UNIVERZA V NOVI GORICI

FAKULTETA ZA APLIKATIVNO NARAVOSLOVJE

PREISKAVE POLIMERNIH TANKIH SLOJEV Z MIKROSKOPOM NA ATOMSKO SILO

DIPLOMSKO DELO

Jan Ferjančič

Mentor: prof. dr. Gvido Bratina

Nova Gorica, 2010

ZAHVALA:

V času pisanja diplomske naloge mi je veliko pomoči nudil mentor prof. dr. Gvido Bratina, ki me je podpiral, svetoval in omogočal neovirano delo v laboratoriju. Prizadeval si je, da bi moja diplomska naloga odražala trud in kakovostno delo celotnega osebja Fakultete za aplikativno naravoslovje. Pri sami izvedbi laboratorijskega dela sem se veliko naučil ob pomoči dr. Egona Pavlice in dr. Alekseja Majkića, ki sta me vodila in mi z nasveti pomagala pri pripravi vzorcev in merjenju z mikroskopom na atomsko silo. Velika zahvala gre tudi doc. dr. Darku Veberiču, ki mi je pomagal pri programiranju v *Mathematici*.

Pri vsej strokovni pomoči pa se moj trud ne bi obrestoval brez spodbude moje družine in dekleta Jane Murovec.

PREISKAVE POLIMERNIH TANKIH SLOJEV Z MIKROSKOPOM NA ATOMSKO SILO

IZVLEČEK

V okviru diplomske naloge smo izdelovali polimerne tanke sloje. Naša glavna naloga je bila, da z mikroskopom na atomsko silo (AFM) pregledamo morfologijo materialov, nanešenih pri štirih različnih kotnih hitrostih. Zanimalo nas je, kako v organski sončni celici hrapavost površine podlage vpliva na zgornjo plast. Na stekleno ploščico, na kateri je bil industrijsko nanešen indij-kositrov oksid, smo s centrifugalno metodo nanašali raztopine polimerov pri različnih kotnih hitrostih.

KLJUČNE BESEDE

Organske sončne celice, polimerni tanki sloji, mikroskop na atomsko silo, morfologija polimerne plasti.

RESEARCH OF POLYMER THIN FILMS WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY

ABSTRACT

Within the framework of my diploma thesis, we prepared thin polymer layers. The main purpuse was to analyse the morphology of various polymer materials, which were deposited with four different rotation speeds, with the Atomic Force Microscopy (AFM). We were mostly interested in how the roughness of the lower material affected the upper layer in the organic solar cell. On a glass plate, with an industrially coated ITO (Indium Tin Oxide) substrate, we spin-coated various organic materials.

KEY WORDS:

Organic solar cell, polymer thin films, Atomic Force Microscopy, morphology of polymer layer.

KAZALO:

1 UVOD	1
2 ORGANSKA SONČNA CELICA	3
2.1 SESTAVA OSC	5
2.2 IZDELAVA ORGANSKIH SONČNIH CELIC	7
3 MATERIALI IN METODE OSC	8
3.1 INDIJ-KOSITROV OKSID	8
3.2 PEDOT:PSS	9
3.3 ZMES P3HT IN PCBM	11
3.4 CENTRIFUGALNA METODA NANAŠANJA	12
3.5 MIKROSKOP NA ATOMSKO SILO	14
3.6 FRAKTALNA DIMENZIJA	17
3.8 SPEKTRALNA GOSTOTA	19
4 MERITVE	21
4.1 ČISTA ITO POVRŠINA	21
4.2 PEDOT:PSS, NANEŠEN PRI 7800 MIN ⁻¹	29
4.3 PEDOT:PSS, NANEŠEN PRI 7000 MIN ⁻¹	
4.4 PEDOT:PSS, NANEŠEN PRI 6000 MIN ⁻¹	45
4.6 PEDOT:PSS, NANEŠEN PRI 4000 MIN ⁻¹	53
4.7 PEDOT: PSS, NANEŠEN PRI 7000 MIN ⁻¹ , IN ORGANSKI MATERIAL P3HT	Г:PCBM61
5 DISKUSIJA	70
5.1 TOPOGRAFIJA POVRŠINE MATERIALA	70
5.2 FRAKTALNA DIMENZIJA	71
6. ZAKLJUČEK	74
7. VIRI IN LITERATURA	75

1 UVOD

Fizikalni pojav pretvorbe sončne energije v električno energijo je prvi odkril fizik Edmond Becquerel leta 1839. Prvo silicijevo sončno celico so izdelali leta 1941, germanijevo leta 1951, selensko pa leta 1977. Sledile so številne raziskave učinkovitosti materialov za izdelavo sončnih celic. Močnejši razmah industrije sončnih celic se je začel z lansiranjem komunikacijskih satelitov, ki so se oskrbovali z energijo iz sončnih celic. [1, 2]

Najpogosteje uporabljene so silicijeve sončne celice. Zgornja meja pretvorbe vpadne svetlobne energije na silicijevo sončno celico znaša približno 23 %. Lastne izgube sončne celice nastopajo zaradi kontaktne mreže (lastna zastrtost), notranje upornosti celice in refleksije sončnega sevanja na površini celice. Izkoristek silicijeve sončne celice je tako v območju 20 %. Germanijeve sončne celice imajo večji izkoristek kot silicijeve (izkoristek lahko presega 50 %), vendar je njihova cena bistveno višja, poleg tega pa so bolj krhke. Germanijeve sončne celice so zaradi večjega izkoristka in manjše teže uporabljene na vesoljskih plovilih. [3]

Za razliko od anorganskih celic, organske sončne celice (ang. Organic Solar Cell – OSC) omogočajo cenejšo in ekološko manj zahtevno izdelavo. Pri vzbujeni organski površini materiala nastanejo ekscitoni, pri anorganskih sončnih celicah pa nastanejo pri absorpciji svetlobe prosti naboji. Pomembna prednost OSC je, da so fleksibilne in narejene iz cenejših materialov, kot so na primer polimeri in organske molekule z majhno molekulsko maso. Lahko se jih nanese na plastičen substrat, kar omogoča izdelavo OSC nepravilnih in prilagodljivih oblik. Glavni pomanjkljivosti OSC sta relativno nizek izkoristek (do 5%) in kratka življenjska doba (okrog 10.000 ur). Življenjska doba je v primerjavi z anorganskimi sončnimi celicami kratka, vendar mehanizmi degradacije niso ustrezno pojasnjeni. Vemo, da imajo kisik in molekule vode pomemben vpliv na cepitev medmolekularnih vezi, kar povzroči povečanje rekombinacije nosilcev naboja. [4]

Najbolj raziskana in tehnološko potencialna organska sončna celica je polimerna p-n sončna celica (ang. Bulk Heterojunction – BHJ). Aktivno plast v njej sestavlja tanek polprevodni polimer, ki vsebuje fulerenske derivate. Glavno vlogo pri tankih filmih in izkoristku OSC ima mikroskopska fazna separacija (ang. phaze separation), ki nastane med elektronskim donorjem, ki ga predstavlja poli(3-heksiltiofen):[6,6]-fenil- C_{61} -maslena kislina metil ester (ang. poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester – P3HT:PCBM) in

elektronskim akceptorjem. Za optimalen prenos naboja so potrebne lahko prevodne poti oz. urejene domene v celotnem materialu OSC. Transport nosilcev električnega naboja v organskih polprevodnikih se bistveno razlikuje od transporta v urejenih anorganskih kristalih. Razlog za to je lokalizacija energijskih stanj, ki omogočajo prehode nosilcev naboja med molekulami. Za optimalno delovanje OSC morajo biti ekscitonske difuzijske razdalje veliko večje od fazne separacije, saj je ravnovesje med prenosom in izvorom naboja nujno. [5]

Z nadzorovanjem morfologije povečamo izkoristek polimerne strukture OSC. Tanki filmi organskega materiala morajo imeti dobro fazno separacijo, da lahko tvorijo dovolj prepustno polimerno mrežo. [6] Morfologija slojev je zelo odvisna od pogojev nanašanja. Povezava med postopki nanašanja in natančno karakterizacijo morfoloških lastnosti slojev je torej nujno potrebna pri optimizaciji izkoristka OSC.

Karakterizacija morfologije prevodnega polimera poli(3,4-etilendioksotiofen):polistiren sulfonska kislina (ang. poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonic acid – PEDOT:PSS) je pomembna, saj se uporablja v organskih sončnih celicah, in sicer zaradi lastnosti, kot so visoka prevodnost, optična transparentnost in visoka gostota prostih pozitivno nabitih nosilcev oz. vrzeli. [7] Njegova vloga v OSC je, da zgladi hrapavo ITO površino ter s prekrivanjem zmanjša električne preboje v aktivno plast OSC. [8,9]

2 ORGANSKA SONČNA CELICA

Organske sončne celice so sestavljene iz organskih materialov, kot so polimeri (PEDOT:PSS itd.) in molekule z majhno molekulsko maso (npr. pentacen, ftalocianini itd.). Njihova skupna značilnost je, da imajo velike vezane oz. konjugirane sisteme, ki nastanejo pri kemijskih reakcijah ogljikovodikov. Elektroni ogljikovodikov so delokalizirani na orbitali p in tvorijo delokalizirano vezno orbitalo π z nevezno orbitalo π^* . Delokalizirana orbitala π ima najvišjo molekularno zasedenost orbitale (ang. Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO), orbitala π^* pa najnižjo možno zasedenost (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO). Območje med HOMO in LUMO, kjer v idealnem primeru ni energijskih stanj, je smatrano kot prepovedan pas organskih materialov z energijskim obsegom 1–4 eV. [10]

Ko material absorbira foton, nastane vzbujeno stanje, ki je omejeno na molekulo ali lego polimerne verige. To vzbujeno stanje je eksciton, ki si ga lahko predstavljamo kot par vrzeli in elektrona, ki ju veže elektrostatična energija in mrežna interakcija. Ekscitoni v OSC imajo vezavno energijo 0,1–1,4 eV. [5] Vezavna energija je posledica stopnje lokalizacije elektronskih valovnih funkcij v molekulah. Elektrostatske interakcije na ta način vzdržujejo konstantno razdaljo med elektronom in vrzeljo, kar tvori eksciton.

Absorpcija fotonov, efektivna uporaba ekscitona itd. vplivajo na končni izkoristek OSC. Pri določanju izkoristka je potrebna določitev delovne točke na tokovno napetostni krivulji.

Delovno točko idealne OSC določata obremenitev celice in sončno obsevanje. S spreminjanjem vrednosti bremena v mejah med 0 in neskončno in z nastavljanjem V_c in I_c lahko nastavljamo poljubno delovno točko. Na Sliki 1. je prikazana I–V karakteristika OSC in njena izhodna moč med delovanjem v praznem teku in kratkem stiku. V I–V karakteristiki sončne celice je zelo pomembna točka maksimalne moči – MPP. V praksi to točko le redko dosežemo, saj pri ustreznih vrednostih sončnega obsevanja, ki bi zagotavljale maksimalno izhodno moč, naraste tudi temperatura celice, kar vpliva na zmanjšanje izhodne moči. Kot merilo kvalitete sončnih celic vpeljemo faktor polnjenja ali *FF* (ang. fill factor). Faktor polnjenja je definiran kot razmerje med dejansko maksimalno močjo ($I_{max} \times V_{max}$) in teoretično močjo ($I_{SC} \times V_{OC}$). Določimo ga s sledečo enačbo:

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{SC} \times V_{OC}}$$
(1)

 I_{max} in V_{max} predstavljata največjo izmerjeno tokovno in napetostno vrednost v delovni točki, ki niha v odvisnosti od upornosti naprave in največje teoretične vrednosti I_{SC} in V_{OC} .

Dejanski izkoristek organske sončne celice pa je podan z n:



$$\eta = FF \frac{V_{oC} \times I_{sC}}{P_{in}}$$
(2)

Slika 1. Oranžno območje predstavlja teoretično moč, zeleno območje pa dejansko moč OSC. Faktor polnenja ali FF je razmerje med pokrivanjem zelenega območja z oranžnim. Bližje kot je zelena krivulja oranžni, večja je vrednost FF.

2.1 SESTAVA OSC

Poznamo enoslojno, dvoslojno in razpršeno ali disperzijsko sestavo. Enoslojne OSC so najbolj enostavna oblika. Sestavlja jih sloj organskega električnega materiala, ki se nahaja med dvema prevodnima elektrodama. Prvo elektrodo predstavlja steklo s tankim slojem indijkositrovega oksida (ang. Indium Tin Oxide – ITO), ki ima visoko izstopno delo in je prozoren. Druga elektroda z manjšim izstopnim delom je aluminij (Al). Opisana struktura OSC se ne uporablja, ker ima zelo slab izkoristek (<1%).



Slika 2. Enoslojna organska sončna celica in njene komponente.

Dvoslojne OSC imajo dva sloja med elektrodama, ki se razlikujeta v elektronski afiniteti in ionizacijski energiji. Materiali so izbrani tako, da so fazne separacije ustrezne, ekscitonske difuzijske razdalje dovolj velike in lokalna električna polja dovolj močna. S tem se eksciton lažje in hitreje razcepi.

Pri disperzijski obliki OSC sta donor in akceptor združena v zmesi in nista ločena kot pri dvoslojni sestavi. Ker sta donor in akceptor pomešana, ima disperzijska oblika večjo aktivno površino. Vrednost izkoristka pri disperzijski obliki je povezana s koncentracijo polimera, saj je za visoko število vzbujenih ekscitonov potreben visoko koncentriran polimer. [10]







Slika 4. Disperzijska sestava OSC.

2.2 IZDELAVA ORGANSKIH SONČNIH CELIC

V nadaljevanju bo prikazan postopek izdelave OSC, ki smo ga izvajali v eksperimentalnem Laboratoriju za fiziko organskih snovi, Univerze v Novi Gorici.

V okviru eksperimentalnega dela smo stekleno ploščico velikosti 1 x 1 cm, ki je bila prekrita z ITO, čistili z 2-propanolom in acetonom z ultrazvočno obdelavo. V čisti komori, napolnjeni z dušikom, smo s centrifugalno metodo nanašali 50 μ l polimera PEDOT:PSS. Ureditev in izhlapevanje vodnih molekul iz polimerne strukture smo dosegli s popuščanjem (ang. annealing) pri 140 °C za 30 min.

PEDOT:PSS smo nanašali pri različnih kotnih hitrostih in po vsakem nanosu in popuščanju pregledali njegovo površino z mikroskopom na atomsko silo (ang. Atomic Force Microscopy – AFM). Z AFM smo merili in primerjali hrapavost nanešenega PEDOT:PSS v odvisnosti od kotne hitrosti nanašanja. Kot zadnji material smo nanesli mešanico organskega polimera, ki je na 1 ml klorobenzena vsebovala 1 mg P3HT in 1 mg PCBM. Organsko mešanico smo nanesli na stekleno ploščico, prekrito z ITO in s PEDOT:PSS. Strukturo polimerne mešanice smo uredili s popuščanjem za 10 min pri 150°C. Sledilo je hlajenje, spihovanje s čistim (99.9 %) dušikom in merjenje površine z AFM.

3 MATERIALI IN METODE MERJENJA OSC

V tem poglavju so opisani materiali, ki sestavljajo OSC, in vse metode, ki so bile uporabljene pri diplomski nalogi. Predstavljene so lastnosti optično prozornega ITO, ki služi kot stik, proti kateremu teče masni tok vrzeli, PEDOT:PSS, ki ga nanesemo na ITO, da izboljšamo stik z aktivno plastjo, in zmes P3HT:PCBM, ki igra vlogo aktivnega sloja pri tvorbi elektronov in vrzeli.

3.1 INDIJ-KOSITROV OKSID

ITO je trdna zmes ln_2O_3 in SnO₂. Tipično je v zmesi 90 % ln_2O_3 in 10 % SnO₂. Zmes je v obliki tankega sloja prozorna, v prahu pa je rumenkasto sive barve. Površina tankega sloja je vidna na Sliki 5.

ITO se uporablja kot anodni material v OSC. Osnovni pristop poenostavljene injekcije vrzeli temelji na enostavnem elektrostatičnem modelu, ki predpostavlja urejeno dipolno plast na ITO površini. Ta plast lahko vpliva na izstopno delo ITO elektrode in na zmožnost injekcije prenosnikov. [11,12]

Optične in električne lastnosti ITO so odvisne od pogojev izdelave. Ta običajno poteka z vakuumskim naparevanjem v kisikovi atmosferi. Da dobimo dober prevodnik, mora nanešena tanka plast filma vsebovati visoko gostoto nosilcev naboja. Ti nosilci so prosti elektroni in prosti valenčni oksidi. [13]

Najpomembnejši parametri pri naparevanju ITO so parcialni tlak kisika, temperatura substrata, sestava materialov in stopnja nanosa ITO substrata na stekleno površino. Za oksidiranje vseh sestavnih delov substrata potrebujejo nekateri kemijski procesi še popuščanje pri 300–500 °C v prisotnosti kisika, saj se s tem prevodnost substrata dodatno izboljša. [14]



Slika 5. Površina ITO plasti, velikosti 0.5 x 0.5 µm.

3.2 PEDOT: PSS

PEDOT je konjugiran polimer z visoko prevodnostjo, dobro optično prepustnostjo in visoko stabilnostjo. Njegova uporaba je zelo razširjena v organski optoelektroniki. PEDOT ni topen v vodi in ne spreminja agregatnega stanja pri sobni temperaturi. Topnost v vodi dosežemo s polimerizacijo PSS (ang. Poly styrene sulfonic acid) polimera, ki vzpostavlja ravnovesje nabojev in tvori koloidne delce. Tako je polimer PEDOT:PSS sestavljen iz PEDOT jeder in PSS ovojnic, kar je razvidno na Sliki 6. [15]



Slika 6. Polimer PEDOT:PSS.

V večini primerov se plast PEDOT:PSS uporablja med tanko plastjo ITO in med aktivno organsko plastjo. PEDOT:PSS ima več nalog: pridobi dobro definirano izstopno delo, ki je večje od ITO plasti, zgladi hrapavo ITO plast, s čimer preprečuje preboje, ter zaščiti aktivno plast pred reakcijo z oksidom iz ITO plasti, kar podaljša življenjsko dobo OSC.

Mešanica PEDOT:PSS je kisla in teži k degradaciji aktivnih slojev, v kolikor se ji ne odstrani vsa voda. Morfologija delcev je v obliki gela in zaradi visoko higroskopskega PSS sistem ob prisotnosti vlage teži h krčenju. Med nastajanjem filma se zdi, da presežki PSS polimera iz raztopine tvorijo zaprto površinsko plast, ki poveča izstopno delo, a znatno zmanjša prevodnost. [16] Najobetavnejša metoda povečanja prevodnosti je uvajanje sekundarnih polimerov v PSS predel. Ti polimeri so v obliki poliolov, ki lahko med nastajanjem tankega PEDOT:PSS filma spreminjajo izstopno delo ali vsebnost vsrkane vode. [17, 18]

Namesto metode uvajanja sekundarnih polimerov, se v Laboratoriju za fiziko organskih snovi pri izdelovanju OSC uporablja metodo popuščanja, s čimer se večino vode odvede iz polimera. [19]

Pri nanašanju materiala PEDOT:PSS pride zaradi spremembe kotne hitrosti vrtenja do razlike v debelini materiala. Na Sliki 7. je prikazana sprememba debeline PEDOT:PSS zaradi različnih kotnih hitrostih.



Slika 7. a) Topografija čiste ITO površine, na katero smo nanašali PEDOT:PSS pri različnih hitrostih. Debelina sloja pri b) kotni hitrosti 7000 min⁻¹ znaša 25 nm, c) kotni hitrosti 6000 min⁻¹ znaša 70 nm in d) kotni hitrosti 5000 min⁻¹ znaša nad 80 nm.

3.3 ZMES P3HT IN PCBM

Organska zmes v razmerju 1:1 se uporablja v OSC, saj ima v primerjavi z ostalimi organskimi mešanicami, kot je na primer M3H-PPV (poli [2-metoksi,5-(2-etil-heksiloksi)-p-fenilenevinilen), visok izkoristek. [20]

Ko mešanico P3HT:PCBM obdelamo s popuščanjem, omogočimo veliko boljši izkoristek, saj se polimerna struktura bolje uredi, kar vpliva na prevodnost. Pomemben dejavnik pri večjem izkoristku je razlika med HOMO nivojem v P3HT in LUMO nivojem v PCBM, ki določa zgornjo mejo napetosti znotraj celice.



Slika 8. Posnetek površine materiala z AFM z a) nepopuščanjem polimera P3HT:PCBM in b) s popuščanjem polimera.

S popuščanjem pri določeni temperaturi nadzorujemo kristalizacijo in orientiranje verig organskega polimera. S povečanim številom enako orientiranih verig polimera se izboljša gibljivost vrzeli v aktivni plasti OSC. [21] S počasnim sušenjem P3HT:PCBM materiala v OSC in z iskanjem optimalne kotne hitrosti nanašanja tankega organskega filma lahko povečamo izkoristek aktivne plasti, saj s tem vplivamo na urejanje organskega tankega filma, ki poveča transport vrzeli v organskem P3HT:PCBM materialu. [22]

Ugotovljeno je bilo, da pride ob izpostavljenosti organskega materiala zraku in vlagi do vnosa nečistoč na površino materiala. Nivo dopiranja je odvisen od koncentracije kisika in vode v polimernem filmu. [21]

3.4 CENTRIFUGALNA METODA NANAŠANJA

Proces centrifugalne metode nanašanja (ang. Spin Coating) je sestavljen iz nanosa manjše količine tekočine na sredino površine substrata in iz vrtenja materiala pri visokih kotnih hitrostih. Zaradi centripetalne sile se tekočina razleze po površini podlage. Posledica tega je tanek sloj tekočine. Ko topilo izhlapi, dobimo sloj polimera, katerega debelina lahko znaša le nekaj 10 nm. Debelina sloja je odvisna od gostote in viskoznosti tekočine ter od kotnega pospeška in kotne hitrosti nanašanja. [23]

Najpomembnejši parametri centrifugalne metode so:

- Kotna hitrost substrata je merjena v obratih na minuto (ang. rpm). Sprememba kotne hitrosti vpliva na velikost centripetalne sile, ki deluje na nanešen material. Hitrost vrtenja določa končno debelino filma. Ta je določena z ravnovesjem med aplicirano strižno silo na tekočino, ki se giblje proti robu substrata, ter med hitrostjo hlapenja topila, ki vpliva na viskoznost tekočine. Ko se tekočina suši, viskoznost narašča, dokler centripetalna sila tekočine ne more več premikati po površini. Na tej točki se debelina filma z daljšanjem časa vrtenja ne bo več bistveno zmanjševala.
- SOZ izbiro kotnega pospeška določimo časovni interval, v katerem se vrteča ploščad centrifugalne metode zavrti iz 0 min⁻¹ do zaželene končne kotne hitrosti. Da pri nanašanju gostejšega materiala dosežemo tanjše sloje, je potreben večji kotni pospešek kot pri materialu z manjšo gostoto.
- čas vrtenja in viskoznost tekočine sta povezani spremenljivki. Če iz tekočine z višjo viskoznostjo topilo hitreje izhlapeva, je potreben krajši čas vrtenja. Tekočina z manjšo viskoznostjo in z manjšo hitrostjo izhlapevanja topila, bo potrebovala daljši čas vrtenja. [24]

Vpliv nečistoč, katerih razsežnosti so reda velikosti 1 µm in manj, se kaže v zaustavljanju širjenja tekočine, ki jo nanašamo. Zaradi tega prihaja na mestih, kjer so prisotne nečistoče, do neenakomernosti v debelini nanešenega sloja. Nečistočam se izognemo s čistim delovnim okoljem. Vzorec lahko imamo npr. v čisti komori v dušikovi atmosferi, ki preprečuje reakcijo s kisikom in vodno paro.

Čista komora (ang. Glove Box) je delovni prostor z dušikovo atmosfero. Čistost dušika je 99.9 %. Komora ima čistilne filtre, ki pri dovodnih vratih prefiltrirajo kisikove in vodne molekule. V komori je parcialni tlak dušika za 50–100 Pa višji od atmosferskega tlaka, parcialni tlak vodne pare niha 0–10 deležev na milijon, kisikov pa 0–50 deležev na milijon. [25]

3.5 MIKROSKOP NA ATOMSKO SILO

Površino materiala se pregleduje z mikroskopom na atomsko silo. AFM je natančna naprava za merjenje površine in manipuliranje z različnimi materiali na nanometrski skali. [26]

Podatke o materialu lahko dobimo na različne načine, odvisno od aplikacije, ki jo uporabimo. Pri merjenju topografije imamo dve možnosti, in sicer kontaktno, pri kateri pride do dejanskega kontakta med iglo in materialom, in nekontaktno, pri kateri igla niha na določeni razdalji nad površino vzorca.



9 (a)



Slika 9. Primer mikroskopa na atomsko silo v Laboratoriju za fiziko organskih snovi na Fakulteti za aplikativno naravoslovje.



10 (a)

10 (b)

Slika 10. 10 (a) Prožen nosilec, na katerem je pritrjena konica za preiskavo površin. 10 (b) Podroben pogled na konico (povečana za 5 krat).

Z AFM lahko analiziramo različne materiale, anorganske in biološke. Analizo lahko izvajamo na zraku, v nadzorovani atmosferi in celo v vakuumu. Z AFM dosežemo lateralno ločljivost, reda velikosti nanometra, ločljivost, s katero zaznamo višinske spremembe, pa v določenih primerih, na primer v vakuumu in na grafitu, doseže atomske dimenzije. [27]

AFM pridobiva informacije o vzorcu preko vzmeti, na kateri je pritrjena igla, katere krivinski radij je nekaj sto nanometrov. Vzmet deluje na naslednji način: ko se igla približa površini na določeno razdaljo, sile med atomi na površini igle in atomi na površini vzorca povzročijo, da se vzmet upogne, s čimer pride do spremembe amplitude nihanja vzmeti. Laser sveti na konico vzmeti, z odbitim žarkom pa merimo spremembo amplitude nihanja vzmeti. Ta se zaznava s spreminjanjem lege odbitega laserskega žarka na občutljivem štirisegmentnem detektorju, ki ga sestavljajo štiri fotodiode, katerih izhodni signal sprejme diferencialni ojačevalec, ki podatke posreduje informacijskemu sistemu. Ta podatke izpiše na monitorju. Pri različnih meritvah se upoštevajo različne sile, kot so van der Waalsove, kemične vezi, elektrostatske, magnetne itd.

Pri nekontaktni aplikaciji vzmet niha v bližini površine s frekvenco, ki je blizu resonančne. Nihalna amplituda, faza in frekvenca nihanja se spreminjajo glede na intenziteto interakcije med površino in iglo. [28]

Vzmet niha s tipično frekvenco 30–35 kHz, kjer amplituda nihanja znaša nekaj nanometrov (<10 nm). Van der Waalsova sila oz. katerakoli sila, ki deluje v intervalu od 1 nm do 10 nm in

več, zmanjšuje frekvenco nihanja vzmeti. Sprememba frekvence je kombinirana s povratno zanko, ki ohranja konstantno razdaljo med iglo in vzorcem. Z merjenjem spremembe nihanja vzmeti dobimo analogne podatke, ki jih konverter preko vmesnika pretvori v digitalne. Digitalne podatke programska oprema prevede v topografsko sliko površine materiala. Nekontaktna analiza omogoča izvajanje večjega števila AFM meritev brez vpliva degradacije vzmeti ali materiala.

Tipična velikost preiskanega območja z AFM znaša približno 150 x 150 μ m. Hitrost analiziranja površine je odvisna od reda velikosti frekvenčnega nihanja, zato lahko meritve potekajo različno dolgo. Z večanjem frekvence nihanja ali hitrosti premikanja vzmeti po površini materiala, nižamo kvaliteto analize in obratno, z nižanjem frekvence višamo kvaliteto in ostrino merjene površine. [29]

AFM manipulatorji so narejeni iz piezoelektričnega materiala, ki se širi in krči sorazmerno z dodano napetostjo. Ali se piezoelektrični material krči ali širi, je odvisno od smeri priključene napetosti. [30] Velikost krčenja je odvisna od vrste piezoelektričnega materiala. Glede na velikost analiziranega področja se občutljivost spreminja nelinearno. To povzroči, da se analiza v eno smer razlikuje od tiste z druge strani, kar privede do histereze med dvema potema. Poti se popravi z dovodom nelinearne napetosti na piezoelektričnem materialu, s čimer povzročimo linearno gibanje manipulatorja. [31]

Pri eksperimentalnem delu smo uporabljali nekontaktno metodo z iglo tipa NSC 15/AIBS. Z AFM smo merili topografijo ITO plasti, PEDOT:PSS in P3HT:PCBM polimera. Pri meritvah smo prilagajali ukrivljenost vzmeti (ang. Set Point) in hitrost analiziranja površine materiala (ang. Rate). Z nastavljanjem ukrivljenosti (SP) se vzmet mehansko ukrivlja navzgor ali navzdol. Z ukrivljanjem vzmeti ohranjamo optimalno razdaljo od površine materiala. Bolj kot se igla približa optimalni razdalji, večja je ostrina izmerjene slike, z oddaljevanjem od optimalne razdalje, pa se ostrina slabša.

3.6 FRAKTALNA DIMENZIJA

Za debelino filma polimera, nanešenega s centrifugalno metodo, so značilni nepravilno veliki otoki, na katerih se lahko pojavijo zrna. Porazdelitev otokov in zrn je odvisna od interakcije med molekulami, otoki in zrni. Hrapavost zgornje plasti materiala je odvisna od višine zrn, ki se nahajajo pod njo. Pri porazdelitvi zrn bo sosednje zrno enako visoko ali višje, kar povzroči, da bo sprememba debeline filma razširjena lateralno. Tako razširjanje višinskih razlik v lateralni smeri vpliva na hrapavost celotne površine vzorca.

Sistem je *samopodoben*, če je sestavljen iz enot, ki so podobne enotam celotnega sistema. V tem primeru so zgornje enote natanko nad spodnjimi. Take *samopodobne* sisteme imenujemo deterministični fraktali.

Za kvantitativno karakterizacijo *samopodobnega* sistema moramo uvesti nekatere definicije. Najmanjša evklidska dimenzionalnost prostora, v katerem se nahaja izbrani predmet, se označi z d_E , celotni volumen arbitrarnega sistema z V(l), ki ga izmerimo z enotami l, ki zapolnijo celoten volumen. Njihov volumen se označi z l^{d_E} . Za zapolnitev celotnega arbitrarnega volumna potrebujemo N(l) število enot:

$$V(l) = N(l)l^{d_E} \tag{3}$$

Sisteme, za katere velja $d_f < d_E$, imenujemo fraktale, kjer je d_f fraktalna dimenzija in jo lahko izračunamo z:

$$d_f = \lim_{l \to 0} \frac{\ln N(l)}{\ln(l)} \tag{4}$$

Z uporabo enačbe (4) lahko izračunamo fraktalno dimenzijo naključnega fraktala. Če izračunamo totalno dolžino vzorca l^{l-df} , ugotovimo, da narašča (enačba (3)) z dolžino l. Z grafičnim prikazom funkcije N(l) kot funkcije l/l na log-log skali dobimo linearno funkcijo, katere naklon predstavlja fraktalno dimenzijo.

Glede na to, da je površina pod anizotropnimi transformacijami nespremenljiva, moramo *samopodobne* fraktale preslikati na drugo skalo. Če je *samopodobni* fraktal funkcija f(x), kjer je x definiran v določenem intervalu, lahko preslikavo *samopodobnega* fraktala na drugo skalo definiramo kot:

$$f(x) = b^{-\alpha} f(bx) \tag{5}$$

 α daje kvantitativni podatek hrapavosti funkcije f(x), b pa predstavlja koeficient. Samoafinsko funkcijo moramo preslikati na drugo skalo v različnih smereh, tako horizontalno kot vertikalno. [32]

3.7 POVPREČNA VIŠINA

Srednja vrednost kvadrata višine (ang. Root-Mean-Square – RMS roughness) omogoča karakterizacijo površine, in sicer tako, da na površini materiala opiše spremembo višine okrog povprečne vrednosti višine. Pri tem dobimo le variacijo višine in ne informacije o velikosti in lateralni separaciji posameznih površinskih podrobnosti. Velikost zrn in lastnosti površine so odvisni od pogojev nanašanja materiala. Morfologija površine vzorca je odvisna od strukture spodnje plasti materiala. Informacijo o RMS hrapavosti dobimo s pomočjo enačbe (6): [33]

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} \left[z(x_k, y_l) - \mu \right]^2}$$
(6)

Pri tem je S_q srednja vrednost kvadrata višine (RMS), M in N predstavljata podatkovne točke merjenega območja v horizontalni in vertikalni smeri 256 x 256, μ je srednja vrednost višine z na določenem območju na koordinatah x in y. Z enačbo (7) lahko izračunamo srednjo vrednost višine:

$$\mu = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l)$$
⁽⁷⁾

3.8 SPEKTRALNA GOSTOTA

Karakteristični topografski parametri veliko pripomorejo k morfologiji tankih filmov, saj lahko direktno ali indirektno vplivajo na fizikalne in optične lastnosti. Orientacija posameznih molekul je odvisna od narave substrata, depozicijske tehnike in pogojev nanašanja. S spektralno gostoto in višinskimi koncepti lahko učinkovito analiziramo kompleksno morfologijo. Vrednosti spektralne gostote (ang. Power Spectral Density – PSD) nam omogočajo zanesljiv opis topografije ter uporabne informacije o površini, vključno s fraktalno dimenzijo. Z njimi pridobimo kvantitativne podatke o hrapavosti površine, tako v vertikalni kot lateralni smeri. V diplomski nalogi smo PSD vrednosti pridobili z digitalnimi podatki iz AFM, na katerih je bila predhodno že izvedena avtomatska hitra Fourierova transformacija (ang. Fast Fourier Transform – FFT). PSD je definirana kot Fourierova transformacija površinske avtokovariančne funkcije. [34, 35] To naredimo z enačbo (9):

$$PSD_{2D}(f_x, f_y) = \frac{1}{MN} \left[\sum_{m=1}^{M} \sum_{n=1}^{N} h_{mn} e^{-2\pi i \Delta L(f_x m + f_y n)} (MN) \right]^2$$
(9)

Višino tankega filma na določenih podatkovnih točkah (m,n) predstavlja h_{mn} , f_x in f_y predstavljata prostorski frekvenci v x in y smeri, M in N pa število podatkovnih točk (256 x 256) v x in y smeri.

Pri eksperimentalnem delu smo izvajali meritve z AFM pri ločljivosti slik 256 x 256 podatkovnih točk. Preiskali smo tri različno velika območja, in sicer 2 x 2 µm, 1 x 1 µm in 0.5 x 0.5 µm. Pri dvodimenzionalni analizi se je vzorce jemalo na sredini merjenega območja, zaradi česar je bil interval prostorske frekvence merjenja omejen na *N/2L*. To pomeni, da maksimalna prostorska frekvenca za 2 µm sliko znaša $f_{max} = 64 \ \mu m^{-1}$ (16 nm), za 1 µm sliko $f_{max} = 128 \ \mu m^{-1}$ (8 nm) in za 0.5 µm sliko $f_{max} = 256 \ \mu m^{-1}$ (4nm). [36]

Maksimalna frekvenca je odvisna od intervala prostorskih frekvenc v krajevni domeni. Naravno mejo frekvenčnega spektra imenujemo Nyquistova frekvenca (f_N). To je najvišja frekvenca, pri kateri je Fourierova transformacija še smiselna, saj se pri višjih frekvencah Fourierova transformacija periodično ponavlja in vsebnost šuma se poveča. Pri vsaki merjeni dolžini podatkovnih točk L je prostorska frekvenca v intervalu med 1/L in Nyquistovo frekvenco 1/2 L. Nyquistova frekvenca je definirana kot:

$$f_N = \frac{1}{2L} \tag{10}$$

Pri tem $\frac{1}{L}$ predstavlja dimenzijo zajema podatkov, in sicer 256 x 256 podatkovnih točk.

V določenem območju lahko vrednosti PSD v odvisnosti od prostorskih frekvenc k izrazimo kot fraktalno dimenzijo (*FD*): [37]

$$PSD = k^{FD} \tag{11}$$

4 MERITVE

V tem poglavju so predstavljeni rezultati meritev morfologije PEDOT:PSS, nanešenega na podlago pri kotnih hitrostih 4000 min⁻¹, 6000 min⁻¹, 7000 min⁻¹ in 7800 min⁻¹. Dodatno smo izdelali še en primerek celotne organske celice, ki vključuje ITO plast, PEDOT:PSS in organsko mešanico P3HT:PCBM. Vse izdelane vzorce smo takoj izmerili z AFM, zato da staranje materiala ne bi vplivalo na hrapavost površine. Da bi dobili najboljšo oceno morfologije materiala, smo preiskali štiri različne lokacije na materialu, in sicer na vsaki lokaciji tri različne velikosti območij, ki smo jih obdelali s programom *Gwyddion*. Z njim smo pridobili podatke o vrednostih spektralne gostote in fraktalne dimenzije. Pridobljene podatke in grafe smo združili in obdelali v *Mathematici*.

4.1 ČISTA ITO POVRŠINA

Sloje PEDOT:PSS smo nanašali na čisto ITO površino, ki pod mikroskopom na atomsko silo izgleda tako, kot je prikazano na Sliki 11. Na Sliki 11 (a), ki prikazuje dimenzije merjene površine 2 x 2 μ m vidimo, da je površina sestavljena iz otokov, katerih povprečna velikost znaša 0.2 μ m². Sliki 11 (b) in 11 (c) pa odkrivata, da je na otokih prisotna še dodatna struktura, katere gradniki so zrna s povprečno površino 20–40 nm². Povprečno velikost otokov in zrn smo izračunali s tehniko vodnega prekrivanja (ang. Watershed) v programu *Gwyddion*.





Slika 11. Prikaz otokov in zrn ITO površine s pomočjo analize z AFM. Slika 11 (a) z velikostjo preiskanega območja 2 x 2 μ m prikazuje razporejenost in velikost otokov, katerih povprečna velikost znaša 0.2 μ m². Na 11 (b) z dimenzijami 1 x 1 μ m in 11 (c) z dimenzijami 0.5 x 0.5 μ m pa je možna natančna določitev razporejenosti zrn na otokih s povprečno površino 20–40 nm².

V nadaljevanju smo na štirih različnih, naključno izbranih legah opravili analizo površine.

Slika 12. prikazuje spektralno gostoto, določeno na ordinatni osi, v odvisnosti od prostorskih frekvenc na abscisni osi. Interval prostorskih frekvenc, kjer je prisotnost šuma minimalna, se nahaja med 0.050 nm^{-1} in 0.100 nm^{-1} .



Slika 12. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na čisti ITO površini v logaritemski skali. Velikost merjenega območja na materialu je 2 x 2 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 13. so prikazani podatki analizirane površine velikosti 1 x 1 μ m, izbrani interval podatkov na *x* osi je med 0.1 nm⁻¹ in 0.2 nm⁻¹ oz. med 10 nm in 5 nm. Skladnost obarvanih linij prikazuje podobnost hrapavosti površine na različnih območjih.



Slika 13. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na čisti ITO površini v logaritemski skali. Velikost merjenega območja na materialu je 1 x 1 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 14. velikost merjenega območja znaša 0.5 x 0.5 μm, pri čemer takoj zaznamo nekoliko večje odstopanje med barvnimi krivuljami. To je posledica tega, ker je težko ločiti med prispevki posameznih otokov in prispevki zrn na njih. Velikost preiskanega območja je namreč primerljiva z velikostjo enega otoka (Slika 11 (c)), zato nastopi nevarnost, da ne merimo hrapavosti nanešenega materiala, temveč hrapavost enega velikega zrna substrata.



Slika 14. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na čisti ITO površini v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 0.5 x 0.5 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Slika 15. prikazuje odvisnost logaritma spektralne gostote ($log W_1$ [nm³]) od logaritma prostorskih frekvenc (log k [nm⁻¹]). Velikost preiskanega območja materiala je 2 x 2 µm. Različne krivulje predstavljajo štiri različno velika območja istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Zaradi preglednosti so krivulje razmaknjene v navpični smeri. Naklon linearnih funkcij ustreza fraktalni dimenziji, katere povprečna vrednost v tem primeru znaša 2.24 ± 0.11.



Slika 15. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na čisti ITO površini. Velikost preiskanega območja materiala je 2 x 2 μ m. Krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 16. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearne funkcije predstavlja fraktalno dimenzijo, ki v tem primeru znaša 2.00 ± 0.04 .



Slika 16. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na čisti ITO površini. Velikost preiskanega območja materiala je 1 x 1 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Slika 17. prikazuje odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc. Velikost preiskanega območja materiala je 0.5 x 0.5 μ m. Različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij ustreza fraktalni dimenziji, katere povprečna vrednost znaša 1.69 ± 0.05.



Slika 17. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na čisti ITO površini. Velikost preiskanega območja materiala je 0.5 x 0.5 μ m. Krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

V Tabeli 1. so povzete vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti za čisto ITO površino pri posameznih velikostih preiskanega območja.

Tabela 1. Vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti (FD) za čisto ITO površino pri treh različnih velikostih preiskanega območja (L).

L [µm]	FD
0.5 x 0.5	1.69 ± 0.05
1 x 1	2.00 ± 0.04
2 x 2	2.24 ± 0.11

4.2 PEDOT: PSS, NANEŠEN PRI 7800 min-1

Slika 18. prikazuje morfologijo površine PEDOT:PSS, nanešenega pri 7800 min⁻¹. Na 18 (a), kjer velikost merjenega območja znaša 2 x 2 μ m, lahko opazimo otoke s povprečno velikostjo do 0.2 μ m². Na Sliki 18 (b) z dimenzijami merjenega območja 1 x 1 μ m so opazne določene oblike zrn na otokih, ki so na ITO površini bile bolj izrazite. Njihova velikost je 40–50 nm². Na Sliki 18 (c) tehnika vodnega prekrivanja ni dovolj učinkovita, zato natančnejše velikosti zrn ne moremo podati.




Slika 18. Prikaz velikosti otokov in zrn materiala PEDOT:PSS, nanešenega na ITO površino pri 7800 min⁻¹. Slika 18 (a) z velikostjo preiskanega območja materiala 2 x 2 μ m prikazuje velikost in razporejenost otokov, katerih velikost lahko ocenimo približno na 30–40 nm². Na 18 (b) z velikostjo preiskanega območja 1 x 1 μ m je možna okvirna določitev velikosti in razporejenosti zrn, njihova velikost je med 40 in 50 nm². Slika 18 (c) predstavlja velikost merjenega območja 0.5 x 0.5 μ m.

Slika 19. prikazuje spektralno gostoto v odvisnosti od prostorske frekvence za sloj PEDOT:PSS, nanešenega na ITO površino s kotno hitrostjo 7800 min⁻¹. Velikost merjenega območja je 2 x 2 μ m. Površine smo analizirali in pridobili PSD vrednosti v odvisnosti od prostorske frekvence. Izbrani interval inverznih prostorskih frekvenc je med 0.050 nm⁻¹ in 0.100 nm⁻¹ oz. med 20 nm in 10 nm. Odstopanje podatkov, prikazanih v modri barvi, predstavlja možnost spremembe hrapavosti površine na eni izmed merjenih lokacij.



Slika 19. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 2 x 2 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Slika 20. prikazuje spektralno gostoto v odvisnosti od prostorske frekvence za sloj PEDOT:PSS. Velikost merjenega območja materiala je 1 x 1 μ m. Izračunana je spektralna gostota v odvisnosti od prostorskih frekvenc. Najverjetnejši kvantitativni podatki se nahajajo v intervalu prostorskih frekvenc med 0.1 nm⁻¹ in 0.2 nm⁻¹ oz. med 10 nm in 5 nm. Pokritost podatkov v izbranem intervalu prikazuje homogeno porazdelitev hrapavosti materiala. Opaziti je dva različna naklona krivulj, in sicer v intervalu med 0.1 nm⁻¹ in 0.2 nm⁻¹ in 0.2 nm⁻¹ ter v intervalu med 0.2 nm⁻¹ in 0.5 nm⁻¹. V prvem intervalu naklon predstavlja površino osnovnega sloja, drugi naklon pa bi lahko predstavljal površino superstrukture na osnovnem sloju.



Slika 20. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 1 x 1 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 21. so predstavljene PSD vrednosti v odvisnosti od prostorskih frekvenc, izmerjene na površini PEDOT:PSS. Velikost merjenega območja je 0.5 x 0.5 μ m. Izbrani interval inverznih prostorskih frekvenc je med 0.2 nm⁻¹ in 0.5 nm⁻¹ oz. med 5 nm in 2 nm.



Slika 21. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 0.5 x 0.5 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 22. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Linearne funkcije *f(x)* so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 2.15 ± 0.05.



Slika 22. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije *f(x)* prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 23. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma inverzne vrednosti prostorskih frekvenc. Velikost preiskanega območja je 1 x 1 μ m. Linearne funkcije f(x) so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 1.60 ± 0.05.



Slika 23. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 1 x 1 μ m. Krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 24. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorskih frekvenc, ki so na sliki podane kot barvne točke. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 1.36 ± 0.06 .



Slika 24. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 0.5 x 0.5 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije *f(x)* prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov, njihov naklon predstavlja fraktalno dimenzijo.

V Tabeli 2. so povzete vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti za površino PEDOT:PSS pri posameznih velikostih preiskanega območja.

Tabela 2. Vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti (FD) za površino PEDOT:PSS pri treh različnih velikostih preiskanega območja (L).

L [μm]	FD
0.5 x 0.5	1.36 ± 0.06
1 x 1	1.60 ± 0.05
2 x 2	2.15 ± 0.05

4.3 PEDOT:PSS, NANEŠEN PRI 7000 min⁻¹

Slika 25. prikazuje morfologijo površine PEDOT:PSS, nanešenega pri kotni hitrosti 7000 min⁻¹. Na 25 (a) je velikost merjene površine 2 x 2 μ m. Otoki imajo povprečno velikost 0.25 μ m². Na Sliki 25 (b), ki prikazuje preiskano območje velikosti 1 x 1 μ m, so oblike otokov izrazitejše. Slika 25 (c) prikazuje preiskano območje velikosti 0.5 x 0.5 μ m. Okvirna velikost zrn na otokih je 30–40 nm².





Slika 25. Prikaz materiala PEDOT:PSS, nanešenega na ITO površino pri kotni hitrosti 7000 min⁻¹. Na 25 (a) z velikostjo merjenega območja 2 x 2 μ m je opaziti velikost in razporejenost otokov, katerih povprečna velikost znaša 0.25 μ m². Na 25 (c) z velikostjo območja 0.5 x 0.5 μ m so vidni otoki z zrni, katerih velikost lahko ocenimo približno na 30–40 nm².

Na Sliki 26. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorskih frekvenc. Vsa štiri izmerjena območja so velikosti 2 x 2 μ m, interval določitve kvantitativnih podatkov je med 0.050 nm⁻¹ in 0.1 nm⁻¹ oz. med 20 nm in 10 nm. Pod 10 nm je opazno odstopanje podatkov PSD, najverjetneje zaradi šuma.



Slika 26. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 2 x 2 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 27. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorskih frekvenc. Vsa štiri izmerjena območja so velikosti 1 x 1 μ m, interval določitve kvantitativnih podatkov je med 0.1 nm⁻¹ in 0.2 nm⁻¹ oz. med 10 nm in 5 nm.



Slika 27. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 1 x 1 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 28. je predstavljena analiza površine materiala PEDOT:PSS. PSD vrednosti so v odvisnosti od prostorskih frekvenc. Prikazane vrednosti PSD so podane za velikost preiskanega območja $0.5 \times 0.5 \mu m$. Izven izbranega intervala kvantitativnih podatkov, ki je med 0.1 nm^{-1} in 0.2 nm^{-1} , je velika verjetnost prisotnosti šuma, kot to sledi iz definicije o Nyquistovi frekvenci.



Slika 28. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 0.5 x 0.5 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 29. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Linearne funkcije f(x) so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki v tem primeru znaša 2.11 ± 0.17.



Slika 29. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije *f(x)* prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov, njihov naklon predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 30. so predstavljeni podatki o površini materiala PEDOT:PSS. Velikost merjene površine je 1 x 1 μ m. Podani točkovni podatki so logaritemske vrednosti PSD v odvisnosti od logaritma prostorskih frekvenc. Linearne funkcije *f(x)* prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearne funkcije predstavlja fraktalno dimenzijo, ki v tem primeru znaša 1.65 ± 0.28.



Slika 30. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 1 x 1 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Slika 31. prikazuje razporejenost logaritemskih vrednosti PSD v odvisnosti od logaritma prostorskih frekvenc za dimenzijo 0.5 x 0.5 μ m merjenega območja. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Njihov naklon predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 1.33 ± 0.14.



Slika 31. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 0.5 x 0.5 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

V Tabeli 3. so povzete vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti za površino PEDOT:PSS pri posameznih velikostih preiskanega območja.

Tabela 3. Vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti (FD) za površino PEDOT:PSS pri treh različnih velikostih preiskanega območja (L).

L [μm]	FD
0.5 x 0.5	1.33 ± 0.14
1 x 1	1.65 ± 0.28
2 x 2	2.11 ± 0.17

4.4 PEDOT: PSS, NANEŠEN PRI 6000 MIN⁻¹

Slika 32. prikazuje morfologijo površine PEDOT:PSS, nanešenega pri kotni hitrosti 6000 min⁻¹. Na 32 (a) je velikost merjene površine 2 x 2 μ m. Opaziti je otoke nanešenega materiala s povprečno velikostjo 0.30 μ m². Na Sliki 32 (b), z dimenzijami merjenega območja 1 x 1 μ m, je otoke in zrna nemogoče natančno določiti. Na Sliki 32 (c), z dimenzijo območja 0.5 x 0.5 μ m, med seboj ločimo otoke, na njih pa zrna, katerih velikost lahko ocenimo na 25–35 nm².



Slika 32. Prikaz materiala PEDOT:PSS, nanešenega na ITO površino pri 6000 min⁻¹. Na Sliki 32 (a) z velikostjo območja 2 x 2 μ m je opaziti razporejenost in velikost otokov s povprečno površino 0.30 μ m², na (b) z velikostjo območja 1 x 1 μ m je otoke in zrna nemogoče določiti, na (c) z velikostjo območja 0.5 x 0.5 μ m so otoki in zrna vidni. Povprečna površina zrn je 30 nm².

32 (c)

Na Sliki 33. so prikazane vrednosti analize površine PEDOT:PSS. Velikost merjenega območja je 2 x 2 μ m. Barvne podatkovne točke na Sliki 33. predstavljajo vrednosti PSD v odvisnosti od prostorske frekvence. Visoka stopnja prekrivanja barvnih podatkovnih točk je izrazita v intervalu med 0.050 nm⁻¹ in 0.1 nm⁻¹ oz. med 20 nm in 10 nm. Izven izbranega intervala je opazno večje odstopanje oz. šum.



Slika 33. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 2 x 2 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 34. so prikazane vrednosti PSD v odvisnosti od prostorskih frekvenc. Merjena velikost območja je 1 x 1 μ m. Izbrani interval kvantitativnih podatkov je med 0.2 nm⁻¹ in 0.5 nm⁻¹ oz. med 5 nm in 2 nm. S približevanjem vrednosti intervala proti 2 nm se veča verjetnost prisotnosti šuma.



Slika 34. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 1 x 1 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 35. so prikazani rezultati meritve vrednosti PSD v odvisnosti od prostorske frekvence. Velikost območja je $0.5 \times 0.5 \mu m$. Predvideni kvantitativni podatki so v intervalu med 0.2 nm^{-1} in 0.5 nm^{-1} oz. med 5 nm in 2 nm.



Slika 35. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 0.5 x 0.5 μm. Različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 36. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorske frekvence, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Podobnost in prekrivanje PSD vrednosti na Sliki 33. se odražata v enakosti naklonov linearne funkcije na Sliki 36. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Linearne funkcije *f(x)* so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 2.30 ± 0.07.



Slika 36. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov, njihov naklon predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 37. je preiskano območje z velikostjo 1 x 1 μ m. Prikazana je odvisnost logaritma vrednosti PSD od logaritma prostorskih frekvenc. Linearno funkcijo f(x) predstavlja izračun prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon funkcije je fraktalna dimenzija, katere povprečna vrednost znaša 2.09 ± 0.28.



Slika 37. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 1 x 1 μ m. Krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 38. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorske frekvence, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Linearne funkcije f(x) so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 1.88 ± 0.19.



Slika 38. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 0.5 x 0.5 μ m. Krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

V Tabeli 4. so povzete vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti za površino PEDOT:PSS pri posameznih velikostih preiskanega območja.

Tabela 4. Vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti (FD) za površino PEDOT:PSS pri treh različnih velikostih preiskanega območja (L).

1.88 ± 0.19
2.09 ± 0.28
2.30 ± 0.07

4.5 PEDOT: PSS, NANEŠEN PRI 4000 MIN⁻¹

Slika 39. prikazuje morfologijo površine PEDOT:PSS, nanešenega pri kotni hitrosti 4000 min⁻¹. Na 39 (a) je velikost preiskanega območja materiala 2 x 2 μ m, otokov ne moremo natančno določiti. Opaziti je dve veliki beli točki, ki sta najverjetneje smet na površini materiala. Otoki so bolje vidni na Sliki 39 (b) z dimenzijami preiskanega območja 1 x 1 μ m. Povprečna površina otokov znaša 0.4–0.5 μ m². Opaziti je manjša zrna na otokih, vendar njihove površine ne moremo določiti. Na Sliki 39 (c) so opazne oblike samih zrn na otokih, vendar njihovih velikosti s tehniko vodnega prekrivanja ni bilo mogoče določiti.





Slika 39. AFM posnetki materiala PEDOT:PSS, nanešenega pri 4000 min⁻¹. Na Sliki 39 (a) z velikostjo merjenega območja 2 x 2 μ m so otoki nejasno razporejeni. Opaziti je dve beli piki, ki sta najverjetneje smet na površini materiala. Okvirna določitev otokov je mogoča na Sliki 39 (b) z dimenzijami območja 1 x 1 μ m. Povprečna površina otokov znaša 0.4–0.5 μ m². Na Sliki 39 (c) z velikostjo preiskanega območja 0.5 x 0.5 μ m okvirne velikosti zrn ni mogoče določiti.

Na Sliki 40. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorske frekvence. Vrednosti so bile izračunane na štirih različnih pozicijah pri velikosti preiskanega območja 2 x 2 μ m. Interval kvantitativnih podatkov je med 20 nm in 10 nm oz. med 0.050 nm⁻¹ in 0.1 nm⁻¹.



Slika 40. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 2 x 2 μ m. Različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 41. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorske frekvence. Vrednosti so bile izračunane na štirih različnih pozicijah pri velikosti preiskanega območja 1 x 1 μ m. Opaziti je izrazito odstopanje podatkov, ki so predstavljeni v zeleni barvi. Odstopanje kvantitativnih podatkov je najmanjše v intervalu med 0.15 nm⁻¹ in 0.4 nm⁻¹ oz. med 6.7 nm⁻¹ in 2.5 nm⁻¹.



Slika 41. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 1 x 1 μ m. Različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 42. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorske frekvence. Vrednosti so bile izračunane na štirih različnih pozicijah pri velikosti območja 0.5 x 0.5 μ m. Kvantitativni merjeni podatki površine materiala so predvidoma v intervalu med 0.2 nm⁻¹ in 0.5 nm⁻¹ oz. med 5 nm in 2 nm.



Slika 42. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini PEDOT:PSS v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je $0.5 \times 0.5 \mu m$. Različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 43. z velikostjo preiskanega območja 2 x 2 μ m so prikazane logaritemske vrednosti PSD v odvisnosti od logaritma prostorskih frekvenc. Linearno funkcijo f(x) predstavlja izračun prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon funkcije predstavlja fraktalno dimenzijo, katere povprečna vrednost znaša 1.66 ± 0.41.



Slika 43. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije *f(x)* prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 44. z velikostjo preiskanega območja 1 x 1 μ m so prikazane logaritemske vrednosti PSD v odvisnosti od logaritma prostorskih frekvenc. Linearno funkcijo f(x) predstavlja izračun prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon funkcije predstavlja povprečno vrednost fraktalne dimenzije, ki v tem primeru znaša 1.32 ± 0.39.



Slika 44. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 1 x 1 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 45. z velikostjo preiskanega območja 0.5 x 0.5 μ m so prikazanea logaritemske vrednosti PSD v odvisnosti od logaritma prostorskih frekvenc. Linearno funkcijo f(x) predstavlja izračun prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon funkcije predstavlja povprečno vrednost fraktalne dimenzije, ki znaša 1.55 ± 0.57.



Slika 45. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini PEDOT:PSS. Velikost preiskanega območja je 0.5 x 0.5 μm. Krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

V Tabeli 5. so povzete vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti za površino PEDOT:PSS pri posameznih velikostih preiskanega območja.

Tabela 5. Vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti (FD) za površino PEDOT:PSS pri treh različnih velikostih preiskanega območja (L).

L [µm]	FD
0.5 x 0.5	1.55 ± 0.57
1 x 1	1.32 ± 0.39
2 x 2	1.66 ± 0.41

4.6 PEDOT:PSS, NANEŠEN PRI 7000 MIN⁻¹, IN ORGANSKI MATERIAL P3HT:PCBM

Na PEDOT:PSS, nanešenem pri 7000 min⁻¹, smo nanašali aktivno organsko plast v organski sončni celici, in sicer P3HT:PCBM. Organski material se je nanašal 70 s pri 1500 min⁻¹ in 20 s pri 2000 min⁻¹. Ohranili smo enake pogoje nanašanja, kot se uporabljajo pri dejanskem izdelovanju OSC. Na AFM posnetkih smo opazovali otoke organskega materiala. Na Sliki 46 (a) je velikost merjene površine materiala 2 x 2 μ m. Povprečna velikost otokov organskega materiala P3HT:PCBM znaša 0.3–0.4 μ m². Velikost smo določili z metodo vodnega prekrivanja. Na Sliki 46 (b), z merjenim območjem 1 x 1 μ m, je opaziti otoke in belo piko, ki bi lahko predstavljala smet na otoku. Na Sliki 46 (c) z najmanjšo dimenzijo merjenja 0.5 x 0.5 μ m opazimo oblike otokov, določitev zrn pa ni mogoča.



Slika 46. AFM slike organskega materiala P3HT:PCBM, nanešenega na površino PEDOT:PSS. Na 46 (a) z velikostjo preiskanega območja 2 x 2 μ m so otoki razvidni, njihova povprečna velikost znaša 0.3–0.4 μ m². Na Sliki 46 (b) z velikostjo 1 x 1 μ m so otoki opazni, na Sliki 46 (c) z velikostjo 0.5 x 0.5 μ m določitev površine zrn ni možna, oblike otokov pa so jasno razvidne.

Na Sliki 47. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorskih frekvenc. Analiza je bila narejena na štirih različnih območjih dimenzije 2 x 2 μ m. Interval kvantitativnih podatkov je težko določljiv, saj se funkcije med seboj ne prekrivajo in dajejo učinek drugačne porazdeljenosti delcev materiala.



Slika 47. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini P3HT:PCBM v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 2 x 2 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 48. so predstavljene vrednosti PSD v odvisnosti od prostorskih frekvenc. Analiza je bila narejena na štirih različnih območjih velikosti 1 x 1 μ m. Interval kvantitativnih podatkov je med 0.05 nm⁻¹ in 0.1 nm⁻¹ oz. med 20 nm in 10 nm.



Slika 48. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini P3HT:PCBM v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 1 x 1 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.

Na Sliki 49. je prikazana vrednost PSD v odvisnosti od prostorske frekvence. Velikost merjenega območja je 0.5 x 0.5 μm. Interval zajemanja kvantitativnih podatkov je med 0.1 nm⁻¹ in 0.2 nm⁻¹ oz. med 0.2 nm⁻¹ in 0.5 nm⁻¹. Prikazane PSD vrednosti analiziranih območij so pokazale visoko odstopanje. Spremembe podatkovnih točk bi lahko bile posledica porazdelitve organskega materiala P3HT:PCBM po površini, ki se porazdeli drugače kot PEDOT:PSS. Slednji se po površini porazdeli dokaj homogeno.



Slika 49. Odvisnost funkcije vrednosti PSD od prostorske frekvence, izmerjene na površini P3HT:PCBM v logaritemski skali. Velikost merjenega območja materiala je 0.5 x 0.5 μm. Štiri različno obarvane točke ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca.
Na Sliki 50. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorske frekvence, izmerjena na površini P3HT:PCBM. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Linearne funkcije *f(x)* so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 2.50 ± 0.14



Slika 50. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini P3HT:PCBM. Velikost preiskanega območja je 2 x 2 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije *f(x)* prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 51. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorske frekvence, izmerjena na površini P3HT:PCBM. Velikost preiskanega območja je 1 x 1 μ m. Linearne funkcije f(x) so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 1.63 ± 0.61.



Slika 51. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini P3HT:PCBM. Velikost preiskanega območja je 1 x 1 μm. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

Na Sliki 52. je prikazana odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorske frekvence, izmerjena na površini P3HT:PCBM. Velikost preiskanega območja je 0.5 x 0.5 μ m. Linearne funkcije f(x) so rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo, ki znaša 1.82 ± 0.45.



Slika 52. Odvisnost logaritma spektralne gostote od logaritma prostorskih frekvenc, izmerjena na površini P3HT:PCBM. Velikost preiskanega območja je 0.5 x 0.5 μ m. Štiri različne krivulje ustrezajo štirim različnim preiskanim območjem istega vzorca. Linearne funkcije f(x) prikazujejo rezultat prilagajanja po metodi najmanjših kvadratov. Naklon teh linearnih funkcij predstavlja fraktalno dimenzijo.

V Tabeli 6. so podane vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti za površino PEDOT:PSS pri posameznih velikostih preiskanega območja.

Tabela 6. Vrednosti fraktalne dimenzije in njihove absolutne vrednosti (FD) za površino PEDOT:PSS pri treh različnih velikostih preiskanega območja (L).

L [μm]	FD
0.5 x 0.5	2.50 ± 0.14
1 x 1	1.63 ± 0.61
2 x 2	1.66 ± 0.41

5 DISKUSIJA

S pregledovanjem površine materiala lahko dobimo informacijo o kakovosti izdelave materiala in o obliki razporejenosti superstruktur na osnovnem sloju. Razporejenost in ureditev molekul nanešenega materiala nas zanimata, ker vplivata na delovanje, življenjsko dobo in izkoristek OSC.

Na razporejanje superstruktur v organskem materialu vplivajo dejavniki, kot sta popuščanje vzorca in kotna hitrost nanašanja. Ugotovili smo, da lahko pri višji kotni hitrosti nanašanja bolje izmerimo in določimo superstrukture na površini materiala. Z zmanjševanjem kotne hitrosti pa se zaznava superstruktur zmanjšuje. S spreminjanjem kotne hitrosti nanašanja materiala PEDOT:PSS se spreminja obnašanje mešanice. Zaradi delcev v mešanici, ki so v obliki gela, sistem ob prisotnosti vlage teži h krčenju. Zaradi krčenja se tvori zaprta površinska plast, ki poveča izstopno delo, a znatno zmanjša prevodnost. [19] S popuščanjem pa lahko dosežemo, da se molekule znotraj organskega materiala preuredijo. Organska mešanica PEDOT:PSS vsebuje vodne molekule, zato se z metodo popuščanja skuša vodne molekule v materialu zmanjšati. Z opravljanjem postopka nanašanja v čisti komori se izognemo vodnim molekulam iz atmosfere.

5.1 TOPOGRAFIJA POVRŠINE MATERIALA

Čista površina ITO podlage je imela izrazito razvidne otoke z velikostjo 0.2 μm². Otoki so na svoji površini vsebovali manjše skupke zrn, razvidni pa so bili na vseh štirih različnih lokacijah na površini in pri vseh treh velikostih merjenega območja. Skupki zrn na otokih so imeli ploščinsko velikost 20–40 nm². Pri nanašanju PEDOT:PSS je bilo opaziti, da so ti otoki in skupki zrn vplivali na hrapavost nanešenega PEDOT:PSS. Vpliv ITO otokov in zrn na organski aktivni material P3HT:PCBM je odvisen od kotne hitrosti nanešenega PEDOT:PSS na ITO površino. Pri višji kotni hitrosti nanašanja je razvidna velikost otokov, na nekaterih slikah tudi velikost zrn materiala PEDOT:PSS. Površine otokov in zrn pri različnih kotnih hitrostih nanašanja so podane v Tabeli 7. Z zmanjševanjem kotne hitrosti nanašanja iz 7800 min⁻¹ na 6000 min⁻¹ se velikosti otokov spreminjajo iz 0.2 μm² pri 7800 min⁻¹, na 0.25 μm² pri

7000 min⁻¹, na 0.3 μ m² pri 6000 min⁻¹ in na 0.4–0.5 μ m² pri 4000 min⁻¹. Opazimo, da se velikost otokov z zmanjševanjem rotacijske hitrosti povečuje. Porazdelitev zrn pa se spreminja v obratni smeri, in sicer se z zmanjševanjem hitrosti nanašanja zmanjšuje ploščinska velikost nasičenih zrn. Tako je pri 7800 min⁻¹ povprečna velikost zrn 40–50 nm², pri 7000 min⁻¹ 30–40 nm², pri 6000 min⁻¹ pa 25–35 nm². Pri hitrosti nanašanja 4000 min⁻¹ je zaznati samo še otoke, opis povprečne ploščinske velikosti zrn na otokih pa ni mogoč.

RPM	Površina otokov	Površina zrn
ITO	0.2 μm ²	20–40 nm ²
7800	do 0.2 μm ²	40–50 nm ²
7000	0.25 μm ²	30–40 nm ²
6000	0.3 μm ²	25–35 nm ²
4000	$0.4-0.5 \ \mu m^2$	težko določljivo

Tabela 7. Vrednosti površine otokov in zrn (superstrukturnih delcev) za površinoPEDOT:PSS pri spremenljivi kotni hitrosti (RPM) nanašanja.

5.2 FRAKTALNA DIMENZIJA

Izbranim območjem smo izmerili površino s fraktalno dimenzijo, ki naj bi bila neodvisna od merjenega območja. Fraktalno dimenzijo smo izračunali na podlagi naklona linearne funkcije f(x), ki je bila izračunana po metodi najmanjših kvadratov. Pred merjenjem smo predpostavili, da bi povprečna vrednost fraktalne analize morala biti enaka pri vseh treh različnih velikostih preiskanega območja.

Velikost analiziranega območja se je spreminjala. Največja velikost analizirane površine je znašala 2 x 2 μ m, manjša 1 x 1 μ m, najmanjša pa 0.5 x 0.5 μ m. Preiskano območje pa je

ostajalo ves čas enako. Na istem območju so se torej izvedle analize pri treh različnih velikostih. Iz izračunanih povprečnih vrednosti fraktalne dimenzije smo ugotovili, da površino merjenih materialov izračunamo s samoafinskimi fraktali in ne s samopodobnimi. [32] Spremenjene vrednosti fraktalne dimenzije so značilne za samoafinske fraktale in ne za samopodobne fraktale.

Seštevek vseh povprečnih vrednosti izmerjenih meritev z absolutnimi napakami je predstavljen na Sliki 53. Slika 53. predstavlja povprečno vrednost fraktalne dimenzije D v odvisnosti od kotne hitrosti nanašanja v [min⁻¹]. Predstavljene vrednosti veljajo za čisto ITO površino in nanešene materiale PEDOT:PSS, organskega materiala P3HT:PCBM pa ne vključujejo.



Slika 53. Prikaz vrednosti fraktalne dimenzije (*D*) v odvisnosti od kotne hitrosti nanašanja (*v*). Prikazane so vrednosti z absolutno napako pri vseh treh velikostih preiskanega področja. Podatki v obliki pik predstavljajo velikost 2 x 2 μ m, kvadratov 1 x 1 μ m in rombov 0.5 x 0.5 μ m.

Največja ocenjena napaka je bila pri hitrosti 4000 min⁻¹, kjer je povprečna relativna napaka znašala 30 %, absolutna napaka pa \pm 0.48 od povprečne vrednosti. Navečje število izmerjenih

vzorcev je imela kotna hitrost nanašanja 7000 min⁻¹. Njena povprečna relativna napaka je bila 12 %, absolutna napaka treh dimenzij pa \pm 0.2. Najmanjša relativna napaka, ki znaša 2 %, je pri materialu, nanešenem pri 7800 min⁻¹. Absolutna napaka od povprečne vrednosti znaša \pm 0.05. Srednje vrednosti fraktalne dimenzije najdemo pri hitrosti 6000 min⁻¹. Povprečna relativna napaka je 9 %, absolutna napaka pa \pm 0.18.

6. ZAKLJUČEK

Zaradi nečistoč, ki se nahajajo v atmosferi, je najpomembnejše, da se vzorce pripravi v čistem okolju. Tega predstavlja čista dušikova atmosfera, ki je zaščitena pred zunanjimi vplivi, kot sta vlaga in kisik. S pripravo vzorcev v takem okolju povečamo verodostojnost izmerjenih podatkov.

Ker je vzorec sestavljen tudi iz organskih materialov, katerih čas degradacije ni natačno znan, je potrebno pripravljen vzorec čimprej izmeriti z AFM, kar potrjujejo dosedanje izkušnje mentorja.

Iz AFM posnetkov smo razbrali urejenost superstruktur na površini materiala. Ta vpliva na prevodnost in delovanje OSC. AFM posnetki so pokazali, da so superstrukture bolje opazne in razporejene, če se pri izdelavi vzorca uporabi večjo kotno hitrost nanašanja.

7. VIRI IN LITERATURA

[1] History of Solar, US department of Energy, (2000). Dostopno na www.eere.energy.gov.

[2] Lenardič D., Sprehod skozi čas, (2008). Dostopno na www.pvresources.com.

[3] Thin Germanium Wafers Shine Bright For Solar Cell Efficiency, (2008). Dostopno na www.science20.com.

[4] Rivers N. P., Leading edge research in solar energy, Nova Science Publishers, (2007).

[5] McNeill C. R., Westenhoff S., Groves C., Friend R. H., Greenham N. C. J., Influence of Nanoscale Phase Separation on the Charge Generation Dynamics and Photovoltaic Performance of Conjugated Polymer Blends: Balancing Charge Generation and Separation, *Phys. Chem.*, **111**, 19153 (2007).

[6] Shikler R., Chiesa M. in Friend R. H., Photovoltaic Performance and Morphology of Polyfluorene Blends: The Influence of Phase Separation Evolution, *Macromolecules*, **39**, 5393 (2006).

[7] Aleshin A. N., Williams S. R. in Heeger A. J., Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate), *Synthetic Metals*, **94**, 173 (1998).

[8] Jonda C., Mayer A. B. R., Stolz U., Elschner A. in Karbach A., Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices, *Journal of Materials Science*, **35**, 5645 (2000).

[9] Pichler K., Conjugeted polymer electroluminescence: technical aspects from basic devices to comercial products, *Pfilosopfical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **335**, 829 (1997).

[10] Saunders, B. R., Turner, M. L., Nanoparticle-polymer photovoltaic cells, *Advances in Colloid and Interface Science*, **138**, 1 (2008).

[11] Swat R., Banerjee R., Basu N., Barua A. K., ITO, tin-doped indium oxide for optical coating, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497 (1983).

[12] Milliron D. J., Hill I. G., Kahn A., Schwartz J., Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection, *J. Appl. Phys.*, **87**, 572 (2000).

[13] De Boer B., Hadipour A., Mandoc M. M., van Woudenbergh T., Blom P. W. M., Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers, *Advanced Materials*, **17**, 621 (2005).

[14] Armstrong N. R., Veneman P. A., Ratcliff E., Placencia D., Brumbach M., Oxide Contacts in Organic Photovoltaics: Characterization and control of Near-Surface Composition in Indium-Tin Oxide (ITO) Electrodes, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1748 (2009).

[15] Friedel B., Keivanidis P. E., Brenner T. J. K., Abrusci A., McNeill C. R., Friend R. H., Greenham N. C., Effects of layer thickness and annealing of PEDOT:PSS layers in organic photodetectors, *Macromolecules*, **42**, 6741 (2009).

[16] Kim W. H., Kushto G. P., Kim H., Kafafi Z. H., Effect of annealing on the electrical properties and morphology of a conducting polymer used as an anode in organic lightemitting devices, *Journal Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2522 (2003).

[17] Nguyen T. P., Le Rendu P., Long P. D., De Vos S. A., Surface analitical studies of interfaces in organic semiconductor devices, *Materials Science and Engineering*, **68**, 39 (2010).

[18] Ma W., Yang C., Gong X., Lee K. S., Heeger A. J., Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology, *Advanced Functional Materials*, **15**, 1617 (2005).

[19] Do'bbelin M., Marcilla R., Salsamendi M., Pozo–Gonzalo C., Carrasco P. M., Pomposo J. A., Mecerreyes D., Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films, *Chemical Materials*,**10**, 2147 (2007).

[20] Juan B., Germí G. B., Band unpinning and photovoltaic model for P3HT:PCBM organic bulk heterojunctions under illumination, *Chemical Physics Letters*, **465**, 57 (2008).

[21] Chirvase D., Parisi J., Hummelen J. C. in Dyakonov V., Influence of Nanomorphology on the Photovoltaic Action of Polymer-Fullerene Composites, *Nanotechnology*, **15**, 1317 (2004).

[22] Yang X., Loos J., Veenstra S. C., Verhees W. J. H., Wienk M. M., Kroon J. M. Michels M. A. J. in Janssen R. A. J., Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells, *Nano Letters*, 5, 579 (2005).

[23] Middleman S., Hochberg A. K., Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication, *AIChE Journal*, *41*, 200 (1995).

[24] Brewer Sience, *Spin Coating Process Theory*, Cost Effective Equipment, Dostopno na: www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory.

[25] Manuals for Glove Box, 2010. Dostopno na www.jacomex.com.

[26] Butt H. J., Cappella B., Kappl M., Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, *Surface Science Reports*, **59**, 1 (2005).

[27] West P., Starostina N., A Guide to AFM Image Artifacts, *Technical report, Pacific Nanotechnology*, (2002).

[28] Franz J., Advances in atomic force microscopy, *Reviews of Modern Physics*, **75**, 949 (2003).

[29] Lapshin R. V., Automatic drift elimination in probe microscope images based on techniques of counter-scanning and topography feature recognition, *Measurement Science and Technology*, **18**, 907 (2007).

[30] Lapshin R. V., Analytical model for the approximation of hysteresis loop and its application to the scanning tunneling microscope, *Review of Scientific Instruments*, **669**, 4718 (1995).

[31] Lapshin R. V., Automatic lateral calibration of tunneling microscope scanners, *Review of Scientific Instruments*, **69**, 3268 (1998).

[32] Barabasi A. L., Stanley H. E., *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge university press, (1995).

[33] Amra C., Deumie C., Torricini D., Roche P., Galindo R., Dumas P., Salvan F., Overlapping of roughness spectra measured in macroscopic (optical) and microscopic (AFM) bandwidths, *Proceedings SPIE*, **2253**, 614 (1994).

[34] Palasantzas G., Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model, *Physics Reviews B*, **48**, 14472 (1993).

[35] Elson J. M. and Bennett J. M., Relation between the angular dependence of scattering and the statistical properties of optical surfaces, *J. Opt. Soc. Am.*, **69**, 31 (1979)

[36] Bennett J. M. and Dancy J. H., Stylus profiling instrument for measuring statistical properties of smooth optical surfaces, *Appl. Opt.*, **20**, 1785 (1981).

[37] Petri R., Brault P., Vatel O., Henry D., Andre E., Dumas P., Salvan F., Roughness Formation During Plasma Etching of Composite Materials: A Kinetic Monte Carlo Approach, *Plasma Science*, **35**, 1359 (2007).