

# بررسی اثرات آلاینش و باز ترکیب حاملین بار در سلول خورشیدی آلی توده ای

## نامتجانس با ساختار P3HT:PCBM

علی محمودلو<sup>۱</sup>

گروه آموزش فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵ تهران، ایران

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۲۱ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۳

### چکیده:

خواص ترابرد حاملین بار برای نیم رساناهای آلی بستگی به حضور و نحوه توزیع سایت‌های تله دارد. بطوریکه می‌دانیم تله‌ها نتیجه بی‌نظمی در مولکول‌ها و زنجیره‌های پلیمری که ناشی از ناخالصی‌های فیزیکی یا شیمیایی موجود در ساختار نیم رساناهای آلی می‌باشد. از نقطه نظر نقص‌های بلوری که باعث تغییر در ترازهای انرژی می‌شوند و ایجاد گاف انرژی در نظریه نواری می‌شوند، خواص ترابرد حاملین بار در این نوع سیستم‌ها نیز دستخوش تغییراتی خواهد شد که مهمترین پارامتر در این موضوع جایگزیده شدن و یا دچار تله شدن در فرایند رسانش خواهد بود. البته نقص‌ها می‌توانند در نقش مراکز پراکننده در سیستم باشند. در این مقاله با استفاده از مدل‌های مختلف باز ترکیب حاملین، اثرات پارامترهای اساسی بر عملکرد سلول‌های خورشیدی آلی نامتجانس و همچنین انتقال بار مورد بررسی قرار گرفته است. برای شبیه‌سازی این فرآیندها، در این بخش با استفاده از حل خودسازگار معادلات سوق-پخش و معادله پواسون و همچنین استفاده از مدل‌های مختلف باز ترکیب از طریق روش اجزاء محدود، پارامترهای اساسی سلول‌های خورشیدی آلی توده ای با ساختار P3HT:PCBM مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین با استفاده از مدل سوق-پخش و استفاده از مدل‌های مختلف ارائه شده برای باز ترکیب حاملین بار، اثرات آلاینش نوع n و p را در پلیمرهای مورد استفاده در یک سلول خورشیدی آلی توده ای با ساختار P3HT:PCBM مورد بررسی قرار داده ایم. در بیشتر مدل‌ها و مطالعات نظری ارائه شده، ناحیه فعال در سلول‌های خورشیدی آلی را به صورت ذاتی فرض می‌نمایند حال آنکه این فرض برای مطالعه و بهینه‌سازی آنها دارای اشکالاتی می‌باشد و

<sup>1</sup> نویسنده مسئول

Mahmodlou\_ali@yahoo.com

می بایست سهم آلاینده کردن پلیمرها برای مطالعه بهتر، در نظر گرفته شود. ساختار مورد مطالعه در شکل (3) نشان داده شده است. این ساختار شامل ناحیه فعال با ساختار توده ای P3HT:PCBM به ضخامت ۱۰۰ نانومتر می باشد.

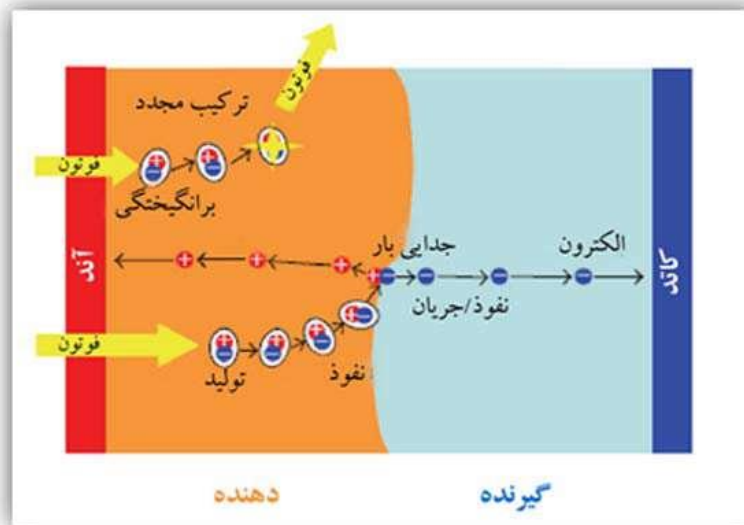
**کلید واژه ها:** سلول خورشیدی پلیمری، مدل سوق و پخش، ترابرد بار، باز ترکیب حاملین بار، باز ترکیب دوتایی

## مقدمه:

سلول های خورشیدی آلی دارای تفاوت های بسیاری با سلول های خورشیدی معدنی و یا غیر آلی می باشند. در این نوع سلول ها جهت بررسی و بهینه سازی، شبیه سازی الکتریکی و اپتیکی توسط گروه های تحقیقاتی در سراسر جهان صورت گرفته و می گیرد. مطالعه نظری و شبیه سازی فرایندها به پژوهشگران کمک می کند تا بتوانند فیزیک و عملکرد سلول ها را به طور اساسی بررسی کرده و با مطالعه عوامل موثر بر بازده و عملکرد، مواد پلیمری با ویژگی های مناسبی را انتخاب نمایند. برای مثال با استفاده از این یافته ها می توان با ترکیب کردن پلیمرها به عنوان یک روش مناسب برای تنظیم خواص فیزیکی پلیمرها در سلول های آلی استفاده نمود. اغلب ترکیب کردن پلیمرها می تواند منجر به ترکیب شدن ویژگی های هر دو مولفه ترکیب شونده شود و گاهی اوقات ساختار ترکیب دارای خواصی است که هیچیک از مولفه ها چنین خواصی را دارا نیستند. در زمینه الکترونیک آلی که در آن لایه های پلیمری با تهیه محلول از پلیمرهای مزدوج و سپس لایه نشانی محلول حاصل- برای کاربرد در دیودهای نورگسیل و یا سلول های خورشیدی آلی- ساخته می شوند، ترکیب کردن یک روش جالب به منظور بهینه سازی عملکرد این ادوات محسوب می شود. در واقع برای سلول های خورشیدی آلی حضور پیوندهای نامتجانس<sup>۲</sup> بین دو نیم رسانای متفاوت (دهنده و پذیرنده) برای تجزیه اکسایتون تولید شده (بر اثر تابش نور) حیاتی است. در این سلول ها، اکسایتون ها در لایه ی فعال سلول تشکیل می شوند و در فصل مشترک دهنده - گیرنده توسط میدان الکتریکی جدا می شوند. با توجه به این که طول پخش اکسایتون ها کم است اکسایتون ها به سرعت باز ترکیب می شوند. در حالی که تنها اکسایتون هایی که جدا می مانند، در جریان خروجی تاثیر می گذارند. بنابراین اکسایتونها باید قبل از باز ترکیب خود را به مرز مشترک برسانند. با در نظر گرفتن این شرایط، افزایش ضخامت لایه فعال موجب هدر رفتن اکسایتون ها می شود و از طرفی کاهش ضخامت موجب کاهش تعداد اکسایتون ها می شود. از این رو بهینه سازی ضخامت لایه فعال امری ضروری است.

در یک دیود نورگسیل پلیمری دو ماده ترکیب شونده می توانند طوری انتخاب شوند که تزریق الکترون ها و حفره ها از الکترودها بصورت بسیار مفیدتر و موثر انجام شود و نیز باز ترکیب حاملین بار در نزدیکی پیوند نامتجانس صورت پذیرد. در هر دو مورد ادوات مذکور نکته حایز اهمیت این است که الکترون ها و حفره ها می توانند در مولفه های متناظر ترکیب (یعنی الکترون ها در دهنده و حفره ها در پذیرنده) انتقال یابند، این انتقال از پیوند نامتجانس به الکترودها یا برعکس می باشد. این امر محدودیت های قابل ملاحظه ای را بر میکروساختارهایی که در چنین ادواتی مورد نیاز هستند ایجاد می کند.

<sup>2</sup>Heterojunction

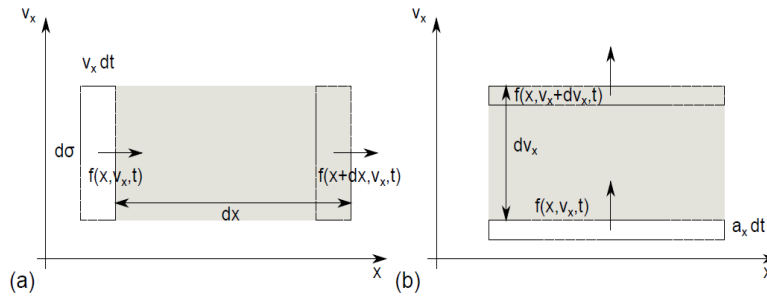


شکل (۱): مکانیسم کار سلول‌های خورشیدی آلی با اتصالات نامتقارن دهنده - گیرنده

مدل‌های مختلفی برای بررسی عملکرد سلول‌های خورشیدی مطرح شده است و این در حالیست که محققان در حال مطالعه و تکمیل مدل‌های نظری می‌باشند. این مدل‌های نظری تا کنون کمک‌های شایانی به یافته‌های تجربی و توجیه این یافته‌ها کرده‌اند. برای نمونه، نتایج یافته‌های نظری با شبیه‌سازی اپتوالکترونیکی اثبات نموده‌اند که ضخامت موثر برای جذب فوتون‌های نوری در حدود ۱۰۰ نانومتر خواهد بود که بعدها توسط نتایج تجربی نیز اثبات شدند. در سلول‌های خورشیدی آلی بازترکیب حاملین بار تولید شده توسط نور، یکی از عوامل مهم کاهش جریان نوری، ولتاژ و در نتیجه بازده می‌باشد. مدل‌های مختلفی برای بازترکیب حاملین ارائه شده است که یکی از مدل‌های دقیق، مدل سوق و پخش می‌باشد.

### مدل سوق و پخش

معادلات پیوستگی و سوق-پخش از معادله بولتزمن نتیجه‌گیری می‌شوند. ایده اساسی تابع توزیع بصورت  $f(r, v, t)$  می‌باشد که حالت یک ذره را بصورت یک مدل نیمه کلاسیکی در نظر می‌گیرد. عبارت  $f(r, v, t)drdv$  بیانگر تعداد ذرات در موقعیت  $r$  و سرعت  $v$  در لحظه  $t$  می‌باشد. بنابر این با انتگرال‌گیری روی  $r$  و  $v$  چگالی حامل بار  $n(r, t)$  در فاصله  $r$  بدست می‌آید [۱].



شکل (۲): a: تغییرات موقعیت  $dx$  b: تغییرات سرعت  $dv$  در توزیع بولتزمن

برای بررسی تغییرات  $f$  با زمان، این مسئله را یک بعدی در نظر می گیریم. متوازی السطوحی را مطابق شکل (۱) در صفحه  $x - v_x$  را در نظر می گیریم که موقعیت در فضا و  $v_x$  سرعت در جهت  $x$  و  $d\sigma$  گسترش متوازی السطوح در جهت  $v$  می باشد. تعداد ذرات ورودی (یا خروجی) به سطح قطعه بینهایت کوچک از طرف چپ برابر با  $f(x, v_x)v_x dtd\sigma$  و تعداد ذرات خروجی (یا ورودی) از سطح مورد نظر در موقعیت  $dx$  برابر با  $f(x+dx, v_x)v_x dtd\sigma$  می باشد. در نتیجه تغییر ذرات در جهت  $x$  بصورت تفاضل دو حالت فوق خواهد بود [۲]:

$$(\partial N)_x = (\partial f(x, v_x) d\sigma dx)_x = - \frac{f(x+dx, v_x) - f(x, v_x)}{dx} dx v_x dtd\sigma \quad (1)$$

که ما عبارت طرف راست معادله فوق را برحسب  $\frac{dx}{dt}$  بسط داده ایم که نرخ تغییرات  $f$  بعلت حرکت ذرات در جهت  $x$  بصورت

می باشد. به همین صورت برای ذراتی که خطوط افقی را در داخل متوازی السطوح قطع می کنند، تغییراتی را  $\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial f}{\partial x} v_x$

در سرعت نسبت به مکان ایجاد می کنند که شتابی را متحمل خواهند شد. تغییرات سرعت ذرات بصورت  $\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial f}{\partial v_x} a_x$

خواهد شد [۳].

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \nabla_r f + a \nabla_v f = 0 \quad (2)$$

که توصیف فوق معادله بولتزمن می باشد، که یک معادله عمومی در فیزیک به شمار می رود. برای ترابرد بار در یک بلور،  $v$  باید برحسب تکانه بلور جایگزین شود.

اگر اختلالی به علت برخوردها وجود داشته باشد، در طرف راست معادله فوق، فرایندهای مربوط به تغییرات سرعت اضافه شود.

برای بدست آوردن معادلات پیوستگی و سوقی - پخشی از معادله بولتزمن، از روش تکانه استفاده می شود. یعنی معادله بولتزمن در توانهای  $\alpha$  سرعت ضرب شده و در نهایت بر روی سرعت انتگرال گیری می شود:

$$\int v^\alpha \left( \frac{\partial f}{\partial t} + v \nabla_r f + a \nabla_v f \right) dv = \int v^\alpha \frac{\partial f}{\partial t} dv \quad (3)$$

رابطه فوق از چهار عبارت تشکیل یافته است که با مساوی قرار دادن  $\alpha = 0$  : عبارت اولی انتگرالگیری از همه سرعتها که همان تغییرات چگالی ذرات  $n(r)$  بر حسب زمان خواهد بود:

$$\int \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial t} dv = \frac{\partial}{\partial t} n(r) \quad (4)$$

عبارت دوم با در نظر گرفتن اینکه  $v$  و  $r$  مستقل از یکدیگرند، بصورت زیر نوشته می شود [۴]:

$$\int v \nabla_r f(r, v, t) dv = \int \nabla_r (f(r, v, t) v) dv = \nabla_r \int v f(r, v, t) dv \quad (5)$$

$$\nabla_r \int v f(r, v, t) dv = \nabla_r (n(r) \langle n(r) \rangle) = \nabla_r j(r) \quad (6)$$

که  $j(r)$  چگالی جریان ذره است. سومین عبارت تحت یک میدان الکتریکی اعمالی  $F$  متناسب است با:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F \nabla_v f dv$$

که این انتگرال برابر با صفر می باشد زیرا مقدار  $f$  بی نهایت کوچک می باشد و بطور تقریبی صفر در نظر گرفته می شود و چهارمین عبارت نیز که انتگرال برخورد است، برابر با صفر می باشد پس:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r) + \nabla_r j(r) = 0 \quad (7)$$

که این معادله، معادله پیوستگی نامگذاری شده است. با ارزیابی مرتبه اول معادله تکانه ( $\alpha = 1$ ) معادله سوق و پخشی حاصل می شود [5]:

$$n \mu F - D \nabla_r n = J \quad (8)$$

که در رابطه فوق  $\mu = \frac{e\tau}{m}$  تحرک پذیری حامل بار و  $\tau$  زمان پراکندگی (میانگین زمانی بین برخوردها) و  $m$  جرم ذره است.

در این قسمت؛ ما شرایط ارائه شده در بالا را برای استفاده در نیم رساناهای آلی تقریب می‌زنیم [۶]:

- چگالی ذرات را کوچک در نظر گرفته و برهم کنش های متقابل را ناچیز فرض می‌کنیم
- میانگین زمانی برخوردهایی که پراکندگی شبکه را توصیف می‌کنند خیلی کوچکتر از زمان پراکندگی بین ذرات فرض می‌کنیم.
- مقیاس های مربوط به توصیف حرکت ذرات را بطور ماکروسکوپیکی فرض می‌کنیم.
- تابع  $f(r, v, t)$  بیانگر موقعیت ماکروسکوپیکی سیستم خواهد بود.

وقتی که الکترون در روی تک مولکول جایگزیده باشد و از یک سایت به سایت دیگری پرش نماید، زمان پرش خیلی کوچکتر از زمان جایگزیدی بار در روی مولکول خواهد بود. در مجموع لایه های خیلی نازک شامل چند ده مولکول پیچیده بصورت تابع  $f(r, v, t)$  تعریف می‌شود.

به هر حال الکترون ها و حفره ها بر روی مولکول ها قرار گرفته و شامل چگالی حامل بار  $n$  و  $p$  می‌باشند. ابعاد قطعه خیلی بزرگتر از طول پرش و طول عمر حاملین بار در محدوده ای هستند که بتوانند قبل از بازترکیب چندین پرش را داشته باشند. بنابر این ترابرد بار توسط پرش چند مرحله ای حاملین بار رخ خواهد داد. این جریان را علیرغم جایگزیدی بارها می‌توان توسط پدیده های سوق و پخش توصیف نمود. در حالت خاص در حالت مانا، میانگین چگالی ها در سایت های مربوط به چندین پرش را می‌توان توسط یک DOS و آمار فرمی دیراک بیان کرد.

در نتیجه، رهیافت مدل سوق و پخش یک مدل ماکروسکوپیکی خوبی در نیم رساناهای آلی به شمار می‌رود.

معادلات دیفرانسیل زیر برای شبیه سازی یک بعدی مدل سوق و پخش که شامل بار فضایی است در نظر گرفته می‌شوند [۷]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - R - \frac{1}{-e} \frac{\partial J_n}{\partial x} \quad (9)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - R - \frac{1}{e} \frac{\partial J_p}{\partial x} \quad (10)$$

$$J_n = en\mu_n F - (-e)D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (11)$$

$$J_p = en\mu_p F - (e)D \frac{\partial p}{\partial x} \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (p - n + N_D^+ - N_A^- + \dots) \quad (13)$$

$x$  متغیر فضا بوده و عمود بر صفحه نمونه می باشد و در توجیه رفتار یک بعدی، ابعاد جانبی قطعه باید  $10^5$  برابر بزرگتر از ضخامت قطعه باشد [۸].

معادلات (۹) و (۱۰) معادلات پیوستگی برای الکترون‌ها و حفره‌ها که شامل قسمتهای تولید حامل بار ( $G$ ) و بازترکیب ( $R$ ) حاملین بار می باشد که هر دو معادله در ارتباط با بازترکیب مستقیم است. چگالیهای جریان  $J_p$  و  $J_n$  توسط معادلات (۱۱) و (۱۲) بصورت جریانهای سوقی و پخشی با تحرک پذیری حاملین بار  $\mu$  و میدان الکتریکی  $F$  و ثابت پخش  $D$  بیان می شوند. مقدار  $D$  نیز در آمار بولتزمن با استفاده از معادله اینشتین بصورت  $D = \mu k_B T / e$  قابل محاسبه است. معادله (۱۳) همان معادله پواسون است که بار فضایی توسط چگالی های حامل بار و چگالیهای آرایش یافته یونیزه شده جایگزیده با  $N_D^+$  و  $N_A^-$  نمایش داده شده است. سایر بارها نیز مانند حاملین بار گیر کرده در تله می تواند به معادله فوق اضافه شود [۹].

### محاسبه و شبیه سازی

در بررسی چگالی های حاملین بار، نرخ تغییر معمولاً بصورت  $\frac{\partial}{\partial t} \approx \frac{\Delta}{\Delta t}$  محاسبه می شود. که این روش، روش خوبی برای حفره ها می تواند باشد. نرخ گذار چگالی حفره  $\frac{\Delta p^{i \rightarrow i+1}}{\Delta t}$  از موقعیت  $i$  به موقعیت  $i+1$  متناسب با چگالی خود حامل بار و تقسیم سرعت بر فاصله بین مسیر حرکتی است که حامل بار طی می کند. به عبارت دیگر مقدار حفره های  $\Delta p^{i \rightarrow i+1}$  عبوری از موقعیت  $i$  به  $i+1$  در زمان  $\Delta t$  توسط حاصلضرب سرعت در زمان و تقسیم بر فاصله  $i$  و  $i+1$  خواهد بود [۱۰ و ۱۱].

$$\frac{\Delta p^{i \rightarrow i+1}}{\Delta t} \approx \frac{\partial p^{i \rightarrow i+1}}{\partial t} = \frac{v^i}{\Delta r} p^i \quad (14)$$

با در نظر گرفتن سرعت سوق به جای  $v$  :

$$\frac{\partial p_{drift}^{i \rightarrow i+1}}{\partial t} = \frac{\mu_p^i F^i}{\Delta r} p^i \quad (15)$$

با در نظر گرفتن سرعت پخش به جای  $v$ :

$$\frac{\partial p_{diff}^{i \rightarrow i+1}}{\partial t} = \frac{D_p}{\Delta r} = \frac{\mu_p k_B T}{e \Delta r} \quad (16)$$

که شامل معادله کلاسیکی اینیشتین نیز می باشد. نتیجه نرخ گذار حفره به علت پخش بصورت زیر است:

$$\frac{\partial p_{diff}^{i \rightarrow i+1}}{\partial t} = \frac{\mu_p k_B T}{e d \Delta r^2} p_i \quad (17)$$

در حالت کلی وقتی معادله عمومی اینیشتین به کار می رود، جهت پخش حاملین بار اهمیت زیادی نخواهد داشت. بنابر این:

$$\frac{\partial p_{diff}^{i \rightarrow i+1}}{\partial t} = \frac{\partial p_{diff}^{i \rightarrow i-1}}{\partial t} \quad (18)$$

رهیافت ارائه شده در معادلات مدل سوق و پخش، براساس میدان الکتریکی خطی بین دو اتصال نقاط مربوط به دو سایت، برای محاسبه میدان الکتریکی می باشد:

$$\frac{\partial p_{drift+diff}^{i \rightarrow i+1}}{\partial t} = \frac{1}{\Delta r} \frac{F^i \mu_p}{1 - \exp(-e F^i \Delta r / k_B T)} p_i \quad (19)$$

بنابراین معادله پیوستگی هم با افزودن قسمت های مربوط به تله اندازی، باز ترکیب و تولید حامل بصورت زیر تغییر خواهد یافت:

$$\begin{aligned} \Delta p^i = & -\Delta p_{drift}^{i \rightarrow i+1} - \Delta p_{drift}^{i \rightarrow i-1} - \Delta p_{diff}^{i \rightarrow i+1} - \Delta p_{diff}^{i \rightarrow i-1} \\ & + \Delta p_{drit}^{i-1 \rightarrow i} + \Delta p_{drift}^{i+1 \rightarrow i} + \Delta p_{diff}^{i-1 \rightarrow i} + \Delta p_{diff}^{i+1 \rightarrow i} \\ & - \Delta p_{rec}^i + \Delta p_{gen}^i - \Delta p_{trap}^i + \Delta p_{detrap}^i \end{aligned} \quad (20)$$

چگالی جریان کلی ذره  $J$  به راحتی از معادله زیر قابل محاسبه خواهد شد:

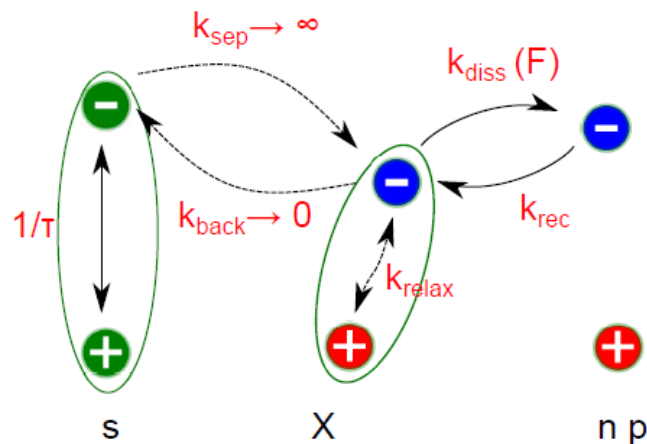
$$J^i = J_n^i + J_p^i = e \left( \frac{\partial p^{i \rightarrow i+1}}{\partial t^i} - \frac{\partial p^{i+1 \rightarrow i}}{\partial t^i} - \frac{\partial n^{i \rightarrow i+1}}{\partial t^i} + \frac{\partial n^{i+1 \rightarrow i}}{\partial t^i} \right) \Delta r \quad (21)$$

## باز ترکیب دوتایی<sup>۳</sup> و باز ترکیب از طریق حالت‌های انتقال بار<sup>۴</sup>

باز ترکیب جفت، همان باز ترکیب یک الکترون با یک حفره که از برانگیزش نوری ایجاد شده اند، است (شکل ۲). این فرایند معادل با واهلش یک حالت انتقال بار در اتصال ناهمگون دهنده و پذیرنده می باشد. در شکل زیر واهلش ( $K_{relax}$ ) در رقابت با تفکیک ( $K_{diss}$ ) احتمال تولید حامل بار را نتیجه می دهد:

$$p = \frac{K_{diss}}{K_{diss} + K_{relax}} \quad (22)$$

پس عمدتاً مدل اونساگر-بران<sup>۵</sup> برای توصیف وابستگی نرخ تفکیک به دما و میدان حالت انتقال بار به کار می رود. اونساگر این تئوری را برای باز ترکیب یون ها تحت شرایط مرزی، باز ترکیب در فاصله صفر یون ها بسط داد. بران این مدل را برای حالت انتقال بار با طول عمر محدود به کار برد [۱۲ و ۱۳].



شکل (۳): نرخ برهمکنش اکسایتون ها ( $s$ )، حالت‌های  $CT(X)$ ، و حاملین بار ( $n, P$ ) در اتصال دهنده-پذیرنده. باز ترکیب جفت توسط  $K_{relax}$  بیان می شود. تفکیک  $X$  می تواند وابسته میدان باشد. ( $F$ )

<sup>3</sup> Geminate recombination

<sup>4</sup> Charge transfer state (CT)

<sup>5</sup> Onsager-Braun-Model

بطور خاص در توده با پیوند ناهمگون، توصیف افزایش میدان تفکیکی به آسانی نمی تواند باشد، زیرا اتصال دهنده و پذیرنده هردو بطور تصادفی جهت گیری می شوند و در یک بعد بر میدان الکتریکی عمود نیستند. مدل اونساگر-بران برای بیان کیفیت تاثیر فرایند بازترکیب جفت بر روی منحنی مشخصه  $J-V$  نیز به کار می رود. معادله نرخ تفکیک بصورت زیر بیان می شود [۱۴].

$$\kappa_{diss} = \frac{3\beta}{4\pi a^3} e^{-E_B/k_B T} \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}} \quad (23)$$

$\beta$  ثابت بازترکیب دومولکولی،  $J_1 = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \frac{b^4}{180} + \dots$  تابع بسط مرتبه اول و  $b = e^3 F / (8\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B^2 T^2)$  و

انرژی پیوندی کولنی  $E_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r a}$  (که  $a$  فاصله داخلی بین بار مثبت و منفی) است. تناسب  $\kappa_{diss}$  با  $\beta$  بطور مستقیم از

شرط تعادل  $\kappa_{diss} X_0 = \beta n_i^2$  با چگالیهای تعادلی برای حالت‌های انتقال بار  $X_0$  و چگالی حاملین بار آزاد  $n_i$  ناشی می شود که توسط دینامیک بازترکیب و یا تفکیک در یک نمونه و در یک دمای خاص تعریف می شود [۱۵].

نرخ تولید حامل بار در یک توده با اتصال ناهمگون ( $G$ ) توسط معادله  $p$  و بازترکیب  $R$  با عامل  $(1-p)$  تصحیح می گردد:

$$G = G_0 p, R = R_0 (1-p) \quad (24)$$

که  $G_0$  نرخ تولید حالت‌های انتقال بار ( $CT$ ) و  $R_0$  نرخ بازترکیب دومولکولی (مستقیم) است [۱۶]. در این فرایندها فاصله بین حاملین بار بطور بی نظم بوده و  $p$  هم بصورت تابع توزیع  $f(a, x)$  حول فاصله نرمال  $a$  بیان می شود که احتمال کلی تفکیک به صورت رابطه زیر خواهد بود:

$$P(a, T, F) = \int_0^{\infty} p(x, T, F) f(a, x) dx \quad (25)$$

که تابع توزیع  $f(a, x)$  بصورت زیر بیان می شوند:

$$f(a, x) = \frac{4}{\sqrt{\pi} a^3} x^2 e^{-x^2/a^2} \quad (26)$$

با در نظر گرفتن شرایط فوق، معادله پیوستگی برای اکسایتون های انتقال بار ( $X$ ) بصورت رابطه زیر بیان می گردد:

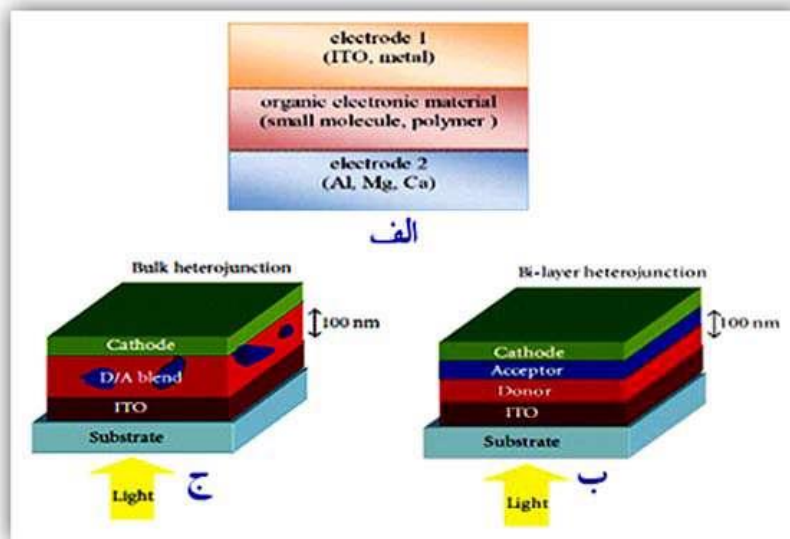
$$\frac{dX}{dt} = R_{sep} - \kappa_{relax} X - \kappa_{diss} X + R \quad (27)$$

این معادله شامل قسمتهای جدایی اکسایتون ها  $R_{sep} \propto \kappa_{sep}$  و باز ترکیب حاملین بار آزاد  $R \propto \kappa_{rec}$  برای حالت‌های انتقال بار و

واهلش و تفکیک می باشد. معادله فوق به راحتی می تواند با جاگذاری  $\frac{\Delta X}{\Delta t}$  به جای  $\frac{dX}{dt}$  مورد ارزیابی قرار گیرد [۱۷ و ۱۸].

### نتایج و بحث :

در بیشتر مدل ها و مطالعات نظری ارائه شده، ناحیه فعال در سلول های خورشیدی آلی را به صورت ذاتی فرض می نمایند حال آنکه این فرض برای مطالعه و بهینه سازی آنها دارای اشکالاتی می باشد و می بایست سهم آلاینده کردن پلیمرها برای مطالعه بهتر، در نظر گرفته می شود. ساختار مورد مطالعه در شکل (3) نشان داده شده است. این ساختار شامل ناحیه فعال با ساختار توده ای P3HT:PCBM به ضخامت ۱۰۰ نانومتر می باشد.

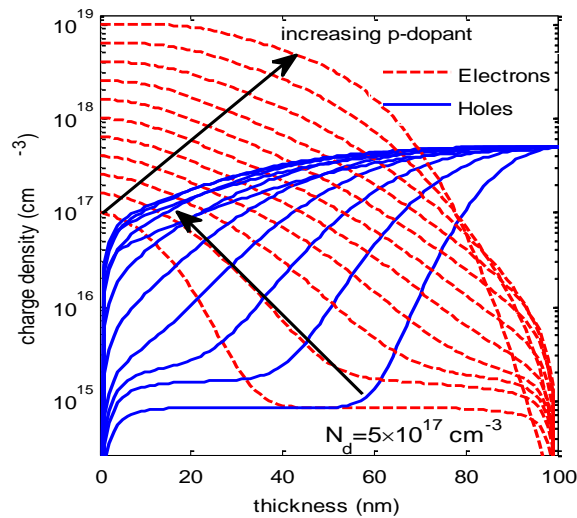


شکل (۴) : الف) شکل طرحواره ساختار مورد استفاده در شبیه سازی و ب و ج) فرایند انتقال بار در پلیمر P3HT:PCBM

جدول ۱: پارامترهای فیزیکی مورد استفاده در شبیه‌سازی

پارامتر	نماد	مقدار	واحد
تحرك حفره	$\mu_p$	$2 \times 10^{-5}$	$\text{cm}^2/\text{Vs}$
تحرك الكترون	$\mu_n$	$2 \times 10^{-4}$	$\text{cm}^2/\text{Vs}$
بار الكتريكي	e	$1/60.2 \times 10^{-19}$	C
ضريب گذردهي خلا	$\epsilon_0$	$8/85 \times 10^{-14}$	$\text{C}^2/\text{Nm}^2$
ضريب گذردهي نسبي	$\epsilon$	۵	-
ثابت بولتزمن	k	$1/38 \times 10^{-23}$	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$
دما	T	۳۰۰	K
ضخامت	x	۱۰۰	nm
ضريب لانگوين	r	$1/95 \times 10^{-12}$	-
شدت تابشي خورشيد	$P_{in}$	۸۴۰	$\text{Wm}^{-2}$

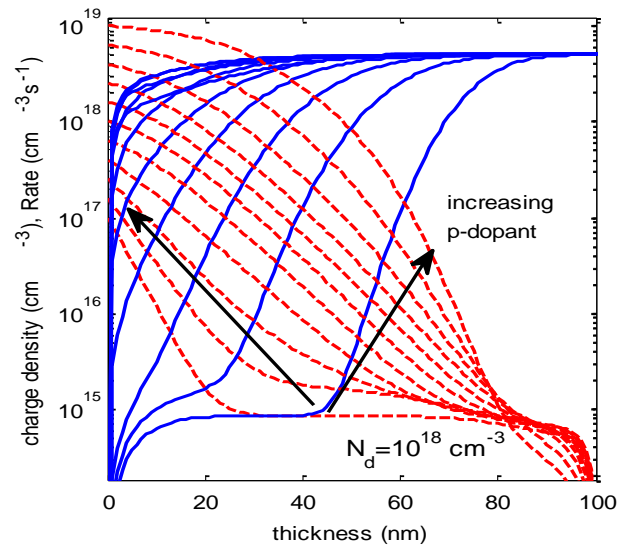
در این بخش چگالی حاملین را در بازه ای انتخاب می نماییم که از نظر تجربی نیز قابل حصول باشند. بدین منظور چگالی حاملین نوع p ( $N_p$ )  $10^{17}$  تا  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  و چگالی حاملین نوع n ( $N_d$ ) در سه مقدار  $5 \times 10^{17}$ ،  $10^{18}$  و  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  انتخاب می نماییم. در شکل (۴) تاثیر افزایش  $N_p$  را  $N_d = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  بر چگالی حاملین الكترون و حفره نسبت به ضخامت ناحیه فعال (نقطه ۰ به عنوان آند تا ۱۰۰ نانومتر به عنوان کاتد) نشان داده شده است.



شکل (۵): تغییرات چگالی حاملین الکترون (خط چین) و حفره (خط ممتد) نسبت به افزایش  $N_p$  در  $N_d = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  در ضخامت ناحیه فعال در سلول خورشیدی آلی توده ای. جهت فلش‌ها افزایش  $N_p$  را نشان می‌دهد.

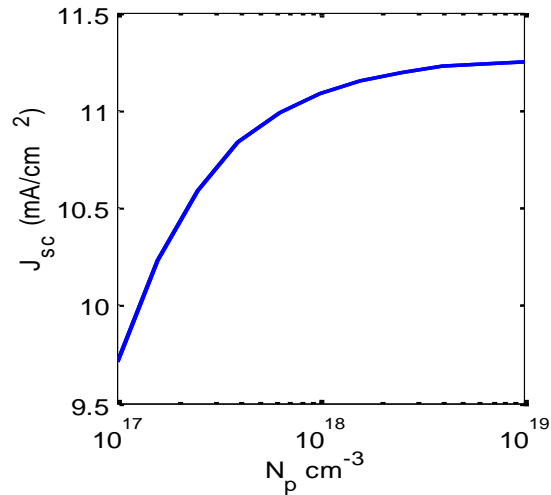
همانطور که در شکل فوق دیده می‌شود، با افزایش چگالی حاملین آلایش نوع p، چگالی الکترون‌ها در آندافزایش می‌یابد و به بیشینه مقدار آن در بیشترین مقدار  $N_p$  می‌رسد. با افزایش تدریجی  $N_p$  برابری چگالی حاملین بار الکترون و حفره که در ابتدا به طور تقریبی در نقطه میانی ناحیه فعال است، به سمت آند حرکت می‌نماید ولی با افزایش بیشتر، این برابری به سمت آند تغییر می‌نماید. در واقع افزایش حاملین نوع p، باعث افزایش حاملین حفره شده در نتیجه به علت فزونی، این حاملین می‌توانند به کاتد نزدیک تر شوند.

برای حالتی که چگالی حاملین نوع n را افزایش می‌دهیم، نمودار تغییرات چگالی حاملین بار را نسبت به ناحیه فعال بدست می‌آوریم. شکل (۴) این نمودار را در حالتی که  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  می‌باشد، نشان می‌دهد. مانند شکل (۳) نیز حاملین حفره با افزایش  $N_p$  افزایش می‌یابد.



شکل (۶): تغییرات چگالی حاملین الکترون و حفره نسبت به افزایش  $N_p$  در  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  در ضخامت ناحیه فعال در سلول خورشیدی آلی توده ای جهت فلش ها افزایش  $N_p$  را نشان می دهد.

حال با استفاده از روابط معادلات سوق و پخش می توان پارامترهای اساسی سلول خورشیدی نظیر جریان مدار کوتاه ( $J_{sc}$ )، ولتاژ مدار باز ( $V_{oc}$ )، فاکتور پرشوندگی ( $FF$ )، و بازده ( $\eta$ ) را محاسبه نمود. شکل (۶) تغییرات  $J_{sc}$  را نسبت به افزایش چگالی  $N_p$  نشان می دهد. نتایج شبیه سازی نشان می دهد که افزایش  $N_d$  تاثیری در افزایش یا کاهش  $J_{sc}$  نداشته است. با افزایش  $N_p$ ،  $J_{sc}$  به صورت سهمی وار افزایش می یابد ولی با افزایش بیشتر  $N_p$ ، جریان نوری به حد بیشینه ای می رسد و بعد از آن دارای مقدار ثابتی می شود. تحرک پذیری الکترون ها و حفره ها در نیم رساناهای آلی بسیار اندک بوده و لذا تزریق چنین چگالی جریان زیادی از الکترودها به ماده آلی بطور غیر قابل اجتنابی منجر به تجمع بار در ماده آلی خواهد شد. این امر نه تنها به مطلوب نبودن فصل مشترک الکترودها/ ماده آلی بلکه همچنین به سدهای انرژی بین لایه های آلی نسبت داده می شود. در واقع چگالی حاملین نوع p در سلول های خورشیدی آلی به صورت نسبی ناحیه بارفضایی را در لایه فعال سلول کاهش داده و در نتیجه باعث کاهش میزان باز ترکیب حاملین شده و در نتیجه جریان افزایش می یابد. این افزایش جریان تا مقدار بیشینه ای (در حدود  $11/3 \text{ mA/cm}^2$ ) ادامه پیدا می کند ولی افزایش بیشتر  $N_p$  نمی تواند باعث کاهش میزان باز ترکیب شده و در نتیجه  $J_{sc}$  ثابت می ماند.



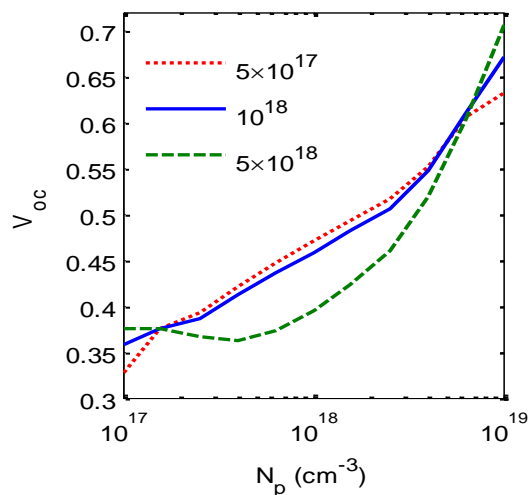
شکل (۷): منحنی تغییرات  $J_{sc}$  نسبت به افزایش چگالی حاملین  $N_p$  در سلول خورشیدی آلی توده ای

به طور نظری  $V_{oc}$  به صورت زیر با پارامترهای فیزیکی ماده مورد استفاده متناسب است:

$$qV_{oc} \propto E_g - k_B T \ln\left(\frac{N_p N_d}{np}\right) \quad (28)$$

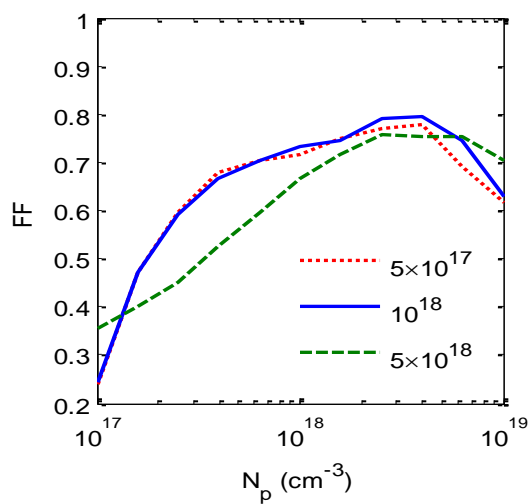
همانطور که دیده می شود،  $V_{oc}$  رابطه مستقیمی با باند انرژی ماده داشته و همچنین با افزایش دما انتظار می رود که کاهش داشته باشد. ولی با این وجود تغییرات آن نسبت به  $N_p$  و  $N_d$  مستقیم نمی باشد و به مدل های باز ترکیب مورد استفاده در محاسبات وابسته است که می بایست به صورت خودسازگار محاسبه گردد.

در شکل (۷)، تغییرات ولتاژ مدار باز را در سه حالت  $N_d$ ، برای تغییرات چگالی آلیش نوع p نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود، در حالت کلی با افزایش  $N_p$  در  $N_d$  های متفاوت،  $V_{oc}$  افزایش می یابد ولی در قسمت اعظم بازه  $N_p$ ،  $V_{oc}$  در چگالی بیشتر حاملین دهنده یا نوع n ( $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )، کمتر از دو حالت دیگر می باشد. با افزایش  $N_p$  از  $10^{17}$  تا  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ،  $V_{oc}$  به میزان دوبرابر افزایش می یابد که نشان می دهد برای افزایش میزان  $V_{oc}$  می بایست نیم رساناهای پلیمری مورد استفاده در ناحیه فعال را به صورت آلییده شده استفاده نمود.



شکل (۸): منحنی تغییرات  $V_{oc}$  نسبت به افزایش چگالی حاملین  $N_p$  در سلول خورشیدی آلی توده ای در سه  $N_d$  مختلف.

با محاسبه ی  $J_{sc}$  و  $V_{oc}$  می توان ضریب پرشوندگی یا همان FF را محاسبه نمود. شکل (۸) منحنی تغییرات FF را نسبت به افزایش چگالی حاملین  $N_p$  نشان می دهد.



شکل (۹): منحنی تغییرات FF نسبت به افزایش چگالی حاملین  $N_p$  در سلول خورشیدی آلی توده ای. در سه  $N_d$  مختلف.

در ساختار مورد نظر با افزایش  $N_p$  منحنی FF به صورت سهمی وار تغییر پیدا می کند که این منحنی ها دارای یک مقدار بیشینه در حدود بازه ی  $N_p = 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  می باشد. همانطور که دیده می شود که همواره کمتر از دو حالت دیگر می باشد.

### نتیجه گیری

عملکرد سلول های خورشیدی آلی توده ای به طور مستقیم به روش ساخت، ویژگی های مواد و مشخصات فیزیکی و جغرافیایی مانند شدت تابش نور خورشید، دمای محیط و ... مورد استفاده وابسته می باشد. یکی از عوامل مهم در ویژگی های مواد مورد استفاده در سلول های خورشیدی آلایش نیم رساناهای نوع n و p می باشد. برخلاف سلول های خورشیدی معدنی، پلیمرهای نیم رسانای مورد استفاده در سلول های خورشیدی آلی به صورت ذاتی غیر آلیایده سنتز می شوند. با این حال یافته های تجربی نشان می دهد که آلیایده کردن مواد مورد استفاده در سلول های خورشیدی آلی باعث بهبود عملکرد آن می شود. برای آلیایده کردن نیم رساناهای پلیمری روش های مختلفی مانند اضافه نمودن مواد فعال کننده سطحی، نمک ها و ... در حین سنتز وجود دارد، ولی اضافه کردن این مواد جهت آلیایده کردن مواد پلیمری باعث به وجود آمدن ناکاملی ها و نواحی باردار در ساختار پلیمر نیز می شوند. با اضافه نمودن برخی ناخالصی ها می توان باعث انتقال الکترون به نواحی رسانای الکترون (آلایش نوع n) و یا حذف الکترون در ناحیه رسانایی حفره جهت تولید حفره (آلایش نوع p) گردید. با وجود اینکه بیشتر نیم رساناهای معدنی را می توان به هر دو صورت نوع n و p آلیایده کرد (GaN را نمی توان به راحتی به صورت نوع p آلیایده نمود)، در حال حاضر ماده مناسبی جهت آلایش نوع n در نیم رساناهای آلی یافته نشده است.

### منابع

- [1] C. Liang, Y. Wang, D. Li, X. Ji, F. Zhang, Z. He, Modeling and simulation of bulk heterojunction polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 127 (2014) 67–86.
- [2] T. Tromholt, M. Manceau, M. Helgesen, J. E. Carle, F. C. Krebs, Degradation of semiconducting polymers by concentrated sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 1308–1320
- [3] Y. Zhou, J. Pei, Q. Dong, X. Sun, Y. Liu, W. Tian, Donor- Acceptor Molecule as the Acceptor for Polymer-Based Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 7882- 78809
- [4] A. Mahmoudloo , S. Ahmadi , Influence of the temperature on the charge transport and recombination profile in organic bulk heterojunction solar cells: a drift-diffusion study, *J. Applide Physics A*, 119(4), (2015) 1523-1529.

- [5] D. Rezzonico, B. Perucco, E. Knapp, R. Hausermann, N. A. Reinke, F. Muller, B. Ruhstaller, Numerical analysis of exciton dynamics in organic light-emitting devices and solar cells, *J. of Photonics for Energy*, 1 (2011) 011005-1.
- [6] J. D. Kotlarski, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, M. Lenes, and L. H. Slooff, Combined optical and electrical modeling of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 084502.
- [7] A. H. Fallahpour, A. Gagliardi, F. Santoni, D. Gentilini, A. Zampetti, M. Auf der Maur, and A. Di Carlo Modeling and simulation of energetically disordered organic solar cells, *J. Appl. Phys.*, 103(2014) 184502.
- [8] R. Yahyazadeh, Z. Hashempour, Effect of Hydrostatic pressure on optical Absorption coefficient of InGaN/GaN of Multiple Quantum well solar cells, *Journal of optoelectronic Nano structures*, 6.2 (2021) 1-22
- [9] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 085205.
- [10] J. Nelson, J. J. Kwikowski, J. Kirkpatrick, and J. M. Frost, Modeling charge transport in organic photovoltaic materials, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1768.
- [11] F. F. Stelzl, Uli Wurfel, Modeling the influence of doping on the performance of bulk heterojunction organic solar cells: One-dimensional effective semiconductor versus two-dimensional donor/acceptor model, *Phys. Rev. B.*, 86 (2012) 075315.
- [12] B. Ray and M. A. Alam, Random vs regularized OPV: Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 99 (2012) 204.
- [13] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes, *Organic Elec.* 4 (2003) 89103.
- [14] B. A. Gregg, Transport in Charged Defect-Rich p-Conjugated Polymers, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 5899.
- [15] B. A. Gregg, Charged defects in soft semiconductors and their influence on organic photovoltaics, *Soft Matter.*, 5 (2009) 2985

- [16] A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Controlled n-type doping of a molecular Organic semiconductor: naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) doped with bis (ethylenedithio)- tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 4340-4343.
- [17] A. Veysel Tunc, A. De Sio, D. Riedel, F. Deschler, E. Da Como, J. Parisi, E. von Hauff, Molecular doping of low-bandgap-polymer: fullerene solar cells: Effects on transport and solar cells, *Org. Electron.*, 13 (2012) 290.
- [18] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, Controlled p-type doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 195208.

# Investigation of the Effects of Doping and Recombination of Charge Carriers in Polymer Bulk Heterojunction P3HT:PCBM Solar Cells

Ali Mahmoudloo

Department of Physics Education, Farhangian University, P.O. Box 14665-889, Tehran, Iran

## Abstract

Properties of charge carriers transport in organic semiconductors depend on the presence and distribution of trap sites. As we know, traps are the result of disorder in polymer molecules and chains caused by physical or chemical impurities in the structure of organic semiconductors. From the point of view of crystal defects that cause changes in energy levels and create an energy gap in the band theory, The transport properties of the charge carriers in these types of systems will also undergo changes, and the most important parameter will be localized or getting trapped in the conduction process. In this paper, we have investigated the effects of basic parameters on the performance of heterojunction organic solar cells as well as charge transfer using different carrier recombination models. In order to simulate these processes, we have studied the basic parameters of bulk organic solar cells with P3HT:PCBM structure by using the self-consistent solution of drift- diffusion equations and Poisson's equation, as well as using different recombination models through the finite element method. We have also investigated the effects of n-type and p-type impurity in the polymers used in a bulk organic solar cell with P3HT:PCBM structure by using the drift-diffusion model and the use of different models presented for the recombination of charge carriers. In most of the presented theoretical models and studies, the active area in organic solar cells is assumed to be intrinsic, while this assumption has some problems for their study and optimization, and the contribution of doping

polymers. The studied structure is shown in figure (3). This structure includes the active area with a P3HT:PCBM bulk structure with a thickness of 100 nm.

**Key words:** Polymer Solar Cell, drift – diffusion Model, charges Transport, charge Carrier Recombination, geminate Combination