Nanášený polymer malé nerovnosti povrchu podložky vyrovnal.

Na vrstvách směsi polymeru a fullerenu jsou zřetelné nehomogenity. Pravděpodobně se jedná o shluky fullerenu, který se v roztoku před nanášením nedokonale rozpustil. Podobné objekty jsou na vrstvách viditelné i okem. Snímek povrchů PMPSi, PMPSi-Azob a VYP-120 však ukazují, že podobné útvary se mohou vyskytovat i na vrstvách, které fulleren neobsahují. Narozdíl od vrstev s fullerenem jsou tyto útvary viditelné až v mikroskopu. Při pohledu okem jsou vrstvy hladké, a i roztoky, ze kterých se vrstvy polymerů nanášely, neobsahovaly okem viditelné nerozpuštěné zbytky látek.



Obrázek 3.2: Změřené výškové profily vybraných vrstev a fotografie měřených oblastí z interferometrického profilometru



Obrázek 3.3: Změřené výškové profily vybraných vrstev a fotografie měřených oblastí z interferometrického profilometru

vrstva	ZYGO R_{rms} (nm)	AFM R_{rms} (nm)
PMPSi	8.7	1.52
PMPSi+C₆₀	9.1	0.42
PMPSi-Azob	10	3.9
PMPSi-Azob+C₆₀	9.3	143
PVCa-Maleic+C₆₀	24.1	12.5
PPP-C₁₆+C₆₀	56.9	7.74
VYP-120	59.6	1.85
VYP-120+C₆₀	101	1.91
PMPSi-Pyr	1.0	0.65
PMPSi-Pyr+C₆₀	24.8	53.6

Tabulka 3.4: Hrubosti povrchů vrstev na podložkách s ITO elektrodou

vrstva	ZYGO R_{rms} (nm)	AFM R_{rms} (nm)
PMPSi	1.8	17.5
PMPSi+C₆₀	2.93	3.91
PMPSi-Azob	9.1	125
PMPSi-Azob+C₆₀	10	17.6

Tabulka 3.5: Hrubosti povrchů vrstev na podložkách s ITO elektrodou a vrstvou PEDOT-PSS

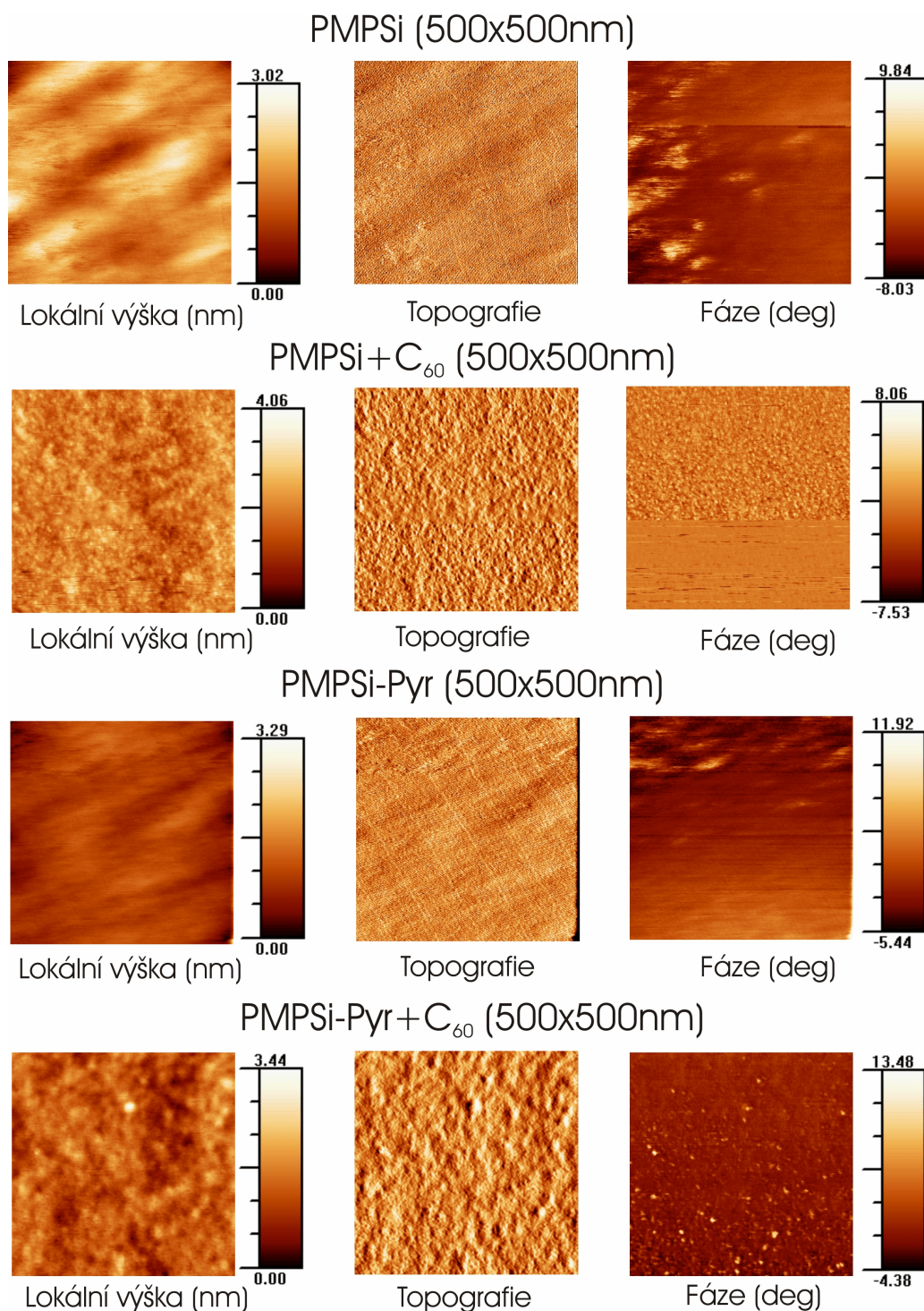
3.3 Měření AFM

Měření na AFM jsme prováděli ve dvou etapách. Nejprve jsme provedli úvodní měření všech vzorků. Tak jsme hledali nejlepší nastavení mikroskopu. Toto nastavení se týkalo především přitlaku hrotu na povrch. Organické vrstvy jsou měkké a velmi často byl přitlak příliš velký a hrot vrstvu narušil. Měření tedy muselo probíhat ve stavu, kdy se hrot pohyboval těsně na hranici kontaktu. Měření probíhalo v poklepovém módu. Měření výškové profily, topografie a fázové signály jsou na obrázku 3.4.

V tabulkách 3.4 a 3.5 jsou uvedeny hrubosti povrchů vzorků. Uvedeny jsou výsledky z AFM i optického profilometru.

Hrubosti povrchů změřené AFM se liší od hodnot z optického profilometru. To je dáno především tím, že optickým profilometrem jsme proměřovali oblast o rozměrech přibližně 300x300 μm , kdežto AFM měřilo oblasti o rozměrech pouze 0,5x0,5 μm . Optický profilometr do hrubosti zahrnuje i velké shluky fullerenu na povrchu. AFM zabírá tak malou oblast, že měří plochy mezi těmito shluky, a proto by měly být povrchy z pohledu AFM hladší. Skutečnost, že tomu tak u všech vrstev není, je důsledkem toho, že k

měření AFM jsme si oblast nevybírali podle její hladkosti, ale podle objektů vhodných k měření. Proto byly v oblastech měřených AFM leckdy přítomny i ony shluky na povrchu, které hrubost zvyšují. Dále se do toho promítá skutečnost, že připravené vzorky mají nehomogenní povrchy, takže hrubost závisí na konkrétním místě měření. A protože jak při měření AFM, tak při měření interferometrickým profilometrem jsou zkoumané oblasti velmi malé, není možné provádět měření na stejných místech.



Obrázek 3.4: Výškový profil, topografie a fáze vybraných vrstev

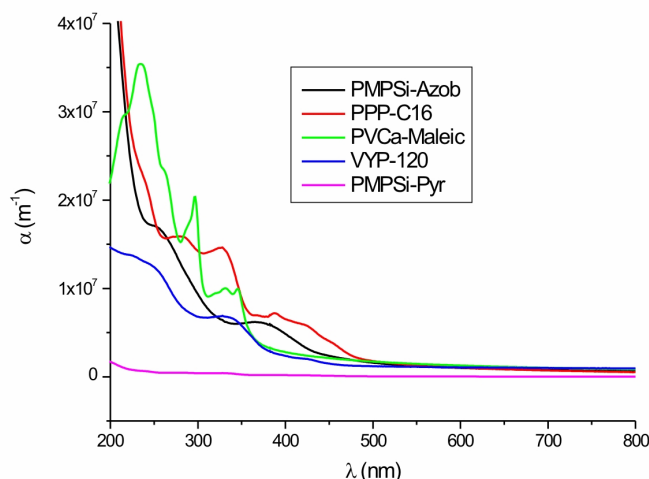
3.4 Absorpční měření

Pro absorpční měření jsme nanášeli vrstvy na křemenné podložky. Absorpci jsme měřili spektrometrem Lambda 20 od firmy Perkin-Elmer. Tloušťky vrstev se lišily v rozmezí od 30 do 80 nm (viz tabulka 3.1) v závislosti na dané látce a stupně rozpuštění látky v rozpouštědle. Při známé tloušťce vrstev jsme změřenou absorbanci přepočítali na absorpční koeficient podle vztahu:

$$\alpha = \frac{A_\lambda}{d \cdot \lg e} \quad (3.1)$$

ve kterém d značí tloušťku vrstvy a absorbance A_λ je dekadický logaritmus poměru intenzity prošlého a vstupujícího světla: $A_\lambda = \lg(I/I_0)$ (použitý spektrometr má jako výstup A_λ). $\lg e$ je dekadický logaritmus Eulerova čísla.

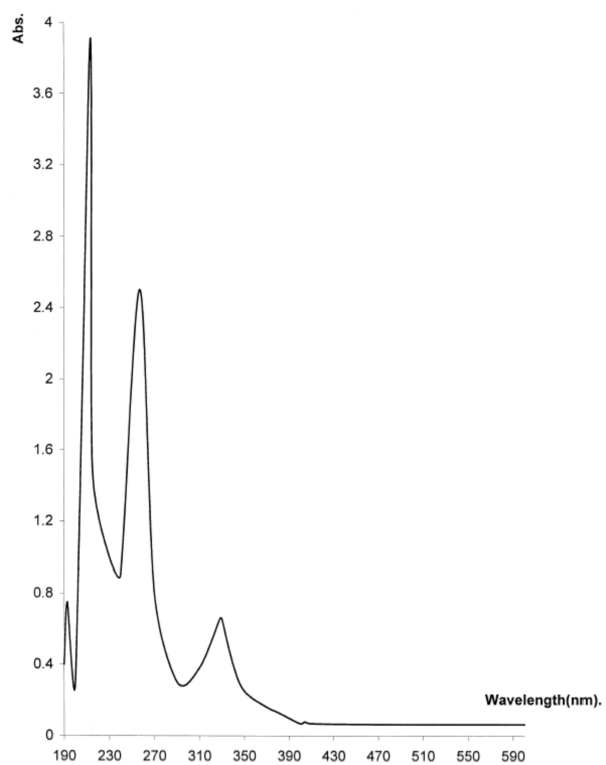
Absorpční spektra vrstev samotných polymerů mají shodnou velkou absorpci v blízké UV oblasti.



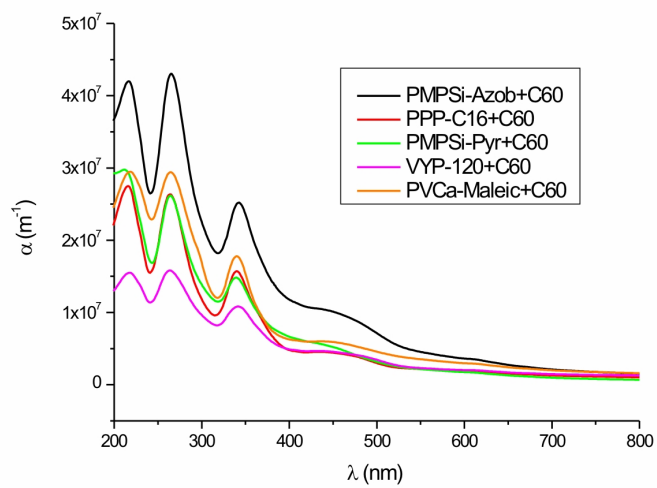
Obrázek 3.5: UV-VIS absorpční spektra použitých polymerů

Pro srovnání s naměřenými absorpčními spektry uvádím na obrázku 3.6 absorpční spektrum tenké vrstvy fullerenu C_{60} nanesené na mikroskopickém sklíčku [38].

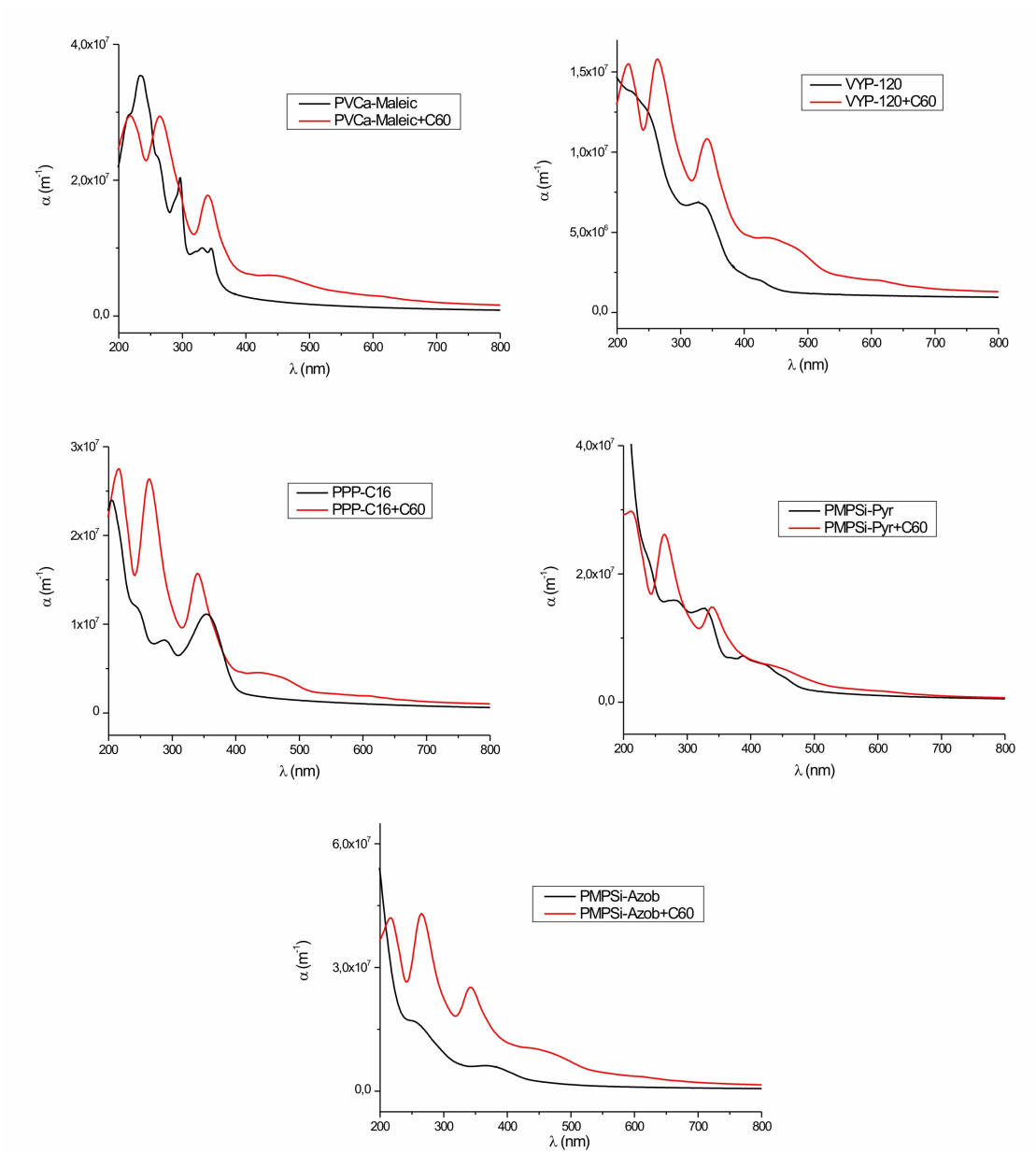
Po přidání fullerenu se obecně zvýšila absorpce, a to jak v UV tak i v části viditelného světla. Ve spektrech dominují tři absorpční pásy - 217 nm, 265 nm a 342 nm. První dva jsou příspěvkem od fullerenu. Třetí je kombinací PMPSi a fullerenu, - obě látky mají na této vlnové délce (C_{60} : 342 nm, PMPSi: 338 nm [28]) absorpční pás.



Obrázek 3.6: Absorpční spektrum C₆₀ [38]



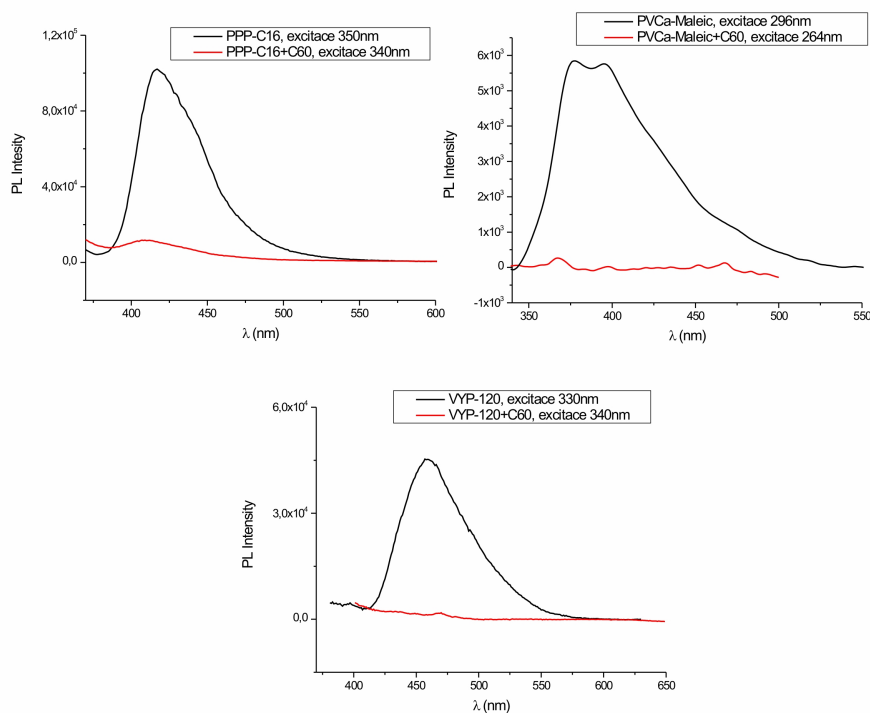
Obrázek 3.7: UV-VIS absorpční spektra směsí polymerů a C₆₀.



Obrázek 3.8: Srovnání absorpčních spekter polymerů samotných a ve směsi s C₆₀. Přidáním fullerenu se absorpce vrstev zvýší, a to i ve viditelném oboru spektra.

3.5 Fotoluminiscence připravených vzorků

Fotoluminiscenci jsme měřili fluorimetrem sestaveným na ÚMCH. Světlo z Xe výbojky procházelo monochromátorem a dopadalo na vzorky pod úhlem přibližně 30° . Fotoluminiscenci jsme detekovali chlazeným fotonásobičem. Vlnovou délku excitačního svazku jsme vybírali podle dříve naměřených absorpčních spekter. Fotoluminiscence vybraných vzorků je v grafech na obrázku 3.9.



Obrázek 3.9: Srovnání fotoluminiscence vzorků samotných polymerů a směsí polymerů s fullerenem. Přidáním fullerenu dochází k účinnému zhášení fotoluminiscence.

Fotoluminiscence polymerů má široké spektrum. Vzorky zobrazené na obrázku 3.9 mají maximum fotoluminiscence mezi 360 a 450 nm a luminiscenční pásy jsou široké. Přidáním fullerenu do směsi s polymery dochází k účinnému zhášení luminiscence. U těchto směsí byla fotoluminiscence sotva detekovatelná. To poukazuje na účinnou disociaci excitonů vytvořených absorbovanými fotony za přítomnosti fullerenu. Dříve, než stihne exciton zářivě rekombinovat a generovat foton přispívající k fotoluminiscenci, dostane se na

rozhraní mezi polymerem a fullerenem, kde dojde k jeho disociaci.

	1	2	3	4	5	6
PMPSi	569.06	791.99	998.52	1096.8	-	-
PMPSi+C ₆₀	431.15	439.3	709.16	772.94	1096.7	-
PMPSi-Pyr	568.52	853.07	1121.2	1235.7	-	-
PMPSi-Pyr+C ₆₀	429.52	493.3	709.16	846.53	1121.2	1206.3

Tabulka 3.6: Pásky ve spektru Ramanova rozptylu připravených vrstev excitovaném laserem na vlnové délce 514 nm

	1	2	3	4	5
PMPSi	1278.2	1414.2	1503.6	1534.4	-
PMPSi+C ₆₀	492.2	-	-	-	-
objekt na povrchu	1468.2	-	-	-	-
PMPSi-Pyr	1161.7	1342.5	1412.3	1444.9	1459.9
PMPSi-Pyr+C ₆₀	1188.8	1383.5	1434.7	1469.2	1526
VYP-120+C ₆₀	271.74	494.87	791.68	-	-
objekt na povrchu	271.23	493.27	-	-	-

Tabulka 3.7: Pásky ve spektru Ramanova rozptylu připravených vrstev excitovaném laserem na vlnové délce 633 nm

3.6 Ramanův rozptyl

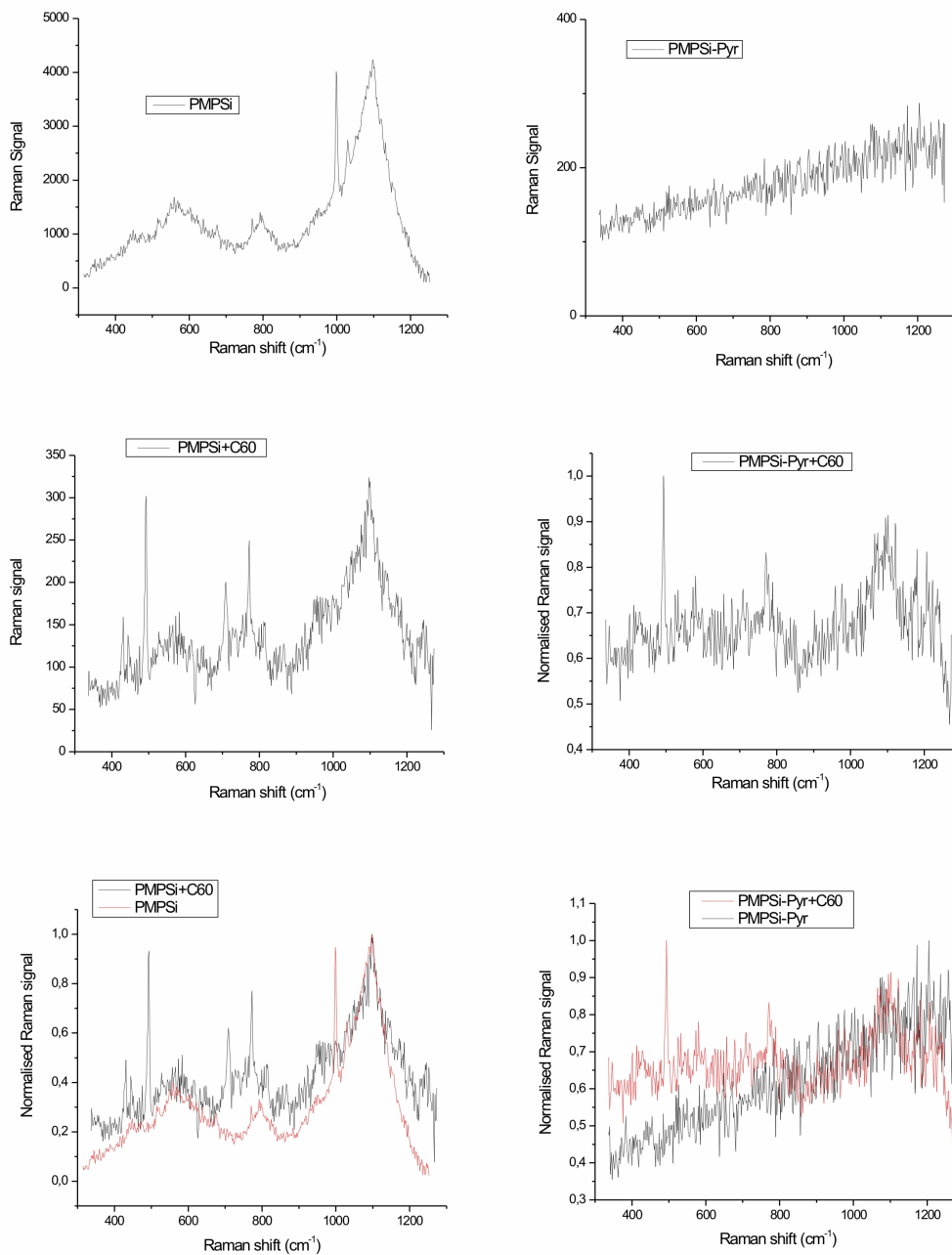
Především u vzorků obsahujících fulleren docházelo ke špatnému rozpouštění a následně byly připravené vrstvy silně nehomogenní. To potvrdily i výsledky z interferometrického profilometru. Protože jsme nevěděli, jak moc je fulleren přítomen ve vrstvách, jestli není všechen například obsažen jen v pozorovaných shlucích na povrchu, změřili jsme na vybraných vrstvách také Ramanův rozptyl.

Ramanův rozptyl jsme měřili při excitaci lasery na vlnových délkách 514 a 633 nm. Pokud není řečeno jinak, měřili jsme v hladkých oblastech na povrchu vrstev. Výsledky měření jsou shrnuty na obrázcích 3.10 a 3.11.

V tabulkách 3.6 a 3.7 jsou uvedeny pásky nalezené ve spektru Ramanova rozptylu.

Molekula fullerenu má 10 Ramanovsky aktivních módů. Dva z nich přísluší totálně symetrické ireducibilní reprezentaci A_g , zbylých osm ireducibilní reprezentaci H_g . Jejich seznam s Ramanovým posuvem a přiřazením k jednotlivým módům je uveden v tabulce 3.8 [39].

Porovnáme-li pásky ve spektru samotných polymerů s pásky směsí s fullerenem, měli bychom nalézt shodné hodnoty. Vrstva PMPSi a PMPSi s fullerenem mají společný pás pouze jeden, a to na 1096.8 cm^{-1} (měření s laserem na vlnové délce 514 nm). Podobně vrstvy obsahující PMPSi-Pyr se shodují



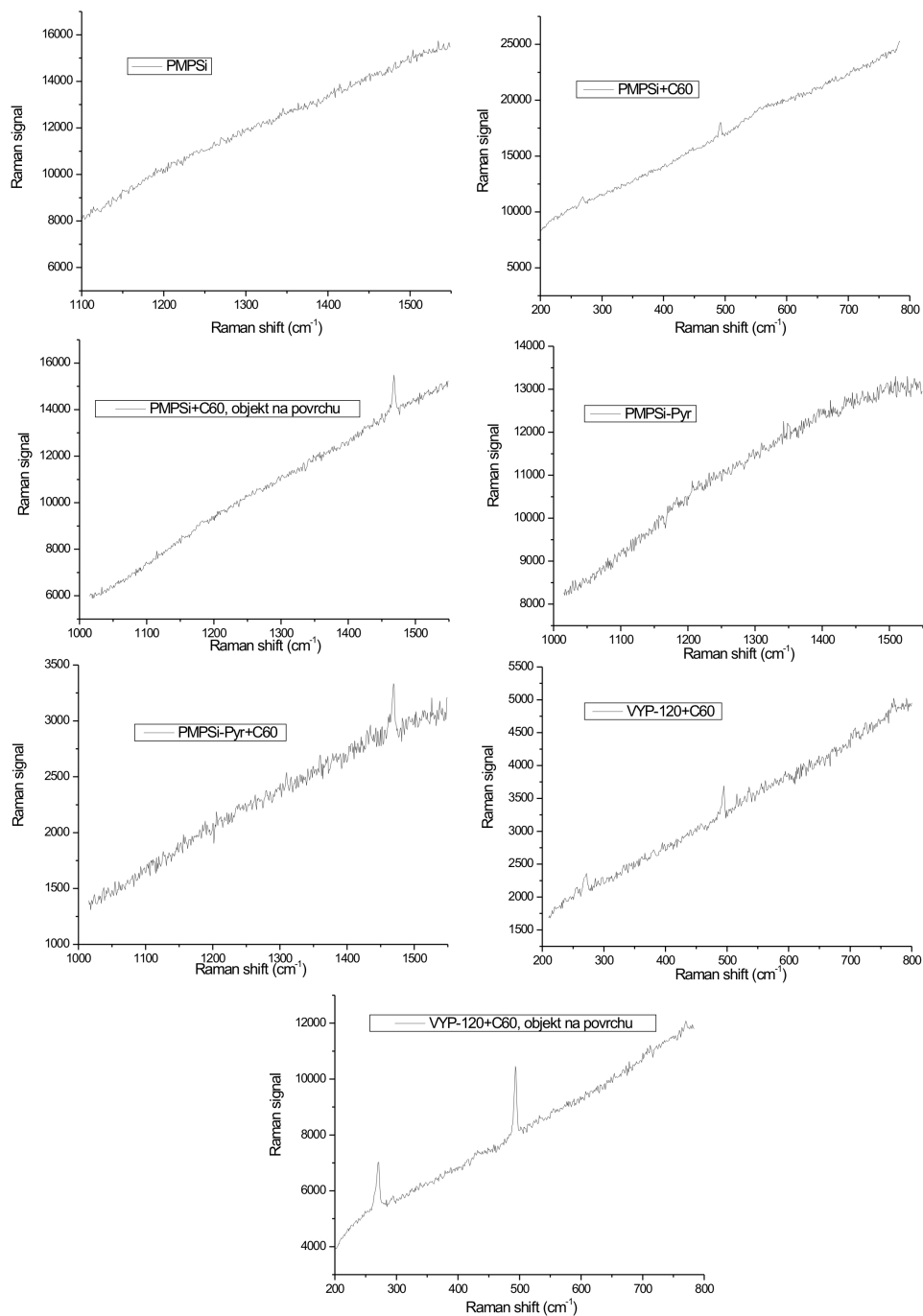
Obrázek 3.10: Spektrum Ramana rozptylu excitované laserem na vlnové délce 514 nm

270	431	495	709	773	1100	1247	1424	1468	1576
H _g	H _g	A _g	H _g	H _g	H _g	H _g	H _g	A _g	H _g

Tabulka 3.8: Spektrum Ramanova rozptylu na tenké vrstvě fullerenu C₆₀ [39] (Ramanův posuv v cm⁻¹; excitace laserem na vlnové délce 514 nm)

pouze v pásu 1121.2 cm⁻¹. Tyto pásy přiřadíme daným polymerům. Pásy ve vrstvách obsahujících fulleren na vlnočtech 431.15 cm⁻¹ (resp. 429.52 cm⁻¹ pro PMPSi-Pyr+C₆₀) a 709.16 cm⁻¹ pocházejí od fullerenu (viz tabulka 3.8). To prokazuje, že i v hladkých místech mimo shluky na površích je přítomen fulleren.

Podobně se můžeme podívat na měření s červeným laserem (633 nm). Výsledky jsou na obrázku 3.7. Spektra Ramanova rozptylu pořizovaná při excitaci červeným laserem měla daleko menší intenzitu, než při použití zeleného laseru (514 nm). Na vrstvě PMPSi+C₆₀ je zřetelný pás na 492.2 cm⁻¹, který přísluší fullerenu C₆₀. Když jsme se na této vrstvě zaměřili na shluk látky na povrchu, vyšel ze šumu pouze jeden zřetelný pás na 1468.2 cm⁻¹, což se shoduje s nejsilnějším pásem C₆₀. To potvrzuje domněnku, že shluky látky jsou tvořeny molekulami fullerenu. Vrstva polymeru VYP-120 s fullerenem má stejné pásy jak na hladké ploše, tak na shluku látky na povrchu. Pásy naměřené na shluku jsou intenzivnější. Z toho lze usuzovat, že ve shlucích je obsaženo větší množství fullerenu, než v hladké vrstvě.

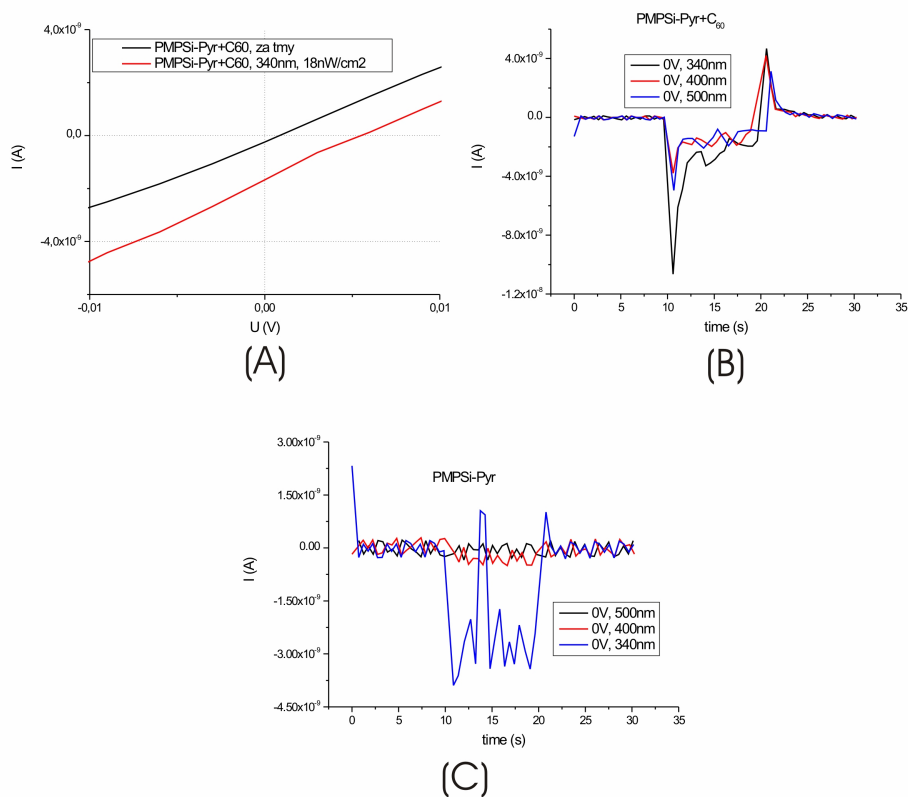


Obrázek 3.11: Spektrum Ramanova rozptylu excitované laserem na vlnové délce 633 nm

3.7 Proudově-napěťové charakteristiky

Proudově-napěťové charakteristiky jsme měřili přístrojem Keithley 237 ve vakuové komoře. Pro srovnání jsme měřili za přítomnosti vzduchu a ve vakuu. Protože charakteristiky ve vakuu a za přítomnosti vzduchu se nijak nelišily, prováděli jsme většinu měření za přítomnosti vzduchu.

Nejlepší citlivost na světlo prokazovaly vrstvy PMPSi-Pyr a PMPSi-Pyr s přimíchaným fullerenem (viz obrázek 3.12).

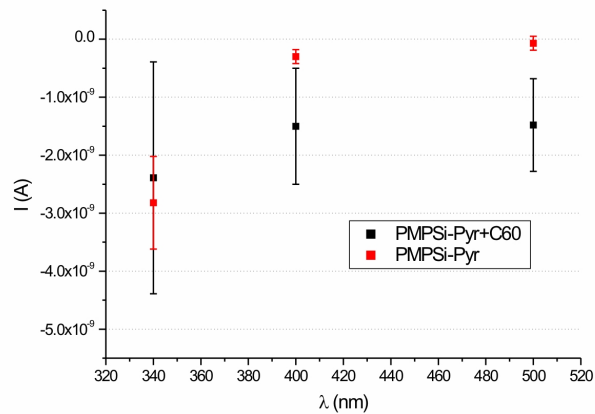


Obrázek 3.12: Fotelektrické vlastnosti vybraných vrstev. (A) - proudově-napěťová charakteristika vrstvy PMPSi-Pyr+C₆₀, (B) - změna proudu vrstvy PMPSi-Pyr+C₆₀ při osvětlení různými vlnovými délkami při nulovém napětí, (C) - změna proudu vrstvy PMPSi-Pyr při osvětlení různými vlnovými délkami při nulovém napětí.

Na grafu (A) je standardní proudově-napěťová charakteristika za tmy a při osvětlení monochromatickým světlem. Účinnost přeměny energie vycházející z této charakteristiky je ($I_{sc} = 1,708 \cdot 10^{-9}$ A, $U_{oc} = 5,49 \cdot 10^{-3}$ V,

$FF = 0.25$, $P_{in} = 18 \text{ nW/cm}^2$, $S = 0.16 \text{ cm}^2$) $\eta = 0.08\%$. To je sice velmi malá hodnota, která nedosahuje ani v literatuře uvedenou hodnotu naměřenou u systému PMPSi+C₆₀ (0.3%) [27]. Zčásti je to způsobeno nehomogenitou vrstvy a dále jsme měli při měření k dispozici slabý zdroj světla. Zvýšením intenzity dopadajícího světla by mělo dojít ke zvýšení účinnosti.

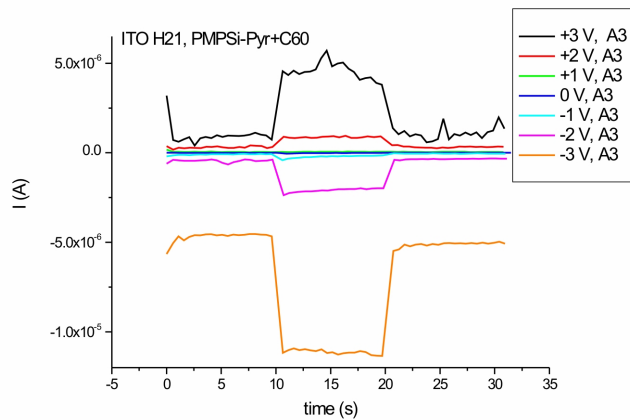
Graf (B) na obrázku 3.12 zobrazuje experiment, kdy se měřil proud vzorkem PMPSi-Pyr+C₆₀ po dobu 30ti vteřin. Prvních deset vteřin se nechal vzorek po tmě, poté se na deset minut nechal osvětlovat monochromatickým světlem a posledních deset vteřin jsme měřili bez osvětlení. Graf (C) na stejném obrázku zobrazuje stejné měření u vrstvy samotného polymeru. Měření jsme prováděli s osvětlením na vlnové délce maximální absorpce (340 nm), a dále na vlnových délkách 400 a 500 nm. Zatímco vrstva obsahující fulleren má odezvu na všechny vlnové délky přibližně stejnou, samotný polymer na světlo o vlnové délce 400 a 500 nm (při přiloženém napětí 0 V) nereaguje (viz obrázek 3.13).



Obrázek 3.13: Závislost fotoproudu tekoucího vrstvami PMPSi-Pyr a PMPSi-Pyr+C₆₀ na vlnové délce při přiloženém nulovém napětí

Při malých napětích (do 0.5 mV) se chová vrstva PMPSi-Pyr+C₆₀ jako fotovoltaický článek. Přiložíme-li napětí vyšší, nedojde již po osvětlení vzorku k poklesu proudu, ale naopak proud vzroste (viz obrázek 3.14). Vrstva se tedy chová jako fotoodpor.

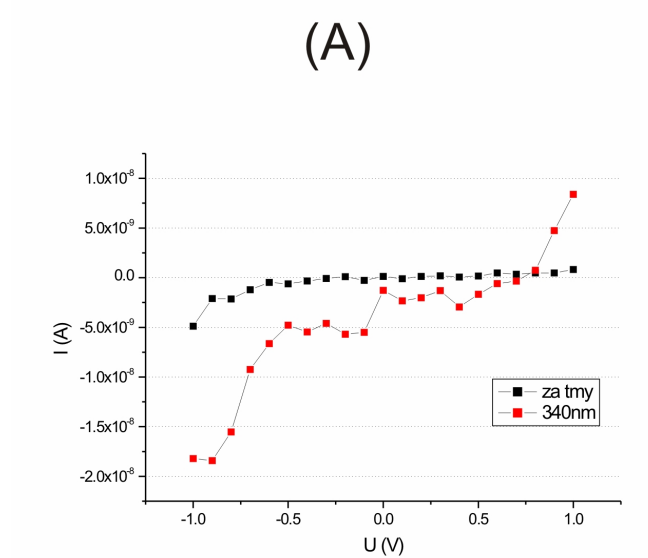
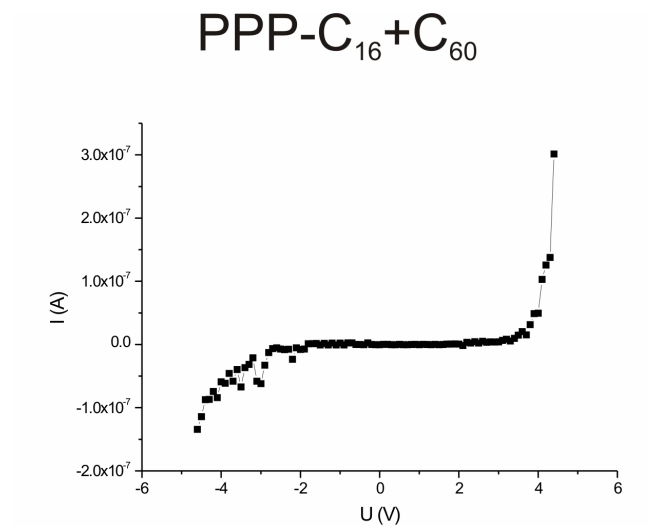
Fotovoltaický jev jsme pozorovali i u ostatních vrstev, např. PPP-C₁₆+C₆₀. Její fotoelektrické charakteristiky jsou na obrázku 3.15 (A - proudově-napěťová charakteristika za tmy; B - charakteristiky za tmy a při osvětlení monochromatickým světlem na vlnové délce 340 nm).



Obrázek 3.14: Změna fotoproudu tekoucího vrstvou PMPSi-Pyr+C₆₀ při osvětlení na vlnové délce maximální absorpce při různých přiložených napětích.

Narozdíl od charakteristiky za tmy je průběh závislosti proudu na napětí vzorku PPP-C₁₆+C₆₀ při osvětlení velmi kolísavý a zašuměný. U ostatních vrstev byl tento šum ještě větší. Na vrstvě PPP-C₁₆+C₆₀ jsme pozorovali vyšší U_{oc} (0.7 V) než u vrstvy PMPSi-Pyr+C₆₀.

Vliv mezivrstvy PEDOT-PSS jsme na žádném vzorku nepozorovali. Ne-došlo ke změně ani elektrických ani strukturních vlastností. Očekáváme, že tato mezivrstva bude mít větší vliv u hladších vrstev. Doposud připravené vrstvy jsou příliš nehomogenní a jevy způsobené touto nehomogenitou převyšují vliv PEDOT-PSS.



Obrázek 3.15: Fotelektrické vlastnosti vrstvy PPP-C₁₆+C₆₀ (A - proudově-napěťová charakteristika za tmy; B - charakteristiky za tmy a při osvětlení monochromatickým světlem na vlnové délce 340 nm)

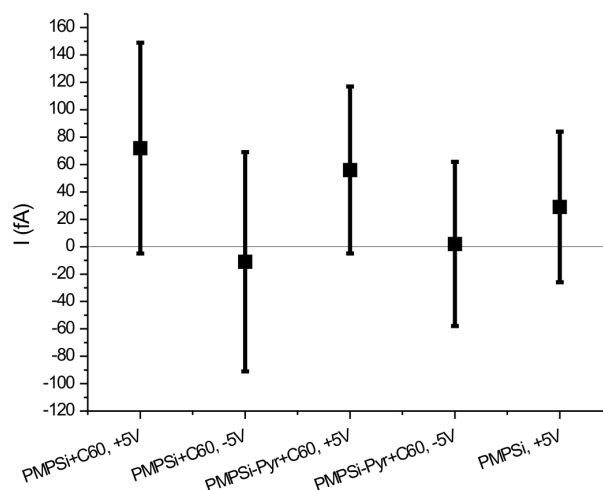
Přiložené napětí	+5 V	-5 V
PMPsi+C ₆₀ (fA)	72±77	-11±80
PMPsi-Pyr+C ₆₀ (fA)	56±61	2±60
PMPsi (fA)	29±55	-

Tabulka 3.9: Střední proud procházející vrstvou

3.8 Měření lokální vodivosti

Lokální vodivost jsme měřili na vybraných vzorcích v kontaktním módu. Naměřené výsledky jsou na obrázcích 3.17 a 3.18

Na vzorky jsme přikládali napětí +5 V a -5 V. Průměrné proudy procházející vrstvou jsou shrnuty v tabulce 3.9 a graficky zobrazeny na obrázku 3.16. Pro srovnání jsme provedli podobné měření (pouze s přiloženým napětím +5 V) i na vrstvě neobsahující fulleren (viz obrázek 3.19 vpravo).



Obrázek 3.16: Střední hodnoty proudu vycházející z měření lokální vodivosti hrotem AFM

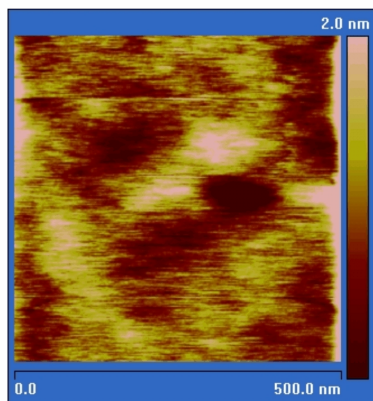
Na mapách lokálního proudu je vidět, že na všech vzorcích je rozložení proudu homogenní. Nejsou zřetelné oblasti s rozdílnou vodivostí. To platí pro vzorky obsahující fulleren i bez něj. Střední proud procházející vrstvou obsahující fulleren je téměř dvojnásobný oproti proudu procházejícímu vrstvou bez fullerenu. Je ale třeba zdůraznit, že rozptyl naměřených dat dosahuje

100% vlastních hodnot. Takový rozptyl hodnot není neočekávaný. Podobné hodnoty vycházejí i na vrstvách amorfního a mikrokrystalického křemíku. Důvodem bude pravděpodobně složitá dynamika kontaktu mezi hrotem a vzorkem. Měření takto malých proudů je také velmi náročné a to i s použitím speciálních přístrojů.

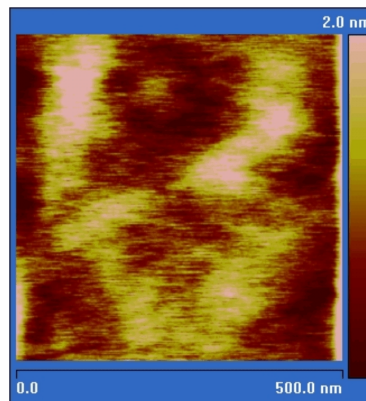
Pro vodivostní měření jsme vybrali místa mimo shluky materiálu pozorované např. optickým profilometrem. Snažili jsme se najít co nejhladší oblast, protože při kontaktním módu dochází k poškozování vrstvy. Kdybychom měřili oblast s většími vertikálními skoky, hrot by povrch vzorku rozrýval a během měření by se měnila jeho struktura.

I na měřeném hladkém místě při malém přítlaku hrotu došlo k vyhloubení celé oblasti. Na obrázku 3.19 jsme proměřili oblast předchozího měření, ale zabrali jsme pole o rozměrech $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}$. Předchozí měření probíhalo uprostřed zobrazené oblasti. Poškozená oblast je dobře viditelná ve výškovém profilu, ale její vodivost je nezměněná. Je vidět, že jemné změny v tloušťce vrstvy nemají velký vliv na její vodivost, takže i přes jemné poškození povrchu při měření v kontaktním módu jsou naměřené výsledky důvěryhodné. Naprosto opačný výsledek vychází u tenkých vrstev amorfního nebo mikrokrystalického křemíku [40].

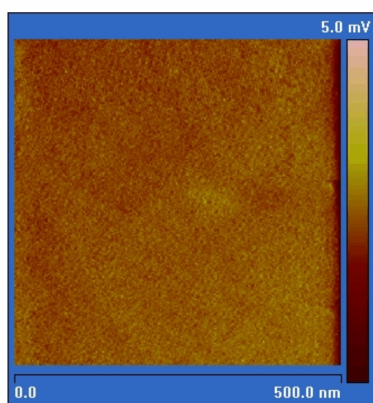
PMPSi+C₆₀
(0,5x0,5μm)



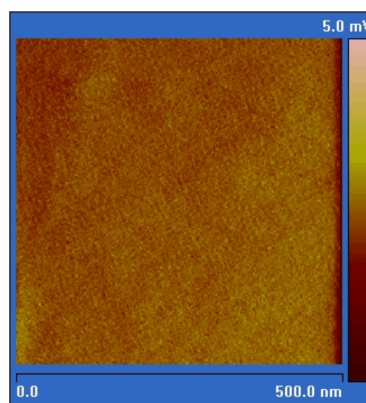
Lokální výška



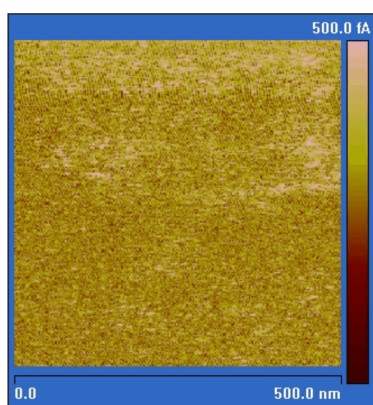
Lokální výška



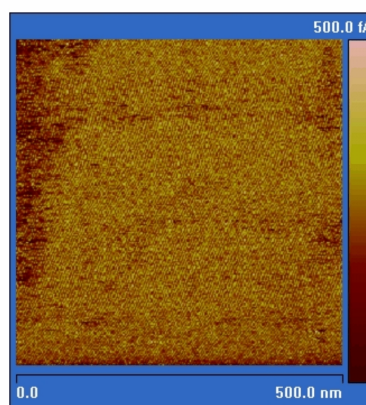
Topografie



Topografie



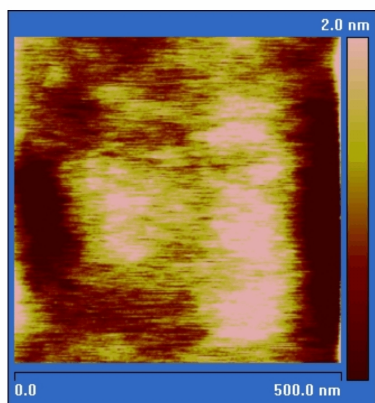
Lokální proud (přiložené napětí: 5V)



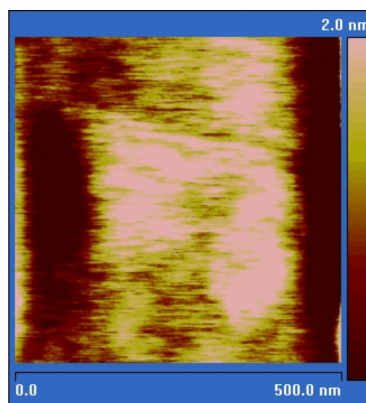
Lokální proud (přiložené napětí: -5V)

Obrázek 3.17: Lokální výška, topografie a lokální proud na povrchu vrstvy PMPSi+C₆₀

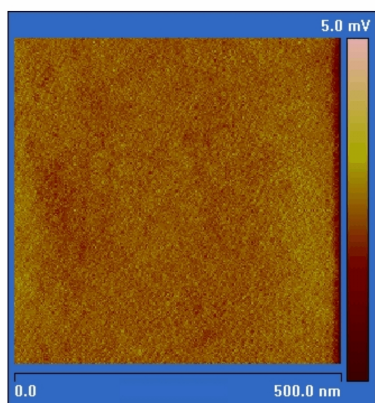
PMPSi-Pyr+C₆₀
(0,5x0,5μm)



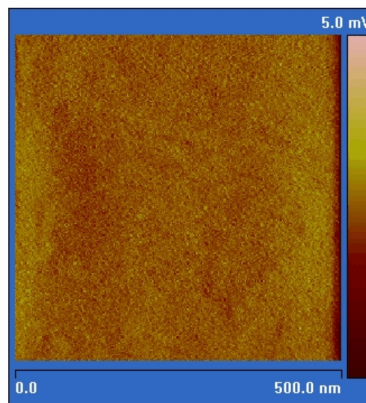
Lokální výška



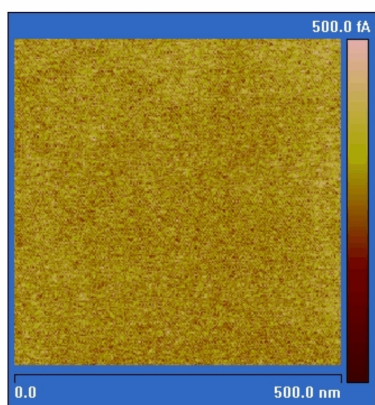
Lokální výška



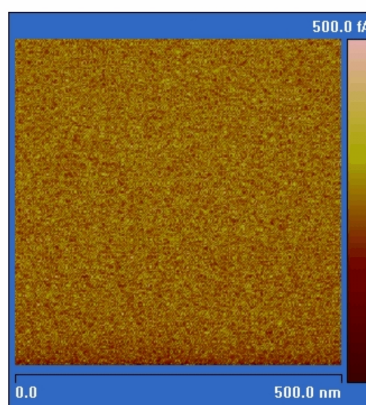
Topografie



Topografie



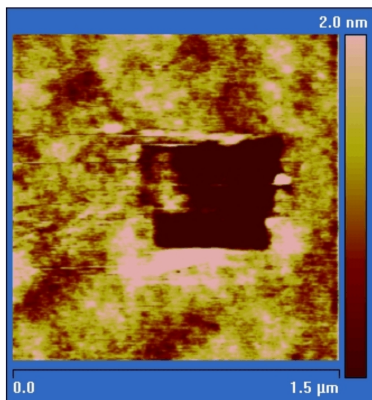
Lokální proud (přiložené napětí: 5V)



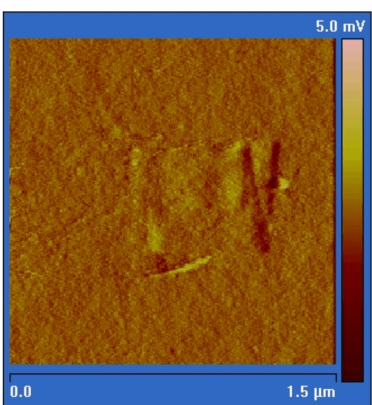
Lokální proud (přiložené napětí: -5V)

Obrázek 3.18: Lokální výška, topografie a lokální proud na povrchu vrstvy PMPSi-Pyr+C₆₀

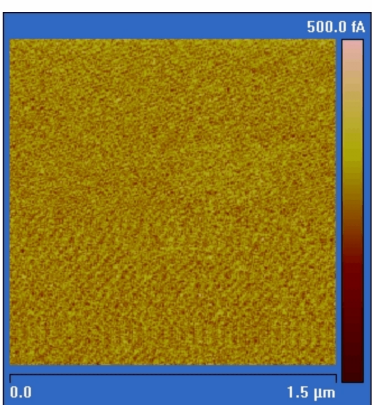
PMPSi+C₆₀
(1,5x1,5μm)



Lokální výška

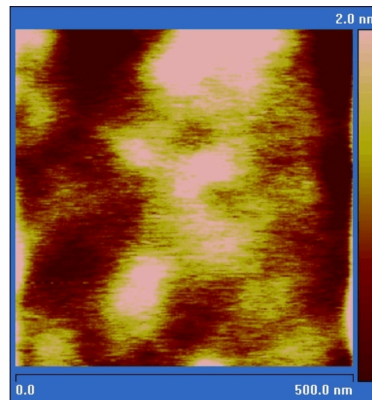


Topografie

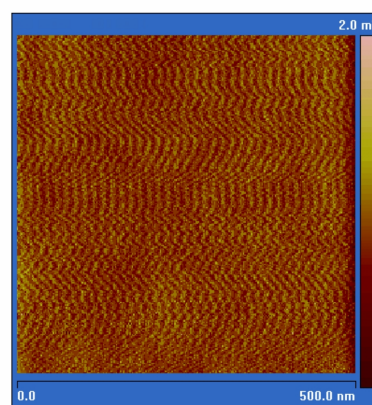


Lokální proud (přiložené napětí: 3V)

PMPSi
(0,5x0,5μm)



Lokální výška



Topografie



Lokální proud (přiložené napětí: 5V)

Obrázek 3.19: Vlevo: Opakované měření lokálního proudu na vzorku PMPSi+C₆₀. Vpravo: Měření lokálního proudu na vzorku PMPSi

3.9 Diskuze

Způsob přípravy vzorků jsme zvolili na základě literatury a zkušeností s přípravou organických svítivých diod. Jak jsme v průběhu práce zjistili, bude třeba jednotlivé kroky přípravy optimalizovat s ohledem na použití odlišných látek a rozpouštědel.

Jako nejvhodnější se ukázalo použít rozpouštědlo 1,2-o-dichlorbenzen, ale i při použití tohoto rozpouštědla nejsou vrstvy obsahující fulleren zcela homogenní. Shluky na povrchu jsou tvořeny především fullerenem, který se v roztocích hůře rozpouští. Tuto domněnku podpořilo měření Ramanova rozptylu. Nehomogenity povrchu silně negativně ovlivňují především elektrické vlastnosti vzorků. Ke zlepšení vlastností je zapotřebí nalézt metody, jak dosáhnout dokonalejšího rozpuštění fullerenu v rozpouštědle. Mezi ně patří například několikahodinové mechanické míchání nebo použití ultrazvuku. Tam ale riskujeme, že ultrazvuk naruší strukturu použitých polymerů. Do budoucna také uvažujeme zaměnit C_{60} za jeho dražší modifikaci, která je lépe rozpustná.

Podobně bude zapotřebí najít vhodnější poměr a koncentraci látek pro rotační nanášení. Použité hodnoty, které jsme zvolili na základě literatury, bude zapotřebí optimalizovat pro námi použité nové polymery tak, aby se vytvořily vrstvy bez nehomogenit.

Absorpční měření připravených vrstev potvrdila předpoklad, že přidání fullerenu zvýší absorpci. K tomu došlo především v UV oblasti, díky absorpčním pásům fullerenu vzrostla absorpce částečně i ve viditelném světle. Toto zvýšení je znatelné, ale v absolutním měřítku je absorpce stále nízká. Použitím polymerů s větší absorpcí by mělo dojít i ke zlepšení účinnosti přeměny energie.

Při měření fotoluminiscence bylo dokázáno účinné zhašení, což má za následek účinnější fotogeneraci nosičů náboje. Měření bylo poznamenáno nehomogenitou vrstev. Díky shlukům materiálu na vrstvách docházelo k rozptylu excitačního paprsku, což ztěžovalo detekci fotoluminiscence.

Interferometrický profilometr ZYGO dodal zajímavé výsledky. Vrstvy, u kterých jsme očekávali hladký povrch, se ukázaly nehomogenní. Shluky látky nevznikaly jen na vrstvách s fullerenem, ale i na vrstvách samotných polymerů. Zde může být několik námětů k vysvětlení. Může se jednat například o prachové částice. Celý proces přípravy i většina měření probíhal v normální atmosféře, takže částice prachu měly dostatek příležitosti nalyhovat se na vrstvy. Protože pozorované objekty mají většinou symetrický tvar a okolní oblasti ve vrstvě jsou přítomností objektů modifikovány, jedná se o věci, které látku ovlivnily nejpozději během rotačního nanášení. Později by se prachová částice na povrchu vzorku neudržela, ale především by nedokázala modifi-

kovat vrstvu ve svém okolí. Nejpravděpodobněji se bude jednat o shluky polymeru, které vznikly během nanášení.

Měření profilometrem ZYGO mělo velikou výhodu ve svém bezkontaktním měření, kdy se nemusíme bát poškození vrstev. Jedinou nevýhodou profilometru ZYGO je nedostupnost softwaru na zpracování naměřených dat. Data z profilometru lze zpracovávat pouze v softwaru dodaném s přístrojem. Žádný jiný běžně dostupný software si s daty neporadí. Po dokončení měření jsem již neměl možnost výsledky dále zpracovávat (měnit úhel pohledu, znázornit výškový profil, apod.).

Proudově-napěťové charakteristiky pouze podtrhly skutečnost, že stávající nehomogenity na vrstvách velmi negativně ovlivňují vlastnosti vzorků. Proudové nacházející se v řádech nA nebo odlišné výsledky při opakovaných měřeních velmi komplikovaly interpretaci naměřených dat.

Měření pomocí AFM podalo dobré výsledky. Podařilo se nalézt vhodné parametry pro pokleповý mód, při kterých se změřil kvalitně povrch, a zároveň nedošlo k poškození vzorku (opakovaný sken na stejném místě přinesl stejný výsledek). Pro měření lokální vodivosti bylo zapotřebí použít kontaktní mód. Hledání parametrů pro měření v kontaktním režimu bylo složité. Hrot mikroskopu byl příliš hrubý a zanechal na vrstvě vrypy. A to i v případě, kdy byl kontakt tak slabý, že během měření bylo nutné přitlak hrotu upravovat, aby se neztratil kontakt s povrchem vzorku. Skutečnost, že v signálu lokálního proudu byla celá měřená plocha stejná u všech vzorků (mimo nějaký rozptyl hodnot lokálního proudu), se dá považovat za pozitivní. Měření lokální vodivosti jsme prováděli pouze na hladkých oblastech povrchů. Shlukům látky pozorovaným např. profilometrem ZYGO jsme se záměrně vyhýbali. Po zkušenostech s rozrytím hladké vrstvy se dá očekávat, že větší nehomogenity by nejenom byly rozryty hrotem mikroskopu, ale i samotný hrot pohybující se v kontaktním módu by tak velké výškové rozdíly na povrchu nemusel vydržet. Z měření tedy vyplývá, že na hladkých plochách je vzorek velmi homogenní. To může být způsobeno buďto tím, že je tam přítomný pouze jeden druh materiálu nebo přítomností více materiálů, které jsou velmi homogenně rozloženy. První možnost můžeme vyloučit, protože z Ramanova rozptylu se dá usoudit, že právě v hladkých oblastech je přítomen jak polymer, tak fulleren. Což je dobrý výsledek! Čím homogennější struktura, tím je účinnější odvod nosičů náboje k elektrodám. Z tohoto měření tedy zatím vyplývá, že v oblastech mimo pozorované shluky materiálu je přítomen jak polymer tak i fulleren a především - jejich rozložení je téměř ideálně homogenní.

Do budoucna se chystáme na podrobnější měření lokální vodivosti hrotem AFM se zaměřením na nehomogenity na površích vzorků.

Vypadá to tedy tak, že hlavní příčinou špatných vlastností připravených

vzorků jsou zmiňované shluky materiálu. Nebýt jich, tak je vrstva homogenní a teoreticky splňuje podmínky pro ideální organický fotovoltaický článek typu objemový heteropřechod. Shluky na povrchu ale razantně zvyšují riziko zkratu a následně jsou například naměřené proudově-napěťové charakteristiky velmi odlišné od teoretických modelů.

Jak se dá předejít vzniku nehomogenit ve vrstvách? Jak již bylo zmíněno, původ nehomogenit je ve špatné rozpustnosti použitých látek v daném rozpouštědle. Je třeba nalézt metodu, při které se látky v daném rozpouštědle dokonale rozpustí. Protože problém rozpustnosti leží především na fullerenu, nemá smysl zkoušet připravit vrstvy obsahující směs fullerenu s polymerem, který má zvýšenou absorpci ve viditelném spektru (takové polymery jsou zatím drahé a dostupné pouze v omezeném množství). Právě kvůli zlepšení rozpustnosti se ve světě k přípravě slunečních článků typu objemový heteropřechod nepoužívá samotný fullerén C_{60} , ale jeho deriváty (například PCBM). Pro naše účely to ale není řešení, protože na vyzkoušení vlastností jednotlivých polymerů je PCBM příliš drahý materiál.

Závěr

Podářilo se založit slibnou spolupřáci mezi Ústavem makromolekulární chemie AVČR a Fyzikálním ústavem AVČR. V této spolupřáci budeme i nadále pokračovat s využitím zkušeností nabytých v průběhu trvání diplomové práce.

V průběhu práce jsme připravili tenké vrstvy organických látek se strukturou objemový heteropřechod. Studovali jsme jak mechanické, tak i fotoelektrické vlastnosti připravených vrstev.

Získali jsme zkušenosti s přípravou tenkých organických fotovoltaických vrstev, které budeme využívat a rozšiřovat v budoucím výzkumu.

Strukturu povrchů jsme zkoumali interferometrickým profilometrem a mikroskopem atomárních sil. Tyto způsoby měření se vzájemně doplňují - profilometrem se získá obecný přehled o morfologii vrstvy, AFM pak studuje lokální nehomogenity.

Absorpční měření prokázala zvýšení absorpce přidáním fullerenu do směsi s polymery. Přítomnost fullerenu také účinně zhasí fotoluminiscenci.

U vzorku PMPSi-Pyr+C₆₀ byl pozorován fotovoltaický jev s účinností přeměny světelné energie na elektrickou 0.08%.

Měření Ramanova rozptylu prokázalo přítomnost fullerenu na celé ploše vrstvy.

Podářilo se studovat povrchy tenkých organických vrstev pomocí AFM jak v poklepovém tak i v kontaktním režimu. Bylo provedeno měření lokální vodivosti připravených organických vrstev, což doposud nebylo publikováno.

Připravou vlastních vzorků organických fotovoltaických článků, studiem jejich vlastností, měřením topografie v kontaktním módu a lokální vodivosti pomocí AFM byly naplněny cíle zadané v této práci.

Literatura

- [1] P. Příhoda, H. Holovská. *Průvodce astronomií*. Hvězdárna a planetárium hl. m. Prahy, Praha, 1995.
- [2] Renewable resource data center (<http://rredc.nrel.gov/>).
- [3] T. Markvart, L. Castaner. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd, 2003.
- [4] T. Stübinger, W. Brütting. Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics*, 90:3632–3641, 2001.
- [5] H. Hoppe, D.A.M. Egbe, D. Mühlbacher, N.S. Sariciftci. Photovoltaic action of conjugated polymer/fulleren bulk heterojunction solar cells using novel PPE-PPV copolymers. *Journal of Materials Chemistry*, 14:3462–3467, 2004.
- [6] L.M. Campos, A. Tontcheva, S. Günes, G. Sonmez, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, F. Wudl. Extended photocurrent spectrum of a low band gap in a bulk heterojunction solar cell. *Chemistry of Materials*, 17:4031–4133, 2005.
- [7] T. Fromherz, F. Padinger, D. Gebeyehu, C. Brabec, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci. Comparison of photovoltaic devices containing various blends of polymer and fullerene derivatives. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63:61–68, 2000.
- [8] M. Svensson, F. Zhang, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, J.M. Kroon, O. Inganäs, M.R. Anderson. High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. *Advanced Materials*, 15:988–991, 2003.
- [9] B.C. Thompson, Y. Kim, J.R. Reynolds. Spectral broadening in MEH-PPV:PCBM-based photovoltaic devices via blending with a narrow band

- gap Cyanovinylene-Dioxythiophene polymer. *Macromolecules*, 38:5359–5362, 2005.
- [10] K. M. Coakley, M. D. McGegoo. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chemistry of Materials*, 16:4533–4542, 2004.
- [11] H. Hoppe, M. Niggemann, Ch. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner, N.S. Sariciftci. Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 14:1005–1011, 2004.
- [12] S.E. Shaheen, Ch.J. Brabec, N.S. Sariciftci. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 78:841–843, 2001.
- [13] V.D. Mihailetschi, L.J.A. Koster, P.W.M. Blom, C. Melzer, B. de Boer, J.K.J. Duren, R.A.J. Janssen. *Advanced Functional Materials*, 5:15, 2005.
- [14] T. Yohannes, F. Zhang, M. Svensson, J.C. Hummerelen, M.R. Anderson, O. Inganäs. *Thin Solid Films*, 449:152–157, 2004.
- [15] Xian-yu Deng, Li-ping Zheng, Yue-qi Mo, Gang Yu, Wei Yang, Wenhua Weng, Yong Cao. Efficient polymer photovoltaic devices based on polymer d-a blends. *Chinese Journal of Polymer Science*, 19:597–602, 2001.
- [16] P. Neumans, S. R. Forrest. Very-high efficiency double heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 80:338, 2002.
- [17] Ch.J. Brabec, S.E. Shaheen, Ch. Winder, N.S. Sariciftci. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 80:1288–1290, 2002.
- [18] J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel. Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium(ii). *Applied Physics Letters*, 81:367–369, 2002.
- [19] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl R.E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162, 1985.
- [20] J. Červenka. Aplikace rastrovací sondové mikroskopie v oblasti nanotechnologií. Master's thesis, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2004.

- [21] A. Goel, J. B. Howard, J. B. Vander Sande. Size analysis of single fullerene molecules by electron microscopy. *Carbon*, 42:1907–1915, 2004.
- [22] R.W. Lof, A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C60. *Physical Review Letters*, 68:3924, 1992.
- [23] T.H. Gfroerer. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, chapter Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces, pages 9209–9231. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [24] A. Singha, P. Dhar, A. Roy. A non-destructive analytic tool for nanostructured materials: Raman and photoluminescence spectroscopy. 2004.
- [25] V. Cimrová, U. Scherf, D. Neher. Microcavity devices based on ladder type poly(p-phenylene) emitting blue, green, and red light. *Applied Physics Letters*, 69:608–610, 1996.
- [26] V. Cimrová, D. Výprachtický. Enhanced electroluminescence from light-emitting devices based on poly(9,9-dihexadecylfluorene-2,7-diyl) and polysilane blends. *Applied Physics Letters*, 82:642–644, 2003.
- [27] J. Lee, Ch. Seoul, J. Park, J. H. Youk. Fullerene/poly(methylphenylsilane) (PMPS) organic photovoltaic cells. *Synthetic Metals*, 145:11–14, 2004.
- [28] D. Výprachtický, V. Cimrová. New synthesis, electroluminescence, and photophysical properties of poly[(formylphenyl)methylsilanediyl] and its derivatives. *Macromolecules*, 35:3463–3473, 2002.
- [29] Xiaoni Yang, Joachim Loos, Sjoerd C. Veenstra, Wiljan J.H. Verhees, Martijn M. Wienk, Jan M. Kroon, Matthias A.J. Michels, Reno A.J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters*, 5(4):579–583, 2005.
- [30] Ch. Arndt, U. Zhokhavets, M. Mohr, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, S. Senfuss. Determination of polaron lifetime and mobility in a polymer/fullerene solar cell by means of photoinduced absorption. *Synthetic Metals*, 147:257–260, 2004.
- [31] H. Huang, Q. He, H. Lin, F. Bai, Y. Cao. Properties of an alternating copolymer and its applications in LEDs and photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 477:7–13, 2005.

- [32] *Baytron P TP Al 4083, Technical Information.*
- [33] Informační publikace firmy Atomic Force F&E GmbH (<http://www.af-fe.de/Xi-100-Interferometer-Brochure.pdf>).
- [34] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–934, March 1986.
- [35] R. Howland, L. Benatar. *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*. Park Scientific Instruments, 1993.
- [36] B. Rezek, J. Stuchlík, A. Fejfar, J. Kočka. Local characterization of electronic transport in microcrystalline silicon thin films with submicron resolution. *Applied Physics Letters*, 74:1475–1477, 1999.
- [37] B. Rezek, J. Stuchlík, A. Fejfar, J. Kočka. Microcrystalline silicon thin films studied by atomic force microscopy with electrical current detection. *Journal of Applied Physics*, 92:587 – 593, 2002.
- [38] A. Al-Mohamad, A. W. Allaf. Fullerene-60 thin films for electronic applications. *Synthetic Metals*, 104:39–44, 1999.
- [39] K.L. Lo, M.C. Lee. Raman scattering of thin film C₆₀/C₇₀ fullerenes. *Chinese Journal of Physics*, 31:653–661, 1993.
- [40] B. Rezek, T. Mates, J. Stuchlík, A. Fejfar, J. Kočka. Influence of combined AFM/current measurements on local electronic properties of silicon thin films. *Journal of Non-crystalline Solids*, 299 - 302:360 – 364, 2002. presented at 19th ICAMS and Nice August 2001.