

تأثیر نسبت‌های وزنی پلیمرهای مزدوج در ناحیه فعال سلول فتوولتاییک با پیوند

ناهمگون حجمی

سحر دیوانی خفایی^۱، محسن قاسمی^{۱*}، ویشتاب سلیمانیان^۲

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

^۲مرکز پژوهشی نانو فناوری، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

Email: ghasemi.mohsen@sci.sku.ac.ir

sahar.dkh1371@gmail.com

چکیده-در این مقاله سلول‌های فتوولتاییک پلیمری با پیوند ناهمگون حجمی با ساختار ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/BCP/LiF/Al در نسبت‌های وزنی متفاوتی از P3HT:PCBM ساخته شد. به منظور بررسی اثر تغییر نسبت‌های وزنی این مواد در ناحیه فعال، سلول‌های پلیمری با لایه فعال P3HT:PCBM در چهار نسبت وزنی ۱:۱، ۱:۱/۵، ۱:۰/۸، ۱:۰/۶ و ۱:۰/۴ ساخته شدند. پارامترهای فتوولتاییک سلول‌ها از قبیل جریان مدار کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازده تبدیل توان سلول‌ها نیز تعیین و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج و بررسی‌ها حاکی از آن است که سلول ساخته شده با نسبت وزنی ۱:۱ از عملکرد بهتری برخوردار است. در پایان با استفاده از منحنی جریان-ولتاژ سلول، مدل انتقال حامل بار حاکم بر سلول بهینه تعیین شد.

کلمات کلیدی: پیوند ناهمگون حجمی، سلول فتوولتاییک پلیمری، بازده تبدیل توان، انتقال حامل بار

The effect of weight ratios of Conjugated Polymers in the active layer of the bulk heterojunction photovoltaic cell

Sahar Divani Khafaei¹, Mohsen Ghasemi^{1,2*}, Vishtasb Soleimanian^{1,2}

¹Department of Physics, Faculty of Sciences, Shahrekord University, P.O. Box 115, Shahrekord, Iran

²Nanotechnology Research Center, Shahrekord University, 8818634141 Shahrekord, Iran

Abstract-In this paper, bulk heterojunction polymer photovoltaic cells with structure of ITO/MoO₃/P3HT: PCBM /BCP/LiF/Al were fabricated in different weight ratios of P3HT: PCBM. In order to investigate the effect of changing the weight ratios of these materials in the active layer; polymeric cells with active layer of P3HT:PCBM were prepared in four weights ratio of 1:1, 1:1.5, 1:0.8 and 1:0.6. The photovoltaic parameters of the cells, such as short circuit current, open circuit voltage, fill factor and power conversion efficiency, were also determined and analyzed. The results show that the cell with a 1:1 weight ratio has better performance. Finally, by using the voltage-current curve, the transport mechanisms of charge carriers in optimized cell was determined.

Key words Bulk heterojunction, polymeric photovoltaic cell, power conversion efficiency, charge carrier

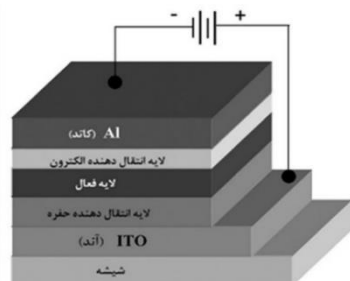
۱- مقدمه

فوتوولتاییک پدیده‌ای است که در آن انرژی خورشیدی جذب و به الکتریسیته تبدیل می‌شود. سلول‌های فوتوولتاییک از جمله قطعات الکترواپتیکی هستند که بر همین اساس کار می‌کنند. امروزه سلول‌های فوتوولتاییک آلی با هزینه کم، ساخت آسان و قابلیت ساخت روی سطوح بزرگ مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول‌های پلیمری علاوه بر مزیت‌های ذکر شده، قابلیت حل شدن در حلال‌های آلی را نیز دارند که تهیه سلول‌های خورشیدی را انعطاف‌پذیر می‌کند [۱]. یکی از ساختارهایی که بیشترین مطالعات تاکنون روی آن صورت گرفته است، بر پایه روش اتصالات ناهمگون حجمی است که در آن نیم‌رساناهای پلیمری به‌عنوان دهنده و فولرن‌ها به‌عنوان گیرنده عمل می‌کنند. P3HT:PCBM (پلی ۳-هگزیل تیوفن: (۶۶)-فنیل-C₆₀-بوتریک اسید متیل استر) از معروف‌ترین مواد فعال بر پایه پلیمرهای مزدوج به شمار می‌آیند [۲]. برای تشکیل پیوند ناهمگون حجمی ماده گیرنده‌ی الکترون (در این پژوهش PCBM) و ماده دهنده (P3HT) با هم ترکیب می‌شوند. این نوع پیکربندی منجر به بهبود کارایی سلول فتوولتاییک خواهد شد [۳]. فرآیند تبدیل نور به الکتریسیته توسط سلول فتوولتاییک شامل جذب فوتون و تولید یک جفت الکترون-حفره (اکسایتون)، پخش اکسایتون، جدایی و انتقال بار و در نهایت جمع‌آوری بار از درون نیم‌رسانا به سمت الکترودهای مربوطه است [۴]. ترکیب پلیمرهای مزدوج با الکترون گیرنده‌هایی مانند فولرن‌ها یک روش خیلی کارآمد جهت تجزیه اکسیتون‌های تولیدشده به حامل‌های بار آزاد است. مطالعات فیزیکی نشان داده است که انتقال بار در چنین ترکیب‌هایی خیلی سریع‌تر خواهد بود [۵]. شناخت اصولی فرآیند تزریق بار برای بررسی عملکرد سلول خورشیدی ضروری است. این فرآیند بر اساس ولتاژ اعمال شده به دو دسته گرمایونی و گسیل میدانی تقسیم می‌شود. در ولتاژ پایین که گسیل گرما یونی حاکم است، حامل‌های بار، انرژی گرمایی لازم برای غلبه بر

سد پتانسیل را به دست می‌آورند. اگر ارتفاع سد پتانسیل زیاد و یا دما پایین باشد، تزریق به وسیله تونل‌زنی از میان سد پتانسیل انجام می‌شود (TCLC). در حالت دیگر اگر تراکم حامل‌های بار کم باشد، برای شارش جریان باید حامل‌های بار به کمک عوامل خارجی از طریق اتصال مناسب وارد ساختار شوند. با افزایش ولتاژ، حامل‌های بار اضافی به درون نیم‌رسانا تزریق می‌شوند و زمانی که چگالی آن‌ها به حد مناسب رسید اثر بار فضایی در نیم‌رسانا ایجاد می‌شود (SCLC) که میدان و جریان درون نیم‌رسانا را مشخص می‌کند [۶]. در این مقاله به منظور ساخت سلول فتوولتاییک پلیمری بر پایه پلیمرهای مزدوج، لایه فعال P3HT:PCBM به صورت محلول بر روی لایه‌های تجاری و در دسترس ITO لایه نشانی می‌شود. هدف نهایی در این پژوهش، مقایسه نسبت وزنی پلیمرهای مزدوج و انتخاب نسبت بهینه جهت افزایش بازده سلول است. برای تعیین نسبت ترکیب بهینه‌ی ناحیه فعال، سلول‌ها با نسبت‌های متفاوتی از P3HT:PCBM ساخته می‌شوند و پارامترهای فتوولتاییک آن‌ها با استفاده از نمودار جریان-ولتاژ مقایسه شده و در نهایت مدل تزریق حامل بار حاکم بر این سلول تعیین می‌شود.

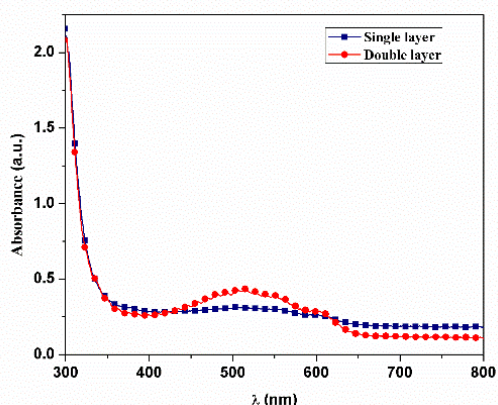
۲- مواد و بررسی ساختار

شکل ۱ ساختار سلول خورشیدی مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در این ساختار استاندارد از P3HT به‌عنوان دهنده و از PCBM به‌عنوان گیرنده در لایه فعال استفاده می‌شود. LiF/Al نقش کاتد و ITO نقش الکتروود آند را بر عهده دارد. از MoO₃ به‌عنوان لایه‌ی میانگیر و از BCP به‌عنوان لایه‌ی سدکننده اکسایتونی استفاده می‌شود.



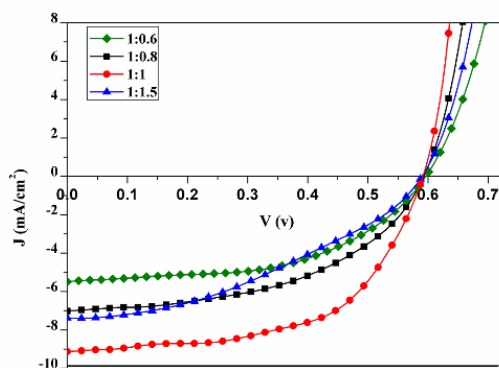
Space Charge Limited Current^۲

Trap-Charge-Limited Currents^۱



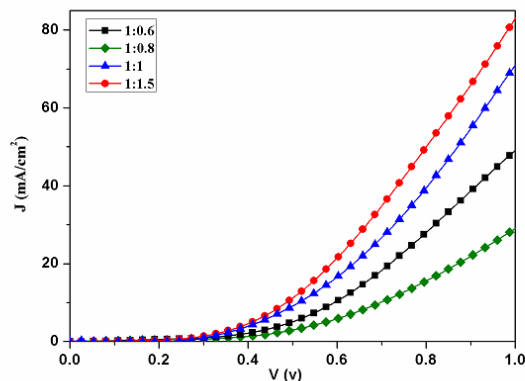
شکل ۱: طیف جذب P3HT:PCBM با تعداد لایه‌های متفاوت

منحنی مشخصه J-V مربوط به نسبت‌های وزنی مختلف سلول فتولتاییک پلیمری با لایه فعال P3HT:PCBM در نسبت‌های مختلف توسط دستگاه Keithley 2400 اندازه‌گیری شده است. این منحنی در حالت روشنایی و تاریکی تحت تابش 100 mW/cm^2 و طبق استاندارد AM1.5 در دو شکل ۳ و ۴ قابل مشاهده است.



شکل ۳: منحنی مشخصه چگالی جریان-ولتاژ تحت روشنایی

شکل ۴: منحنی مشخصه چگالی جریان-ولتاژ تحت تاریکی



شکل ۱: ساختار عمومی سلول خورشیدی پلیمری

برای ساخت سلول خورشیدی پلیمری با ساختار ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/BCP/LiF/AL از لایه‌های تجاری و در دسترس ITO استفاده شد. ابتدا بسترهای ITO توسط هیدروکلریک اسید سونش شدند. سپس آن‌ها را به ترتیب به مدت ۸ دقیقه با استون، اتانول، ایزوپروپانول و آب دیونیزه در حمام اولتراسونیک شست‌وشو داده و با گاز نیتروژن خشک کردیم. پس از آن لایه انتقال‌دهنده حفره MoO₃ با روش لایه نشانی تبخیری به ضخامت ۵ نانومتر بر روی زیرلایه قرار داده شد. برای ساخت لایه فعال سلول ابتدا محلول P3HT:PCBM تهیه شد. به این منظور (برای نسبت ۱:۱) ۱۷ میلی‌گرم از پودر P3HT و ۱۷ میلی‌گرم از پودر PCBM در ۱ میلی‌لیتر ۱ و ۲ دی‌کلروبنزن به صورت جداگانه حل شده و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۴۵ درجه قرار داده شدند. پس از گذشت یک ساعت دو محلول با هم ترکیب و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی هم زده شدند. محلول نهایی به دست آمده همان محلول P3HT:PCBM با نسبت وزنی ۱:۱ است. (نسبت‌های: ۱:۱/۵، ۱:۰/۸، ۱:۰/۶، ۱ نیز به همین ترتیب ساخته شدند). برای لایه نشانی لایه فعال از روش لایه نشانی چرخشی استفاده شد. لایه‌ها با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه لایه نشانی و پس از آن به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. BCP با ضخامت ۱۰ نانومتر، LiF با ضخامت ۱/۲ نانومتر و در نهایت کاتد Al با ضخامت ۱۰۰ نانومتر به روش تبخیر حرارتی لایه نشانی گردید و سلول پلیمری با ساختار مذکور ساخته شد. برای بررسی عملکرد سلول‌های ساخته شده همه نمونه‌ها در دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ طیف جذب P3HT:PCBM را نشان می‌دهد.

پارامترهای فتوولتاییک این سلول‌ها نیز در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: مشخصات سلول‌های فتوولتاییک

نسبت وزنی	J_{sc} (mA/cm^2)	$V_{oc}(V)$	FF	$p(\%) \eta$
۱:۰/۶	$5/40 \pm 0/20$	$0/60 \pm 0/01$	$52/7 \pm 2/7$	$1/71 \pm 0/12$
۱:۰/۸	$7/01 \pm 0/25$	$0/59 \pm 0/01$	$49/4 \pm 2/2$	$2/06 \pm 0/15$
۱:۱	$9/13 \pm 0/22$	$0/60 \pm 0/01$	$56/5 \pm 2/2$	$3/12 \pm 0/16$
۱:۱/۵	$7/37 \pm 0/20$	$0/59 \pm 0/01$	$38/7 \pm 1/7$	$1/68 \pm 0/11$

همان‌گونه که از شکل ۵ پیداست به ازای مقادیر $\ln V$ کوچک‌تر از $-1/77$ ولت شیب منحنی برابر $1/04$ است، که نشان‌دهنده اهمی بودن جریان در این محدوده است. همچنین در محدوده $-1/54$ تا $-0/538$ ولت، شیب نمودار برابر با $4/0$ است که نشان می‌دهد مدل تزریق حامل بار در این ناحیه از نوع جریان محدودشده به بارهای به دام افتاده (TCLC) است.

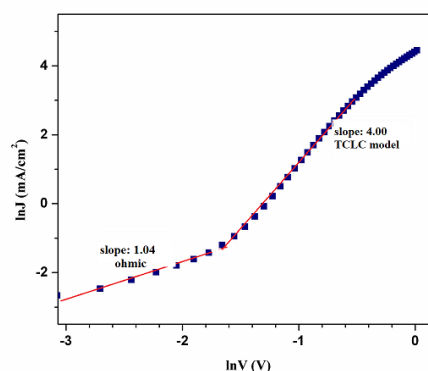
۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر نسب وزنی ماده گیرنده و پذیرنده بر کارایی سلول‌های فتوولتاییک پلیمری بررسی و پارامترهای اصلی آن‌ها مشخصه‌یابی شد. نتایج نشان می‌دهد که سلول پلیمری که در آن ماده فعال دهنده و پذیرنده الکترون دارای نسبت وزنی ۱:۱ است عملکرد بهتری خواهد داشت. در این حالت پارامترهایی از قبیل ضریب پراشده‌گی و بازده تبدیل توان، مقدار بیشینه $3/12\%$ را نشان می‌دهند. همچنین نوع ترابرد حامل‌های بار نیز برای این نسبت وزنی تعیین شد که نشان می‌دهد تزریق حامل‌های بار در سلول موردنظر در ابتدا به‌صورت اهمی بوده و سپس از مدل TCLC پیروی می‌کند.

مراجع

- [1] F. C. Krebs, T. Tromholt, M. Jorgensen, "Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing", *Nano. Scale.*, Vol. 2, No. 6, pp. 873-886, 2010.
- [2] D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, T. P. Russell, "P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics", *Nano. Lett.*, Vol. 11, No. 2, pp. 561-567, 2011.
- [3] K. S. Liao, S. D. Yambem, A. Haldar, N. J. Alley, S. A. Curran, "Designs and architectures for the next generation of organic solar cells", *Energies.*, Vol. 3, No. 6, pp. 1212-1250, 2010.
- [4] F. Bayrak, N. A. Hamdeh, K. A. Alnefaie, "A review on exergy analysis of solar electricity production", *Renew. Sust. Energy. Rev.*, Vol. 74, pp. 755-770, 2017.
- [5] G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, "Hot exciton dissociation in polymer solar cells", *Nat. Mater.*, Vol. 12, No. 7, pp. 29-33, 2013.
- [6] A. Benchaubane, Z. B. Hamed, A. Telfah, "Effect of OA-ZnSe nanoparticles incorporation on the performance of PVK organic photovoltaic cells", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 64, pp. 115-123, 2017.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حالت روشنایی نمودار مربوط به نسبت وزنی ۱:۱ شبیه به نمودار دیود ایده‌آل است. در حالت تاریکی نیز برای نسبت وزنی ۱:۱ توان بیشتری را نسبت به سایر نسبت‌ها مشاهده می‌کنیم. از مقایسه پارامترهای مربوط به این سلول‌ها درمی‌یابیم که در نسبت وزنی ۱:۱ کارایی سلول بالاتر و بازده بهتر خواهد بود. همچنین مقدار V_{oc} نیز در این حالت نسبت به سایر حالت‌ها بیشینه است. ضرایب پراشده‌گی نشان می‌دهند که در حالت ۱:۱ سلول رفتار دیودی مناسب‌تری دارد. با رسم نمودار $\ln J - \ln V$ و با توجه به شیب منحنی در هر قسمت می‌توان اطلاعاتی راجع به نوع ترابرد حامل‌های بار در سلول به دست آورد. اگر شیب قسمت خطی ۱ باشد اتصال اهمی است، اگر ۲ باشد مدل تزریق SCLC می‌باشد و اگر بزرگتر از ۲ باشد از مدل TCLC تبعیت می‌کند.



شکل ۵: منحنی مشخصه $\ln J - \ln V$ برای سلول فتوولتاییک پلیمری P3HT:PCBM با نسبت وزنی ۱:۱