

Systém donor-akceptor na báze polytiofénov a fullerén derivátov: atómová silová mikroskopia topografie

Mária Lujza Marčáková¹, Daniel Repovský², Gabriel Čík³, Dušan Velič^{1,2}

¹ *Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Ilkovičová 6, 842 15, Slovenská republika; maria.lujza@gmail.com*

² *Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava*

³ *Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

Abstract

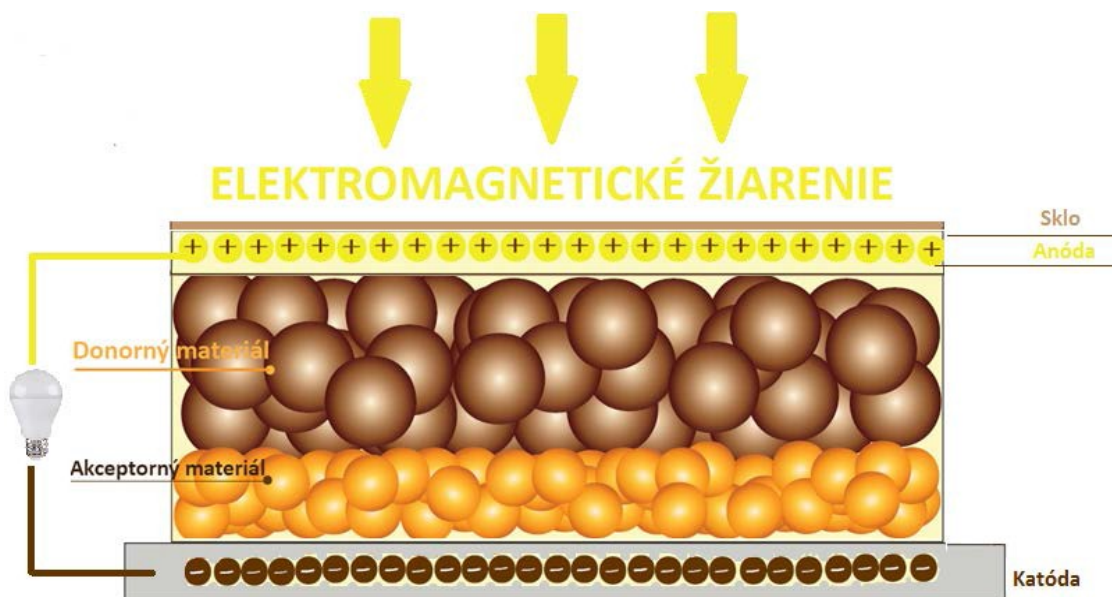
Polythiophenes and Fullerene Derivatives based Donor-Acceptor System: Topography by Atomic Force Microscopy

The goal of this work is to examine the surface of a polythiophene/fullerene film in order to understand the structure. In this work polythiophene is used as electron donor and fullerene-derivative is used as electron acceptor. Atomic force microscopy (AFM), is an ideal method to study surfaces and nanostructures. Surfaces of fullerene C₆₀, fullerene-derivate PCBM, polythiophene P12 and a mixture of P12 and PCBM are characterized. In all samples, the average roughness, the arithmetical value of divergence from the height of the surface, is determined concluding that P12 and PCBM mix together well and form a film with specific topography.

Keywords: *atomic force microscopy; topography; polythiophene; fullerene*

Úvod a formulácia cieľa

Cieľom tejto práce je skúmanie vhodného materiálu s možným využitím vo fotovoltaických článkoch. Fotovoltaické články sú založené na fyzikálnom princípe fotoelektrického efektu. Nazýva sa tiež fotoefekt, kde dopadnuté elektromagnetické žiarenie je absorbované elektrónmi. Tie sú excitované a dostanú sa z valenčného do vodivostného pásu. [1-2] Tieto následne prechádzajú z tohto elektrónovo donorového materiálu do elektrónovo akceptorného materiálu, ako je ukázané na obr. 1. Keďže činnosť takto vytvorených článkov závisí od transportu excitovaného elektrónu pozdĺž štruktúry materiálu, môžu mať merania atómovej silovej mikroskopie (atomic force microscopy, AFM) veľkú výpovednú hodnotu pre pochopenie excitačných mechanizmov a toku energie v závislosti od štruktúry a topografie. [7] Pri tejto práci boli ako elektrónové donory použité polytiofény a ako elektrónové akceptory fullerénové deriváty. [1 – 2]



Obr.1 - Schéma donor-akceptorného solárneho článku [6]

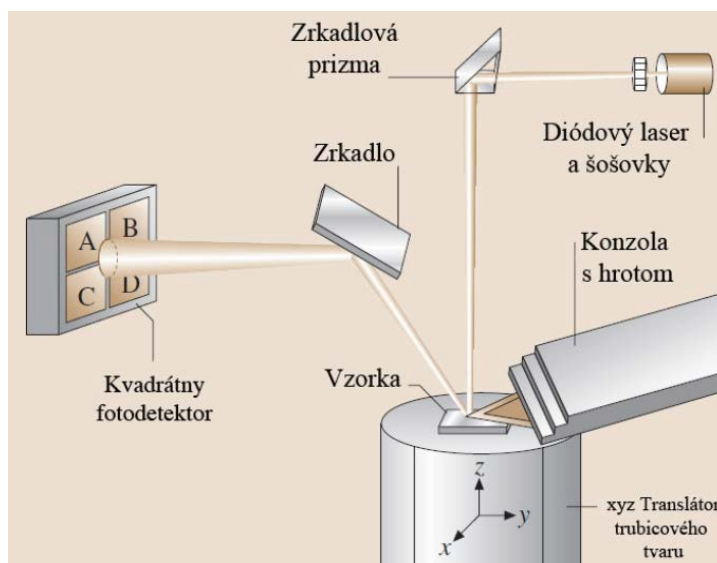
Pomocou AFM je možné charakterizovať topografiu filmov. Cieľom je skúmať topografiu polytiofénu a rôznych foriem uhlíka, ako fullerén, fenylovaný fullerén, uhlíkové nanorúrky a tým určiť, ako sa pri ktorej štruktúre mení topografia filmu. Takto sa dá potom podrobnejšie skúmať aj mechanizmus transportu elektrónu medzi konkrétnymi polytiofénmi a rôznymi fullerén derivátmi. Získané vedomosti o topografii môžu poskytnúť informácie o tom, ako navrhnuť efektívnu prípravu donor-akceptorného materiálu pre výrobu fotočlánku.

Materiál a metódy

Technika AFM umožňuje zobrazovanie tvaru povrchu vzorky v nanometrovom rozlíšení. Skúmať je možné v podstate akýkoľvek materiál v tuhej fáze. Veľkou výhodou AFM je, že už nie je potrebné, aby vzorka vykazovala elektrickú vodivosť ako metódy, ktoré predchádzali AFM. AFM ku skenovaniu povrchu používa sondu pozostávajúcu z pružnej konzoly citlivej na zmenu sily a hrotu s polomerom len niekoľko nanometrov. Medziatomárne sily, ktoré pôsobia na povrchu vzorky pôsobia na sondu a tak spôsobujú jej ohyb, buď smerom nahor, alebo nadol. Detekcia je umožnená laserom, ktorý po celý čas svieti na koniec konzoly a tak môže presne zaznamenať všetky zmeny pohybu hrotu a vyhodnotiť výslednú topografiu povrchu skúmanej vzorky, ako je znázornené na obr. 2.

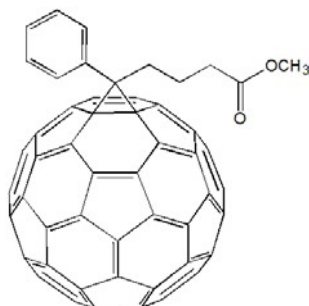
AFM analýza bola vykonaná na prístroji Solver PRO SPM Basics (NT-MDT Co.), kde bol použitý semi-kontaktný mód za použitia sondy "GOLDEN" Silicon Cantilevers

NSG10 s konštantou pružnosti 5,5 – 22,5 N/m a s polomerom zakrivenia hrotu 35 nm (NT-MDT Co.). [3 – 6].



Obr. 2. Schéma AFM [3]

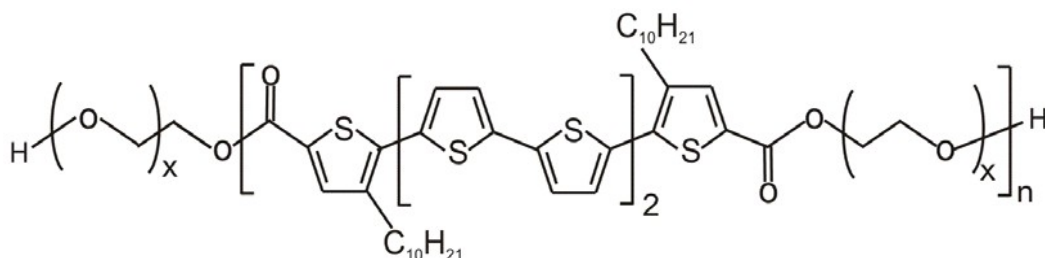
Fullerén (Ossila) je sférická, dutá a uzavretá molekula vytvorená z atómov uhlíka. Tieto sa môžu usporadúvať do päťuholníkov alebo šesťuholníkov. Najznámejší z nich je fullerén C₆₀, ktorý má tvar futbalovej lopty. Fenylyl-C₆₁- metylester kyseliny maslovej (Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester, PCBM) je derivátom fullerénu C₆₀ (Ossila) a jeho štruktúrny vzorec je na obr. 3. Vďaka jeho elektrón akceptorným vlastnostiam, ktoré nadobúda funkčnou skupinou, sa stáva ideálnym materiálom na využitie vo fotovoltaických článkoch.



Obr. 3 PCBM

Polytiofény môžu byť pripravené elektrochemickou polymerizáciou tiofénov. Jedna štruktúrna jednotka má vzorec C₄H₄S a je potom polymerizovaná. [1] Pri delokalizácii elektrónov vykazujú polytiofény vodivostné vlastnosti. Tieto polytiofény sa používajú

vo fotovoltaických článkoch či v LED diódach (light emitting diode). Polytiofén, P12, použitý v tejto práci, je kopolymérom alkylovaného oligotiofénu z polyetylénoxidom a vzniká polymerizáciou z jednoduchého polytiofénu 5'-bromo-[2,2']bitiofenylu, ako je na obr.4. Jeho krajné uhlíkové a oxidové reťazce sú dôležitým parametrom pri usporiadaní celého kopolyméru. [6]



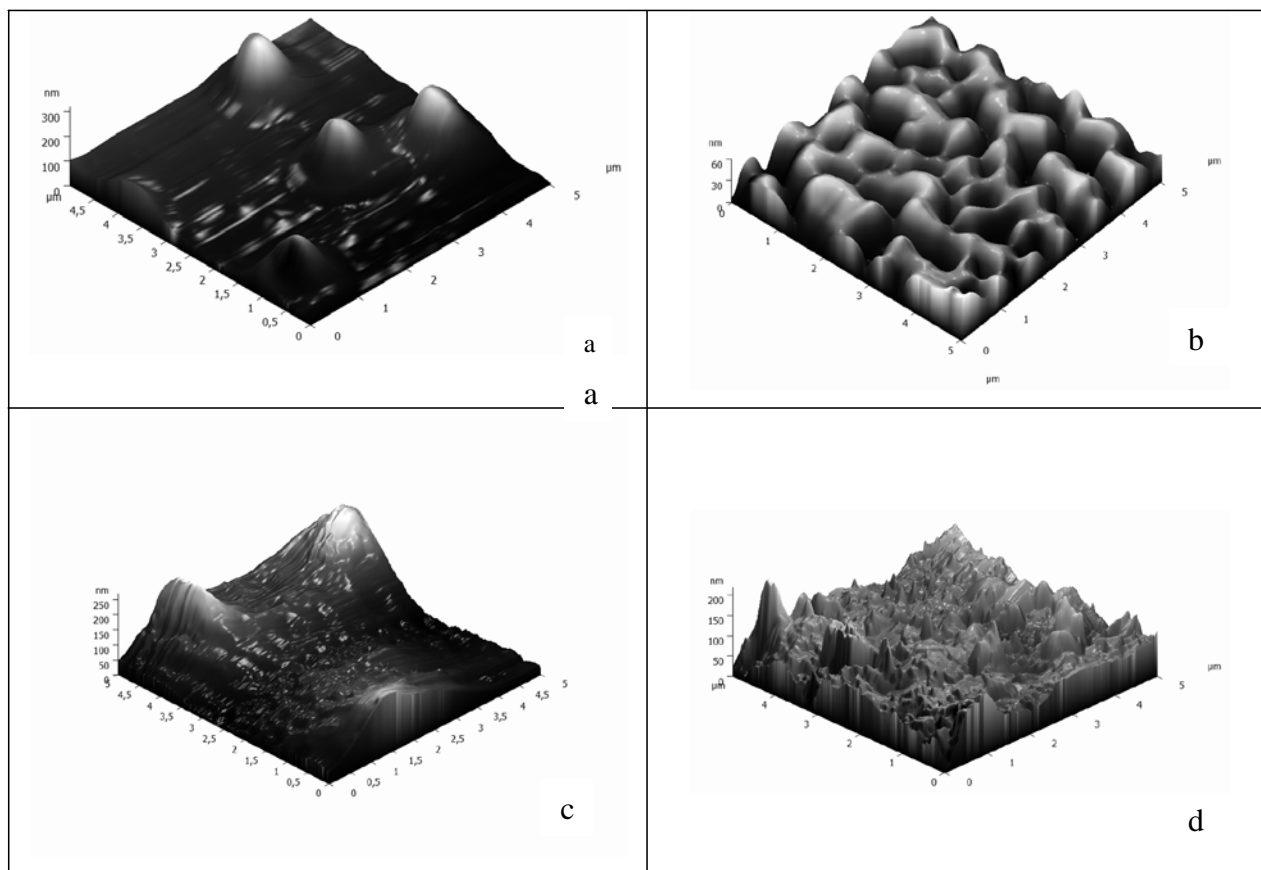
Obr. 4. Polytiofén P12 [1]

Vzorky fullerénov sú pripravené na podložných sklíčkach, z nasýteného roztoku C₆₀ a PCBM v toluéne. Povrch sklíčka je pokrytý 750 µl tohoto roztoku. Vzorky polytiofénu P12 a P12 s PCBM sú pripravené z 0,4 mg P12 resp. 0,4 mg P12 a 0,001 mg PCBM v 1 ml toluénu. PCMB je rozpustené v množstve 4 mg v 1 ml toluénu. Na sklíčku je nanosených 15 kvapiek v objeme 20 µl.

Výsledky a diskusia

Na analýzu povrchou fullerénu, PCBM a polytiofénu s PCBM bola použitá AFM. Boli porovnávané povrchy samotného fullerénu, derivovátu fullerénu, polytiofénu a polytiofénu zmiešaného s PCBM. Výsledné dáta boli linearizované a vyhodnocované softvérom Image Analysis 2.2.0. Hlavným skúmaným parametrom bola priemerná drsnosť vzorky, ktorá je aritmetický priemer absolútnych hodnôt odchýlok výšky povrchu. [6]

Na obr. 5a je vzorka čistého fullerénu C₆₀ s drsnosťou povrchu 41,3 nm. Na povrchu sa vytvárajú okúhle agregáty vo výške 200-320 nm a šírke 850 nm. Priemerná drsnosť povrchu je počítaná na celý povrch vzorky, vrátane miest s veľmi malou výškou agregátov.

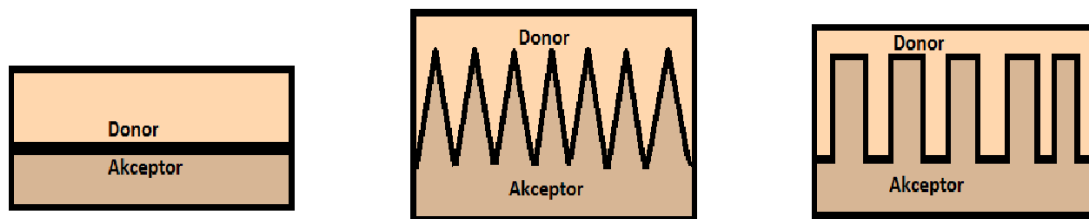


Obr. 5.a Fullerén C60, **b** PCBM, **c** P12, **d** P12 a PCBM, rozmery všetkých skenov sú 5x5 μm

Na obr. 5b je vzorka PCBM. Priemerná výška týchto agregátov dosahuje 51 nm a priemerná šírka je 490 nm pričom agregáty sa vyskytujú v šírke od 400 do 570 nm. Meraná drsnosť je 22,0 nm. Na obr. 5c je vzorka čistého polytiofénu P12. Priemerná drsnosť tejto vzorky je 39,9 nm a povrch sa usporadúva do terás. Obr. 5d je zmes polytiofénu a PCBM, ktorý má štruktúru s náhodne umiestnenými agregátmi PCBM. Drsnosť povrchu vzorky je 20,8 nm. Na obr. 5d vidno rôzne vrstvy P12 no i PCBM agregáty, kde maximálna výška je 190,6 nm, priemerná výška agregátov je 115 nm a šírka je 150 nm.

Záver

Priemerná hodnota drsnosti na celú vzorku je charakteristický parameter. Výsledkom boli hodnoty čistého fullerénu s touto hodnotou drsnosti 41,3 nm, PCBM 22,0 nm, vzorka P12 39,9 nm a vzorka P12 a PCBM 20,8 nm.



Obr. 6. Možnosti prípravy filmov

Tento výsledok naznačuje, že zmiešanie filmu PCBM s polytiofénom môže naviac napomôcť premiešavaniu polytiofénov výhodným spôsobom pre využitie vo fotovoltaike. Na základe týchto výsledkov je možné optimalizovať spôsob miešania filmov. Na obr. 6 vľavo je jednoduchá príprava dvoch filmov na sebe, no pri zohľadnení nameranej štruktúry sa ďalšie dve možnosti javia pravdepodobnejšie a čo najviac napomáhajúce lepšej interakcii medzi donorom a akceptorom.

Pod'akovanie

Ďakujem všetkým, ktorý mi pomáhali pri práci najmä Doc. Ing. Dušanovi Veličovi PhD. a RNDr. Danielovi Repovskému, PhD. Chcela by som poďakovať Medzinárodnému laserovému centru v Bratislave, kde prebiehali merania na AFM. Tiež ďakujem prof. Ing. Gabrielovi Číkovi CSc. za poskytnutie vzoriek.

Zoznam použitej literatúry

- [1] G. Čík, Z. Végh, F. Šeršeň, et al. (2005) *Synthetic Metals*, 149, p. 31-38
- [2] Y. Xie, Y. Li, L. Xiao, et al. (2010) *J. Phys. Chem.*, 114, p. 14590-14600
- [3] D. Repovský (2010) *Charakterizácia atómovou silovou mikroskopiou: od grafitu, cez polytiofény, po nanočastice* (Diplomová práca) Univerzita Komenského v Bratislave
- [4] D. Repovský (2013) *Rastrovacía sondová mikroskopia kompozitných filmov polytiofénu a fullerénu* (Rigorózna práca) Univerzita Komenského v Bratislave
- [5] B. Bhushan (2003) *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork
- [6] M. L. Marčáková (2015) *Atómová silová mikroskopia: topografia filmu polytiofén/fullerén* (bakalárska práca) Univerzita Komenského v Bratislave
- [7] J. Pina, H. D. Burrows, J. Seixas de Melo, A. Albini (2011) Ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge