

Przygotowanie i badanie warstw organicznych dla zastosowań fotowoltaicznych

Dariusz Przybylski, Dorota Zając, Sergiusz Patela

1. Otrzymywanie cienkich warstw organicznych

1.1. Zapotrzebowanie na energię elektryczną

Zgodnie z prognozami, zapotrzebowanie energetyczne na najbliższe 50 lat ma się podwoić [1]. Powoduje to zwiększone zapotrzebowanie na alternatywne źródła energii, takie jak ogniwa fotowoltaiczne. Krzemowe ogniwa fotowoltaiczne charakteryzują się stosunkowo niską konwersją energii słonecznej na elektryczną. W warunkach laboratoryjnych ich sprawność wynosi ok. 25%, ogniwa komercyjne osiągają sprawności do 17% [2]. Istnieją ogniwa nieorganiczne o większej sprawności, takie jak ogniwa wielozłączowe. Osiągają one sprawności – w zależności od ilości złącz – do 46% [3]. Niestety, wytwarzania wielozłączowych ogniw fotowoltaicznych jest skomplikowane i kosztowne.

Ciekawą opcją rozwiązania problemów energetycznych przyszłości mogą okazać się ogniwa fotowoltaiczne zbudowane z materiałów organicznych. Są one tańsze i łatwiejsze w produkcji od nieorganicznych odpowiedników. Na razie ogniwa z materiałów organicznych mają mniejszą sprawność od nieorganicznych odpowiedników – do 14% (perowskity 22%) [3]. Nie dyskwalifikuje to jednak całkowicie fotowoltaiki organicznej. 50 lat temu ogniwa nieorganiczne cechowały się podobną sprawnością co dzisiejsze odpowiedniki organiczne [5]. Dzisiejsze osiągnięcia organicznych ogniw fotowoltaicznych pozwalają z nadzieją patrzeć na przyszłość tej dziedziny.

1.1.2. Materiały stosowane do produkcji ogniw organicznych

Sprawność organicznego ogniwa fotowoltaicznego w dużej mierze zależy od materiału, z którego zostało ono wykonane. Często stosowane są do tego celu polimery [4, 7]. W niniejszym artykule opisano wstępne badania nad możliwością wykorzystania materiału organicznego, kwasu 2-cyano-3-(10-(2-fenoksyfenilo)antracen-9-o)akrylowego, pochodnej antracenu, do zastosowań fotowoltaicznych [8].

1.2. Przygotowanie podłoży

Metodą użytą do nanoszenia warstw organicznych było nawirowanie (ang. *spin-coating*). Metoda ta pozwala nanosić materiał organiczny z różnymi prędkościami wirowania i czasem wirowania. Materiał nanoszono na podłoża szklane. Proces tworzenia warstw organicznych zaczyna się od przygotowania odpowiednio czystych podłoży. W naszych badaniach wykorzystaliśmy 1 mm podłoża mikroskopowe 76 × 25 mm, które zostały pocięte za pomocą diamentowego ostrza na kwadraty 25 × 25 mm. Każde ze szklanych kwadratowych podłoży zostało poddane procesowi mycia mechanicznego i chemicznego.

Streszczenie: W artykule przedstawiono proces otrzymywania cienkich warstw organicznych. Nakładanie warstw na podłoża szklane odbywało się metodą *spin-coatingu*. Podczas procesu modyfikowane były takie parametry, jak: stężenie związku, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika, prędkość wirowania, czas wirowania oraz ilość naniesionej substancji. Zbadano właściwości otrzymanych cienkich warstw organicznych. Pomiaru ich grubości dokonano za pomocą profilometru optycznego, a następnie wynik zweryfikowano na profilometrze mechanicznym. Następnie zmierzono charakterystykę transmitancji na spektrofotometrze. W rezultacie przeprowadzonych prac opracowano technologię nanoszenia 100 nm warstw organicznych na podłoża szklane.

W pierwszym kroku zostały one umyte pod bieżącą wodą, z wykorzystaniem detergentu, celem usunięcia największych zanieczyszczeń. Następnie przepłukano je wodą zdemineralizowaną oraz umieszczono na stojaku, który został zanurzony w acetonie i umieszczony w myjce ultradźwiękowej na 15 minut. Po kąpeli szklanych płytek w acetonie zostały one przetarte cienką chusteczką nasączoną izopropanolem, a następnie wysuszone poprzez przedmuchiwanie sprężonym azotem. W przedostatnim kroku podłoża zostały umieszczone na co najmniej 15 minut na płycie grzewczej w temperaturze 120°C. Ostatnim etapem czyszczenia było przedmuchiwanie azotem, celem wystudzenia rozgrzanych podłoży do temperatury pokojowej.

1.3. Nanoszenie cienkich warstw organicznych

Na wymyte i wysuszone podłoża nanoszono rozpuszczony związek organiczny FOF. Substancja ta została rozpuszczona w THF (tetrahydrofuranie) oraz chloroformie. Chloroform rozpuszczał FOF, jednak odparowywał zbyt szybko i nie był wykorzystywany w dalszych badaniach. THF z kolei wykazywał odpowiednie cechy do dalszego procesu: odpowiednio długi czas odparowywania i pełne rozpuszczenie FOF. Stężenie substancji w rozpuszczalniku wynosiło 0,02 mol/dm³.

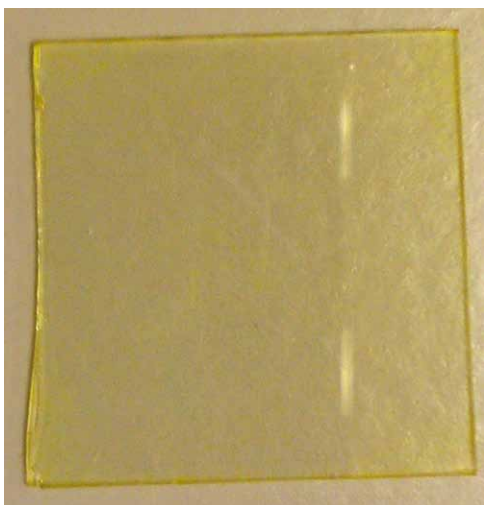
Modyfikowano proces nawirowania, poszukując zestawu parametrów, które pozwolą otrzymać warstwy o grubości z zakresu 100–120 nm. Zmieniano prędkość wirowania od 1500 do 3000 obrotów na minutę (RPM) oraz czas wirowania od 20 do 30 sekund. Ilość substancji użytej do pojedynczego procesu wynosiła zawsze 30 µl.

Po procesie *spin-coatingu* podłoże z naniesioną warstwą organiczną było wygrzewane w temperaturze 50°C przez 5 minut celem odparowania resztek rozpuszczalnika. Na rysunku 1 została przedstawiona otrzymana warstwa organiczna.

2. Badanie cienkich warstw organicznych

2.1. Pomiar grubości warstw

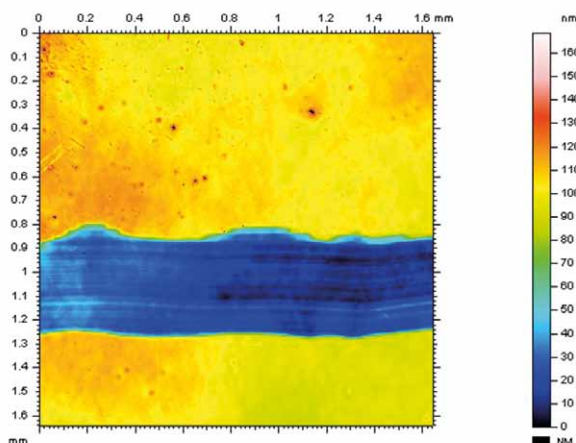
Grubość warstw organicznych (rys. 1), otrzymywanych przy określonych parametrach nawirowania, była mierzona na profilometrze optycznym. Celem wykonania pomiaru wykonywano rysę tak, aby odsłonić podłoże szklane. Wykonanie uskoku jest niezbędnym elementem tego typu pomiaru.



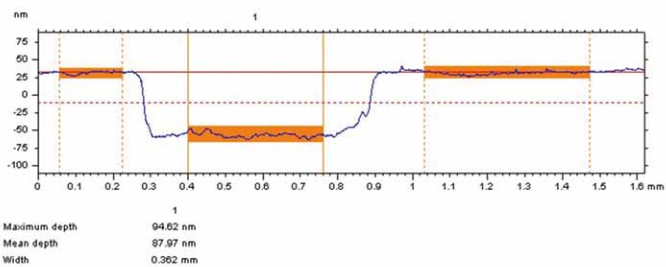
Rys. 1. Próbką FOF-u z naniesioną warstwą organiczną

Na rysunku 2 przedstawiony został obraz z profilometru optycznego.

Na podstawie rys. 2 możliwa była wstępna ocena jakości uzyskanej powierzchni organicznej na podłożu szklanym. W kierunku prostopadłym do rysy tworzono profil przekroju (rys. 3) i na tej podstawie mierzono grubość warstwy. Na rys. 3 został przedstawiony przekrój warstwy organicznej z rys. 2.



Rys. 2. Próbką FOF-u z naniesioną warstwą organiczną po pomiarze grubości na profilometrze optycznym



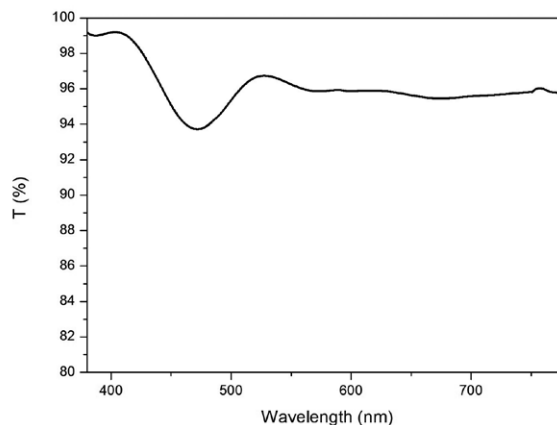
Rys. 3. Profil próbki warstwy organicznej

Analizując dane przedstawione na rys. 3, oszacowano grubość warstwy organicznej na 88 nm. Jest to najgrubsza warstwa, jaką udało nam się nanieść. Parametry procesu, jak prędkość wirowania i czas wirowania, dla których uzyskano powyższą warstwę, były ściśle zadane i wynosiły odpowiednio 1500 RPM i 20 s.

Grubość otrzymanych warstw próbowano mierzyć również za pomocą profilometru mechanicznego. Niestety diamentowy stylus o średnicy 2 mikrometrów przecinał powierzchnię warstwy i nie udało się dokonać pomiaru.

2.2. Pomiar transmitancji

Próbkę o grubości 88 nm poddano pomiarowi transmitancji na spektrofotometrze jednowiązkowym. Wyniki przedstawiono na rys. 4. Pomiar został przeprowadzony dla zakresu światła widzialnego, ponieważ to ma być w przyszłości zakres pracy badanych materiałów.



Rys. 4. Wykres transmitancji dla warstwy organicznej, w zależności od długości fali

Na podstawie rys. 4 zauważono, że materiał organiczny absorbuje najwięcej promieniowania z zakresu 380–440 nm oraz 510–550 nm, a najmniej w przedziale 450–500 nm. Wynik ten potwierdza charakterystyczna żółta barwa próbki (rys. 1).

3. Wnioski i kierunki dalszych badań

Proces nanoszenia warstwy kwasu 2-cyano-3-(10-(2-fenoksyfenylo)antracen-9-o)akrylowego, rozpuszczonego w tetrahydrofuranie, zakończył się uzyskaniem próbki o grubości

88 nm. Jest to wartość, która nieznacznie odbiega od planowanej grubości 100 nm. Jakość powierzchni była satysfakcjonująca i kwalifikuje próbki do dalszych badań. Dokonano pomiaru transmitancji wykonanej warstwy. Na podstawie tych pomiarów przyjmujemy, że materiał ten może być w przyszłości wykorzystany do badań nad przyrządami fotowoltaiki, które będą absorbowały promieniowanie z zakresu 380–440 nm oraz 510–550 nm. Dla weryfikacji tego założenia w przyszłości zostaną przeprowadzone dodatkowe badania wykonanych warstw, w tym badania za pomocą elipsometru spektralnego i badania spektroskopii impedancyjnej.

Podziękowania

Badania były finansowane i wykonane w ramach projektu Miniatura 2017/01/X/ST5/00340. Praca naukowa finansowana ze środków na działalność statutową w latach 2017–2018.

Literatura

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, World Energy Outlook 2016, Paryż, listopad 2016.
- [2] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, *Photovoltaics Report*, 02 July 2017.
- [3] NREL *Photovoltaic Research – Efficiency Chart*. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/>. [Accessed: 30-Oct-2017].
- [4] WINIARSKA D.: *Organiczne ogniwa słoneczne*. „GLOBEnergia: Odnawialne Źródła Energii” 1/2011.
- [5] THE NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL), Best Research-Cell Efficiencies charts, <https://www.nrel.gov/pv/>, data dostępu 25.10.2017
- [6] <http://gramwzielone.pl/energia-sloneczna/20359/nowy-rekord-sprawnosci-ogniwa-organicznego>, data dostępu 25.10.2017
- [7] POKŁADKO-KOWAR M. I IN.: *Ogniwa fotowoltaiczne na bazie organicznych materiałów. Nauki podstawowe*. Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2011.
- [8] ZAJĄC D.: *Synteza i badania półprzewodnikowego charakteru układów heterocyklicznych zaprojektowanych do zastosowań w urządzeniach sensorowych*. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2017.



Dariusz Przybylski, Sergiusz Patela –
e-mail: Dariusz.Przybylski@pwr.edu.pl,
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki,
Politechnika Wrocławska
Dorota Zajęc – Wydział Chemii, Politechnika Wrocławska