

واژه‌های کلیدی:

تحرك الكترو
سلول های خورشیدی
حفره
زمان پرواز
انتقال دهنده الكترو

استفاده از روش زمان پرواز برای بررسی میزان تحرك الكترو و حفره در سلول خورشیدی

فرامرز افشارطارمی، بهاره رضایی*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

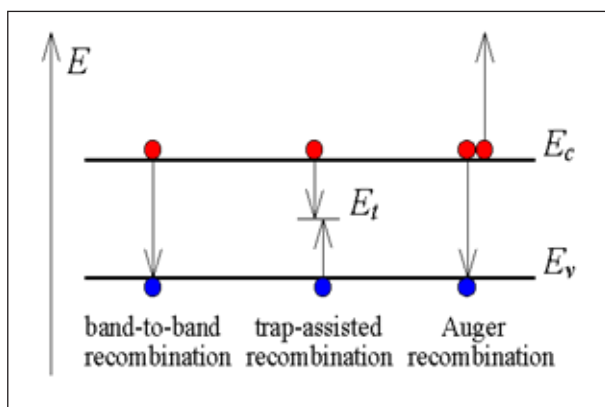
چکیده ...

در این مقاله تحرك الكترو و حفره به عنوان عامل تأثیرگذار روی کارایی سلول‌های خورشیدی مطالعه می‌شود. برای انتخاب لایه‌های مناسب در سلول خورشیدی باید به عوامل زیادی توجه کرد، یکی از این موارد میزان تحرك الكترو در لایه انتقال دهنده الكترو و میزان تحرك حفره در لایه انتقال دهنده حفره است. PTB7 (پلی ((۸ و ۴ بیس)) (۲-اتیل - هگزیل) اکسی) بنزو (۳ و ۴: ۲) دی تیوفن - ۲ و ۶-دییل (۳-کلرو-۲-((۲-اتیل هگزیل) کربونیل) تیونو (۳ و ۴) تیوفنیدیل)) و PC₇₁BM ((۶ و ۶) فنیل ۷۱ کربن بوتیریک اسید متیل استر) از جمله موادی هستند که در سلول‌های خورشیدی پلیمری بسیار استفاده می‌شوند، از این رو، این دو ماده برای بررسی انتخاب شدند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

bahareh.rezaei@aut.ac.ir

۱ مقدمه



شکل (۱) سه مکانیسم بازترکیب در سلول‌های خورشیدی.

روش بازترکیب دو مولکولی زمانی اتفاق می‌افتد که دو بار ناهم‌نام به هم برخورد و یکدیگر را خنثی کنند [۱].

مکانیسم بعدی بازترکیب، به کمک سطوح انرژی اتفاق می‌افتد که در بین تراز انرژی HOMO و LUMO قرار گرفته‌اند. در این حالت بار متحرک با بار ناهم‌نام خود، که غیر متحرک است، در تله‌های انرژی، که سطوح انرژی میانه هستند، برخورد کرده، بازترکیب اتفاق می‌افتد [۲،۳].

در حالت سوم بر اثر برخورد الکترون با الکترون دیگر و از دست دادن انرژی به تراز پایه برمی‌گردد، که به آن بازترکیب اوژه می‌گویند.

برای داشتن بیشترین میزان جدایی بار از سلول‌های خورشیدی، باید قبل از اینکه باز ترکیب اتفاق بیافتد، الکترون در کاتد و حفره در آند جمع‌آوری شود. بر همین اساس بیشترین زمان برای جمع‌آوری الکترون و حفره، از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{d}{\mu E} < \frac{n}{R_B + R_{SRH}} \quad (2)$$

در این معادله d ضخامت دستگاه، μ کمترین تحرک الکترون و یا حفره که معمولاً با یکدیگر برابرند و E میدان الکتریکی اعمالی است. از این معادله اهمیت تحرک بارهای الکتریکی در کارایی سلول‌های خورشیدی مشخص است. بر همین اساس محاسبه میزان تحرک و بررسی انواع بازترکیب در پلیمرها قبل از ساخت و طراحی سامانه از عوامل مهم به شمار می‌آید. یکی از روش‌های محاسبه میزان تحرک، روش زمان پرواز است.

در سال‌های اخیر سلول‌های خورشیدی پلیمری به دلیل تحقیق و مطالعات زیاد، پیشرفت‌های زیادی داشته‌اند. مقدار کارایی سلول‌های پلیمری از ۳ درصد تا ۱۰ درصد افزایش داشته است. با تهیه مواد جدید، سلول‌های پلیمری با کارایی بالاتر و انعطاف‌پذیری بیشتر ایجاد شدند. برای تجاری سازی سلول‌های خورشیدی پلیمری نیاز به مطالعات بیشتر و کسب کارایی بالاتر است. بر همین اساس مطالعه میزان تحرک در مواد پلیمری متداول در سلول‌های خورشیدی و بررسی عملکرد و عوامل موثر بر آن بسیار حائز اهمیت است.

۲ تحرک الکترون و انواع بازترکیب در سلول خورشیدی

در فیزیک تحرک الکترون یا به طور خلاصه تحرک (Mobility)، کمیتی است که به کمک آن می‌توان سرعت رانش الکترون را در میدان الکتریکی اعمال شده به آن، با رابطه زیر محاسبه کرد:

$$v_d = \mu E \quad (1)$$

که در آن سرعت رانش الکترون بر حسب متر بر ثانیه (m/s) (واحد SI سیستم استاندارد بین‌المللی واحدها)، E میدان الکتریکی اعمال شده بر حسب ولت بر متر (V/m) و μ تحرک بر حسب متر مربع بر ولت‌ثانیه (m^2/Vs) در واحد بین‌المللی است.

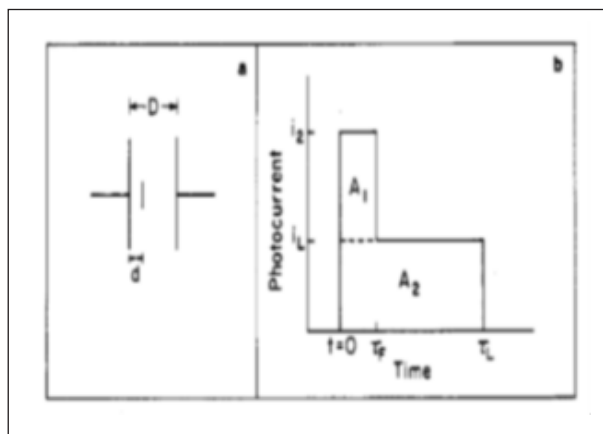
فرایند عملکرد سلول خورشیدی شامل سه مرحله است:

(الف) جذب نور، (ب) جدایی بارها، (ج) انتقال بارها به سمت الکتروود. در مرحله سوم، در هنگام انتقال بار تله‌هایی (Traps) وجود دارند که باعث کاهش انتقال الکترون‌های حرکت کرده به سمت کاتد و حفره‌های حرکت کرده به سمت آند می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌ها به روش‌های مختلفی با یکدیگر ترکیب می‌شوند. شکل ۱ نشانگر روش‌های مختلف بازترکیب است. از بین این روش‌ها، بازترکیب دو مولکولی (Bimolecular Recombination) و باز ترکیب به وسیله تله‌ها از مهم‌ترین انواع بازترکیب هستند.

۳ روش زمان پرواز (TOF)

در این روش سامانه به صورت معکوس بسته می‌شود؛ یعنی قطب مثبت به کاتد و قطب منفی به آنند متصل می‌شود. در این حالت از تزریق بار به سامانه جلوگیری می‌شود. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده، D ضخامت لایه پلیمری فعال، d میزان نفوذ نور در داخل ساختار پلیمری است.

نمودار جریان نوری سامانه بر حسب زمان به وسیله اوسیلوسکوپ (Oscilloscope) قابل دریافت است. در زمان t_0 نور تکفام لیزر با طول موج مشخص به پلیمر برخورد می‌کند، در این حالت میزان جریان به حداکثر خود می‌رسد. در زمان t_1 اولین بار الکتریکی (الکترون یا حفره) به الکترود می‌رسد. و در زمان t_2 آخرین بار الکتریکی به الکترود می‌رسد. از روی زمان انتقال بار الکتریکی، می‌توان میزان تحرک الکترون و حفره را محاسبه کرد [5, 8].



شکل (۲) مکانیسم روش زمان پرواز

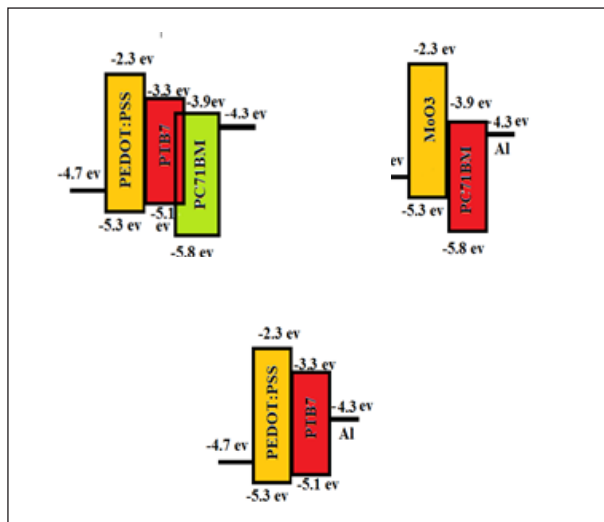
روش زمان پرواز مزایای زیادی دارد:

- (۱) میزان تحرک را به صورت عمود بر ماده بررسی می‌کند؛
 - (۲) به وسیله ساختار ثابتی از سلول میتوان تحرک الکترون و حفره را محاسبه کرد؛
 - (۳) داده‌های به دست آمده از این روش را می‌توان به راحتی برای محاسبه تحرک استفاده کرد.
- این روش معایبی نیز دارد. یکی از مهم‌ترین معایب این روش لزوم وجود بار الکتریکی کم است. زیرا افزایش بار الکتریکی باعث تجمع بار در داخل لایه فعال و در نتیجه موجب کاهش سرعت بارهای الکتریکی می‌شود.

۴ بررسی میزان تحرک در لایه فعال سلولهای

خورشیدی پلیمری حاوی PC71BM و PTB7

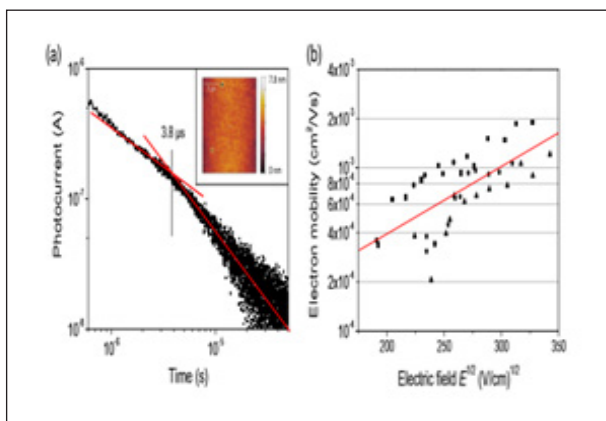
در تهیه سلول‌های خورشیدی از مواد زیادی استفاده می‌شود، PC71BM و PTB7 به ترتیب به عنوان لایه الکترون گیرنده (انتقال دهنده الکترون) و الکترون دهنده (انتقال دهنده حفره) است [۶].



شکل (۳) ساختار همراه با سطوح انرژی لایه‌های تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی طراحی شده.

برای ساختار اول از سمت راست در شکل ۳ که برای بررسی PC71BM استفاده شد از نور لیزر با طول موج ۳۷۵ nm و برای ساختار وسط، که برای بررسی میزان تحرک حفره در PTB7 طراحی شده است، از طول موج ۶۴۰ nm استفاده شد. در شکل ۳ سمت چپ ساختار سلول خورشیدی به صورت ساختار ترکیبی (Bulk Hetrojunction) نشان داده شده است که نور به صورت پالسی به آن تابیده شد.

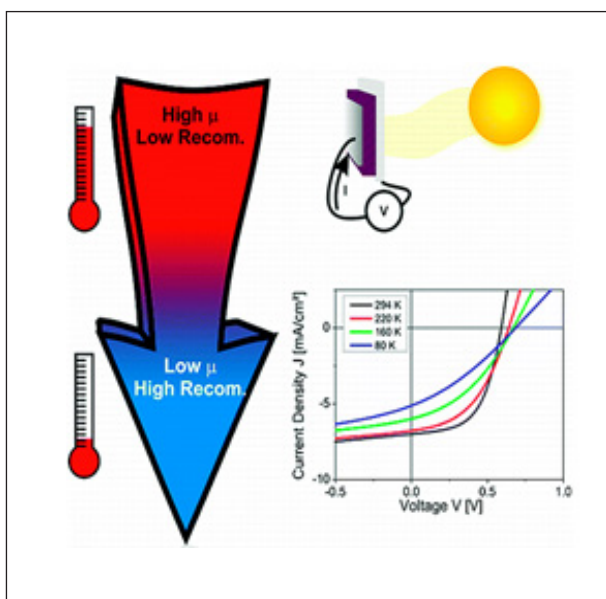
برای بررسی میزان تحرک الکترون در لایه PC71BM، نور از آنند تابیده شد و در حالت بررسی تحرک حفره در PTB7 نور از سمت کاتد مورد تابش قرار گرفت. شکل ۴ نشانگر طیف جذبی این مواد است. میزان قدرت لیزر در حدمشخصی تنظیم شد؛ زیرا بالا بودن قدرت لیزر باعث افزایش زیاد تزریق بار و در نتیجه تجمع بار می‌شود که به دلیل اثر بار منطقه‌ای (Space Charge Limited Current) از سرعت انتقال بار می‌کاهد. افزون بر این نباید قدرت لیزر کم باشد تا نسبت (S/N) سیگنال به نویز را کاهش دهد.



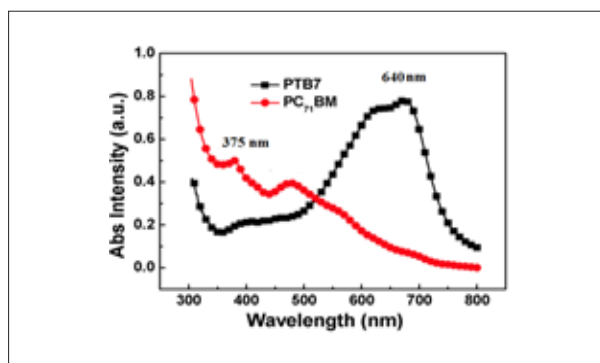
شکل (۶) (a) طیف جریان بر حسب زمان به روش زمان پرواز، (b) اثر میدان الکتریکی روی تحرک حفره در PC71BM.

میزان تحرک برای PC71BM، $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ به دست آمد. آزمایش‌های انجام شده نشان دادند این دو ماده برای استفاده در کنار یکدیگر در سلول‌های خورشیدی مناسب هستند. بر همین اساس ساختار ترکیبی از این مواد ساخته و میزان تحرک حفره در آن بررسی شد. برای تحرک الکترون، طیف به دست آمده از اسپیلوسکوپ بسیار پخش بود؛ از این رو زمان انتقال از روی طیف قابل شناسایی نبود.

دما نیز بر میزان تحرک الکترون و حفره بسیار مؤثر است. با افزایش دما میزان تحرک حامل‌های بار افزایش می‌یابد. شکل ۷ نشانگر تأثیر دما بر میزان تحرک است [۸].



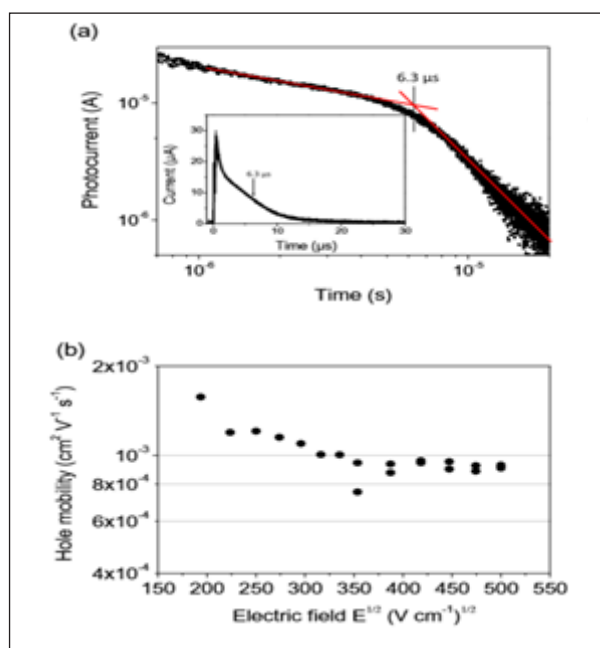
شکل (۷) تأثیر دما بر میزان بازترکیب الکترون و حفره.



شکل (۸) طیف جذبی PTB7 و PC71BM

۴-۱ تحرک حفره در PTB7

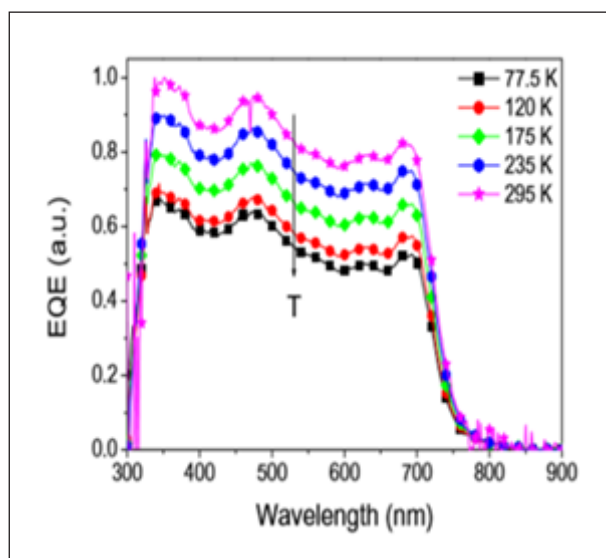
میزان تحرک حفره در PTB7 با روش زمان پرواز بررسی و تأثیر میدان الکتریکی روی آن مطالعه شد [۷].



شکل (۹) (a) طیف جریان بر حسب زمان به روش زمان پرواز، (b) اثر میدان الکتریکی روی تحرک حفره در PTB7.

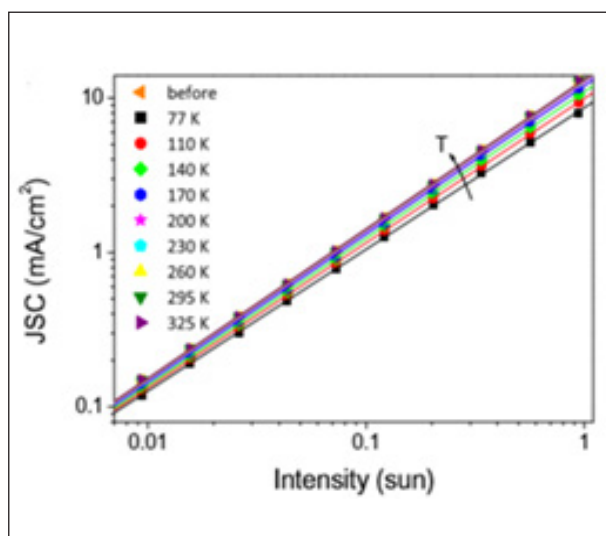
۴-۲ تحرک الکترون در PC71BM

برای PC71BM نیز میزان تحرک به روش زمان پرواز بررسی شد. به دلیل عمق زیاد HOMO در این ماده برای اینکه از تجمع حفره در داخل لایه فعال جلوگیری شود، از MoO_3 استفاده شد. MoO_3 باعث انتقال بهتر حفره شده، از اثر بار منطقه‌ای جلوگیری می‌کند. در شکل ۶ نشانگر داده‌های به دست آمده از اسپیلوسکوپ است.



شکل (۹) طیف کارایی کوانتومی خارجی سلول خورشیدی ساخته شده از PTB7:PC71BM در دماهای مختلف.

برای کسب اطلاعات بهتری درباره نوع بازترکیب، در شدت‌های مختلف نور خورشید مقدار جریان مدار کوتاه اندازه‌گیری شد. شیب این نمودار از قانون توان تبعیت می‌کند ($J_{sc} = aI^b$). در این معادله b مقدار بازترکیب دومولکولی را مشخص می‌کند [۱۱]. همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است مقدار b از 0.968 تا 0.917 با کاهش دما کاهش می‌یابد. در دماهای پایین بار زیادی در لایه فعال تجمع می‌یابد و به دلیل رابطه مستقیم بازترکیب دومولکولی با چگالی بار، میزان بازترکیب افزایش می‌یابد.



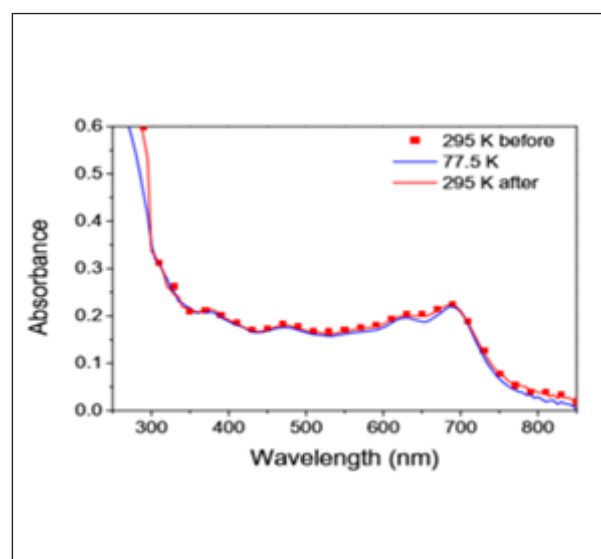
شکل (۱۰) نمودار به دست آمده از تغییرات جریان مدار باز بر اثر شدت‌های مختلف نور تابیده شده.

مقدار ولتاژ مدار باز از رابطه زیر قابل محاسبه است [۹،۱۰]:

$$V_{oc} = \frac{E_{gap}}{e} - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{N^2}{np} \right) \quad (3)$$

تأثیر میزان چگالی الکترون و حفره به دلیل اینکه در داخل \ln قرار گرفته، نسبت به دما بسیار کمتر است. اگر نمودار ولتاژ مدار باز را نسبت به دما رسم کنیم، در دمای صفر مقدار انرژی بین HOMO (E_g) و LUMO قابل دستیابی است.

در دماهای مختلف میزان جذب لایه فعال ساخته شده بررسی شد. همانطور که در جذب نشان داده شده، با تغییرات دما تغییر زیادی در طیف حاصل نشده است. تنها در طول موج 650 nm در دمای $77/5 \text{ K}$ مقداری از شدت جذب کاهش پیدا کرده است.

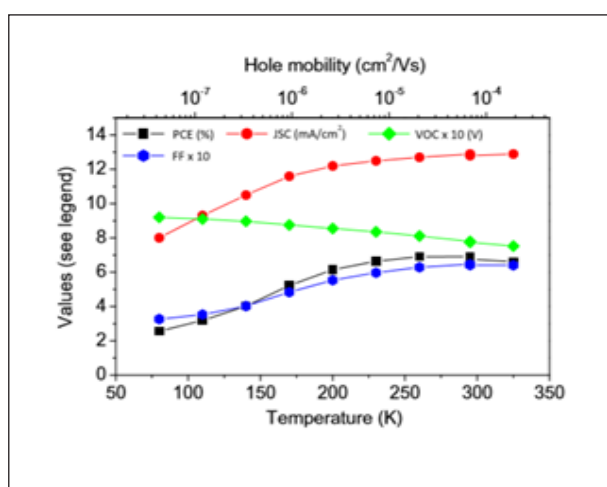


شکل (۸) طیف جذب PTB7:PC71BM در دمای اتاق قبل و بعد از سرد کردن تا دمای $77/5 \text{ K}$.

بر همین اساس کارایی کوانتومی خارجی (External Quantum Efficiency) سلول در دماهای مختلف بررسی شد. داده‌ها حاکی از عدم تغییر نمودار و کاهش ۳۳ درصد مقدار آن است. و این به دلیل کاهش جریان مدار کوتاه در دمای پایین است. شکل ۹ نشانگر نمودار کارایی کوانتومی خارجی سامانه در دماهای مختلف است.

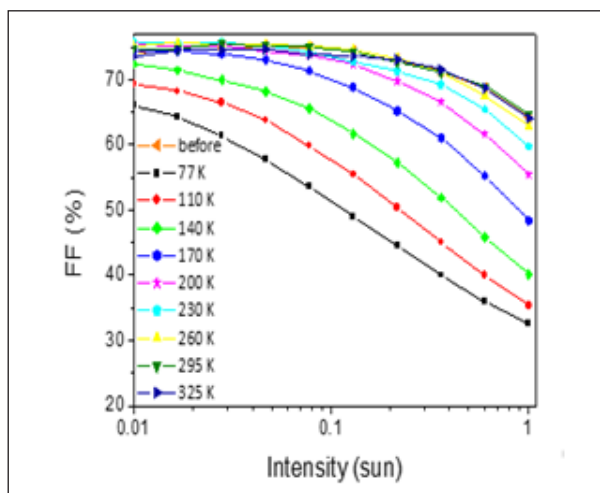
۵ نتیجه گیری

با افزایش دما می‌توان جریان مدار کوتاه و عامل پرشوندگی را افزایش داد؛ ولی ولتاژ مدار باز با افزایش دما کاهش می‌یابد. بنابراین باید دما را در حد بهینه قرار داد تا بیشترین بازده از سامانه به دست آید. PTB7 و PC71BM به دلیل داشتن تحرک بار برابر می‌توانند در کنار یکدیگر به ترتیب به عنوان لایه انتقال دهنده حفره و انتقال دهنده الکترون قرار بگیرند. شکل ۱۳ بیانگر داده‌های به دست آمده از این مطالعات است.



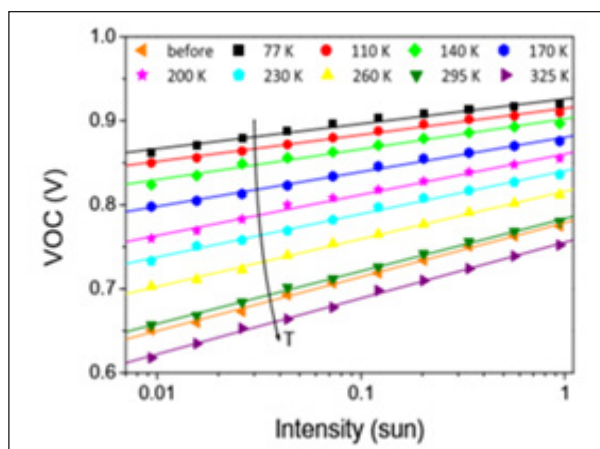
شکل (۱۳) پارامترهای دستگاه بر حسب تغییرات دما و تحرک.

با کاهش شدت نور تابیده شده به دلیل کاهش چگالی بار در لایه فعال، مقدار عامل پرشدگی بیشتر می‌شود. در دمای ۷۷K مقدار عامل پرشدگی از ۳۳ درصد در شدت نور ۱ sun به مقدار ۶۶ درصد در ۰/۱ sun می‌رسد.



شکل (۱۱) تأثیر شدت نور تابیده شده و دما روی عامل پرشدگی

برای بررسی میزان باز ترکیب به کمک تله (مکانیسم شاکلی رد هال)، از داده‌های نمودار ولتاژ مدار باز در شدت‌های مختلف نور تابیده شده استفاده می‌شود که در شکل ۱۲ نشانگر آن است. شیب این نمودار با KT/e متناسب است. اگر مقدار ضریب این عبارت ۱ باشد، به این معنی است که هیچ گونه باز ترکیبی در این ساختار اتفاق نمی‌افتد. مقدار این ضریب با کاهش دما از ۳۰۰ K تا ۷۷ K، از ۱/۰۹ تا ۱/۹۳ می‌رسد. در دماهای پایین به دلیل اینکه بارها انرژی کافی برای جدایی از تله ندارند، باز ترکیب به وسیله تله افزایش می‌یابد.



شکل (۱۲) تأثیر ولتاژ مدار باز در شدت‌های مختلف نور تابیده شده و دما.

مراجع

1. Almantas P., Gediminas J., Attila J. M. Bimolecular Recombination Coefficient as a Sensitive Testing Parameter for Low-Mobility Solar-Cell Materials. *Phys. Rev. Lett.* 94, 1-4(176806), 2005.
2. Shockley W., and Read W. T. Jr., Statistics of The Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87**, 835, 1952.
3. Sarah R. C., Wei Lin L., Natalie B., Gilles D., and Alan J. H. Identifying a Threshold Impurity Level for Organic Solarcells: Enhanced First-Order Recombination Via Well-Defined PC 84 BM Traps in Organic Bulk Heterojunctionsolar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3083-3092, 2011.
4. Baijun Ch., Shiyongl. Measurement of Electron/Hole Mobility in Organic/Polymeric Thin Films Using Modified Time-of-Flight Apparatus. *Synt. Met.*, **91**, 169-171, 1997.
5. Haber K., S. and Albrecha. C., Time-of-Flight Technique for Mobility Measurements in the Condensed Phase, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6025-6030, 1984.
6. Bernd E., Stuart A.J. T., Kristijonas G. Charge Carrier Mobility of The Organic Photovoltaic Materials PTB7 and PC₇₁ BM and its Influence on Device Performance. *Org. Electron.*, **22**, 62-68, 2015.
7. Bronson Ph., Martin S., Paul.L. B. the Impact of Hot Charge Carrier Mobility on Photocurrent Losses in Polymer Based Solar Cells. *Sci. Rep.* 2014.
8. Yibo Zh., Kun C., Xiaoguang Z., Xian L., Xianfeng Q., Guoli T., Bingyan Z., Dekang H., Yan Shen and M. W. Effect of the Molecular Weight of Poly (3-Hexylthiophene) on the Performance of Solid-State Dyesensitized solar cells. *RSC Adv.*, **3**, 14037-14043, 2013.
9. Jan. Anton. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, And P. W. M. Blom. Light Intensity Dependence of Open-Circuit Voltage of Polymer: Fullerene Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* 86. 2005.
10. Dan C. and James R. D. Insights from Transient Optoelectronic Analyses on the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells., *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1465-1478, 2012.
11. Aungkoko. K., Dong H. W., Vinary G., Wei L. L., Lin K., Guillermo C. B., Intensity Dependence of Current-Voltage Characteristics and Recombination in High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells., *ACS Nano.*, **7**, 4569-4577, 2013.

