

Polymer Solar Cells and their Performance Mechanism and Characterization

Sholeh Kazemifard¹, Leila Naji^{1*}, Faramarz Afshar Taromi²,
Zahra Fakharan¹

1. Department of Chemistry, 2. Department of Polymer Engineering & Color Technology,
Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 20 November 2015, Accepted: 6 February 2016

Abstract

Solar cells are devices that directly convert the sunlight into electricity by photovoltaic effect. Photovoltaic effect was discovered in 1839 by Bequerel. In recent years, different generations of solar cells have been developed. There are different types of solar cells including silicone solar cells, dye-sensitized solar cells, quantum dot solar cells, organic solar cells and new generations. Among different kinds of solar cells, polymer solar cells have attracted a lot of attention because of their flexibility, light weight, possibility of designing of materials for their construction, high absorption coefficient, solution processability and production by low-cost technologies. In this review, polymer solar cells and conjugated conductive polymers as applied in active layers and their characteristics as conjugated polymers are introduced. In recent times advances are made on active layer architecture in order to increase power conversion efficiency. Finally, their corresponding characterization methods and their most important parameters are discussed.

Key Words

polymer solar cell,
conjugated polymer,
exciton,
bulk heterojunction,
performance mechanism

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leilanaji@aut.ac.ir

مروری بر سلول‌های خورشیدی پلیمری، سازوکار عملکرد و مشخصه‌یابی آن‌ها

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال ششم، شماره ۳

صفحه ۵۴-۴۴، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

شعله کاظمی فرد^۱، لیلا ناجی^{۲*}، فرامرز افشار طارمی^۳، زهرا فخاران^۴

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۱- گروه مستقل شیمی و ۲- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

دریافت: ۱۳۹۴/۸/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۷

سلول خورشیدی دستگاهی است که قابلیت تبدیل انرژی خورشید را به انرژی الکتریکی با استفاده از اثر فوتوولتایی دارد. در سال‌های اخیر، به دلیل توسعه نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی، انواع گوناگونی از آن‌ها، شامل سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، حساس شده به رنگدانه، نقاط کوانتومی، آلی و نسل‌های جدید ساخته شده‌اند. در میان انواع مختلف این سلول‌ها، نوع پلیمری آن به دلیل انعطاف‌پذیری، وزن سبک، امکان طراحی مواد به کار رفته در ساختار آن‌ها، ضریب جذب زیاد، فرایندپذیری در حالت محلول و فنون ساخت ارزان قیمت توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. در این مقاله، سلول‌های خورشیدی پلیمری و پلیمرهای رسانای مزدوج که در ساختار لایه فعال به کار گرفته می‌شوند، همراه با ویژگی‌های پلیمرهای مزدوج، معرفی می‌شوند. در ادامه نیز، به بررسی پیشرفت‌های اخیر در معماری ساختار لایه فعال این دستگاه‌ها، به منظور افزایش بازده تبدیل انرژی پرداخته می‌شود. در پایان، روش‌های مشخصه‌یابی این دستگاه‌ها و مهم‌ترین پارامترهای آن‌ها بیان می‌شوند.

چکیده



شعله کاظمی فرد



لیلا ناجی



فرامرز افشار طارمی



زهرا فخاران

واژگان کلیدی

سلول خورشیدی پلیمری،
پلیمر مزدوج،
اکسایتون،
ناجور اتصال توده‌ای،
سازوکار عملکرد

مقدمه

مروزی بر سلول‌های خورشیدی پلیمری، سازوکار عملکرد...

منابع انرژی تجدیدپذیر، مانند انرژی خورشید، باد، جزرومد و زمین‌گرمایی بی‌انتهاستند و محدودیت کاربری ندارند. در مقابل، منابع انرژی تجدیدناپذیر مانند نفت، گاز و زغال سنگ به دلیل محدود بودن رو به اتمام هستند. سوخت‌های فسیلی و منابع تجدیدناپذیر با تولید فراوان انرژی و آلاینده‌های زیست‌محیطی، به گرم‌تر شدن کره زمین منجر می‌شوند [۱]. در سال ۲۰۰۵، مصرف جهانی الکتریسیته به ۳۹۰۰ GW و در سال ۲۰۱۰ به ۴۲۰۰ GW رسید. انتظار می‌رود، این مقدار در سال ۲۰۳۰ به ۶۰۰۰ GW و در سال ۲۰۵۰ به حدود ۱۳ TW افزایش یابد. خورشید سالانه معادل 3×10^{24} J انرژی تولید می‌کند که این مقدار ده هزار برابر بیش از مصرف انرژی جمعیت کنونی جهان است. بنابراین، اگر تنها ۱٪ سطح کره زمین به وسیله سلول‌های خورشیدی با بازده ۱۰٪ پوشانده شود، انرژی لازم برای جهان تأمین می‌شود [۲،۳].

دستگاه‌های فوتوولتایی یا سلول‌های خورشیدی، انرژی خورشید را به جریان الکتریسیته تبدیل می‌کنند. امروزه، نسل‌های مختلفی از سلول‌های خورشیدی طراحی شده‌اند که به دو گروه کلی سلول‌های خورشیدی غیرآلی و آلی دسته‌بندی می‌شوند. در میان سلول‌های خورشیدی آلی، سلول‌های خورشیدی پلیمری به دلیل مزایای فراوان مانند انعطاف‌پذیری، وزن کم، قابلیت کاربرد گسترده مواد در ساخت آن‌ها و فرایندپذیر بودن در حالت محلول بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. در مقاله مروری پیش رو، سلول‌های خورشیدی پلیمری معرفی شده و درباره نحوه عملکرد آن‌ها، مواد پلیمری به کار رفته در ساخت، انواع دسته‌بندی و مشخصه‌یابی آن‌ها توضیحاتی ارائه می‌شود.

معرفی سلول‌های خورشیدی پلیمری

در دهه اخیر، سلول‌های خورشیدی پلیمری به دلیل مزایای پیش‌گفته، مورد توجه قرار گرفته‌اند. این دستگاه‌ها از مزایایی مانند وزن کم، انعطاف‌پذیری مناسب و ضریب جذب زیاد برخوردارند. ضخامت چندصد نانومتری سلول‌های خورشیدی پلیمری برای جذب بیشتر تابش فرودی خورشید کافی است و می‌توان آن‌ها را با فنون ساخت ارزان‌قیمت، مانند پوشش‌دهی چرخشی (spin coating) و چاپ‌کردن تهیه کرد. از سوی دیگر، ساخت آن‌ها به شکل انعطاف‌پذیر امکان‌پذیر است. سلول خورشیدی پلیمری از سه بخش اصلی آند، کاتد و لایه فعال تشکیل می‌شود. در مقیاس آزمایشگاهی روش‌های مختلفی را می‌توان برای ساخت لایه‌های سلول خورشیدی پلیمری به کار برد که در ادامه به توضیح آن‌ها

پردازشته می‌شود.

پوشش‌دهی چرخشی روشی متداول برای پوشش‌دهی لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری است. بدین منظور، از دستگاه پوشش‌دهی چرخشی استفاده می‌شود که قابلیت تنظیم سرعت را در زمان پوشش‌دهی دارد. همچنین، به منظور تشکیل لایه‌هایی با ضخامت کم یا زیاد یا با شکل‌شناسی یکنواخت، تغییر سرعت چرخش دستگاه در جهت مطلوب امکان‌پذیر است. آشکار است، در سرعت‌های زیاد دستگاه پوشش‌دهی چرخشی، ضخامت‌های کمتر به دست می‌آید. این روش، به دلیل اتلاف بیش از حد مواد از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

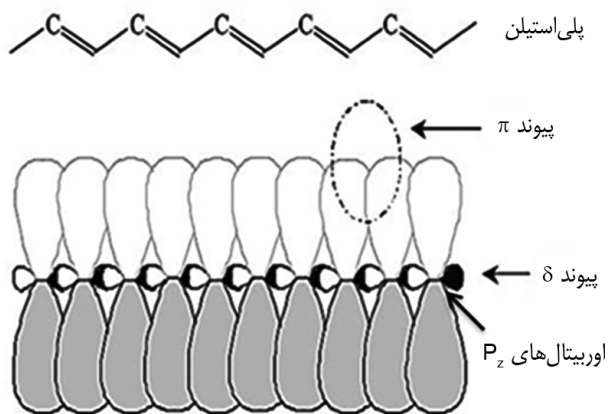
در این روش، محلولی از مواد مدنظر بر زیرلایه‌ای مناسب پوشش‌دهی می‌شود. بدین ترتیب که با چرخش دستگاه در سرعت و شتاب کنترل شده، لایه نازکی از مواد (چند ده نانومتر) روی زیرلایه قرار می‌گیرد. ضخامت، شکل‌شناسی و توپوگرافی سطحی فیلم تهیه شده با این روش بسیار تکرارپذیر است. ضخامت فیلم به دست آمده به سرعت چرخش و گرانشی محلول بستگی دارد.

در روش دیگری که پوشش‌دهی تیغه‌ای (doctor blading) نامیده می‌شود، در اثر حرکت تیغه تیز در فاصله‌ای معین نسبت به زیرلایه، لایه نازکی از مواد بر سطح زیرلایه به جا می‌ماند. در این روش، نسبت به روش قبل در مصرف مواد به کار گرفته شده بیشتر صرفه‌جویی می‌شود، اما این فن کند است. بنابراین، برای محلول‌هایی با غلظت زیاد که تمایل به تجمع یا تبلور دارند، مناسب نیست.

ریخته‌گری روش ساده دیگری در تهیه فیلم‌های نازک است که به تجهیزات پیچیده نیاز ندارد. در این فن، محلولی از مواد مدنظر ریخته‌گری و روی سطح زیرلایه قرار می‌گیرد و سپس خشک می‌شود. شایان توجه آن که، کنترل ضخامت فیلم‌ها در این روش دشوار است.

در روش دیگری با نام چاپ جوهرافشان، قطره‌های ریزی از محلول نمونه روی سطح زیرلایه پاشیده می‌شود. تشکیل این قطره‌ها با اعمال فشار مکانیکی روی محلول نمونه انجام‌پذیر است. سپس، این قطره‌ها باردار می‌شوند و با کمک میدان الکتریکی به سمت زیرلایه شتاب می‌یابند. در این روش، محلول نمونه باید از گرانش کمی برخوردار بوده و از نظر الکتریکی باردار باشد. بدین ترتیب، می‌توان چند لایه از مواد مختلف را به سادگی روی هم پوشش داد.

نکته مهم در روش‌های مختلف پوشش‌دهی، ضخامت لایه فعال سلول خورشیدی پلیمری است. به طور کلی، این سلول‌ها ضخامت



شکل ۱- نمای هم‌پوشانی جانبی اوربیتال‌های p_z برای تشکیل پیوند π در پلیمر رسانا مزدوج [۸].

نور و دستگاه‌های فوتوولتایی شده است [۸]. پلیمرهای مزدوج از اسکلت کربنی غیراشباع ساخته شده‌اند، بدین معنی که پیوندهای یگانه و دوگانه به‌طور متناوب در آن‌ها تکرار می‌شود. در ساختار این ترکیبات هر اتم کربن با هیبرید شدن sp^3 به سه اتم کربن دیگر متصل می‌شود و الکترون دیگر در اوربیتال p_z عمود بر صفحه مولکول قرار می‌گیرد. هم‌پوشانی جانبی با اوربیتال‌های p_z اتم‌های کربن مجاور این الکترون‌ها را نامستقر می‌کند و موجب تشکیل پیوند π نامستقر می‌شود. در اثر این موضوع، رسانایی الکتریکی در پلیمرهای مزدوج رخ می‌دهد [۷]. شکل ۱ هم‌پوشانی جانبی اوربیتال‌های p را برای تشکیل پیوند π نامستقر در پلی‌استیلن، به‌عنوان ساده‌ترین پلیمر رسانا مزدوج نشان می‌دهد [۹].

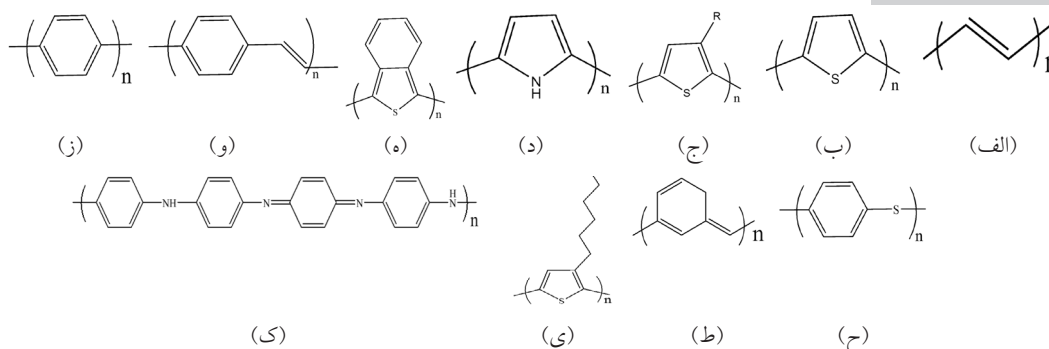
ترازهای انرژی مولکولی پیوند π (بالترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، HOMO) و پیوند π^* (پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده، LUMO) ویژگی‌های اساسی پلیمر مزدوج را مشخص می‌کنند. تفاوت انرژی میان HOMO و LUMO به‌عنوان نوار فاصله شناخته می‌شود که عهده‌دار ویژگی‌های مختلف مانند جذب، نوردرخشایی (photoluminescence) و انتقال بار نور القایی در پلیمرهای مزدوج است. از دیدگاه دیگر، همان‌گونه که در نیمه‌رساناهای غیرآلی تعریف می‌شود، نوار فاصله پلیمرهای مزدوج، اختلاف انرژی میان نوارهای ظرفیت و رسانش است. انرژی نوار ظرفیت برابر با پتانسیل یون‌شدن، یعنی انرژی لازم برای حذف یک الکترون از بالاترین تراز اشغال شده است. در حالی که انرژی نوار رسانش برابر با الکترون‌خواهی، یعنی مقدار انرژی به‌دست آمده در اثر افزودن یک الکترون به پایین‌ترین تراز اشغال نشده، تخمین زده می‌شود [۸]. پلیمرهای مزدوج ثابت دی‌الکتریک اندکی دارند. در نتیجه، در اثر تابش خورشید ابتدا جفت الکترون-

نانومتری دارند. اما طول مسیر نفوذ در لایه فعال برای انتقال الکترون، از حفره دهنده به پذیرنده الکترون در حدود ۱۰ nm است که معماری لایه فعال و ضخامت آن در این انتقال‌ها بسیار مؤثر است.

تولید سلول‌های خورشیدی پلیمری در مقیاس صنعتی با روش تولیدی آن‌ها در آزمایشگاه متفاوت است. برای پوشش‌دهی در مقیاس تجاری از روش‌های پیوسته استفاده می‌شود. مهم‌ترین این روش‌ها فن غلتک است که با عنوان قرقره به قرقره یا غلتک به غلتک شناخته می‌شود. در این روش از زیرلایه‌های انعطاف‌پذیری استفاده می‌شود که روی غلتک حرکت می‌کنند. بدین ترتیب، این روش تاکنون تنها به‌منظور ساخت سلول‌های خورشیدی پلیمری انعطاف‌پذیر استفاده شده است. در این روش، پس از شست‌وشوی مناسب و آماده‌سازی زیرلایه با روش‌هایی، مانند پوشش‌دهی، لایه فعال به ضخامت ۱۰۰-۲۰۰ nm پوشش‌دهی می‌شود. سپس، لایه تماس فلزی روی آن ایجاد شده و عملیات گرمادهی و خشک‌کردن انجام می‌شود. اگر ترکیبات لایه فعال به هوا یا رطوبت حساس باشند، تمام فرایند باید در جو بی‌اثر یا هوای خشک انجام شود [۴،۵]. فنونی مانند قرقره به قرقره امکان تولید روزانه 1000 m^2 تا 10000 m^2 از مدول‌های پلیمری را فراهم می‌کنند. در حالی که تولید چنین مساحتی از صفحه‌های سیلیکونی یک سال به طول می‌انجامد. هزینه ساخت سلول‌های خورشیدی پلیمری بین $48 \text{ \$/m}^2$ تا $138/9 \text{ \$/m}^2$ تخمین زده می‌شود. با در نظر گرفتن بازده تبدیل انرژی ۵٪ و پایداری ۵ ساله هزینه تولید مدول‌های پلیمری بین $1 \text{ \$/W}$ تا $2/83 \text{ \$/W}$ برآورد می‌شود. این هزینه‌ها سلول‌های خورشیدی پلیمری را از جنبه اقتصادی با سلول‌های خورشیدی سیلیکونی قابل رقابت می‌سازد [۶]. در لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری، پلیمرهای رسانای مزدوج به‌عنوان ترکیبات دهنده و پذیرنده الکترون به‌کار می‌روند [۷]. در ادامه به معرفی این ترکیبات پرداخته می‌شود.

پلیمرهای مزدوج

اساس کار سلول‌های خورشیدی پلیمری بر پایه استفاده از ترکیبات پلیمری مزدوج در لایه فعال استوار است. هر سلول خورشیدی پلیمری از سه جزء اصلی نورآند، لایه فعال و کاتد تشکیل شده است که در بخش مربوط به تفصیل شرح داده می‌شود. ویژگی‌های الکترونیکی منحصر به فرد پلیمرهای مزدوج موجب استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف، از جمله حسگرهای چندجزئی، باتری‌ها و تجهیزات الکترونیکی آلی مانند دیودهای آلی نشرکننده



شکل ۲- ساختار شیمیایی برخی پلیمرهای π -مزدوج: (الف) پلی استیلن، (ب) پلی تیوفن، (ج) پلی (۳-آکیل) تیوفن، (د) پلی پیرول، (ه) پلی ایزوتیانفتن، (و) پلی پارافنیلن وینیلن، (ز) پلی پارافنیلن، (ح) پلی پارافنیلن سولفید، (ط) پلی هپتادیان، (ی) پلی (۳-هگزیل) تیوفن و (ک) پلی آنیلین (PANI) [۱۰].

با طول موج حداکثر ۱۰۰۰ nm جذب می شود که این مقدار معادل ۸۰٪-۷۰٪ انرژی کل خورشید است. این مقدار کاهش در نوار فاصله موجب دو یا سه برابر شدن بازده تبدیل انرژی در سلول های خورشیدی پلیمری می شود.

- انتقال های زیاد در حاملان بار: فراوان بودن انتقال های حاملان بار در پلیمرهای رسانای مزدوج به ایجاد طول نفوذ الکترون های مطلوب و حفره های تولید شده در فرایند نورولتایی منجر می شود و باز ترکیب حاملان بار را در لایه فعال کاهش می دهد. بدین ترتیب، جریان تولید شده در دستگاه افزایش می یابد.

- شکل شناسی مناسب: شکل شناسی فیلم نازک تهیه شده از پلیمر رسانا به سرعت تبخیر حلال، سرعت چرخش در زمان پوشش دهی با روش چرخشی و غلظت محلول پلیمری بستگی دارد. تبخیر آهسته حلال، موجب افزایش نظم در ساختار فیلم نازک پلیمر و افزایش طول مسیر مزدوج می شود. گرمادهی فیلم های نازک پس از پوشش دهی می تواند شکل شناسی آن ها را بهبود بخشد. البته لازم است، دما و زمان گرمادهی به دقت کنترل شود.

- پایداری: پایداری سلول های خورشیدی در هوا، به منظور استفاده تجاری از آن ها بسیار مهم است. تخریب لایه پلیمری و شکل شناسی آن موجب ناپایداری سلول خورشیدی پلیمری در برابر هوا می شود.

- تراز انرژی HOMO و LUMO مناسب: مقدار انرژی تراز HOMO در پلیمرهای رسانا می تواند احتمال اکسایش آن ها در مجاورت هوا و مقدار پایداری دستگاه را معین کند. آستانه اکسایش در هوا در مقایسه با تراز خلأ حدود ۵/۳ eV است. مقدار انرژی تراز HOMO در پلیمر رسانا نباید بیش از این مقدار باشد تا سلول خورشیدی پایدار بماند. از سوی دیگر، بر اساس تجربیات به دست آمده، به منظور دستیابی به ولتاژ مدار باز مطلوب، لازم است سطح

حفره برانگیخته می شود که به آن اکسایتون می گویند. پس از آن، الکترون ها و حفره های آزاد برانگیخته می شوند. نوار فاصله بیشتر پلیمرهای مزدوج بین ۱/۹-۳/۵ eV است که به مقدار درخور توجهی بیش از نوار فاصله سیلیکون (۱/۱ eV) و نوار فاصله ایده آل (۱/۴ eV) برای استفاده در سلول های خورشیدی است [۷]. پژوهش های بسیاری برای به دست آوردن پلیمرهای مزدوج دارای نوار فاصله کوچک تر ادامه دارد. بر اساس موقعیت تراز های انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO برخی از پلیمرهای مزدوج در لایه فعال سلول های خورشیدی به عنوان دهنده و برخی دیگر به عنوان پذیرنده الکترون به کار گرفته می شوند. متداول ترین ترکیبات پلیمری استفاده شده در سلول های خورشیدی پلیمری در شکل ۲ نشان داده شده اند [۱۰].

خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای رسانای مزدوج

پلیمرهای رسانا که در ساختار سلول های خورشیدی پلیمری به کار می روند، باید از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی ویژه ای برخوردار باشند، به گونه ای که دستگاهی با کارایی مطلوب به دست آید. برخی از مهم ترین این ویژگی ها عبارت اند از:

- ضریب جذب زیاد: فرایند فوتولتایی با جذب فوتون های خورشید آغاز می شود. بنابراین، داشتن ضریب جذب زیاد برای پلیمرهای رسانا از اهمیت فراوانی برخوردار است.

- نوار فاصله کوچک: نوار فاصله پلیمرهای رسانا که از روش های نوری، الکتروشیمیایی یا اندازه گیری های طیف نمایی معین می شود، ۴-۱ eV است و تمام منطقه فرابنفش تا زیرقرمز را دربر می گیرد. پلیمر مزدوج دارای نوار فاصله ۲ eV فوتون هایی با طول موج حداکثر ۶۰۰ nm را جذب می کند که معادل ۲۵٪ کل انرژی خورشید است. اگر نوار فاصله به ۱/۲ eV کاهش یابد، فوتون های

آروماتیک تشکیل می‌شوند. نامستقر کردن الکترون‌های π در حلقه به رسانش الکتریکی منجر می‌شود. خصلت آروماتیکی با این موضوع و با محبوس کردن الکترون‌های π رقابت می‌کند.

- طول مسیر مزدوج: هرچه طول زنجیر اصلی مزدوج در پلیمر رسانا بیشتر باشد، نوار فاصله کمتر می‌شود. پیچ‌خوردگی میان حلقه‌های مجاور موجب تخریب مسیر مزدوج و افزایش مقدار نوار فاصله می‌شود.

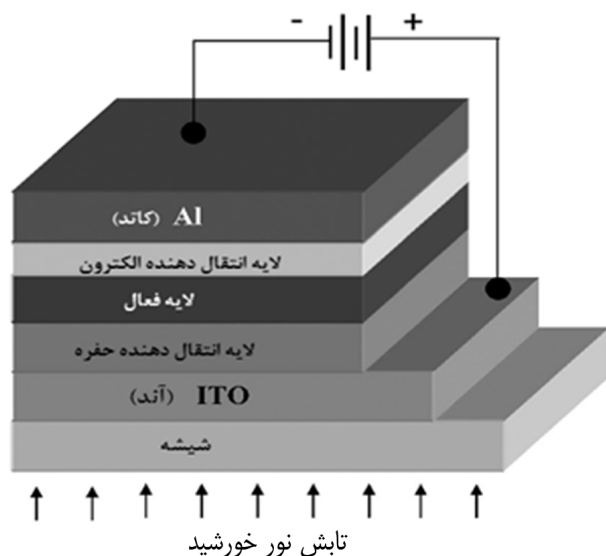
- اثر استخلاف: استخلاف‌ها می‌توانند موقعیت ترازهای HOMO و LUMO را در پلیمر رسانا تغییر دهند. گروه‌های الکترون‌دهنده انرژی تراز HOMO را افزایش می‌دهند و گروه‌های الکترون‌کشنده موجب کاهش مقدار انرژی LUMO می‌شوند.

- برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی: پلیمرهای مزدوج به‌طور معمول در فاز جامد نوار فاصله کوچک‌تری نسبت به فاز محلول دارند که به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های میان زنجیرهاست. ساختارهای منظم نسبت به ساختارهای نامنظم نیز نوار فاصله کوچک‌تری را نشان می‌دهند [۱۴].

اجزای اصلی سلول‌های خورشیدی پلیمری

سلول خورشیدی پلیمری به‌طور کلی از اجزای زیر تشکیل شده است (شکل ۳) [۱۵]:

- شیشه: شیشه به‌عنوان زیرلایه در ساخت سلول‌های خورشیدی پلیمری به‌کار می‌رود. به‌منظور ساخت سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر می‌توان از زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر، مانند پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) نیز استفاده کرد. زیرلایه باید شفاف باشد، به‌گونه‌ای که نور خورشید به راحتی و بدون جذب در زیرلایه به



شکل ۳- طرحی از ساختار سلول خورشیدی پلیمری [۱۵].

انرژی تراز HOMO کم باشد. در سلول‌های خورشیدی پلیمری سطح انرژی تراز LUMO در پلیمر دهنده الکترون باید بیشتر از سطح انرژی آن در پذیرنده الکترون باشد تا انتقال‌های الکترونی به‌درستی انجام شود.

- انحلال‌پذیری: پلیمر استفاده شده در لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری باید از انحلال‌پذیری مناسب در حلال‌های رایج آلی برخوردار باشد. انحلال‌پذیری کم موجب می‌شود، فیلم نازک پلیمر پوشش‌یافته شکل‌شناسی مناسبی نداشته و عملکرد دستگاه، نامطلوب شود. زنجیرهای آلیفاتیک متصل شده به پلیمر موجب افزایش انحلال‌پذیری آن می‌شوند [۱۱]. همچنین، در اثر افزایش زنجیرهای جانبی، کاهش دمای ذوب و افزایش انعطاف‌پذیری پلیمر رخ می‌دهد و هم‌پوشانی درون‌مولکولی میان زنجیرهای مجاور کاهش می‌یابد. می‌توان گفت، انتقال بار در فیلم‌های پلیمر رسانا به‌وسیله درجه هم‌پوشانی میان زنجیرها یا فشردگی آن‌ها معین می‌شود. زنجیرهایی که به‌خوبی فشرده شده‌اند، فازهای بلوری جهت‌دار مناسبی تشکیل می‌دهند که به افزایش محدوده عدم استقرار الکترون منجر می‌شود و حرکت حامل‌های بار را افزایش می‌دهد [۱۲].

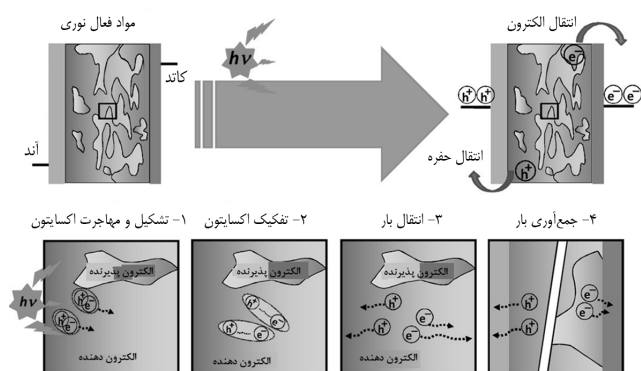
نوار فاصله پلیمرهای رسانا

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود [۱۳]، مقدار نوار فاصله پلیمرهای رسانا تغییرپذیر است و با کاهش آن عملکرد نورولتایی بهبود می‌یابد. در ادامه برخی عوامل اثرگذار بر مقدار نوار فاصله پلیمرهای مزدوج معرفی می‌شوند.

- خصلت آروماتیکی: بیشتر پلیمرهای مزدوج از مونومرهای

جدول ۱- تعدادی از پلیمرهای مزدوج رسانا و مقادیر نوار فاصله آن‌ها [۱۳].

پلیمر	E_{LUMO} (ev)	E_{HOMO} (ev)	E_g (ev)
PTAA	-۲	-۵	۳
MEH-PPV	-۲/۹	-۵/۳	۲/۴
P3HT	-۳	-۵/۱	۲/۱
PTV	-۳/۱	-۴/۹	۱/۸
PDOCPDT	-۳/۳۵	-۵/۱۵	۱/۸
PCPDTBT	-۳/۵۷	-۵/۳۰	۱/۷۳
PBTTT	-۳/۶	-۵/۱۰	۱/۵۰
PDDTT	-۳/۶	-۴/۷۰	۱/۱۰



شکل ۴- سازوکار عملکرد سلول خورشیدی پلیمری [۱۹].

هر یک از این مراحل اثرگذار است.

جذب فوتون و تولید جفت الکترون-حفره: در این مرحله پلیمر مزدوج که در ساختار لایه فعال به کار گرفته شده است، به واسطه جذب نور خورشید برانگیخته می‌شود و زوج الکترون-حفره یا اکسایتون تولید می‌کند. همان‌طور که گفته شد، به دلیل ثابت دی‌الکتریک کوچک پلیمرهای رسانا در اثر برانگیختگی با تابش، اکسایتون تولید می‌شود.

نفوذ اکسایتون به فصل مشترک ترکیب دهنده و پذیرنده الکترون: اکسایتون پس از شکل‌گیری به مرز مشترک ترکیبات الکترون‌دهنده و پذیرنده نفوذ می‌کند.

تفکیک اکسایتون در مرز مشترک میان ترکیبات دهنده و پذیرنده الکترون و تولید الکترون‌ها و حفره‌های آزاد: برای تفکیک اکسایتون‌ها، میدان الکتریکی قوی لازم است. در سطح تماس ترکیبات دهنده و پذیرنده الکترون زمانی که تغییری ناگهانی در انرژی پتانسیل رخ می‌دهد، میدان الکتریکی به نسبت قوی شکل می‌گیرد. بنابراین، اکسایتون‌ها پیش از آن که از بین بروند، باید به این منطقه برسند. در غیر این حالت، ممکن است با آسایش تابشی یا غیرتابشی انرژی خود را از دست بدهند. محدوده نفوذ اکسایتون‌ها در پلیمرها و به‌طور کلی در مواد نیمه‌رسانای آلی ۱۰-۲۰ nm است. این مسئله در زمان طراحی لایه فعال در سلول‌های خورشیدی پلیمری باید در نظر گرفته شود.

انتقال بار به کاتد و آنود و تولید جریان الکتریکی: بارهای آزاد تولید شده باید پیش از تخریب به الکتروود مناسب رسیده و جمع‌آوری شوند. برای این منظور، حاملان بار به نیروی محرکه نیاز دارند. در محل تماس ترکیبات پذیرنده و دهنده الکترون شبیهی در پتانسیل شیمیایی الکترون‌ها و حفره‌ها ایجاد می‌شود. این شیب از تفاوت انرژی تراز HOMO ترکیب دهنده الکترون و تراز LUMO ترکیب پذیرنده الکترون ایجاد می‌شود که می‌تواند میدان الکتریکی

لایه‌های درونی تر انتقال یابد.

فوتوآند: در اکثر سلول‌های خورشیدی پلیمری ایندیم قلع اکسید (ITO)، به عنوان ماده شفاف و نیمه‌رسانا برای استفاده در نور آند به کار می‌رود. این ترکیب به‌طور معمول با روش پوشش‌دهی پاششی (sputtering) روی سطح شیشه پوشش می‌یابد. به دلیل شفافیت مناسب و تابع کار (work function) بزرگ برای استفاده در نور آند سلول‌های خورشیدی پلیمری مناسب است. در سال‌های اخیر، مطالعاتی به منظور جایگزین کردن ITO با مواد رسانای ارزان‌تر انجام شده است.

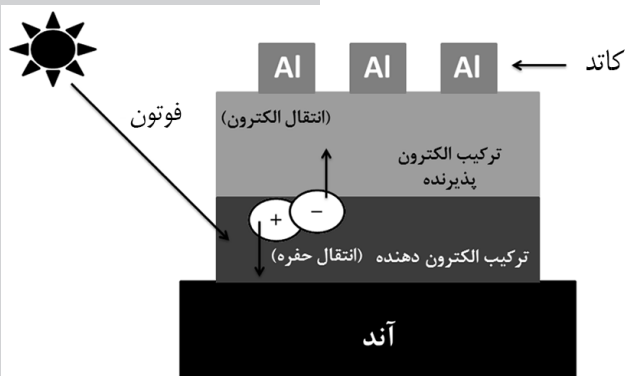
لایه انتقال‌دهنده حفره (HTL): بسیاری از ساختارها از لایه انتقال‌دهنده حفره روی آند بهره می‌برند. HTL از نفوذ الکترون‌ها به سمت آند جلوگیری کرده و نقش مهمی در جمع‌آوری اثرگذارتر و کارآمدتر بار الکتریکی تولید شده ایفا می‌کند. مهم‌ترین پلیمر رسانا که به عنوان HTL در ساختار سلول‌های خورشیدی پلیمری استفاده می‌شود، پلی (۳،۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن): پلی (استیرن سولفونات) (PEDOT:PSS) است که لایه نازکی از آن با روش پوشش‌دهی چرخشی روی ITO قرار می‌گیرد [۱۶].

لایه فعال: مهم‌ترین بخش در سلول‌های خورشیدی پلیمری لایه فعال است که مسئولیت جذب تابش و تولید اکسایتون را برعهده دارد. در اکثر ساختارها لایه فعال از دو جزء الکترون‌دهنده و الکترون‌پذیرنده تشکیل می‌شود. نکته مهم در انتخاب این ترکیبات نحوه قرارگیری ترازهای انرژی در آن‌هاست. لایه نانومتری از مواد پلیمری با نوار فاصله و ترازهای انرژی مناسب با روش پوشش‌دهی چرخشی روی HTL پوشش داده می‌شود [۱۷].

لایه انتقال‌دهنده الکترون: این لایه به عنوان لایه سدکننده حفره نیز شناخته می‌شود و به منظور تفکیک مناسب‌تر الکترون و انتقال آن به طرف کاتد نیز کاربرد دارد. LiF از رایج‌ترین این ترکیبات است. کاتد: این بخش از سلول خورشیدی پلیمری از ترکیباتی با تابع کار کوچک مانند Al، Ca، Cu و Au یا ترکیبی از آن‌ها بهره می‌برد تا در اثر برقراردادن اختلاف تابع کار میان آند و کاتد، امکان انتقال بار فراهم شود. به‌طور معمول، پوشش‌دهی کاتد به روش پاششی یا تبخیری در خلأ (PVD) اتفاق می‌افتد [۱۸].

سازوکار عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود [۱۹]، فرایند تبدیل نور به الکتریسیته به وسیله سلول‌های خورشیدی پلیمری در چهار مرحله رخ می‌دهد که در ادامه معرفی می‌شوند. تغییر نوع مواد به کار رفته در ساختار این دستگاه‌ها و متغیرهایی مانند دما و رطوبت بر کارایی



شکل ۶- طرحی از سلول خورشیدی پلیمری دولایه [۲۳].

سلول‌های خورشیدی پلیمری دولایه

همان طور که در شکل ۶ نمایش داده شده است [۲۳]، این نوع از سلول‌های خورشیدی پلیمری دارای دو لایه پلیمر رسانا متفاوت میان کاتد و آند هستند. این لایه‌ها از نظر الکترون‌خواهی و انرژی یونی شدن با یکدیگر متفاوت هستند. بنابراین، در سطح مشترک میان دولایه متصل به هم، نیروهای الکتروستاتیکی ایجاد می‌شود. هر چه میدان‌های الکتریکی ایجاد شده بزرگ‌تر باشند، امکان جدایش مؤثرتر اکسایتون‌ها را نسبت به سلول‌های خورشیدی پلیمری تک‌لایه فراهم می‌آورند. لایه دارای الکترون‌خواهی و پتانسیل یونی شدن بیشتر به عنوان لایه پذیرنده الکترون و لایه دیگر، دهنده الکترون است [۲۴].

سلول‌های خورشیدی پلیمری با ناجور اتصالات توده‌ای (BHJ)

ضعف عملکردی در سلول‌های خورشیدی پلیمری دولایه به ارتقای ساختار لایه فعال در این گروه از سلول‌های خورشیدی منجر شده است. ساختار جدید ارائه شده ساختار ناجور اتصال توده‌ای (bulk heterojunction) نام دارد. علت ضعف موجود در سلول‌های خورشیدی پلیمری دولایه آن است که لایه پلیمری به منظور جذب تابش فوتون باید دست‌کم دارای ضخامت ۱۰۰ nm باشد. در چنین ضخامتی تنها بخش کمی از اکسایتون‌های تولید شده می‌توانند به فصل مشترک دو لایه دهنده و پذیرنده الکترون دست یابند. به منظور رفع این مشکل، سلول‌های خورشیدی BHJ طراحی شدند (شکل ۷) [۲۳]. در این دستگاه‌ها ترکیبات پلیمری الکترون‌گیرنده و الکترون‌دهنده با یکدیگر مخلوط می‌شوند. این اختلاط موجب افزایش سطح تماس میان هردو فاز دهنده و پذیرنده الکترون می‌شود. در نهایت، این کار به بهبود کارایی سلول خورشیدی پلیمری منجر می‌شود. در چنین ساختاری تعداد زیادی از اکسایتون‌های تولیدی در لایه فعال امکان رسیدن به سطح مشترک

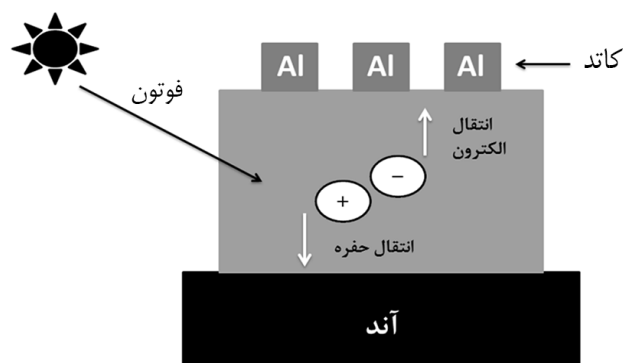
درونی ایجاد کند. به کاربردن دو الکتروود با تابع کار مختلف (با هدف جمع‌آوری الکترون و حفره) موجب به‌وجودآمدن میدان الکتریکی بیرونی می‌شود که همراه با میدان الکتریکی درونی به حرکت حاملان بار کمک می‌کنند. شیب غلظتی که در حاملان بار وجود دارد نیز موجب ایجاد جریان‌های نفوذی می‌شود که خود محرک دیگری برای حرکت الکترون‌ها به سمت کاتد و حفره‌ها به‌سوی آند است [۱۱،۲۰].

انواع سلول‌های خورشیدی پلیمری بر اساس ساختار لایه فعال

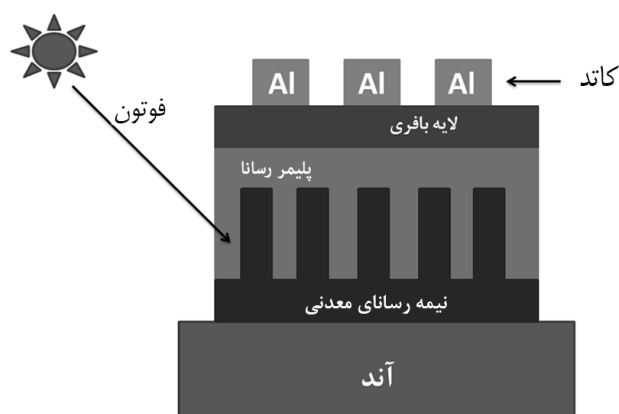
سلول‌های خورشیدی پلیمری از ابتدای پیدایش تا کنون، طراحی‌های مختلفی را پشت سر گذاشته‌اند. تغییر در معماری سلول خورشیدی، به تغییر عملکرد دستگاه و در نهایت، تغییر بازده تولید انرژی ایجاد شده از آن منجر می‌شود. از آنجا که محدوده نفوذ اکسایتون‌ها در این نوع از سلول‌ها کم است، دستیابی به ساختارهایی که بتوانند با مقدار طول نفوذ اکسایتون متناسب باشند، دارای اهمیت است. در ادامه انواع ساختارهای موجود برای سلول‌های خورشیدی پلیمری ارائه می‌شوند.

سلول‌های خورشیدی پلیمری تک‌لایه

ساده‌ترین ساختار در میان سلول‌های خورشیدی پلیمری به نوع پلیمری تک‌لایه تعلق دارد (شکل ۵) [۲۱]. این دستگاه‌ها از قرارگرفتن یک لایه مواد پلیمری رسانا به ترتیب میان دو الکتروود آند با تابع کار بزرگ و الکتروود کاتد با تابع کار کوچک ساخته می‌شوند. اختلاف در تابع کار میان دو الکتروود به شکل‌گیری میدان الکتریکی درونی در لایه فعال پلیمری منجر می‌شود. زمانی که نور به‌وسیله لایه پلیمری جذب می‌شود، الکترون‌ها از اوربیتال HOMO به اوربیتال LUMO ترکیب پلیمری دهنده الکترون برانگیخته شده و اکسایتون تشکیل می‌شود [۲۲].



شکل ۵- طرحی از سلول خورشیدی پلیمری تک‌لایه [۲۱].

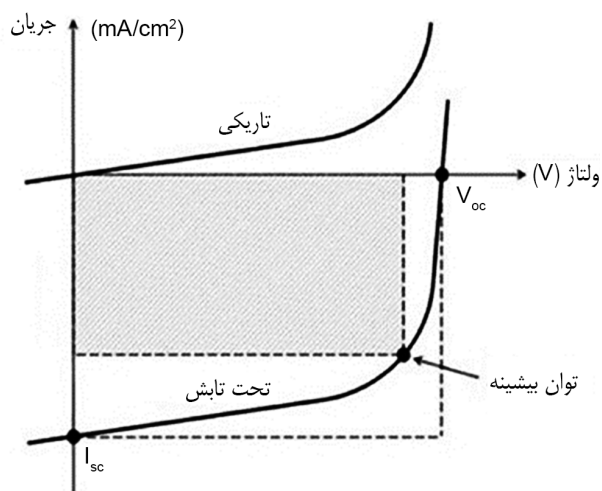


شکل ۸- طرحی از سلول خورشیدی پلیمری هیبریدی [۲۸].

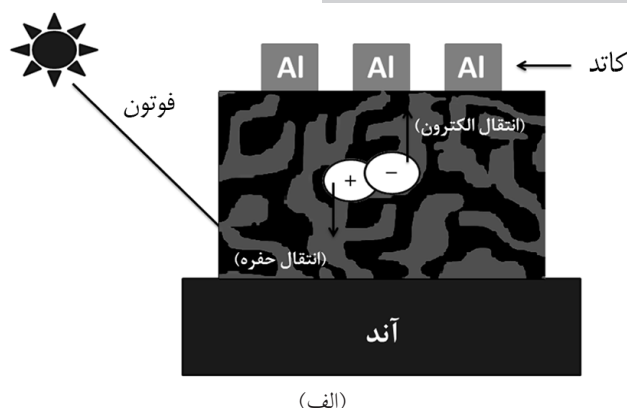
دستیابی به عملکرد بهتر را نوید می‌دهند. این در حالی است که سلول‌های خورشیدی هیبریدی مزایای منحصر به فرد خود را، یعنی هزینه تولید کم، نازکی، انعطاف‌پذیری و آسانی تهیه حفظ کرده‌اند. با تغییر اندازه نانوذرات غیرآلی نوار فاصله و سطوح انرژی آن‌ها به دلیل اثر اندازه کوانتومی تغییر می‌کند. از سوی دیگر، در این دستگاه‌ها هر دو جزء پلیمری و نانوبلوری از قابلیت جذب نور برخوردارند. این نانوذرات می‌توانند ساختار پایدار و بلندی نیز (حدود ۱۰۰-۲۰۰ nm) فراهم کنند و موجب بهبود انتقال بار و تفکیک اکسایتون‌ها شوند [۲۳]. شکل ۸ ساختاری از سلول خورشیدی هیبریدی را نشان می‌دهد [۲۸].

مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی پلیمری

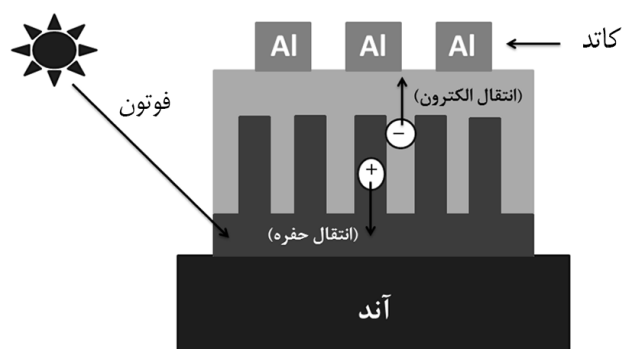
به منظور بررسی عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری و ویژگی‌های الکتریکی آن‌ها جریان-ولتاژ اندازه‌گیری می‌شود. این اندازه‌گیری‌ها



شکل ۹- نمودار جریان-ولتاژ در سلول‌های خورشیدی پلیمری در تاریکی و در اثر تابش [۱۰].



(الف)



(ب)

شکل ۷- سلول‌های خورشیدی پلیمری با ناجور اتصالات توده‌ای: (الف) لایه فعال تصادفی، (ب) ساختار ایده‌آل [۲۳].

میان دولایه را دارند و به طور مؤثر جدا می‌شوند. به دلیل افزایش سطح مؤثر، مقدار باز ترکیب در این ساختارها تا حد درخور توجهی کاهش می‌یابد [۷].

سلول‌های خورشیدی پلیمری هیبریدی

پس از گسترش سلول‌های خورشیدی BHJ، انواع پلیمری هیبریدی طراحی شدند. تاکنون ترکیبات متنوعی به عنوان پذیرنده الکترون در ساختار سلول‌های خورشیدی پلیمری BHJ استفاده شده است که از آن‌ها می‌توان پلیمرهای مزدوج [۲۵]، فولرن‌ها [۲۶] و نانوبلورهای غیرآلی [۲۷] را نام برد. در سلول‌های خورشیدی پلیمری هیبریدی BHJ از ترکیبات غیرآلی، به ویژه اکسیدهای فلزی به عنوان پذیرنده الکترون و از پلیمرهای مزدوج به عنوان دهنده الکترون استفاده می‌شود. از میان مواد غیرآلی، اکسیدهای فلزی ترکیباتی که بیش‌ترین مطالعه درباره آن‌ها انجام شده است، می‌توانند به عنوان الکترون‌پذیر عمل کنند. اگرچه عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری هیبریدی در مقایسه با دستگاه‌هایی که از ترکیبات فولرن به عنوان پذیرنده الکترون استفاده می‌کنند، کمتر است، اما ظرفیت

استاندارد انجام شود. این شرایط عبارت‌اند از: دمای 25°C و توان نور ورودی $1000 \text{ W/m}^2 (P_{in})$ [۲۹].

نتیجه‌گیری

به دلیل بحران انرژی، محدودیت منابع انرژی تجدیدناپذیر و آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی، لزوم استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر و در رأس آن‌ها انرژی خورشید، مطرح است. سلول‌های خورشیدی با استفاده از پدیده فوتوولتایی می‌توانند انرژی خورشید را به الکتریسیته تبدیل کنند. در میان انواع سلول‌های خورشیدی، انواع پلیمری آن‌ها به دلیل سبک‌بودن و انعطاف صفحه‌های آن، ضریب جذب زیاد مواد پلیمری، کم‌هزینه بودن فنون ساخت و بازده تبدیل انرژی مناسب، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

امروزه سلول‌های خورشیدی پلیمری ناجور اتصال توده‌ای، بازدهی بیش از ۱۰٪ نشان می‌دهند. گرمادهی، خشک‌کردن پیوسته و آهسته لایه فعال، افزودنی‌ها، کنترل شکل‌شناسی، افزودن لایه‌های بافر (مانند لایه‌های انتقال‌دهنده الکترون و انتقال‌دهنده حفره) و در نهایت، طراحی ساختارهای جدید می‌تواند به افزایش بازده سلول‌های خورشیدی پلیمری منجر شود. گسترش و سنتز مواد جدید از اهداف دیگر توسعه سلول‌های خورشیدی پلیمری محسوب می‌شود. بسیاری از پژوهشگران بر این باورند که با طراحی و ساخت مواد پلیمری رسانا جدید می‌توان بازده تبدیل انرژی را از راه تولید بیشتر اکسایتون‌ها افزایش داد. این موضوع، به واسطه کاربرد مواد سازگار در لایه فعال، دارای جذب بیشتر یا شرایط انتقال بار بهتر فراهم می‌شود. بنابراین، با طراحی جدید در ساختار سلول‌های خورشیدی پلیمری می‌توان دستیابی به بازده بیشتر و کاربرد صنعتی و پایه‌ای این دستگاه‌ها را نوید داد.

مراجع

1. Malik M.A., Kiyani O., Srinivasan A., and Makarov S.N., *Alternative Solar Cells and Their Implications*, B.Sc. Thesis, Worcester Polytechnic Institute, March 2010.
2. Martinot E., *Renewables 2005: Global Status Report*, World-watch Institute and Tsinghua University, Washington DC, 1-80, 2005.

هم در تاریکی و هم در برابر تابش نور سفید انجام می‌پذیرد (شکل ۹). در تاریکی منحنی جریان-ولتاژ از مبدأ مختصات عبور می‌کند، زیرا در این حالت جریانی تولید نمی‌شود [۱۰].

به منظور مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی پلیمری از اصطلاحات زیر استفاده می‌شود:

- جریان اتصال کوتاه (J_{sc}): مقدار جریان تولید شده در سلول‌های خورشیدی پلیمری به ازای ولتاژ صفر است. این حالت بیش‌ترین جریان تولید شده را نشان می‌دهد. در جریان اتصال کوتاه هیچ مقاومت خارجی وجود ندارد و مانند آن است که با اتصال دو الکتروود آند و کاتد به یکدیگر اتصال کوتاه رخ داده باشد.

- ولتاژ مدار باز (V_{oc}): مقدار ولتاژی است که به‌ازای آن جریان برابر با صفر است. این مقدار بیش‌ترین ولتاژ در دستگاه طراحی شده را نشان می‌دهد.

- ضریب پرشدگی (FF): براساس معادله (۱) ضریب پرشدگی نسبت بیشینه توان خروجی (P_m)، به حاصل ضرب J_{sc} و V_{oc} است. این کمیت در بررسی عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است:

$$FF = P_m / (V_{oc} \times J_{sc}) \quad (1)$$

- بازده تبدیل انرژی (η): این کمیت قابلیت سلول خورشیدی پلیمری را در تبدیل فوتون‌های خورشید به الکتریسیته نشان می‌دهد. بر مبنای معادله (۲) بازده تبدیل انرژی برابر با نسبت توان الکتریکی دستگاه فوتوولتایی به توان نور ورودی (P_{in}) است:

$$\eta = P_m / P_{in} = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_{in} \quad (2)$$

از آنجا که پاسخ فوتوولتایی به شدت طول موج و شدت تابش فرودی وابسته است، اندازه‌گیری بازده تبدیل انرژی باید در شرایط

3. Panda D.K., *Nanostructured Organic Solar Cells*, Ph.D Thesis, University of Wollongong, 2011.
4. Krebs F.C., *Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques*, *Sol. Energ Mater. Sol. Cells*, **93**, 394-412, 2009.
5. Nelson J., *Organic Photovoltaic Films*, *Curr. Opin. Solid State*

- Mater. Sci.*, **6**, 87-95, 2002.
6. Kalowekamo J. and Baker E., Estimating the Manufacturing Cost of Purely Organic Solar Cells, *Sol. Energy*, **83**, 1224-1231, 2009.
7. Allen N.S., Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials, John Wiley and Sons, New York, 271-309, 2010.
8. Brabec C.J., Dyakonov V., Parisi J., and Sariciftci N.S., *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization*, Springer Series in Materials Science, 93-117, 2003.
9. Gadisa A., *Studies of Charge Transport and Energy Level in Solar Cells Based on Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction*, Dissertation No. 1056, Linköping University, Institute of Technology, 2006.
10. Fakhara Z., Naji L., and Ahmadi Z., *Preparation and Characterization of Modified Inorganic-Polymer Nanocomposite Membrane for Application in Solar Cells*, M.Sc Thesis, Amirkabir University of Technology, September 2013
11. Chi C. and Ye Q., *Conjugated Polymers for Organic Solar Cells*, M.Sc Thesis, National University of Singapore, 2011.
12. Günes S., Neugebauer H., and Sariciftci N.S., Conjugated Polymer-based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338, 2007.
13. Saunders B.R. and Turner M.L., Nanoparticle-polymer Photovoltaic Cells, *Adv. Colloid Interfac. Sci.*, **138**, 1-23, 2008.
14. Winder C. and Sariciftci N.S., Low Bandgap Polymers for Photon Harvesting in Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1077-1086, 2004.
15. Lee C.T. and Lee C.H., Conversion Efficiency Improvement Mechanisms of Polymer Solar Cells by Balance Electron-hole Mobility Using Blended P3HT: PCBM: Pentacene Active Layer, *Org. Electron.*, **14**, 2046-2050, 2013.
16. Jönsson S., Birgersson J., Crispin X., Greczynski G., Osikowicz W., Van der Gon A.D., Salaneck W.R., and Fahlman M., The Effects of Solvents on the Morphology and Sheet Resistance in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) Films, *Synthetic Met.*, **139**, 1-10, 2003.
17. Kesters J., Kudret S., Bertho S., Van den Brande N., De-four M., Van Mele B., Penxten H., Lutsen L., Manca J., and Vanderzande D., Enhanced Intrinsic Stability of the Bulk Heterojunction Active Layer Blend of Polymer Solar Cells by Varying the Polymer Side Chain Pattern, *Org. Electron.*, **15**, 549-562, 2014.
18. Benanti T.L. and Venkataraman D., Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology, *Photosynth. Res.*, **87**, 73-81, 2006.
19. Facchetti A., Polymer Donor- Polymer Acceptor (All-Polymer) Solar Cells, *Mater. Today*, **16**, 123-132, 2013.
20. Thompson B.C. and Frechet J.M., Polymer-Fullerene Composite Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 58-77, 2008.
21. Ala'a F.E., Sun J.P., Hill I.G., and Welch G.C., Recent Advances of non-fullerene, Small Molecular Acceptors for Solution Processed Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 1201-1213, 2014.
22. Gregg B.A. and Hanna M.C., Comparing Organic to Inorganic Photovoltaic Cells: Theory, Experiment, and Simulation, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3605-3614, 2003.
23. Chen J.T. and Hsu C.S., Conjugated Polymer Nanostructures for Organic Solar Cell Applications, *Polym. Chem.*, **2**, 2707-2722, 2011.
24. McGehee M.D. and Heeger A.J., Semiconducting (conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers, *Adv. Mater.*, **12**, 1655-1668, 2000.
25. Halls J., Walsh C., Greenham N., Marseglia E., Friend R., Moratti S., and Holmes A., Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks, *Nature*, **376**, 498-500, 2002.
26. Yu G., Gao J., Hummelen J., Wudl F., and Heeger A., Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via A Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science*, **270**, 1789-1790, 1995.
27. Greenham N.C., Peng X., and Alivisatos A.P., Charge Separation and Transport in Conjugated-Polymer/Semiconductor-Nanocrystal Composites Studied by Photoluminescence Quenching and Photoconductivity, *Phys. Rev. B*, **54**, 17628-17637, 1996.
28. Van Hal P.A., Wienk M.M., Kroon J.M., Verhees W.J.H., Slooff L.H., van Gennip W.J.H., Jonkheijm P., and Janssen R.A.J., Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Response of a MDMO-PPV:TiO₂ Bulk-Heterojunction, *Adv. Mater.*, **15**, 118-121, 2003.
29. Mishra A. and Bäuerle P., Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2020-2067, 2012.