

Dariusz Przybylski, Dorota Zając, Sergiusz Patela
Politechnika Wroclawska, Wroclaw

WYTWARZANIE I BADANIE CIENKICH WARSTW DLA FOTOWOLTAIKI ORGANICZNEJ

INVESTIGATION OF ORGANIC FILM FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Streszczenie: Artykuł przedstawia proces wytwarzania cienkich warstw organicznych metodą powlekania wirowego (spin-coatingu). Analizowany w pracy związek organiczny był nakładany na podłoża szklane. Podczas procesu modyfikowano parametry, takie jak: prędkość wirowania, czas wirowania, stężenie procentowe związku, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika oraz objętość próbki. Uzyskane warstwy organiczne poddano badaniom fizykochemicznym. Pomiar grubości wykonano za pomocą profilometru optycznego, a następnie podjęto próbę weryfikacji otrzymanego wyniku na profilometrze mechanicznym. W kolejnym kroku zmierzona została charakterystyka transmitancji na spektrofotometrze. Proces miał na celu opracowanie technologii otrzymywania warstwy organicznej o grubości 100-120 nm na podłożu szklanym oraz przeprowadzenie wstępnej analizy właściwości optycznych otrzymanych próbek.

Abstract: The article presents results of investigation of organic film for photovoltaic applications. The organic material was applied in spin coating method. In this process the time of spin coating, the rotation speed and amount of organics substance were varied. The investigated organic layers were measured by optics and mechanic profilometers and spectrophotometer. In all of process we tried to obtain 100-120 nm of thickness of organics thin-film.

Słowa kluczowe: warstwy organiczne, ogniwa fotowoltaiczne, nanoszenie cienkich warstw
Keywords: organic coatings, photovoltaic cells, thin-film depositions

1. Wytwarzanie cienkich warstw organicznych

1.1. Wstęp

W ciągu najbliższych 50 lat prognozuje się podwojenie zapotrzebowania na energię elektryczną [1]. Otwiera to możliwości m.in. przed alternatywnymi źródłami energii, takimi jak ogniwa fotowoltaiczne. Dzisiejsze, nieorganiczne, krzemowe ogniwa wykazują stosunkowo niski procent konwersji energii słonecznej na elektryczną. Ich sprawność oscyluje w granicach 13-20% w zależności od rodzaju zastosowanego krzemu i rozwiązań pozwalających wprowadzić więcej promieniowania w głąb struktury ogniwa [2]. Warto nadmienić, że istnieją ogniwa nieorganiczne o większej sprawności. Należą do nich głównie ogniwa wielozłączowe, tandemowe. Mogą one osiągnąć sprawność, zależną od ilości pojedynczych złącz, od 27% do 60% [3]. Mankamentem takich struktur jest ich technologia wytwarzania, która wiąże się z dużą złożonością procesu oraz kosztownością [3].

Alternatywą, do zaawansowanych struktur, mogą okazać się ogniwa fotowoltaiczne zbudowane z materiałów organicznych. Są one

zdecydowanie tańsze i łatwiejsze w procesie produkcji od ich nieorganicznych odpowiedników. Minusem, większości współcześnie wytworzonych organicznych ogniw, jest ich niska sprawność rzędu kilku procent [4]. Jednakże, fakt ten nie eliminuje całkowicie fotowoltaiki organicznej. Ponad 50 lat temu, nieorganiczne ogniwa wykazywały podobną sprawność co dzisiejsze, organiczne, struktury fotowoltaiczne [5]. W literaturze, coraz częściej pojawiają się doniesienia o zbudowaniu organicznego ogniwa o sprawności przekraczającej 10% [5,6]. Osiągnięcia te, pozwalają optymistycznie patrzeć na przyszłość tej dziedziny.

1.2 Materiały stosowane w fotowoltaice organicznej

W dużej mierze sprawność ogniwa organicznego zależy od materiału, z którego zostało ono wykonane. Często stosowane są do tego celu polimery organiczne [4,7]. W tym artykule przeprowadzono wstępny proces badań, z wykorzystaniem pochodnej antracenu, kwasu 2-cyjano-3-(10-(2-fenoksyfenylo)antracen-9-ylo)-

akrylowego (FOF), do zastosowania tego materiału w fotowoltaice [8].

1.3. Przygotowanie podłoży

Metodą, która została użyta do nanoszenia warstw organicznych, był spin-coating (powlekanie wirowe). Pozwala ona nawirować materiał organiczny z różnymi prędkościami wirowania oraz czasem na podłoża szklane. Proces tworzenia warstw organicznych zaczyna się od odpowiedniego przygotowania czystych podłoży. Podczas naszych badań korzystaliśmy z podłoży mikroskopowych o wymiarach 76×25 mm i grubości 1 mm. Na początku zostały one pocięte za pomocą diamentowego ostrza na kwadraty o wymiarach 25×25 mm. Szklane płytki zostały poddane procesowi mycia, na który składał się proces oczyszczania mechanicznego i chemicznego. Pierwszym etapem przygotowania podłoży było umycie ich pod bieżącą wodą, z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych. Celem, mechanicznego mycia, było usunięcie największych zanieczyszczeń. Następnie, nie pozwalając wyschnąć podłożom, przemyto je wodą zdemineralizowaną oraz umieszczono na stojaku, który zanurzono w acetonie. W takiej postaci wstawiono podłoża do myjki ultradźwiękowej. Po 20 minutach kąpieli szklane płytki zostały wysuszone za pomocą przedmuchiwanie sprężonym azotem. W przedostatnim kroku podłoża zostały umieszczone na co najmniej 20 minut na płycie grzewczej z ustawioną temperaturą 120°C. Zanim użyto je w procesie powlekania wirowego, zostały przedmuchiwane azotem. Miało to na celu wystudzenie rozgrzanych podłoży do temperatury pokojowej.

1.4. Nanoszenie cienkich warstw organicznych

Przygotowane podłoża były kolejno umieszczone na stoliku obrotowym spin-coatera celem naniesienia na nie materiału organicznego. Zanim przystąpiono do nawirowania związku organicznego (FOF), musiano rozpuścić. Do rozpuszczenia FOFu użyto dwóch substancji: THF (tetrahydrofuran) oraz chloroformu. Niestety, chloroform, pomimo całkowitego rozpuszczenia związku organicznego, nie został wykorzystany w dalszym procesie. Powodem było zbyt szybkie odparowanie rozpuszczalnika, co uniemożliwiało uzyskanie jednorodnej warstwy organicznej. W przypadku THFu nie zaobserwowano takich trudności i można było go

wykorzystać w procesie spin-coatingu. FOF rozpuszczony w THFie wykazywał odpowiednie cechy do procesu powlekania wirowego: pełne rozpuszczenie substancji oraz odpowiednio długi czas odparowywania.

Stężenie substancji w rozpuszczalniku zostało wyliczone na $0,02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$.

Proces nawirowywania warstw organicznych odbywał się jako poszukiwanie warstwy o żądanej grubości z zakresu 100-120 nm. Podczas poszukiwań, prędkość wirowania była zmieniana od 1400 do 4000 obrotów na minutę (RPM) oraz czas wirowania od 15 do 30 sekund. Objętość substancji używanej do uzyskania warstwy, podczas pojedynczego procesu, była stała przez cały czas wytwarzania i wynosiła 30 μl każdorazowo.

Po nawirowaniu warstwy organicznej na podłoża szklane, poddawano je wygrzewaniu w temperaturze 45°C przez 2 minuty. Celem tego zabiegu było doprowadzenie do odparowania resztek rozpuszczalnika. Na rysunku nr 1 przedstawiono otrzymaną warstwę organiczną. Na rysunku 1. przedstawiono również, wykonaną igłą, rysę niezbędną w dalszej procedurze pomiarowej.



Rys. 1. Próbką FOFu z naniesioną warstwą organiczną oraz wykonaną rysą

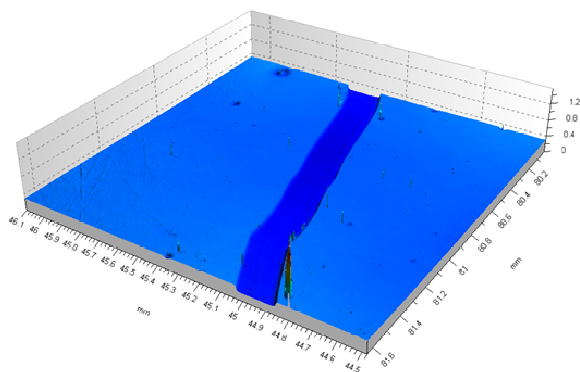
2. Badanie cienkich warstw organicznych

2.1. Pomiar grubości warstw organicznych

Otrzymane warstwy organiczne (rys.1.) przy określonych parametrach procesu spin-coatingu, zostały poddane pomiarowi grubości na profilometrze optycznym. Do wykonania tego pomiaru, na tym urządzeniu, dokonano

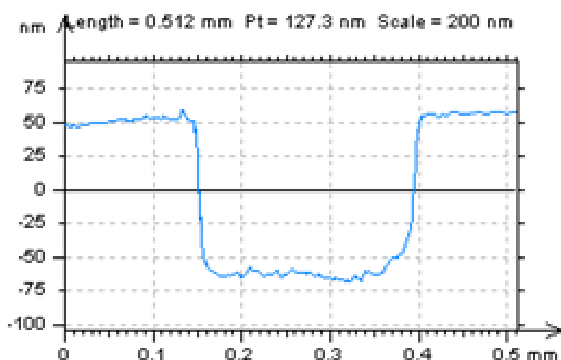
mechanicznego usunięcia niewielkiego obszaru materiału organicznego, tak aby uzyskać dostęp do podłoża szklanego. Czynność ta jest niezbędna przy pomiarach grubości na profilometrach – tworzy się wtedy tzw. uskok. Rysa, która została wykonana do tego celu, widoczna jest na rysunku 1.

Na rysunku nr 2 przedstawiono obraz danych zebranych i przeanalizowanych przez profilometr optyczny.



Rys. 2. Widok 3D profilu próbki FOFu z naniesioną warstwą organiczną po pomiarze grubości na profilometrze optycznym

Na podstawie rysunku nr 2 możemy również wstępnie określić jakość uzyskanej powierzchni organicznej na podłożu szklanym. Widoczne wzniesienia, w okolicach rysy, spowodowane są zebraniem materiału na skutek mechanicznego usunięcia jego części. Na bazie danych, zaprezentowanych na rysunku nr 2, stworzono przekrój, który umożliwił pomiar grubości otrzymanej warstwy. Rysunek nr 3 przedstawia przekrój warstwy organicznej z rys. 2.



Rys. 3. Przekrój profilu próbki warstwy organicznej FOFu na podłożu szklanym

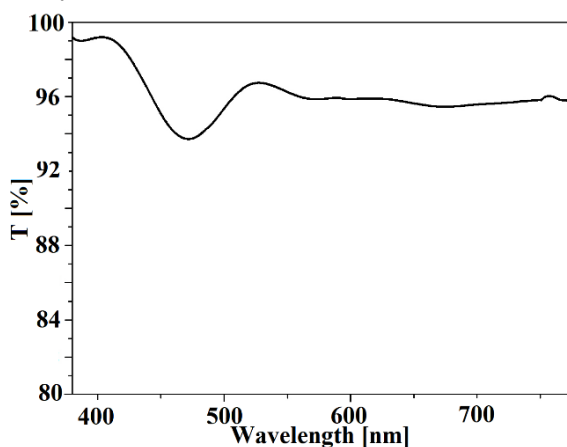
Analizując dane zawarte na rysunku 3. odczytujemy, że grubość warstwy organicznej wynosi 117 nm. Wartość ta, przy wspomnianym stężeniu, jest najgrubszą, jednorodną, otrzymaną warstwą w tym procesie. Parametry procesu

dla których uzyskano powyższą warstwę: czas wirowania 30 s, prędkość wirowania 2300 RPM. Weryfikację grubości otrzymanej warstwy organicznej podjęto za pomocą profilometru mechanicznego. Ze względu na wbijanie się diamentowej sondy pomiarowej w materiał organiczny i jego rozcinanie, nie udało się wykonać pomiaru.

Zdecydowano się na pokrycie fragmentu warstwy organicznej oraz rysy warstwą srebra o grubości 36 nm. Dzięki temu zabiegowi uzyskano dokładny pomiar grubości warstwy na profilometrze optycznym (odbicie od tego samego rodzaju powierzchni) oraz weryfikację na profilometrze mechanicznym. Rzeczywista grubość nawirowanego materiału organicznego wyniosła 128 nm. Pomiar przy użyciu profilometru optycznego warstwy organicznej pokrytej srebrem jest dokładny, ponieważ nie zachodzi w tym przypadku modyfikacja fazy na skutek odbicia od dwóch różnych typów materiałów (organika-szkło). Pomiar weryfikacyjny na profilometrze mechanicznym ponownie nie był możliwy do przeprowadzenia. Cienka warstwa srebra została złamana pod wpływem przyłożenia sondy pomiarowej.

2.2. Transmitancja warstwy organicznej

Uzyskaną warstwę organiczną o grubości 128 nm poddano pomiarowi transmitancji na spektrofotometrze jednowiązkowym. Rys. 4. przedstawia wykres z uzyskanymi danymi pomiarowymi. Próbka została przeanalizowana w zakresie spektrum światła widzialnego 380-780 nm, ponieważ ma to być w głównej mierze obszar pracy organicznych ogniw foto-woltaicznych.



Rys. 4. Wykres transmitancji dla otrzymanej warstwy organicznej w funkcji długości fali

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku nr 4 można wywnioskować, że materiał organiczny absorbuje najmniej promieniowania z zakresu 460-500 nm, a najwięcej z zakresu 380-440 nm oraz 510-540 nm. Wyniki te potwierdza barwa próbki widocznej na rysunku nr 1.

3. Wnioski i dalsze kierunki badań

Nanoszenie cienkiej warstwy związku chemicznego FOF, który został rozpuszczony w THFie, zakończył się uzyskaniem próbki, której zmierzona grubość wynosi 128 nm. Uzyskana grubość warstwy organicznej nie odbiega bardzo od założonej, a jakość powierzchni, widoczna na rysunku nr 2, pozwala na wykorzystanie nieco grubszej warstwy w dalszych badaniach.

Na podstawie pomiaru transmitancji warstwy organicznej możemy oczekiwać, że ogniwo z tego materiału będzie absorbować promieniowanie z obszaru 380-440 nm oraz 510-540 nm. Celem potwierdzenia tego założenia należy dokonać pomiaru elipsometrycznego, a następnie zbudować model dla współczynnika załamania i współczynnika ekstynkcji. Na podstawie analizy tych parametrów będzie można określić dokładnie zakres, w których przyszłe ogniwo fotowoltaiczne, z tego materiału, będzie pracować.

Dalszymi krokami, jakie muszą być spełnione przez warstwę organiczną do zastosowań fotowoltaicznych, jest nawirowanie jej na podłożu pokryte ITO, a następnie naporowanie drugiej elektrody. Pozwoli to na zbudowanie prototypu organicznego ogniwa fotowoltaicznego, które będzie mogło być poddane dalszym badaniom.

4. Literatura

- [1]. International Energy Agency, World Energy Outlook 2016, Paryż, Listopad 2016.
- [2]. Stryczewska H., Energie odnawialne: przegląd technologii i zastosowań, Politechnika Lubelska, 2012.
- [3]. Dumiszewska E. i in., Wielozłączone ogniwa słoneczne, Przegląd Elektrotechniczny, R. 90 NR 5/2014.
- [4]. Winiarska D., Organiczne ogniwa słoneczne, GLOB Energia : Odnawialne Źródła Energii, 2011.
- [5]. The national renewable energy laboratory (nrel), Best Research-Cell Efficiencies charts, <https://www.nrel.gov/pv/>, data dostępności 25.10.2017.
- [6]. <http://gramwzielone.pl/energia-sloneczna/20359/nowy-rekord-sprawnosci-ogniwa-organicznego>, data dostępności 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 sensorych, Wrocław: Politechnika Wroclawska, 2017.

Autorzy

Dariusz Przybylski, Sergiusz Patela, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Politechnika Wroclawska, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, e-mail kontaktowy: Dariusz.Przybylski@pwr.edu.pl,

Dorota Zając, Wydział Chemii, Politechnika Wroclawska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27 50-370 Wrocław

Informacje dodatkowe

Badania zostały wsparte przez Politechnikę Wroclawską.