



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

NOVÉ DIKETOPYRROLOPYRROLY PRO ORGANICKOU FOTOVOLTAIKU

NOVEL DIKETOPYRROLOPYRROLES FOR ORGANIC PHOTOVOLTAICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MICHAL HRABAL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. MARTIN VALA, Ph.D.

BRNO 2013



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0711/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Michal Hrabal	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Nové diketopyrrolopyrroly pro organickou fotovoltaiku

Zadání diplomové práce:

Práce bude zaměřena na studium nových derivátů diketopyrrolopyrrolů (DPP) pro aktivní vrstvu organických fotovoltaických článků. V práci bude pomocí zhášení fluorescence studován přenos náboje mezi DPP a fulereny (PCBM). Pro vybrané materiály budou sestrojeny solární články a určeny parametry popisující fotovoltaické vlastnosti.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

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

Bc. Michal Hrabal
Student(ka)

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt:

Tato práce se zabývá optickou a fotovoltaickou charakterizací derivátů diketopyrrolopyrrolu (DPP), jako materiálů vhodných pro výrobu organických solárních článků s objemovým heteropřechodem. Přenos náboje z donoru (DPP) na akceptor (PCBM) je studován pomocí zhášení fluorescence. Fotovoltaická odezva je studována pomocí Volt – Ampérových charakteristik, ze kterých je možné zjistit parametry, které vypovídají o kvalitě daného článku. Tyto parametry jsou: proudová hustota nakrátko J_{sc} , napětí naprázdno V_{oc} , faktor plnění FF a účinnost přeměny energie PCE . Charakterizace optických vlastností byla provedena pro symetrické deriváty DPP, které oba obsahovaly difenylaminostilbenové skupiny a lišily se v *N*-alkylovém řetězci (U69 a U97). Naopak charakterizace fotovoltaických vlastností byla provedena pro analogické materiály, ale nesymetrické (U70 a U99). Navíc byl charakterizován i materiál U29, který vykazoval velice špatné vlastnosti. Z obou těchto charakterizačních metod je patrné, že lepších výsledků bylo dosaženo s látkami s kratšími solubilizačními skupinami (U69 and U99). Dosažené PCE u látky U70 bylo 0,74 % a u látky U99 až 1,39 %. Z těchto hodnot lze usoudit, že nízkomolekulární organické materiály mohou být použity pro výrobu organických solárních článků.

Abstract:

The aim of this diploma thesis is to conduct optical and photovoltaic characterization of derivatives of diketopyrrolopyrrole (DPP) as materials suitable for fabrication of bulk heterojunction organic solar cells. The charge transfer from donor material (DPP) to acceptor material (PCBM) is studied by a quenching of fluorescence. The photovoltaic response is studied by current – voltage characteristic which can tell us crucial parameters such as short circuit current density J_{sc} , open circuit voltage V_{oc} , fill factor FF and power conversion efficiency PCE . Optical characterization was carried out for symmetrical DPP derivatives (U69 and U97) which both contained diphenylaminostilbene moiety and differed in *N*-alkyl group. On the other hand photovoltaic characterization was conducted for analogous but asymmetrical materials (U70 and U99). Material U29 was characterized as well but its properties proved to be very poor. Both these characterizations tell us that materials with shorter solubilization groups (U69 and U99) are more suitable candidates. Achieved PCE for U70 was 0,74 % and for U99 up to 1,39 %. From these values one can say that small molecule organic materials can be used for fabrication of solar cells.

Klíčová slova:

Diketopyrrolopyrrol, zhášení fluorescence, fotoindukovaný přenos náboje, organická fotovoltaika, organická elektronika, Volt – Ampérová charakteristika, PCBM, objemový heteropřechod.

Key words:

Diketopyrrolopyrrole, quenching of fluorescence, photoinduced charge transfer, organic photovoltaics, organic electronics, current – voltage characteristic, PCBM, bulk heterojunction.

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

PROHLÁŠENÍ

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

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu této práce, doc. Mgr. Martinu Valovi, Ph.D., který musel strávit spoustu bezesných večerů, než se mu tuto práci podařilo zkorigovat. Dále bych rád poděkoval Ing. Janě Honové, která byla více než trpělivá vůči mým různým výstřelkům v laboratoři. Bez ní by byla má práce stěží proveditelná.

Obsah

1	ÚVOD.....	6
2	PRINCIP FUNKCE ORGANICKÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ	8
2.1	Střípky z fyziky polovodičů.....	8
2.2	Elektronová struktura organických látek.....	9
2.3	Exciton.....	10
2.4	Organické solární články	10
2.4.1	Základní principy funkce.....	10
2.4.2	Ztrátové mechanismy	11
2.4.3	P- a n- typ organických polovodičů	12
2.5	Charakterizace solárních článků	13
2.6	Zhášení fluorescence	14
2.6.1	Deaktivací procesy excitovaného singletního stavu.....	16
2.6.2	Zhášení fluorescence	16
3	NÍZKOMOLEKULÁRNÍ ORGANICKÉ MATERIÁLY	19
3.1	Porfyrin a ftalocyanin.....	20
3.2	Deriváty diketopyrrolopyrrolu (DPP).....	22
3.2.1	Aplikace derivátů DPP	22
3.2.2	Změny vlastností derivátů vyvolané přítomností funkčních skupin	23
3.2.3	Současný stav využití nízkomolekulárních derivátů DPP pro OSC	24
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1	Optické vlastnosti studovaných DPP	30
4.2	Fotovoltaické vlastnosti.....	39
4.2.1	Základní charakterizace U29 U70 U99 a DPP(TBFu) ₂	39
4.2.2	Optimalizace vhodných materiálů.....	42
5	ZÁVĚR.....	46
5.1	Optické vlastnosti.....	46
5.2	Fotovoltaické vlastnosti.....	46
6	LITERATURA.....	47
7	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	50

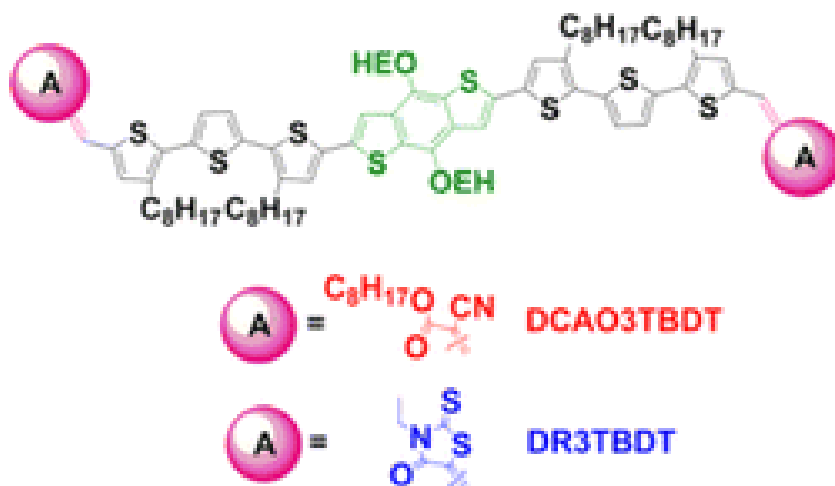
1 ÚVOD

Na počátku 70. let bylo věnováno obrovské úsilí na vývoj fotovoltaických solárních článků, kvůli využití nejčistšího zdroje obnovitelné energie, slunečního záření. Dobře známé anorganické solární články na bázi křemíku dnes zcela dominují, jelikož technologie jejich výroby a zpracování je známa již velmi dlouho a byla postupem času zdokonalena. Účinnost křemíkových zařízení se v současné době pohybuje kolem 21 % a do budoucna se počítá se zlepšením až na hranici 29 % [1]. Na druhou stranu tato zařízení mají některé nevýhody jako například energetická náročnost výroby i likvidace. Stejně nebo i větší množství energie se spotřebuje právě na výrobu a likvidaci těchto článků. Další nevýhodou je, že křemíkové články jsou velké neohebné bloky, které se nehodí pro jemnější aplikace atd. Z těchto důvodů se začaly intenzivně zkoumat solární články založené na organických molekulách (OSC), tedy organic solar cells. Mezi jejich hlavní výhody patří nízká cena výroby, chemická variabilita materiálů lehká váha, mechanická flexibilita a snadná a rychlá výroba [2]. V současné době již některé firmy (např. Konarka nebo Heliatek) vyrábějí tištěné solární články a do budoucna se uvažuje např. i o využití fotovoltaických textilií. Tuto problematiku řešil např. evropský projekt Dephotex.

Největší pozornost je věnována solárním článkům připraveným z roztoku pracujícím na principu objemového heteropřechodu (BHJ) tedy bulk heterojunction. Konjugované polymery (polyacetylen, poly(3-hexylthiofen) (P3HT)) našly dobré technologické využití při výrobě světlo-emitujících diod, ale jako samotné dávaly velmi špatné výsledky u fotovoltaických aplikací. Zatímco fotovoltaický jev u anorganických polovodičů zahrnuje generaci elektronů a děr v materiálu při osvětlení a jejich následný sběr na obou elektrodách. U organických polovodičů je separace náboje a samotná pohyblivost náboje limitována, a proto je třeba přidat akceptor, například PCBM, aby došlo k velmi rychlému fotoindukovanému přenosu náboje mezi donorem, organickým polovodičem a akceptorem. Optimálním řešením je smíchání donoru a akceptoru za tvorby heteropřechodu [3].

Výzkum týkající se organických solárních článků (BHJ) je výrazně zaměřen na polymerní donorní materiály, protože vykazují lepší filmotvorné vlastnosti a také lepší morfologii povrchu než jejich nízkomolekulární protějšky. Články na bázi těchto materiálů vykazují vyšší účinnost než u látek nízkomolekulárních, a to až 8 % [5]. Navzdory těmto kladům vykazují také určité nevýhody, jako třeba problémy se syntézou, kdy je velmi obtížné připravit polymer s těmi samými vlastnostmi (polydisperzita, rozdílná délka řetězce) vícekrát po sobě, nebo problémy s následným čištěním, které vyžaduje velké množství rozpouštědel. Další problém je malá účinnost syntetických reakcí a tedy značná množství reaktantů [4]. Právě tyto nedostatky do značné míry omezují komerční využitelnost polymerních materiálů, a proto byla poslední dobou pozornost zaměřena na nízkomolekulární organické látky.

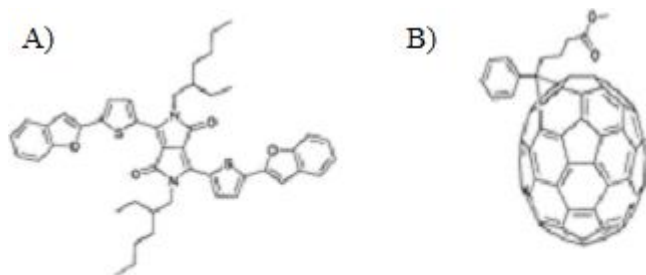
Prozatím nejsou známy nízkomolekulární materiály, jejichž vlastnosti by se vyrovnaly polymerům, a proto nízkomolekulárním OSC (SM-OSC) nebylo věnováno v minulosti tolik pozornosti. K jejich velkým výhodám ale patří dobře definovaná struktura, snadná chemická modifikovatelnost a také jednodušší řízení zakázaného pásů (jak šířka, tak absolutní poloha). Nejvýkonnější SM-OSC v současné době, DCAO₃TBDT a DR₃TBDT jsou založeny na donoru (Obr. 1).



Obrázek 1 Strukturální vzorec donoru. Zeleně vyznačená je kostra, na kterou se mohou napojit různé vedlejší skupiny. Z obou stran je pak molekula uzavřena terminálními skupinami [2].

Benzoditiofenu. V tomto případě bylo zjištěno, že jako ideální úprava celé elektron donorní molekuly je napojení akceptorních skupin na oba konce molekuly za vzniku A-D-A (akceptor-donor-akceptor) uspořádání, kde jako akceptorní skupiny, které pozitivně ovlivňují rozložení náboje v celé molekule, vystupují např. alkyl kyanoacetát, 3-ethylrhodamin atd. Jako optimální elektron akceptorní materiál v OSC je používán methyl-ester [6,6]-fenyl C61 butyrové kyseliny (PC₆₁BM) a methyl-ester [6,6]-fenyl C71 butyrové kyseliny (PC₇₁BM) Články s takovým uspořádáním vykazují průměrnou účinnost 7,18 %. Další možná jádra mohou sloužit např. thiofen a dithienosilol (DTS) [2].

Jako další velice slibné donorní nízkomolekulární materiály jsou deriváty diketopyrrolopyrolu (DPP). Jejich zajímavost spočívá ve velké stabilitě, kdy první DPP byly používány jako pigmenty všech různých barev. Nejlepší účinnost z těchto materiálů v současné době vykazuje DPP(TBFu)₂ s PC₇₁BM (Obr. 2). Podařilo se připravit články s účinností až 4,8 %, což se již blíží účinnostem polymerních OSC [6].



Obrázek 2 Strukturální vzorec A) představuje elektron donor $DPP(TBFu)_2$ a vzorec B) je elektron akceptor $PC_{71}BM$.

2 PRINCIP FUNKCE ORGANICKÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

2.1 Střípky z fyziky polovodičů

Přibližně před 100 lety byla Bohrem popsána pravidla pro popis elektronů v obalu atomu. V izolovaném atomu jsou jednotlivé diskrétní energetické hladiny, na kterých se elektrony mohou uchytit. Když dojde k přiblížení velkého množství izolovaných atomů, dochází k interakci mezi jednotlivými atomovými orbitály, které se nazývá hybridizace, a vznikají nové molekulové orbitály. Pokud je takových atomů obrovské množství, tak jednotlivé molekulové orbitály splývají a vznikají pásy. Dochází k delokalizaci elektronů, kdy není možné určit, který elektron náleží kterému atomu. Je třeba si uvědomit, že takových pásů povolených energií je celá řada. Hovoří se pak o pásové struktuře pevných látek. Elektrony, které jsou obsazeny ve vnitřním pásu, jsou blízko jádra a nepodílejí se na chemických vlastnostech ani na elektrické vodivosti. Další významný pás je valenční (VB) a je to nejvyšší pás, ve kterém se elektrony vyskytují v základním stavu. Pokud je tento pás zcela zaplněn elektrony, látka je nevodivá. Elektrony tohoto pásu jsou zodpovědné za vznik chemických vazeb. První neobsazený elektronový pás se nazývá vodivostní pás (CB) a tento je zodpovědný právě za elektrickou vodivost. Mezi těmito dvěma pásy se nachází zakázaný pás. Jeho šířka je důležitý parametr a rozhoduje o tom, jestli je látka vodič, polovodič nebo izolant. Pokud je šířka větší jak 3 eV, pak se jedná o izolant (Obr. 3). Velmi důležitá je také poloha Fermiho hladiny, což je energetická hladina, na které je 50% pravděpodobnost, že se elektron nachází pod nebo nad touto hladinou. Pokud se tato hladina nachází blíž k valenčnímu pásu, pak se jedná o polovodič typu p. V případě, že je hladina naopak blíž k vodivostnímu pásu, pak je materiál polovodič typu n.

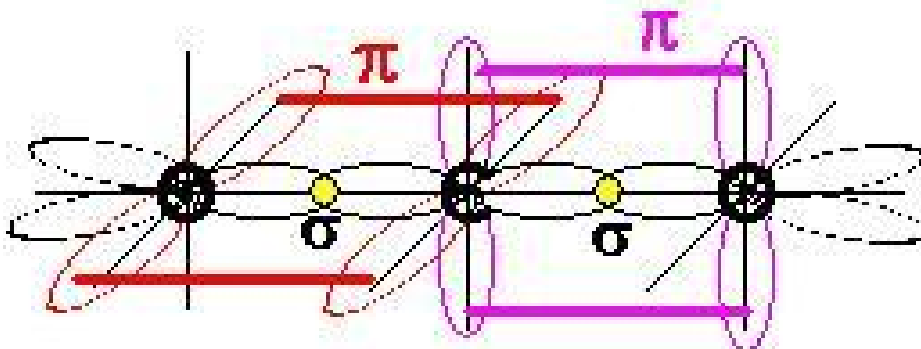


Obrázek 3 Na obrázku je vidět pásová struktura a) izolantu b) polovodiče c) monovalentního kovu d) bivalentního kovu.

2.2 Elektronová struktura organických látek

U anorganických polovodičů jsou spolu jednotlivé atomy spojeny silnými kovalentními vazbami a v celé molekule materiálu se tak vytváří elektronový mrak. Naproti tomu v organických materiálech jsou spolu jednotlivé molekuly drženy slabými interakcemi jako například Van der Waalsovými interakcemi, dipólovými interakcemi, vodíkovými můstky, coulombickými silami atd. Tyto interakce jsou výrazně slabší než kovalentní síly. V porovnání s anorganickými materiály jsou tedy mezimolekulové vzdálenosti u organických látek výrazně vyšší a pohyb nosičů náboje je tím limitován.

Základní stavební prvek všech organických látek je uhlík. Ten obsahuje ve svém valenčním pásu 4 elektrony, z toho 3 se podílí na vzniku jednoduchých σ -vazeb a čtvrtý na vzniku dvojných π -vazby, která je kolmá na rovinu molekuly a vzniká bočním překryvem orbitalů (Obr. 4). Tento boční překryv probíhá s menší účinností než je tomu u σ -vazeb, elektrony jsou pohyblivější a proto jsou tyto vazby méně stabilní a kratší [7].



Obrázek 4 Grafické znázornění vzniku σ a π vazby. Z obrázku je patrné, že největší elektronová hustota u σ -vazeb je na spojnici obou jader, kdežto u π -vazeb je to mimo tuto spojnici. U σ -vazeb se projevuje hybridizace sp^3 a u π -vazeb hybridizace sp^2 .

Se vznikem každého vazebného orbitalu vznikají také orbitály protivazebné σ^* a π^* , které jsou neobsazené, pokud je molekula v základním stavu. Pro fotovoltaické aplikace je velmi výhodné, jestliže je v molekule obsažen konjugovaný systém π -vazeb. Tento systém vzniká, jestliže se v molekule pravidelně opakují jednoduché a násobné vazby. V konjugovaném systému dochází k interakci π -orbitalů a vzniká tak delokalizovaný systém, který znamená, že elektrony jsou rovnoměrně rozloženy po celé molekule. V rámci takové konjugované části se mohou nosiče náboje volně pohybovat a mohou se nakonec stát volnými nosiči náboje [8].

2.3 Exciton

V celé řadě anorganických polovodičů můžeme použít zjednodušený model fotogenerace nosičů náboje, kdy v materiálu dochází po absorpci kvanta záření ke vzniku nosiče záporného náboje, elektronu a kladného náboje, díry. V organických materiálech je situace ale komplikovanější, protože coulombické interakce mají velký význam a drží elektron a díru spolu. Tento vazebný pár se nazývá exciton a jeho vazebná energie je přibližně 0,4 eV. Jedná se o elektricky neutrální kvazičástici. Celková energie excitonu je nižší, než je součet energie volného elektronu a volné díry.

Poprvé byl exciton popsán již v roce 1931 Yakovem Frenkelem. V materiálech s malou dielektrickou konstantou jsou coulombické interakce mezi elektronem a dírou silné, až 1 eV, a exciton je tak velmi malý, přibližně v rozměrech mřížkové konstanty. Elektron a díra jsou součástí jedné molekuly. S excitony tohoto typu se obvykle setkáme v krystalech halogenidů alkalických kovů a v organických aromatických molekulách např. antracén [9].

V polovodičích s velkou dielektrickou konstantou se vyskytuje Wannier – Mottův exciton. Vazba mezi elektronem a dírou u tohoto excitonu je 10 – 100krát menší, tedy poloměr je řádově větší než je mřížková konstanta materiálu [10].

2.4 Organické solární články

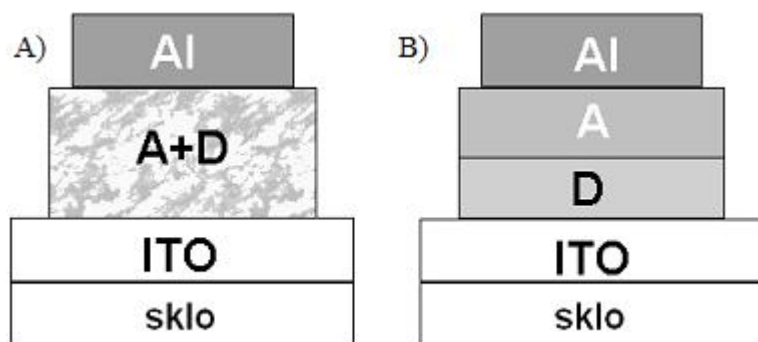
2.4.1 Základní principy funkce

OSC fungují zjednodušeně na základě fotoelektrického jevu, kdy po absorpci kvanta záření dochází ke vzniku nosičů náboje, které jsou sbírány na opačných elektrodách, a v obvodu vzniká elektrický proud. Struktura organických solárních článků se skládá z podložky, která je pokrytá ITO vrstvou (směsný oxid indium a cín) a která slouží jako anoda, směsi organického akceptoru a donoru a kovové katody, nejčastěji hliníkové. Ještě lepších výsledků je dosaženo v případě, když je na ITO vrstvu nanášena navíc vrstva PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylendioxythiofen):polystyren sulfonát), která redukuje energetickou bariéru pro extrakci děr a navíc zajistí, že díry putují mnohem účinněji ke katodě.

Situace je však složitější, protože nevznikají rovnou nosiče náboje, ale vzniká exciton. Vázaný elektron a díra musí být rozděleny, aby byly náboje přeneseny k elektrodám. K tomu dochází na rozhraní D:A (donor:akceptor), heteropřechodu. Difuzní rozsah excitonů u polymerů a pigmentů se pohybuje kolem 10 nm [11]. Kvůli absorpci musí být tloušťka vrstvy alespoň 100 nm, díky čemuž vznikají ztráty rekombinací, kdy elektron s dírou se nestihnou rozdělit [12]. Je tedy nutné zvolit kompromis, tloušťka musí být dostatečně široká, aby mohlo dojít k absorpci záření, na druhé straně však musí generovaný exciton dosáhnout

heteropřechodu, aby mohlo dojít k separaci náboje [13]. Heteropřechod je tvořen směsí organických materiálů s vhodnou polohou HOMO (highest occupied molecular orbital) a LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) hladin. Prvotní OSC byly na bázi Schottkyho diod, kde aktivní materiál nebyla směs, ale pouze jedna organická vrstva. Celá dioda se tak skládala z katody, aktivní vrstvy a anody. Tato architektura je neúčinná, protože ke generaci dochází pouze na omezené malé ploše, kde dochází ke styku aktivní vrstvy a kovové elektrody. Lepší řešení je založeno na generaci mezi vrstvou donoru a akceptoru. Pořád však zůstává problém s poměrně malou plochou heteropřechodu. Nosiče tak mají problém v omezeném čase tohoto heteropřechodu dosáhnout. Moderní architektura OSC je založena na objemovém heteropřechodu, kdy donor a akceptor jsou smíchány do směsi a jejich vzájemné rozhraní je mnohem větší. Tyto články představují nejvhodnější uspořádání (Obr. 5), (Obr. 9) [2].

V okamžiku, kdy je exciton rozdělen na jednotlivé volné nosiče nábojů, dochází k migraci nosičů k elektrodám a jejich sběru.



Obrázek 5 Architektura jednotlivých OSC. Struktura A) ukazuje článek s objemovým heteropřechodem a struktura B) je článek s dvojvrstvou. Lze dobře vidět výhodu článku s objemovým heteropřechodem, rozhraní obou materiálů je výrazně větší.

2.4.2 Ztrátové mechanismy

K velkým ztrátám dochází již při absorpci fotonů. V případě organických materiálů je absorbováno pouze malé množství průchozího světla, protože šířka zakázaného pásu je příliš velká. K absorpci 77 % slunečního záření je potřeba mít zakázaný pás o šířce 1,1 eV (1100 nm), ale většina polovodičových organických materiálů má pás širší než 2 eV (600 nm), což limituje absorpci na přibližně 30 %. Dále jsou problémy s šířkou organické vrstvy, které musí být kvůli difúzní délce excitonů mezi 10 – 100 nm. Absorpční koeficienty organických látek jsou naštěstí výrazně vyšší než např. u křemíku a tato tloušťka stačí na absorpci 60-90 % záření. Dalším relativně málo prozkoumaným, ale důležitým problémem je reflexe záření

V ideálním případě všechny excitony dosáhnou heteropřechodu a disociují na volné náboje. Difúzní délka by měla být alespoň tak velká, jako je tloušťka vrstvy. V případě, že difúzní délka excitonů je příliš krátká, tak excitony nestihnou dorazit k místu disociace a rekombinují. Difúzní délky u organických materiálů jsou přibližně kolem 10 nm [14], ale některé pigmenty, jako například perylen, mají předpokládanou difúzní délku v řádech 100 nm [15].

K separaci náboje dochází na rozhraní mezi organickou látkou a kovem, na nečistotách (velmi důležitou nečistotou je O_2) nebo mezi materiály, které mají dostatečný rozdíl elektronové afinity (EA) a ionizačního potenciálu (IA). U takové dvojice materiálů jeden vystupuje jako elektron akceptor a druhý jako elektron donor. Jestliže rozdíl mezi EA nebo IA není dostatečně velký, může celý exciton přeskočit na materiál s nižší šířkou zakázaného pásu, aniž by došlo k separaci náboje. Exciton tak nakonec zrekombinuje a nevygeneruje žádný proud.

Transport nábojů k elektrodám je také ovlivněn rekombinací, obzvlášť v případě, že ten samý materiál vede jak elektrony, tak díry. Také interakce s ostatními náboji může snížit rychlost transportu a negativně ovlivnit generaci proudu. Ztráty vznikají také při kolekci nosičů náboje na elektrodách. Aby mohl náboj vstoupit do elektrody z materiálu, který má nízkou hodnotu výstupní práce (Al, Ca, atd.), musí často překonat potenciální bariéru tenké vrstvy oxidu kovu. Kov s organickým materiálem můžou někdy vytvořit blokující kontakt a nosiče náboje tak nemohou okamžitě vstoupit do elektrody.

2.4.3 P- a n- typ organických polovodičů

Energetická pozice Fermiho hladiny je velmi důležitá ze dvou důvodů:

1. Společně s výstupní prací kovu poloha Fermiho hladiny rozhoduje, jestli se na rozhraní mezi kovem a polovodičem vytvoří blokující nebo ohmický kontakt.
2. Poloha Fermiho hladiny určuje typ vodivosti. Pokud polovodič vede spíše díry ve VB, jedná se o p – vodivost, pokud vede spíše elektrony v CB, tak se jedná o n – vodivost.

Energetická pozice Fermiho hladiny určuje rovnováhu mezi koncentrací elektronů, které okupují povolené stavy v podmínkách rovnováhy (tj. za tmy nebo při nulovém napětí). Pozice Fermiho hladiny lze napsat jako funkci efektivní hustoty stavů ve vodivostním i valenčním pásu (N_C a N_V) a hustoty donorů a akceptorů (N_D a N_A).

Pro n – typ polovodiče:

$$E_F = E_C - kT \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (1)$$

Pro p – typ polovodiče:

$$E_F = E_V - kT \cdot \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \quad (2)$$

E_V a E_C znamenají energetickou polohu horní hrany valenčního a dolní hrany vodivostního pásu [18]. Rovnice pro popis obou hladin pak vypadají následovně:

Pokud je na zařízení aplikované napětí nebo je solární článek osvětlen, dojde k porušení rovnováhy a tato představa existence Fermiho hladiny je vyloučena. Větší koncentrace elektronů v CB by posunula hladinu výš, kdežto vyšší koncentrace děr ve VB by posunula

hladinu níž. Díky tomu dojde vytvoření dvou nových Fermiho hladin, takzvaných quasi Fermiho hladin¹

$$E_{FN} = E_C + kT \cdot \ln\left(\frac{n}{N_C}\right) \quad (3)$$

$$E_{FP} = E_V + kT \cdot \ln\left(\frac{N_C}{p}\right) \quad (4)$$

Kde n a p jsou koncentrace elektronů v CB resp. děr ve VB. E_{FN} a E_{FP} jsou polohy quasi Fermiho hladin, které popisují novou rovnováhu.

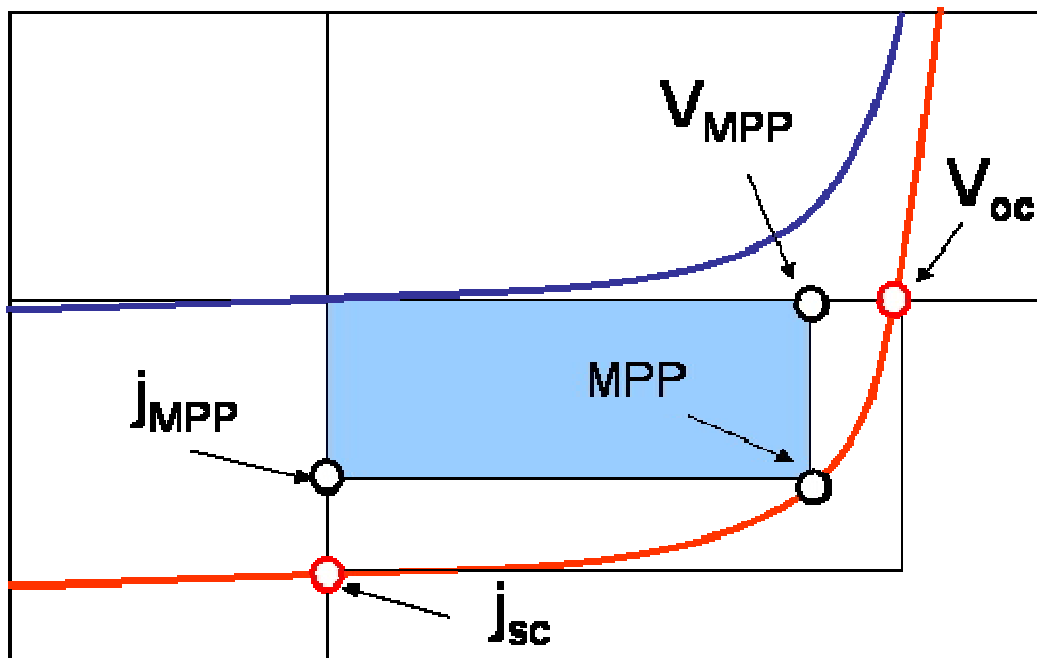
2.5 Charakterizace solárních článků

Solární články bývají charakterizovány třemi důležitými parametry: proudem nakrátko I_{sc} (short circuit), napětím naprázdno V_{oc} (open circuit) a faktorem plnění FF . Proud (častěji však proudová hustota J) nakrátko znamená, že v obvodu není žádné napětí a úzce souvisí s pohyblivostí a dobou života nosičů nábojů. Napětí naprázdno je napětí, při němž obvodem neprotéká žádný proud a odpovídá energetickému rozdílu mezi HOMO hladinou donoru a LUMO hladinou akceptoru. Faktor plnění (fill factor) je charakterizován

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} = \frac{U_{\max} \cdot I_{\max}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (5)$$

Kde P_{\max} je maximální výkon článku. Této hodnotě odpovídá proud a napětí I_{\max} a U_{\max} . Vzhled klasické volt-ampérové charakteristiky znázorňuje (Obrázek 6). V optimálním případě by charakteristika ve IV. Kvadrantu byla obdélníková. Pak by byl FF 100 %.

¹ Také se označují jako Imref



Obrázek 6 VA charakteristika solárního článku se všemi významnými parametry. Maximální výkon článku je znázorněn jako obdélník J_{MPP} a V_{MPP} . V ideálním případě by se V_{MPP} rovnalo V_{OC} a J_{MPP} by se rovnalo J_{SC} a FF by tedy byl 100 %.

Účinnost konverze solární energie je definována jako podíl maximálního výkonu podaného článkem a výkonu záření dopadajícího světla na článek. Účinnost (η) je definována

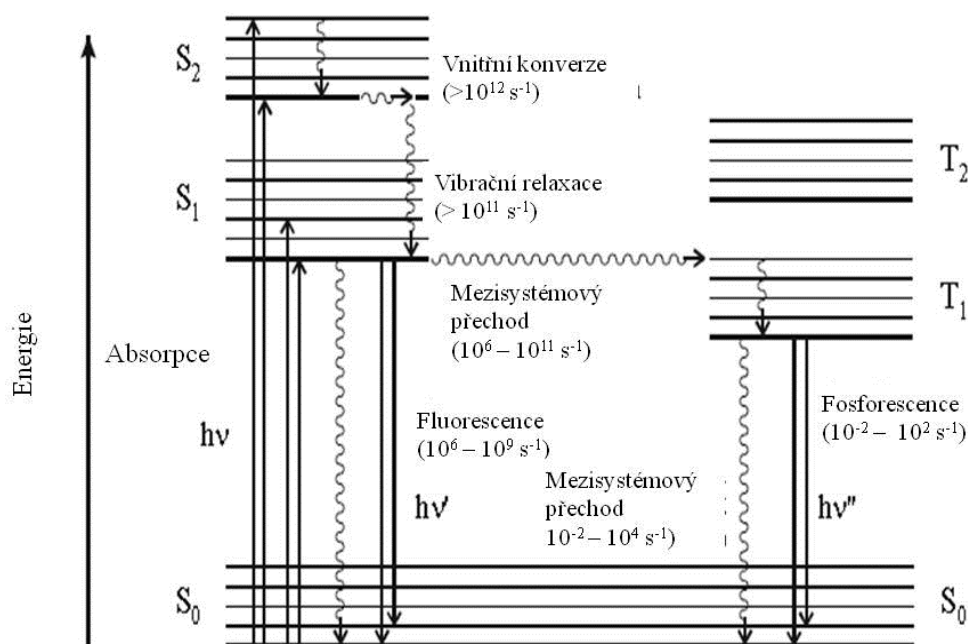
$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_0} = \frac{|U_{\max} \cdot I_{\max}|}{P_0} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{S \int_0^{\infty} M(\lambda) \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} d\lambda} \quad (6)$$

Kde P_0 je výkon záření dopadajícího světla, S je plocha článku, $M(\lambda)$ je spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření a člen hc/λ představuje energii jednoho fotonu o vlnové délce λ [16].

2.6 Zhášení fluorescence

Když molekula absorbuje elektromagnetické záření, tak je přeměněna kvantově-mechanickými ději ze základního stavu do stavu excitovaného. Energie absorbovaného fotonu je rovná energetickému rozdílu těchto dvou hladin. Absorpce světla vede k elektronovému posunu v atomových nebo molekulových orbitalech. U atomů to znamená, že elektron z vnějšího orbitalu je přesunut do prázdného orbitalu s vyšší energií. U molekul je elektron přesunut z nejnižšího položeného obsazeného orbitalu (HOMO) do nejnižšího položeného neobsazeného orbitalu (LUMO). Tento proces je řízen mnoha pravidly (Hundtovo pravidlo, Pauliho vylučovací princip a jiné). Klíčovým parametrem při absorpci fotonu je hodnota molárního absorpčního koeficientu ε [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$], který je možno zjistit např. pomocí Lambert-Beerova zákona.

Přehledný popis excitačních a deaktivčních procesů excitovaného stavu poskytuje Jablonského diagram (Obr. 7). Každému elektronovému stavu je přiřazena množina vibračních stavů, které odpovídají různým vibračním energiím molekuly. Stejně tak je s každým vibračním stavem spojena řada různých rotačních stavů. Energetické rozdíly mezi vibračními stavy se shodují s infračervenými frekvencemi a energetické rozdíly mezi rotačními stavy se shodují s mikrovlnnými frekvencemi. Při běžné laboratorní teplotě existuje většina molekul v nejnižší vibrační hladině základního stavu. Celková energie, E , konkrétního stavu dané molekuly je rovná součtu elektrické energie, E_{el} , vibrační energie, E_{vib} a rotační energie, E_{rot} .



Obrázek 7 Jablonského diagram, který znázorňuje jednotlivé přechody excitovaného elektronu.

Absorpcí fotonu je elektron obvykle excitován do vibračních hladin nad nultou vibrační hladinou excitovaného singletního stavu. Molekulární absorpční spektrum mapuje energetické rozdíly mezi základním stavem a několika vibračními stavy daného excitovaného singletního stavu.

Proces absorpce světla a následného vzniku excitovaného stavu probíhá tak rychle (v řádech 10^{-15} s), že během něj nedochází ke změně vzájemné polohy jader (tzv. Franck – Condonův princip). Jestliže při absorpci dojde k excitaci do hladiny S_2 , dojde k velmi rychlé vnitřní konverzi (10^{-14} s), při níž elektron z nejnižší vibrační hladiny stavu S_2 přejde do jedné z vyšších vibračních hladin excitovaného stavu S_1 . Pokud je molekula v roztoku, tak velmi rychle ztrácí nadbytečnou vibrační energii díky srážkám s molekulami rozpouštědla. Výsledkem je, že během velmi krátké doby ($10^{-13} - 10^{-14} \text{ s}$) je molekula v nejnižší hladině

vibrační energie excitovaného stavu S_1 , $S_1(0)$. Tím vznikne metastabilní stav, který může podstoupit celou řadu procesů, což v základním stavu nebylo možné.

2.6.1 Deaktivační procesy excitovaného singletního stavu

Existuje mnoho procesů, kterými excitovaná molekula může ztratit energii a vrátit se do základního stavu S_0 . Každý z těchto dějů je popsán svou rychlostní konstantou. Jedním z nich je např. mezisystémový přechod (intersystem crossing), při kterém je spin jednoho elektronu změněn. Vzniká tak tripletní stav T_1 , který má nižší energii než stav singletní stav S_1 . Další děj může být tvorba fotoproduktu. Je nutné si uvědomit, že stav S_1 má jiné elektronové rozložení než stav S_0 . V molekule tak může dojít ke změně překryvů molekulárních orbitalů za vzniku fotoproduktu. Dále může probíhat nezářivá deaktivace, která nastává v případě, že nejnižší vibrační hladina S_1 se překrývá s některou vysokoenergetickou vibračně rotační hladinou stavu S_0 . Elektron přeskočí na tuto hladinu, a poté velmi rychlou sérií relaxací spadne až na nejnižší hladinu základního stavu.

Velmi důležité jsou pro tuto práci zářivé deaktivace, které jsou známé jako fluorescence resp. fosforescence a nezářivé procesy spojené s mezimolekulárním (intermolekulárním) přenosem náboje. V zářivých procesech elektron přeskočí z excitovaného stavu do některé vibračně rotační hladiny základního stavu za vyzáření fotonu, jehož energie je rovna energetickému rozdílu těchto dvou stavů. Tento proces se nazývá fluorescence. U fosforescence dochází k přeskoku $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_0$. Změna spinu jednoho z elektronů je kvantově zakázaný jev, a proto fosforescence trvá mnohem déle než fluorescence.

2.6.2 Zhášení fluorescence

Zhášení fluorescence je obecně jakýkoliv proces, který snižuje intenzitu fluorescence dané molekuly. Ke zhášení může vést celá škála různých interakcí mezi molekulami. Molekula, která vykazuje fluorescenci, se označuje jako fluorofor a molekula, která snižuje její intenzitu fluorescence, se označuje jako zhášedlo (quencher). Jestliže je kontakt zapříčiněn difuzními srážkami, pak mluvíme o dynamickém zhášení. V případě, že dochází k tvorbě komplexu mezi oběma molekulami, pak mluvíme o zhášení statickém. K účinnému zhášení je potřeba velmi blízký kontakt molekul. Faktory, které ovlivňují rychlost a pravděpodobnost kontaktu (například viskozita látek, sterické bránění a jiné), velmi ovlivňují také celý průběh zhášení. Naproti tomu rezonanční přenos energie (RET) je interakce, která funguje na větší vzdálenosti a není ovlivnitelná těmito faktory. Výsledkem zhášení je snížení energie fluoroforu, která je převedena na teplo. Naproti tomu u RET dochází ke snížení energie donoru a zvýšení u akceptoru. Oba typy zhášení fluorescence jsou rozdílné, ale oba jsou dobře popsatelné obecnou Stern – Volmerovou rovnicí.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] \quad (7)$$

Kde F_0 a F jsou intenzity fluorescence v nepřítomnosti resp. přítomnosti zhášedla a $[Q]$, je koncentrace zhášedla. Velmi výhodné je vynášet do grafu $F_0/F = f([Q])$. Je to tak proto, že poměr F_0/F je lineárně závislé na koncentraci zhášedla, jak je patrné ze Stern – Volmerovy rovnice. Směrnice dané přímkou se pak bude rovnat právě zhášecí konstantě K .

Rychlost zhášení závisí na míře interakcí mezi elektronovými mraky fluoroforu a zhášedla. Jelikož hustota elektronů klesá exponenciálně s rostoucí vzdáleností od jádra, je rychlost zhášení dána vztahem

$$k_E(r) = A \cdot \exp[-\beta \cdot (r - r_c)] \quad (8)$$

Kde r je mezijaderná vzdálenost, r_c je nejbližší možná vzdálenost při kontaktu molekul, A je konstanta, jejíž hodnota je obvykle 10^{13} s^{-1} , hodnota β je obvykle kolem 1 \AA . Tyto interakce mezi orbitály se obvykle nazývají přenosové interakce, protože elektrony se mohou pohybovat mezi molekulami na malé vzdálenosti. V současné době jsou známy 3 různé mechanismy zhášení fluorescence.

Zhášení těžkými halogeny nebo kyslíkem, probíhá nejspíše pomocí mezisystémového přechodu. Střetnutí fluoroforu s těžkým atomem nebo tripletní molekulou kyslíku způsobí přechod singletního stavu do tripletního. Protože tripletní stavy mají mnohem delší dobu života a jsou také zhášeny kyslíkem, tak jsou často deaktivovány do základního stavu stejným zhášedlem a nebo se do základního stavu vrací nezářivým přechodem. Nedá se vždy přesně určit, který z těchto mechanismů je dominantní. Předpokládá se, že kyslíkové zhášení probíhá pomocí několika kombinovaných mechanismů, jako je například právě mezisystémový přechod, přenos náboje a výměna elektronů. Stejnými mechanismy probíhá také například zhášení pomocí halogenů.

Elektronové výměny nebo také Dexterovy interakce probíhají mezi donorem D_E a akceptorem A_E . Dolní index E značí, že se jedná právě o tuto interakci. Excitovaný donor má elektron v LUMO. Tento elektron je přenesen na akceptor, ale z HOMO orbitalu akceptoru je elektron přenesen zpět na donor. Výsledkem je tedy akceptor v excitovaném stavu. Tato interakce je velmi podobná interakci RET, protože i při ní dochází k přenosu energie na akceptor. Pravděpodobnost přenosu energie závisí na spektrálním překrytí donoru a akceptoru, tak jako u RET. Na rozdíl od RET, jsou Dexterovy interakce kvantově mechanický jev, který nemá žádnou analogii v klasické elektrodynamice.

Dalším mechanismem (*Obr. 8*) zhášení je fotoindukovaný elektronový přenos PET. Během této interakce se vytvoří komplex mezi donorem D_P a elektronovým akceptorem A_P . Tento komplex se může vrátit do základního stavu bez vyzáření fotonu, ale v některých případech můžeme pozorovat emisi exciplexů. Elektron navíc, na akceptoru, je nakonec přenesen zpět na původní donor. U PET je možné odhadnout pravděpodobnost výměny elektronů z redoxních potenciálů zhášedla a fluoroforu, což u předchozích dvou mechanismů není možné. Po excitaci dojde k přesunu elektronu z donoru na akceptor za vzniku komplexu pro přenos náboje (charge-transfer complex) $[D_P^+ A_P^-]^*$. Tento přenos je určen rychlostní konstantou $\kappa_P(r)$. Tento komplex může být zhasnut nebo může emitovat jako exciplex a vrátit se tak do základního stavu. ν_F a ν_E jsou emise fluoroforu a nebo exciplexu. Důležitým jevem tohoto procesu je pokles celkové energie charge-transfer komplexu. Energie poklesne díky schopnosti přijmout nebo poskytnout elektrony, když se fluorofor nachází v excitovaném stavu. Právě tato excitace dodá energii, díky které je možné separovat náboje. Molekuly D_P a

A_p by totiž nevytvořily komplex, kdyby byly v základním stavu, protože by to pro ně bylo energeticky nevýhodné. Změna energie při PET je dána Rehm – Wellerovou rovnicí

$$\Delta G = E(D^+ / D) - E(A / A^-) - G_{00} - \frac{e^2}{\epsilon_E d} \quad (9)$$

Kdy redukční potenciál $E(D^+/D)$ vyjadřuje děj



a redukční potenciál $E(A/A^-)$ vyjadřuje děj

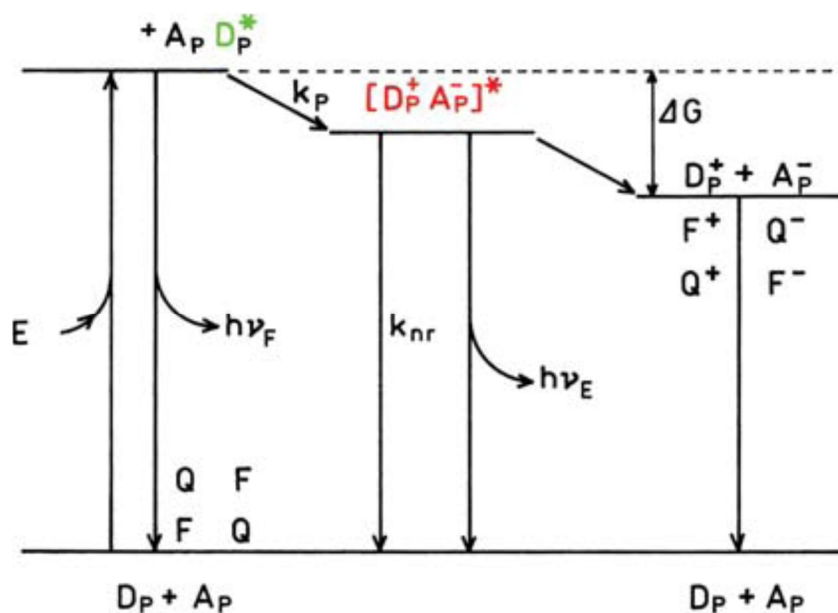


ΔG_{00} je energie přechodu $S_0 \rightarrow S_1$ fluoroforu (může se jednat jak o D_p , tak o A_p). Poslední člen představuje coulombickou energii, kdy se vzájemně přitahují oba ionty, vzniklé přesunem elektronů. Člen ϵ_E je dielektrická konstanta rozpouštědla a d je vzdálenost nábojů. Tento poslední člen obvykle velmi málo ovlivňuje celkovou změnu energie.

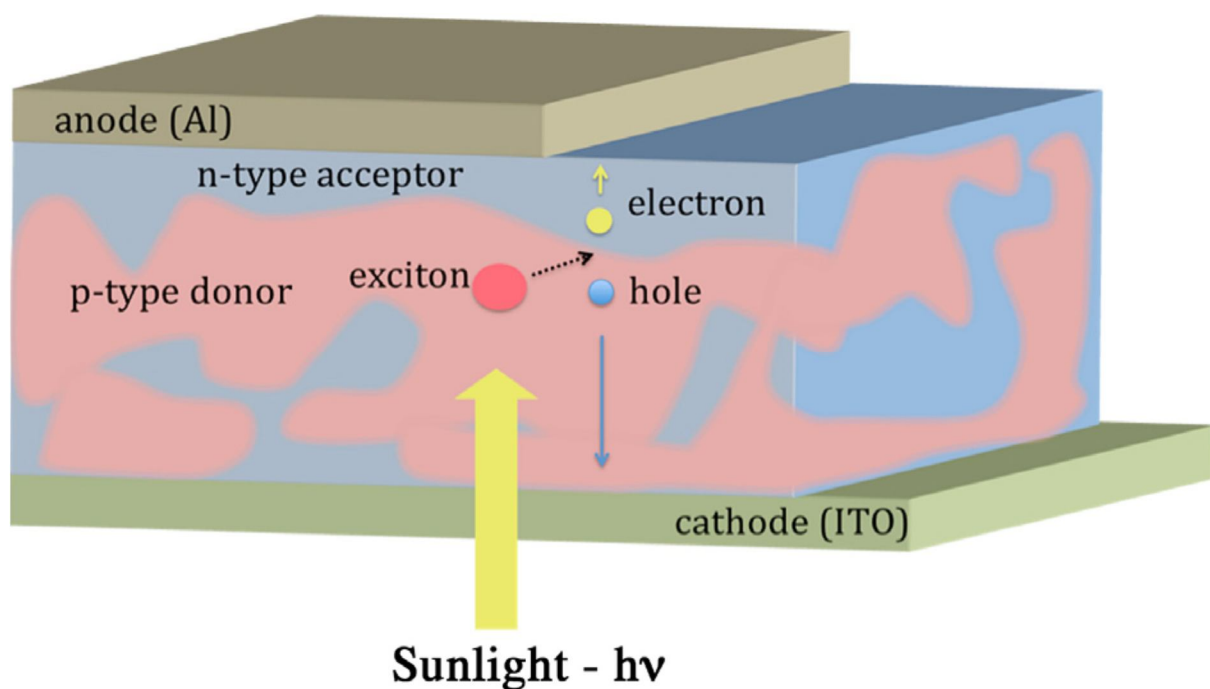
Členy ΔG_{00} a $e^2/\epsilon_E d$ mají oba záporné znaménko, protože celková energie se zmenší, když dojde ke ztrátě světelné energie a ionty se coulombicky přitahují. Oba redoxní potenciály mají opačná znaménka, protože došlo k oxidaci D na D^+ a A bylo redukováno na A^- .

Když se donor (v našem případě fluorofor) nachází v excitovaném stavu, tak jeho elektron v LUMO má vyšší energii než elektrony v základním stavu. Je tedy potřebná menší energie k jeho úplnému odtržení. Pokud se tedy fluorofor nachází ve stavu S_1 , má sklony k poskytnutí elektronu.

Naopak u zhášedla, které se chová jako elektron akceptor, je energie potřebná k chycení elektronu do stavu S_0 vyšší, než by byla potřebná k chycení elektronu do stavu S_1 . Když se akceptor nachází v excitovaném stavu, v nižším orbitalu je prázdné místo, na které se může navázat elektron.



Obrázek 8 Energetický diagram fotoindukovaného přenosu náboje (PET). Z něj je patrné, že při tvorbě komplexu s přenosem náboje dochází ke snížení celkové energie. Tento komplex se dále může rozpadnout na ionty, čímž celková energie systému dále klesá.



Obrázek 9 Článek s objemovým heteropřechodem (BHJ). Výhoda tohoto článku je velké rozhraní donoru a akceptoru a z toho plynoucí krátká vzdálenost excitonu k rozhraní materiálů.

3 NÍZKOMOLEKULÁRNÍ ORGANICKÉ MATERIÁLY

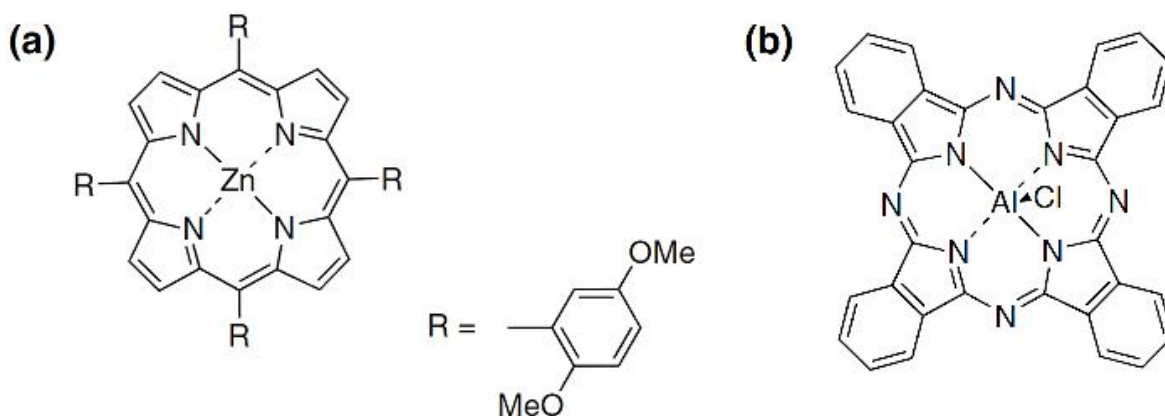
Jak již bylo řečeno, velká výhoda OSC je ta, že existuje velké množství chemicky různorodých látek. Podmínkou je, aby molekula měla co možná největší konjugovaný systém π elektronů. Vybere se nadějná molekula (jádro) a ta je cíleně chemicky modifikována

různými substituenty, které budou mít podle výpočtů kvantové chemie vhodné vlastnosti. Možnosti jsou tedy téměř neomezené, protože se dá syntetizovat obrovské množství různých nadějných látek. Jako jádro se dají použít např. thiofen, dithienosilol [2], ftalocyaniny, porfyriny [17], DPP [6] a mnoho dalších. Charakteristická je přítomnost různých heteroatomů. Další způsob využití nízkomolekulárních látek je ten, že se dají zakomponovat do polymerního řetězce, čímž dále zlepšují fotovoltaické vlastnosti materiálu.

3.1 Porfyrin a ftalocyanin

Porfyriny a ftalocyaniny (*Obr. 10*) hrály důležitou roli pro pochopení a vývoj OSC. Byly to jedny z prvních materiálů, které se v organických solárních článkách začaly používat. Od roku 1986, kdy Tang publikoval článek na základě dvojvrstvy, který se skládal z Cu-ftalocyaninu a derivátu perylenu [19], vývoj značně pokročil. Dnes se ftalocyaniny a porfyriny využívají jako barviva, která vykazují silnou absorpci, konjugované polymery jako poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethylokytyloxy)-1,4-fenylenevinylem] (MDMO-PPV) nebo poly(3-hexylthiofen) (P3HT) jako donorní materiály a PC₆₀BM nebo deriváty fenylenu jako akceptorní materiály [20]. Články jsou konstruovány tak, že se jako podklad používá sklo a ITO, na které je nanášena vrstva PEDOT:PSS, na tuto vrstvu je nanášena směs D:A a na to je napařena kovová elektroda. Architektura článku je ITO/PEDOT:PSS/D:A/katoda.

Jak už bylo popsáno, fotogeneraci elektrického proudu předchází absorpce kvanta záření, vznik excitonů v aktivních materiálech, difuze excitonů k rozhraní, disociace excitonů na rozhraní a sběr volných nosičů náboje na obou elektrodách. Tento mechanismus platí jak pro články na bázi nízkomolekulárních materiálů, tak pro články na bázi polymerů. Jako akceptor se zpravidla používá PC₆₀BM, díky své dobré rozpustnosti [20][21].



Obrázek 10 struktura a) znázorňuje tetrakis (2,5-dimethoxyfenyl) porfyrin a struktura b) představuje aluminiumftalocyanin chlorid

Velmi důležitá je difuzní délka excitonu (L_{exc}). Jestliže rozhraní materiálů neleží v difuzní délce, nedojde k separaci nábojů a exciton zrekombinuje. Difuzní délka excitonu je závislá na povaze a krystalinitě materiálu. Například difuzní délka u tenké vrstvy zinečnatého meso-tetrakis[3,5-bis(methoxymethyl)phenyl]porfyrinu byla stanovena měřením časově rozlišené mikrovlnné vodivosti (time-resolved microwave conductivity) na 15 nm [22]. Ftalocyaniny

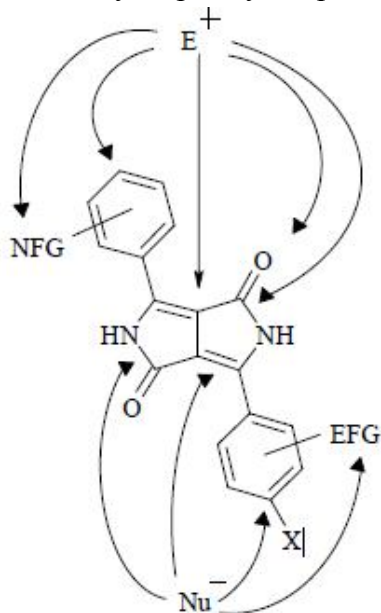
mají obvykle mnohem vyšší hodnoty L_{exc} díky tomu, že jejich struktura je silně planární a jednotlivé vrstvy do sebe dobře zapadají. Krystalinita struktury je velmi vysoká a umožňuje dobré intermolekulární elektronové interakce. Pro měďnatý ftalocyanin byla stanovena difuzní délka 68 nm [23].

Hlavními výhodami ftalocyaninů nad porfyriny jsou širší spektrální rozsah, delší difuzní délky excitonů a větší pohyblivost děr. V roce 2001 objevili Peumans a Forrest vysoce účinnou dvojitou heterostrukturu CuPc:C₆₀, která obsahovala exciton-blokující vrstvu s celkovou účinností až 3,6 % pod stimulovaným solárním osvětlením 150 mW·cm⁻². Článek obsahoval vrstvu bathokuproinu tlustou 0,4 nm, která zlepšovala transport elektronů a zároveň blokovala excitony před rekombinací na anodě. Článek vykazoval $J_{sc} = 18,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,58 \text{ V}$ a $FF = 0,52$. Další práci prováděl Xue z Forrestovi skupiny a vyrobil články, které vykazovaly účinnost 3,7 – 5,0 %. Nejdříve napařil pouze vrstvu čistého CuPc, poté napařil směs 1:1 a nakonec napařil čistou vrstvu C₆₀ [24]. Vzrůst účinnosti spočíval v účinnějším transportu a sběru nosičů volných nábojů, kterou zajišťovaly homogenní vrstvy CuPC (díry) a C₆₀ (elektrony).

Zvýšení spektrální odezvy aktivních vrstev je velkým cílem pro OSC, obzvláště pak pro OSC na bázi porfyrinů a ftalocyaninů. Maximální absorpce viditelného světla nastává při 650 nm pro porfyriny a asi 750 nm u metaloftalocyaninů. Dai *et al.* Použil Pb-ftalocyanin, aby posunul spektrální odezvu do blízké IČ, čímž dosáhl účinnosti 1,95 %. Účinnost článku PbPC:C₆₀ byla vyšší než u článku, který obsahoval ZnPC:C₆₀ [25]. Yang *et al.* Ukázali, že směs CuPC a SnPC měla zvýšenou citlivost v blízké IR oblasti a účinnost 2,9 % pro článek bez přídavných vrstev [26].

3.2 Deriváty diketopyrrolopyrrolu (DPP)

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



Obrázek 11 Struktura DPP s jednotlivými vhodnými centry pro substituci

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

Syntéza různých derivátů je patrná na (Obr. 11). V úvahu připadá nukleofilní a elektrofilní substituce [27]. Polární substituované skupiny často mohou přerozdělit elektronovou hustotu základního i excitovaného stavu a změnit tak optické vlastnosti molekuly. Bylo popsáno i začlenění vhodného DPP do struktury polymerního materiálu (kopolymerace) [28]. Použitím aromatických nebo heterocyklických derivátů benzonitrilu lze substituovat i aromatické jádro.

3.2.1 Aplikace derivátů DPP

Deriváty DPP jsou látky s obrovským molárním absorpčním koeficientem ϵ v řádech 10^4 a výjimečně i $10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Barvy těchto odstínů vykazují extrémní brilanci a je k dispozici celá paleta různých odstínů. Velmi důležité pro fotovoltaiku jsou obzvláště sytě modré pigmenty, protože ty absorbují světlo o vysokých vlnových délkách. Vliv na zabarvení pigmentů hraje jak molekulární struktura látky, tak i velikost a uspořádání jednotlivých krystalů [29][29]. Většina derivátů vykazuje silnou absorpci i fluorescenci s typickým Stokesovým posunem kolem 10 – 15 nm. Kvantový výtěžek těchto látek je kolem 60 %. Díky všem těmto vlastnostem našly tyto pigmenty uplatnění i v barvivových laserech [29][30].

Na trh byl první DPP pigment uveden v roce 1986 a od té doby bylo připraveno mnoho dalších pigmentů, které okamžitě našly své uplatnění v barvení tkanin, plastů, inkoustů atd. Pigment 264 propůjčil autům Ferrari jejich sytě rudou barvu a vstoupil do historie jako pigment „Ferrari-red“.

Poslední dobou bylo připraveno velké množství různých derivátů na míru s přesně definovanými vlastnostmi. Skrze různé substituenty lze řídit například rozpustnost látky, polohu a šířku zakázaného pásu (což je zásadní vlastnost pro fotovoltaické aplikace), popřípadě zabudování do vyšší polymerní jednotky.

Kromě uplatnění jako barviva našly deriváty DPP další, významnější uplatnění, a to v elektronice. Už na konci 80. let byla popsána děrová vodivost a bylo navrženo využití těchto materiálů v optické paměti. Děrová vodivost u běžných DPP materiálů byla velmi malá, v řádech $10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Některé deriváty však vykazovaly i vodivost až $0,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [31]. Od počátku 90. let našel DPP pigment též uplatnění jako barevný filtr pro LCD technologii.

Protože deriváty DPP jsou foto- i termostabilní látky, tak jejich další nadějnou aplikací jsou barvivy senzibilizované solární články. DPP zde vystupují jako absorbující materiály, které dále dodávají elektrony TiO_2 . Tyto články dosahují účinnosti až 12 % [43].

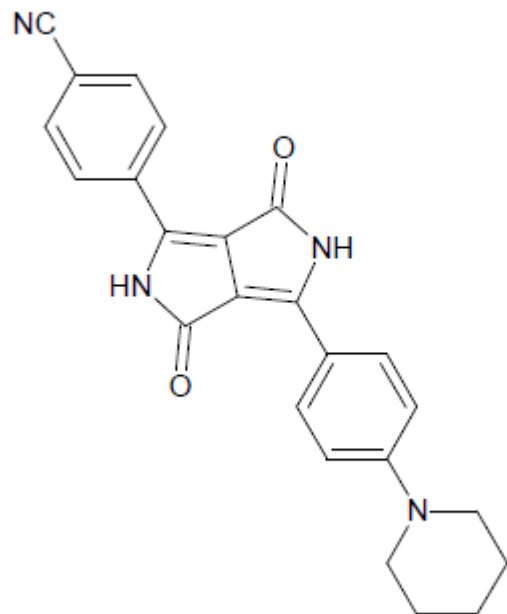
Samotný DPP je velice stabilní sloučenina, ale některé deriváty mohou být velice citlivé na změny okolí. Pokud jsou například substituovány dusíkatými skupinami (např. pyridin), vykazující velkou citlivost na přítomnost vodíku. Tyto deriváty je tedy možné využít jako vodíkové senzory [32] [34][35].

3.2.2 Změny vlastností derivátů vyvolané přítomností funkčních skupin

Jak již bylo řečeno, DPP je velice špatně rozpustná látka. Její nerozpustnost je zapříčiněna existencí intramolekulárních vodíkových vazeb a mezimolekulárních π - π interakcí. Alkylací pyrrolových dusíků se zamezí vzniku vodíkových vazeb a rozpustnost tak výrazně vzroste. Pro praktické využití ve fotovoltaických aplikacích je to velmi důležité, protože nanášení tenkých vrstev z roztoku je v současné době dominantní metoda. Alkylovou skupinou, která je navázána na dusík je možné nukleofilní substitucí vyměnit. Bylo prokázáno, že substituce výrazně změní geometrii celé molekuly. Mezitím co původní DPP byla silně planární molekula, alkylace pyrrolových dusíků způsobí rotaci fenylových kruhů, což zkrátí konjugovaný π systém. S poklesem planarity molekuly byl také zpozorován pokles molárního absorpčního koeficientu. Kvantový výtěžek fluorescence látky se nezměnil. Alkylované deriváty DPP vykazují silnou fluorescenci s výrazným Stokesovým posunem až 70 nm [33]. Tyto vlastnosti nejsou příliš ovlivněny délkou substituovaného řetězce, ale spíše typem substituce. Pokud je molekula symetricky substituována z obou stran, dochází k většímu projevu výše zmíněných vlastností.

Organické pigmenty jsou velmi často symetrické molekuly a jejich celkový dipólový moment je tedy nulový. Zavedením polárních substituentů je možné změnit rozložení elektronů v celé molekule jak v základním stavu, tak v excitovaném. To je významný fakt z hlediska optických vlastností derivátů DPP. Substitucí vhodných polárních substituentů je možné

připravit push-pull systém (Obr. 12), kdy na jednom konci molekuly je silná elektron akceptorní skupina a na druhém konci elektron donorní skupina. Vznikne tak v molekule silný dipólový moment. Tyto látky jsou zajímavé tím, že vykazují silný nelineární optický jev.



Obrázek 12 Příklad tzv. push-pull systému. Na jednom konci vidíme benzonitrilovou akceptorní skupinu a na druhém vidíme piperidinovou donorní skupinu.

3.2.3 Současný stav využití nízkomolekulárních derivátů DPP pro OSC

Polymery dominují článkům s objemovým heteropřechodem, protože vykazují lepší filmotvorné vlastnosti i morfologii povrchu, než jejich nízkomolekulární protějšky [36]. Navzdory těmto výhodám ale vykazují i některé nevýhody. Špatná reprodukovatelnost připravených materiálů a velké problémy s jejich purifikací omezují jejich komerční využití. Nízkomolekulární látky těmito problémy netrpí a navíc často ještě vykazují dobrou schopnost samouspořádání, což vede ke zvýšeným pohyblivostem nosičů nábojů. Tyto vlastnosti dělají z nízkomolekulárních materiálů slibné kandidáty pro fotovoltaické aplikace.

Nguyen a její spolupracovníci publikovali nový, symetrický oligomer, založený na thiofenu (1), který lze vidět na (Obr. 13) [37]. Tato molekula dosahuje absorpce 720 nm v roztoku a až 820 nm jako tenká vrstva. Tento materiál vykazuje uspořádání v podobě vláken o nano rozměrech. Solární článek založený na materiálu 1) jako donoru a PCBM jako akceptoru vykazoval PCE 2,3 %. Později vyzkoušeli derivát 2), který se lišil pouze v substituentu R_1 . Ethylhexylová skupina učinila materiál rozpustnějším a termálně stabilnějším, než derivát 1). S použitím akceptoru $PC_{71}BM$ bylo dosaženo PCE 3,0 % a $J_{SC} = 9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ s dobrou shodou závislosti fotoproudu na excitační vlnové délce se solárním spektrem (absorpční hrana až kolem 800 nm). V této práci dále pokračoval Reynolds a jeho skupina [38] - ti připravili materiál 3), kde jako substituent použili laterální hydrofilní triglymový řetězec

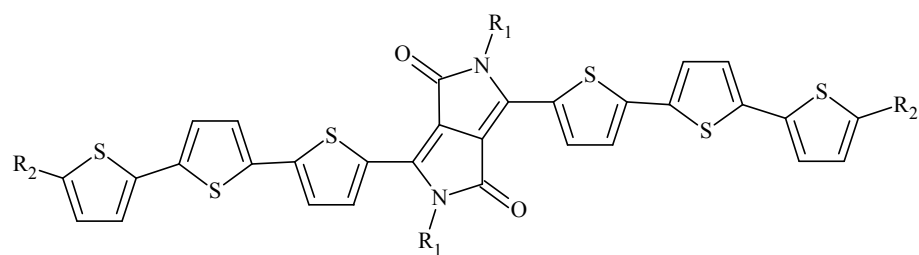
(triethylenglykol dimethylether) a studovali samouspořádání vrstvy oligomeru. Zjistili, že výrazně vzrostla rozpustnost materiálu v organických rozpouštědlech, ale díky nežádoucí fázové separaci články vykazoval slabou PCE , pouze 0,68 %.

(*Obr. 13*) ukazuje sérii nových bithiofenových derivátů DPP s různými substituenty v poloze 5, které byly připraveny Wurthnerem a jeho týmem [39]. Zjistili, že absorpční pás molekuly 4e) byl velmi široký a sahá až do NIR oblasti. Molekula 4f) vykazovala vysoký oxidační potenciál, který je nutný pro získání vysokého napětí na prázdko.

Fréchet a kolegové [40] představili deriváty DPP, které obsahovaly trifenyloaminové a pyrenové skupiny, aby docílili žádoucích π - π interakcí, které dále zvýší přenos náboje mezi molekulami. Strukturální vzorce těchto látek jsou na (*Obrázek 14*). Nejlepší PCE , až 4,1 %, vykazoval článek, který obsahoval molekulu 6). Rentgenová analýza prokázala, že struktura vykazovala velkou krystalinitu a jednotlivé vrstvy byly lépe uspořádané, než u ostatních molekul.

Nedávno byly Luscombem a jeho týmem [41] publikovány DPP, které obsahovaly selenofen. Příklad takových materiálů lze vidět na (*Obr. 14*) jako molekulu 7). Solární článek, který obsahoval tento donor a $PC_{61}BM$ jako akceptor, vykazoval $PCE = 1,53$ %.

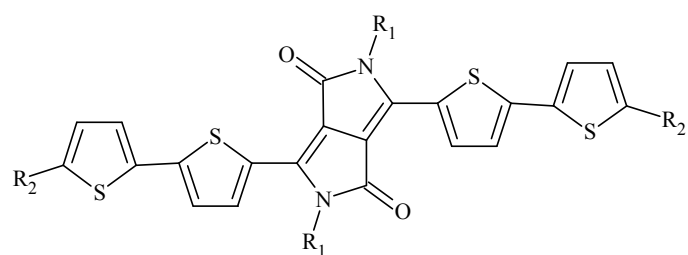
Marks *et al.* použil jiný přístup, kdy jako jádro donoru zvolil naftaditiofen a DPP s další molekulou thiofenu použil jako elektorn-akceptorní skupiny (molekula 8). Tato molekula, ve formě tenké vrstvy, vykazuje vysoký molární absorpční koeficient $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při 676 nm. Šířka zakázaného pásu je malá a navíc HOMO i LUMO hladiny jsou položeny velmi nízko. Vykazuje tedy výborné vlastnosti. S akceptorem $PC_{61}BM$ vykazoval solární článek $PCE = 4,06$ %, $V_{OC} = 840$ mV a vysokou hodnotu $J_{SC} = 11,27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.



1) $R_1 = t\text{-Boc}$, $R_2 = C_6H_{13}$

2) $R_1 = 2\text{-ethylhexyl}$, $R_2 = C_6H_{13}$

3) $R_1 = \text{triglyme}$, $R_2 = C_{12}H_{25}$



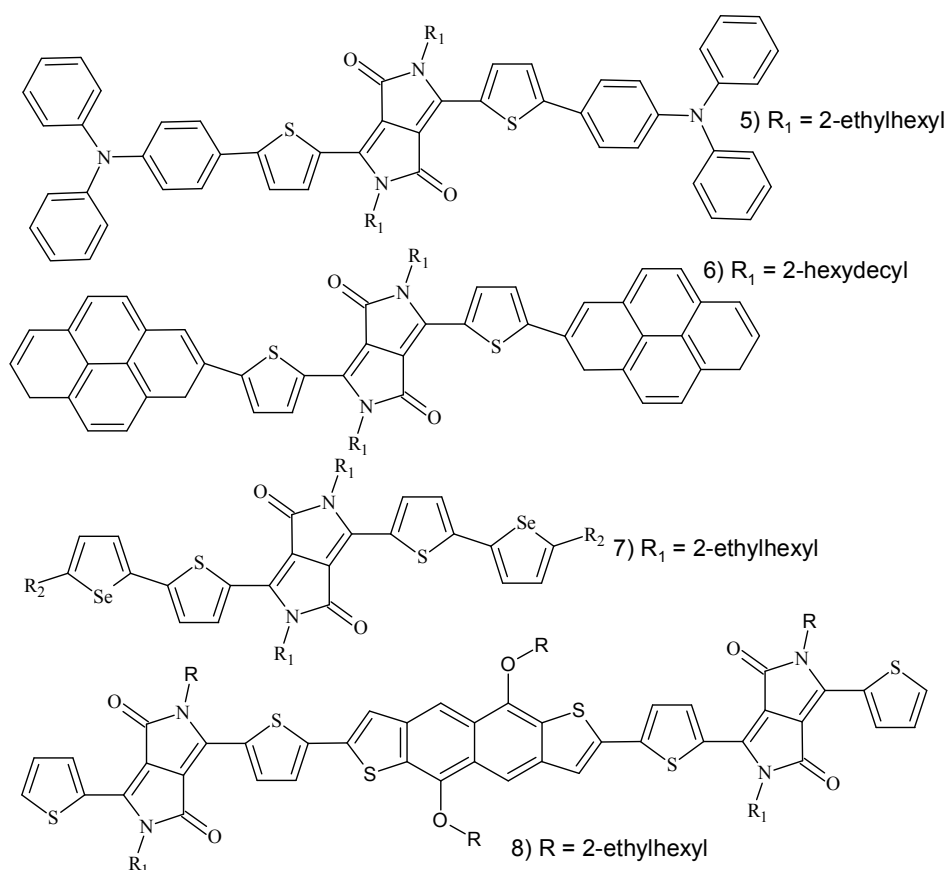
$R_1 = 2\text{-ethylhexyl}$

4a) $R_2 = H$, 4b) $R_2 = Me$

4c) $R_2 = SMe$, 4d) $R_2 = OMe$

4e) $R_2 = NMe_2$, 4f) $R_2 = CN$

Obrázek 13 Strukturní vzorce molekul 1-4.



Obrázek 14 Strukturní vzorce molekul 5-8.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této experimentální části byl důraz kladen na charakterizaci materiálů z hlediska přítomnosti přenosu náboje a dále na charakterizaci připravených solárních článků. Přenos náboje je zkoumán pomocí zhášení fluorescence a připravené solární články pak jsou charakterizovány pomocí volt-ampérových charakteristik.

Deriváty DPP jsou relativně velmi složité látky, které obsahují množství různých funkčních skupin, které poskytují klíčové vlastnosti. DPP jádro má silný akceptorní charakter díky dvěma keto-kyslíkům, které jsou elektronegativní a odčerpávají tak elektrony ze systému. DPP jádro bývá obsazeno fenylovou nebo thiofenovou skupinou, na které jsou dále navázány různé polární skupiny. Např. difenylaminová skupina vykazuje silný elektron donorní charakter, stilbenová skupina poskytuje konjugovaný π -systém. Na jádře se obvykle provádí N-alkylace pro zvýšení rozpustnosti materiálu v běžných organických rozpouštědlech. Přehled všech zkoumaných materiálů ukazuje (*Obr. 15*).

U zkoumaných látek U69 a U97 je patrné, že jsou symetricky substituované difenylaminovou a stilbenovou skupinou. Liší se tedy jen v alkylu, který, jak bude dále prokázáno, nemá velký vliv na jejich optické vlastnosti. Dále byly prozkoumány látky U70 a U99, které jsou analogické jako látky U69 a U97, ale jsou asymetrické. Funkční skupina je navázána jen z jedné strany, na druhé straně je fenylová skupina. Dále byla prozkoumána látka U29, která

obsahuje pyridinovou skupinu a referenční látka DPP(TBFu)₂. Jedná se o symetrický substituent, který obsahuje thiofenbenzofuranové funkční skupiny. Jako alkyl je použit 2-ethylhexylová skupina.

Jedním z prvních kroků fotogenerace je přenos náboje z jedné látky (donor) na druhou (akceptor). Optická charakterizace se využívá zhášení fluorescence DPP (donor) po přidavku zhášedla PCBM (akceptor). Dále zahrnuje zjištění absorpčních spekter studovaných látek, zjištění emisních spekter čisté látky a spekter směsí fluoroforu a zhášedla s rostoucí koncentrací. Na základě znalosti těchto spekter je vyhodnocena Stern – Volmerova závislost, která popisuje účinnost, se kterou dochází ke zhášení fluorescence. Tato účinnost vypovídá o míře přenosu náboje mezi oběma látkami. Fluorescenční emisní spektra jsou závislá na tloušťce vrstvy, která nemusí být vždy homogenní. Proto byla dále charakterizována změna doby života fluorescence DPP v závislosti na koncentraci PCBM. Tato doba života není závislá na množství fluoroforu ve studovaném vzorku.

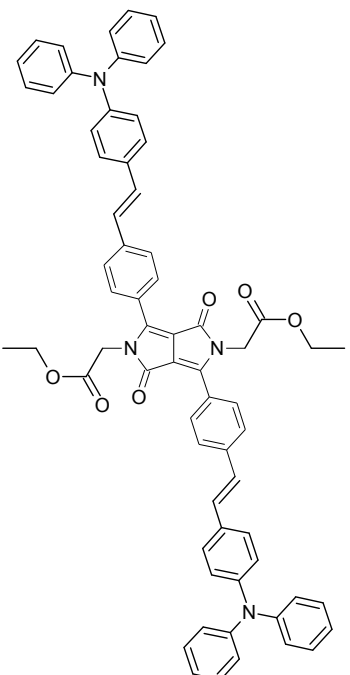
Dále se práce zabývá elektrickou charakterizací článků připravených z DPP materiálů. Elektrická charakterizace zahrnuje měření Volt – Ampérových charakteristik, obzvláště pak čtvrtého kvadrantu, ze kterého lze charakterizovat generaci elektrického proudu. Z těchto charakteristik je možné určit některé parametry, které jsou klíčové pro popis solárních článků. Jedná se o I_{sc} (J_{sc}), V_{oc} , FF a η viz kapitola 2.5.

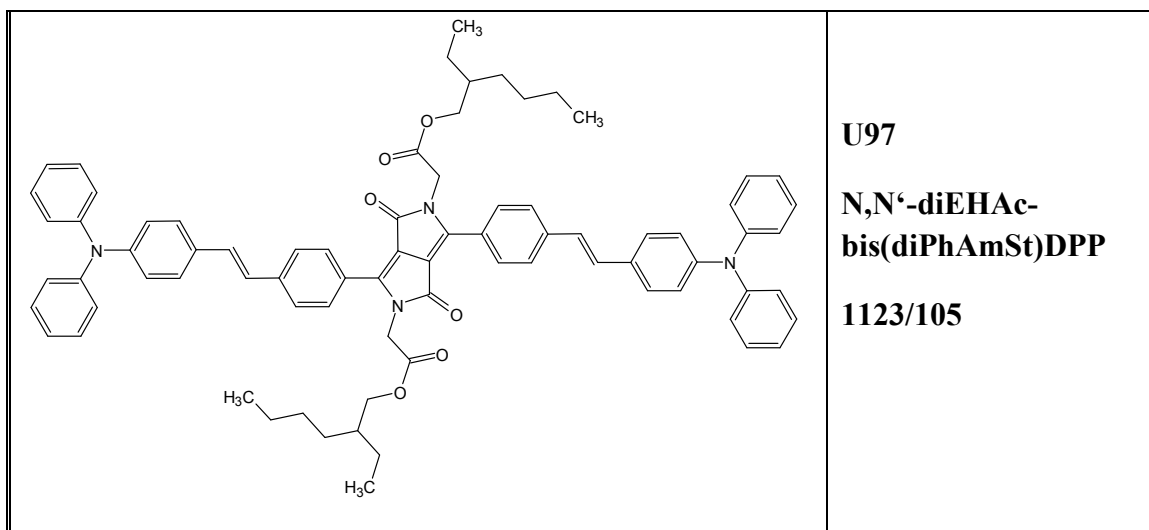
4.1 Optické vlastnosti studovaných DPP

V této fázi experimentu jsou zjištěny základní optické vlastnosti materiálů pro fotovoltaickou aplikaci. Je zjištěna vlnová délka, při které dochází pro daný materiál k maximální absorpci, a také absorpční koeficient. Dále je možné zjistit absorpční hranu, která popisuje, při jakých vlnových délkách již dochází k absorpci světla materiálem. Pomocí změn optických spekter je možné zjistit, jestli dochází k přenosu náboje mezi materiály. Pokud dochází k přenosu náboje mezi fluoroforem a zhášedlem, pak také dochází k poklesu fluorescence a daný materiál má potenciál pro použití v solárních článcích.

Optická charakterizace materiálů obsahuje přípravu roztoků látky DPP U69 a DPP U97 (Tab. 1) a určení absorpčních spekter tenkých vrstev těchto materiálů k zjištění, při jakých vlnových délkách bude docházet k největší absorpci a přibližně v těchto oblastech bude také maximum excitace vedoucí k fluorescenci. Byly tedy změřeny excitační a emisní spektra materiálů a nakonec byly zjištěny i doby života excitovaných stavů.

Tabulka 1 Strukturální vzorce charakterizovaných látek

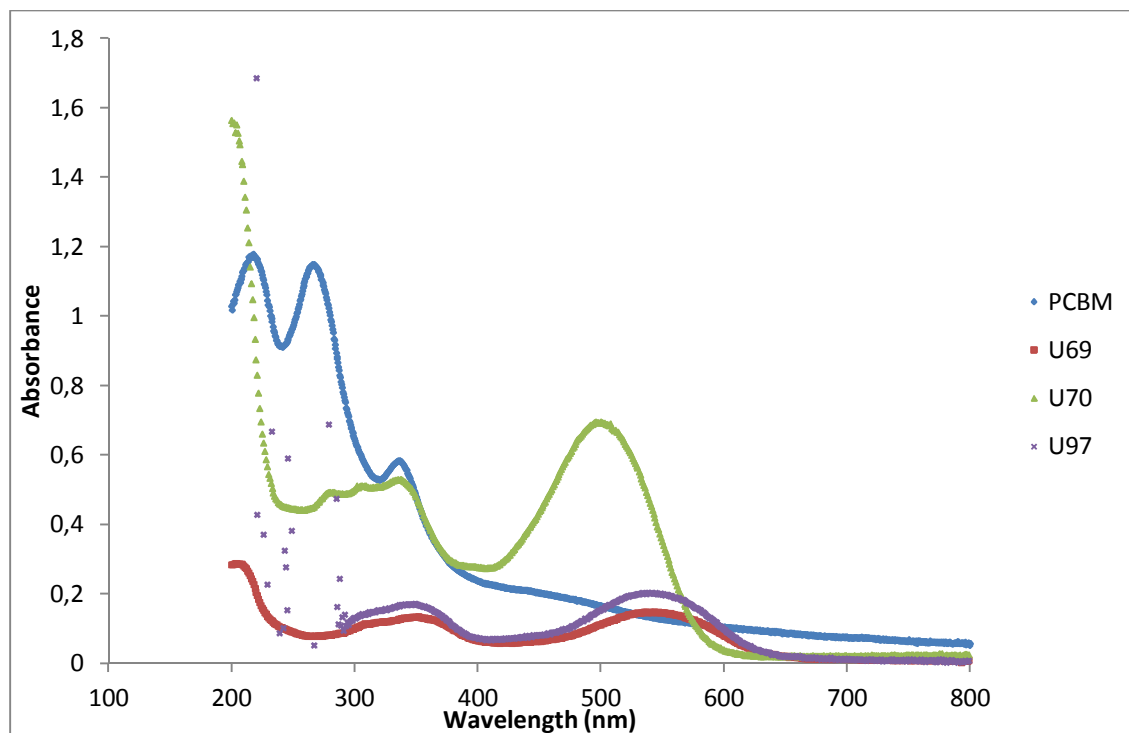
	<p>U69</p> <p>N,N'-diEAc- bis(diPhAmSt)-DPP</p> <p>1123/41a</p>
--	---



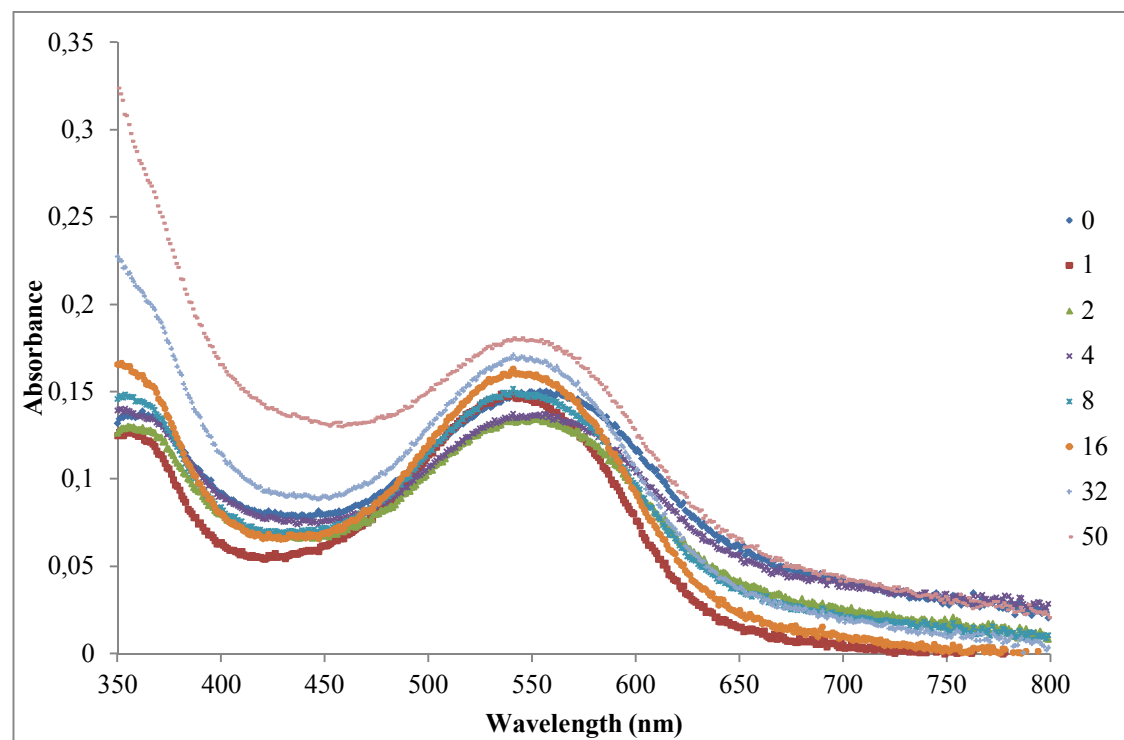
Nejdříve byla připravena koncentrační řada 8 roztoků obou materiálů o požadovaných koncentracích látek PCBM. Koncentrace DPP byla ve všech roztocích stejná. Tyto koncentrace byly 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 50 %_{hm} PCBM. Bylo naváženo 0,67 mg/100 μl U69 a 0,80 mg/100 μl U 97a byl přidán roztok PCBM, aby výsledná směs měla požadovanou koncentraci. Poté byla směs doplněna na objem 100 μl chlorbenzenu.

Dále byly tyto roztoky nanесeny ve formě tenkých vrstev na předem ošetřená ITO sklička (směsný oxid india a cínu). Nejdříve byly podložky ponořeny do 10% roztoku NaOH kvůli odstranění fotorezistu a poté byla opláchnuta v deionizované vodě. Poté byla sklička ponořena do isopropanolu a vložena do ultrazvukové lázně na cca 5 minut. Vrstvy byly nanесeny metodou spin-coating. Spin-coater byl nastaven na rychlost 500 ot. /min prvních 18 sekund a poté 1000 ot. /min po dobu 60 s. Na každé skličko bylo nanесeno 25 μl roztoku. Ihned po nanесení vrstev byl proveden annealing při 50 °C po dobu 30 min.

Poté byla změřena absorpční spektra tenkých vrstev. Spektra byla změřena pomocí přístroje Varian Cary 50 se speciálním držákem pro tenké vrstvy. Pro měření byl nastaven pomalý režim. (*Obr. 16*) zachycuje absorpční spektra čistých látek a (*Obr. 17*) zachycuje absorpční spektra látky U97. Absorpční spektrum látky U69 vypadalo velmi podobně.



Obrázek 16 Absorpční spektra čistých látek U69, U70, U97 a akceptoru PCBM.



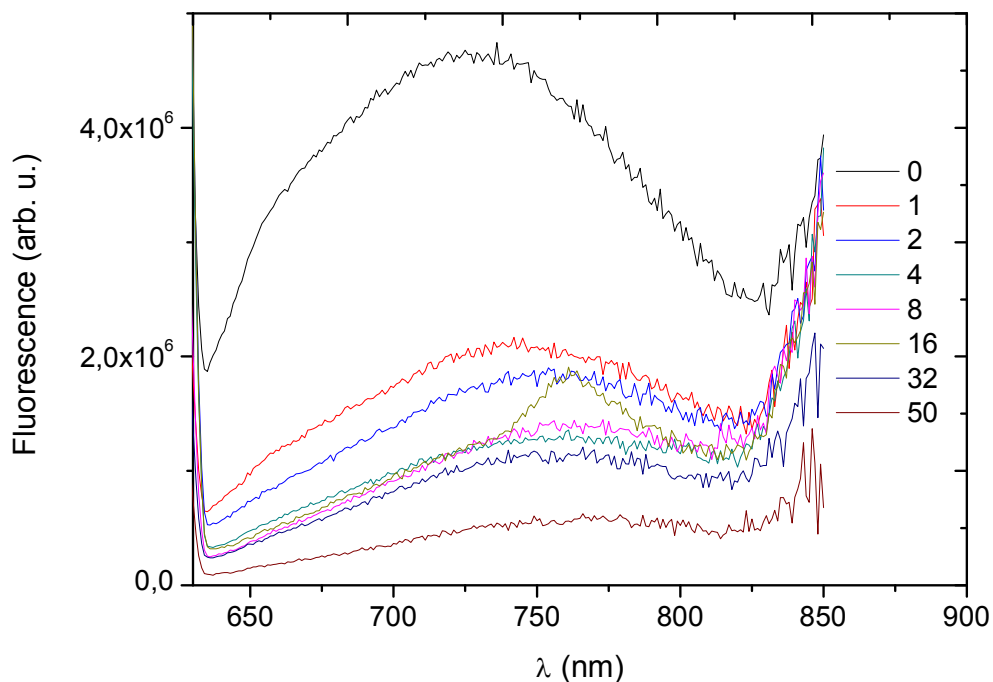
Obrázek 17 Absorpční spektra látky U97 pro jednotlivé koncentrace zřášeďla PCBM. Číslo vzorku udává, kolik obsahoval hmotnostních procent akceptoru PCBM.

Z (*Obr. 16*) je vidět, že látky U69 a U97 mají podobná absorpční spektra, jejichž maximum je přibližně kolem 530 nm a hrany absorpčních spekter jsou kolem 650 nm. Celkově jsou jejich spektra podobná. Je tedy zřejmé, že rozdílný typ N-substituentu nemá zásadní vliv na absorpci těchto látek. Naopak látka U70 je odlišná, protože obsahuje pouze jednu difenylaminostilbenovou skupinu, je tedy nesymetrická v porovnání se symetrickými U69 a U97. Maximum absorpce je hypsochromně posunuto přibližně o 30 nm na 500 nm a hrana absorpčního spektra je okolo 600 nm.

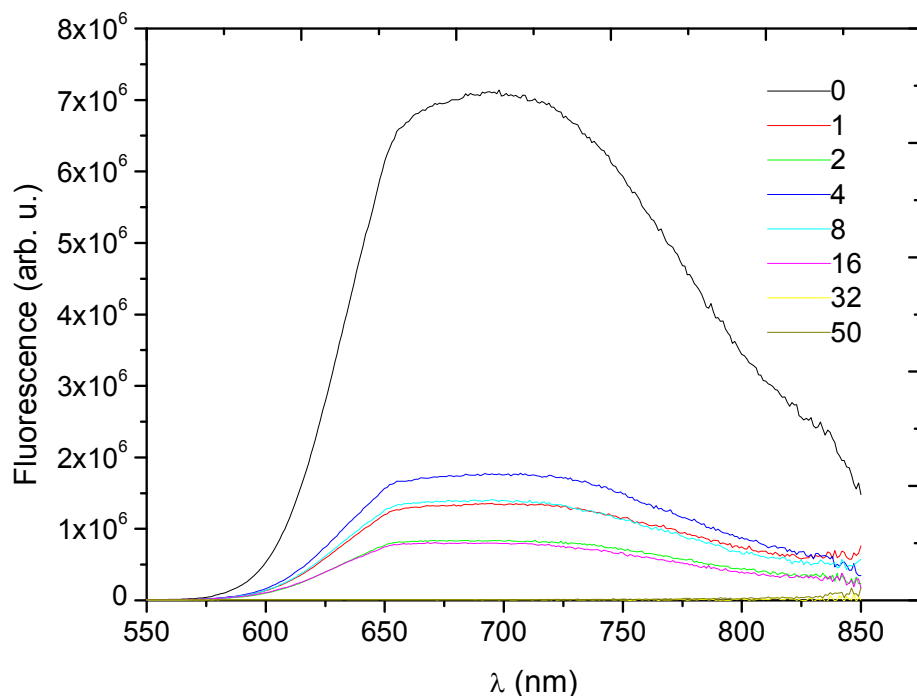
Fluorescenční emisní spektra látek U69 a U97 byla změřena pomocí programu Fluorescence V 3.5. Nastavení přístroje bylo gate = 5 nm, bylo nastaveno FF (front face) měření pro tenké vrstvy, jako detektory byly použity S_{2c}, R_{1c}, T_{1c} a korigované S_{2c}/ R_{1c}, T_{1c}/ R_{1c}. Dále byl nastaven dark offset, 3 akumulace (average) a integrační čas $t = 0,5$ s. Excitační zdroj byl nastaven na $\lambda = 545$ nm pro U69 a $\lambda = 528$ nm pro U97. K vyhodnocení byla použita korigovaná data detektorů S_{2c}/ R_{1c}. Obě látky vykazují fluorescenci. Maximální intenzita fluorescence pro U69 byla při zhruba 730 nm a pro U97 zhruba 700 nm. Obě spektra jsou si velmi podobná, protože podobná je i chemická struktura zkoumaných látek

Dále byla změřena absorpční a emisní spektra materiálů s přidavkem zhášedla PCBM. Absorpční spektrum U97 s rostoucí koncentrací PCBM je zachyceno na (*Obr. 17*). Z tohoto spektra je logicky patrný nárůst absorpce se zvyšující se koncentrací PCBM.

Emisní spektra obou zkoumaných látek s přidavkem zhášedla jsou zachycena na (*Obr. 18-19*). Z těchto spekter je patrný pokles intenzity fluorescence se zvyšující se koncentrací zhášedla. Obě látky tak vykazují v přítomnosti PCBM silné zhášení fluorescence. Z toho také vyplývá, že rozdílné N-alkylové substituenty nemají vliv na zjištěné zhášení fluorescence a oba materiály jsou tak vhodné pro další charakterizace.

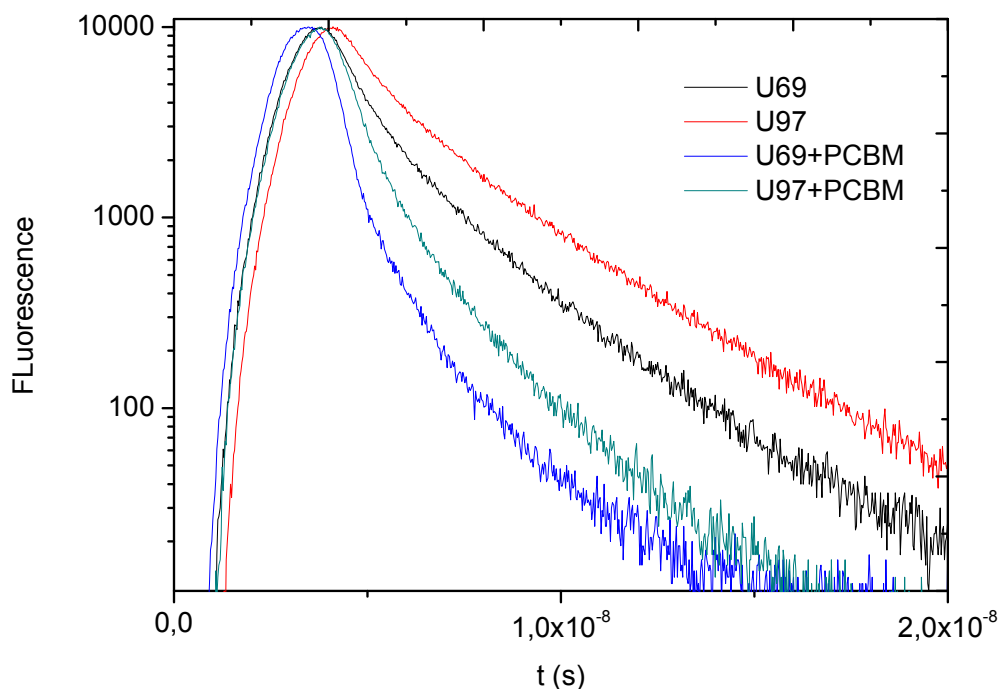


Obrázek 18 Emisní spektrum U69 s různým množstvím PCBM. Z grafu je patrný silný pokles intenzity fluorescence. Pro vyšší koncentrace PCBM již látka nevykazovala téměř žádnou fluorescenci.



Obrázek 19 Emisní spektrum U97. Z grafu je také patrný silný, ale neúměrný pokles intenzity fluorescence. Vzorek s větší koncentrací PCBM vykazoval silnější fluorescenci, než vzorek s koncentrací nižší. Tato anomálie mohla být zapříčiněna nehomogenitou deponovaných vrstev.

Protože ale mohou být spektra ovlivněna rozdílnou tloušťkou vrstev, byly oba materiály dále charakterizovány pomocí měření dob života excitovaných stavů. (Obr. 20) zachycuje doby života fluorescence čistých látek a látek s přidavkem PCBM. Přístroj Fluorocube Horiba Jobin – Yvon byl nastaven: coaxial delay = 65 nm, TAC range = 50 ns, peak present = $1 \cdot 10^4$ counts, repetition rate = 1 MHz. Excitační vlnová délka laserové diody (prompt) $\lambda = 561$ nm a bylo provedeno měření pro emisní vlnovou délku $\lambda_{em} = 645$ nm pro materiál U69 a $\lambda_{em} = 650$ nm pro materiál U97. (Tab. 2) obsahuje jednotlivé doby života excitovaných stavů.



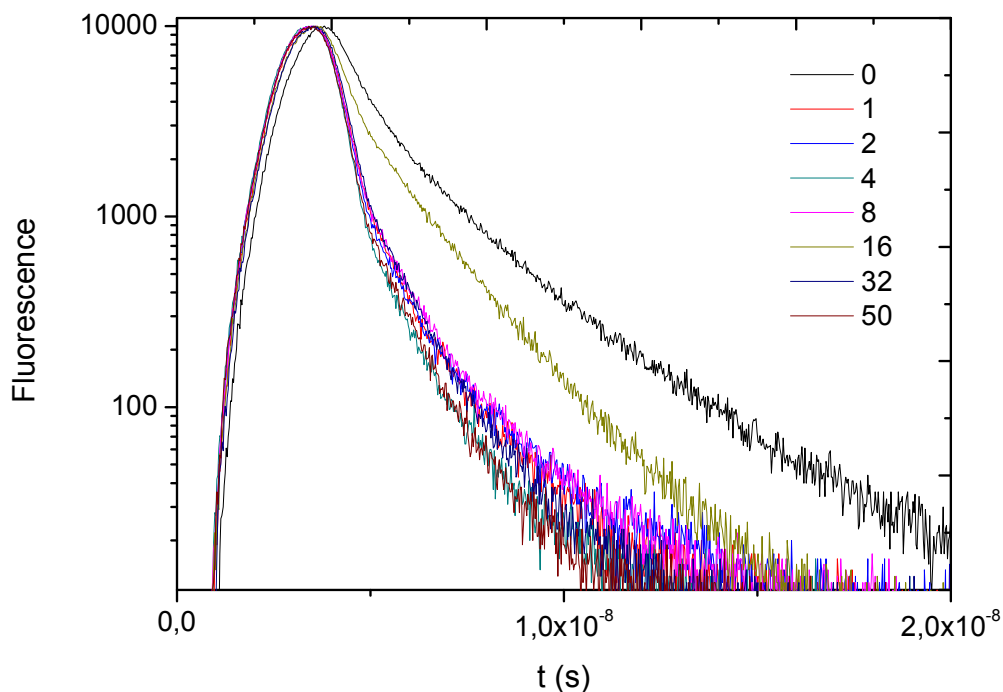
Obrázek 20 Porovnání spekter časově rozlišené fluorescence čisté látky U69 a U97 a spekter těchto látek s přidavkem zhašedla PCBM.

Tabulka 2 Doby života excitovaných stavů pro čisté látky a pro látky s přidavkem zhašedla PCBM. Parametr res. znamená, kolik procent závislosti je vhodně popsán danou exponenciální závislostí.

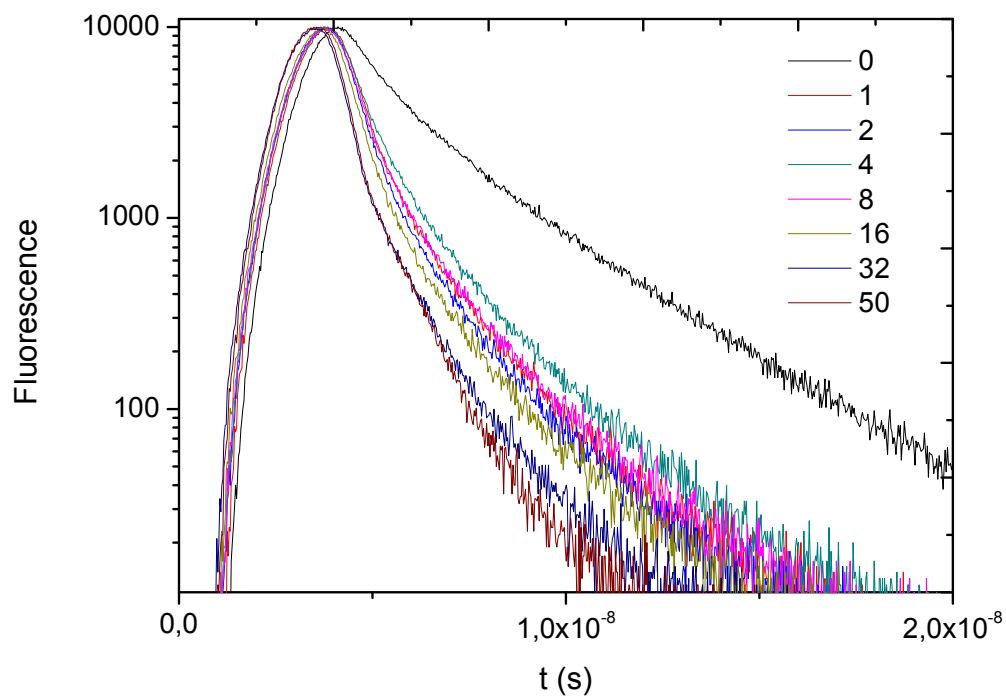
Materiál	U69	U69+PCBM	U97	U97+PCBM
τ_1 [s]	$6,72 \pm 0,16 \cdot 10^{-10}$	$2,85 \pm 0,09 \cdot 10^{-10}$	$1,72 \pm 0,05 \cdot 10^{-9}$	$0,33 \pm 0,10 \cdot 10^{-9}$
τ_2 [s]	$2,11 \pm 0,04 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \pm 0,02 \cdot 10^{-9}$	$3,44 \pm 0,14 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \pm 0,02 \cdot 10^{-9}$
τ_3 [s]	$4,63 \pm 0,06 \cdot 10^{-9}$	$5,48 \pm 0,15 \cdot 10^{-9}$	$3,87 \pm 0,01 \cdot 10^{-9}$	$3,34 \pm 0,04 \cdot 10^{-9}$
Res. < 1 [%]	62,9	65,1	68,2	73,6
Res. < 2 [%]	95,5	94,5	96,4	96,5
Res. < 3 [%]	99,2	98,3	99,8	99,7

Dále byly změřeny doby života excitovaných stavů materiálů U69 a U97 s rostoucí koncentrací PCBM (Obr. 21 a 22). Z obou spekter je patrné, že přidavek PCBM vedl ke zkrácení dob života fluorescence a také, že spektra si nejsou příliš podobná, jak tomu bylo u předchozích experimentů. Hlavní rozdíl je, že jednotlivé závislosti látky U69 s rostoucí

koncentrací zhášedla PCBM jsou prakticky nerozeznatelné. Pokles s rostoucí koncentrací je příliš prudký oproti látce U97, kde jsou jednotlivé závislosti rozlišitelné. Tento fakt favorizuje látku U69, protože vykazuje prudší zhášení fluorescence.

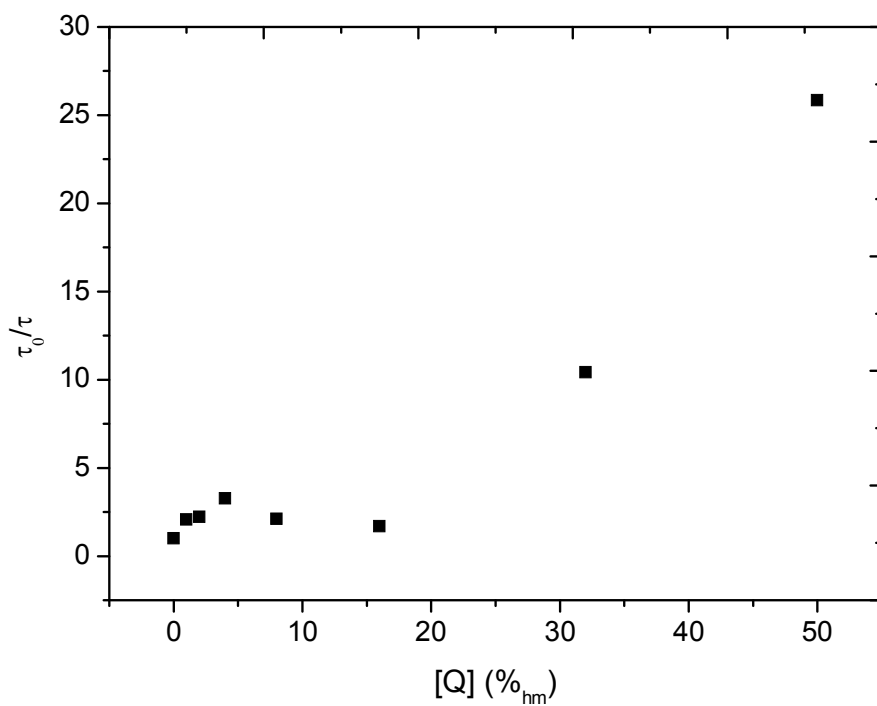


Obrázek 21 Měření doby života excitovaných stavů U 69 při $\lambda_{ex} = 645 \text{ nm}$. Z grafu je patrný prudký pokles těchto dob života při přidavku PCBM. Jednotlivé závislosti jsou nerozlišitelné. Nejvyšší výskyt excitovaných stavů vykazuje vzorek bez přítomnosti PCBM. S jeho přidavkem dochází k prudkému poklesu dob života excitovaných stavů.

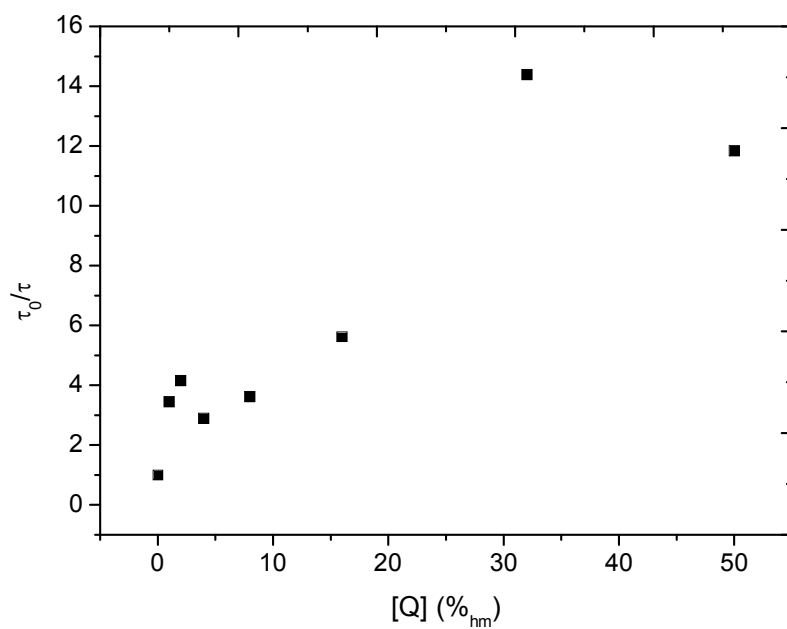


Obrázek 22 Měření doby života excitovaných stavů U 97 při $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ pro různé koncentrace zhášedla PCBM. Průběh je velice podobný jako pro měření U69 při $\lambda_{em} = 645 \text{ nm}$.

Nakonec byla zjištěna Stern – Volmerova závislost z časově rozlišených spekter, ze které se dá zjistit hodnota zhášecí konstanty, což je významný parametr popisující zhášení.



Obrázek 23 Stern – Volmerova závislost pro různé koncentrace zhašedla PCBM s fluoroforem U69.



Obrázek 24 Stern – Volmerova závislost pro různé koncentrace PCBM s fluoroforem U97

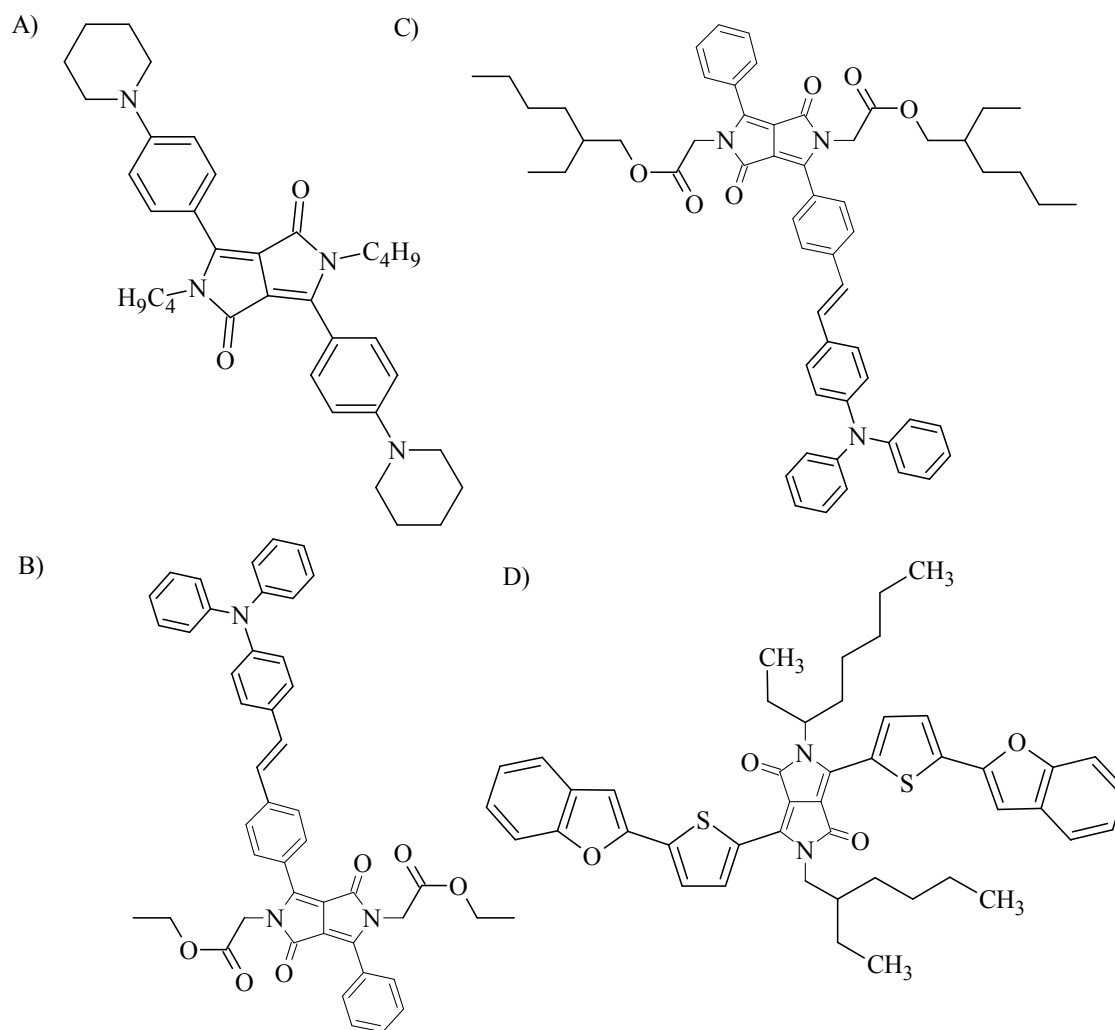
Oba materiály jsou nadějně pro fotovoltaické aplikace, protože vykazují silné zhášení fluorescence. Z časově rozlišených spekter obou látek můžeme vidět, že u U69 dochází k prudšímu poklesu fluorescence. Naopak U97 vykazuje postupný a pomalejší pokles, a proto je v případě U69 je přenos náboje účinnější. Z (Obr. 23-24) je patrné, že při vyšších koncentracích zhášedla dochází k vzrůstu poměru τ_0/τ , a tedy že dochází ke zkrácení doby života fluorescence. Pokles doby je strmější u materiálu U69, což z něj dělá lepšího kandidáta než je U97.

4.2 Fotovoltaické vlastnosti

Jedná se o další druh charakterizace solárních článků. V okamžiku, kdy jsou nalezeny látky, které vykazují dobré zhášení fluorescence, je z těchto látek připraven solární článek, na kterém jsou změřeny Volt – Ampérové charakteristiky. Z těchto charakteristik je možné určit některé parametry, které jsou klíčové pro popis solárních článků. Jedná se o I_{sc} (J_{sc}), V_{oc} , FF a η viz kapitola 2.5.

4.2.1 Základní charakterizace U29 U70 U99 a DPP(TBFu)₂

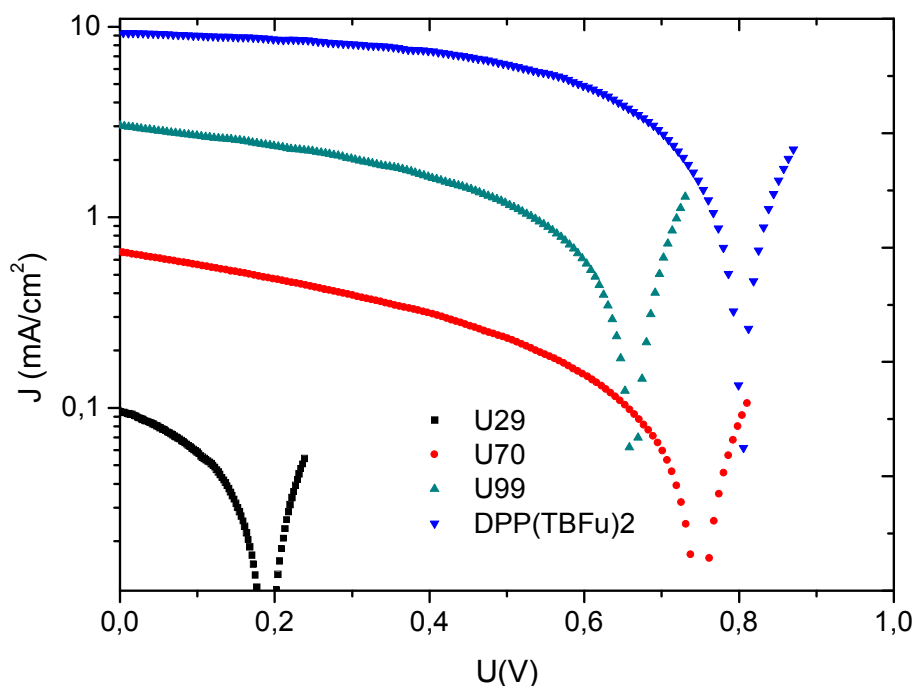
Nejdříve byly připraveny roztoky U29 a U70. Bylo naváženo 6,5 mg U29 a 5 mg U70 a navážka byla rozpuštěna ve 165 μ l chlorbenzenu. Dále bylo naváženo 20 mg PCBM a rozpuštěno ve 2 ml chlorbenzenu. DPP + chlorbenzen byl doplněn roztokem PCBM na cca 0,5 ml. Výsledný poměr D:A byl přibližně 60:40. Podobně byl připraven také U99. Bylo rozpuštěno 5 mg v 0,5 ml chloroformu. K 250 μ l zásobního roztoku bylo přidáno 250 μ l roztoku PCBM. Výsledný poměr D:A byl 50:50. Podložky byly vloženy do 10% roztoku NaOH (150 – 200 ml) a poté byla vložena do horké lázně destilované vody v ultrazvuku (cca 5-10 min.). Následně byla sklíčka opláchnuta v deionizované vodě a ponořena do isopropanolu a opět vložena na 5 min. do vodní lázně. Tímto způsobem byla skla očištěna od fotorezistu. Strukturní vzorce charakterizovaných materiálů zachycuje (Obr. 25).



Obrázek 25 Strukturní vzorce charakterizovaných materiálů. A) U29 B) U99 C) U70 D) DPP(TBFu)₂

Modelové solární články byly připraveny v gloveboxech s kontrolovanou atmosférou, umístěných v laboratoři čistých prostor. Vzorky byly ofouknuty čistým N₂ kvůli odstranění nečistot. Poté byla na vzorky nanášena vrstva PEDOT:PSS pro zlepšení přenosu náboje z organického materiálu na kovovou (Al) elektrodu. Spincoater byl nastaven na 5000 ot./30 sec a PEDOT:PSS byl nanášen injekční stříkačkou přes filtr. Dále byla vatičkou namočenou v destilované vodě očištěna katodová část a byla otřena zadní strana sklíčka kvůli absorpci světla. Vzorky byly poté přemístěny do gloveboxu a vloženy na ohřívací desku ohřátou na 150 °C po dobu 5 min. Pomocí spincoateru byla na připravené sklíčko nanášena vrstva DPP (100 μl). Spincoater byl nastaven na 1000ot./180 sec a parametr ramp byl nastaven na 10 sec. Tímto způsobem byly připraveny od každého materiálu 2 vzorky, celkem tedy 6 vzorků. Po nanášení směsi byla očištěna katodová část rozpouštědlem (chlorbenzen) a byl proveden annealing při 70 °C po dobu 30 min. Na takto připravený článek je poté nanášena hliníková elektroda a celá aktivní část je zalita epoxidovou pryskyřicí (kvůli zajištění stability na vzduchu). Epoxidová pryskyřice byla po dobu 30 min. vytvrzena pod UV světlem.

Následovalo měření VA charakteristik. Nejdříve byly charakteristiky změřeny pomocí přístroje Keithley elektrometr 6487. Později byl k dispozici nový kalibrovaný přístroj se solárním simulátorem (AM 1,5 G $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), který měří přímo účinnosti mnohem efektivněji, tak byly vzorky znovu přeměřeny. Díky enkapsulaci vzorků a jejich skladování v naprosté tmě, nedošlo k žádné fotodegradaci materiálů. Data byla zpracována pomocí software Tracer V curve.



Obrázek 26 Volt – Ampérové charakteristiky zkoumaných materiálů.

Tabulka 3 zobrazující jednotlivé významné parametry pro solární články U29 U70 U99 a referenční materiál DPP(TBFu)₂. Z této tabulky jde vidět, že v případě U29 je fotoproud velice malý a tento materiál je tak zcela nevhodný pro fotovoltaické aplikace. Vždy byla použita jen nejlepší elektroda.

Vzorek	Jsc	Isc	Voc	FF	η
	[mA/cm ²]	[mA]	[mV]	[%]	[%]
U70	0,66	$3,94 \cdot 10^{-2}$	744	25,69	0,13
U29	0,05	$3,23 \cdot 10^{-3}$	184	32,07	$3,17 \cdot 10^{-3}$
REF	9,31	0,56	802	42,50	3,17
U99	3,00	0,18	661	33,09	0,66

^a Byla ozářena plocha $S = 0,06 \text{ cm}^2$

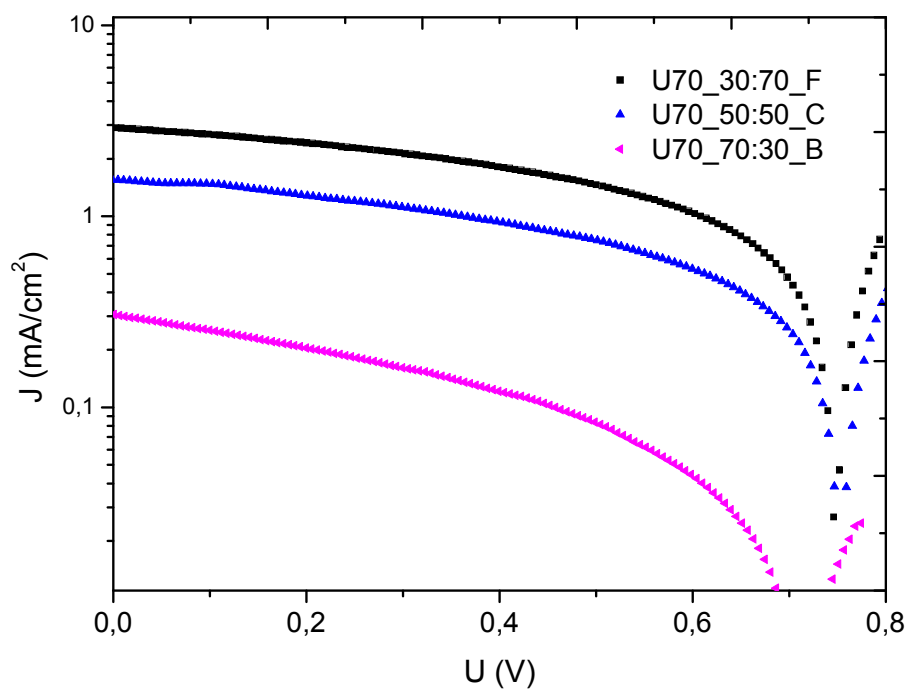
U29 generuje velmi malý fotoproud a pro fotovoltaické aplikace je nepoužitelný. Ostatní materiály vykazovaly generaci proudu, a proto je nutné v další fázi optimalizovat výrobní proces článků. Optimalizace zahrnuje zjištění optimálního poměru D:A a popřípadě i zjištění

optimální teploty annealingu. Velmi dobré vlastnosti vykazuje především referenční materiál, který vykazoval *PCE* až 3,17 %. Nguyen *et al.* prokázali, že za použití akceptoru PC₇₁BM vykazuje tento materiál excelentní *PCE*, a to až 4,8 %. [6]

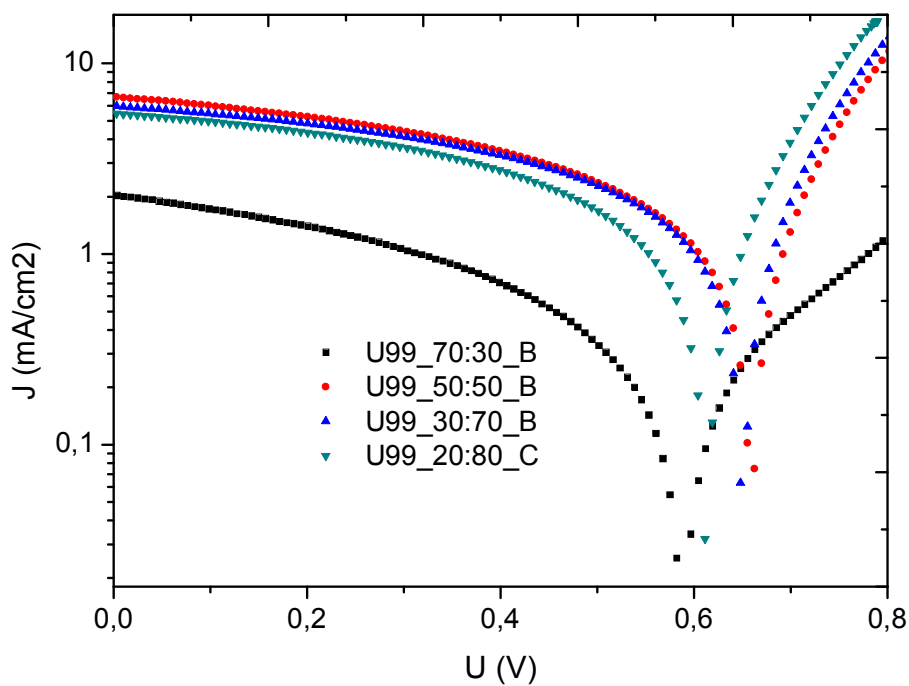
4.2.2 Optimalizace vhodných materiálů

Materiály, které vykazovaly dobré vlastnosti, byly dále charakterizovány, aby byly zjištěny optimální podmínky přípravy článků. Byl zjišťován optimální poměr D:A (donor:akceptor) Pro U70 a U99 byla proměřena koncentrační řada

Byla připravena koncentrační řada U70, kdy poměr mezi donorem a akceptorem (D:A) byl 30:70 (C1), 50:50 (C4), 70:30 (C6). Bylo naváženo 1,5 mg, 2,5 mg, a 3,5 mg donoru pro C1, C4 a C5 a dále byl připraven zásobní roztok akceptoru o koncentraci 20 mg/ml. Zásobní roztok U99 byl vytvořen rozpuštěním 10 mg v 1 ml resp. 5mg v 500 μ l chloroformu a následným zfiltrváním. Roztoky pro řadu U99 měly koncentraci 70:30, 50:50, 30:70 a 20:80 (D:A). Jako rozpouštědlo byl použit do všech vzorků chloroform. Úprava skel byla provedena přesně podle návodu viz kapitola 4.2.1. Příprava tenkých vrstev také probíhala podobně jako v předchozí kapitole. Rozdíl byl pouze v nastavení spincoateru, kdy bylo nastaveno 2500 otáček a annealing proběhl při 110 °C po dobu 10 minut. Při nánosu vrstev na sklíčko bylo použito dynamického spincoatingu, kdy se roztok nanáší injekční stříkačkou přes filtr na již roztočenou desku. Charakteristiky byly proměřeny pomocí nového Keithley elektrometru se simulátorem solárního světla a vyhodnocena pomocí software Tracer V Curve.



Obrázek 27 VA charakteristika materiálu U70 pro jednotlivé koncentrace. Lze vidět, že s rostoucím množstvím donoru se zhoršují vlastnosti.



Obrázek 28 VA charakteristika materiálu U70 pro jednotlivé koncentrace. Opět byla závislost nejhorší pro vzorek s největším poměrem D:A.

Tabulka 4 Porovnání jednotlivých parametrů pro různé články. Vždy byly využity pouze nejlepší elektrody z každého článku. Z tabulky jde jasně vidět, že materiál U99 vykazuje lepší vlastnosti.

Vzorek	Jsc	Isc	Voc	FF	η
	[mA/cm ²]	[mA]	[mV]	[%]	[%]
U70(30:70)	2,91	0,18	745	34,18	0,74
U70(50:50)	1,57	0,09	750	32,14	0,38
U70(70:30)	0,31	0,02	713	22,64	0,05
U99(20:80)	5,47	0,33	609	33,70	1,12
U99(30:70)	5,93	0,36	647	34,36	1,32
U99(50:50)	6,67	0,40	655	31,90	1,39
U99(70:30)	2,04	0,12	587	26,43	0,32

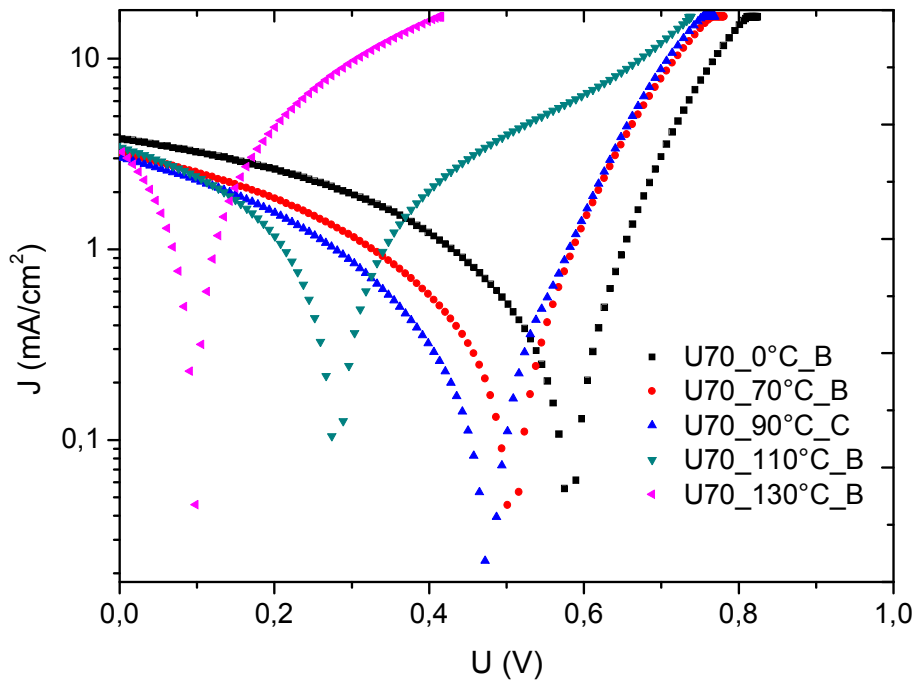
^a Byla ozářena plocha $S = 0,06 \text{ cm}^2$

Materiál U99 vykazuje mnohem lepší vlastnosti, než U70, jak je vidět z (Obr. 27-28) i (Tab. 4). Pro oba materiály je charakteristické, že dochází k prudkému zhoršení kvality článku při příliš vysokém množství (více jak 50 %) donoru.

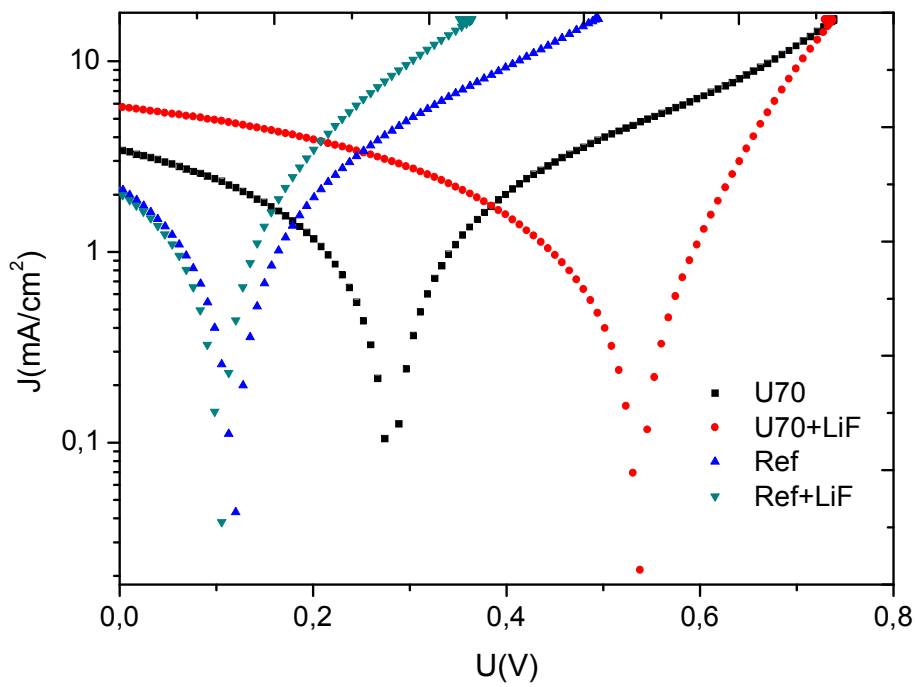
Nakonec byla provedena také annealingová optimalizace U70, při které se zjišťovalo, jestli teplota annealingu zásadním způsobem ovlivní vlastnosti solárního článku. Byl připraven zásobní roztok U70 tak, že bylo rozpuštěno 5 mg U70 v 500 μl chloroformu a roztok byl zfiltrován. Všechny vzorky měly koncentraci 30:70 (D:A) byly vytvořeny rozpuštěním 3,5 mg PCBM v 350 μl CHCl_3 a přidáním 150 μl zásobního roztoku. Podložní skla byla upravena standardním způsobem. Z roztoků byly připraveny články v čisté laboratoři s kontrolovanou atmosférou. Dále byly také připraveny 2 vzorky z referenčního materiálu, který byl rozpuštěn v chlorbenzenu. Do dvou vzorků byla napařena vrstva LiF, která zabraňuje rekombinaci nábojů na anodě. Dále byly opět proměřeny VA charakteristiky jednotlivých článků. Parametry článků zachycuje (Tab. 5).

Tabulka 5 Parametry přípravy jednotlivých článků

materiál	počet. otáček	tepl. annealing [°C]	čas annealing [min]	LiF
U70	2500	0	0	NE
U70	2500	70	10	NE
U70	2500	90	10	NE
U70	2500	110	10	NE
U70	2500	130	10	NE
ref.	1000	110	10	NE
ref.	1000	110	10	ANO
U70	2500	110	10	ANO



Obrázek 29 VA charakteristika annealingové řady U70 za světla.



Obrázek 30 Vliv vrstvy LiF na výsledné vlastnosti materiálu.

Z (Obr. 29) lze vidět, že annealing nijak pozitivně neovlivňuje výsledné vlastnosti článku. Nejlepší parametry měl článek, u kterého neproběhl annealing a naopak nejhorší vlastnosti vykazoval článek, který byl annealován za nejvyšší teploty. Jak je vidět z (Obr. 30), vrstva LiF zvyšuje účinnost článku.

5 ZÁVĚR

5.1 Optické vlastnosti

Opticky charakterizované byly 2 látky, U69 a U97. Jedná se o symetrické deriváty, které se liší pouze v alkylovém řetězci, který je navázán na DPP jádro přes dusík. Nejdříve byla změřena absorpční spektra čistých látek (Obr. 16), a poté absorpční spektra fluoroforů s přídavkem PCBM (Obr. 17). K maximu absorpce dochází u obou materiálů přibližně při 550 nm a absorpční hrana se nachází v přibližně 600 nm. Z tohoto hlediska nejsou oba materiály optimální, protože maximum absorpce je dosaženo v relativně krátkých vlnových délkách. Výhodná je naopak absorpce při vyšších vlnových délkách (kolem 800 nm a více), protože světlo ze slunce dopadající na povrch planety obsahuje velkou část záření o větších vlnových délkách. Vzhledem k velké podobnosti absorpčních spekter obou materiálů bylo zjištěno, že alkylový řetěz nemá vliv na absorpci materiálu.

Dále byla proměřena emisní spektra obou čistých fluoroforů (Obr. 18) a spektra fluoroforů se vzrůstající koncentrací zhášedla PCBM (Obr. 19). Z těchto spekter lze vidět, že dochází k prudkému poklesu intenzity fluorescence s přibývajícím koncentrací zhášedla. Z toho lze usoudit, že může docházet k přenosu náboje a oba materiály tak má smysl dále charakterizovat.

Tato emisní spektra mohou být významně ovlivněna tloušťkou deponované vrstvy, a proto byla proměřena také časově rozlišená spektra. Byla porovnána spektra čistých fluoroforů se spektry fluoroforů s přídavkem zhášedla PCBM (Obr. 20). Z tohoto grafu je patrné, že s přídavkem PCBM docházelo ke zhašení fluorescence. Dále byla zjištěna spektra fluoroforů s rostoucí koncentrací zhášedla. Z těchto spekter lze vidět, že jednotlivé závislosti U69 s rostoucí koncentrací zhášedla (Obr. 21) jsou téměř nerozeznatelné a pokles intenzity fluorescence je rychlejší než u materiálu U97 (Obr. 22). Díky tomuto faktu je U69 nadějnější materiál pro fotovoltaické aplikace.

Nakonec byla zjištěna také Stern – Volmerova závislost obou materiálů (Obr. 23-24). Tato závislost byla sestavena z dob života fluorescence, kde na ose y , byl vynesena poměr τ_0/τ , kde τ_0 je doba života excitovaného stavu fluoroforu a τ je doba života konkrétního vzorku s přídavkem zhášedla. Tato závislost je mnohem strmější pro materiál U69, což jen potvrzuje fakt, že je to vhodnější materiál pro aplikaci.

5.2 Fotovoltaické vlastnosti

Elektrická charakterizace solárních článků byla provedena pro materiály U29 U70 U99 a referenční materiál DPP(TBFu)₂. Byly zjištěny VA charakteristiky článků připravených z těchto materiálů (Obr. 26) a z nich je patrné, že materiál U29 vykazuje velmi špatnou generaci proudu, a proto byla jeho další charakterizace ukončena. Ostatní materiály

vykazovaly fotogeneraci. Zejména pak s referenčním materiálem bylo dosaženo *PCE* až kolem 3,17 %. Dobrých výsledků bylo dosaženo i s látkou U99, jejíž *PCE* dosahovalo 0,63 %, což je výrazně více než U70, se kterou bylo dosaženo 0,13 %.

Poté byla u materiálů, které vykazovaly fotogeneraci, provedena optimalizace, ze které by se zjistil optimální poměr mezi množstvím akceptoru a donoru, které zachycují (*Obr. 27-28*). Z těchto obrázků je patrné, že větší množství donoru (více jak 50 %) má velmi negativní vliv na vlastnosti článku. Nejlepších výsledků bylo dosaženo mezi poměry 30:70 a 50:50, kdy *PCE* pro U70 při koncentraci 30:70 byla 0,74 % a při koncentraci 50:50 byla 0,38 %. Naproti tomu při koncentraci 70:30 bylo dosaženo *PCE* pouze 0,05 %. Materiál U99 vykazoval při koncentraci 30:70 účinnost 1,32 % a při koncentraci 50:50 1,39 %. Naopak při koncentraci 70:30 klesla účinnost konverze až na 0,32 %. Z obou grafů je také patrné, že materiál U99 vykazuje lepší vlastnosti.

Poté byla provedena optimalizace annealingu pro materiál U70, kdy bylo zjišťováno, jestli má teplota annealingu vliv na kvalitu článku. Jak je vidět z (*Obr. 29*), nejlepších výsledků bylo dosaženo bez annealingu. Je to tak proto, že materiály jsou samy o sobě dobře promíchány, a rozhraní mezi donorem a akceptorem je velmi velké. Po annealování ale dochází k tvorbě jednotlivých domén, které jsou podstatně větší než je difuzní délka excitonu [4]. S rostoucí teplotou annealingu klesají parametry článků. (*Obr. 30*) ukazuje, že ke zlepšení vlastností vede také napaření prostřední vrstvy LiF, která snižuje výstupní práci katody.

Byly zkoumány difenylaminostilbempvé deriváty. Z optické i fotovoltaické charakterizace těchto materiálů bylo zjištěno, že lepší vlastnosti vykazují látky s kratším solubilizačním řetězcem. Je tomu tak nejspíše proto, že dochází k lepšímu molekule, a také nedochází k tak významnému sterickeému bránění jako u materiálů s většími řetězci.

6 LITERATURA

- [1] SHOCKLEY, W., QUIESSE, H. J. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 510.
- [2] ZHOU, J. *et al.* Small molecules based on benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene unit for high-performance solution-processed organic solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, no.6, s. 16345-51
- [3] BRABEC, C. J. *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization*. Linz: Springer, 2003. ISBN 978-3540004059.
- [4] WALKER, B., X. HAN, A. SELLINGER a T-Q NGUYEN. Solution-Processed Organic Solar Cells from Dye Molecules: An Investigation of Diketopyrrolopyrrole: Vinazene Heterojunctions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, vol. 4, s. 244-250.
- [5] SUN, Y., WELCH, G. C., LEONG, W. L., TAKACS, Ch. J., BAZAN, G. C., HEEGER, A. J. Solution processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency, *Nature Materials* 2012, vol 11, s. 44 – 48.
- [6] WALKER, B. *et al.* Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 2009, vol. 19, s. 3063-3069.

- [7] SVOBODA, J. *Organická chemie I*. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. 311 s., ISBN 80-7080-561-7.
- [8] HONOVÁ, J. *Studium vztahu mezi strukturou a vlastnostmi derivátů diketopyrolopyrolů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 99 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
- [9] LIANG, W. Y.: *Excitons: Physics Education* 1970, 5, p. 226, dostupný z [www: <http://iopscience.iop.org/0031-9120/5/4/003/>](http://iopscience.iop.org/0031-9120/5/4/003/).
- [10] BLUMSTENGEL, S., SADOFEV, S., XU, C., PULS, J., HENNEBERGER, F. Converting Wannier into Frenkel excitons in an inorganic/organic hybrid semiconductor nanostructure, *Physical Review Letters*. 2006, vol. **97**, s. 8–11.
- [11] SAUNDERS, B. R., TURNER, M. L. Nanoparticle-polymer photovoltaic cells. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, vol. **138**, s. 1–23.
- [12] PETRISCH, K.: *Organic Solar Cell Architectures*. PhD Thesis, University of Cambridge, 2000.
- [13] YANG, L., CHEN, H., WANG, M. Optimal film thickness for exciton diffusion length measurement by photocurrent response in organic heterostructures, *Thin Solid Films*. 2008, vol. **516**, s. 7701–7707.
- [14] HALLS, J. J. M., PICHLER, K., FRIEND, R. H., MORATTI, S. C., HOLMES A. B. Exciton diffusion and dissociation in a PPV/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl.Phys.Lett.*, 1996, vol. **68**, s. 3120-3122.
- [15] LAW, K. Y. Organic photoconductive materials: Recent trends and developments. *Chem.Rev.*, 1993, vol. **93**, s. 449- 486.
- [16] *Měření účinnosti přeměny fotovoltaického článku* [online]. [cit. 2013-03-23]. Dostupný z [www: < https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=178648>](https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=178648).
- [17] WALTER, M. G., RUDINE, A. B., WAMSER, C. C. Porphyrins and phtalocyanines in solar photovoltaic cells. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2010, vol. **14**, s. 760–792.
- [18] GREEN, M. A. *Silicon Solar Cells. Advanced Principles and Practice*. University of New South Wales, Sydney, 1995.
- [19] TANG, C., W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, vol. **48**, s. 183.
- [20] KIPPELEN, B., BREDAS, J., L. Organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. **2**, s. 251–261.
- [21] KIETZKE, T. Recent Advances in Organic Sollar Cells. *Adv. Optoelect.*, 2007; **40285**, s. 1–15.
- [22] HUIJSER, A., SUIKERBUIJK, B. M. J. M., KLEIN GEBBINK, R. J. M., SAVENIJE, T. J. Efficient exciton transport in layers of self-assembled porphyrin derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. **130**, 2485–2492.
- [23] STUBINGER, T., BRUTTING, W. Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. **90**, s. 3632–3641.
- [24] XUE, J., RAND, B. P., UCHIDA. S., FORREST S. R.: A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell. *Adv. Mater.* 2005; vol. **17**, s. 66–71.
- [25] DAI, J. G., JIANG, X. X., WANG, H. B., YAN D. H. Organic photovoltaic cells with near infrared absorption spectrum. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. **91**, 253503.

- [26] YANG, F., LUNT, R. R., FORREST, S. R. Simultaneous heterojunction organic solar cells with broad spectral sensitivity. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. **92**, 053310.
- [27] FAULKNER, E. B., SCHWARTZ, R. J.: *High Performance Pigments*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 538 s. ISBN 978-3-527-31405-8.
- [28] VYŇUCHAL, J.: *Využití DPP a CPP sloučenin v elektronických a jiných aplikacích: výzkumná zpráva projektu MPO Tandem*. Pardubice, 2008. 29 s.
- [29] ESCHLE, M. *Photochemical and photophysical properties of diketopyrrolopyrrole organic pigments*. Lausanne, EPFL, 1997. 130 p. Dizertační práce. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [30] FUKUDA, M., KODAMA, K., YAMAMOTO, H., MITO, K. Solid-state laser with newly synthesized pigment. *Dyes and Pigments*, 2002, vol. **53**, s. 67–72.
- [31] SURARU, S.; ZSCHIESCHANG, U.; KLAUK, H.; WURTHNER, F. Diketopyrrolopyrrole as a p-channel organic semiconductor for high performance OTFTs. *Chemical Communications*, 2011, vol. **47**, s. 1767–1769.
- [32] MIUGUCHI, J., IMODA, T., TAKAHASHI, H., YAMAKAMI, H. Polymorph of 1,4-diketo-3,6-bis-(4-dipyridyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrole and their hydrogen bond network: A material for H₂ gas sensor. *Dyes and Pigments*, 2006, vol. **68**, s. 47–52.
- [33] VALA, M., WEITER, M., VYŇUCHAL, J., TOMAN, P., LUŇÁK, S. Comparative Studies of Diphenyl-Diketo-Pyrrolopyrrole Derivatives for Electroluminescence Applications. *Journal of fluorescence*, 2008, vol. **18**, no. 6, s. 1181–1186.
- [34] SALYK, O., VYNUCHAL, J., KRATOCHVÍLOVÁ, I. *et al.*: Study of phenylpyridyldiketopyrrolopyrrole interaction with hydrogen in gas and in acids. *Phys. Status Solidi A*. 2008, **207**(10), 2327-2333.
- [35] SALYK, O., BEDÁŘ, P., VALA, M., *et al.*: Sensoric properties of aromatic and heterocyclic compounds with conjugated bonds. *Material Science-Poland*, 2009, vol. **27**, no.3, s. 649 – 658.
- [36] GUNES, S., NEUGEBAUER, H., SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.*, 2007, vol. **104**, s. 1324.
- [37] TAMAYO, A. B., WALKER, B., NGUYEN T. Q. A Low Band Gap, Solution Processable Oligothiophene with a Diketopyrrolopyrrole Core for Use in Organic Solar Cells. *J. Phys.Chem.C*, 2008, vol. **112**, s. 11545.
- [38] REYNOLDS, J. R. *et al.* Self-Assembled Amphiphilic Diketopyrrolopyrrole-Based Oligothiophenes for Field-Effect Transistors and Solar Cells. *Chem. Mater.*, 2011, vol. **23**, s. 2285.
- [39] BURCKSTUMMER, H., WEISSENSTEIN, A., BIALAS, D., WURTHNER, F. Synthesis and characterization of optical and redox properties of bithiophene-functionalized diketopyrrolopyrrole chromophores. *J. Org. Chem.*, 2011, vol. **76**, s. 2426.
- [40] FRÉCHET, J. M. J. *et al.* Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Pyrene-Directed Molecular Self-Assembly. *Adv. Mater.*, 2011, vol. **23**, s. 5359.
- [41] MAZZIO, K. A., YUAN, M. J., OKAMOTO, K., LUSCOMBE, C. K. Oligoselenophene derivatives functionalized with a diketopyrrolopyrrole core for molecular bulk. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, vol. **3**, s. 271.

- [42] MARKS, T. J. *et al.* A Naphthodithiophene-Diketopyrrolopyrrole Donor Molecule for Efficient Solution-Processed Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. **133**, s. 8142.
- [43] HE, T., QU, S.: Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics. *Chem. Commun.*, 2012, vol. **48**, s. 3039-3051.

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

OSC	Články založené na organických molekulách
BHJ	Objemový heteropřechod
VB	Valenční pás
CB	Vodivostní pás
ITO	Směsný oxid india a cínu
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulární orbital
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulární orbital
EA	Elektronová afinita
IA	Ionizační potenciál
E_F	Fermiho hladina
E_C	Energie
k	Boltzmannova konstanta
T	Termodynamická teplota
N_C	Efektivní hustota stavů ve vodivostním pásu
N_V	Efektivní hustota stavů ve valenčním pásu
N_D	Hustota donoru
N_A	Hustota akceptoru
n	Koncentrace elektronů
p	Koncentrace děr
E_{FN}, E_{FP}	Polohy quasi Fermiho hladin
J_{sc}	Proudová hustota nakrátko

V_{OC}	Napětí naprázdno
FF	Faktor plnění
P_{max}	Maximální výkon článku
I_{max}	Hodnota proudu při maximálním výkonu
U_{max}	Hodnota napětí při maximálním výkonu
PCE, η	Účinnost přeměny energie
S	Plocha článku
$M(\lambda)$	spektrální hustota dopadajícího elektromag. záření
hc/λ	Člen, popisující energii jednoho fotonu
λ	Vlnová délka
λ_{em}	Emisní vlnová délka
λ_{ex}	Excitační vlnová délka
ε	Molární absorpční koeficient
E	Celková energie
E_{el}	Elektrická energie
E_{vib}	Vibrační energie
E_{rot}	Rotační energie
S_0, S_1, S_2	Základní, resp. excitovaný singletní stav
T_0, T_1, T_2	Základní, resp. excitovaný tripletní stav
F, F_0	Intenzita fluorescence v přítomnosti, resp. nepřítomnosti zhášedla
K	Zhášecí konstanta
τ_0	Doba života fluorescence v nepřít. zhášedla
$[Q]$	Koncentrace zhášedla
RET	Rezonanční přenos energie
r	mezijaderná vzdálenost donoru a akceptoru

r_c	nejbližší možná vzdálenost při kontaktu molekul
PET	Fotoindukovaný přenos elektronů
A	Akceptor
D	Donor
ITO	Směsný oxid india a cínu
$[D_P^+ A_P^-]^*$	Charge transfer komplex
ΔG_{00}	Energie přechodu $S_1 \rightarrow S_0$
ε_E	Dielektrická konstanta
d	Vzdálenost nábojů
ν	frekvence vlnění
L_{exc}	Difuzní délka excitonu
IR	Infračervená oblast
NIR	Blízká infračervená oblast