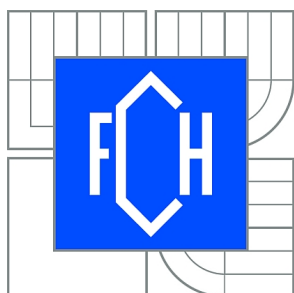


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VYUŽITÍ NANOMATERIÁLŮ PRO ORGANICKOU ELEKTRONIKU A FOTOVOLTAIKU

UTILIZATION OF NANOMATERIALS FOR ORGANIC ELECTRONIC AND PHOTOVOLTAICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. KAROL FLIMEL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN WEITER, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0463/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Karol Flimel	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Využití nanomateriálů pro organickou elektroniku a fotovoltaiku

Zadání diplomové práce:

Náplní práce je studium možností využití nanomateriálů pro organickou elektroniku a fotovoltaiku. Nanomateriály jako například deriváty fullerénu, kovové oxidy ve formě nanočástic a další budou aplikovány jakožto dopanty a nebo funkční vrstvy v prototypch organických elektronických zařízeních a budou studovány vybrané optické a elektrické vlastnosti těchto zařízení s ohledem na využití nanomateriálů.

1. Proveďte rešerši na téma využití nanomateriálů pro organickou elektroniku a fotovoltaiku.
2. Připravte multivrtsvé struktury organických elektronických a fotovoltaických prvků.
3. Charakterizujte základní optické a elektrické vlastnosti připravených prvků a pokuste se optimalizovat postup jejich přípravy.
4. Dostupnými metodami charakterizujte vybrané optické a elektrické vlastnosti těchto zařízení.
5. Získané výsledky vyhodnoťte z hlediska potencionální aplikace studovaných materiálů pro organickou elektroniku.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

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

Bc. Karol Flimel
Student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 24.9.2010

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Štúdium nových materiálov potenciálne využiteľných pre organickú elektroniku a fotovoltaiiku nadobúda veľmi dôležitý význam z hľadiska ekológie a finálnej ceny produktu. Organická elektronika a fotovoltaiika sa stáva čoraz populárnejšou a je len na nás, aby sme hľadali také materiály, ktoré sú schopné tieto zariadenia stále vylepšovať. Preto je táto práca zameraná na štúdium práve takýchto materiálov, ktoré majú veľmi dobré polovodivé vlastnosti.

Roztoky čistých materiálov ale aj ich zmesí o rôznej koncentrácií fullerenu boli skúmané pomocou spektroskopie v oblasti ultrafialového a viditeľného svetla, klasickej fluorescenčnej spektrometrie a časovo rozlíšenej fluorescenčnej spektrometrie. Bol hlavne študovaný vplyv centrálného atómu a bočných substituentov na optické a elektrické vlastnosti týchto materiálov. Pridávaním fullerenu do roztokov bol sledovaný fenomén zhášania fluorescence, pretože tieto nové materiály vykazujú veľkú fotoluminiscenciu. Na základe získaných výsledkov boli vybrané najvhodnejšie z materiálov a bol pripravený testovací solárny článok, ktorý bol podrobený elektrickým meraniam (merania rovnomerného prúdu).

ABSTRACT

The study of the new materials potentially usable for organic photovoltaic and electronics are getting very important from the point of ecological and financial view. Organic electronic devices are getting more and more popular and it is only up to us to search for the new ones that are able to improve their physical properties. The aim of this thesis is to search for materials like have been mentioned above which have very good semiconducting properties.

Solutions of pure materials and its mixtures with different concentrations of fullerene have been investigated by ultra-violet spectroscopy, classical fluorescence and time resolved spectrometry. Mainly, were studied the influence of the central atom and side substituents for the optical and electronical properties of our materials of interest. With adding fullerene was observed quenching phenomena of the fluorescence, because all these new materials show usually high photoluminescence. Based on the given results, the most suitable materials had been chosen to provide trial of making organic solar cell, and therefore investigated by the mean of electric measurements (direct current).

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Phthalocyanín, fulleren, organická elektronika, organická fotovoltaiika, organický solárny článok

KEYWORDS

Phthalocyanine, fullerene, organic photovoltaics, organic electronics, organic solar cell

FLIMEL, K. *Využití nanomateriálů pro organickou elektroniku a fotovoltaiku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 74 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a sám citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využívaná ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Pod'akovanie:

Hlavné pod'akovanie by som chcel venovať vedúcemu mojej diplomovej práce pánovi Doc. Ing.Martinovi Weiterovi, Ph.D., ako aj D.E.A Imad Ouzzane za trpezlivosť, profesionálny prístup, rady, nekonečné konzultácie a pripomienky, bez ktorých by táto práca nebola v takom rozsahu v akom je. Ďalej Ing.Martinovi Valovi, Ph.D. za konzultácie výsledkov, Ing.Martinovi Šedinovi za pomoc v oblasti elektrických meraní a celej svojej rodine a všetkým, čo pri mne pri písaní stáli a vydržali to.

Táto práca bola realizovaná v rámci Centra materiálového výskumu, ktoré je realizované v rámci projektu č. CZ.1.05/2.1.00/01.0012 podporeným rozpočtom Českej republiky a ERDF.

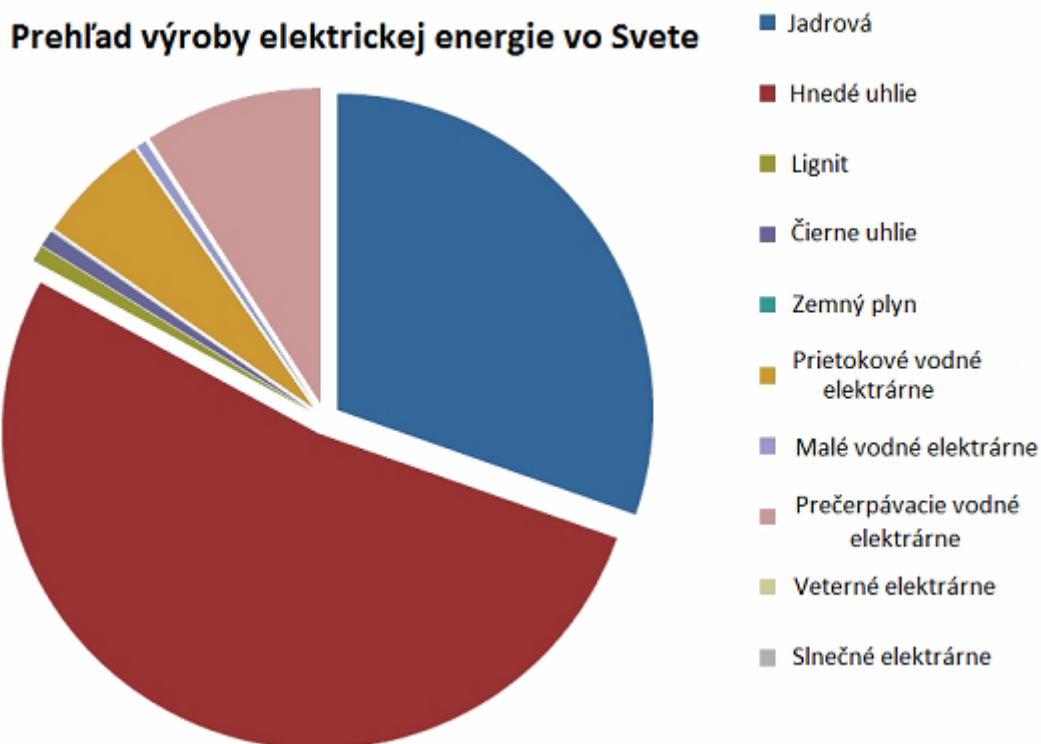
OBSAH

1 ÚVOD	7
2 CIEĽ PRÁCE.....	9
3 TEORETICKÁ ČASŤ	10
3.1 Nanotechnológie	10
3.1.1 Organické materiály pre fotovoltaiiku a elektroniku	11
3.2 Ftalocyaniny	11
3.2.1 Metaloftalocyaniny.....	11
3.2.2 Vodivosť metaloftalocyanínov.....	12
3.3 Fullereny	13
3.3.1 História a klasifikácia.....	13
3.3.2 Štruktúra molekuly C ₆₀	14
3.4 Fotovoltaiika.....	15
3.4.1 História fotovoltaiiky	15
3.4.2 Rozdelenie solárnych článkov.....	15
3.4.3 Základná štruktúra a fyzika solárnych článkov.....	16
3.4.4 Charakterizácia solárneho článku.....	17
3.5 Organické solárne články	17
3.5.1 Organické materiály pre fotovoltaiické aplikácie	17
3.5.2 Štruktúra organického polovodičového článku.....	18
3.5.2.1 Viacvrstvé články s planárnym heteroprechodom	18
3.5.2.2 Viacvrstvé organické solárne články s objemovým heteroprechodom.....	19
3.5.2.3 Vrstva s podpornou funkciou pri transporte náboja	19
3.6 Vodivosť organických látok	20
3.7 Fotovodivosť	21
3.8 Fotovoltaiická premena v organických solárnych článkoch	21
3.8.1 Absorpcia žiarenia a generácia excitónu	22
3.8.2 Odraz svetla.....	22
3.8.3 Difúzia excitónov	23
3.8.4 Separácia náboja.....	23
3.8.5 Transport nosičov náboja a odvedenie náboja elektródami	23
3.9 Fluorescencia	23
3.10 Kvantový výťažok fluorescence	25
3.11 Jablonského diagram	25
3.12 Zhášanie fluorescence	26
3.12.1 Teória statického zhášania (quenchingu)	27
4 PRAKTICKÁ ČASŤ	29
4.1 Použité materiály	29
4.1.1 Metaloftalocyaniny (MPc)	29
4.1.2 PCBM	29
4.1.3 Chlórbenzén	30
4.2 Príprava vzoriek pre experimenty	30

4.2.1	Príprava zásobných roztokov MPc a PCBM.....	30
4.2.2	Príprava koncentračnej rady PCBM+MPc pre sledovanie zhášania fluorescencie..	31
4.3	Príprava organického fotovoltaiického (solárneho) článku	31
4.3.1	Príprava podložky s vrstvou ITO	32
4.3.2	Metóda rotačného nanášania (spin-coatingu).....	32
4.3.3	Tepelná úprava pripravených vrstiev (annealing).....	32
4.3.4	Nanášanie hliníkovej elektródy (anódy)	32
4.4	Pripravené funkčné vrstvy	33
4.5	Optické merania	37
4.5.1	Absorpčná spektroskopia v ultrafialovej a viditeľnej oblasti.....	37
4.5.2	Fluorescenčná spektrometria.....	38
4.5.3	Časovo rozlíšená fluorescenčná spektrometria	39
4.6	Elektrické merania	39
4.6.1	Meranie rovnomerného prúdu.....	39
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	40
5.1	Optická merania roztokov	40
5.1.1	Absorpčná spektroskopia roztokov MPc.....	40
5.1.2	Absorpčná spektroskopia roztokov MPc+PCBM	41
5.1.3	Fluorescenčná spektrometria.....	47
5.1.4	Časovo rozlíšená fluorescencia	55
5.1.5	Stanovenie zhášania pomocou Stern-Volmerovej rovnice.....	62
5.2	Elektrické merania pripravených solárnych článkov.....	65
5.2.1	Meranie rovnomerného prúdu.....	65
6	ZÁVERY	67
7	ZOZNAM SKRATIEK A CUDZÍCH POJMOV.....	69
8	ZOZNAM ZDROJOV.....	71

1 ÚVOD

Technológie, ktoré pre získavanie elektrickej energie využívajú obnoviteľné zdroje, majú medzi spôsobmi výroby elektrickej energie svoju nezastupiteľnú pozíciu. V dnešnej dobe je stále prevažujúca výroba elektrickej energie v spaľovacích elektrárňach, obrázok č.1, využívajúcich ako základnú surovinu neobnoviteľné zdroje (fosílné palivo – uhlie, zemný plyn), ktoré rapídne ubúdajú a časom sa môže stať, že ak neinvestujeme do výskumu alternatívnych výrobných procesov elektrickej energie môžeme ostať bez nej. Atómové elektrárne sú jednou z veľmi ekologických spôsobov prípravy elektrickej energie, no celý svet rieši dilemu ako skladovať rádioaktívny odpad, ktorý vzniká pri ich fungovaní a ako predchádzať a zamedziť potenciálnym rizikám, ktoré už mnohokrát nastali (výbuch atómovej elektrárne v Černobyle, bývalý Sovietsky Zväz, v roku 1986 alebo Three Mile Island v Pensylvánii, USA) a potenciálne môžu nastať, i keď kvalita zabezpečovacích systémov je na vysokej úrovni. Dobrým príkladom je havária jadrovej elektrárne Fukušima v Japonsku, ktorá vznikla po prívalovej vlně tsunami po zemetrasení v oceáne, kde práve kvôli takýmto živelným pohromám je veľmi diskutabilná bezpečnosť jadrových elektrární. Jednou z ekologických šetrných (zelených) a bezpečných technológií je fotovoltaiická premena slnečného žiarenia pomocou solárnych fotovoltaiických článkov. Pretože veľké množstvo slnečnej energie dopadajúcej na zemský povrch stále nevieme dokonale využiť je snahou pripraviť solárne články, ktoré budú schopné aspoň časť tejto energie premeniť [1].



Obr. 1 Prehľad výroby elektrickej energie v svete [1].

Klasické kremíkové solárne články sú známe svojou pomerne značnou výrobnou cenou. Jedným z hlavných cieľov výskumu v oblasti fotovoltaiky je hľadanie lacnejších spôsobov výroby solárnych článkov a aj materiálov na ich prípravu. Východiskom by mohli byť organické solárne články, o ktorých pojednáva táto diplomová práca. Účinnosť premeny slnečnej energie na elektrickú je u organických článkov nižšia ako u článkov kremíkových, avšak ich výrobná cena je o mnoho nižšia. V prípade sériovej výroby sa cena stáva jedným z najdôležitejších parametrov, a preto má organická fotovoltaika obrovský potenciál. Preto táto diplomová práca korešponduje s momentálnou otázkou ako vyrábať efektívne a relatívne lacno elektrickú energiu fotovoltaičkou premenou slnečného žiarenia prostredníctvom organických solárnych článkov s relatívne vysokou účinnosťou [2].

V praxi sa stále viac a viac začínajú využívať tieto organické materiály na budovanie solárnych panelov vyrábajúcich elektrickú energiu, čiže je pravdepodobné že ich množstvo bude v budúcnosti narastať. Rovnako tak je taktiež pravdepodobné, že s ďalším výskumom dôjde k uplatneniu nových materiálov, (s ktorými sa v tejto diplomovej práci pracuje) a výrobných postupov a v neposlednej rade bude dosiahnuté zníženie výrobných nákladov [2].

2 CIEĽ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce je formou rešerše zhrnúť poznatky o nových potenciálnych nanomateriáloch (ftalocyaninov ako elektrón-donorov fullerenov ako elektrón-akceptorov) využiteľných pre tvorbu organickej fotovoltaiiky a elektroniky. Optické vlastnosti boli skúmané v roztokoch týchto materiálov (ftalocyaninov) s pridaním rôznej koncentrácie fullerenu (ako elektrón akceptoru) ale aj v roztokoch bez jeho prídania. Pre získanie informácie o absorpčných spektrách skúmaných látok bola použitá metóda spektrometrie v oblasti viditeľného a ultrafialového svetla (UV-viz spektrometrie). Bol sledovaný potenciálny vplyv centrálného atómu a bočných substituentov na posun maxim absorpčných spektier. Je známe, že ftalocyaniny majú značnú fotoluminiscenciu preto boli ďalej podrobené fluorescenčnej spektrometrii, ktorá poskytla informácie o intenzite fluorescencie ftalocyaninov o rozličnom centrálnom atóme a bočných substituentoch. V prípade roztokov ftalocyaninov s fullerenom (zhášačom) bola sledovaná závislosť poklesu intenzity fluorescencie (zhášania fluorescencie) v závislosti na jeho meniacej sa koncentrácií. Zo získaných intenzít fluorescencie bola vynesená závislosť na meniacej sa koncentrácií fullerenu (zhášaču), z ktorej bol viditeľný trend meniacej sa intenzity. Pre potvrdenie získaného trendu bola použitá metóda časovo rozlíšenej fluorescenčnej spektrometrie, ktorá poskytla informácie a dobe života fluorescencie našich roztokov. Mal byť potvrdený klesajúci trend v závislosti na stúpajúcej koncentrácií fullerenu v roztoku ftalocyaninu, rovnako ako v prípade klasickej fluorescenčnej spektrometrie (v steady-state). Ďalej bola vynesená Stern-Volmerová závislosť F_0/F na Q , kde F_0/F je pomer intenzity fluorescencie roztoku ftalocyaninu bez prídania zhášača (v našom prípade fullerenu) a intenzity roztoku ftalocyaninu s meniacou sa koncentráciou zhášača., Q koncentrácia fullerenu v roztoku, a taktiež získame Stern-Volmerovú konštantu zhášania. Na základe týchto informácií bolo možné vyniesť záver o type zhášania vyskytujúcom sa v prípade nami použitých materiálov a zhrnúť ich potenciálnej využiteľnosti z hľadiska optických vlastností. Pre potvrdenie výsledkov získaných pomocou optických meraní bol zostavený pokusný organický solárny článok, čo ale nie je hlavným cieľom tejto diplomovej práce. Tento solárny článok bol charakterizovaný pomocou elektrických metód a to metódy rovnomerného prúdu, z ktorej sme vyniesli volt-ampérovú charakteristiku článku.

3 TEORETICKÁ ČASŤ

3.1 Nanotechnológie

Nanotechnológie sú v súčasnej dobe down-sizing-u (znižovanie veľkosti) veľmi využiteľné aj pre tvorbu fotovoltaiiky a elektroniky. Tieto technológie nám umožňujú pripravovať elektroniku menších rozmerov a nižšej ceny, kde touto témou sa zaoberá táto práca, kondenzátory o väčšej kapacite, solárne články o vyššej účinnosti, senzory o vyššej citlivosti, pretože častice o veľkosti nano majú nespočetné množstvo výhod.

Uplynulo už 42 rokov od pamätnej prednášky laureáta Nobelovej ceny fyzika Richarda Feynmana "There is plenty room at the bottom" (Tam dole je veľa miesta), ktorú predniesol na výročnom zasadaní American Physical Society v California Institute of Technology (Caltech). V nej predpovedal možnosti vytvárania materiálov a mechanizmov na úrovni atómov a molekúl. Feynman vtedy naznačil, že to bude možné až vtedy, kedy bude k dispozícii experimentálna technika, ktorá umožní manipulovať s "nano"-štruktúrami a merať ich vlastnosti. V osemdesiatych rokoch boli takéto prístroje vynájdené. Tie, ako napr. rastrovací tunelový mikroskop (STM), mikroskop využívajúci atómovú silu (AFM), optický rastrovací sondový mikroskop blízkeho poľa (NSOM) apod., umožňujú skúmať nanoštruktúry [2].

Súbežne prebiehajúca expanzia kapacity počítačov tak dovoľuje sofistikované simulácie materiálových vlastností v nanorozmeroch (1-100 nm \rightarrow 0,000001-0,0001 mm). Výskum v súčasnej dobe smeruje k aplikáciám, ktoré významne zlepšia nastávajúce technológie. Výskumy v oblasti ultrajemnej mechaniky prebiehajú s cieľom dosiahnuť takmer dokonalé opracovanie súčastí, magnetických hláv a optických prvkov. Výroba práškov a kryštálov v nanorozmeroch môže zabezpečiť nové mazadlá, oderuvzdorné povlaky strojníckych súčiastok a katalyzátory chemických reakcií. Vedci objavujú možnosti samoorganizácie základných kameňov hmoty (self-assembly) s cieľom vytvárania štruktúr pomocou chemickej syntézy, podľa vzoru biologických procesov samousporiadavania. Rovnako v lekárstve je možné v blízkej budúcnosti profitovať z nanotechnológií. Nanosenzory implantované do ľudského tela môžu napr. indikovať kedy diabetik potrebuje svoju dávku inzulínu alebo senzory zabudované do náramkových hodínok môžu detegovať nebezpečné množstvo škodlivých plynov v ovzduší a môžu tak upozorniť na možný astmatický záchvat [2].

Napriek všetkému však súčasnú úroveň poznatkov, postupov a technológií v oblasti nanotechnológií možno prirovnať k situácii v elektronike, výpočtovej technike a telekomunikačných konceptoch štyridsiatych a päťdesiatych rokov minulého storočia, krátko po vynájdení tranzistora. Ešte len začíname rozumieť podstatám zákonitostí, ktorými sa riadia fyzikálne, chemické, biologické a iné procesy v nanorozmeroch. Vlastnosti hmoty v "nano" úrovni nie sú totiž vždy predvídateľné na základe skúmania vo väčších rozmeroch. Významné zmeny chovania materiálov sú spôsobené nie len plynulou modifikáciou ich charakteristických vlastností súbežne s ich zmenšujúcimi sa rozmermi, ale aj pôsobením javov ako sú napr. javy kvantové, prevažujúci vplyv javov povrchových atď. [2]

Ako náhle bude možné riadiť rozmery a tvar nanoštruktúr, bude rovnako možné zlepšiť materiálové vlastnosti a účinnosti zariadení za hranicami ležiacimi mimo našej predstavivosti.

Nanoštruktúrami, ktoré v súčasnej dobe poznáme, sú napr. uhlíkové nanotrúbice, proteíny, DNA, jedoelektrónové tranzistory, ale aj prášky a vrstvy o rozmeroch nanometrov. Racionálne vytváranie a integrácia materiálov a zariadení v nanorozmeroch ohlasuje novú vedeckú a technickú revolúciu, avšak za podmienky, že objavíme a plne využijeme doposiaľ nepoznané princípy a zákonitosti [2].

3.1.1 Organické materiály pre fotovoltaiku a elektroniku

Organické látky ako polovodiče tvoria významnú skupinu materiálov, ktoré majú obrovský potenciál nájsť uplatnenie v rôznych opto-elektrických zariadeniach. Ich najväčšia perspektívnosť by mala byť v cene a menšej technologickej náročnosti v porovnaní so súčasnými materiálmi pripravovanými na báze anorganických polovodičov [3].

3.2 Ftalocyaniny

V posledných niekoľkých rokoch sú ftalocyaniny (Pc) veľmi intenzívne študované materiály vzhľadom na ich aplikovateľnosť napríklad ako optické spínače, organické tranzistory, senzory, fotosenzibilizátory, svetlo emitujúce zariadenia a v neposlednej rade organické solárne články, ktorými sa táto diplomová práca zaoberá. Ftalocyaniny nachádzajú uplatnenie aj na poli nanotechnológií [4].

3.2.1 Metaloftalocyaniny

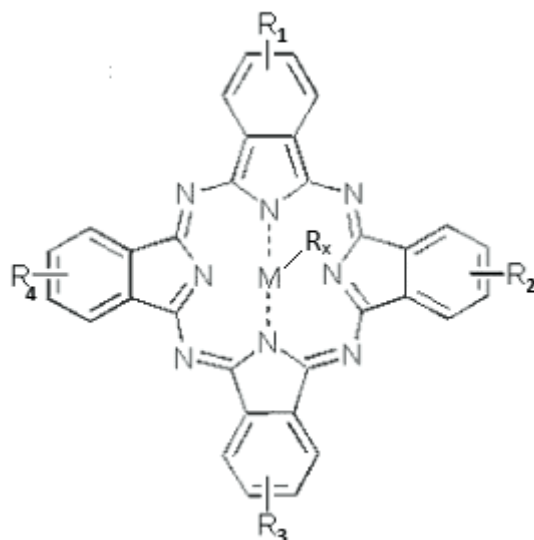
Metaloftalocyaniny (MPc) sú široko rozšírené ako farbivá s intenzívnou modrou alebo modro-zelenou farbou. Ich základnú štruktúru zobrazuje obrázok č.2. Využívajú sa avšak aj ako farbivá v tlačiarenskom priemysle, ako indikátory znečistenia životného prostredia, fotosyntetizátory vo fotodynamicko-terapii nádorov, v laserových technikách tlače, organických fotovoltaických článkoch [4], plynových senzoch, molekulárnych elektronických elementoch [5]. Môžu byť modifikované v makro cykloch včlenením viac ako 70 rôznych atómov kovov alebo substitúciou bočných skupín [6].

MPc vykazujú termálnu a chemickú stabilitu. Neštípi ich ani silné kyseliny alebo silné zásady, iba veľmi silné oxidačné činidlá (dvojchromanové soli) ich môžu rozštiepiť na ftalimidy a kyselinu ftalovú. Veľmi ľahko kryštalizujú a sublimujú. Vo vákuu sú stabilné pri teplotách do 900°C. Konjugovaný π -systém obsahujúci 18 elektrónov stimuluje intenzívnu absorpciu vo viditeľnej oblasti intervalu 400-700 nm (excitačné koeficienty až $2 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ v roztoku) [7].

V pevnom stave vykazujú polovodivé vlastnosti a fotovodivosť [8], vysokú citlivosť na vlhkosť [9], a elektrón akceptorové plyny (napr. NO_2) [10], [11], ďalej na rôzne plyny [12], [13] ako napr. metanol, etanol, propanol, dietylamín, dibutylamín a 2-butanón [14], [15]. Pretože vykazujú rýchlu odozvu a sú chemicky a fyzikálne stabilné. Môžu byť využiteľné v senzorických aplikáciách alebo aj vo fotovoltaických článkoch pre ich vysokú citlivosť – elektronické vlastnosti súvisiace s redoxným stavom (dopujúca hladina) môže byť ovplyvnená interakciami s rôznymi materiálmi. Zmeny vo vodivosti, impedancií, prúdu alebo elektrochemickom potenciáli odpovedajú pôsobeniu analytu na materiál [15].

Tenké vrstvy ftalocyanínu (Pc) môžu byť nanosené vákuovým napaňovaním (VE) [16], elektrochemickou depozíciou, rotačným nanášaním [16] technikou Langmuira-Blodgettovej

[18], adsorpciou [6] a tiež novou technológiou, sublimáciou indukovanou dútnavým výbojom (GDS) [19]. Je treba poznamenať, že určitými technológiami sa dajú pripraviť orientované vrstvy s vysokou reprodukovateľnosťou.

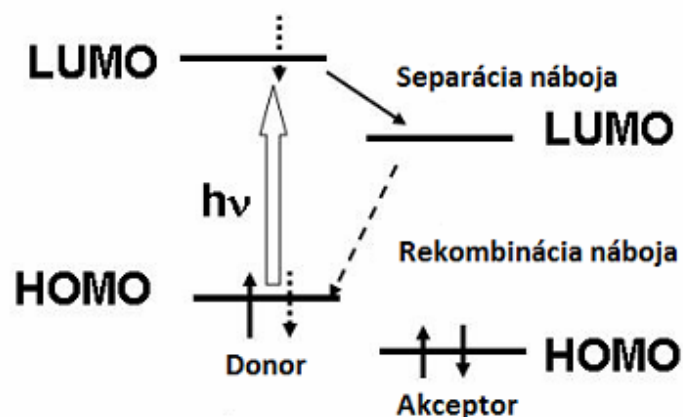


Obr. 2 Základna formula ftalocyanínu s metalickou skupinou (M) uprostred, a postranými substituentami (R_{1-4}) [4].

3.2.2 Vodivosť metaloftalocyanínov

Metaloftalocyaníny majú poväčšine donorové vlastnosti, je možné ich dopovať elektrónovými akceptormi a vďaka tomuto je možné pripravovať polovodiče typu p . Dopovanie metaloftalocyanínov napríklad jódom má za následok zvýšenie vodivosti polykryštalických vzorkou. V porovnaní s nedopovanými nikelnatými ftalocyanínmi v β -modifikácii, ktoré vykazujú vodivosť 10^{-11} S cm^{-1} , majú dopované nikelnaté ftalocyaníny vodivosť $0,7$ S cm^{-1} [20].

Najčastejšie sa ftalocyaníny kombinujú s fullerénmi, ktoré patria medzi veľmi známe akceptory. Trojnásobne degenerovaná LUMO (najnižší neobsadený molekulový orbitál) hladina v tejto molekule ftalocyanín-fulleren je schopná prijať až šesť elektrónov, ktoré získa z HOMO (najvyšší obsadený molekulový orbitál) hladiny (obr. č. 3). V takýchto zložených látkach sú ftalocyaníny zodpovedné za tvorbu excitónov. Následne sú tieto vygenerované elektróny transportované do akceptorovej časti molekuly (fullerenu). Tento prevod je veľmi rýchly z veľkej časti vďaka silnému prepojeniu ftalocyanín-fulleren. Týmto spôsobom dochádza k separácii náboja na rôznych koncoch molekuly [20].



Obr. 3 Princíp prechodu elektrónu medzi HOMO a LUMO hladinami a transport elektrónu do akceptorovej skupiny [20].

3.3 Fullereny

Fullerény sú veľmi často využívanými materiálmi vo fotovoltaike a elektronike (solárne články, tranzistory, senzory) pre ich výborné vodivé vlastnosti. Najvýznamnejšou je schopnosť akceptovať excitované elektróny, v našom prípade z metalofthalocyanínov, ktoré boli vystavené slnečnému žiareniu. Tento jav nazývame zhášanie fluorescence alebo vo všeobecnosti fotoluminiscencie, ktorej princíp je rozobraný v kapitole 3.9. Využitie fullerenov umožňuje zariadeniam dlhšiu životnosť, hlavne tým častiam, ktoré sú fotodegradovateľné, v tomto prípade metalofthalocyaníny, bez ktorých by organický solárny článok nemohol fungovať.

3.3.1 História a klasifikácia

Objavom v roku 1985 pribudla k dovtedy známym alotropickým modifikáciám uhlíka ďalšia, tvorená skupinou diskretných molekúl nazývaných fullerény. Bol to tak významný objav, že s relatívne krátkym odstupom času bola zaň udelená Nobelova cena za chémiu. Podelili sa o ňu dvaja americkí profesori Robert F. CURL, Richard E. SMALLEY a Angličan profesor Harold W. KROTO. Názov fullerény má pôvod v podobe uhlíkatých klastrov skeletu geodetických dômov navrhovaných americkým architektom Richardom Buckminsterom Fullerom, ktoré boli skonštruované pri príležitosti svetovej výstavy v Montreale v roku 1967 [21].

Fullerény boli objavené v súvislosti so snahou o objasnenie niektorých základných čiar v absorpčných a emisných spektrách medzihviezdneho priestoru, veľkých uhlíkatých hviezd a ich plynných oblakov. Zistilo sa, že neobjasnené čiary spektra by mohli mať svoj pôvod v dlhých reťazcoch molekúl, zložených iba z atómov uhlíka a dusíka. Po zostavení špeciálnych aparátov bola prvýkrát pozorovaná nová molekula C_{60} . Vyparovaním rotujúceho grafitového disku iniciovaného pomocou impulzov žltého svetla neodýmového lasera sa produkty transportovali pomocou hélia ako nosného plynu do expanznej trysky, kde sa ochladili na niekoľko stupňov nad absolútnou nulou a detekovali. V atmosfére hélia sa jednotlivé atómy uhlíka spájali do klastrov – maličkých loptičiek. Pomocou hmotnostného spektrometra bolo zistené, že väčšina loptičiek obsahuje práve 60 atómov uhlíka. Vedľa molekúl fullerenu C_{60} bola zistená prítomnosť aj molekúl fullerenu so 70 atómami uhlíka a

tiež prítomnosť vyšších fullerenov, napríklad dva izoméry C_{78} a zreteľne chirálny alotrop C_{76} [21], [22].

3.3.2 Štruktúra molekuly C_{60}

Najznámejšou a svojimi vlastnosťami najzaujímavejšou molekulou z pomedzi fullerenov je molekula C_{60} zobrazená na obrázku č. 4, prevládajúca aj v zmesi produktov. Táto molekula je pomerne silno elektronegatívna a je ju možné ľahko redukovať, ale obtiažne oxidovať. To vyplýva z elektro-donorových pomerov v molekule, kde sa päťnásobne degenerovaný HOMO nachádza energeticky veľmi blízko trojnásobne degenerovanému LUMO. Medzi týmito hladinami ľahko dochádza k HOMO \rightarrow LUMO elektrónovému prechodu. Vďaka tomuto sa fulleren využíva ako akceptor elektrónov vo fotovoltaike a elektronike napríklad solárnych paneloch a tranzistoroch [21].

Štruktúru molekuly C_{60} môžeme v submikroskopickom meradle stotožniť presne s modelom futbalovej lopty. Priemer molekuly je približne 0,7 nm. Ekvivalentné atómy uhlíka sú v molekule rozmiestnené na povrchu gule a umiestnené vo vrcholoch dvanástich päťuholníkov a dvadsiatich šesťuholníkov tvoriacich dutý skelet. Celkovo teda molekulu tvorí 32 stien. Medzi počtom šesťuholníkov (m) a počtom vrcholov (E) polyédrov existuje tiež Eulerov vzťah: $m = (E-20)/2$ (pre molekulu C_{60} je $m = 20$ a pre C_{70} je $m = 25$). Čiste geometricky je možné tento typ molekuly vytvoriť zrezaním vrcholov pravidelného trojuholníkového dvadsať stena – ikosaédra, jedného z piatich Platónových pravidelných mnohostenov – tetraéder, kocka, oktaéder, dodekaéder a ikosaéder. Vysoká symetria molekuly dokazuje, že ikosaedrická štruktúra predstavuje v súčasnosti najvyššiu konečnú symetriu v trojrozmernom priestore. Svojou ikosaedrickou štruktúrou podliehajúcou zákonom kryštalografie vykazujúcou 5-násobnú os symetrie sa molekula fullerenu C_{60} zaraďuje medzi kvázi kryštály, nachádzajúce v súčasnosti široké spektrum uplatnení v oblasti materiálového výskumu. Okrem molekuly C_{60} vytvárajú ikosaedrickú štruktúru aj molekuly tvorené 5 a 6 člennými cyklami. Možným izomérom ikosaedrickej štruktúry fullerenov je dodekaedrická štruktúra, ktorú predstavuje zrezaný dodekaéder so šesťdesiatimi vrcholmi, dvadsiatimi trojuholníkovými a dvanástimi desaťuholníkovými stenami.

Rovnocenné atómy uhlíka molekuly sa vyznačujú trigonálnou sp^2 hybridizáciou. Päťuholníky sú tvorené jednoduchými kovalentnými väzbami, šesťuholníky tvorí systém alternujúcich jednoduchých a dvojitych väzieb. Molekula, v ktorej teda existuje striedanie jednoduchých a dvojitych väzieb štruktúralne pripomína viacjadrové aromatické uhl'ovodíky, majúce charakter aromatického delokalizovaného π -elektrónového systému, ktorý však fulleren nevykazuje, pretože p-orbitály sú na guľovom povrchu situované trojrozmerné a nie dvojrozmerné, takže nemôže dôjsť k prekryvu orbitálov a k úplnej delokalizácii π -elektrónov. Dĺžka jednoduchej väzby je 0,145 nm s energiou $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, označujúcou sa tiež ako väzba (5,6), pretože spája päť- a šesťuholníky. Kratšie dvojité väzby označujúce sa ako väzby (6,6) spoločné pre dva šesťuholníky sú dlhé 0,139 nm s energiou $612 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. V molekule C_{60} je celkom 90 väzieb spájajúcich atómy uhlíka, z toho 30 dvojitych a 60 jednoduchých.

Trigonálny planárny systém sp^2 hybridizovaných atómov uhlíka spôsobuje pri guľovitom usporiadaní molekuly fullerenu C_{60} veľké pnutie vo vnútri molekuly. Čím menšia je molekula, tým väčšie je pnutie. Preto sú fullereny s počtom uhlíka menším ako 20 veľmi nestabilné. Tento jav je zosilnený keď vzájomne susedia päťčlenné plochy. Nenasýtené

zlúčeniny so susediacimi päťuholníkmi, navyiac bez substituentov, majú sklon k nestabilite, pretože malý väzbový uhol vyvoláva silné pnutie vo vnútri molekuly. Molekula C_{60} je malou zlúčeninou tohto druhu a je tiež najmenším stabilným zástupcom tejto novej triedy zlúčenín [21].



Obr. 4 Základná nesubstituovaná štruktúra molekuly fullerenu C_{60} [21].

3.4 Fotovoltaika História fotovoltaiky

V roku 1893 bola vytvorená prvá štruktúra schopná generovať elektrickú energiu pri ožarovaní svetlom. Prvý patent na článok s p-n prechodom bol publikovaný v roku 1946. V náväznosti na tento patent bol v krátkej dobe vytvorený prvý fotovoltaický článok na báze monokryštalického kremíka, ktorého účinnosť premeny svetlenej energie sa blížila hodnote 6 % [14]. Od sedemdesiatych rokov sa fotovoltaike dostáva v energetike stále väčšiemu využitiu. S postupným zdokonaľovaním štruktúry kremíkových solárnych článkov bola zvýšená aj ich účinnosť, ktorá pri sériovo vyrábaných solárnych článkoch nepresahuje v dnešnej dobe hodnotu 25 % [23].

V organických solárnych článkoch (OSC) sa za posledné desaťročie podarilo zvýšiť účinnosť blížiacu sa k 10 %, avšak iba v super čistých laboratórnych podmienkach [23].

3.4.2 Rozdelenie solárnych článkov

Od sedemdesiatych rokov až do teraz sú najrozšírenejšie solárne články z kremíkových dosiek, nazývané taktiež solárne články prvej generácie. Vďaka nákladnému spracovaniu kremíka sú tieto články pomerne drahé ale vzhľadom k ich pomerne vysokej účinnosti fotovoltaickej premeny, ktorá sa pohybuje okolo hodnoty 25 % je pravdepodobné, že budú na trhu ešte niekoľko rokov.

Ďalšou skupinou sú články druhej generácie založené na tenkých vrstvách. Materiálom, ktorý je využívaný k vytvoreniu tenkých absorbujúcich vrstiev, môže byť nielen kremík, ale taktiež zmesné polovodiče medi, indiu alebo selénu. Spotreba nákladného kremíku sa u článkov druhej generácie výrazne zníži. Účinnosť takto vyrobených článkov nepresahuje 10 % [8].

V dnešnej dobe sa vo výskume fotovoltaických aplikácií venuje nezanedbateľná pozornosť tzv. solárnym článkom tretej generácie. Tento pojem zahŕňa široké spektrum nových smerov, ktorými sa môže vývoj v oblasti solárnych článkov uberať. Jedným z týchto smerov sú aj organické solárne články [8]. Sú založené na odlišných fyzikálnych princípoch s cieľom dosiahnuť účinnosť nad Shockley-Queisserovu hranicu, ktorú stanovili v roku 1961 Shockley

a Queissar. Tvrdia, že premena slnečnej energie jednoduchých solárnych článkov je priemerne okolo 31 % no nie je to maximálna dosiahnuteľná hodnota. Pojem tretia generácia je treba skôr považovať za plán ďalšieho výskumu smerujúceho k prekonaniu Shockley-Queisserovy hranice, teda predpokladu, že jeden fotón vytvára jeden využiteľný excitón o energií rovnej zakázanému pásu a prebytočná energia sa mení na teplo. Existuje celá rada smerov, ktorým je vo výskume venovaná pozornosť [24]:

- tandemové tenkovrstvé články,
- články s viacnásobnými pásmi,
- články, ktoré by využívali "horúce" nosiče náboja pre generáciu viacerých párov elektrónov a dier,
- termofotovoltaická premena, kde absorbér je súčasne aj radiátorom vyžarujúcim selektívne na jednej energií,
- termofotonická premena, kde absorbér je nahradený elektroluminiscenciou
- články využívajúce kvantových javov v kvantových bodkách alebo kvantových priepastiach (jamách),
- priestorovo štruktúrované články vznikajúce samoorganizáciou pri raste aktívnej vrstvy,
- organické články.

3.4.3 Základná štruktúra a fyzika solárnych článkov

Základom solárneho článku je polovodič, ktorý absorbuje energiu vo forme fotónu. V polovodiči obsiahnuté elektróny sú fotónmi excitované, z valenčného do vodivostného pásu. Tento jav môže nastať iba v prípade, že majú fotóny dostatočnou energiu. Excitované elektróny sú elektródami odvedené do vonkajšieho elektrického obvodu, je vytvorený jednosmerný elektrický prúd.

Aj v prípade, že majú fotóny, väčšiu energiu, než ktorá je potrebná k prechodu elektrónu z valenčného do vodivostného pásu, budú mať nimi excitované elektróny vždy menšiu energiu, než ktorá je potrebná k ich excitácií. Energia elektrónu odvedeného do obvodu je teda vždy menšia, než energia potrebná k prekonaniu zakázaného pásu. Ďalej platí, že fotóny, ktoré majú nižšiu energiu, než ktorá je potrebná k prekonaniu zakázaného pásu, sú absorbované vo forme tepla. Vzhľadom k týmto dvom skutočnostiam je najvyššia možná účinnosť solárneho článku výrazne obmedzená. Maximálna teoreticky možná účinnosť premeny svetelnej energie sa môže líšiť podľa energetickej hodnoty zakázaného pásu daného materiálu, nemôže avšak prekročiť hodnotu 40,7 % [25].

Konvenčný solárny článok je zložený z dvoch typov polovodičov. Prvý z nich, polovodič typu p, je donorom elektrónov. Absorpciou fotónov tu dochádza ku vzniku páru elektrón-diera. Druhý typ polovodiča, ktorý sa označuje ako n-polovodič je s p-polovodičom v priamom kontakte. Na ich rozhraní dochádza k separácii páru elektrón-diera na voľne nosiče náboja. Cez n-polovodič putujú elektróny ku katóde. Tento základný mechanizmus je uplatniteľný taktiež pre organické solárne články no nemusí byť jediným.

3.4.4 Charakterizácia solárneho článku

Solárny článok je charakterizovaný predovšetkým štyrmi parametrami, prúdom nakrátko (I_{SC}), napätím naprázdno (U_{OC}), Faktorom plnenia (FF) a účinnosťou premeny energie zariadenia (η). I_{SC} (Short Circuit) je prúd pri nulovom napätí. U_{OC} (Open Circuit) je napätie pri nulovom prúde. Pre faktor plnenia platí vzťah

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

kde P_{max} je výraz pre maximálny výkon a je rovný súčinu maximálneho napätia (U_{max}) a maximálneho prúdu (I_{max}).

Účinnosť premeny energie žiarenia (η) je charakterizovaná ako podiel maximálneho výkonu P_{max} a výkonu P_0

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{|I_{max}U_{max}|}{P_0} \quad (2)$$

kde P_0 je výkon žiarenia dopadajúceho na článok o určitej ploche [25].

3.5 Organické solárne články

3.5.1 Organické materiály pre fotovoltaické aplikácie

Existuje celá rada organických látok využiteľných vo fotovoltaike. Predovšetkým sú to látky, ktoré sa fotovoltaickej premeny priamo účastnia tým, že ich vrstvy absorbujú fotóny a umožňujú vznik excitónov (elektricky neutrálnych párov elektrón-diera) a voľných nosičov náboja. Taktiež môžu excitóny a voľné nosiče náboja byť týmito vrstvami transportované. Ďalej sa môžu využívať i látky majúce podpornú funkciu pri transporte náboja.

Polovodičové materiály, ktoré sa fotovoltaickej premeny účastnia priamo sa podľa štruktúry delia na polymérne a molekulárne. Elektrickú vodivosť však vykazujú len polyméry s konjugovaným systémom dvojitých väzieb. Z hľadiska vodivosti ich je možné rozdeliť podľa šírky zakázaného pásu. Dobré vodivé sú polyméry s úzkym zakázaným pásom. [25]. K excitácií im stačí menšie množstvo energie, než u polymérov so širším zakázaným pásom [26].

Medzi typických zástupcov molekulárnych organických polovodičov schopných absorbovať svetelné žiarenie patria ftalocyaniny, známe organické farbivá, ktoré sa začali využívať v elektronike nielen v organických solárnych článkoch, ale tiež v organických LED diódach a tranzistoroch [27], [28]. Z využívaných organických polovodičov patria ftalocyaniny medzi tepelne najstabilnejšie. Taktiež sa ľahko nanášajú v tenkých vrstvách. Vďaka týmto vlastnostiam sú v organickej fotovoltaike často využívané [29].

Ftalocyaniny sa v polovodičovom heteroprechode uplatňujú ako polovodiče typu p, v organických solárnych článkoch sú teda donorom elektrónov. Ako akceptory a teda n-polovodiče sa využívajú napríklad fullerény. Spojenie ftalocyaninov ako p-polovodičov a fullerénov ako n-polovodičov je často využívanou kombináciou v organických solárnych článkoch (OSC).

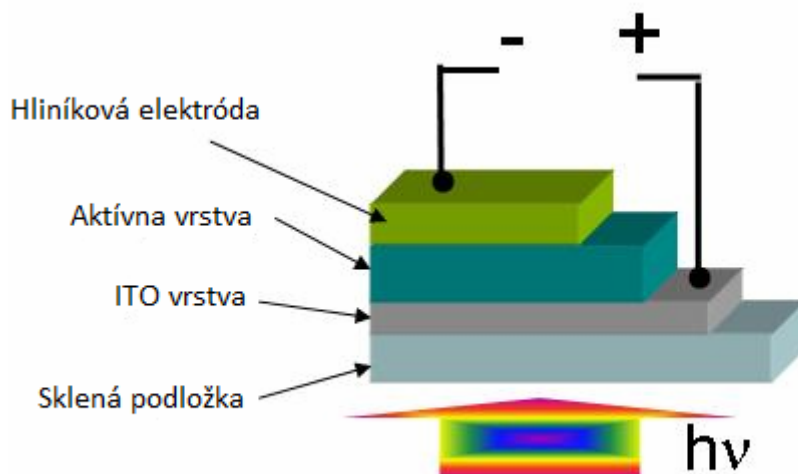
Ďalšia skupina využívaných polovodičov sa síce neúčastní generácie excitónov, ale ich prítomnosť v štruktúre OSC zlepšuje účinnosť premeny dopadajúceho svetla na elektrickú energiu. Tieto látky sa využívajú ako tzv. excitón blokujúca vrstva, ktorá uľahčuje prechod elektrónov ku elektróde. Ďalej sa tieto medzi vrstvy využívajú ako tzv. tlmiace vrstvy, ktoré zabraňujú difúzií kovových iónov z elektród do fotoaktívneho materiálu [30].

Spoločnou vlastnosťou všetkých organických materiálov využiteľných vo fotovoltaike by mala byť predovšetkým možnosť ľahkého nanášania vrstiev, a dostatočná chemická stabilita.

3.5.2 Štruktúra organického polovodičového článku

Organické solárne články majú v praxi značné rôznorodú štruktúru. Najjednoduchšia z týchto štruktúr je tvorená vrstvou iba jedného polymérneho polovodiča, umiestnenou medzi elektródami (obrázok č.5). K separácii náboja môže dochádzať iba na rozhraní polovodiča a elektródy. V porovnaní so zložitejšími článkami nedosahujú tieto zariadenia veľkú účinnosť.

Jednovrstvené články môžu byť tvorené aj zmesou dvoch druhov polyméru, z ktorých jeden je donorom a druhý akceptorom. Takéto články dosahujú vyššiu účinnosť ako články z jedného druhu polyméru, aj tak oproti článkom s viacvrstvou štruktúrou zaostávajú [30].



Obr. 5 Základná štruktúra organického solárneho článku (v sendvičovom usporiadaní) zložená zo sklenenej podložky, ITO vrstvy, aktívnej vrstvy a hliníkovej elektródy [30].

3.5.2.1 Viacvrstvé články s planárnym heteroprechodom

Pokiaľ sú pri viacvrstvých organických článkoch generované voľné nosiče náboja iba na rozhraní vrstiev p-polovodičov, jedná sa o článok s planárnym heteroprechodom. Typickým príkladom využitia planárneho heteroprechodu medzi dvomi molekulárnymi materiálmi je článok využívajúci ftalocyanin (Pc) ako p-polovodič a fullerény C_{60} ako n-polovodič. Pc aj fullerény vykazujú vhodné vlastnosti pre organickú fotovoltaiku. To je dôvodom, prečo je kombinácia Pc a fullerénov jednou z najčastejších variant. Pc majú nízku hodnotu rezistivity a vykazujú dobrú fotovodivosť. V laboratórnych podmienkach sa pri osvetlení znížila rezistivita Pc medi (CuPc) takmer desaťkrát.

Fulleren C_{60} vykazuje veľmi dobrú fotovodivosť, kde s osvetlením sa jeho rezistivita znižuje až deväťdesiatkrát. Pri rovnakom experimente bolo ešte vyššej fotovodivosti dosiahnuté s n-polovodičom PTCDI (perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl diimide), ktorý pri osvetlení znížil svoju rezistivitu až stokrát, i keď dosiahnutá hodnota rezistivity bola stále vyššia, než hodnota, ktorú vykazoval fulleren C_{60} . Pri experimente bol ako zdroj osvetlenia použitý slnečný simulátor s hustotou svetla 80 mW/cm^2 [18]. Kombinácia Pc a fullerenov sa využíva tiež preto, že každý z materiálov dokáže absorbovať svetlo v inej časti svetelného spektra. Zatiaľ čo fulleren C_{60} absorbuje v oblasti 450 až 550 nm, CuPc absorbuje v oblasti 560 až 750 nm [31].

Okrem CuPc sa v organických solárnych článkoch (OSC) využívajú aj ftalocyaniny zinku (ZnPc) a ftalocyaniny cínu (SnPc). Lepšej účinnosti, než pri CuPc bolo dosiahnuté pri použití vrstiev chloridu Pc hliníku (AlPcCl), kde sa účinnosť článku zvýši takmer dvakrát oproti CuPc. Ako akceptorový materiál bol v tomto experimente použitý fulleren C_{60} , elektródy boli z hliníku [32].

Ďalšou možnosťou pre dvojvrstvé organické solárne články je využitie polymérového materiálu ako donoru a molekulárneho materiálu ako akceptoru. Polymérových polovodičov s akceptorovými vlastnosťami nie je mnoho, preto sa ako akceptorové materiály používajú skôr látky molekulárne. Jedným z často používaných donorových polymérnych materiálov je poly[3-hexylthiofen] (P3HT) [31].

3.5.2.2 Viacvrstvé organické solárne články s objemovým heteroprechodom

Pri článkoch s objemovým heteroprechodom dochádza k separácii nosičov náboja v celom objeme vrstvy zloženej z oboch druhov polovodičov. U predchádzajúceho planárneho heteroprechodu dochádza k disociácii excitónov na tenkom rozhraní medzi polovodičmi. Výhodou objemového heteroprechodu je väčší priestor, v ktorom môže k separácii náboja dôjsť. Štruktúra viacvrstvého OSC s objemovým heteroprechodom je teda zložená z vrstvy donoru a vrstvy akceptoru, medzi ktorými sa nachádza medzivrstva tvorená zmesou oboch polovodičov. Materiály použité do týchto článkov môžu byť rovnaké ako pre články planárnym heteroprechodom. Napríklad bolo dokázané 30 % zvýšenie účinnosti pre článok z CuPc/ C_{60} s objemovým heteroprechodom oproti OSC z rovnakých materiálov s planárnym heteroprechodom [31].

3.5.2.3 Vrstva s podpornou funkciou pri transporte náboja

Vrstvy látok s podpornými vlastnosťami pri transporte náboja v OSC sa v literatúre označujú predovšetkým ako excitón blokujúca vrstva, alebo aj ako tlmiača vrstva. Prítomnosť vrstiev v štruktúre OSC môže podstatne zvýšiť účinnosť článku zvýšením hodnoty I_{sc} . Tlmiača vrstva bráni difúzií kovových jontov do vrstiev ostatných polovodičov. Celkovo sa dá o týchto vrstvách povedať, že predlžujú životnosť OSC, zlepšujú účinnosť premeny svetelnej energie a mechanicky bráni donorové a akceptorové vrstvy [33].

Jednou z často využívaných látok je bathocuproin (BCP). Vrstva BCP umiestnená medzi akceptorovou vrstvou a elektródou, plní funkciu excitón blokujúcej vrstvy a aj samotnej tlmiacej vrstvy. Bolo dokázané, že vrstva BCP o hrúbke 1 nm zvýšila účinnosť 1,6krát [30]. Nevýhody vrstiev BCP sú predovšetkým v tom, že veľmi ľahko kryštalizujú pod vplyvom vlhkosti [34]. Možnou alternatívou za BCP by mohol byť tris-8-hydroxy-guinoínato

alumínium (Alq_3), ktorá je taktiež používaná ako excitón blokujúca vrstva. Alq_3 vykazuje oproti BCP väčšiu odolnosť voči degenerácii vrstiev [35]. Výborných výsledkov bolo dosiahnutých za použitia vrstiev bathophenantrolinu (Bphen), kde bola pri experimente zistená vyššia účinnosť oproti článkom s BCP alebo Alq_3 . Bola meraná účinnosť na článkoch $\text{CuPc}/\text{C}_{60}$ so striebornými a jej hodnota bola 2,5krát vyššia, než pri článkoch bez tlmiacej vrstvy [34].

Látky, ktoré zlepšujú transport náboja sa však nevyužívajú len v samostatných vrstvách, ale môžu taktiež tvoriť prímеси vo vrstvách fotoaktívnych látok. Tento proces pridávania ďalších látok sa nazýva dopovanie a je to často využívaný jav pri polymérnych organických polovodičoch [4].

3.6 Vodivosť organických látok

Pokiaľ pevná látka obsahuje voľne nosiče náboja, môže dôjsť v elektrickom poli k ich pohybu a vzniku elektrického prúdu. Následne ak je intenzita elektrického poľa F konštantná (homogénne pole) teda

$$F = \frac{U}{d} = \text{konšt.} \quad (3)$$

kde U je napätie priložené na vzorku a d je hrúbka vzorky medzi elektródami, potom bude prúdová hustota j úmerná intenzite poľa

$$j = F \cdot \sigma \quad (4)$$

kde σ je elektrická vodivosť (konduktivita). Elektrickú vodivosť vzorky je možné definovať

$$\sigma = Qn\mu \quad (5)$$

kde Q je celkový náboj, n je koncentrácia voľných nosičov náboja a μ je ich pohyblivosť.

Prevrátenou hodnotou konduktancie je odpor R a prevrátanou hodnotou konduktivity je senzitivita. Rýchlosť nosičov náboja v je úmerná intenzite poľa F podľa vzťahu

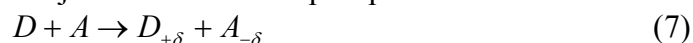
$$v = \mu \cdot F \quad (6)$$

kde μ je pohyblivosť nosičov náboja. Je to rýchlosť náboja o jednotkovej intenzite elektrického poľa.

Zdrojom voľných nosičov náboja v organických molekulách sú často π -elektróny, ktoré sa môžu voľne pohybovať v konjugovaných častiach molekúl. Ak je v molekule rozsiahly konjugovaný systém, je prenos delokalizovaných π -elektrónov pomerne jednoduchý. Elektrická vodivosť rastie s predĺžením priemernej dĺžky elektrónového konjugovaného skeletu a môže byť obmedzená množstvom faktorov:

- dĺžky jednoduchých a násobných väzieb nie sú rovnaké a ich striedanie sice stabilizuje polymér, ale obmedzuje elektrónovú delokalizáciu,
- konjugácia môže byť narušená rotáciou reťazca,
- pohyblivosť nosiča náboja môžu obmedzovať bariéry prítomné medzi reťazcami.

Samotná konjugácia preto často nestačí k vytvoreniu dobre vodivého organického materiálu. Vysoká vodivosť je spojená tiež s medzimolekulovými interakciami jontových štruktúr, ktoré vznikajú v π -konjugovaných elektrón donorových (D) a elektrón akceptorových (A) systémoch. V nich dochádza k prenosu náboja z donora na akceptor podľa rovnice



kde δ prenesený náboj [36].

3.7 Fotovodivosť

Fotovodivosť je zmena elektrickej vodivosti látky pri interakcii s fotónmi. Pri absorpcii žiarenia polovodičom sa buď tvoria voľné nosiče náboja, čo sa prejaví zvýšením elektrickej vodivosti alebo absorbovaná energia zvýši teplotu látky a môže teda zvýšiť aj teplotnú vodivosť.

V štádiu keď je energia fotónu vyššia, než energia zakázaného pásu, potom je fotón absorbovaný polovodičom a elektrón excitovaný z valenčného do vodivostného pásu. Všeobecne platí v bežných polovodičoch, že excitovaný elektrón a diera migrujú k opačne nabitým elektródam. Vo vodivom polyméry sú elektróny a diery generované fotónom voľne navzájom viazané ako excitón. Páry elektrón-diera často rekombinujú za opätovného získania počiatočného stavu. V elektrickom poli sa tieto páry môžu separovať za vzniku voľných elektrónov a dier (nosičov elektrického náboja).

Samotná fotovodivosť $\Delta\sigma$ je daná rozdielom vodivostí za svetla a tmy

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_t = e\mu\Delta n + en\Delta\mu \quad (8)$$

kde e je celkový náboj, Δn je zmena koncentrácie voľných nosičov náboja pri osvetlení a μ ich pohyblivosť, σ_s a σ_t je elektrická vodivosť za svetla a tmy.

Meraný fotoprúd je ovplyvnený samotnou vzorkou, geometriou ožiarenia a druhom elektrického kontaktu, ktorým bolo snímané [36]. Pri použití ohmického kontaktu meriame tzv. sekundárny fotoprúd. Ten môže byť spôsobený elektrónmi, dierami, či oboma zároveň. Pokiaľ napríklad elektrón dosiahne elektródy a je odvedený zo vzorku, je druhou elektródou do vzorku poskytnutý iný, Aby bol zachovaný neutrálny náboj.

Časť zo sekundárneho fotoprúdu odpovedajúca jednému typu nosiču náboja (elektrónu alebo diere) je úmerná:

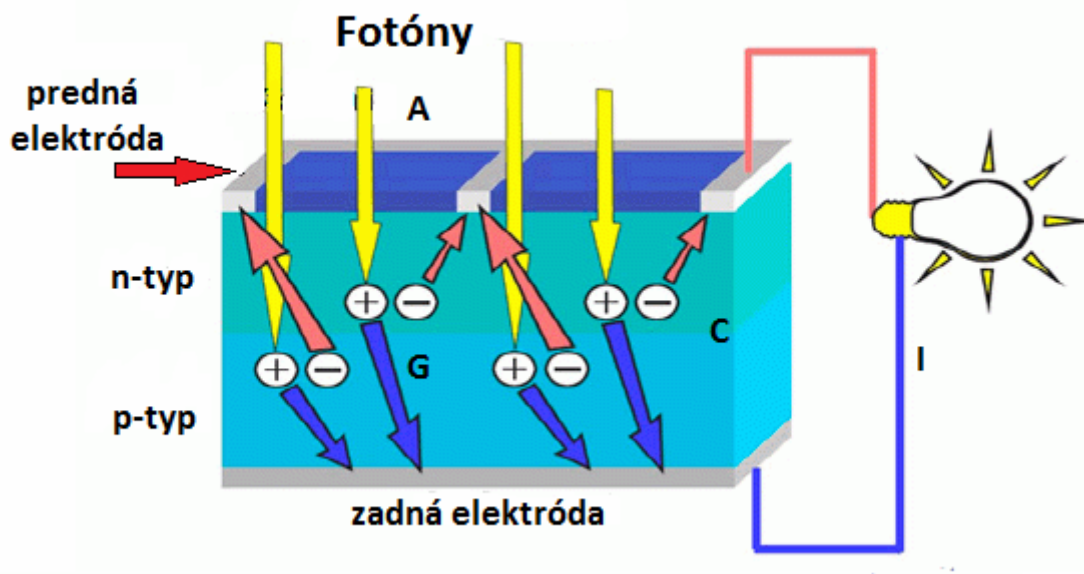
$$I_{ph} \approx eN(1-r)[1 - \exp(-\alpha d)]\eta\mu_0\tau_0 \frac{F}{d}, \quad (9)$$

kde e je elementárny náboj, a je počet dopadajúcich fotónov na aktívnu plochu vzorku, výraz $N(1-r)[1 - \exp(-\alpha d)]$ udáva počet fotónov absorbovaných vzorkou pri koeficiente reflexie r , absorpčnom koeficiente α a hrúbke vzorky d , F je veľkosť pôsobiaceho vonkajšieho poľa. Zmena elektrickej vodivosti polovodiča vplyvom elektromagnetického žiarenia ma časový charakter. Po prerušení žiarenia sa vodivosť vracia k hodnote pred samotným ožarovaním. U niektorých polovodičoch dôjde k návratu do pôvodného stavu za niekoľko μs , u iných to trvá minúty aj hodiny [26].

3.8 Fotovoltaická premena v organických solárnych článkoch

Výroba elektrickej energie zo slnečného žiarenia je uskutočňovaná mechanizmom zobrazeným na obrázku č. 6 [26]. Časť slnečného žiarenia sa od materiálu odráža, časť ním prejde a časť je absorbovaná dovnútra článku (A), čo vedie ku generácii nosičov náboja disociáciou excitónov (G). Vzniknuté nosiče sú zhromaždené v blízkosti elektród a odvedené do vonkajšieho elektrického obvodu (C). Podrobnejším rozborom je zrejmé, že tieto deje sú

spojené so stratami, preto je treba nájsť ich príčiny a snažiť sa obmedziť ich dôsledky na fotovoltaiickú premenu v organických solárnych článkoch (OSC).



Obr. 6 Fotovoltaiický jav: absorpcia fotónov (A), generácia nosičov (G) a odvedenie nosičov náboja (C) [37].

3.8.1 Absorpcia žiarenia a generácia excitónu

Absorpcia svetla je jeden z javov, pri ktorých dochádza ku stratám pri procese výroby elektrickej energie zo slnečného žiarenia. Množstvo absorbovaného slnečného žiarenia je ovplyvnené rozsahom vlnových dĺžok v ktorých látka absorbuje a tiež šírkou zakázaného pásu. Vzhľadom k nízkej pohyblivosti excitónov je treba, aby organické vrstvy boli dosť tenké, zhruba v rozsahu desiatok nanometrov.

Pri prechode svetla cez rozhranie dvoch prostredí dochádza k odrazu časti svetelného žiarenia [4]. Straty spôsobené odrazom svetla je možné obmedziť využitím antireflexnej vrstvy, rovnako ako je to pri anorganických solárnych článkoch [26].

Absorpcií svetla dochádza v materiáli k excitácií elektrónov z π a n orbitálov do antiväzbových π^* orbitálov [4]. Oproti klasickým polovodičovým materiálom, kde sa elektrón ihneď po excitácii pohybuje smerom k elektróde, v organických donorových polovodičoch, s konjugovaným systémom väzieb dochádza po excitácii k vytvoreniu viazaného páru elektrón–diera alebo iným slovom excitónu. Smerom ku elektróde v tomto prípade migruje tento viazaný pár.

3.8.2 Odraz svetla

Straty odrazom svetla sú nepochybne významné, ale málo preskúmané. Jedným z mála spôsobov, ako je ich možno obmedziť, je použitie antireflexných vrstiev obdobných tým, ktoré sa používajú pri anorganických solárnych článkoch [36]. Tieto vrstvy sa však javia ako užitočné len vtedy, pokiaľ ostatné straty, ako napr. rekombinácia náboja, sú menej významne.

3.8.3 Difúzia excitónov

Transport excitónu smerom ku elektróde je spojený s ďalšími stratami energie. Difúzny rozsah excitónu v organických polovodičoch je 5-10 nm [29]. Pokiaľ sa teda rozhranie, na ktorom by mohlo dôjsť k separácii na voľne nosiče náboja, nachádza vo väčšej vzdialenosti, generovaná dvojica elektrón-diera nemôže byť včas rozdelená a dochádza k jej rekombinácií a navráteniu do pôvodného stavu [4].

3.8.4 Separácia náboja

Rozdelenie excitónu prebieha vždy na rozhraní. Predovšetkým sa jedná o rozhranie p-polovodiča a n-polovodiča, k separácii taktiež môže dôjsť i medzi materiálmi s rozdielnou elektrónovou afinitou a ionizačným potenciálom. Pokiaľ rozdiel elektrónových afínit a ionizačných potenciálov nie je dostatočný, nedôjde k separácii náboja a excitón môže prejsť do materiálu s nižšou energiou zakázaného pásu [26]. Na rozhraní dvoch materiálov môže ale také dôjsť k rekombinácií excitónu a teda k ďalším energetickým stratám.

3.8.5 Transport nosičov náboja a odvedenie náboja elektródami

Jednou zo základných vlastností organického polovodiča, vďaka ktorým môže prebiehať transport náboja je prítomnosť konjugovaného systému väzieb a prítomnosť voľných nosičov náboja, ktoré sa môžu po konjugovanej časti molekuly voľne pohybovať. Rozľahlejší konjugovaný systém umožňuje lepší prenos delokalizovaných π -elektrónov.

Pokiaľ sú teda po rekombinácií excitónu v štruktúre prítomne voľne nosiče náboja, v elektrickom poli dochádza k ich pohybu, vzniká teda elektrický prúd. Zvýšenie hodnoty elektrického prúdu pri ožiarení materiálu fotónmi sa nazýva fotovodivosť.

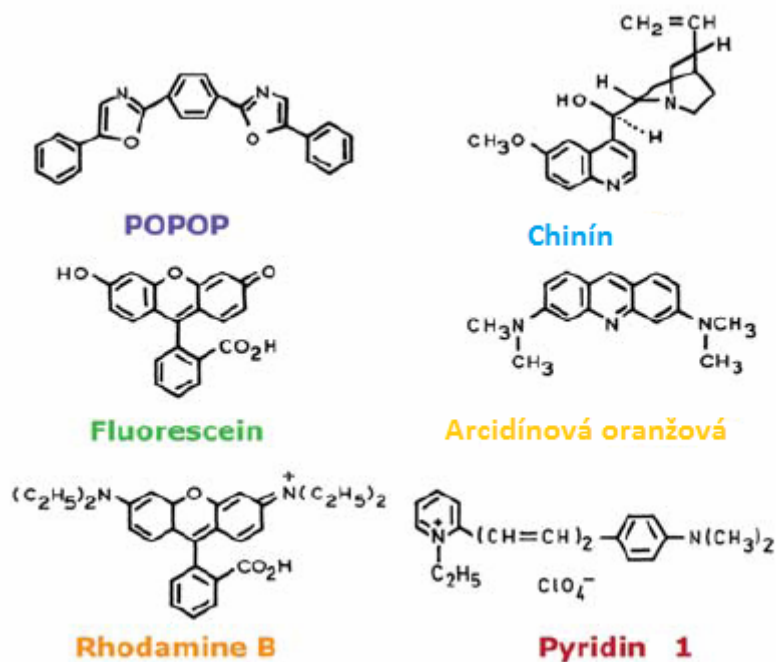
Oddelené nosiče náboja musia byť do obvodu odvedené čo najrýchlejšie, aby tak bolo znížené riziko, že sa dva nosiče opačného náboja spoja a prídu tak o svoju potenciálnu energiu. V priebehu pohybu voľného nosiča náboja k elektródam je vždy možnosť, že dôjde k rekombinácií. Interakcia s nepravidelnosťami v štruktúre materiálu môžu náboj spomaliť a zvýšiť tak pravdepodobnosť, že dôjde k rekombinácií. Transport nosičov náboje je možno zlepšiť purifikáciou materiálu, prípadne dopovaním látkami, ktoré zlepšujú transport náboja.

K rekombinácií môže dôjsť i na vstupe nosiča náboja do elektródy. Nevhodne formované rozhranie kov-polovodič a prípadne sa vyskytujúca oxidová vrstva môžu byť bariérami, ktoré znemožňujú prechod nosičov náboja do elektródy a zvyšujú pravdepodobnosť rekombinácie [27].

3.9 Fluorescencia

Luminiscencia je emisia svetla z akejkoľvek látky a je spôsobená elektrón excitovaným stavom. Luminiscencia sa formálne rozdeľuje na dve skupiny, fluorescencia a fosforescencia, v závislosti na dĺžke života excitovaného stavu. V singletovom excitovanom stave je elektrón v orbitále spárovaný pomocou opačného spinu k druhému elektrónu z orbitálu v základnom stave. Na základe toho návrat excitovaného elektrónu do orbitálu v základnom stave je podporovaný spinom a sprevádzaný emisiou fotónu. Emisné hodnoty fluorescencie sú zvyčajne okolo hodnoty 10^8 s^{-1} , čo znamená, že doba života fluorescencie je zvyčajne približne 10 ns. Doba života fluorescencie znamená rozdiel medzi priemerným časom

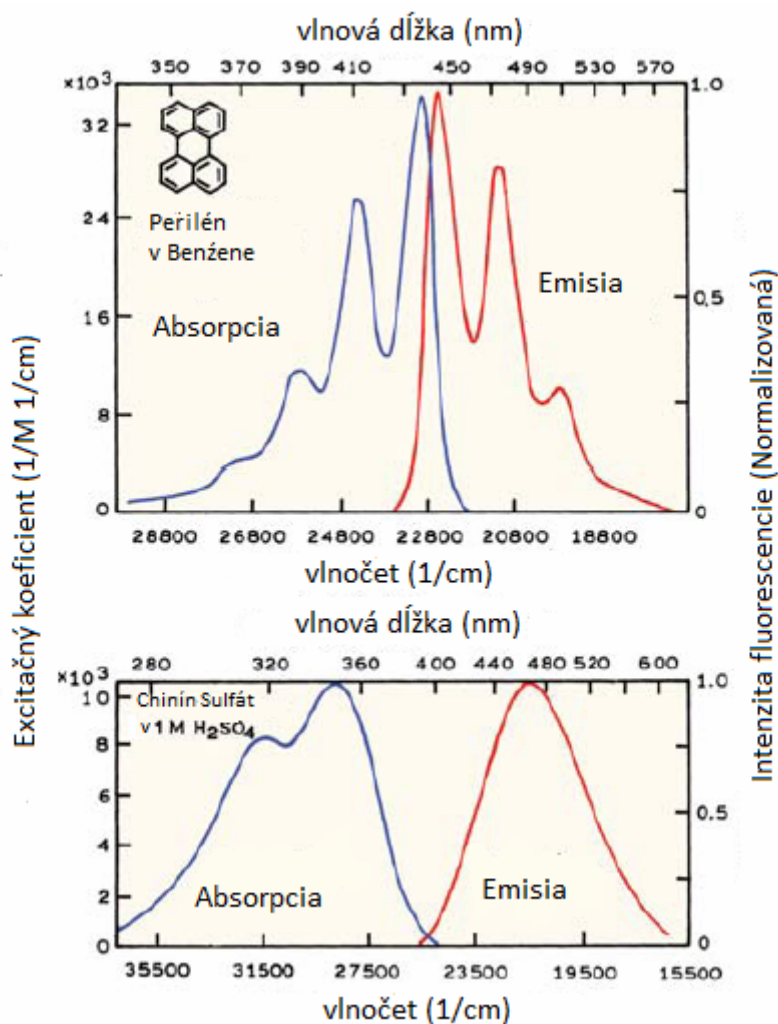
excitácie elektrónu a vrátenia sa späť do jeho základného stavu. Fluorescencia sa zvyčajne vyskytuje pri aromatických molekulách. Jeden z typických fluorescentov (fluorofórov) je zobrazený na obrázku č.7. Veľmi rozšíreným fluorofórom je chinín, ktorý je prítomný v toniku. Ak vystavíme roztok s tonikom slnečnému žiareniu môžeme pozorovať slabú modrú žiaru na povrchu. Toto modré svetlo je viditeľné ešte viac ak sa na roztok pozeráme pod správnym uhlom dopadajúceho slnečného žiarenia. Chinín v toniku je excitovaný ultrafialovým žiarením zo slnka a pri návrate do základného stavu vyžaruje modré svetlo o vlnovej dĺžke v blízkosti 450 nm. Prvé poznatky o fluorescencii chinínu priniesol Sir. John Frederick William Herschel v roku 1845 [38].



Obr. 7 Typické štruktúry významných flourofórov [38].

Na rozdiel od organických molekúl, atómy sú v kondenzovanej fáze vo všeobecnosti nefluoreskujúce. Jednou výraznou výnimkou je skupina prvkov známa pod názvom lantanoidy. Ich výhodou je že obsahujú *f* orbitály, ktoré sú tienené z roztoku vyššie zaplnenými orbitálmi. Lantanoidy majú dlhý čas rozpadu, kvôli ich tieneniu a nízke hodnoty emisií, kvôli nízkym excitačným koeficientom.

Fluorescenčné spektrá sú prezentované aj ako emisné. Fluorescenčné spektrum je vynesené ako závislosť intenzity fluorescence (os y) a vlnovej dĺžky (os x) v nanometroch zobrazenej na obrázku č.8. Emisné spektra sa široko líšia v závislosti na chemickej štruktúre fluorofóru a rozpúšťadla, v ktorom je rozpustený. Veľmi významný jav fluorescence je jej vysoká senzitivita detekcie. Táto citlivosť bola použitá už v roku 1877 na preukázanie, že rieky Dunaj a Rýn boli prepojené podzemnými tokmi pridaním fluorofóru do Dunaja. Asi po šesťdesiatich hodinách sa objavila charakteristická fluorescence zelenej farby v malom prítoku Rýna [38].



Obr. 8 Absorpčné a emisné spektrá Perilénu a Chinín. Absorpčné spektrá by nemali po správnosti byť zobrazované v rozmedzí vlnočtu a vlnovej dĺžky [38].

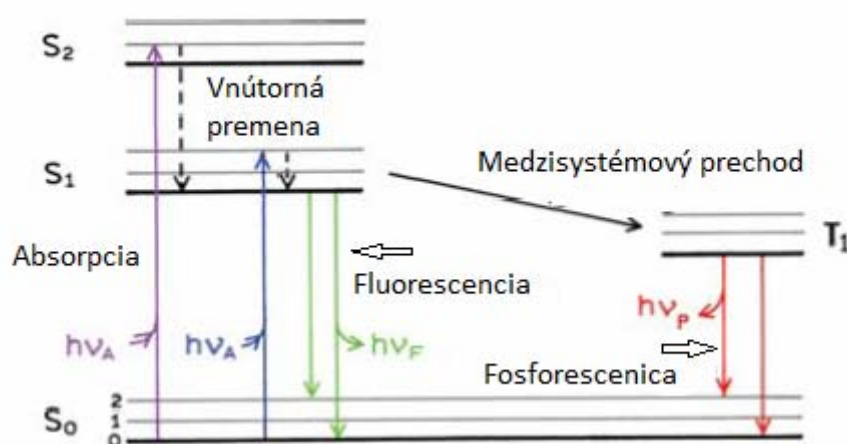
3.10 Kvantový výťažok fluorescencie

Definícia kvantového výťažku fluorescencie (v ustálenom stave) môže byť vyjadrená ako pomer svetelných kvánt emitovaných a absorbovaných flourofórom za jednotku času (väčšinou sekundu). Nepriamo je možné kvantový výťažok definovať ako pomer pozorovanej strednej doby života fluorescencie τ a vnútorné (radiačné) doby života excitovaného stavu bez zhášacích mechanizmov τ_0 [38].

3.11 Jablonského diagram

Procesy dejúce sa medzi absorpciou a emisiou svetla sú zvyčajne zobrazované pomocou Jablonského diagramu. Je využívaný ako štartovací bod pre diskusiu absorpcie svetla alebo emisie. Jablonského diagram je využívaný v mnohých podobách pre zobrazenie molekulárnych procesov dejúcich sa v excitovanom stave. Je pomenovaný podľa Profesora Alexandra Jablonského, ktorý je považovaný za otca fluorescenčnej spektroskopie, kvôli jeho mnohým úspechom v rátane popisu koncentrovanej depolarizácie a definovanie pojmu „anizotropie“, podľa ktorej popísal polarizovanú emisiu z roztoku [38].

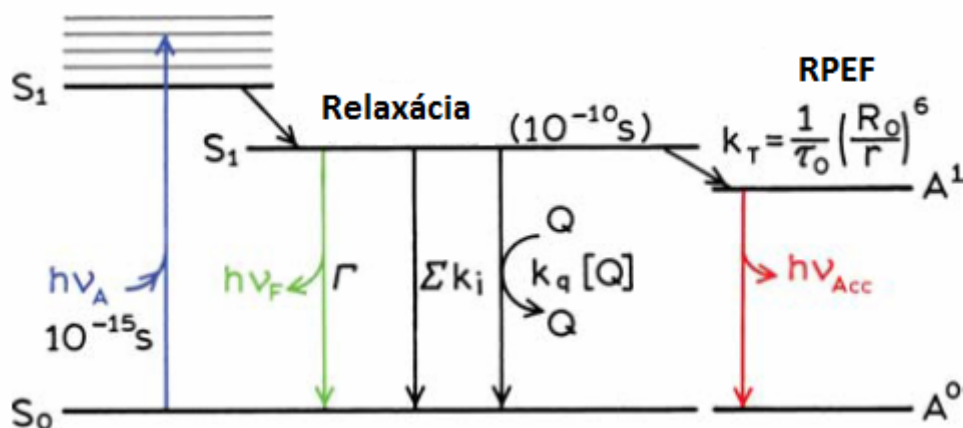
Typický príklad Jablonského diagramu zobrazuje obrázok č.9. Základný singletový a ďalšie elektrónové stavy sú znázornené pomocou S_0 , S_1 , S_2 a tak ďalej. Tento graf nezahŕňa javy ako zhášanie (quenching), transport energie a interakcie rozpúšťadla. Prechody medzi jednotlivými stavmi sú zobrazené ako vertikálne línie ilustrujúce okamžitú povahu absorpcie svetla. Čas 10^{-15} s je veľmi krátky k presunu jadra a tento princíp je pomenovaný ako Franck-Condonov. Energetické medzery medzi jednotlivými vibračnými energetickými hladinami sú zobrazené ako emisné spektrum perilénu na obrázku č.8. Individuálne emisné maximá (odtiaľto pomenovanie vibračné energetické hladiny) sa nachádzajú v rozmedzí 1500 cm^{-1} . Výrazne dosiahnutie excitovaných vibračných stavov nie je možné dosiahnuť tepelnou energiou o laboratórnej teplote. Absorpcia a emisia sa v molekulách deje hlavne v najnižších vibračných energetických hladinách. Väčšie rozdiely energií medzi základným stavom S_0 a excitovaným S_1 sú moc vysoké na tepelný prechod do S_1 . Toto je práve dôvod prečo používame na indukciu fluorescence svetlo a nie teplo [38].



Obr. 9 Jablonského diagram znázorňujúci priebeh fluorescence a fosforescencie a rozdiel medzi týmito javmi [38].

3.12 Zhášanie fluorescence

Fluorescencia môže byť znížená veľkým množstvom procesov. Jedným z procesov výrazne znižujúcich intenzitu fluorescence je zhášanie (Quenching), ktoré sa môže diať pomocou rôznych mechanizmov. Zrážkový mechanizmus zhášania sa deje keď fluorofór v excitovanom stave je deaktivovaný pomocou kontaktu s inými molekulami v roztoku, ktoré sú nazývané zhášače (Quenchery). Zrážkové zhášanie je znázornené na obrázku č. 10. V tomto prípade sa fluorofór vracia do základného stavu počas difúzných zrážok so zhášačom. Molekuly sa v tomto procese chemicky nemenia.



Obr. 10 Jablonského diagram kolízneho zhášania a rezonančný prenos energie fluorescencie (RPEF). Výraz $\sum k_i$ znázorňuje nevyžarujúce prechody do základného stavu mimo zhášania a RPEF.

Pokles intenzity fluorescencie pri zrážkovom zhášaní je popísaný podľa dobre známeho Stern-Volmerového vzťahu.

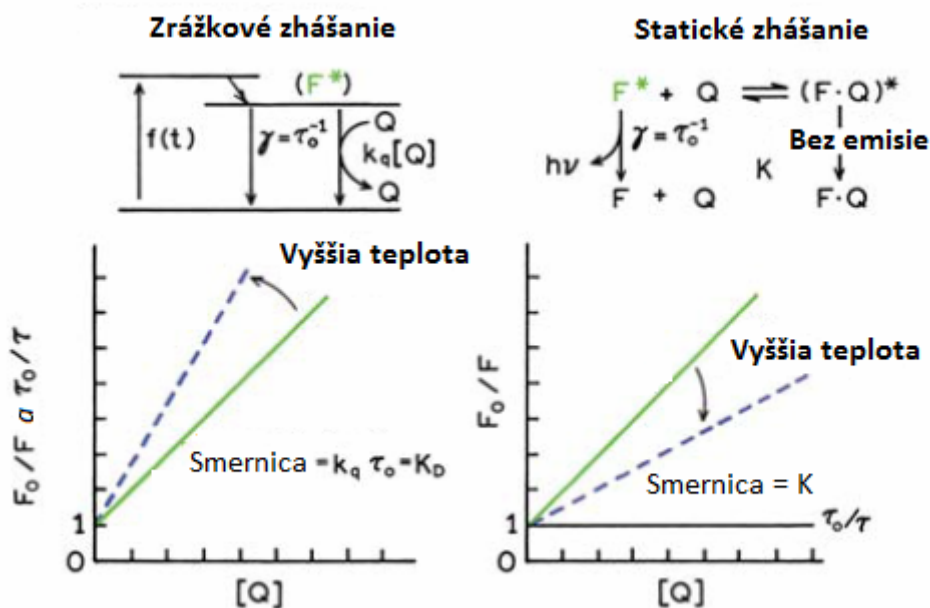
$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (10)$$

Kde K je Stern-Volmerova konštanta zhášania, k_q je bimolekulárna konštanta zhášania, τ_0 je doba života bez zhášača, $[Q]$ je koncentrácia zhášača. Stern-Volmerova konštanta K nám určuje citlivosť fluorofóru na zhášač. Fluorofór je často zabudovaný v makromolekule odkiaľ je zvyčajne ťažko dostupný vode rozpustným zhášačom. Vtedy je hodnota K nízka. Vyššie hodnoty možno pozorovať pri fluorofóroch voľne sa nachádzajúcich v roztokoch alebo na povrchu bimolekúl. Ako zrážkové zhášače je možné požiť množstvo molekúl napríklad kyslík, halogény, amíny a elektrón akceptorové molekuly ako akrylanid. Mechanizmus zhášania môže byť rozdielny v závislosti na páre fluorofór-zhášač.

Okrem zrážkového zhášania fluorescencie môže prebiehať množstvo iných procesov. Fluorofóry môžu tvoriť nefluoreskujúci komplex so zhášačom. Tento proces je možno pomenovať ako statické zhášanie, keďže sa deje v základnom stave a neopiera sa o difúziu alebo kolíziu molekúl. Zhášanie môže nastať aj množstvom maličkosť, čo znamená bezmolekulárnym mechanizmom, ako napríklad zoslabenie dopadajúceho svetla samotným fluorofórom alebo inými absorbujúcimi látkami [38].

3.12.1 Teória statického zhášania (quenchingu)

Už v predchádzajúcom odstavci bolo popisované, že zhášanie je výsledkom difúzných interakcií medzi fluorofórom a zhášačom počas života excitovaného stavu. Tento proces je možné nazvať aj ako časovo závislý. Zhášanie môže nastať aj ako výsledok interakcií medzi fluorofórom a zhášačom za formovania nefluoreskujúceho základného stavu. V čase keď tento komplex absorbuje svetlo hneď sa vracia do základného stavu bez toho aby emitoval fotón (obrázok č.11).



Obr. 11 Porovnanie dynamického (zrážkového) a statického quenchingu (zhášania) [38].

Pri statickom zhášaní je závislosť intenzity fluorescence na koncentrácii zhašača (quencheru) ľahko odvodená pomocou predpokladu o spoločnej konštanty pre tvorbu komplexu. Tato konštanta je odvodená pomocou vzťahu

$$K_s = \frac{[F - Q]}{[F] \cdot [Q]} \quad (11)$$

Kde $[F - Q]$ je koncentrácia komplexu, $[F]$ je koncentrácia čistého fluorofóru a $[Q]$ je koncentrácia zhašača. Ak sú látky v komplexe nefluoreskujúce potom frakcia fluorescence ktorá ostáva, (F/F_0) je daná frakciou všetkých fluorofórov, ktoré nie sú naviazané v komplexe: $f = (F / F_0)$. Koncentrácia fluorofóru je potom daná vzťahom

$$[F_0] = [F] + [F + Q] \quad (12)$$

Substitúcia z rovnice 12 vedie potom ku vzťahu

$$K_s = \frac{[F_0] - [F]}{[F] \cdot [Q]} = \frac{[F_0]}{[F] \cdot [Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad (13)$$

Koncentrácia fluorofóru môže byť nahradená za intenzitu fluorescence a upraviť rovnicu 13 nasledovne

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s [Q] \quad (14)$$

Predpoklad, že závislosť F_0/F na $[Q]$ je lineárna, čo naznačuje prítomnosť dynamického zhášania, okrem toho, že konštanta zhášania je teraz konštantou zlučovania. Výsledky zhášania fluorescence získané z merania samotnej intenzity môžu byť vysvetlené aj statickými aj dynamickými procesmi. Ako je zobrazené na obrázku č 11, veľkosť K_s môže byť využitá na demonštrovanie, že dynamický quenching nie je počítateľný za úbytku intenzity. Merania dĺžky života fluorescence je najpresnejšia metóda, ktorá môže rozlíšiť dynamický alebo statický quenching (zhášanie). Komplexné fluorofóry sú nefluoreskujúce a jediná prekázateľná fluorescence je z nekomplexných fluorofórov [38].

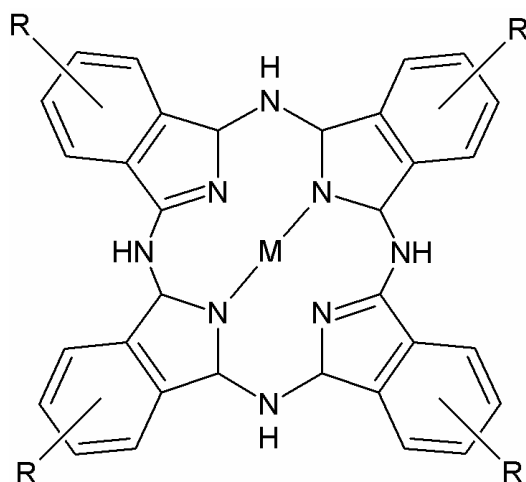
4 PRAKTICKÁ ČASŤ

4.1 Použité materiály

Pre experimenty boli použité nasledovné materiály

4.1.1 Metaloftalocyaniny (MPc)

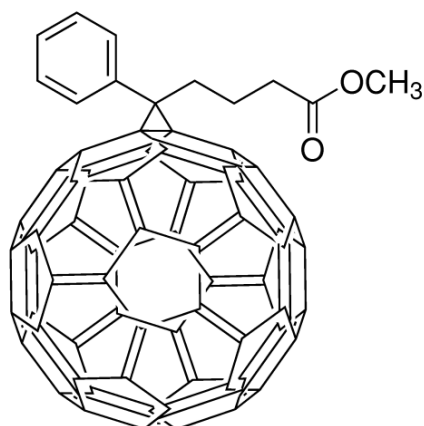
V práci boli využité MPc (viď obrázok č. 12) od spoločnosti COC s.r.o. Pardubice pod označením PC16, PC18, PC20, PC21 a PC22, ktoré obsahovali rôzny centrálny atóm a substituenty. Ftalocyaniny neboli rozpustné vo vode ale v organickom rozpúšťadle. Pre detailne informácie o centrálnych metalických atómoch a substituentoch naviazaných na ftalocyanínoch je v práci vložená príloha. Metaloftalocyaniny majú absorpčné maximá v rozmedzí medzi 650 až 670 nm, odlišnosti nastávajú vplyvom centrálnych atómov a substituentov [39].



Obr. 12 Všeobecný vzorec použitých metaloftalocyanínov.

4.1.2 PCBM

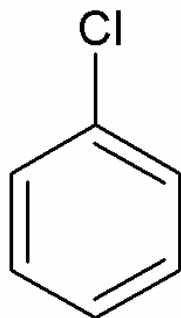
Fulleren pod názvom PCBM ([6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester) zobrazený na obrázku č.13 bol použitý v tejto práci ako zhášač fluorescence s empirickou formulou C₇₂H₁₄O₂. Bol zakúpený od firmy SIGMA – ALDRICH. Tento fulleren môže byť v literatúre udávaný aj ako 1-[3-(Methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl-[6.6]C₆₁. Použitý PCBM má nasledovné vlastnosti: molekulová hmotnosť 910.88 g/mol, čistotou 99,5 %, hustotou 2500 kg/m³, čiastočne rozpustný v organických rozpúšťadlách (chlórbenzén, toluén, chloroform, metanol), nerozpustný vo vodných rozpúšťadlách, tento typ PCBM je určený pre tvorbu vrstiev typu *n* (akceptorových) v organickej elektronike.



Obr. 13 Základná empirická formula použitého PCMB.

4.1.3 Chlórbenzén

Ako rozpúšťadlo pre prípravu vzorkou bol použitý chlórbenzén, obrázok č.14, o čistote 99,9 % od firmy SIGMA – ALDRICH.



Obr. 14 Základná štruktúra chlórbenzénu

4.2 Príprava vzoriek pre experimenty

Pre experimenty boli pripravené nasledovné roztoky.

4.2.1 Príprava zásobných roztokov MPC a PCBM

Zásobné roztoky boli pripravené na požadovanú koncentráciu $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l do vialiek s víčkom o objeme 20 ml. Keďže MPC aj PCBM sú v pôvodnom stave kryštalické látky, najprv bolo navážené vždy ≈ 5 mg daného ftalocyanínu (alebo PCBM) (pre presné hmotnosti vid'. Tabuľku č.1) a rozpustené v 20 ml chlórbenzénu.

Tabulka 1 Presné navážky a presné koncentrácie zásobných roztokov plus jednotlivé molekulové hmotnosti použitých metaloftalocyanínov.

Názov PC	Presná navážka	Presná koncentrácia	Molekulová hmotnosť
PC 16	5,01 mg	$1,786 \cdot 10^{-4}$ mol/l	888,47 g/mol
PC 18	4,98 mg	$1,753 \cdot 10^{-4}$ mol/l	876,88 g/mol
PC 20	5,00 mg	$2,316 \cdot 10^{-4}$ mol/l	1158,15 g/mol
PC 21	4,97 mg	$2,329 \cdot 10^{-4}$ mol/l	1164,86 g/mol
PC 22	5,02 mg	$3,202 \cdot 10^{-4}$ mol/l	1603,63 g/mol
PCBM	5,00 mg	$2,741 \cdot 10^{-4}$ mol/l	910,88 g/mol

4.2.2 Príprava koncentračnej rady PCBM+MPc pre sledovanie zhášania fluorescence

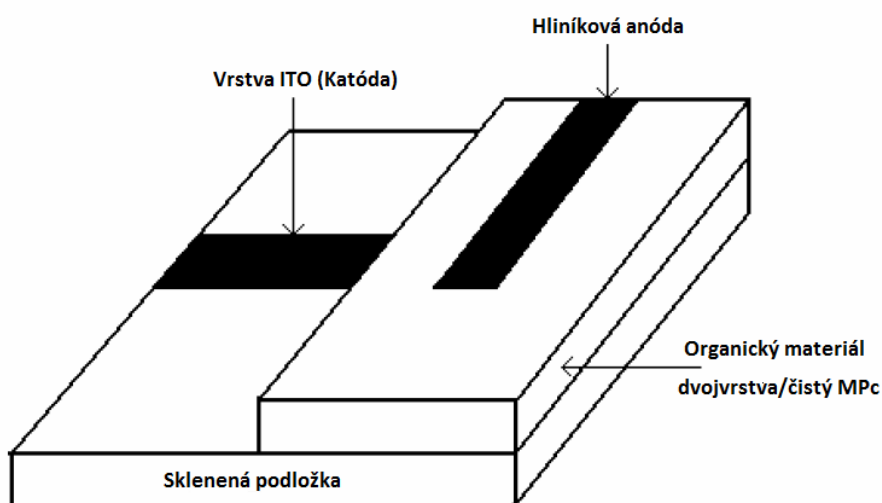
Rozmedzie koncentračnej rady PCBM bolo zvolené od 1.10^{-5} – 1.10^{-7} mol/l pri konštantnej koncentrácii MPc. Táto koncentračná rada bolo zvolená za predpokladu, že zvyšujúca koncentrácia PCBM (zhášaču) bude viditeľne prekážateľná v záznamoch nameraných pomocou technik UV-vis, Fluorescenčnej spektroskopie a Laseru, ktorý meral dobu života samotnej fluorescence. V tabuľke č.2 možno vidieť vzorové riedenie zásobných roztokov na požadované koncentrácie.

Tabuľka 2 Vzorový prepočet koncentrácií zo zásobných roztokov metaloftalocyanínov a PCBM.

Koncentrácia PCBM (mol/l)	Koncentrácia Pc 16 (mol/l)	Celkový Objem (l)	Objem PCBM (l)	Objem Chlórbenzénu (l)	Objem Pc 16 (l)
1.10^{-5}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$1,822.10^{-4}$	$4,640.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
8.10^{-6}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$1,457.10^{-4}$	$4,676.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
6.10^{-6}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$1,093.10^{-4}$	$4,713.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
4.10^{-6}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$7,287.10^{-5}$	$4,749.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
2.10^{-6}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$3,644.10^{-5}$	$4,786.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
9.10^{-6}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$1,640.10^{-5}$	$4,658.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
7.10^{-7}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$1,275.10^{-5}$	$4,809.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
5.10^{-7}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$9,109.10^{-6}$	$4,813.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
3.10^{-7}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$5,465.10^{-6}$	$4,817.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$
1.10^{-7}	1.10^{-5}	5.10^{-3}	$1,822.10^{-6}$	$4,820.10^{-3}$	$1,779.10^{-4}$

4.3 Príprava organického fotovoltaiického (solárneho) článku

Proces prípravy solárneho článku je veľmi dôležitý a je od neho veľmi závislá kvalita elektrických meraní. Všetky články by mali mať sendvičové (sandwichové) usporiadanie, ktoré je zobrazené na obrázku č.15. Vzorky boli tvorené vrstvou ITO (zmesou oxidu cínu a india), ktorá slúžila ako katóda, naparenou vrstvou hliníku ako anódou a dvojvrstvou organických materiálov, (MPc a PCBM, bola pripravená vrstva len s MPc bez PCBM) medzi nimi ako zdrojom elektrónov.



Obr. 15 Sendvičové usporiadanie nami pripraveného organického solárneho článku [40]

V solárnom článku boli procesy študované v celom objeme pomocou 8 elektród. Svetlo dopadajúce na solárny článok zo strany sklenenej podložky prechádzalo cez priepustnú ITO katódu k polovodivému organickému materiálu.

4.3.1 Príprava podložky s vrstvou ITO

Materiál nazývaný v skratke ITO je zmesou oxidov india a cínu ($\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$). V tenkej vrstve je priehľadný, avšak v širších vrstvách nažltlý až šedý. Vďaka svojej vodivosti a optickým vlastnostiam si získal nezastupiteľné miesto v organickej fotovoltaike [31].

Pre prípravu fotovoltaikeho článku boli použité skla o rozmeroch 2×1 cm už s vopred nanosenou vrstvou ITO po celom povrchu. Okrajové časti bolo teda nutné odstrániť. Miesto, kde ITO vrstva mala byť zachovaná boli prelepené izolepou a takto pripravené sklíčka vložené do roztoku koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a destilovanej vody v pomere 1:1. Na tieto sklíčka v tomto roztoku bol postupne prisypávaný práškový zinok. Pri tomto deji prebiehala búrlivá exotermická reakcia za uvoľňovania elementárneho vodíku, ktorý odleptával nezakrytú ITO vrstvu. Po približne tridsiatich sekundách až minúte bola reakcia zastavená mnohonásobným zriedením reakčnej zmesi destilovanou vodou. Odleptané sklá boli vytiahnuté z roztoku a následne umyté a osušené. Následne bola odstránená izolepa a značne znečistené sklo od lepidla bolo potreba umyť v niekoľkých fázach pomocou takzvanej Nešpürkovej metódy. Táto metóda spočíva v drhnutí skla pod tečúcou vodou za použitia saponátu. Takto mechanicky vyčistené sklíčko očistené od pozostatkov izolepy sa dá čistiť do ultrazvuku na 20 minút do roztoku toluénu. Následne sa vymení roztok za taký, v ktorom budú rozpúšťané organické materiály, v našom prípade chlórbenzén. Sklíčka sa ponechali v takomto roztoku ďalších 20 minút. Nakoniec sa opatrne vyberú von pomocou pinzety, aby sa nepoškodili a uschovajú sa na ďalšie použitie.

4.3.2 Metóda rotačného nanášania (spin-coatingu)

Táto metóda je dobre využiteľná pre nanášanie roztokov nami pripravených organických látok a vytvorenie homogénneho povrchu. Sklíčko bolo upevnené pomocou vákuu na čistý rotačný kotúč a nanosené približne 0,20 ml roztoku cez injekčnú striekačku, na ktorej bol pripevnený nanočasticový filter pre dosiahnutie maximálnej homogénnosti povrchu vrstvy. Po nanosení bol prístroj spustený. Proces rotačného nanášania ovplyvňuje viskozita roztoku, uhlová rýchlosť a doba rotácie. Homogénna vrstva nami meranými organickými materiálmi sa tvorila pri rýchlosti 1000 otáčok za minútu po dobu jednej minúty, pokiaľ nebolo rozpúšťadlo, v tomto prípade chlórbenzén, úplne vyparené. Touto metódou boli pripravené vrstvy o hrúbke približne 150–200 nm.

4.3.3 Tepelná úprava pripravených vrstiev (annealing)

Vzorok s pripravenou a zaschnutou vrstvou boli umiestnené do piecky, ktorá bola zahriata na 50°C a ponechané po dobu tridsiatich minút. Tento proces umožňuje úplné uvoľnenie rozpúšťadla. Týmto, dnes už ustáleným postupom, sa predchádza dodatočnému starnutiu vrstvy a s tým spojeným zmenám chovania.

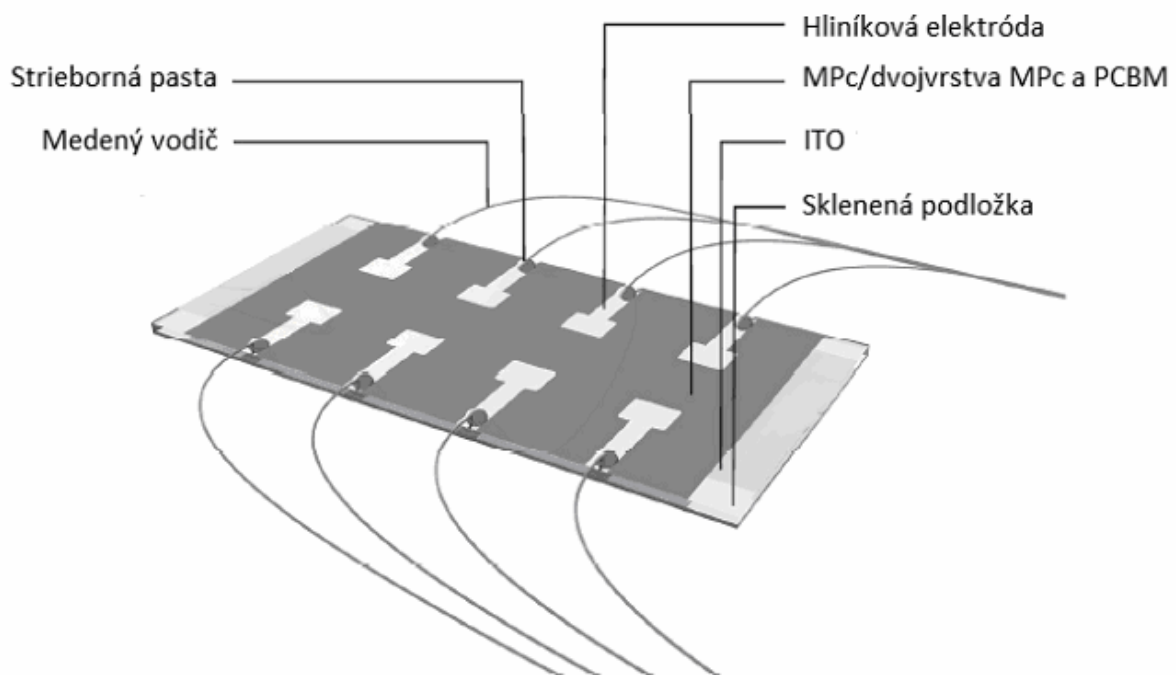
4.3.4 Nanášanie hliníkovej elektródy (anódy)

Na vrstvu zaschnutého organického materiálu sa nanášajú hliníkové elektródy pomocou vákuového naparovania, ktoré prebieha cez masku za tlaku približne 10^{-3} Pascalu. Výsledná vrstva hliníka je približne 100 nm hrubá a pomerne citlivá na mechanické poškodenie. Ako

vodiče elektródy boli použité medené drôtky, ktoré boli predtým zbavené izolácie opálením a následným očistením v zriedenej kyselíne chlorovodíkovej. Medené drôtky boli pripevnené na hliníkové elektródy pomocou striebornej pasty.

4.4 Pripravené funkčné vrstvy

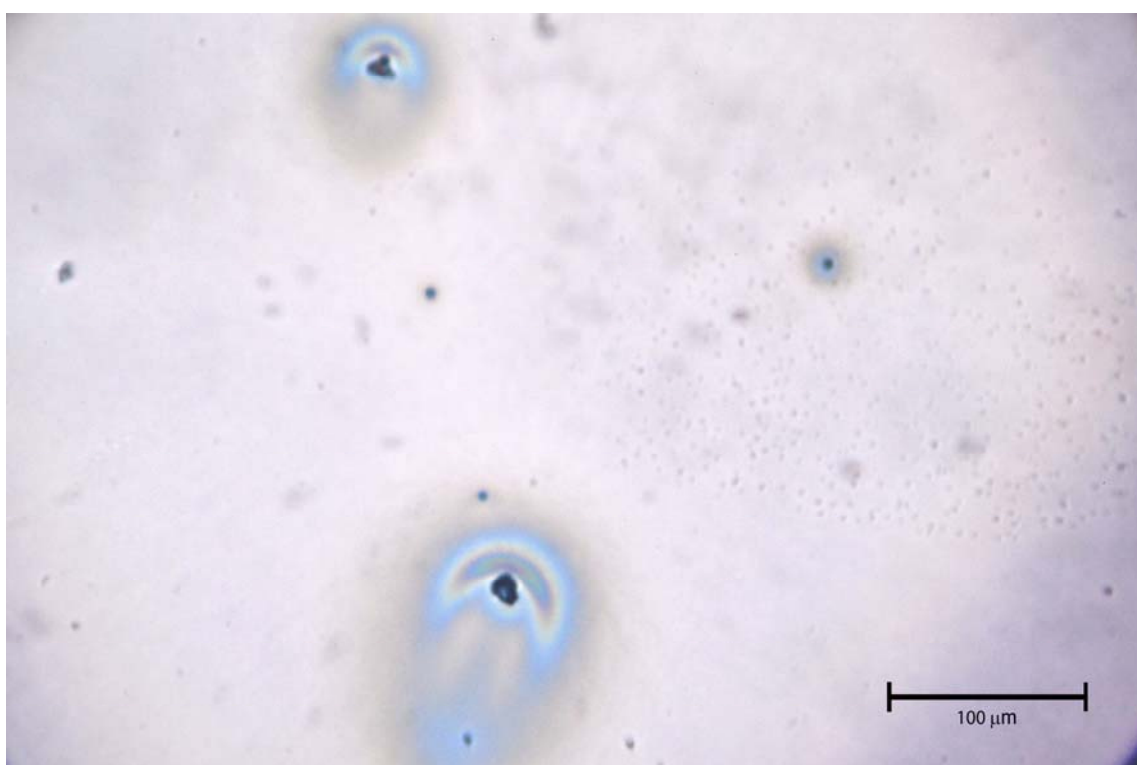
Pre elektrické merania boli pripravené funkčné organické solárne články, zobrazené na obrázku č.16, v takom zložení ako je to popísané v tabuľke č.3. Následne boli pripravené tenké vrstvy z použitých materiálov na sklenenú podložku zobrazené na obrázkoch č.17–21 pre lepšie pochopenie štruktúry tenkej vrstvy a možnosti sledovania optických vlastností pomocou spektroskopie v ultrafialovej a viditeľnej oblasti. Fotografie boli pripravené pomocou mikroskopu s priblížením štyridsať krát. Na fotkách je dobre viditeľná morfológia tenkej vrstvy, kde väčšina tenkých vrstiev nevykazovala homogénnu štruktúru. Môže to byť spôsobené nedokonalým rozpustením nanášanej látky ale aj rekryštalizáciou na povrchu počas jej prípravy. Možné nedokonalosti mohli vzniknúť aj zanesením nečistôt do štruktúry v podobe prachových častíc. Všetky tieto artefakty môžu byť potenciálnou príčinou nefunkčnosti takto pripraveného solárneho článku.



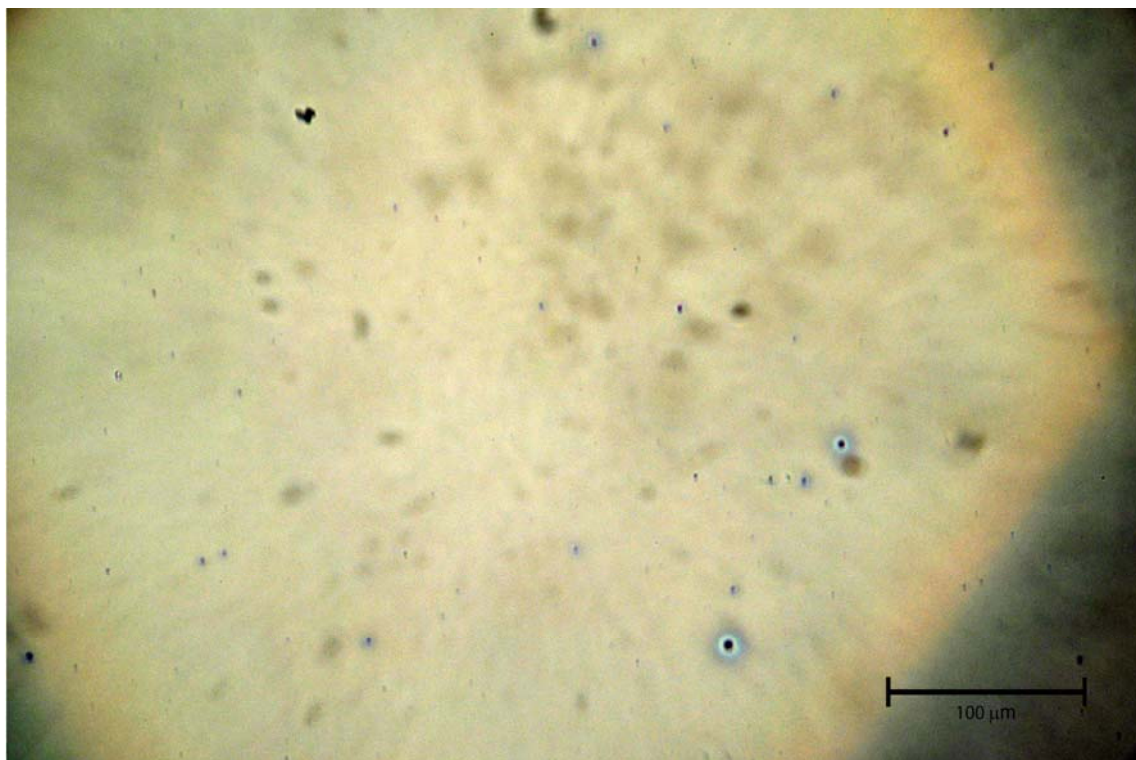
Obr. 16 Zloženie kompletného nami pripraveného organického solárneho článku v reálnej podobe [42].

Tabulka 3 Presné zloženie jednotlivých pripravených organických solárnych článkov.

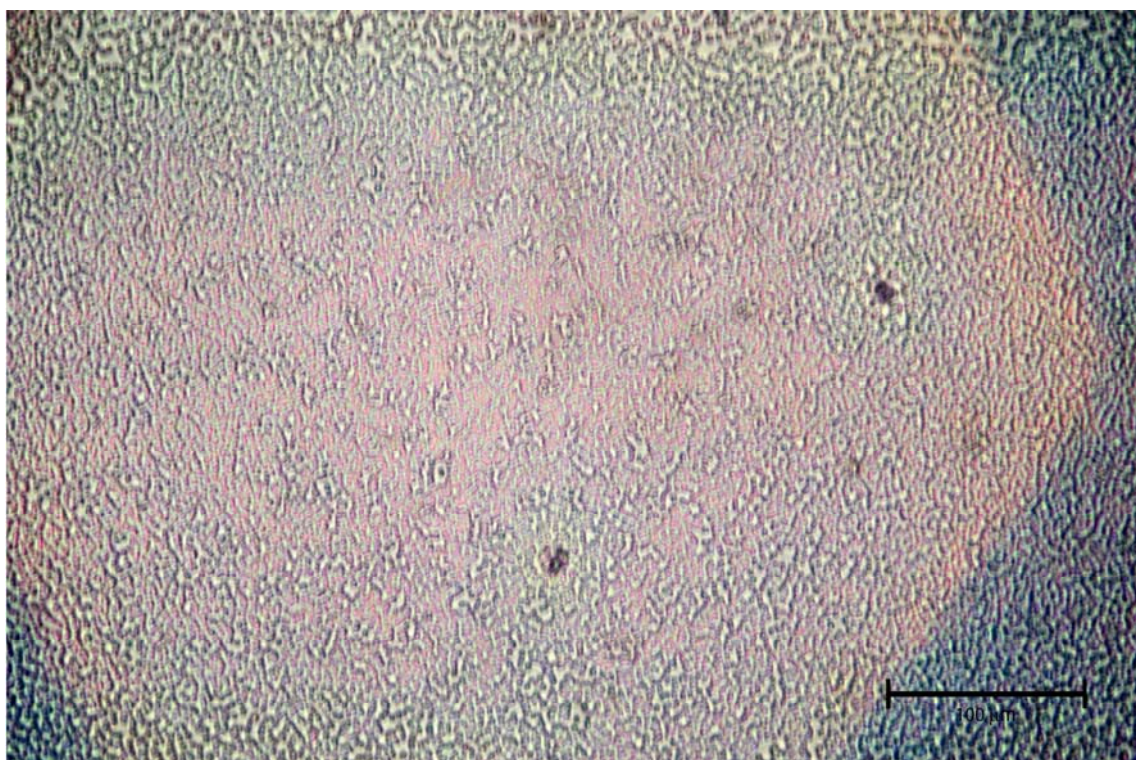
Číslo podložného sklíčka	Zloženie
449	ITO/PEDOT/PC20/Al
450	ITO/PEDOT/PC20/Al
437	ITO/PEDOT/PC20/PCBM/Al
448	ITO/PEDOT/PC20/PCBM/Al
451	ITO/PEDOT/PC22/Al
239	ITO/PC22/Al
440	ITO/PEDOT/PC22/PCBM/Al
441	ITO/PEDOT/PC22/PCBM/Al
212	ITO/PC22/PCBM/Al



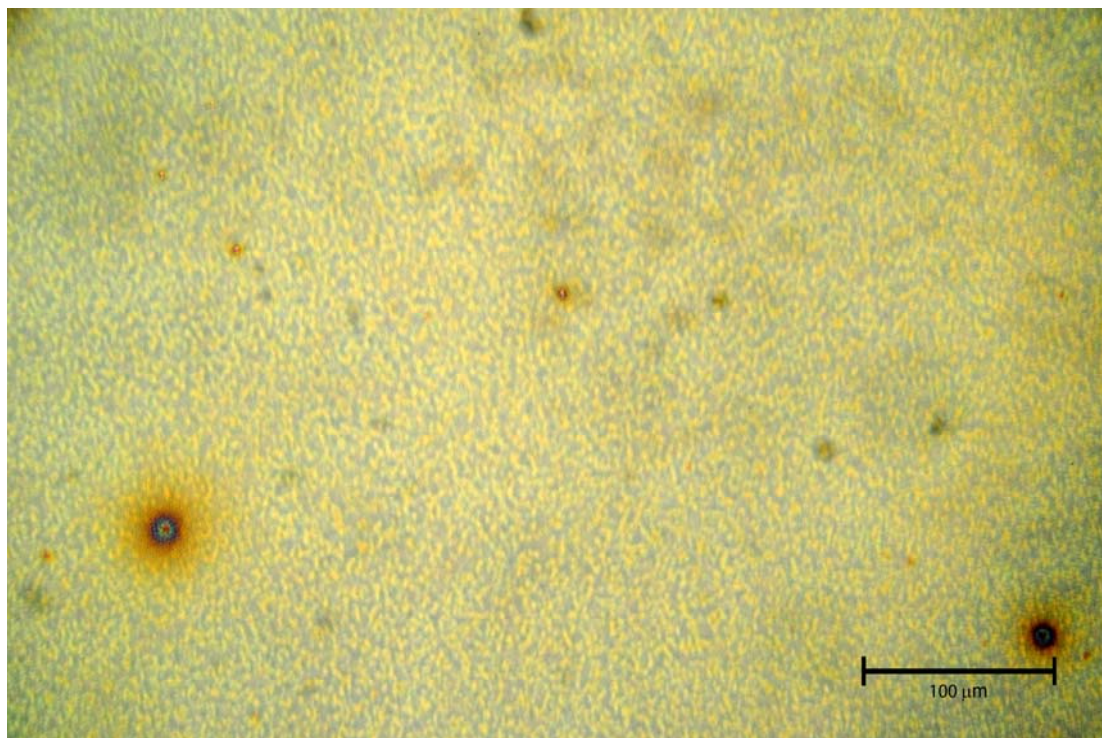
Obr. 17 Tenká vrstva metalofthalocyanínu Pc20 na sklenenej podložke pri prisvietení 60 fotenej pomocou mikroskopu pri priblížení 40 krát.. Na štruktúre sú viditeľné deviacie spôsobené možným neúplným rozpustením PC20, či jeho prípadnou kryštalizáciou na povrchu.



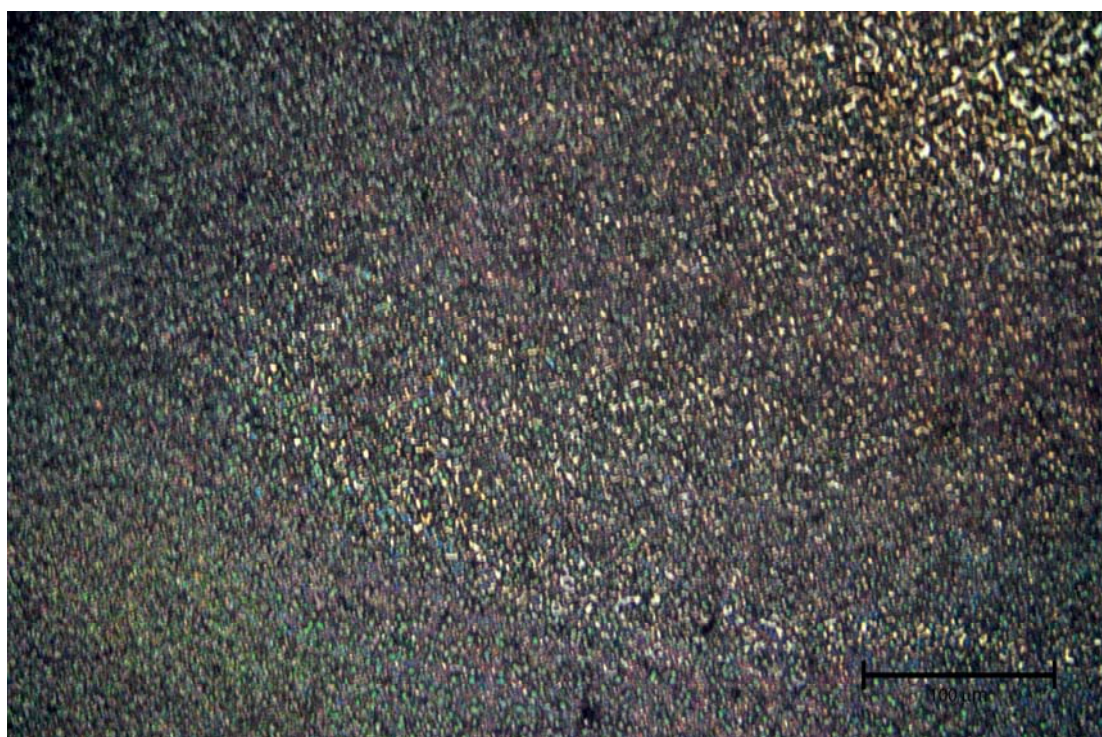
Obr. 18 Tenká vrstva metalofthalocyanínu PC22 na sklenenej podložke pri prisvietení 60 fotenej pomocou mikroskopu pri priblížení 40 krát.. Na tenkej vrstve sú viditeľné mikročastice pravdepodobne prachu alebo popripade vykryštalizovaného PC22.



Obr. 19 Tenká vrstva PCBM na sklenenej podložke pri prisvietení 40 fotenej pomocou mikroskopu pri priblížení 40 krát. Je viditeľná nerovnomerná štruktúra vzniknutá vplyvom agregácie PCBM.



Obr. 20 Tenká vrstva zmesi PC20+PCBM na sklenenej podložke pri prisvietení 40. fotenej pomocou mikroskopu pri priblížení 40 krát. Na štruktúre tenkej vrstvy sú viditeľné tmavšie oblasti pravdepodobne nedokonale rozpusteného PCBM, ktoré často vytvára zhluky a tým môže spôsobiť aj odlišnosti v UV-viz spektrách.



Obr. 21 Tenká vrstva zmesi PC22+PCBM na sklenenej podložke prisvietení 50 fotenej pomocou mikroskopu za priblíženia 40 krát. Vrstva vykazuje relatívnu homogenitu a nie sú pozorovateľné žiadne štruktúrne zmeny ako v prípade ostatných pripravených tenkých vrstiev.

4.5 Optické merania

4.5.1 Absorpčná spektroskopia v ultrafialovej a viditeľnej oblasti

Princípom tejto optickej metódy je meranie absorpcie žiarenia v ultrafialovej a viditeľnej oblasti spektra. Dochádza k excitácii valenčných elektrónov, takže sa v molekule uskutočňujú prechody medzi jednotlivými energetickými hladinami. Absorpcia žiarenia A je priamo úmerná koncentrácii absorbujúcej látky c , hrúbke vrstvy l a molárnemu absorpčnému koeficientu ε , čo popisuje Lambert-Beerov zákon

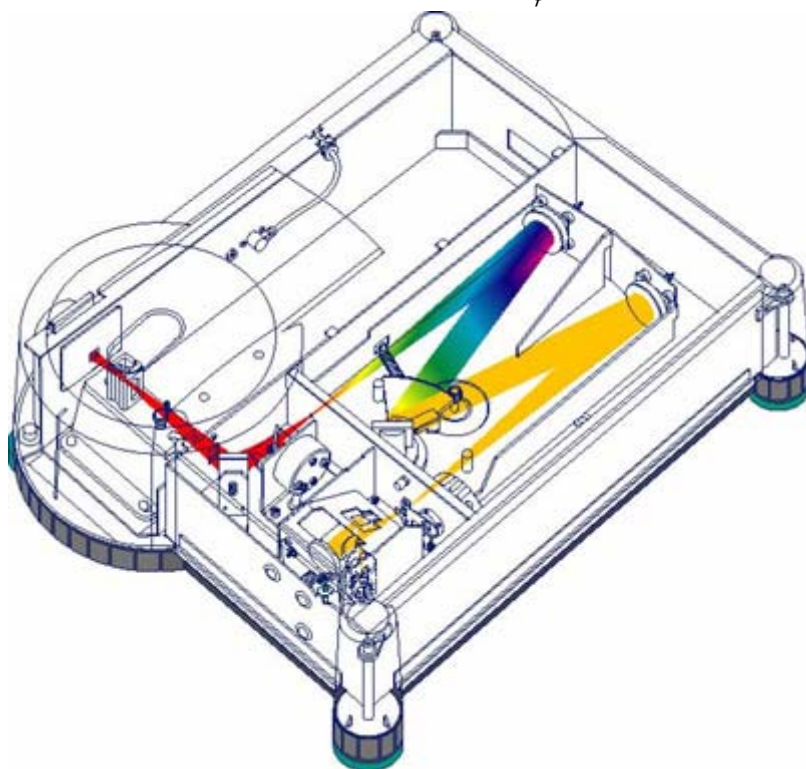
$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon \quad (15)$$

Pre merania bol použitý jednolúčový spektrometer CARY 50 od firmy Varian, zobrazený na obrázku č.22. Spektrometer sa skladá zo zdroja žiarenia (volfrámová alebo halogénová žiarovka pre VIS (oblasť denného svetla) a deutériová (pre UV časť spektra), z mriežky pre izoláciu pásma energie a detektoru, ktorý meria energiu žiarenia prepusteného vzorkou – transmitáciu T [41]. Medzi mriežkou a detektorom je umiestnená meraná vzorka

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (16)$$

kde Φ_0 je dopadajúci žiarivý tok a Φ je prejdený žiarivý tok. Absorbanciu je možné vypočítať z transmitancie alebo priamo z prejdeného a dopadajúceho žiarivého toku pomocou vzťahu

$$A = -\log T = \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (17)$$

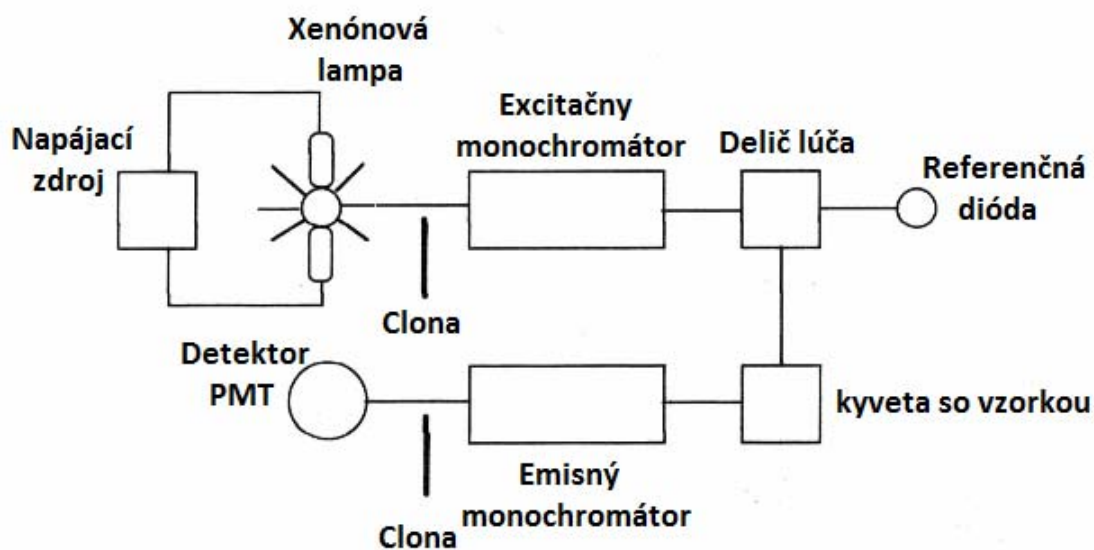


Obr. 22 Zloženie spektrometru CARY 50 od firmy Varian.

4.5.2 Fluorescenčná spektrometria

Spektrofluorimetre merajú stredný signál celého vzorku umiestneného obvykle v kyvete alebo v jamke mirkodoštičky. Ako budiaci zdroj používajú žiarenie v ultrafialové a viditeľnej oblasti spektra. Pre meranie ustálenej fluorescence sa bežne používajú vysokotlaké výbojky. Prístroje pre meranie časovo rozlíšenej fluorescence využívajú ako budiaci zdroj žiarenia obvykle pulzný laser. Budiace žiarenie prechádza excitačným monochromátorom a dopadá na vzorku (väčšinou na kyvetu s roztokom). Najčastejšie v smere kolmom k budiacemu lúču sa meria emitované fluorescenčné žiarenie, ktoré najprv prechádza emisným monochromátorom a je snímané pomocou fotonásobiča. Používa sa usporiadanie s jedným emisným monochromátorom alebo dvoma protiľahlými emisnými monochromátormi. Pri meraní emisných spektier fluorescence je excitačný monochromátor nastavený na pevnú vlnovú dĺžku budiaceho žiarenia. Pri meraní excitačných spektier je pevne nastavená vlnová dĺžka na emisnom monochromátore. Okrem vlnových dĺžok excitácie a emisie sa bežne nastavujú ešte šírky medzier oboch monochromátorov, ktoré ovplyvňujú citlivosť a spektrálne rozlíšenie daného merania [38].

Pre meranie bol použitý jednolúčový spektrofluorimeter *AMINCO Bowman Series 2*, ktorého zloženie môžeme vidieť na obrázku č.23, od firmy HERMO SPECTRONIC. Vzorky boli charakterizované emisným (fluorescenčným) a excitačným (absorpčným) spektrom.



Obr. 23 Usporiadanie jednolúčového spektrofluorimetra *AMINCO Bowman Series 2*.

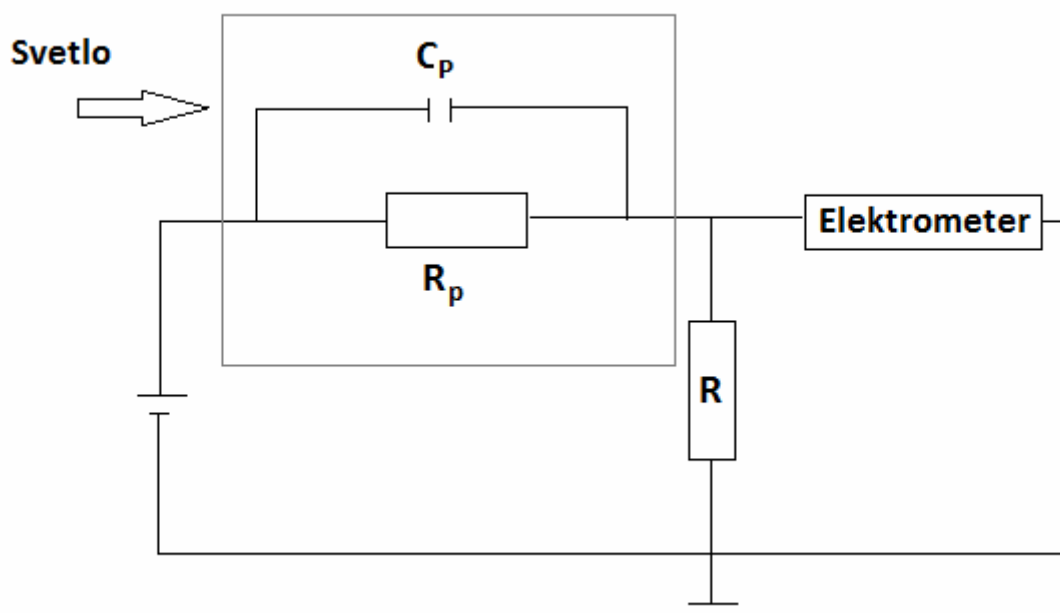
4.5.3 Časovo rozlíšená fluorescenčná spektrometria

Časovo rozlíšená fluorescenčná spektrometria umožňuje získať viac informácií o vlastnostiach molekuly fluorofóru než fluorescencia v ustálenom stave. Keďže doba života fluorescencie je veľmi senzitívna na okolie molekuly, meranie doby života veľmi poukazuje na stav fluorofóru. Množstvo makromolekulárnych dejov, ako napríklad rotačná difúzia, vibračný energetický prechod alebo dynamické zhášanie prebiehajú v rovnakom časovom rozsahu ako zánik fluorescencie. Preto časovo rozlíšená fluorescenčná spektroskopia môže byť použitá pri skúmaní týchto procesov. Pre meranie časovo rozlíšenej fluorescencie sa používajú pulzné metódy. Pulzné metódy používajú k excitácii fluorofóru pulzné lasery alebo výbojky (fotodiódy) a fluorescencia sa zaznamenáva v známých časových úsekoch od krátkodobej excitácie za pomoci fotonásobiča a detektora. Na experiment bol použitý nanosekundový laser EKSPLA Laser PL 2143A/DH/TH od firmy Ekspla u.a.b., Vilnius, Litva vybavený LOT Oriol iStar CCD kamerou a Andor Shamrock S 13-303iB detektorom.

4.6 Elektrické merania

4.6.1 Meranie rovnomerného prúdu

Jedným zo základných parametrov ako charakterizovať solárne články je metóda volt-ampérovej charakteristiky (závislosti prúdu na napätí) pri osvetľovaní. Meranie bolo prevádzané na elektrometre *Keithley 6517A ELECTROMETER*, ktorý bol schopný snímať hodnoty prúdov v rozmedzí od 2 pA do 200 mA. Schéma meracej aparatury je zobrazená na obrázku č.24



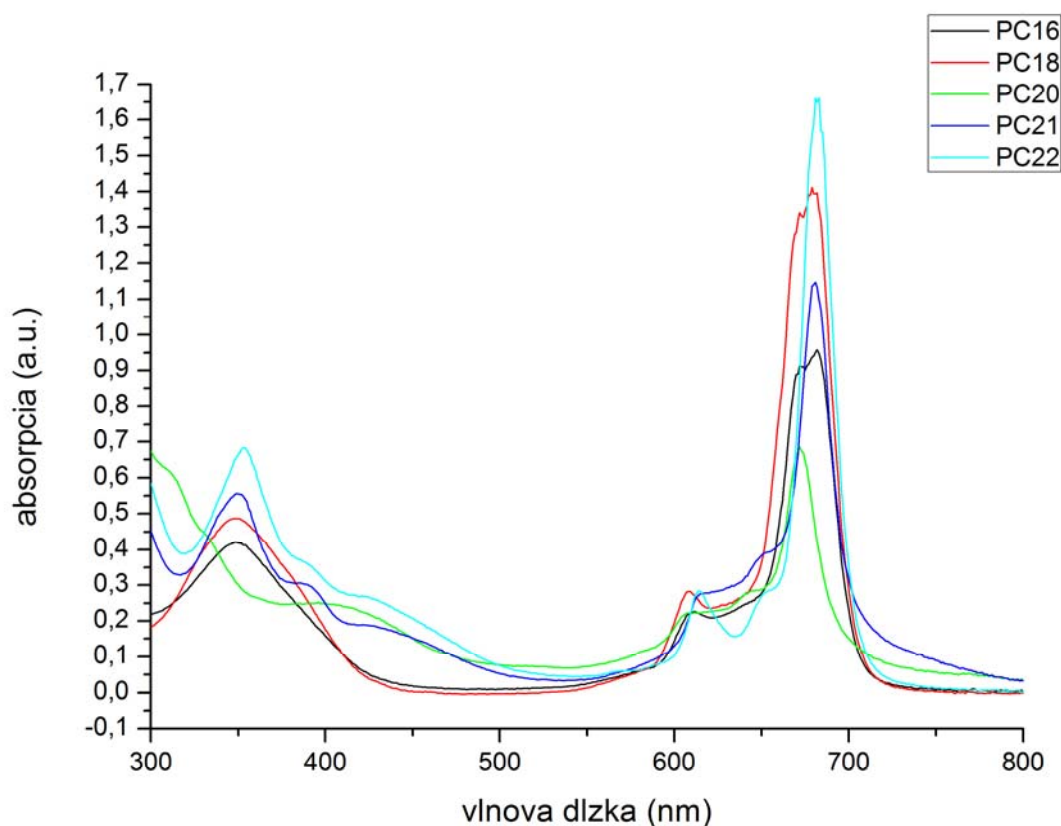
Obr. 24 Schéma Keithley 6517A ELEKTROMETRA.

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

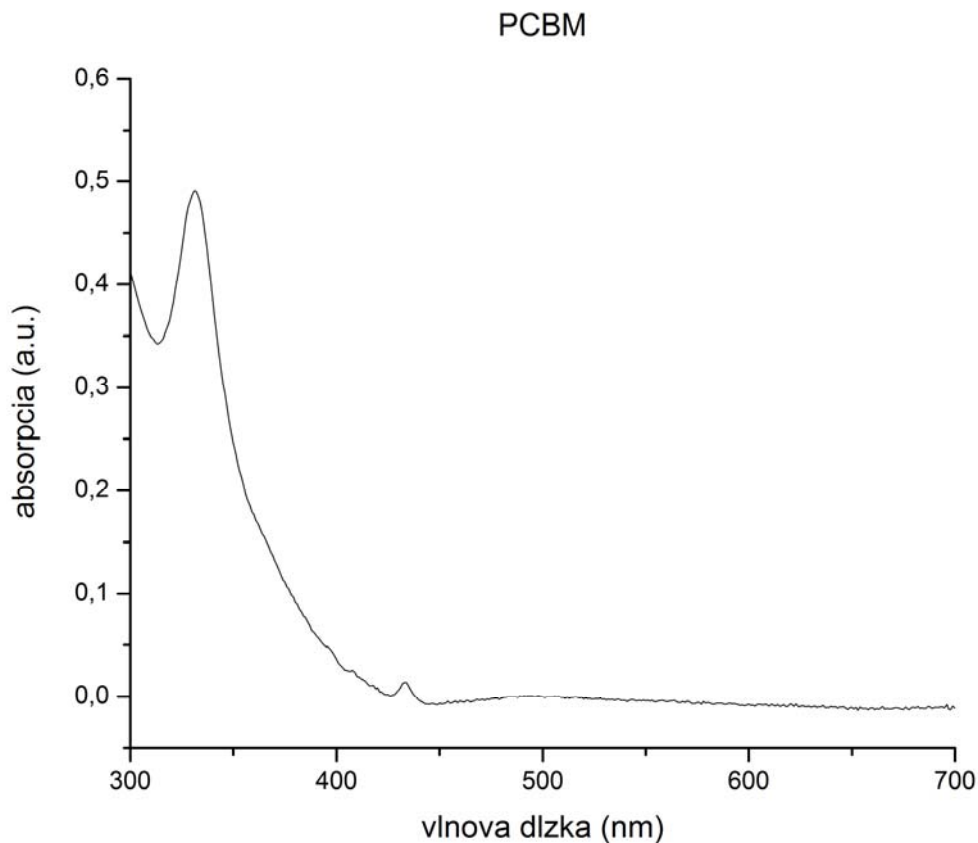
5.1 Optická merania roztokov

5.1.1 Absorpčná spektroskopia roztokov MPc

Zo zásobných roztokov (vid'. tabuľka č.1) sme pripravili roztoky o koncentrácií $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l a premerali absorpčné spektrá. Z obrázku č.25 je viditeľné, že PC16,18,21 a PC22 majú spoločné absorpčné maximum v oblasti okolo 680 nm, taktiež nazývaný aj Q-pás (Q-band), vyznačujúci sa prechodom konjugovaných väzieb z $\pi \rightarrow \pi^*$, čiže primárnou excitáciou vďaka absorpcii svetla. Najväčšiu absorpciu preukazuje PC22 potom PC18, PC21 a nakoniec PC16. PC20 má posunuté absorpčné maximum v oblasti Q-pásmu na hodnotu 670 nm, čo môže byť spôsobené vplyvom centrálného atómu. V oblasti 610 nm je absorpcia pripisovaná vibračným prechodom. Táto oblasť sa nazýva V* pás. Je známe, že MPc tvoria diméry, čo sa môže odraziť na slabšej absorpcii v oblasti 640 nm. Ďalej je viditeľná absorpcia v oblasti 355 nm, nazývanej Soretov pás charakteristický pre fluorofóry. Pre bližšie informácie o centrálnych atómoch vid'. príloha. Záznam PCBM o koncentrácií 10^{-5} mol/l je zobrazený v grafe na obrázku č. 26, kde je viditeľné, že PCBM má absorpčné maximum v oblasti 330 nm. Mierna absorpcia je pozorovateľná aj v oblasti 433 nm.



Obr. 25 Absorpčné spektrá roztokov všetkých meraných metaloftalocyanínov (MPc) o koncentrácií 10^{-5} M získané pomocou UV-viz spektroskopie.

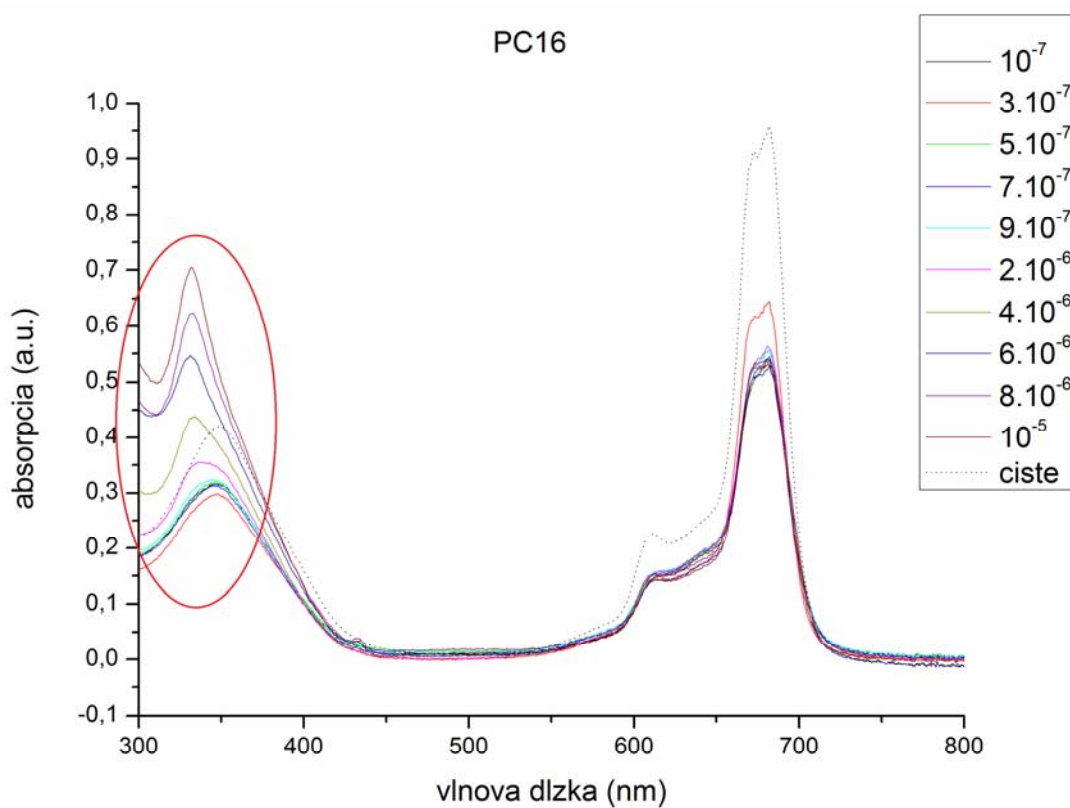


Obr. 26 Absorpčné spektrum PCBM o koncentrácii 10^{-5} mol/l.

5.1.2 Absorpčná spektroskopia roztokov MPc+PCBM

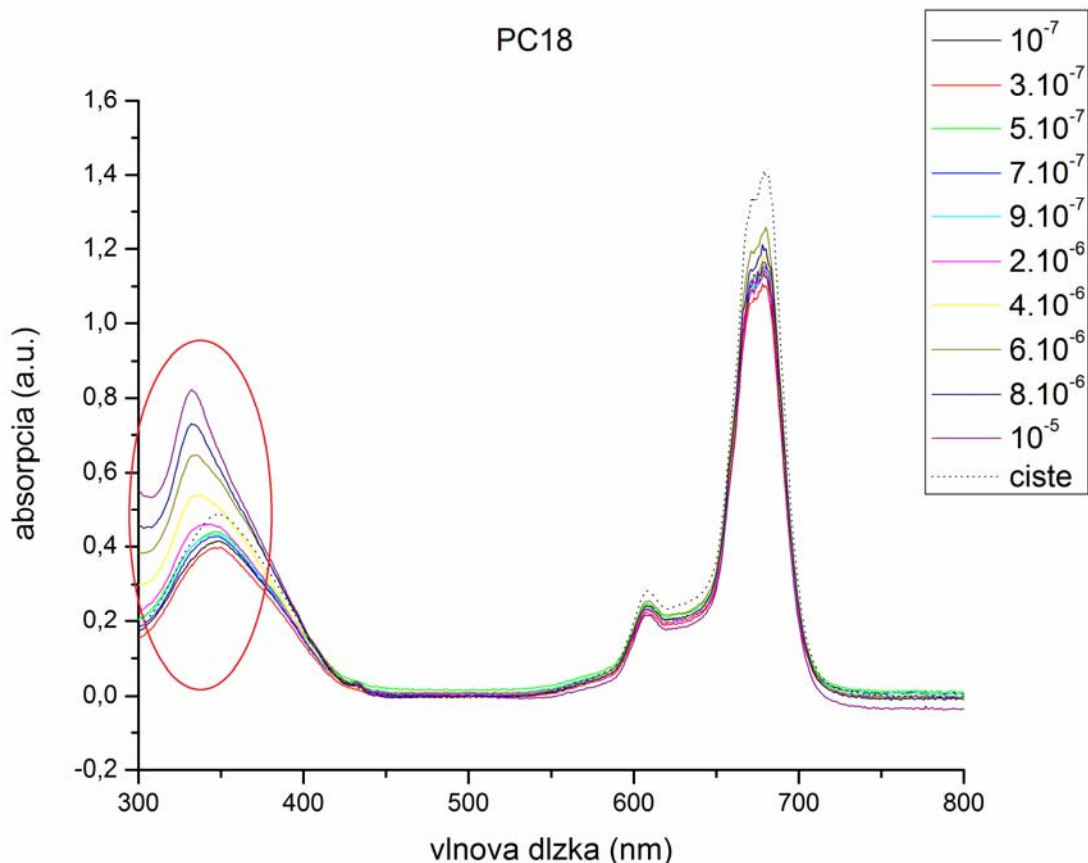
Roztoky MPc a PCBM boli pripravené podľa kapitoly 4.2.2. Koncentračná rada bola premeraná a zo záznamu je viditeľné, že so zvyšujúcou sa koncentráciou PCBM (zhášača) sa zvyšuje absorpcia prechádzajúceho svetla. Všetky absorpčné záznamy MPc s meniacou sa koncentráciou PCBM preukázali, že spojením týchto dvoch látok nebol pozorovateľný nový absorpčný pás, čo potvrdzuje aditivitu absorpčných spektier.

Na obrázku č.27 je dobre viditeľná zmena absorpcie roztokmi PC16 s rôznou koncentráciou PCBM. V oblasti 335 nm absorpčného spektra, Soretovho pásu, je pozorovateľný spomínaný jav nárastu absorpcie, ktorá je pozorovateľná vďaka tomu, že PCBM absorbuje svetlo práve v tejto oblasti svetla. Ďalšie absorpčné maximá sú viditeľné v oblasti 610 a 682 nm, ktorú nazývame Q-pás. Zmena absorpcie v tejto oblasti je relatívne konštantná, pretože PCBM neabsorbuje v tejto oblasti svetla čo je podložené grafom na obrázku č.26.



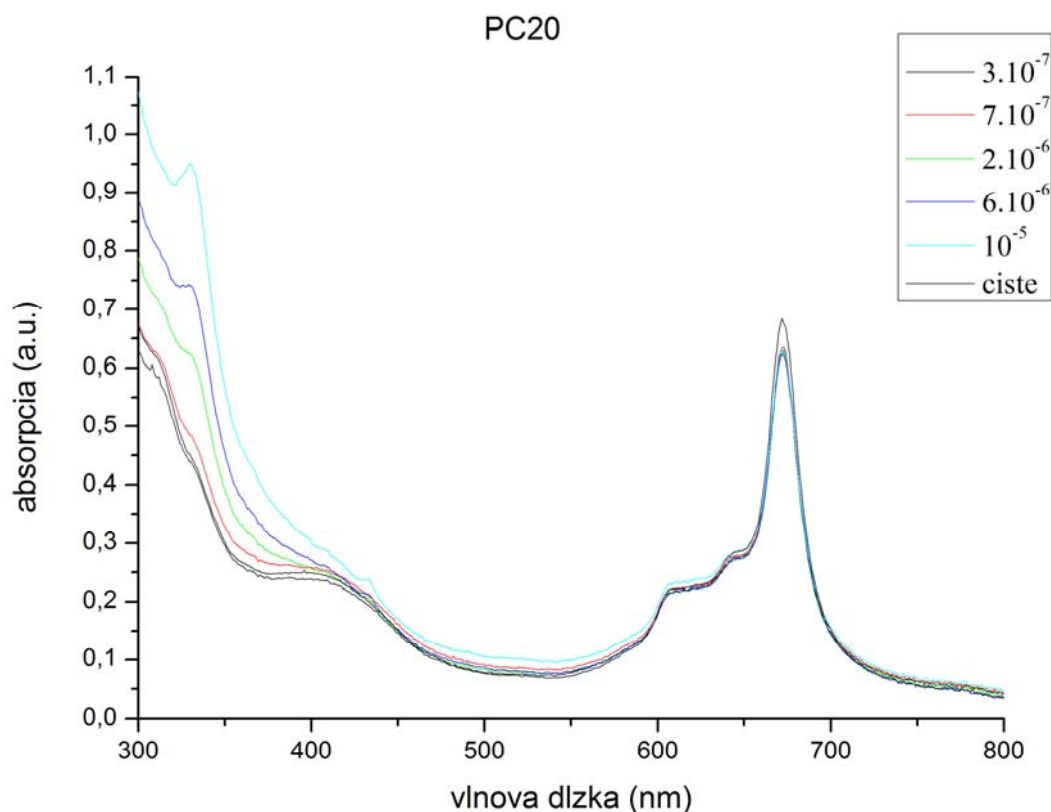
Obr. 27 Absorpcia PC16 s konštantnou koncentráciou 10^{-5} M a rôznou koncentráciou PCBM kde sú viditeľné dve hlavné oblasti absorpcie svetla a to oblasť 355 nm, ináč nazývaná aj Soretov pás, a oblasť 610 (V^* band) a 680 nm, nazývaná aj Q -pás kde nieje rozoznatelný pokles absorpcie tak výrazne ako pri 355 nm, pretože PCBM neabsorbuje svetlo v tejto oblasti.

Obrázok č.28 zobrazuje záznam z absorpčného merania roztokov PC18 taktiež s rôznou koncentráciou PCBM. Jav nárastu absorpcie je taktiež pozorovaný v oblasti okolo 335 nm (presnejšie 332-338 nm) absorpčného spektra (Soretovho pásu). Oblasť okolí 610 (V* pásu) a 680 nm (Q-pás), kde nie je rozoznatel'ný nárast absorpcie, pretože rovnako ako u PC16, PCBM neabsorbuje svetlo v oblasti Q-pásu.



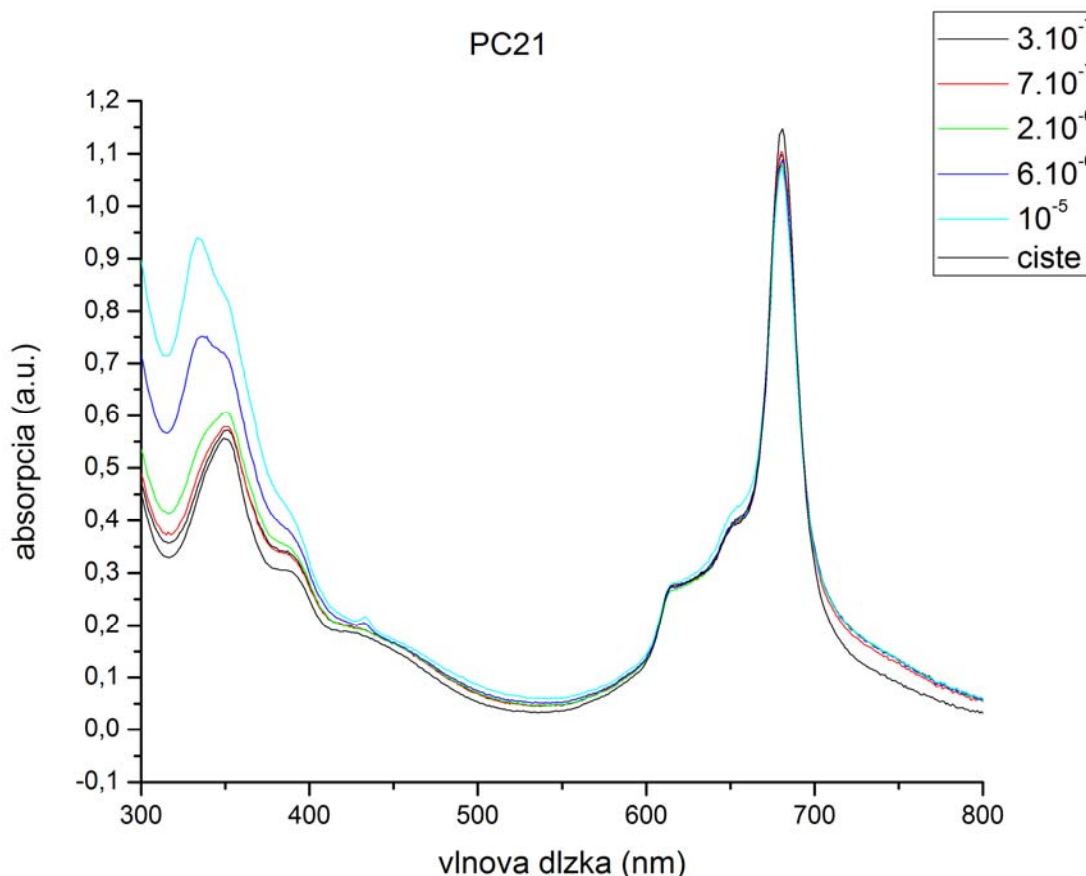
Obr. 28 Absorpcia PC18 s konštantnou koncentráciou 10^{-5} M a rôznou koncentráciou PCBM. Taktiež ako v prípade obr. 26 sú viditeľné 3 výrazné oblasti absorpcie svetla. Prvá, v oblasti 355 nm, vykazuje relatívne veľký pokles absorpcie v závislosti na znižujúcej sa koncentrácii PCBM. Tento jav sa odohráva v oblasti Soretovho pásu. Ďalšie dve v oblasti 610 nm (V* pás) a 680 nm (Q-pás) nevykazujú pokles absorpcie ako oblasť 355 nm, pretože PCBM v tejto oblasti svetla neabsorbuje.

Obrázok č. 29 zobrazuje koncentračnú radu zúženú na 5 koncentrácií. Opäť je veľmi dobre viditeľný nárast absorpcie s narastajúcou koncentráciou PCBM v roztokoch oblasti 405 nm, Soretov pás, vďaka tomu, že PCBM absorbuje svetlo v tejto oblasti. Oblasť 680 nm, (Q-pásu) obsahuje maximá absorpcií v rovnakej hodnote. Je to spôsobené tým, že PCBM už v tejto oblasti svetla neabsorbujeme. Tieto hodnoty niesú normované.



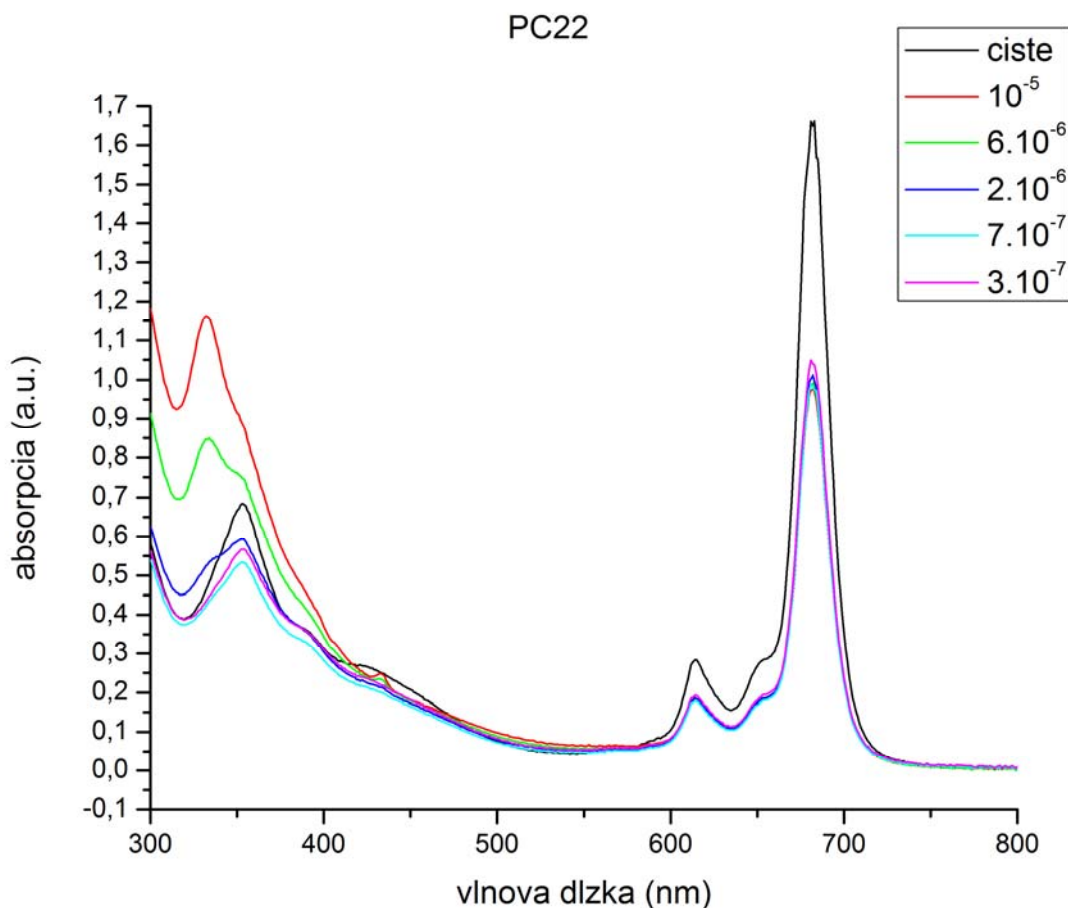
Obr. 29 Absorpcia PC20 s konštantnou koncentráciou 10^{-5} M a rôznou koncentráciou PCBM. Je viditeľné že molekula PC20 absorbuje znovu v dvoch hlavných oblastiach. Prvou je oblasť v okolí 405 nm, tiež známej ako Soretov pás. Oblasť 680 nm, (Q-pásu) obsahuje maximá absorpcií v rovnakej hodnote. Je to spôsobené tým, že PCBM už v tejto oblasti svetla neabsorbujeme. Tieto hodnoty niesú normované.

Taktiež aj na obrázku č.30 v oblasti 350-360 nm absorpčného spektra je pozorovateľný nárast absorpcie v prvom absorpčnom (Soretov pás) maxime pri stúpajúcej koncentrácii PCBM v roztoku. Oblasť vlnovej dĺžky 680 nm prislúchajúci druhému absorpčnému maximu alebo aj Q-pásmu absorpčné maximá nachádzajúce sa v jednej hodnote, samozrejme okrem čistého PC21 bez prídavku PCBM. Je to spôsobené tým, že PCBM už v tejto oblasti svetla neabsorbuje a neovplyvňuje absorpčné spektrum PC21.



Obr. 30 Absorpcia PC21 s konštantnou koncentráciou $10^{-5} M$ a rôznou koncentráciou PCBM. Môžeme pozorovať dve oblasti absorpčných maxim. Prvá v oblasti 350-360 nm nazývaná aj Soretov pás. Je dobre viditeľný pokles absorpcie v závislosti na klesajúcej koncentrácii PCBM v roztoku. Druhá oblasť absorpcie s maximom na hodnote 680 nm, kde nieje pozorovateľná zmena absorpcie, pretože PCBM už v tejto oblasti svetlo neabsorbuje.

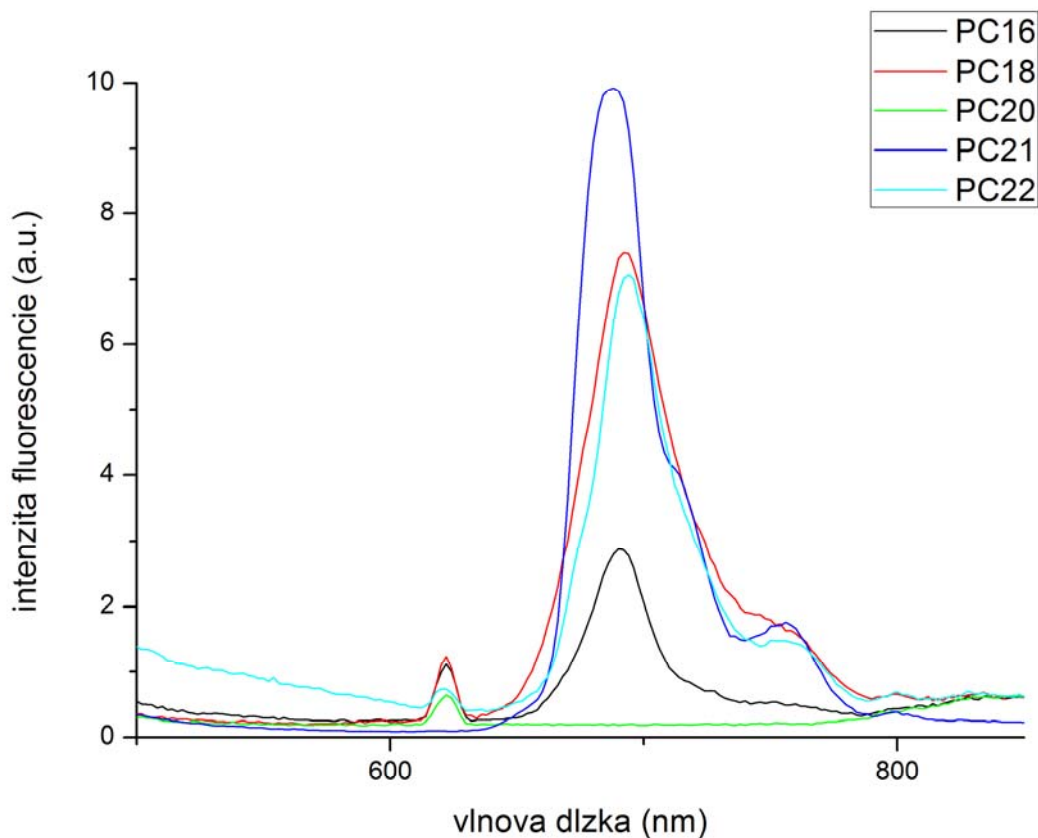
Na obrázku č. 31 sú vynesené absorpčné spektrá pre materiál PC22. Sú viditeľné 3 výrazné oblasti absorpcie. Prvá v oblasti v rozmedzí 340-360 nm, takzvanom Soretovom páse. Je viditeľný pokles absorpcie v závislosti na poklese koncentrácií PCBM v roztoku. Druhý absorpčný pás v oblasti 610 nm (V* pásu) a oblasti 682 nm, Q-pásu, je preukázateľné, že PCBM v tejto oblasti svetla už neabsorbujú, čo sa odráža aj na absorpčnom spektre, kde všetky maxima absorpcii sú v na rovnakej hodnote.



Obr. 31 Absorpcia PC22 s konštantnou koncentráciou 10^{-5} M a rôznou koncentráciou PCBM. Sú viditeľné tri absorpčné pásy. Prvý v oblasti 340-360 nm, tzv. Soretov pás, kde môžeme pozorovať pokles absorpcie v závislosti na klesajúcej koncentracii PCBM v roztoku, druhý v oblasti 610 nm a posledný v oblasti 682 nm, tzv. Q-pás. V týchto oblastiach je pozorovateľné to, že PCBM už svetlo neabsorbujú a tým pádom hodnoty absorpcie PC22 sú na jednej hodnote.

5.1.3 Fluorescenčná spektrometria

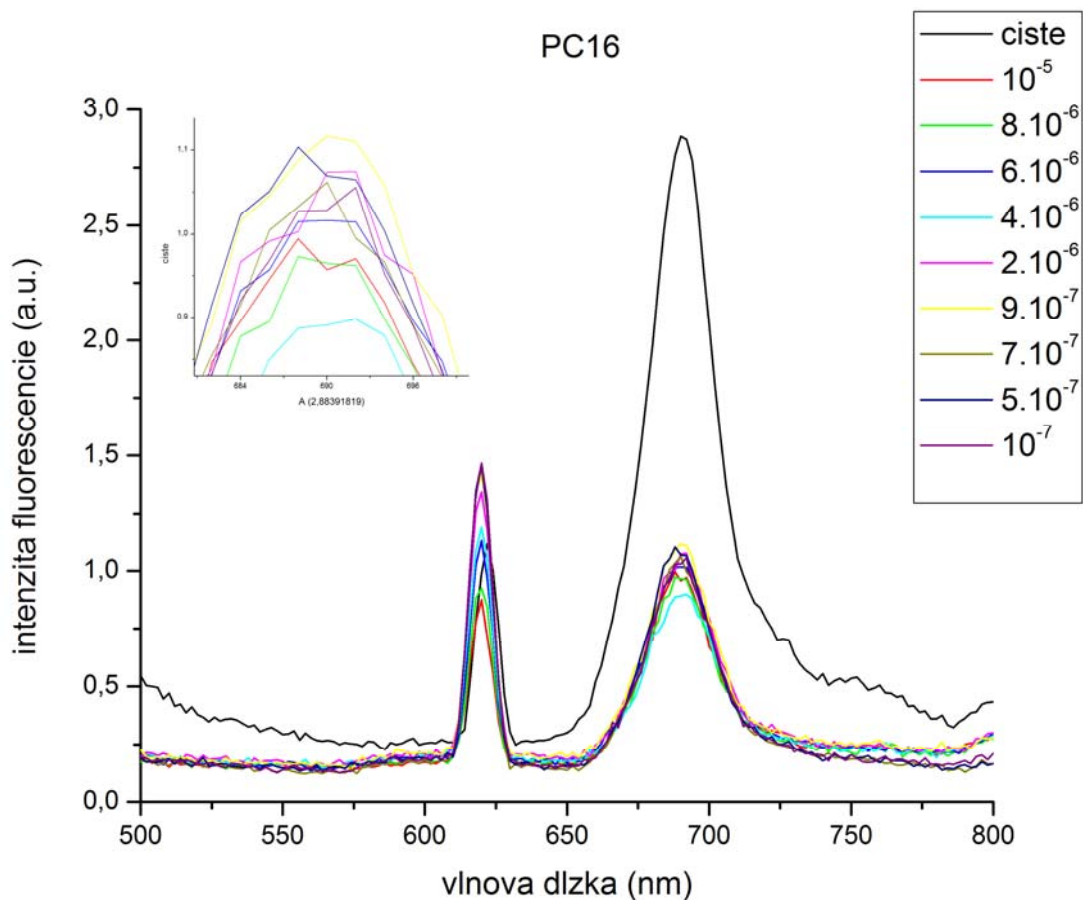
Na meranie zhášania fluorescence MPC a PCBM boli použité totožné roztoky o zvolenej koncentračnej rade 10^{-7} až 10^{-5} . V prvom rade boli zmerané emisné spektrá MPC o koncentrácií 10^{-5} M bez pridania zhášača PCBM. Ich fluorescenčné spektrá sú vynesené v grafe na obrázku č.32.



Obr. 32 Fluorescenčné spektrá všetkých nami meranými MPC. Je viditeľné že intenzita fluorescence roztokov MPC bez pridania PCBM má dve fluorescenčné maximá. Oblasť 610 nm, čo je spôsobené výskytom druhej harmonickej vlny zvolenej excitačnej vlnovej dĺžky a oblasť 690 nm.

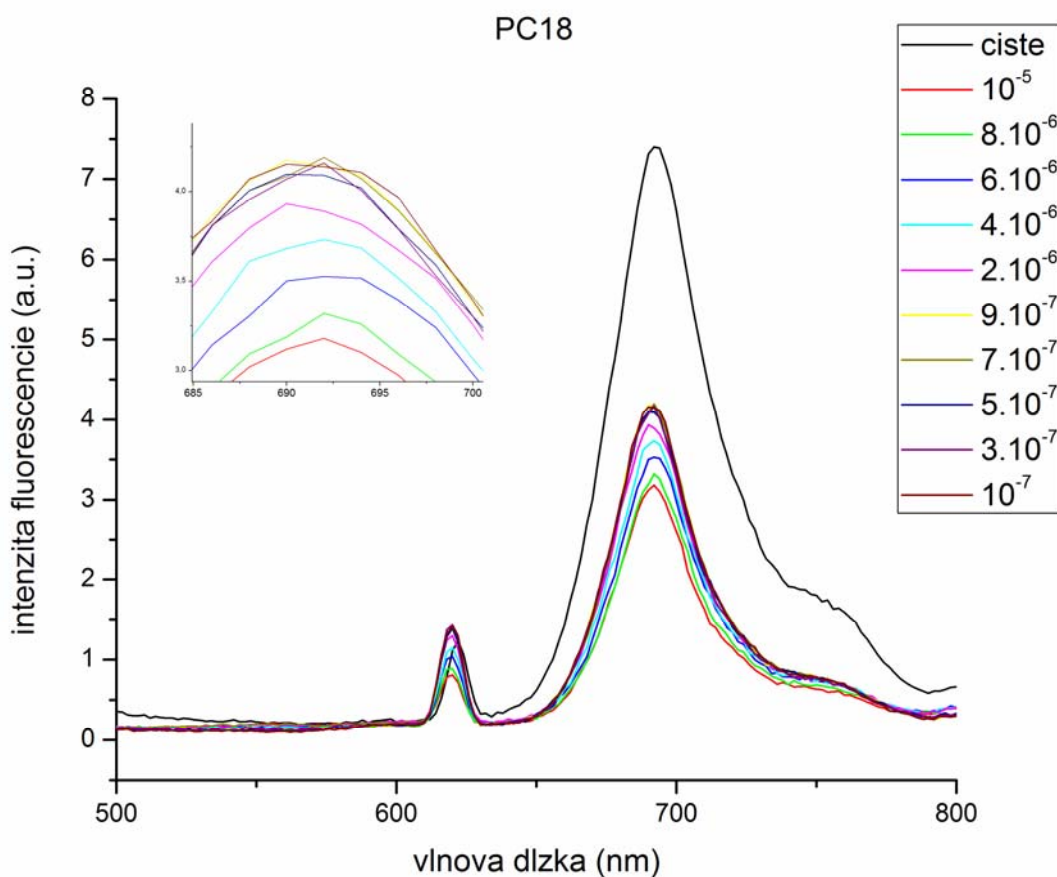
Hodnoty maxim intenzity fluorescence čistých roztokov boli následne porovnávané s hodnotami intenzít fluorescence roztokov s meniacou sa koncentráciou PCBM. Intenzita fluorescence klesá v poradí PC21, PC18, PC22, PC16. PC 20 nevykazuje fluorescenciu pri žiadnej excitačnej vlnovej.

Ďalej bol sledovaný prípadný vplyv PCBM na intenzitu fluorescenčných spektier. Pre PC16 a PC18 boli emisné spektrá premerané pri excitačnej vlnovej dĺžke 310 nm, hodnote napätia detektoru 1275 V, kroku 2 nm, rozsahu merania 480 až 900 nm pre PC16 a 600 až 820 nm pre PC18 s očakávanou emisiou na hodnote 690 nm. Z grafu na obrázku č.34, ktorý zobrazuje priebeh zhášania fluorescence PC16 v očakávanej oblasti okolo 690 nm, nie je viditeľný pokles fluorescence koncentračnej rady. Všetky hodnoty maxim emisií sú v relatívne konštantnej hodnote. Výsledky môžu byť ovplyvnené chybou meracieho prístroja, pretože pokles prebieha v rozpore proti koncentračnej rade. Nepresnosti mohli byť zanesené chybou experimentu, pretože prídavky PCBM v nízkych koncentráciách boli veľmi malé. Z hodnôt nie je možné ďalej vyniesť závislosť poklesu intenzity fluorescence v stúpajúcej koncentracii PCBM.

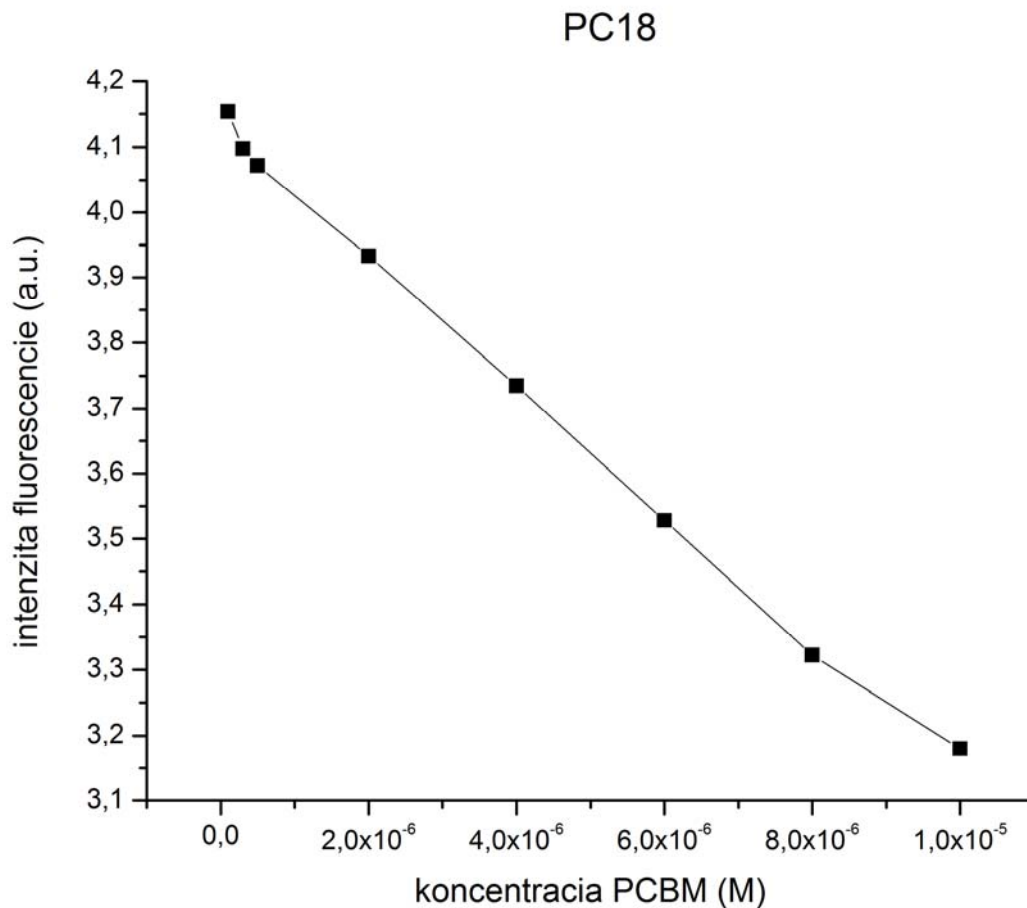


Obr. 33 Fluorescenčné spektrá roztoku PC16 bez pridania a s pridaním PCBM o zvolenej koncentračnej rade. Je pozorovateľné, že PCBM má vplyv na intenzitu fluorescence PC16, čo je zobrazené aj v grafe. Intenzita roztoku PC16 je viacnásobne vyššia ako intenzita roztokov PC16 a PCBM. Tiež je viditeľné, že intenzita fluorescence týchto roztokov je relatívne konštantná.

V prípade PC18 je taktiež viditeľný pokles fluorescence, v oblasti očakávanej fluorescence na hodnote 690 nm, v závislosti na narastajúcej koncentracii PCBM v roztoku v grafe na obrázku č.34. Tento pokles je taktiež zanesený miernou chybou, kde dvojica záznamov sa odchyľuje a nekorešponduje s predpokladom klesajúcej fluorescence. Môže to byť odôvodnené znovu chybou experimentu, kde pridávaním PCBM v nízkych koncentráciách mohlo dôjsť k nepresnostiam. Po odstránení chybových bodov bol získaný priebeh fluorescence PC18 podľa očakávaného trendu, ktorý zobrazuje graf závislosti intenzity fluorescence na koncentracii PCBM na obrázku č.35.

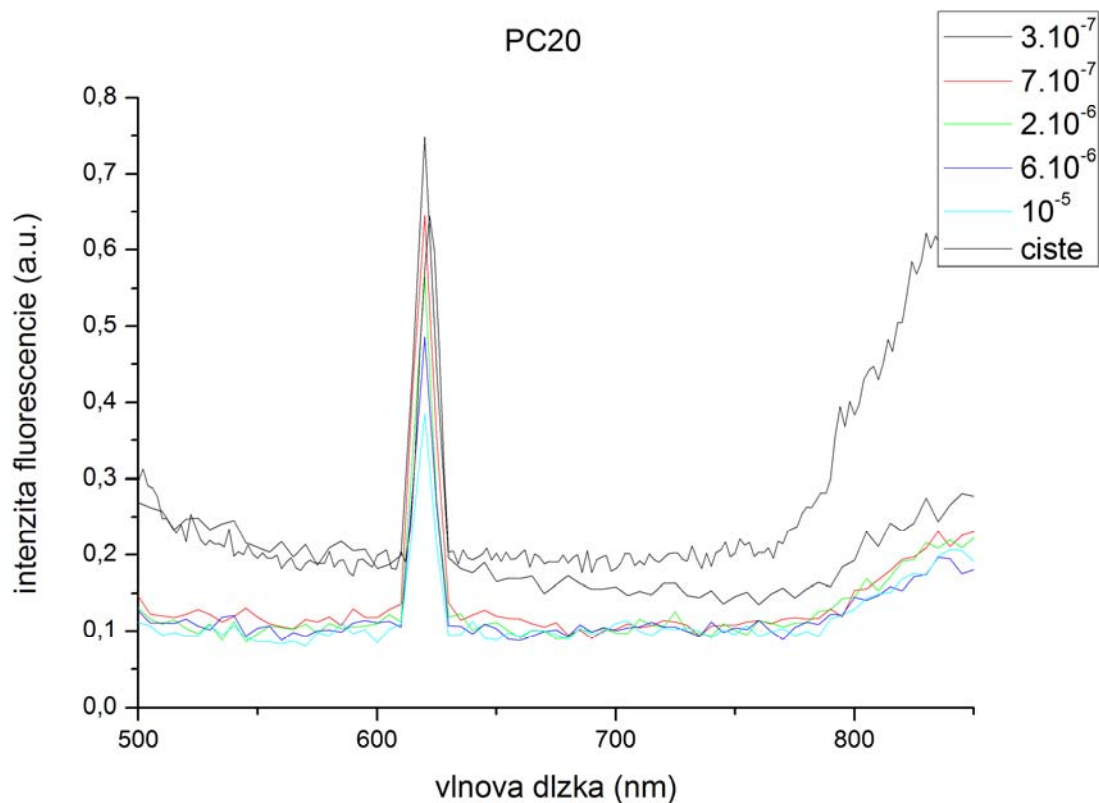


Obr. 34 Emisné spektrá roztokov PC18 bez pridania PCBM a s jeho pridáním v závislosti na zvolenej koncentračnej rade. Je viditeľné, že absorpčné spektrum má maximum v oblasti 690 nm, ako bolo predpokladané. Taktiež graf zobrazuje pokles emisného maxima v závislosti na narastajúcej koncentracii PCBM v roztoku PC18, čo je dobre viditeľné na priblížení v grafe.



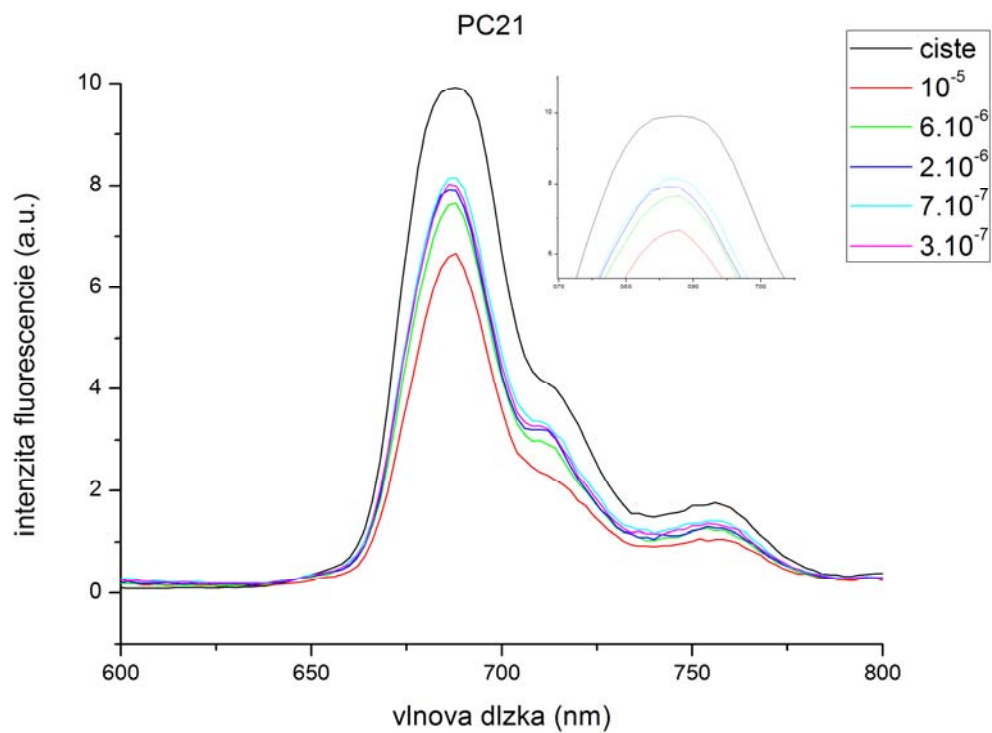
Obr. 35 *Priebeh závislosti intenzity fluorescencie na koncentracii PCBM v roztoku. Je viditeľné, že tento pokles je viac-menej lineárny.*

Namerané spektrá PC20 pri podmienkach emisného scanu, kde excitačná vlnová dĺžka bola stanovená na 310 nm a predpokladaná emisia na 700 nm pri intenzite detektoru 1275 V, kroku 2 a rozsahu 480 až 900 nm, nevykazovali žiadnu fluorescenciu. PC20 nevykazoval fluorescenciu pri žiadnej excitačnej vlnovej dĺžke už v prípade čistého roztoku bez pridania PCBM. V grafe na obrázku č.36 je viditeľný len záznam druhej harmonickej vlny v oblasti 620 nm.

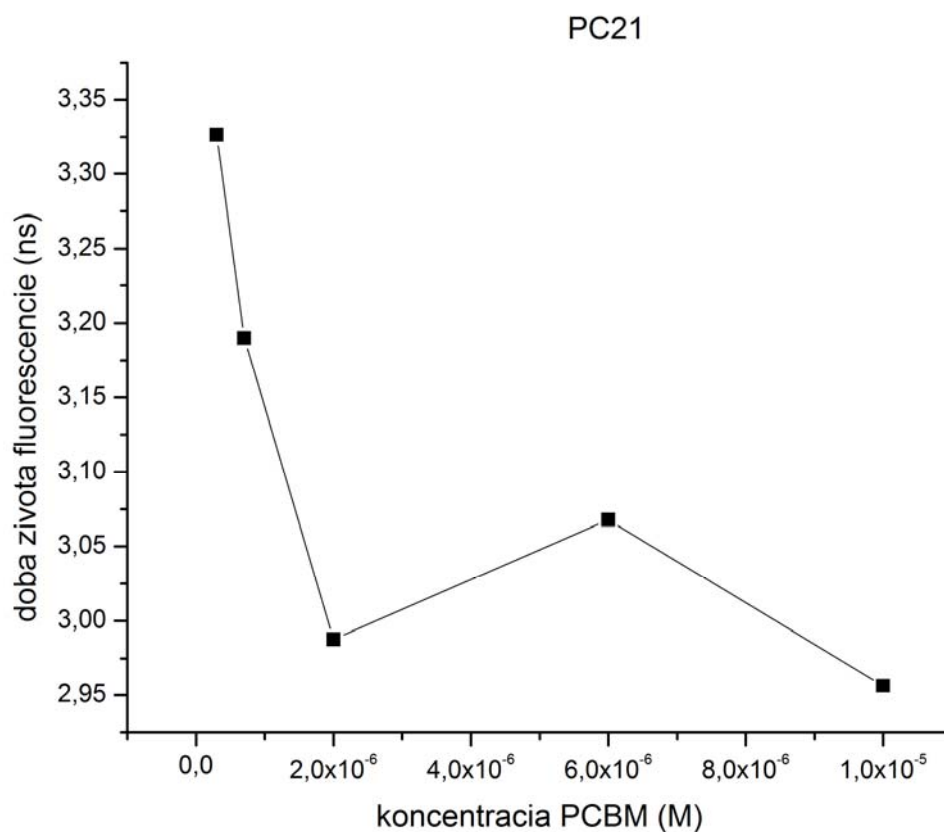


Obr. 36 Emisný záznam PC20, ktorý nevykazuje fluorescenciu..

Záznam emisných spektier poklesu fluorescencie PC21 na obrázku č.37 pri podmienkach merania s očakávanou hodnotou emisie na 690 nm, excitačnou vlnovou dĺžkou 310 nm, krokom 2 a rozsahom merania od 400 po 800 nm je taktiež zanesený miernou chybou, a to v hodnote $3 \cdot 10^{-7}$ M, čo mohlo byť spôsobené nedokonalým prídavkom PCBM. Avšak na pokles fluorescencie v závislosti na stúpajúcej koncentrácií PCBM v roztoku PC21 je v súlade so zvolenou koncentračnou radou. Pokles závislosti intenzity fluorescencie PC21 na meniacej sa koncentrácií PCBM v roztoku je vyneseny v grafe na obrázku č. 38.

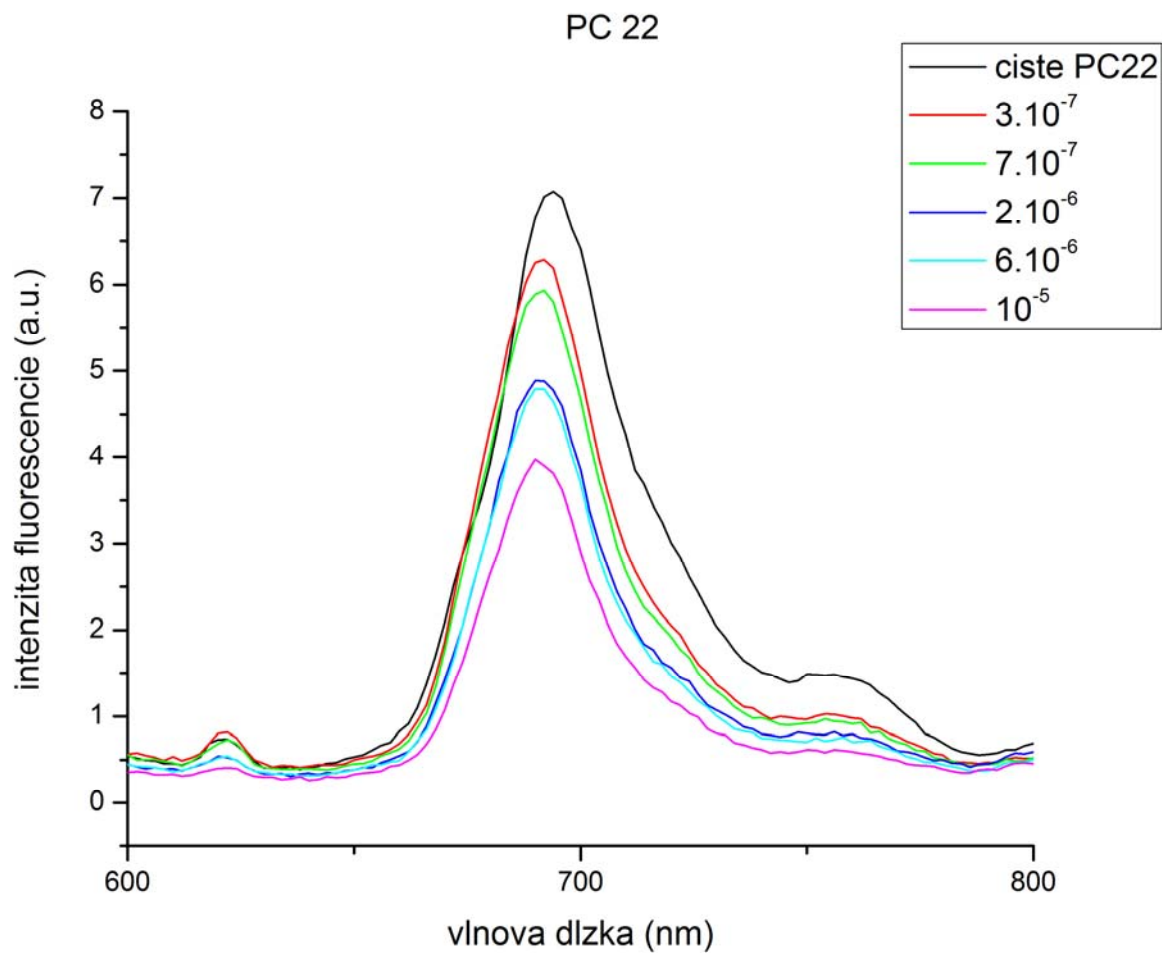


Obr. 37 Fluorescenčné spektrum PC21 bez a s pridaním PCBM o rôznej koncentrácii v súlade so zvolenou koncentračnou radou. Je dobre viditeľný pokles fluorescencie PC21, v oblasti 690 nm, v závislosti na narastajúcej koncentrácii PCBM v roztoku.



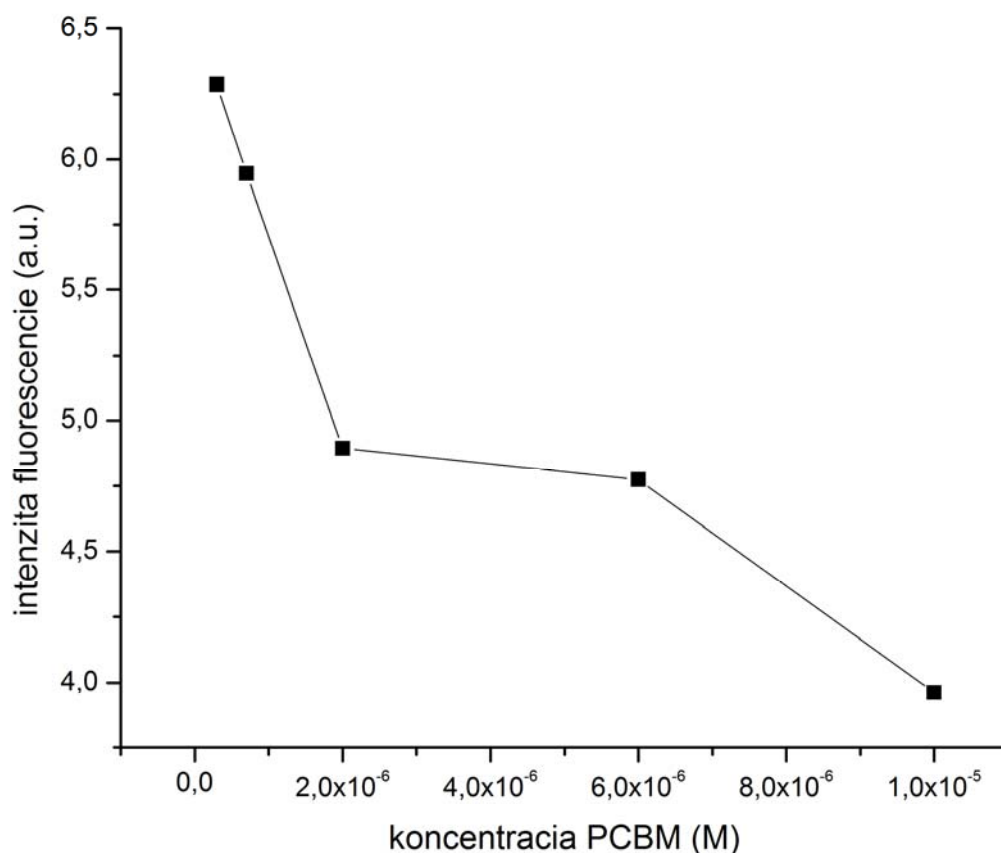
Obr. 38 Pokles intenzity fluorescence PC21 v závislosti na stúpajúcej koncentrácii PCBM v roztoku.

Emisné spektrá PC22 zobrazené v grafe na obrázku č.39 preukazujú predpokladaný pokles intenzity fluorescence v závislosti na narastajúcej koncentrácii PCBM v roztoku PC22 za týchto podmienok merania; očakávanou hodnotou emisie na 690 nm, excitačnou vlnovou dĺžkou 310 nm, krokom 2 nm a rozsahom merania od 500 po 850 nm. Priebeh závislosti poklesu fluorescence na meniacej sa koncentrácii PCBM v roztoku PC22 zobrazuje graf na obrázku č.40.



Obr. 39 Emisné spektrá PC22 bez a s pridaním PCBM. Spektrá vykazujú pokles intenzity fluorescencie PC22 v závislosti na narastajúcej koncentrácii PCBM v roztoku PC22. Je viditeľné, že hodnoty emisných maxím fluorescencie sa nachádzajú v oblasti 690 nm, ako bolo predpokladané.

PC22



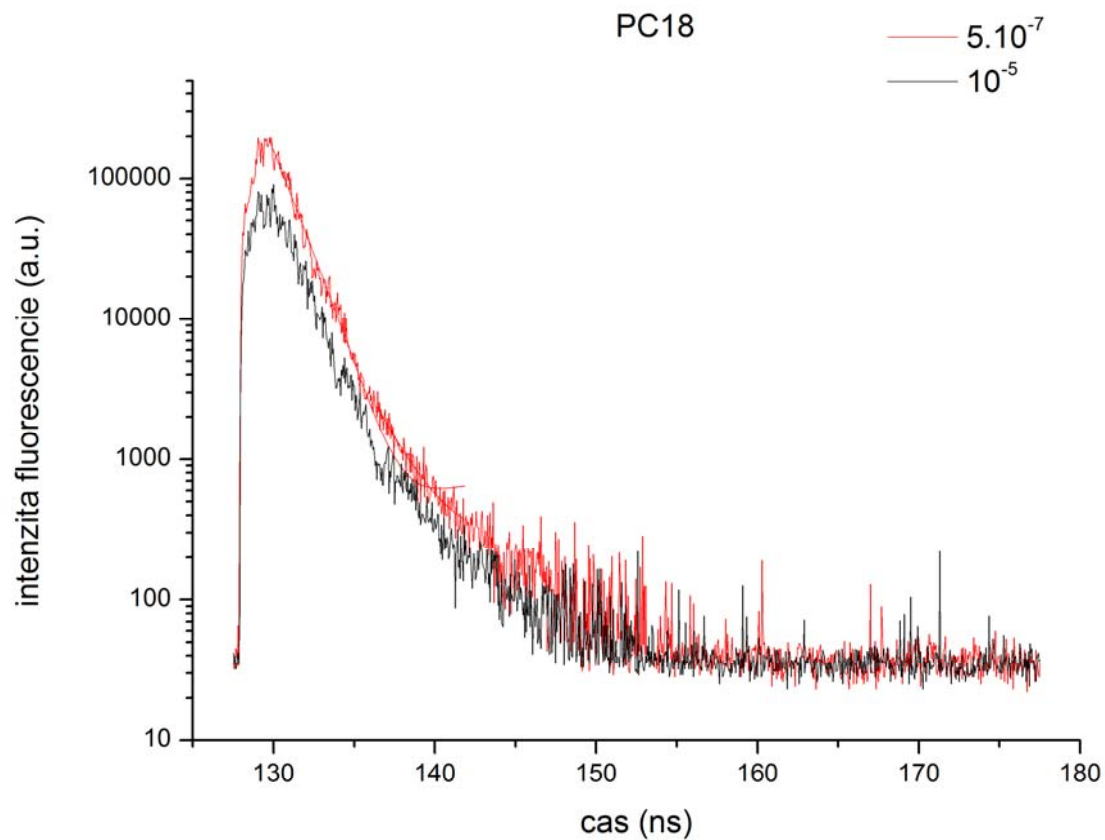
Obr. 40 Závislosť intenzity fluorescencie na koncentracií PCBM v roztoku PC22. Je viditeľné, že pokles intenzity fluorescencie PC22 v závislosti na stúpajúcej koncentracií PCBM nieje lineárny.

5.1.4 Časovo rozlíšená fluorescencia

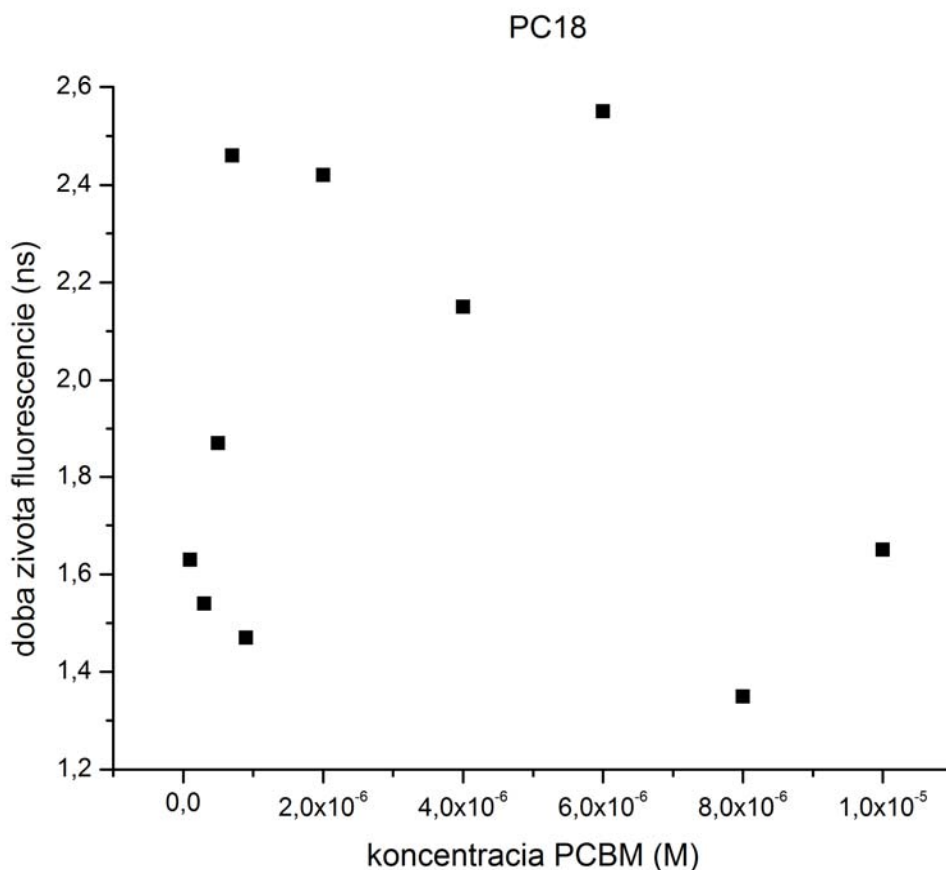
Pre meranie časovo rozlíšenej fluorescencie boli použité totožné koncentračné rady MPC v závislosti na meniacej sa koncentracií PCBM ako pri ostatných meraniach. Po predchádzajúcich meraniach fluorescencie, nazývanej aj steady-state boli použité tie materiály, ktoré vykazovali pokles fluorescencie v závislosti na stúpajúcej koncentracií PCBM v roztoku MPC. V našom prípade PC 18, PC21 a PC22.

Pre roztoky PC18 a PCBM o rôznej koncentracií podľa zvolenej koncentračnej rady boli pomocou nanosekundového lasera získané doby života fluorescencie, kde na obrázku č.41. môžeme vidieť porovnanie dvoch záznamov z merania. Podmienky pre meranie boli zvolené takto; energia lasera 280 μ J pri 20 jednotách, oneskorením 127,5 ns, krokom 50 ps, gain 150, merané 1000 krát, akumulácia 3, filter č.3. Následne boli odčítané doby života pre všetky nami zvolené koncentrácie PC18 a PCBM a vyneseny priebeh do grafu na obrázku č.41. Časy boli získané pomocou preloženia z maxima intenzity fluorescencie pomocou funkcie ExpDecay2 v programe OriginLabs8. Zo získaných hodnôt nie je možné pre PC18 vyniesť závislosť poklesu doby života fluorescencie, pretože záznamy ovplyvnené chybou vykazovali relatívne konštantne hodnoty v rozmedzí 2,6-1,4 ns, čo je aj viditeľné na samotných

záznamoch v grafe na obrázku č.41. Na základe tohto artefaktu je možné vylúčiť prítomnosť dynamického zhášania. Záznamy boli zanesené silným šumom z lasera.

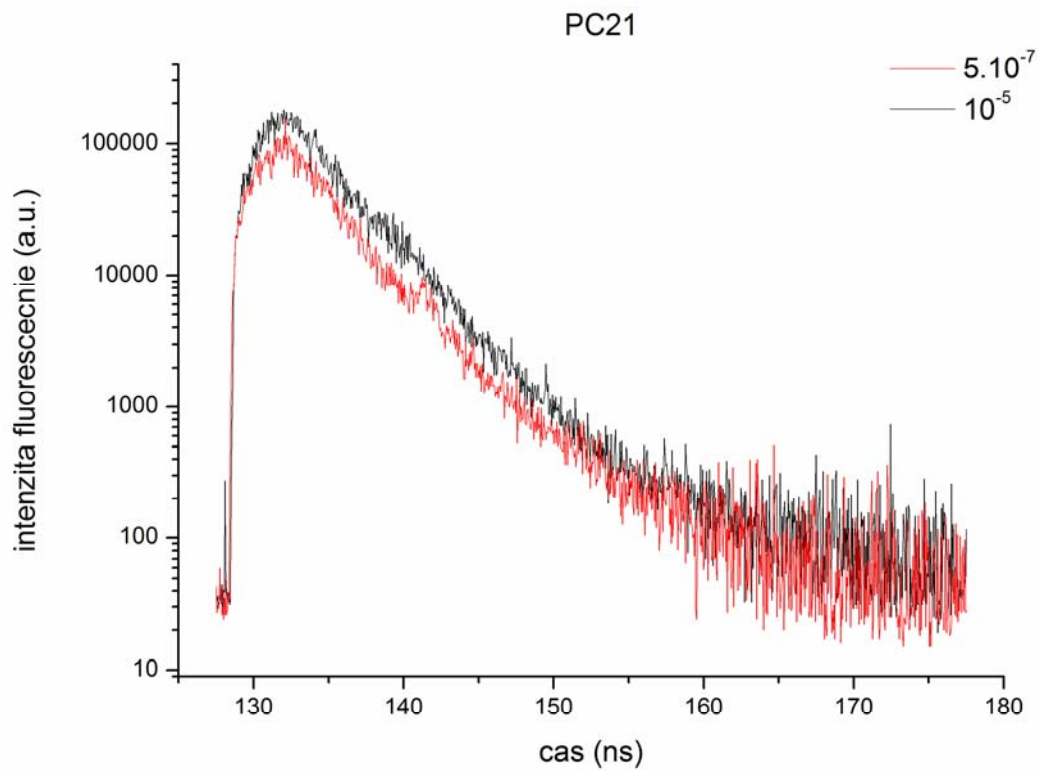


Obr. 41 Záznam doby života fluorescencie porovnávajúci dve rôzne koncentrácie PCBM v roztoku PC18. Je viditeľné, že aj tu intenzita fluorescencie klesá v závislosti na stúpajúcej koncentrácii PCBM v roztoku PC18.

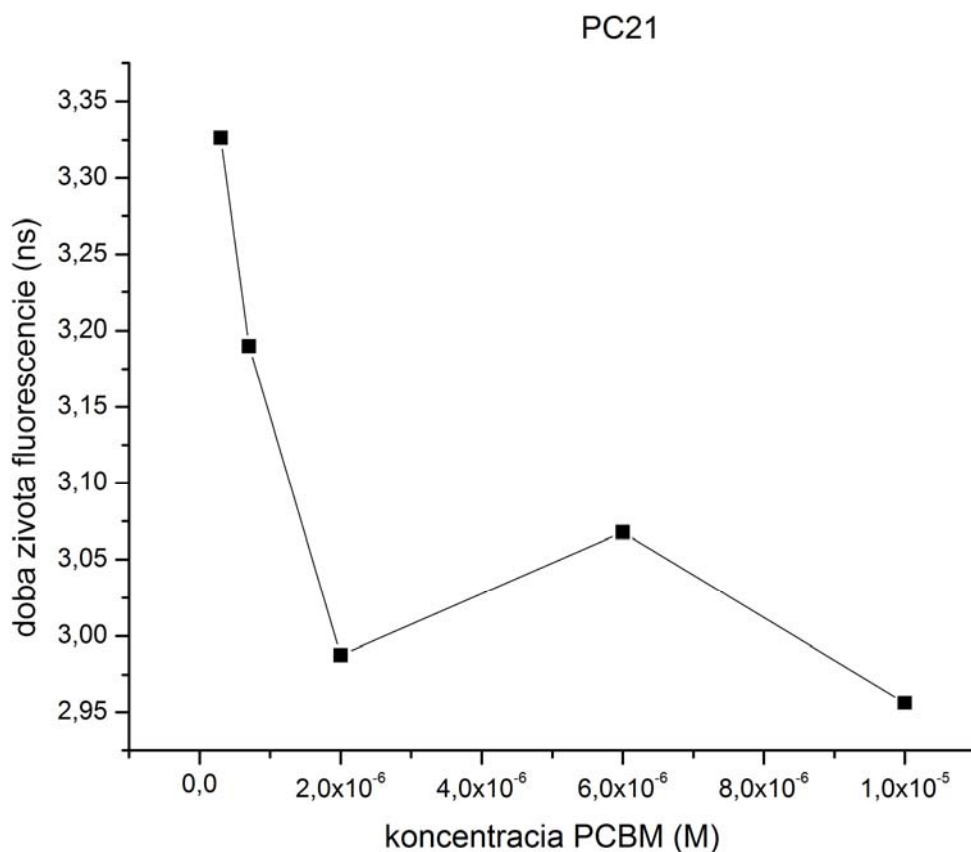


Obr. 42 Doby života PC18 o roznej koncentrácii PCBM. Hodnoty nenasvedčujú poklesu intenzity v závislosti na koncentračnej rade PCBM v PC18. Preto nebolo možné vyniesť závislosť ako v prípade fluorescence (steady-state) na obrázku č.34.

Pre PC 21 boli podmienky merania rovnaké, líšili sa len energiou kde pri 20 jednotkách sme získali 270 μJ . Doby života fluorescence v prípade PC21 a rôznej koncentrácii PCBM vykazovali relatívne rovnaké hodnoty v okolí 2,9-3,3 ns. V grafe na obrázku č. 43 je zobrazené porovnanie doby života dvoch rôznych koncentrácií PCBM v roztoku PC21. Aj tu je viditeľný pokles intenzity fluorescence na základe stúpajúcej koncentrácie PCBM v roztoku. Hodnoty v grafe na obrázku č.44 boli získané rovnakým spôsobom ako v prípade PC18. V grafe je viditeľné, že doby života fluorescence PC21 v závislosti na zvyšujúcej sa koncentracii PCBM sa znižujú.

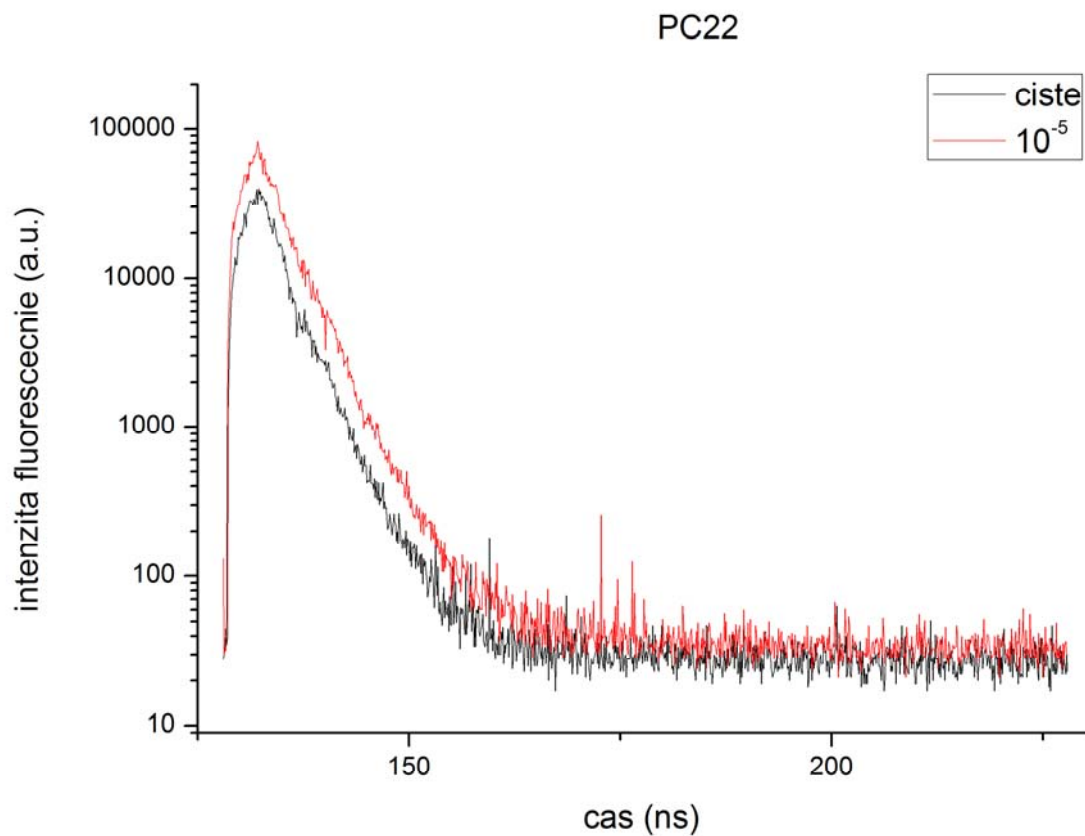


Obr. 43 Záznam doby života fluorescencie porovnávajúci dve rôzne koncentrácie PCBM v roztoku PC21. Je viditeľné, že aj tu intenzita fluorescencie klesá v závislosti na stúpajúcej koncentrácii PCBM v roztoku PC21 a taktiež doby života sa skracujú.

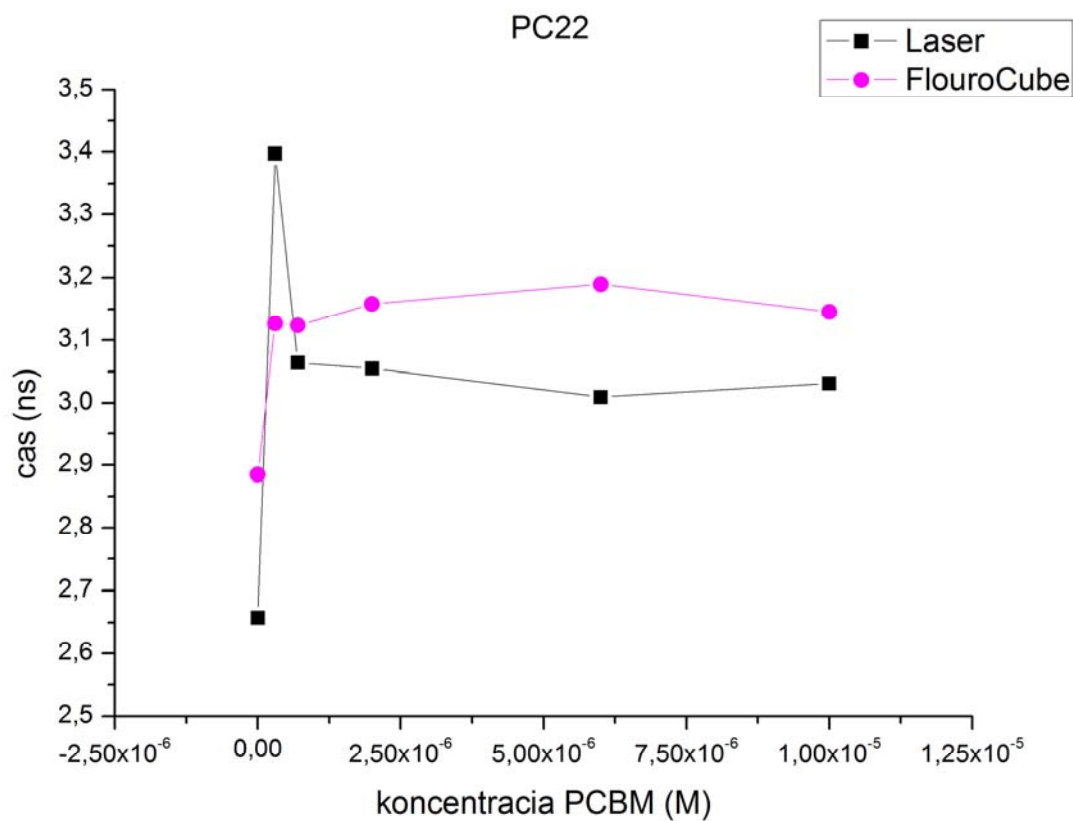


Obr. 44 *Priebeh poklesu doby života fluorescencie PC21 v závislosti na zvyšujúcej sa koncentrácii PCBM v roztoku PC21. Je viditeľné, že všetky hodnoty fluorescencie sú v rozmedzí 2,9-3,4 ns. Tento klesajúci trend nasvedčuje prítomnosti dynamického zhasania.*

Pre PC22 sme použili dve meracie zariadenia a to nanosekundový laser a fluorescenčný spektrometer FluoroCube s laserovou diódou o vlnovej dĺžke 360 nm. Podmienky pre meranie na lasery boli totožné s PC18 až na rozsah merania, kde pri PC22 bolo oneskorenie pulzu lasera nadstavené na 128 ns a krokom 100 ps. V grafe na obrázku č. 45 je porovnaná intenzita fluorescencie PC22 bez prídavku PCBM a PC22 o koncentracii 10^{-5} PCBM. Znovu je pozorovateľný pokles intenzity fluorescencie v závislosti na narastajúcej koncentrácii PCBM v roztoku PC22. Podobne ako v prípade PC18 a PC21 získanie doby života fluorescencie boli vyhodnotené pomocou programu OriginLab8. Závislosť doby života fluorescencií na koncentrácii PCBM je vynesená v grafe na obrázku č. 46. Je preukázateľné, že roztok bez prídania PCBM má nižšiu dobu života fluorescencie ako roztoky PC22 s prídanim rôznej koncentrácie PCBM. Ďalej je pozorovateľné, že doby života roztokov PC22 s rôznou koncentraciou PCBM majú relatívne totožne doby života, čo nasvedčuje o prítomnosti statického zhasania. Podobné hodnoty boli namerané aj druhou metódou stanovenia doby života fluorescencie PC22.



Obr. 45 Porovnanie intenzity fluorescencie PC22 bez pridania PCBM a s pridanim PCBM o koncentracii 10^{-5} M. Aj v tomto pripade je pozorovatelny pokles intenzity fluorescencie v zavislosti na narastajucej koncentrácii PCBM v roztoku PC22.



Obr. 46 Porovnanie doby života fluorescencie PC22 meranej nanosekundový laserom a fluorescenčným spektrometrom FlouroCube. Je viditeľné, že namerané hodnoty majú skoro podobnú hodnotu. Doby života fluorescencie PC22 s pridaním PCBM o rôznej koncentracii majú dlhšiu dobu života ako PC22 bez jeho pridania. Ďalej môžeme pozorovať, že doby života fluorescencie získané z oboch zariadení sú relatívne zhodné a vykazujú linearitu, čo naznačuje na prítomnosť statického zhášania.

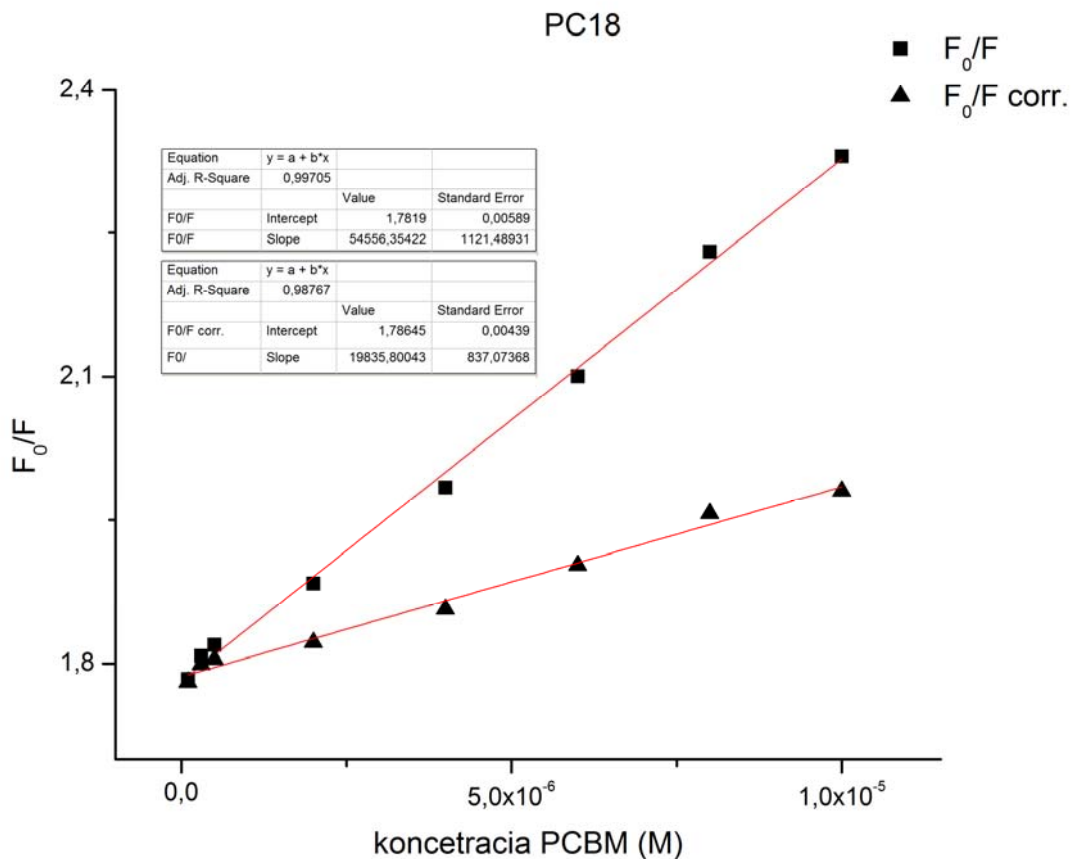
5.1.5 Stanovenie zhášania pomocou Stern-Volmerovej rovnice

Pomocou Stern-Volmerového vzťahu, viac informácií v kapitole 3.12.1, boli vynesené závislosti pomeru intenzity fluorescence MPc bez PCBM (F_0) a MPc s prídavkom PCBM o rôznej koncentrácií (F) v závislosti na meniacej sa koncentrácií PCBM v roztoku (Q). Tieto závislosti boli vynesené pre PC18, PC21 a PC22 zobrazené v grafoch na obrázkoch č.47,48 a 49. Pre odstránenie vplyvu reabsorpcie PCBM, pretože sa potvrdilo, že PCBM absorbuje v rovnakej oblasti ako MPc (330-340 nm, Soretov pás), bola vykonaná korekcia podľa rovnice

$$F = F_{em} \cdot \frac{1 - e^{-\varepsilon_1 C_1 l}}{\varepsilon_1 C_1} \cdot \frac{\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2}{1 - e^{-(\varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l)}} \cdot \frac{\varepsilon_3 C_3 l}{1 - e^{-\varepsilon_3 C_3 l}} \quad (18)$$

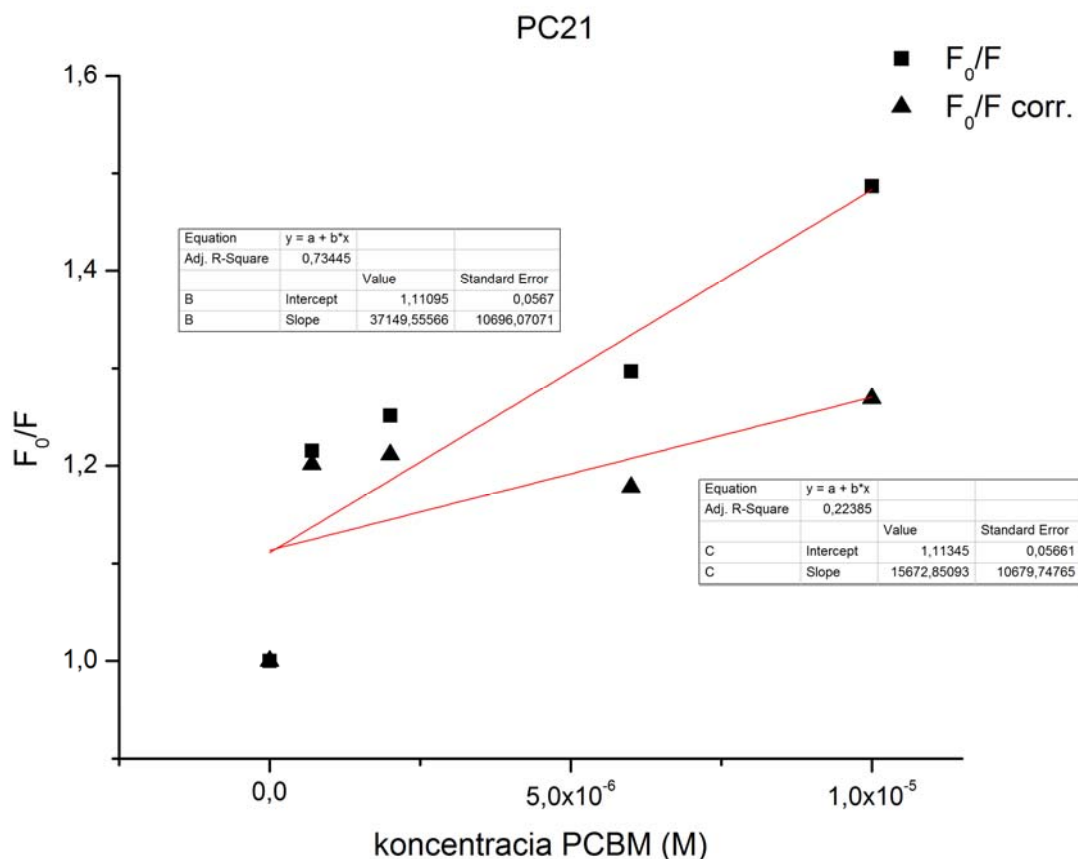
kde F je intenzita fluorescence po korekcií, F_{em} je experimentálne nameraná intenzita fluorescence, C_1 a ε_1 sú koncentrácia a molárny excitačný koeficient MPc pri vlnovej dĺžke 310 nm, C_2 a ε_2 sú koncentrácia a molárny excitačný koeficient PCBM pri vlnovej dĺžke 310 nm, C_3 a ε_3 sú koncentrácia a molárny emisný koeficient PCBM pri vlnovej dĺžke 690nm, l je hrúbka kvety [43]. V našom prípade v oblasti 690 nm boli hodnoty emisie PCBM veľmi malé a tým pádom zanedbateľné. Po prevedenej korekcií bolo zistené, že hodnoty Stern-Volmerovej konštanty síce ostali v rádoch 10^4 no ich hodnoty sa znížili, čo je spôsobené odstránením hodnôt reabsorpcie PCBM v oblasti 310 nm. Vo všetkých prípadoch Stern-Volmerových konštant bude pozorovateľný pokles hodnôt vzniknutý vylúčením vplyvu reabsorpcie PCBM, čo hovorí o tom, že PCBM má vplyv na fluorescenčné spektrá a tie sú zanesené touto chybou.

V prípade PC18 vidíme relatívnu linearitu závislosti F_0/F na Q . Z grafu na obrázku č.47 sme získali hodnoty K_s , Stern-Volmerovej konštanty, rovnej $54,287 \pm (11,5) \cdot 10^3$ l/mol a po korekcií $19,835 \pm (0,84) \cdot 10^3$ l/mol. Korekcia vzťahu nám vylúčila vplyv PCBM (reabsorpcie) v oblasti 310 nm. Z výsledkov merania doby života je možné konštatovať, že doby života v závislosti na narastajúcej koncentrácií PCBM v roztoku PC18 sú zanesené chybou (šum lasera) a vykazujú relatívne konštantné hodnoty. Vďaka tomuto zisteniu môžeme vylúčiť dynamický typ zhášania a na základe obrázku č.35 konštatovať prítomnosť zhášania statického.



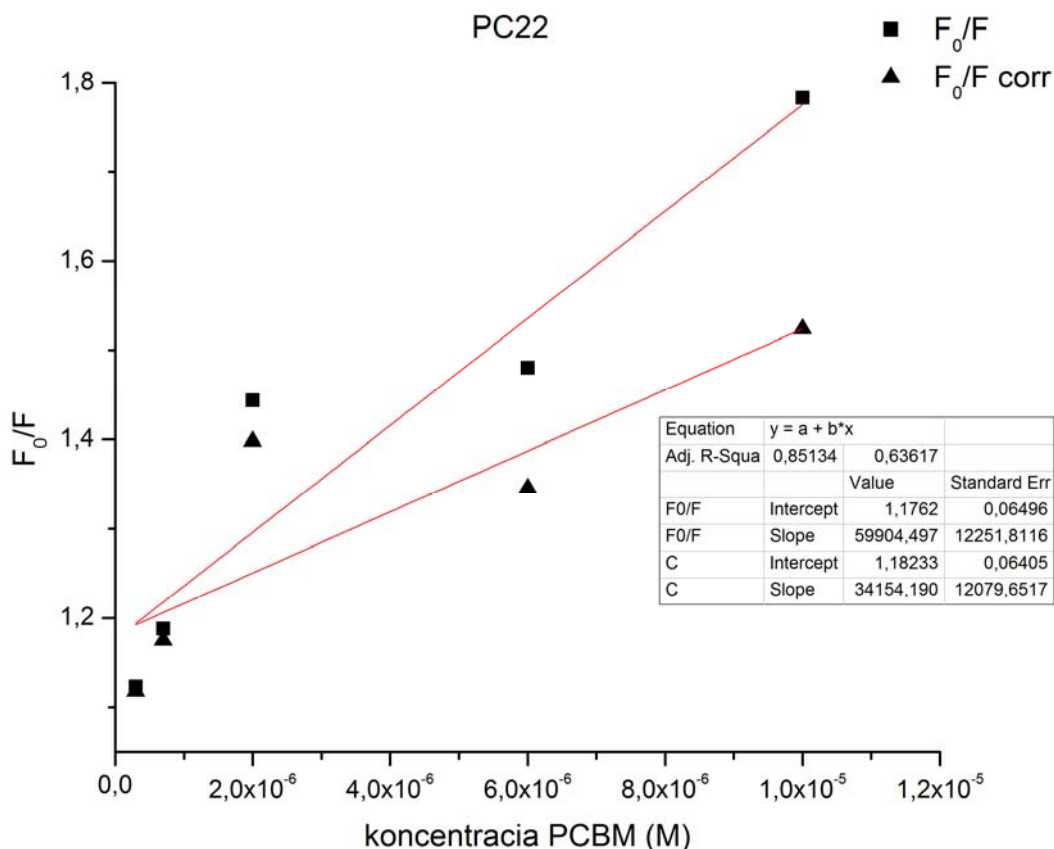
Obr. 47 Priebeh závislosti intenzít fluorescencie PC18 bez pridania PCBM a s jeho pridanim o rôznej koncentrácii F_0/F na koncentracii PCBM meniacej sa v súlade so zvolenou koncentračnou radou Q . Závislosti vykazujú lineárny priebeh, čo potvrdzuje aj hodnota R rovná 0,997 a 0,987. Preložením závislosti lineárnou regresiou sme získali hodnoty Stern-Volmerovej konštanty rovnej $54,287 \pm (11,5) \cdot 10^3$ l/mol a po korekcií $19,835 \pm (0,84) \cdot 10^3$ l/mol.

Pre prípad PC21 závislosti F_0/F na Q tiež zobrazené v grafe na obrázku č.48 vykazujú istú linearitu. Z predchádzajúcich meraní doby života bolo zistené, že doby života fluorescence klesajú v závislosti na stúpajúcej koncentrácii PCBM v roztoku PC21. Vďaka tomuto je môžeme konštatovať prítomnosť dynamického zhasania alebo prítomnosť kombinácie oboch typov zhasania. Získané hodnoty Stern-Volmerovej konštanty nekorigovanej sú $37,149 \pm (10,67) \cdot 10^3$ l/mol a po korekcií $15,672 \pm (10,68) \cdot 10^3$ l/mol.



Obr. 48 Priebeh závislostí intenzít fluorescence PC21 bez pridania PCBM a s jeho pridáním o rôznej koncentrácii F_0/F na koncentracii PCBM meniacej sa v súlade so zvolenou koncentračnou radou Q . Preložením závislostí lineárnou regresiou sme získali hodnoty Stern-Volmerovej konštanty rovnej pred korekciou $37,149 \pm (10,67) \cdot 10^3$ l/mol a po korekcií $15,672 \pm (10,68) \cdot 10^3$ l/mol.

V prípade PC22 závislostí F_0/F na Q v grafe na obrázku č.49 taktiež vykazujú istú linearitu. Vďaka predchádzajúcemu meraniu doby života za pomoci dvoch metód na obrázku č.46, sme zistili, že doby života PC22 sú konštantné a preto nemôžeme hovoriť o prítomnosti dynamického zhasania ale o zhasaní statickom. Z lineárnej regresie na obrázku č.47 boli získané hodnoty Stern-Volmerovej konštanty rovnej $59,904 \pm (12,25) \cdot 10^3$ l/mol.

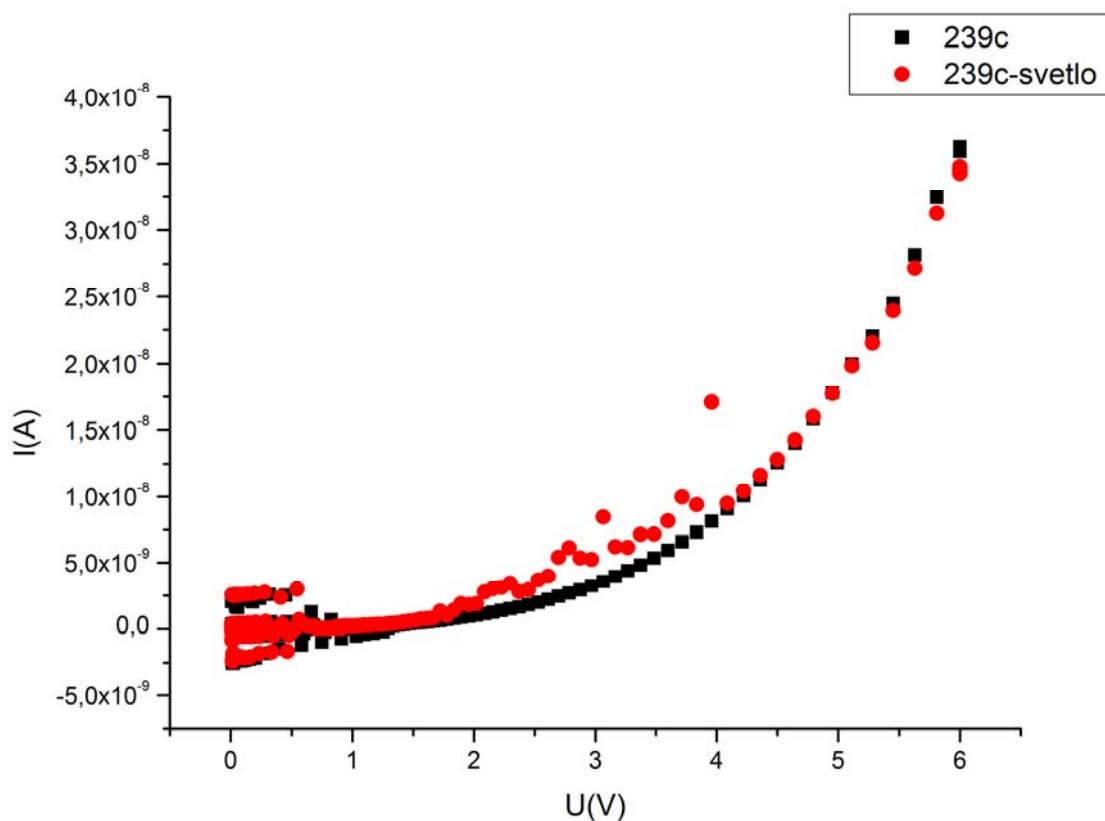


Obr. 49 Priebeh závislosti intenzít fluorescencie PC22 bez pridania PCBM a s jeho pridanim o rôznej koncentrácii F_0/F na koncentracii PCBM meniacej sa v súlade so zvolenou koncentračnou radou Q . Preložením závislosti lineárnou regresiou sme získali hodnotu stern-volmerovej konštanty rovnej pred korekciou $59,904 \pm (12,25) \cdot 10^3$ l/mol a $34,154 \pm (12,01) \cdot 10^3$ l/mol.

5.2 Elektrické merania pripravených solárnych článkov

5.2.1 Meranie rovnomerného prúdu

Všetky solárne články pripravené podľa postupu v kapitole 4.2 a o zložení jednotlivých vrstiev podľa tabuľky č.3 boli podrobené meraniu závislosti prúdu na napätí, takzvanom volt-ampérová charakteristika za tmy a svetla. Svetlo (osvietenie) bolo zaistené xenónovou výbojkou a schému meracieho zariadenia zobrazuje obrázok č.23. Meranie bolo prevádzané postupným zvyšovaním hodnôt napätia a boli zaznamenávané odpovedajúce hodnoty generovaného elektrického prúdu. Meranie bolo prevádzané až do výšky napätia 6 V a prúdy nesmeli presiahnuť hodnotu 10^{-4} A, pretože by mohlo v oboch prípadoch dôjsť ku znehodnoteniu meraných solárnych článkov. Vzorky boli pred samotným meraním umiestnené do kryostatu, následne bol z neho vyčerpaný vzduch pomocou turbomolekulárnej vývevy. Tento proces čerpania trval zhruba jednu hodinu. Merania volt-ampérovej charakteristiky boli najprv prevádzané za tmy a následne za svetla (za pomoci xenónovej žiarivky). Takto zmerané volt-ampérové charakteristiky boli vynesené do grafu na obrázku č.50.



Obr. 50 Zobrazuje volt-ampérovú charakteristiku vzorky č.239.

Z grafu na obrázku č.50 je viditeľné, že začiatočná časť volt-ampérovej charakteristiky je veľmi rozšumená. Následne je viditeľný exponenciálny nárast generovaného elektrického prúdu, ktorý je totožný v oboch prípadoch aj za svetla aj za tmy. Z nami pripravených organických solárnych článkov sa podarilo namerať volt-ampérovú charakteristiku len na jednej elektróde vzorky 239 (ITO/PC22/Al). Ostatné elektródy na tomto článku spolu s ostatnými článkami neboli merateľné. Vzhľadom na to, že tieto solárne články boli len pokusné a ich príprava nebola hlavným obsahom tejto diplomovej práce, nemôžeme vyniesť závery prečo nefungovali. Skôr mali slúžiť len pre porovnanie nami získaných výsledkov z optických meraní.

6 ZÁVERY

Diplomová práca bola zameraná na charakterizáciu nových nanomateriálov, metaloftalocyanínov ako elektrón-donorov a fullerenu (PCBM) ako elektrón-akceptoru, pre organickú elektroniku a fotovoltaiiku. Boli pripravené koncentračné rady PCBM s konštantnou koncentráciou MPc, 10^{-5} M, o rôznom centrálnom atóme a bočných substituentoch (pre podrobné informácie o centrálnych atómoch a bočných substituentoch vid' prílohu) Bol sledovaný vplyv centrálného atómu a bočných substituentov na absorpčné spektrá, kde výsledky boli získané pomocou metódy UV-vis spektroskopie s následnými závermi:

- Zo záznamov získaných pomocou metódy UV-vis MPc bez prídania PCBM je viditeľné, že absorpčné maximá PC16,18,21 a 22 sa nachádzali v oblasti Q-pásu na hodnote 690 nm, kdežto PC20 ho mal posunutú v tejto oblasti na hodnotu 670 nm. Intenzita absorpcie v oblasti Q-pásu klesá v tomto poradí PC22, 18, 21 a PC16. Intenzita absorpcie v prípade PC20 bola najnižšia v rámci skúmaných metaloftalocyanínov. Taktiež je viditeľná rovnaká závislosť poklesu intenzity absorpcie svetla v oblasti Soretovho pásu v oblasti 340-355 nm ako v prípade Q-pásu.
- Pripravené koncentračné rady s konštantnou koncentráciou MPc na hodnote 10^{-5} M a premenlivou koncentráciou PCBM (10^{-7} - 10^{-5} M) vykazovali pokles v absorpcii prechádzajúceho svetla vzhľadom na klesajúcu koncentráciu PCBM v oblasti Soretovho pásu, čo bolo spôsobené absorpciou PCBM v tejto oblasti. Hodnoty absorpcie svetla v oblasti Q-pásu boli konštantné a nevykazovali pokles v závislosti na meniacej sa koncentracii, pretože PCBM tu svetlo neabsorbuje.

Pomocou fluorescenčnej spektrometrie a časovo rozlíšenej fluorescence bol sledovaný fenomén zhášania fluorescence (quenchingu) a doby života fluorescence v závislosti na meniacej sa koncentracii PCBM v roztokoch MPc:

- Bol potvrdený predpoklad vplyvu PCBM (zhášača) na intenzitu fluorescence, a to tým, že so zvyšujúcou sa koncentráciou PCBM v roztoku MPc intenzita fluorescence klesala.
- V prípade PC16 nebolo možné dokonale rozlíšiť závislosť poklesu intenzity fluorescence na meniacej sa koncentracii zhášača PCBM, z čoho ďalej nebolo možné vyniesť závislosť F_0/F na Q a určiť o aký typ zhášania sa jedná.
- V prípade PC18 bol potvrdený predpoklad o vplyve PCBM na intenzitu fluorescence, ktorá vykazovala klesajúcu závislosť na stúpajúcej koncentracii PCBM v roztoku PC18, taktiež bola vynesená závislosť F_0/F na Q, z ktorej bola získaná hodnota stern-volmerovej konštanty. Doby života fluorescence neposkytli žiadne informácie. Všetky získané informácie smerujú k záveru, že v prípade PC18 sa jedná o statické zhášanie.
- PC20 nevykazoval fluorescenciu v závislosti na zvolenej koncentračnej rade.
- V prípade PC21 bola potvrdená prítomnosť dynamického zhášania. Fluorescenčné spektrá korešpondovali so zvolenou koncentračnou radou PCBM v roztoku, taktiež aj doby života. Obe veličiny klesali v závislosti na stúpajúcej koncentracii PCBM v roztoku PC21. Rovnako ako v prípade PC18 bola vynesená závislosť F_0/F na Q a z nej získaná hodnota stern-volmerovej konštanty zhášania fluorescence.

- V prípade PC22 bola preukázaná prítomnosť statického zhášania. Pokles intenzity fluorescence korešpondovali so zvolenou koncentračnou radou PCBM v roztoku, z čoho bola vynesená závislosť F_0/F na Q a získaná hodnota stern-volmerovej konštanty. Hodnoty časov doby života však vykazovali konštantné hodnoty, v oboch prípadoch meracích zariadení.
- Vo všetkých prípadoch Stern-Volmerových konštant boli hodnoty len orientačné a nebolo s nimi ďalej pracované. Je však možné poukázať na vplyv PCBM na maximá emisií daných zmesí MPC+PCBM. Preto bola prevedená korekcia, ktorá tento vplyv odstránila.

V rámci tejto diplomovej práce bolo charakterizovaných päť rôznych metaloftalocyanínov. Je možné konštatovať, že zo skúmaných MPC je možné potenciálne využiť PC18, PC21 a PC22, pretože vykazovali požadované vlastnosti fotoluminiscencie. V prípade PC16 nie je možné vyniesť jasný záver o jeho použití, pretože zvolená koncentračná rada nemusela byť vhodná. V prípade PC20 nebola preukázaná fluorescencia.

Pre potvrdenie získaných výsledkov z optických meraní v roztokoch boli pripravené skúšobne solárne články, čo však nebolo predmetom tejto diplomovej práce. V ani jednom prípade sa nepodarilo namerať požadované závislosti volt-ampérových charakteristík.

7 ZOZNAM SKRATIEK A CUDZÍCH POJMOV

OSC	Organický solárny článok
Pc	Ftalocyanín
CuPc	Meďnatý ftalocyanín
ZnPc	Zinočnatý ftalocyanín
SnPc	Cínatý ftalocyanín
AlPcCl	Chlorid hlimitého ftalocaynínu
P3HT	Poly(3-hexylthiofen)
MPc	Metaloftalocyanín
PTCDI	Perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl diimide
STM	Rastrovací tunelový mikroskop
AFM	Mikroskop využívajúci atómovú silu
NSOM	Optický rastrovací sondový mikroskop blízkeho poľa
VE	Vákuové naparovanie
I_{SC}	Prúd nakrátko
U_{OC}	Napätie naprázdno
FF	Faktor plnenia
η	Účinnosť premeny energie zariadenia.
I_{SC}	Short Circuit - prúd pri nulovom napätí
U_{OC}	Open Circuit - napätie pri nulovom prúde
BCP	Bathocuproin
Alq ₃	Tris-8-hydroxy-guinolinato alumínium
Bphen	Bathophenantrolin
F	Intenzita elektrického poľa
U	Napätie priložené na vzorku
d	Hrúbka vzorky medzi elektródami
j	Prúdová hustota
σ	Elektrická vodivosť (konduktivita).
Q	Celkový náboj
n	Koncentrácia voľných nosičov náboja
μ	Pohyblivosť voľných nosičov náboja
R	Odpor
v	Rýchlosť nosičov náboja
$\Delta\sigma$	Fotovodivosť
e	Celkový náboj
Δn	Zmena koncentrácie voľných nosičov náboja pri osvetlení
σ_s	Elektrická vodivosť za svetla
σ_t	Elektrická vodivosť za tmy.
n_f	Koncentrácia voľných fotogenerovaných elektrónov
p_f	Koncentrácia voľných fotogenerovaných dier
G	Rýchlosť fotogenerácie párov elektrón-diera
γ	Rekombinačný koeficient.
I_{ph}	Fotoprúd
e	Elementárny náboj
a	Počet dopadajúcich fotónov na aktívnu plochu vzorku

$N(1-r)[1-\exp(-\alpha d)]$	Počet fotónov absorbovaných vzorkou
r	Koeficient reflexie
α	Absorpčný
Quenching	Zhášanie
HOMO	Najvyšší obsadený molekulový orbitál
LUMO	Najnižší neobsadený molekulový orbitál
Down-sizing	Znižovanie veľkosti
VIS	Denné svetlo
UV	Ultrafialové svetlo
A	Absorpcia žiarenia
c	Koncentrácia absorbujúcej látky
l	Hrúbka vrstvy
ε	Molárny absorpčný koeficient

8 ZOZNAM ZDROJOV

- [1] © 2008 xBizon, s. r. o. [online]. 28.08.2010 [cit. 2011-04-18]. Www.nazeleno.cz. Dostupné z WWW: <<http://www.nazeleno.cz/energie/cez-obnovitelne-zdroje-rostou-solarni-a-vetrna-energie-ne.aspx>>. ISSN 1803-4160.
- [2] *Nanosilver* [online]. 2008 [cit. 2011-02-07]. [Http://sk.nanosilver.cz/co-su-to-notechnologie](http://sk.nanosilver.cz/co-su-to-notechnologie). Dostupné z WWW: <http://sk.nanosilver.cz>
- [3] SUN, S., SACIFTCI, N. S.: *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*. [s.l.] : CRC Press, 2005. 629 s. ISBN 0-8247-5963-X.
- [4] LAPČÍK, L.; PELIKÁN, P.; ČEPPAN, M. *Fotochemické procesy*. Bratislava : Alfa Bratislava, 1989. 424 s. ISBN 80-05-00049-9.
- [5] ZHENHTIAN G., JINLONG Y., PEIHUI L., FUXI G.: Temperature characteristics of optical parameters of phthalocyanine LB films and spin-coated films, *Optical Materials*, **Vol. 27**, 2005, s. 1618-1627.
- [6] ALAMARI S. N, JORAID A.A., AL-RAQA S.Y.: Structural and optical properties of thermally evaporated 1,4,8,11,15,18,22,25-octaethylphthalocyanine thin films, *Thin Solid Films*, 2006, s. 265-270
- [7] GUILLAUD G., SIMON J., GERMAIN J. P.: Methalophtaoocyanines - Gas sensors, resistors and field effect transistors, *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, s. 1433-1484.
- [8] WRÓBEL L. D., BOGUTA A., WÓJCIK R. M.: Ion: Photovoltaic behaviour of nonfluorescence metal-free phthalocyanines, *Nonlinear Optics & Quantum Optics*, **31**, 2004, 333 s .
- [9] JAROSZ L, et al. : Dielectric properties of zinc phthalocyanine thin films: effects of annealing in air and in N₂, *Thin Solid Films* 474, 2005, s. 301 – 305.
- [10] RADHAKRISHNAN S., DESHPANDE D.: Conducting Polymers Functionalized with Phthalocyanine as Nitrogen Dioxide Sensors, *Sensors* **2**, 2002, s.185 – 194.
- [11] BALDINI F., et al.: A new sandwich-type diphtalocyanine as a potential optical transducer for NO₂ detection, *Sens. Actuators B* 51, 1998, s. 176 – 180.
- [12] SPADAVECCHIA J., et al.: A novel multisensing optical approach based on a single phthalocyanine thin films to monitoring volatile organic compounds, *Sens. Actuators B, Chem* 113, 2006, s. 516–525.
- [13] MAGGIONI, G., et al: Optical response of plasma-deposited zinc phthalocyanine films to volatile organic compounds, *Sens. Actuators B*, 2007 submitted.
- [14] *CZECH RE AGENCY* [online]. 2009 [cit. 2010-05-19]. Dostupné z WWW: <http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika>
- [15] SPADAVECCHIA J., et al.: Metallophthalocyanines thin films in array configuration for electronic optical nose applications, *Sens. Actuators B* 96, 2003, s. 489 – 497.
- [16] SNOW A.W. and BARGER W.R., in *Phthalocyanines: properties and applications*, Ed.

- C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, *VCH Publishers*, Vol. 1, New York, 1989, s.367.
- [17] SPADAVECCHIA J., et al.: UV-Vis absorption optosensing materials based on metallophthalocyanines, *Sens. Actuators, B*, Chem 100, 2004, s. 135-138.
- [18] TKACHENKO, N.V., et al.: Photoconductivity of thin organic films. *Applied Surface Science*. 2010, 256, s. 39003905.
- [19] MAGGIONI, G., et al: Deposition of Copper Phthalocyanine Films by Glow-Discharge-induced Sublimation, *Chem. Mater.* 17(7), 2005, s. 1895 – 1904.
- [20] XUE, L., LIU, L.: Planar-diffused photovoltaic device based on the MEH-PPV/PCBM system prepared by solution process. Elsevier : *Solar Energy Materials & Solar Cells* [online]. 2008, vol. 93 [cit. 2009-03-18], s. 501-507.
- [21] LHOTÁK, Pavel. *Chemie fullerenu* [online]. 9/2009 [citováno 2009-04-19]. Dostupné z: <http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf>
- [22] ENGELS, S., NOWAK, A. *Chemické prvky – historie a současnost*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1977. 367 s. ISBN 04-604-77
- [23] HEREMANS, P.; CHEYNS, D.; P. RAND, B.. Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Material Selection and Device Architecture. *Accounts of chemical research*. 2009, 42, s. 1740-1747.
- [24] SUN, S., SACIFTCI, N. S.: *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*. [s.l.] : CRC Press, 2005. 629 s. ISBN 0-8247-5963-X.
- [25] HEGEDUS, S.; LUGUE, A. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2003. 1117 s.
- [26] NUNZI, J.M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*. 2002, 3, s. 523-542.
- [27] KLAUS, D., et al.: (Photo-)conduction measurements during the growth of evaporated bulk heterojunctions of a subphthalocyanine donor and a perfluorinated phthalocyanine acceptor. *Physica status solidi (a)*. 2009, 206, s. 2723 - 2730.
- [28] ZHOU, Y.C., et al.: Substrate dependence of energy level alignment at the donor–acceptor interface in organic photovoltaic devices. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2009, 174, s. 35-39.
- [29] SHARMA, G.D., et al.: Charge conduction process and photoelectrical properties of Schottky barrier device based on sulphonated nickel phthalocyanine. *Journal of Physics and Chemistry of solids*. 2009, 70, s. 1422-1431.
- [30] FENG, Z.; HOU, F.; LEI, D. The influence of electrode buffer layers on the performance of polymer photovoltaic devices. *Renewable Energy*. 2010, 35, s. 1175-1178.
- [31] DAI, J., JIANG, X., WANG, H., YAN, D.: Organic photovoltaic cell employing organic heterojunction as buffer layer. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, pp. 3320-3323.
- [32] KIM, D.Y.; SO, F.; GAO, Y. Aluminum phthalocyanine chloride/C60 organic photovoltaic cells with high open-circuit voltages. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, 93, s. 1688-1691.

- [33] BECKER, K. Exciton blocking layers in organic photovoltaics. *Cornell Center for Material Research*. 2007.
- [34] WANG, N., et al.: Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C60. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010, 94, s. 263-266.
- [35] TRIPATHI, V., et al.: Role of exciton blocking layers in improving efficiency of copper phthalocyanine based organic solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, 354, s. 2901-2904.
- [36] WEITER, M.: Study of electron localised states by photoconductive and luminescence methods in organic semiconductors. [s.l.], 2001. 124 s.
- [37] WWW.ASVSOLAR.SK [online]. 2011 [cit. 2011-02-14]. www.asvsolar.sk. Dostupné z WWW:<<http://www.asvsolar.sk/objects/text/showimage.php?height=480&width=640&data=/domain/solar/files/1265054433princip-pv.gif>>.
- [38] LAKOWICZ, Joseph R. . *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third Edition. University of Maryland School of Medicine Baltimore, MD 21201 : Springer Science+Business Media,, 2006. 1. Introduction to Fluorescence, s. 1-960. ISBN 0-387-31278-1.
- [39] SCHMIDT-MENDLE, L., et al. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science* 2001, 293, 1119–1122.
- [40] ŠEDINA, M. *Organické solární články pro fotovoltaickou přeměnu sluneční energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
- [41] KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*. 2. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132s. ISBN 80-86369-07-2.
- [42] HEINRICHOVÁ, P. Studium vlivu fotochromní reakce na optoelektrické vlastnosti organických polovodičů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 50 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Martin Vala, Ph.D.
- [43] ZHENG, Min, et al. The Interaction Between Conjugated Polymer and Fulleren. *Journal of applied Polymer science*. 1998, vol. 70, s. 599-603.