

تأثیر لایه نازک PEDOT:PSS روی زیر لایه ITO، بر خواص سلول خورشیدی آلی دو لایه‌ای شامل فولرن و فتالوسیانین مس

محمد مرادی* و رسول اژتیان

آزمایشگاه لایه های نازک، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده در این تحقیق دو نمونه سلول خورشیدی با استفاده از مواد آلی فولرن (C₆₀) به عنوان پذیرنده الکترون (نوع n) و فتالوسیانین مس (CuPc) به عنوان پذیرنده حفره (نوع p) در خلاء حدود ۱۰^{-۶} mbar ساخته شده است. الکتروود شفاف نمونه اول فقط از یک لایه ITO تشکیل شده است در حالی که در نمونه دوم یک لایه اضافی از ماده PEDOT:PSS را نیز روی ITO لایه نشانی کردیم تا تأثیر این لایه را بر منحنی ولتاژ - جریان سلول مورد بررسی قرار دهیم. سپس نمودارهای ولتاژ - جریان آنها را در شرایط یکسان و در حالتهای تاریکی و روشنایی رسم کردیم. با مقایسه این نمودارها دریافتیم که جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز و در نتیجه بازدهی نمونه دوم از نمونه اول بیشتر می‌باشد که دلیل آن را نیز نقش لایه PEDOT:PSS در هموار کردن سطح ناصاف ITO و کاهش نشتی جریان بین الکتروودها می‌باشد.

کلمات کلیدی سلول خورشیدی آلی، فتالوسیانین روی، فولرن، اکسایتون.

Effect of the PEDOT:PSS Thin Layer Coated on ITO Substrate on Two Layers Organic Solar Cells Properties Consist of Fullerene Copper Phtalocyanine

M. Moradi* and R. Ejeian

Thin Films Lab, Physics Department, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

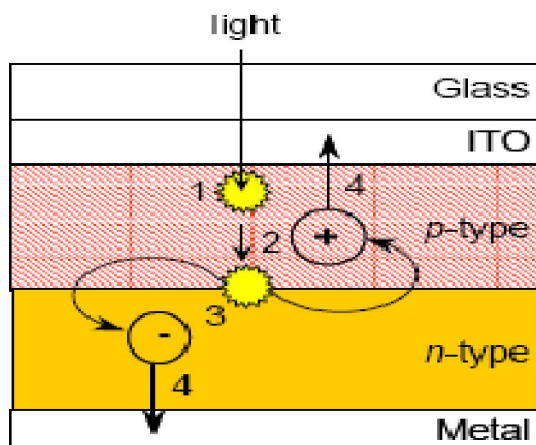
Abstract In this paper two sample organic solar cells consist of Fullerene (n-type) and Copper Phtalocyanine (p-type) in high vacuum has been fabricated. The transparent electrode of foist sample has only an ITO layer, but we coated an extra layer from PEDOT:PSS on ITO layer in second sample to study the effect of this PEDOT:PSS layer on solar cell properties. Then we draw their I-V curves that short circuit current I_{SC} and open circuit voltage V_{OC} and thus the efficiency of the second sample is more than the first. The PEDOT:PSS layer smoothes the surface roughness of ITO and decreases the current leakage between electrodes.

Keywords Organic Solar Cell, Copper Phtalocyanine, Fullerene, Exciton.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فیزیک.

تلفن: - دورنگار: - پیام‌نگار: m84_moradi@yahoo.com



۱- مقدمه

سلول‌های خورشیدی ابزاری هستند که انرژی تابشی نور خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. پدیده تولید ولتاژ و جریان با این روش، پدیده فوتولتایی نامیده می‌شود. تابش نور به سطح این وسایل که از قطعات نیم‌رسانا تشکیل شده‌اند، باعث آزاد شدن بارهای الکتریکی در آنها شده و در نتیجه این بارها می‌توانند آزادانه در داخل نیم‌رساناها حرکت کرده و توسط الکترودهایی که دو طرف سلول تعبیه شده جمع‌آوری و وارد مدار شوند.

سلول‌های خورشیدی آلی برای به نتیجه رسیدن به چندین فرآیند کلیدی نیاز دارند. این فرآیندها عبارتند از: جذب نور، تشکیل اکسایتون، انتقال اکسایتون به طرف مرز p-n که منجر به پراکندگی بار می‌شود و در پایان انتقال بار به الکترودها. عملکرد یک سلول خورشیدی را در شکل ۱ خلاصه کرده‌ایم. با جذب یک فوتون یک الکترون در اثر نور برانگیخته می‌شود که در یک حالت مقید ترکیبی از الکترون و حفره می‌باشد. این حالت مقید به دلیل جاذبه کولبی میان دو ذره است که به اکسایتون معروف است. سپس اکسایتونها در میان لایه فعال انتشار می‌یابد تا زمانی که بارها تجزیه (یا بازترکیب) شوند. سپس بارهای جدا شده به سوی الکترودهای مربوطه جریان می‌یابند و شارشی از بار به وجود می‌آید [۱].

الکترون و حفره مذکور که به ترتیب یک ذره باردار منفی و مثبت هستند، هر دو قادر به حرکت می‌باشند. این ذرات در درون نیمه هادی پراکنده می‌شوند و سرانجام در محل تلاقی نیم‌رسانا و الکترودها به یک سد انرژی برخورد می‌کنند که به ذرات باردار با یک نوع علامت اجازه عبور می‌دهد ولی مانع عبور ذرات با علامت مخالف آن می‌شود. به این ترتیب ذرات باردار مثبت توسط آند (الکترون گیرنده یا تابع کار بالا در اینجا ITO) و ذرات با بار منفی توسط کاتد (الکترون دهنده

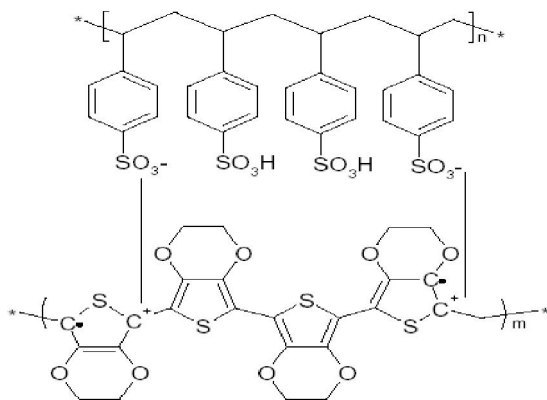
شکل ۱. فرآیندهایی که در سلول‌های خورشیدی اتفاق می‌افتد. (۱) جذب نور و تشکیل اکسایتون (۲) انتقال اکسایتون (۳) تجزیه اکسایتون به الکترون - حفره (۴) انتقال بار به الکترودها [۱].

یا تابع کار پایین در اینجا AL) جمع‌آوری می‌شوند. جریان الکتریکی پدید آمده از این مجموعه باردار توسط سیم‌های فلزی به مصرف کننده‌ی الکتریکی، منتقل می‌شود.

فیلم‌های نازک ITO به علت دارا بودن ویژگی‌های مثبت نظیر شفافیت بالا در ناحیه مرئی، رسانایی خوب الکتریکی و انعکاس امواج مادون قرمز در ابزارهای اپتو الکترونیکی مورد استفاده بسیار قرار گرفته‌اند [۲،۳].

ITO مخفف ایندیم تین اکساید می‌باشد، که مخلوطی از اکسید ایندیم و اکسید قلع با نسبت ۹ به ۱ است. گاف انرژی آن حدود ۳/۷ eV بوده که این باند انرژی بزرگ اجازه جذب طول موج‌های بلندتر از ۳۵۰nm را نمی‌دهد، در نتیجه دارای شفافیت بالایی می‌باشد.

از لایه‌های نازک ITO، به عنوان الکتروده در تماس با نور، که بایستی علاوه بر رسانایی الکتریکی از شفافیت بالایی نیز به منظور عبور نور به داخل سلول برخوردار باشد، استفاده می‌گردد. در سلول‌های خورشیدی آلی ضخامت لایه‌های فعال



شکل ۲. ساختار شیمیایی PEDOT:PSS [۵]

به روش تبخیر حرارتی در خلاء 10^{-6} m.bar با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی Vacuum Coating Unit Model_15F6 بر روی زیر لایه شیشه‌ای لایه نشانی نموده و تحت تأثیر تابش نور سفید لامپ، ولتاژ آن را اندازه گرفتیم. در یکی از سلول‌ها از رسانای شفاف ITO (ساخته شده در آزمایشگاه لایه نازک) [۸] به عنوان الکترود در تماس با نور و جمع کننده بار استفاده شده است. در سلول دیگر از زیر لایه ITO/PEDOT:PSS که PEDOT:PSS به روش اسپین کوتینگ روی لایه ITO لایه نشانی شده است، استفاده کرده‌ایم.

برای تبخیر حرارتی مواد آلی از بوتله های مولیبدنی استفاده شد. دمای تبخیر CuPc ۵۰۰ درجه سانتیگراد و دمای تبخیر C₆₀، ۵۵۰ درجه سانتیگراد گزارش شده است. قبل از تبخیر شدن، به منظور یکنواخت شدن دمای کل بوتله، آنها را چند دقیقه در دمای حدود ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد (۶۰٪ تا ۸۰٪ دمای تبخیرشان) نگه داشتیم. لایه‌ها را با نرخ ۰/۲ تا ۰/۴ نانومتر بر ثانیه به ترتیب لایه نشانی کردیم (اول فتالوسیانین مس به ضخامت ۱۰۰nm و سپس فولرن به ضخامت ۳۰nm لایه نشانی شد). فشار قبل از لایه نشانی 3×10^{-6} mbar و حین لایه نشانی به 10^{-5} mbar می‌رسید. بعد

بسیار کم و از مرتبه چند ده نانومتر می‌باشد، در نتیجه فاصله بین الکترود بالایی (ITO) و الکترود پایینی (Al) بسیار کم می‌باشد. چون لایه‌های ITO دارای سطحی ناصاف هستند، فاصله اندک بین دو الکترود موجب نشستی جریان در سلول خورشیدی و کاهش بازدهی آن می‌گردد.

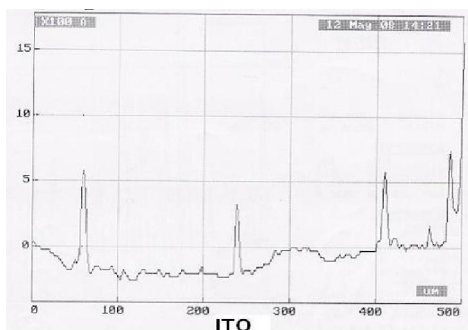
برای کاهش ناهمواری سطح ITO، از روشی که خصوصاً در سلول‌های خورشیدی آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد، لایه نشانی ماده PEDOT:PSS روی ITO می‌باشد.

PEDOT و PSS دو ماده پلیمری می‌باشند که به راحتی در آب حل می‌شوند و مخلوط آنها به نسبت مساوی با روش لایه نشانی چرخشی روی زیر لایه قرار می‌گیرد. این ماده که شفافیت حدود ۸۰٪ و رسانایی الکتریکی از مرتبه 10^3 S/cm، وقتی که ضخامتی در حدود ۸۰nm دارد، قویاً رسانایی نوع p داشته و به عنوان انتقال دهنده خوب حفره و لایه سدی الکترون مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۴] در شکل ۲ ساختار شیمیایی PEDOT:PSS نشان داده شده است.

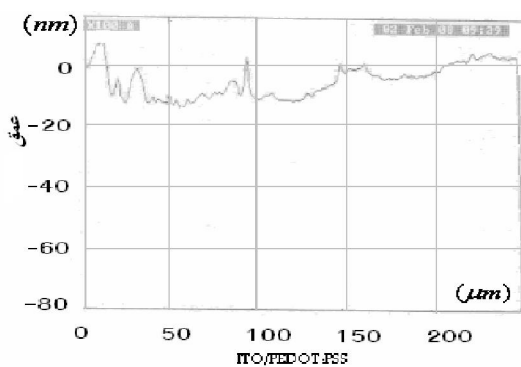
مزیت استفاده از لایه PEDOT:PSS روی لایه ITO در سلول‌های خورشیدی آلی، علاوه بر هموار کردن سطح ITO که موجب جلوگیری از اتصال بین الکترودها می‌شود، این است که چون PEDOT:PSS تابع کار بالاتری نسبت به ITO دارد، موجب شکل گیری یک تماس همبند با لایه‌های فعال سلول می‌شود که باعث افزایش بازدهی جمع آوری بار می‌گردد [۶،۷].

۲- نحوه انجام آزمایش

در این تحقیق دو نمونه سلول خورشیدی دو لایه‌ای از مواد آلی فولرن (C₆₀) با فورمول شیمیایی شکل ۳-الف به عنوان پذیرنده الکترون (نوع n) و فتالوسیانین مس (CuPc) با فورمول شیمیایی شکل ۳-ب به عنوان پذیرنده حفره (نوع p)



شکل ۴. ناهمواری سطح ITO.



شکل ۵. ناهمواری سطح PEDOT:PSS.

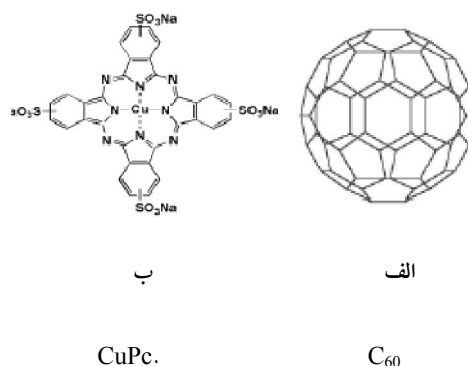
می‌دانیم که میدان الکتریکی روی سطح رسانا در نقاط تیز بیشتر می‌باشد و اگر یک سلول خورشیدی را بصورت یک خازن مسطح در نظر بگیریم برای میدان داخل این خازن داریم:

$$E_0 = \frac{V}{l} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که V اختلاف پتانسیل دوسر خازن و l فاصله بین دو سطح خازن است. حال اگر برآمدگی در داخل این خازن وجود داشته باشد، میدان داخل آن به صورت زیر افزایش می‌یابد:

$$E = E_0 k \quad \text{رابطه (۲)}$$

از لایه نشانی مواد آلی، مرحله لایه نشانی الکتروود دوم (آلومینیوم) می‌باشد. بدین منظور صبر کردیم تا دمای زیر لایه به دمای محیط برسد، سپس برای جلوگیری از اتصال آلومینیوم با ITO از لبه‌ها، به کمک یک ماسک لبه‌های آن را پوشانیدیم. آنگاه ۱۰۰nm آلومینیوم را در سه مرحله، ۲۰nm، ۳۰nm و ۵۰nm (برای جلوگیری از اتصال آلومینیوم با ITO در اثر نفوذ



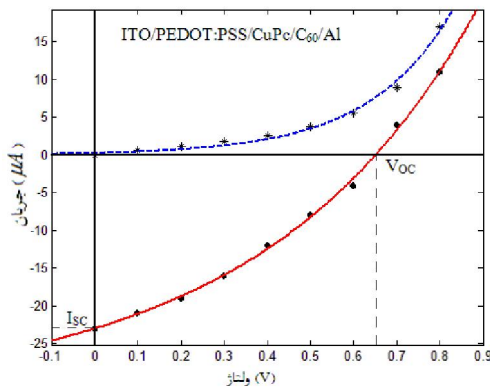
شکل ۳. ساختار شیمیایی الف) C₆₀ و ب) CuPc [۵]

آن در لایه‌ها) هر کدام به فاصله ۲۰ دقیقه لایه نشانی کردیم.

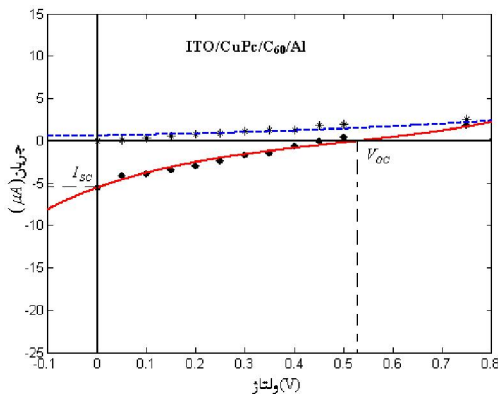
۳- نتایج و بحث

ناهمواری سطح لایه‌های ITO به روش آلفا استپ اندازه گیری شد. همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود سطح ITO بسیار ناهموار می‌باشد و بیشینه اختلاف بین نقاط برآمده و فرو رفته حدود ۳۰nm می‌باشد. این ناهمواری سطح الکتروود ITO خصوصاً در سلول‌های خورشیدی آلی به علت نازک بودن بیش از حد لایه‌ها که ناشی از کوچک بودن تحرک پذیری حامل‌های بار است، می‌تواند موجب اتصال بین الکتروودهای مثبت و منفی شود.

ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/Al مقدار ولتاژ مدار باز برابر ۰/۶۵V و جریان مدار کوتاه ۲۳μA می‌باشد و برای سلول ITO/CuPc/C₆₀/Al مطابق شکل ۷ مقدار ولتاژ مدار باز برابر ۰/۵V و جریان مدار کوتاه ۵/۵μA می‌باشد.



شکل ۶. منحنی ولتاژ جریان در تاریکی (نقطه چین) و تحت تابش برای ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/Al



شکل ۷. منحنی ولتاژ جریان در تاریکی (نقطه چین) و تحت تابش برای ITO/CuPc/C₆₀/Al

که k ضریب تقویت میدان بوده و با ارتفاع ناهمواری نسبت مستقیم و با شعاع انحنا آن نسبت عکس دارد.

$$k = \frac{h}{r} \quad \text{رابطه (۳)}$$

در نتیجه باید انتظار وجود میدان‌هایی قوی در این نقاط و به دنبال آن نشتی جریان الکتریکی بین الکترودها را داشته باشیم. چگالی جریان تونل زنی کوانتمی که با معادله معروف چگالی جریان فولر - نوردهایم (معادله ۴) داده می‌شود، با افزایش میدان به شدت افزایش یافته و نشتی جریان الکتریکی و اتصال کوتاه بین الکترودها در داخل سلول ایجاد می‌کند.

$$J = D \cdot E^2 \cdot \exp\left[-\alpha \frac{W^2}{E}\right] \quad \text{رابطه (۴)}$$

که D ضریب فولر - نوردهایم بوده و به تابع کار (W) وابسته بوده ولی وابسته به میدان E نیست.

$$D = \left(\frac{e^3}{8\pi h w} \right) = \left(\frac{1.53 \cdot 10^{-6}}{w [\text{eV}]} \right) \quad \text{رابطه (۵)}$$

بعد از لایه نشانی PEDOT:PSS روی ITO دوباره ناهمواری سطح را اندازه گیری کردیم که نمودار آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

با مقایسه شکل‌های ۴ و ۵ مشخص است که سطح ITO بعد از لایه نشانی PEDOT:PSS به میزان قابل توجهی هموارتر شده است و بیشینه اختلاف بین برآمده و فرو رفته آن به ۱۵nm رسیده است. با هموارتر شدن سطح الکتروود ITO از شدت میدان در نقاط برآمده نیز کاسته می‌شود که به کاهش جریان نشتی در سلول خورشیدی منجر خواهد شد.

بعد از اتمام مراحل لایه نشانی سطح سلول با مساحت حدود ۴cm^۲ را در معرض تابش نور سفید قرار داده و منحنی ولتاژ - جریان، که اصلی ترین مشخصه سلول خورشیدی است را رسم کردیم.

همانگونه که در نمودار شکل ۶ دیده می‌شود برای سلول

۴- نتیجه گیری

قرص‌های ترکیبی پودرهای SnO_2 و In_2O_3 "مجموعه مقالات هشتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، اردیبهشت ۸۶"

هدف از این تحقیق، تأثیر لایه اضافی PEDOT:PSS که روی ITO لایه نشانی شده، بر منحنی ولتاژ - جریان سلول‌های خورشیدی آلی است. با مقایسه تصویر ناهمواری سطح ITO قبل و بعد از لایه نشانی PEDOT:PSS مشاهده شد که بعد از لایه نشانی این ماده، سطح صاف‌تری بدست می‌آید. با استفاده از نمودارهای ولتاژ - جریان این دو سلول می‌بینیم که با هموارتر شدن سطح الکتروود ITO با لایه نشانی PEDOT:PSS مقادیر ولتاژ مدار باز (V_{oc}) و جریان مدار کوتاه (I_{sc}) بیشتر شده و همچنین نمودار ولتاژ - جریان بیشتر حالت دیودی به خود می‌گیرد و نمایی می‌شود. پس نتیجه می‌گیریم که با لایه نشانی PEDOT:PSS و هموار شدن سطح ITO، از شدت میدان الکتریکی در نقاط برآمده روی سطح کاسته شده و نشتی جریان در اثر پدیده‌ی تونل زنی الکترون که از رابطه (۴) بدست می‌آید، کاهش می‌یابد و مقدار جریان مدار کوتاه به صورت محسوسی افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Andrew J. Lewis, Ph. D. Thesis, "Characterization of Organic Materials for Photovoltaic Devices", *University of St Andrews*, September 20, 2006
2. Yu G, Gao J, Hamelin J C, Wudl F and Heeger A J 1995 *Science* 270 1789
3. Granström M, Petritsch K, Arias A C, Lux A, Andersson M R and Friend R H 1998 *Nature* 395 258
4. H. Jurgen Prall, *Tandem solar cells*, Universitat linz, November 2005.
5. Martin Egginger, "Zn-Phthalocyanine/ C_{60} Solar Cells", *Johannes Kepler University Linz*, (2005)
6. Harald R. Kerp and Ernst E. van Faassen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 1761-1763
7. Simon J and Andr'e J-J 1985 *Molecular Semiconductors* (Berlin: Springer)

[۸] موسی نخعی بدرآبادی، رسول ازنیان، علی محمد احمدی، سارا پناهیان ژند، "تولید لایه نازک ITO به روش تبخیر فیزیکی در خلاء توسط اشعه الکترون از