

Polymerization
Quarterly, 2017
Volume 7, Number 1
Pages 13-25
ISSN: 2252-0449

An Introduction to Poly(3,4-thiophene) ethylenedioxy-Polystyrene Sulfonate as a Hole Transporting Layer in Polymer Solar Cells

Sahar Mahmoudi¹, Leila Naji^{2*}, Sholeh Kazemifard³

Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413,
Tehran, Iran

Received: 2 May 2016, Accepted: 1 August 2016

Abstract

Polymer solar cells (PSCs) as one of the new types of solar cells have attracted a lot of attention due to their some advantages such as flexibility, light weight, low-cost large-scale manufacturing and solution processability. This category of PSCs is composed of three main layers including anode, active layer and cathode. The layers entitled "hole transporting layer" (HTL) and "electron transporting layer" (ETL) are generally designed in the main structure of a PSC. These layers improve the solar cell performance in conversion of solar energy to electricity. HTL as a layer can block electron movement to anode and only allows holes to move. Various compounds are introduced as "hole transporting" materials. Today, the most successful candidate material as "hole transporting" material for polymer solar cells is poly(3,4-ethylene dioxythiophene) polystyrene sulfonate or PEDOT:PSS which is composed of conductive PEDOT and PSS insulator. In this paper, the synthesis methods of PEDOT:PSS and its properties and components are introduced and its electrical property is optimized in order to enhance the performance of PSC, while the "hole transportation mechanism" has been considered in the polymer solar cell structure.

Keywords

hole transporting layer,
PEDOT:PSS,
polymer solar cell,
chemical synthesis,
electrical conductivity

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

معرفی پلی (۳، ۴) - اتیلن دی اکسی تیوفن) - پلی استیرن سولفونات به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول های خورشیدی پلیمری

بسیار ش
فصلنامه علمی - ترویجی
سال هفتم، شماره ۱
صفحه ۲۵-۱۳، ۱۳۹۶
ISSN: 2252-0449

سحر محمودی، لیلا ناجی*، شعله کاظمی فرد

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مستقل شیمی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۲/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۱۱

سلول خورشیدی پلیمری گونه ای از سلول های خورشیدی است که به دلیل مزایایی مانند انعطاف پذیری، وزن کم، قیمت اندک تولید در مقیاس صنعتی و ساخت در حالت محلول مورد توجه بسیار قرار گرفته است. این سلول ها از سه لایه اصلی آند، لایه فعال و کاتد تشکیل شده اند. وارد کردن دو لایه دیگر با نام های انتقال دهنده حفره و الکترون در ساختار سلول های خورشیدی پلیمری، موجب بهبود عملکرد این سلول ها در تبدیل انرژی نورانی خورشید به انرژی الکتریکی می شود. در این مقاله، لایه انتقال دهنده حفره به عنوان لایه جلوگیری کننده از عبور الکترونها به سمت آند بررسی می شود که تنها به حفره ها اجازه عبور می دهد. امروزه، ترکیبات متنوعی به عنوان انتقال دهنده حفره معرفی شده اند که موفق ترین آن ها در سلول های خورشیدی پلیمری ترکیب پلی (۳، ۴) - اتیلن دی اکسی تیوفن) پلی استیرن سولفونات یا PEDOT:PSS است که از PEDOT رسانا و PSS عایق تشکیل می شود. در ادامه، به معرفی ویژگی ها، روش های سنتز و اجزای تشکیل دهنده ترکیب پلیمری پرداخته می شود. در نهایت، پس از ارائه روش های بهبود خواص الکتریکی PEDOT:PSS به منظور افزایش کارایی سلول خورشیدی، سازوکار انتقال حفره در ساختار سلول های خورشیدی پلیمری ارزیابی می شود.

چکیده



سحر محمودی



لیلا ناجی



شعله کاظمی فرد

واژگان کلیدی

لایه انتقال دهنده حفره،
PEDOT:PSS
سلول خورشیدی پلیمری،
سنتز شیمیایی،
رسانای الکتریکی

مقدمه

انرژی از نیازهای ضروری بشر است که این نیاز روزافزون افزایش می‌یابد. منابع گوناگون انرژی، زندگی را برای موجودات زنده به ارمغان می‌آورند [۱]. منابع انرژی در سه دسته کلی سوخت‌های فسیلی، انرژی هسته‌ای و انرژی‌های تجدیدپذیر قرار می‌گیرند. منابع انرژی تجدیدپذیر به دسته‌ای اطلاق می‌شود که به‌طور مداوم در حال تولید انرژی هستند [۱]. انرژی‌های باد، خورشیدی، زمین‌گرمایی (geothermal)، زیست‌توده، امواج اقیانوسی، گرمایی دریاها و آب چند نمونه از منابع جدید انرژی هستند. امروزه، انرژی‌های تجدیدپذیر ۱۴٪ از انرژی لازم جهان را تأمین می‌کنند. این دسته، از منابع اولیه، پاک و پایدار تولیدکننده انرژی هستند [۲]. در میان انواع منابع انرژی تجدیدپذیر، به انرژی خورشیدی به سبب در دسترس بودن، ظرفیت زیاد تولید انرژی و پایداری، بیش از سایر منابع توجه می‌شود.

انرژی خورشیدی

انرژی به دست آمده از خورشید را به هر دو شکل تابشی و غیرتابشی می‌توان استفاده کرد. پرتوهای خورشیدی با شدت معادل $3/8 \times 10^{33}$ kW به زمین برخورد می‌کنند که از این مقدار، $1/8 \times 10^{14}$ kW را زمین دریافت می‌کند [۳]. منشأ انرژی خورشیدی فرایند هم‌جوشی هسته‌ای است که به وسیله پرتوهای خورشید به زمین می‌رسند [۴]. انرژی خورشیدی به دو روش مستقیم و غیرمستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. در روش اول، سلول‌های خورشیدی مستقیم نور خورشید را به الکتریسیته تبدیل می‌کنند [۵]. اما در روش دوم از گرمای ناشی از جمع‌آوری کننده‌های گرمایی خورشیدی، برای گرم کردن مایع و تولید بخار استفاده می‌شود [۶].

سلول‌های خورشیدی و تاریخچه آن‌ها

سلول‌های خورشیدی از اتصال ترکیبات نیمه‌رسانا نوع n و p شکل می‌گیرند. تابش نور خورشید به سلول خورشیدی به الکترون‌های موجود در آن انرژی می‌بخشد. در نتیجه، الکترون‌ها در نیمه‌رسانای نوع n و بارهای مثبت در نوع p به وجود می‌آیند. بدین ترتیب، بین دو الکتروود اختلاف پتانسیل به وجود می‌آید. این موضوع موجب جاری شدن جریان الکتریکی بین آن دو می‌شود [۷].

تبدیل نور خورشید به الکتریسیته در سلول خورشیدی، نتیجه اثر فوتولتایی است. نور خورشید از فوتون یا ذرات انرژی خورشیدی ساخته شده است. این ذرات از مقادیر متفاوت انرژی برخوردارند

[۸]. در اثر برخورد فوتون به سلول فوتولتایی سه حالت بازتاب نور، عبور مستقیم نور از میان سلول یا جذب نور امکان‌پذیر است. تنها فوتون‌های جذب شده انرژی لازم را برای تولید الکتریسیته فراهم می‌کنند [۹].

کشف پدیده فوتولتایی به فیزیکدان فرانسوی Alexandre Edmond Becquerel نسبت داده می‌شود. وی مشاهده کرد، زمانی که صفحات نقره‌ای باتری زیر تابش نور خورشید قرار می‌گیرند، ولتاژ باتری افزایش می‌یابد [۱۰]. در سال ۱۸۸۳، Charles Fritts نوعی سلول خورشیدی سلنیمی ساخت. با این روش، کمتر از ۱٪ انرژی خورشیدی تابیده شده به سطح سلول ابتدایی به الکتریسیته تبدیل می‌شد [۱۱]. در سال ۱۹۰۴، Hallwachs مشاهده کرد، ترکیبی از مس و مس اکسید حساس به نور است. Einstein در سال ۱۹۰۵ و Schottky در سال ۱۹۳۰، شرح کامل و مفصلی را از قوانین اساسی سلول‌های خورشیدی ارائه کردند [۱۲].

امروزه انواع مختلف آلی و معدنی از سلول‌های خورشیدی طراحی و تولید شده‌اند که هر یک دارای مزایا و معایبی هستند. از نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی می‌توان سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، لایه‌نازک، حساس شده به رنگ‌دانه (dye-sensitized solar cell)، نقطه کوانتومی (quantum dot solar cell)، پلیمری و نسل جدید سلول‌های خورشیدی یعنی پروسکایتی (Perovskite) را نام برد. در میان انواع مختلف سلول‌های خورشیدی، به نوع پلیمری به دلیل مزایایی چون هزینه کم، وزن سبک، فرایندپذیری در حالت محلول و سهولت ساخت توجه بسیار شده است. اما، آنچه بر اهمیت سلول‌های خورشیدی پلیمری می‌افزاید، انحلال‌پذیری مواد به کار رفته در آن‌ها در حلال‌های آلی است. این ویژگی تهیه سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر را امکان‌پذیر می‌سازد [۱۳].

سلول خورشیدی پلیمری از سه بخش اصلی آند، لایه فعال و کاتد تشکیل شده است. لایه فعال وظیفه جذب نور و تولید جفت الکترون-حفره را برعهده دارد. دو بخش دیگر که به‌طور معمول در ساختار سلول‌های خورشیدی پلیمری وارد شده و به بهبود عملکرد این سلول‌ها منجر می‌شوند، لایه انتقال‌دهنده حفره (hole transporting layer, HTL) و الکترون (electron transporting layer, ETL) هستند.

در مقاله پیش رو، به معرفی لایه پلیمری انتقال‌دهنده حفره با عنوان پلی (۳،۴)-اتیلن دی اکسی تیوفن- پلی استیرن سولفونات (PEDOT:PSS) در سلول‌های خورشیدی پلیمری پرداخته شده است. این ترکیب پلیمری از جزء آب‌گریز PEDOT و جزء آب‌دوست PSS تشکیل شده است. بار الکتریکی متفاوت به

نام‌های لایه انتقال‌دهنده حفره و انتقال الکترون نیز ممکن است در ساختار سلول‌های خورشیدی وارد شوند که به بهبود عملکرد آن‌ها منجر می‌شوند [۱۶]. شکل ۲ ساختار کلی سلول خورشیدی پلیمری را نشان می‌دهد [۱۷].

آند

در سلول خورشیدی پلیمری، جمع‌آوری حفره‌های ایجاد شده در لایه فعال بر عهده آند است. معمول‌ترین ماده استفاده شده به‌عنوان آند در سلول خورشیدی پلیمری ایندیم قلع اکسید (ITO) است. بخش زیادی از این ماده از ایندیم اکسید تشکیل شده اما بخشی از آن به‌وسیله قلع اکسید دوپه شده است [۱۸]. شیشه‌های پوشیده شده از ITO به‌شکل تجاری موجودند [۱۳].

لایه فعال

پلیمرهای مزدوج بی‌شماری به‌عنوان ماده فعال برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی پلیمری استفاده شده‌اند. به‌طور معمول، تعداد زیادی از پلیمرهای مزدوج به‌عنوان دهنده الکترون در لایه فعال این سلول‌ها استفاده می‌شوند [۱۹]. اما، بهترین نتایج به دو گروه پلی‌فینیلین وینیلین‌ها (PPV) و پلی‌تیوفن‌ها (PT) تعلق دارد. رایج‌ترین پلیمرهای مزدوج آلی عبارت از پلی (۳-هگزیل تیوفن) (P3HT)، پلی (۳-متوکسی-۵-۲-تیل هگزیل اکسی) (۴،۱-فینیلین وینیلین) (MEH-PPV) و پلی (۲-متوکسی-۵-۷،۳-دی‌متیل اکتیل اکسی) (۴،۱-فینیلین وینیلین) (MDMO-PPV) بوده که دارای هسته پلی‌فینیلین وینیلین (PPV) مزدوج هستند (شکل ۳) [۲۰].

از مواد الکترون‌گیرنده می‌توان به فولرن‌ها و ترکیبات کروی شکل کربن مانند C_{60} و C_{70} اشاره کرد. پلیمرهای دهنده الکترون منابع



شکل ۲- ساختار کلی سلول خورشیدی پلیمری [۱۷].

شکل‌گیری مجموعه‌ای از ویژگی‌ها در این ترکیب منجر می‌شود. همچنین، روش‌های مختلف سنتز PEDOT:PSS و راهکارهای بهبود ویژگی‌های آن، به‌منظور کاربرد در سلول‌های خورشیدی پلیمری ارائه می‌شود.

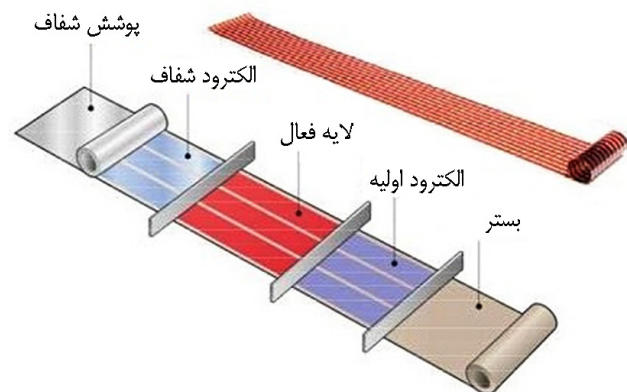
سلول‌های خورشیدی پلیمری

سلول‌های خورشیدی پلیمری از نیمه‌رساناهای آلی با ترکیبات کربنی دارای پیوندهای متوالی C-C و C=C تشکیل شده‌اند. نامستقر بودن زوج الکترون در طول زنجیر کربنی عامل اصلی رسانایی ترکیبات پلیمری است [۱۳]. ضخامت لایه فعال در سلول‌های خورشیدی آلی پلیمری ۱۰۰ nm است. این مقدار در حدود ۱۰۰۰ مرتبه نازک‌تر از سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بلوری و ۱۰ مرتبه نازک‌تر از فیلم‌های معدنی است. اما، کارایی این نوع سلول‌های خورشیدی ۲ تا ۳ مرتبه کمتر از سلول‌های معدنی است. بدین سبب و به‌منظور افزایش و بهبود قابلیت سلول‌های پلیمری، نیمه‌رساناهای فراوانی تهیه شده است. اما دانشمندان همچنان برای ساخت نیمه‌رسانای مطلوب تلاش‌های گسترده‌ای را دنبال می‌کنند [۱۴].

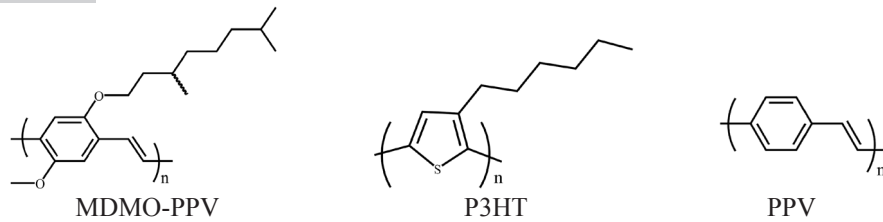
از آنجا که اکثر مواد فعال به‌کار رفته در ساخت سلول خورشیدی پلیمری، در بسیاری از حلال‌های آلی انحلال‌پذیرند، سلول‌های خورشیدی پلیمری از انعطاف‌پذیری لازم و قابلیت ساخت با کمک فرایند چاپ پیوسته مانند چاپ روزنامه برخوردارند، (شکل ۱) [۱۵].

اجزای تشکیل‌دهنده سلول خورشیدی پلیمری

پیش‌تر گفته شد که سلول خورشیدی پلیمری از سه قسمت اصلی آند، لایه فعال و کاتد تشکیل می‌شود. دو قسمت دیگر با



شکل ۱- قابلیت ساخت سلول‌های خورشیدی پلیمری با فرایند ساخت پیوسته [۱۵].



شکل ۳- پلیمرهای مزدوج متداول به کار رفته در سلول‌های خورشیدی [۲۰].

بهبود کارایی آند در جمع‌آوری و استخراج حفره (با بار الکتریکی مثبت) در سلول خورشیدی پلیمری است. از مهم‌ترین دلایل نیاز به HTL در سلول خورشیدی پلیمری آن است که لایه یاد شده با برقراری تماس بسیار میان مواد الکترون‌دهنده در لایه فعال و آند، بار الکتریکی مثبت (حفره) را به سمت آند هدایت می‌کند. همچنین، HTL تنها بار مثبت را گزینشی انتقال می‌دهد. بنابراین، از عبور بار منفی (الکترون) به سمت آند جلوگیری می‌کند. لایه انتقال‌دهنده حفره مناسب در کنار برخورداری از پایداری مطلوب، نباید مقاومت متوالی دستگاه را افزایش دهد. همچنین، الزام اساسی لایه انتقال‌دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی متداول، گذردهی نور است [۲۳].

نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری

تبدیل نور به الکترونیسته به وسیله سلول خورشیدی پلیمری در ۴ مرحله اتفاق می‌افتد [۱۷]:
 - نور خورشید به سلول خورشیدی پلیمری برخورد کرده و فوتون برخوردی به وسیله نیمه‌رسانای موجود در لایه فعال جذب می‌شود. این لایه از دو بخش الکترون‌دهنده جاذب نور خورشید و الکترون‌گیرنده تشکیل شده‌اند.

- در اثر جذب نور در ترکیب الکترون‌دهنده لایه فعال، الکترونی از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) در ترکیب پلیمری انتقال می‌یابد. در حقیقت، الکترون از تراز ظرفیت به تراز رسانش منتقل شده که به ایجاد جفت الکترون-حفره منجر می‌شود. جفت الکترون-حفره در سلول‌های خورشیدی پلیمری اکسایتون نامیده می‌شود. این موضوع، تفاوت میان مواد نیمه‌رسانا آلی و معدنی است. زیرا پس از جذب نور به وسیله نیمه‌رسانا معدنی، الکترون از تراز ظرفیت به تراز رسانش انتقال می‌یابد. اما در نیمه‌رسانای آلی یا پلیمرهای رسانا، تولید جفت الکترون-حفره یا اکسایتون مشاهده می‌شود. دلیل این پدیده، وجود برهم‌کنش الکتروستاتیکی میان الکترون برانگیخته و حفره به‌جامانده است که تمایل بسیاری

از الکترون هستند و بدین سبب، قابلیت جابه‌جایی حفره‌ها را دارند [۲۱]. برای رفع مشکل انحلال‌پذیری ترکیبات C_{60} و C_{70} ، به آن‌ها مشتق بوتیریک اسید متیل استر و فنیل افزوده می‌شود [۲۲]. به‌منظور تشکیل لایه فعال بر سطح آند از لایه‌نشانی‌های چرخشی، ریخته‌گری، غلتکی (roller coating) و تیغه‌ای (doctor blading)، استفاده می‌شود [۱۵].

کاتد

آخرین مرحله تولید سلول خورشیدی پلیمری لایه‌نشانی کاتد است. پس از لایه‌نشانی و آماده‌سازی لایه فعال، کاتد که معمولاً از فلز آلومینیم ساخته می‌شود، به وسیله دستگاه رسوب‌دهی بخار فیزیکی (physical vapor deposition, PVD) روی لایه فعال قرار می‌گیرد. به‌طور معمول، از فلزاتی با تابع کار کم مانند آلومینیم برای کاتد استفاده می‌شود. دلیل کاربرد بیشتر فلز آلومینیم نسبت به آلایژ فلزاتی مانند کلسیم و منیزیم، مقاومت مطلوب‌تر آن در برابر هوا و شرایط محیطی است. در اثر ایجاد میدان الکتروستاتیکی در مرز میان لایه فعال و کاتد، الکترون‌های ایجاد شده به سوی کاتد مهاجرت می‌کنند [۱۴، ۱۶].

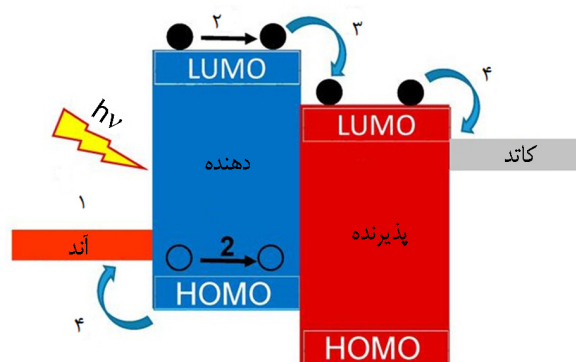
لایه انتقال‌دهنده الکترون

منظور از لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL) لایه نازکی از ترکیباتی مانند لیتیم فلئوئورید (LiF) با ضخامت ۱ nm تا ۲۰ nm است که میان لایه فعال و کاتد قرار می‌گیرد. استفاده از ETL موجب افزایش انتقال الکترون به کاتد و بهبود بازده سلول‌های خورشیدی پلیمری است. افزون بر این، دقت و تکرارپذیری ساخت سلول‌های خورشیدی دارای ETL، ارتقا می‌یابد [۲۳]. لایه انتقال‌دهنده الکترون، به حفره‌ها اجازه عبور نداده و با گزینش‌پذیری، الکترون‌ها را به سمت کاتد هدایت می‌کند.

لایه انتقال‌دهنده حفره

وظیفه لایه انتقال‌دهنده حفره (HTL) که روی آند قرار می‌گیرد،

شده و با سرعت بیشتری انجام می‌شود. لایه انتقال‌دهنده حفره، امکان حرکت و نفوذ الکترون‌ها را فراهم نمی‌کند. بنابراین از حرکت الکترون‌ها به سمت کاتد و در نتیجه، بازترکیب الکترون حفره جلوگیری به عمل می‌آورد. این جدایش بار و حرکت به سمت الکترودهای مخالف به واسطه میدان الکتریکی درونی و اختلاف تابع کار موجود میان کاتد و آند انجام می‌شود. شکل ۴ سازوکار عملکرد سلول خورشیدی پلیمری را نشان می‌دهد [۵].

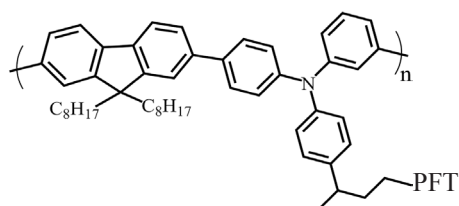
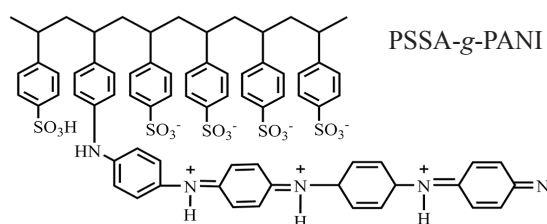


شکل ۴- سازوکار انتقال الکترون و حفره در سلول خورشیدی پلیمری [۵].

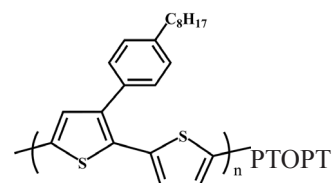
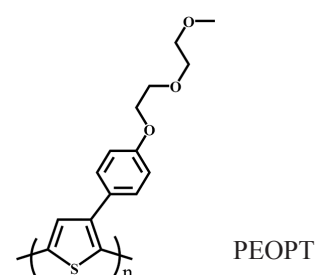
انواع مواد استفاده شده به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره

تا کنون، مواد گوناگون آلی و معدنی، به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره در ابزارهای فوتولتایی به‌کار برده شده‌اند [۲۴]. مشهورترین ماده آلی استفاده شده ترکیب پلیمری پلی (۳-۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) - پلی استیرن سولفونات (PEDOT:PSS) است. به‌طور معمول، لایه نازکی از این ترکیب، به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره به‌طور مستقیم در سطح الکتروده ITO به‌کار برده می‌شود [۲۵]. نمونه‌هایی از ترکیبات پلی تیوفن استفاده شده در سلول‌های خورشیدی، در شکل ۵-الف آمده است [۲۶].

افزون بر مواد پلی تیوفنی، سایر مواد آلی مانند پلیمرهای با وزن مولکولی کم یا زیاد به‌شکل منفرد یا گاهی کامپوزیت با PEDOT:PSS به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره استفاده می‌شوند [۲۷]. پلی آنیلین از معروف‌ترین مواد پلیمری برای این کاربرد است

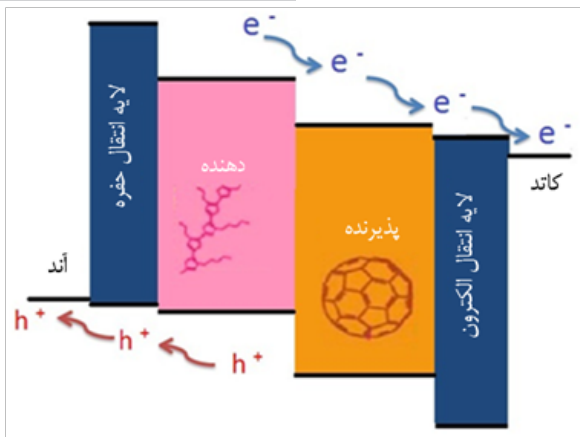


(ب)



(الف)

شکل ۵- (الف) نمونه‌هایی از مواد پلی تیوفنی به‌کار رفته در سلول خورشیدی پلیمری [۲۶] و (ب) مواد آلی استفاده شده به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره [۲۱].



شکل ۶- انتقال‌های الکترون و حفره در سلول خورشیدی پلیمری [۲۸].

می‌کنند. آن‌ها در مسیر نفوذ به سمت کاتد، از تراز بالاتر در ترکیب انتقال‌دهنده الکترون، به ترازهای پایین‌تر به ترتیب در پذیرنده الکترون، لایه انتقال‌دهنده الکترون و کاتد می‌رسند. بنابراین، به منظور انتقال الکترون به ترازهای بالاتر، برای نمونه به تراز LUMO لایه انتقال‌دهنده حفره، باید انرژی صرف شود تا الکترون با گذر از سد انرژی پیش رو، به تراز مدنظر انتقال یابد [۲۹]. در نتیجه، محدودیت موجود در سطح انرژی لایه‌های مختلف است که به شار الکترونی و ایجاد میدان الکتریکی درونی در سلول خورشیدی پلیمری منجر می‌شود. از این رو، در ترکیب پلیمری PEDOT:PSS که از تراز LUMO تابع کار بزرگ‌تر برخوردار است، الکترون امکان راه‌یابی ندارد. از سوی دیگر، اگر ترازهای میانی انرژی برای انتقال الکترون به آن فضا فراهم شوند، باز ترکیب انجام می‌شود و الکترون به آند نمی‌رسد.

پلیمر PEDOT از اعضای تقریباً جدید در گروه پلیمرهای رساناست. این پلیمر رسانا از سنتز مونومر اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن (EDOT) به وجود می‌آید و در اکثر حلال‌های معمول و شرایط خنثی نامحلول است. برای افزایش فرایندپذیری PEDOT، محلول پلی‌کترولیت پلی‌استیرن سولفونات (PSS) به آن افزوده می‌شود تا محلول PEDOT:PSS به دست آید. PSS به عنوان دوپه‌کننده و متعادل‌کننده بار الکتریکی به PEDOT اضافه می‌شود. در ترکیب PEDOT:PSS دوپه‌شدن با کمک برهم‌کنش میان گروه $-SO_3H$ هر زنجیر PSS با PEDOT انجام می‌شود، (شکل ۷) [۳۰]. بنابراین، زوج الکترون ناپیوندی PEDOT به راحتی در طول زنجیر حرکت می‌کند و سبب ایجاد رسانایی در PEDOT می‌شوند [۳۱]. در جدول ۱، به برخی خواص ترکیب پلیمری PEDOT:PSS اشاره شده است.

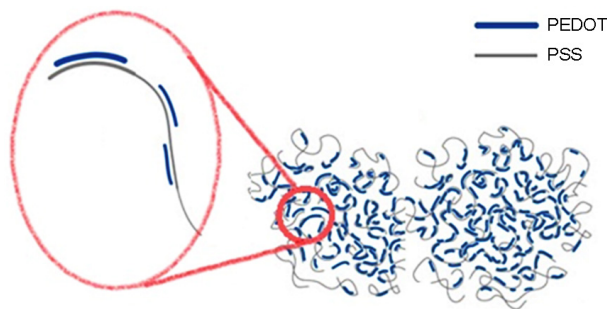
[۲۸]. پلی‌استیرن سولفونات شاخه‌دار شده با پلی‌آنیلین، ماده آلی با عبور بسیار زیاد در محدوده مرئی و دارای رسانایی الکتریکی مطلوب (0.1 S.cm^{-1}) است. این ترکیب نیز به عنوان HTL به کار برده شده و نتایج مطلوبی را نشان داده است [۲۷].

پلی (۹،۹-دی‌اکتیل فولرن) - کو - (۴-۱-متیل پروپیل) فنیل آمین (PFT) ترکیب پلیمری دیگری است که ضریب انتقال حفره مطلوب دارد [۲۳]. سایر ترکیبات پلیمری، مانند پلی‌آنیلین یا کامپوزیت‌های به دست آمده از آن‌ها، در مقایسه با PEDOT:PSS، به عنوان ترکیب انتقال‌دهنده حفره، از رسانایی الکتریکی کمتری برخوردارند. در این بخش، رسانش نسبت به حفره‌ها مدنظر است. افزون بر این، لایه‌نشانی دو ترکیب یاد شده به عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره بر سطح ITO مشکل‌تر از PEDOT:PSS است. انحلال‌پذیری بیشتر PEDOT:PSS و لایه‌نشانی راحت‌تر آن و رسانایی مطلوب‌تر این ترکیب، به معرفی PEDOT:PSS به عنوان ترکیب انتقال‌دهنده مناسب حفره منجر می‌شود. تابع کار PEDOT:PSS نیز حدود 5.2 eV است که موجب شکل‌گیری بهتر میدان الکتریکی درونی می‌شود و تراز ITO را برای شار الکترونی از آند به سمت کاتد، در سطح بیشتری نگه می‌دارد. شکل ۵-ب تعدادی از مواد آلی استفاده شده به عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره را در سلول خورشیدی پلیمری نشان می‌دهد [۲۱].

ترکیب پلیمری PEDOT:PSS

محلول آبی PEDOT:PSS از اغلب ویژگی‌های لازم برای لایه انتقال‌دهنده حفره مناسب در سلول خورشیدی برخوردار است. این ویژگی‌ها عبارت از عبوردهی بسیار زیاد نور در محدوده مرئی، جمع‌آوری حفره از لایه فعال و انتقال مؤثر آن به سمت آند و جلوگیری از انتقال الکترون از لایه فعال به سمت آند است. تابع کار بسیار بزرگ معمولاً در محدوده $4.8-5.2 \text{ eV}$ گزارش شده (عامل برقراری تماس اهمی مطلوب با اکثر مواد پلیمری الکترون‌دهنده در لایه فعال) و پایداری بسیار زیاد آن در شرایط مقید است [۲۷]. شایان توجه است که حفره، اساساً به مکان‌های بدون الکترون گفته می‌شود. در علم فیزیک، حفره مکانی است که در آن الکترون وجود نداشته یا توان راه‌یابی به آن را ندارد. نکته مهم در عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری، حرکت آبه‌شارگونه الکترون‌ها از منطقه با تراز انرژی بیشتر به سمت کاتد با تابع کار کوچک‌تر است.

همان‌گونه که در شکل ۶ مشخص شده است، الکترون‌ها در فصل مشترک لایه فعال، پس از جدایش، به سمت کاتد حرکت



شکل ۸- شکل شناسی ترکیب PEDOT:PSS [۲۶].

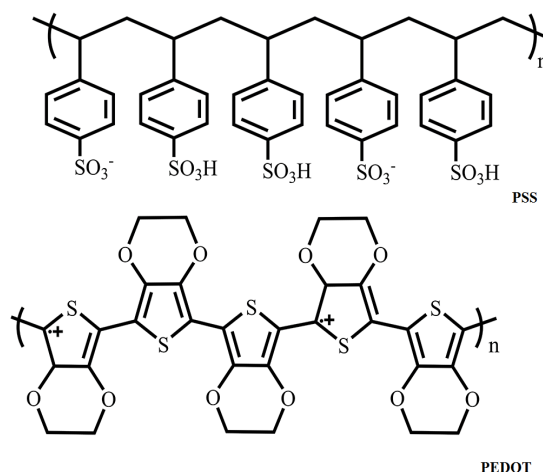
PEDOT:PSS زنجیره‌های PEDOT به وسیله زنجیره‌های بلند PSS احاطه شده‌اند [۲۶]. PEDOT:PSS ترکیب پلی‌الکترولیتی متشکل از PEDOT آب‌گریز و PSS آب‌دوست است. بنابراین، PEDOT:PSS در آب ساختار گلوله‌مانند تشکیل می‌دهد (شکل ۸) [۲۶]. PSS پلی‌الکترولیت خطی با بار منفی زیاد است که بر خواص فیلم تهیه شده از محلول PEDOT:PSS مانند رسانایی الکتریکی و مقدار عبور نور اثرگذار است. به‌طور منطقی با افزایش جزء PSS محلول، رسانایی الکتریکی محلول پلیمری کاهش می‌یابد [۱۳]. محلول تجاری PEDOT:PSS را می‌توان به‌آسانی تهیه کرد و با استفاده از آن فیلم نازکی را با عبور زیاد و رسانایی مطلوب در هر بستر آب‌دوست، ایجاد کرد. این کار با روش‌های لایه‌نشانی چرخشی یا غوطه‌ورسازی در محلول انجام‌پذیر است [۹].

روش‌های سنتز PEDOT:PSS

روش‌های مختلفی برای سنتز PEDOT از EDOT وجود دارد. در ساختار شیمیایی EDOT مشاهده می‌شود، پیوند اکسیژنی موجود بین کربن ۳ و ۴ حلقه تیوفنی، پلیمرشدن ناخواسته کربن‌های β را به حداقل می‌رساند. از سوی دیگر، این اکسیژن در نقش گروه الکترون‌دهنده عمل می‌کند و چگالی الکترون را در حلقه تیوفنی EDOT افزایش می‌دهد. در کل، دو روش پلیمرشدن شیمیایی و الکتروشیمیایی برای سنتز PEDOT وجود دارد [۳۲].

پلیمرشدن شیمیایی

پلیمرشدن شیمیایی با استفاده از اکسندده‌های مختلف مانند FeCl_3 و $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ انجام می‌شود. اما $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ کاربردی‌ترین اکسندده است که در مجاورت الکترولیت آبی PSS و در دمای محیط، PEDOT:PSS را سنتز می‌کند. در روش کلاسیک از اکسندده FeCl_3 استفاده می‌شود. به‌طور کلی، سنتز PEDOT در پنج مرحله رخ می‌دهد:



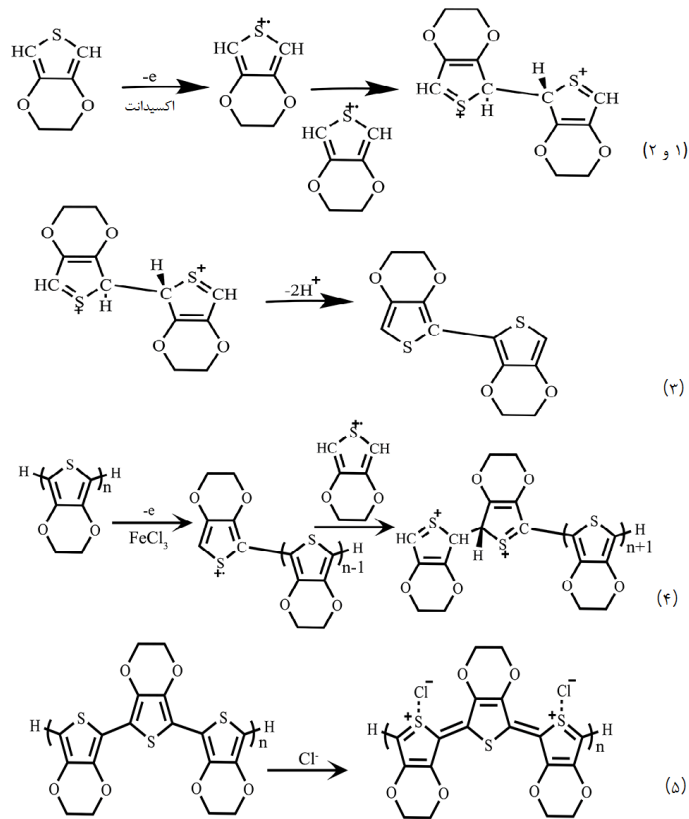
شکل ۷- ساختار شیمیایی کمپلکس PEDOT:PSS [۲۹].

تاکنون، مطالعات بسیاری در زمینه سنتز محلول PEDOT در آب به‌وسیله عامل دوپه‌کننده PSS، انجام شده است. محلول PEDOT:PSS به‌راحتی با روش پلیمرشدن EDOT در مجاورت PSS تشکیل می‌شود. در محلول به‌دست آمده جزء PEDOT با بار الکتریکی مثبت قوی با کمک نیروی کولمبی به جزء PSS با وزن مولکولی زیاد و بار الکتریکی منفی جذب می‌شود، بنابراین به‌آسانی در محلول حل می‌شود. زنجیره‌های کوتاه PEDOT با حدود ۲۰ واحد تکراری در نظر گرفته می‌شوند. در حقیقت، افزودن PSS به PEDOT به‌منظور دستیابی به دو هدف کلی است. ۲٪ گروه‌های عاملی سولفونیک اسید به‌عنوان زوج یون (دوپه‌کننده) برای زنجیره‌های PEDOT استفاده شده و ۹۸٪ دیگر سبب پایداری ترکیب پلیمری PEDOT:PSS می‌شوند.

ترکیب PEDOT در بسیاری از حلال‌ها، انحلال‌ناپذیر است. اما، وجود PSS موجب افزایش انحلال‌پذیری ترکیب PEDOT در آب و در اکثر حلال‌های آلی شده و از این راه سبب پایداری کمپلکس PEDOT:PSS در محلول می‌شود. در ترکیب پلیمری

جدول ۱- ویژگی‌های ترکیب PEDOT:PSS منبع: [Sigma Aldrich].

ویژگی	مقدار یا حالت
مقدار عبور	شفاف در محدوده ۴۰۰-۷۰۰ nm
انحلال‌پذیری	محلول در آب و حلال‌های قطبی
pH (محلول ۱٪ وزنی)	۱/۲-۱/۸
رسانایی الکتریکی (S/cm)	1×10^{-8}
نوار فاصله (eV)	۴/۸-۵/۲

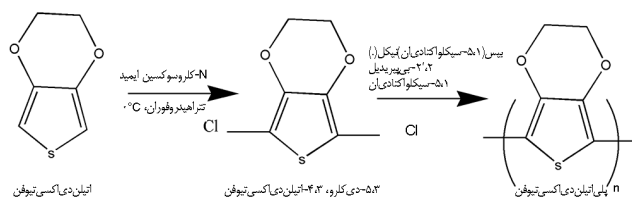


شکل ۹- پنج مرحله پیشنهادی رسانا برای سازوکار پلیمر شدن شیمیایی با استفاده از اکسنده $FeCl_3$ و دوپه کننده Cl^- [۲۶].

هالوژن زدایی از ۵،۲-دی کلرو-۴،۳-EDOT به وسیله مخلوط بیس (۵،۱-سیکلواکتادیان) نیکل (۰) و ۲،۲- بی پیریدیل و ۵،۱-سیکلواکتادیان انجام می شود. با این روش، پلیمر دارای وزن مولکولی کم سنتز می شوند. در شکل ۱۰ نمای کلی روش سنتز PEDOT با استفاده از حدواسط دی هالو EDOT نشان داده شده است [۳۳]. بازده روش سنتز شیمیایی بسیار زیاد است. رسانایی الکتریکی PEDOT:PSS به دست آمده از این روش $900 S.cm^{-1}$ است. این نتیجه بسیار بیشتر از مقدار به دست آمده با روش الکتروشیمیایی است. از معایب این روش لزوم جدا کردن اکسنده و گونه های ایجاد شده از آن ها در پایان پلیمر شدن است. همچنین، تجزیه یا بیش اکسایش (overoxidation) پلیمر به دست آمده با

اکسایش EDOT و تشکیل رادیکال کاتیون،
 - دیمر شدن رادیکال کاتیون،
 - ازدست دادن پروتون و تشکیل زنجیر مزدوج،
 - پلیمر شدن بیشتر برای افزایش طول زنجیر و پلیمر شدن از n به $n+1$ و
 - دوپه شدن PEDOT خنثی به پلی کاتیون رسانا.

شکل ۹ نمای کلی فرایند پلیمر شدن شیمیایی پلیمر PEDOT از مونومر EDOT را نمایش می دهد [۲۶]. واکنش با اکسایش EDOT با کمک عامل اکسنده و تولید رادیکال کاتیون و تشکیل دیمر آغاز می شود. آنیون عامل اکسنده دو پروتون را جذب می کند. پس از چندبار تکرار این مرحله، پلیمر به دست می آید. تعدادی از حلقه های دارای بار مثبت تیوفن به وسیله زوج یون پلیمری پایدار می شوند. سنتز PEDOT با استفاده از حدواسط دی هالو EDOT روش شیمیایی دیگری است که بسیاری از ترکیبات خانواده پلی تیوفن بدین روش سنتز می شوند. در این روش که برای تهیه مستقیم PEDOT خنثی به کار برده می شود، ابتدا EDOT با کمک N-کلروسوکسینیمید ($mol \frac{2}{2}$ به ازای هر مول EDOT) در دمای $0^\circ C$ در حلال تتراهیدروفوران (THF) کلردار می شود. سپس،



شکل ۱۰- نمای کلی روش سنتز PEDOT با استفاده از حدواسط دی هالو EDOT [۳۲].

انتخاب اکسنده نامناسب، امکان پذیر است [۳۲].

به شکل شناسی یکنواخت، نظر بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است [۳۶].

سنتز الکتروشیمیایی

سنتز الکتروشیمیایی PEDOT با تهیه محلولی از مونومر EDOT در آب به آسانی انجام می شود. بسیاری از ترکیبات خانواده EDOT نیز بدین شیوه تهیه می شوند. سنتز الکتروشیمیایی PEDOT به شکل رادیکال کاتیونی در مجاورت حلال و الکترولیت مناسب پیش می رود. مونومر EDOT با اکسایش بر سطح آند به پلیمر PEDOT تبدیل می شود. این سنتز به روش های مختلفی مانند جریان پای، پتانسیل پای و ولت سنجی چرخه ای امکان پذیر است. الکترودها را در سامانه سه الکترودی، الکترودهای مرجع (KCl، Ag/AgCl)، کار (طلا، پلاتین، کربن-شیشه) و کمکی (سیم پلاتین یا طلا) تشکیل می دهند. کنترل اندازه ذرات تولید شده در این روش با کنترل چگالی جریان، سرعت روبش، کنترل پتانسیل به کار رفته و تعداد چرخه ها امکان پذیر است. روش الکتروشیمیایی در مقایسه با روش شیمیایی از مزایای کنترل ضخامت پلیمر و حذف پارامترهایی مانند دما و اکساینده برخوردار است. اما رسانایی الکتریکی ترکیب پلیمری PEDOT:PSS تهیه شده در سنتز الکتروشیمیایی از رسانایی الکتریکی ترکیب مشابه تهیه شده در سنتز شیمیایی کوچک تر است [۳۴] (۲۰۰ S.cm⁻¹).

روش های ارتقای عملکرد PEDOT:PSS به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول خورشیدی پلیمری

با وجود تمام ویژگی های مطلوب ترکیب PEDOT:PSS، برخی ویژگی های نامطلوب، کاربرد این ترکیب را بدون به کار بستن شیوه مناسبی برای بهبود خواص در سلول خورشیدی پلیمری، محدود می سازند [۳۵]. این نقاط ضعف عبارت اند از:

- رسانایی الکتریکی کم ترکیب پلیمری PEDOT:PSS،
- قدرت اسیدی زیاد محلول آبی PEDOT:PSS که سبب ایجاد خوردگی در سطح تماس با ITO و در ادامه از بین رفتن قلع می شود.
- مقدار جذب زیاد آن در محیط یا در مجاورت رطوبت و
- تغییر شکل شناسی ترکیب پلیمری PEDOT:PSS در سطح تماس با سایر مواد که تکرار پذیری فرایند را با مشکل روبه رو می سازد [۲۷].

رسانایی الکتریکی کم محلول تجاری ترکیب پلیمری PEDOT:PSS کاربرد آن را به عنوان ماده آلی در ابزار الکترونیکی محدود ساخته است. بنابراین، اصلاح خواص PEDOT:PSS با هدف بهبود رسانایی الکتریکی، انحلال پذیری بیشتر و دستیابی

تاکنون روش های مختلفی برای اصلاح خواص PEDOT:PSS کاربرد گسترده تر آن در الکترونیک مطرح شده است. از مهم ترین روش ها در این مسیر، استفاده از حلال های آلی قطبی مانند متانول و اتانول یا حلال های آلی دارای دمای جوش و ثابت دی الکتریک زیاد، مانند دی متیل سولفوکسید (DMSO) و دی متیل فراماید (DMF) است [۳۷]. نخستین بار، در سال ۲۰۰۲ بهبود رسانایی الکتریکی ترکیب پلیمری PEDOT:PSS تا دو برابر با کمک حلال هایی مانند DMSO و DMF گزارش شد. به کار بردن حلال به شیوه های مختلف انجام می شود که بسته به نوع حلال و شرایط آزمایش متفاوت است. در پژوهش های اخیر، پژوهشگران با استفاده از دی متیل سولفات (DMS) رسانایی الکتریکی ترکیب پلیمری PEDOT:PSS را تا ۱۸۸۰ مرتبه افزایش داده اند. همچنین، بهبود پارامتر انحلال پذیری سبب تشکیل فیلم صاف تر و در نتیجه، شکل شناسی مناسب تر در سطح و توده لایه انتقال دهنده حفره می شود [۳۸]. در سال ۲۰۰۳، اثر اعمال فرایندهای دمایی بر خواص PEDOT:PSS بررسی شد. بر اساس نتایج آزمون ها، در محدوده دمایی بین ۲۵۰°C-۱۰۰°C، بهترین دمای به کار رفته ۲۰۰°C گزارش شد. در این دما، رسانایی الکتریکی PEDOT:PSS به بیشترین حد رسیده بود و شکل شناسی سطحی لایه نیز یکنواخت تر و برای لایه نشانی لایه فعال مطلوب تر شد [۳۹]. افزون بر حلال های قطبی آلی، سطح فعال ها نیز نقش مؤثری در بهبود خواص ترکیب پلیمری PEDOT:PSS دارند. در سال ۲۰۰۳، تا ۲۰ مرتبه افزایش رسانایی الکتریکی ترکیب پلیمری PEDOT:PSS با استفاده از سطح فعال های غیر یونی پلی اکسی اتیلن و تری دیسیل اتر گزارش شد. استفاده از حلال های یونی مانند ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات {BF₄} (BMIm) سبب افزایش رسانایی الکتریکی این ترکیب تا ۱۰۰ S.cm⁻¹ شده است [۴۰].

ترکیب PEDOT:PSS مانند سایر پلیمرهای دارای گروه سولفونیک اسید، جذب آب زیادی دارد. مهم ترین راهکار برای جلوگیری از این اتفاق، احتیاط و به کارگیری روش های خاص کپسول دار کردن و محافظت این ترکیب در برابر رطوبت است. اسیدی بودن PSS، موجب ایجاد خوردگی در ITO می شود. اما، PEDOT:PSS را در حالت اسیدی می توان در سلول خورشیدی به کار برد. مقالاتی در این زمینه وجود دارند که نشان می دهند، با استفاده از NaOH می توان خاصیت اسیدی PEDOT:PSS را از بین برد. اما، بازده سلول خورشیدی اصلاح شده با این روش، کمتر از

جدول ۲- ویژگی‌های ترکیب PEDOT:PSS

روش‌های بهبود خواص PEDOT:PSS	لایه انتقال حفره ساختار سلول خورشیدی اصلاح شده*	افزایش حدودی رسانایی الکتریکی نسبت به PEDOT:PSS اولیه	سازوکار افزایش رسانایی الکتریکی
استفاده از حلال‌های قطبی و حلال با دمای جوش و ثابت دی‌الکتریک زیاد [۴۱]	PEDOT:PSS/DMSO	۱۸۸۰ مرتبه	کاهش برهم‌کنش میان دو جزء رسانا PEDOT و عایق PSS
اعمال فرایندهای دمایی [۴۲]	PEDOT:PSS (گرمادیده در ۲۰۰°C)	۴ مرتبه	تغییر ساختار ترکیب PEDOT:PSS از گلوله‌ای به خطی
استفاده از سطح‌فعال‌های یونی و غیریونی [۳۰]	پلی‌اکسی‌اتیلن PEDOT:PSS/	۲۰ مرتبه	ایجاد جدایش فازی میان PEDOT رسانا و PSS عایق و کاهش برهم‌کنش دو جزء رسانا PEDOT و PSS عایق
کامپوزیت کردن PEDOT:PSS با نانوذرات فلزی [۴۳]	نانوذره PEDOT:PSS/Au	۱۸ مرتبه	ایجاد میدان قوی رزونانس پلاسمایی اطراف نانوذرات طلا

* آند: ایندیم قلع اکسید (ITO)، لایه فعال: P3HT:PCBM و کاتد: آلومینیم (Al) است.

خورشیدی آلی هستند. این سلول‌ها از مزایایی مانند تولید آسان، ارزان بودن، وزن سبک، انعطاف‌پذیری و قابل حمل بودن برخوردارند و توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. به‌طور کلی، سلول خورشیدی از سه قسمت اصلی آند، لایه فعال و کاتد تشکیل شده است. دو قسمت دیگر با نام‌های لایه‌های انتقال حفره و الکترون نیز ممکن است در ساختار سلول‌های خورشیدی وارد شود که به بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی کمک می‌کنند. لایه انتقال حفره روی آند قرار می‌گیرد و وظیفه انتقال حفره به سمت الکترون آند و جلوگیری از عبور الکترون را برعهده دارد. تا کنون، مواد معدنی و آلی گوناگونی به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره در ابزارهای فتوولتایی به‌کار برده شده‌اند. پلی(۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن-پلی‌استیرن سولفونات) یا PEDOT:PSS از پرکاربردترین این مواد است. دو روش پلیمرشدن شیمیایی و الکتروشیمیایی برای سنتز PEDOT وجود دارد. PEDOT پلیمر مزدوج بوده و در نتیجه رسانای الکتریسیته است. ولی PSS عایق است و سبب کاهش رسانایی سطحی می‌شود. ترکیب PEDOT:PSS از ویژگی‌های مطلوب متعددی مانند عبوردهی زیاد نور، پایداری در شرایط محصور و تابع کار بزرگ برخوردار است. این ترکیب دارای معایبی نیز هست که به‌کار بستن فونونی را برای بهبود یا رفع

سلول خورشیدی اصلاح نشده است. بنابراین، اسیدی بودن PSS، از یک سو نقص و از سوی دیگر مزیت شناخته می‌شود. مطالعات در این زمینه، به‌منظور کاهش خصلت اسیدی بدون تغییر بازده سلول خورشیدی پلیمری همچنان ادامه دارد.

خواص الکتریکی PEDOT:PSS را می‌توان با کامپوزیت کردن PEDOT با سایر ترکیبات پلیمری یا نانوذرات فلزی مانند Ag و Au یا با استفاده از نانوذرات اکسید برخی فلزات مثل ZnO ارتقا داد. در سال ۲۰۰۷ نیز برای اولین بار اثر افزودن نانوذرات نقره بر ایندیم قلع اکسید بررسی شد. نتیجه آزمایش‌ها بهبود ۱/۷ برابری ضریب تبدیل انرژی را نشان داد. روش تهیه کامپوزیت نانوذرات فلزی-پلیمر، روشی بسیار مطلوب برای اصلاح خواص پلیمر و کاربرد آن در ابزار الکترونیکی است [۳۵]. جدول ۲، روش‌های مختلف ارتقای عملکرد سلول خورشیدی پلیمری را با بهبود لایه PEDOT:PSS به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره نمایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

سلول‌های خورشیدی پلیمری گونه‌ای مهم و پرکاربرد از سلول‌های

تهیه کامپوزیت ترکیب پلیمری با نانوذرات فلزی از دیگر فنونی است که می توان نام برد.

مراجع

- Pandey A., Tyagi V., Jeyraj A., Selvaraj L., Rahim N., and Tyagi S., Recent Advances in Solar Photovoltaic Systems for Emerging Trends and Advanced Applications, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **53**, 844-859, 2016.
- Tyagi V., Rahim N.A., Rahim N., Jeyraj A., and Selvaraj L., Progress in Solar PV Technology: Research and Achievement, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **20**, 443-461, 2013.
- Panwar N., Kaushik S., and Kothari S., Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **15**, 1513-1524, 2011.
- Liang Y., Feng D., Wu Y., Tsai S.T., Li G., and Ray C., Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-tuning of Structural and Electronic Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7792-7799, 2009.
- Hau S.K., Yip H.L., and Jen A., A Review on the Development of The Inverted Polymer Solar Cell Architecture, *Polym. Rev.*, **50**, 474-510, 2010.
- Yu J.C., Jang J.I., Lee B.R., Lee G.W., Han J.T., and Song M.H., Highly Efficient Polymer-Based Optoelectronic Devices Using PEDOT: PSS and a GO Composite Layer as a Hole Transport Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2067-2073, 2014.
- Yoshida S., Tandem Solar Cell, *US Pat. 5,009,719*, 1991.
- Rauschenbach H.S., *Solar Cell Array Design Handbook-The Principles and Technology of Photovoltaic Energy Conversion*, Springer, 1980.
- Hashmi G., Miettunen K., Peltola T., Halme J., and Asghar I., Aitola K., Review of Materials and Manufacturing Options for Large Area Flexible Dye Solar Cells, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **15**, 3732-3717, 2011.
- Cheng Y.J., Yang S.H., and Hsu C.S., Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.*, **109**, 5923-5868, 2009.
- Catchpole K.R., McCann M.J., Weber K.J., and Blakers A.W., A Review of Thin-Film Crystalline Silicon for Solar Cell Applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 215-173, 2001.
- Esrām T. and Chapman P.L., Comparison of Photovoltaic Array Maximum Power Point Tracking Techniques, *IEEE Trans. Energy. Convers.*, **22**, 439-449, 2007.
- Li G., Zhu R., and Yang Y., Polymer Solar Cells, *Nat. Photonics*, **6**, 161-153, 2012.
- Fraas L.M. and Partain L.D., *Solar Cells and Their Applications*, John Wiley and Sons, New York, 2nd ed., 236, 2010.
- Montazami R., *Fabrication and Characterization of Layer by Layer Assembled Single and Dual-Electrochrome Electrochromic Devices*, M.Sc. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, December 2009.
- 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.
- Hiramoto M., Fujiwara H., and Yokoyama M., Three-layered Organic Solar Cell with a Photoactive Interlayer of Codeposited Pigments, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1062-1064, 1991.
- Li G., Chu C., Shrotriya V., Huang J., and Yang Y., Efficient Inverted Polymer Solar Cells, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 253503-253519, 2006.
- Huynh W.U., Dittmer J.J., and Alivisatos A.P., Hybrid Nanorod-polymer Solar Cells, *Science*, **295**, 2425-4227, 2002.
- Janssen R., *Introduction to polymer solar cells*, Report No.: 3Y280, Eindhoven University of Technology, Netherlands, 2005.
- Aernouts T., Aleksandrov T., Giroto C., Genoe J., and Poortmans J., Polymer Based Organic Solar Cells Using Ink-jet Printed Active Layers, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 033306-033318, 2008.
- Krebs F.C., Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394-412, 2009.
- Po R., Carbonera C., Bernardi A., and Camaioni N., The Role of Buffer Layers in Polymer Solar Cells, *Energy Env. Sci.*, **4**, 285-310, 2011.
- Michaelson H.B., The Work Function of the Elements and Its Periodicity, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4729-4733, 1997.
- Giebeler C., Antoniadis H., Bradley D., and Shirota Y., In-

- fluence of The Hole Transport Layer on the Performance of Organic Light-emitting Diodes, *J. Appl. Phys.*, **85**, 608-615, 1999.
26. Diah A.W.M., Investigation of the Conductive Behavior of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonic acid) for Organic Electronics NOVA, The University of Newcastle's Digital Repository, 2013.
27. Yang J.S., Oh S.H., Kim D.L., Kim S.J., and Kim H.J., Hole Transport Enhancing Effects of Polar Solvents on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonic acid) for Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfac.*, **4**, 5394-5398, 2012.
28. Malhotra S. and Goswami L., Study and Analyze the Effect of Hole Transport Layer on the Power Conversion Efficiency of P3HT: PCBM based Organic Solar Cell, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **3**, 1032-1035, 2014.
29. Shaabani L., Blom I.P., de Bruyn P., and Havenith R., *Advanced Device Structures for Enhanced Organic Solar Cell Efficiencies*, Master Thesis, University of Groningen, 2012.
30. Ouyang J., Secondary Doping Methods to Significantly Enhance the Conductivity of PEDOT: PSS for Its Application as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices, *Displays*, **34**, 423-436, 2013.
31. Yijie X., *Highly Conductive Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) Films and Their Application in Polymer Photovoltaic Devices*, Ph.D. Thesis, National University of Singapore, 2011.
32. Reuter K., Kirchmeyer S., and Elschner A., *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, Ch. 14, PEDOT-Properties and Technical Relevance, Wiley Online Library, 549-576, 2009.
33. Kuryak C., *Nanostructured Thin Film Thermoelectric Composite Materials Using Conductive Polymer PEDOT:PSS*, MSc. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, February 2013.
34. Damlin P., Kvarnström C., and Ivaska A., Electrochemical Synthesis and in Situ Spectroelectrochemical Characterization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) in Room Temperature Ionic Liquids, *J. Electroanal. Chem.*, **570**, 113-122, 2004.
35. Heo S.W., Baek K.H., Lee T.H., Lee J.Y., and Moon D.K., Enhanced Performance in Inverted Polymer Solar Cells via Solution Process: Morphology Controlling of PEDOT:PSS as Anode Buffer Layer by Adding Surfactants, *Org. Electron.*, **14**, 1629-1635, 2013.
36. Sun K., Xia Y., and Ouyang J., Improvement in The Photovoltaic Efficiency of Polymer Solar Cells by Treating The Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Buffer Layer With Co-solvents of Hydrophilic Organic Solvents and Hydrophobic 1,2-dichlorobenzene, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **97**, 89-96, 2012.
37. Fan B., Mei X., and Ouyang J., Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution, *Macromolecules*, **41**, 5971-5973, 2008.
38. Zhang W., Zhao B., He Z., Zhao X., Wang H., and Yang S., High-efficiency ITO-free Polymer Solar Cells Using Highly Conductive PEDOT:PSS/Surfactant Bilayer Transparent Anodes, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1956-1964, 2013.
39. Kim K.J., Kim Y.S., Kang W.S., Kang B.H., Yeom S.H., Kim D.E., Kim J.H., and Kang S.W., Inspection of Substrate-heated Modified PEDOT: PSS Morphology For All Spray Deposited Organic Photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1303-1306, 2010.
40. Döbbelin M., Marcilla R., Salsamendi M., Pozo-Gonzalo C., Carrasco P.M., Pomposo J. A., and Mecerreyes D., Influence of Ionic Liquids on The Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films, *Chem. Mater.*, **19**, 2147-2149, 2007.
41. Cruz-Cruza I., Reyes-Reyes M., Aguilar-Frutis M.A., Rodriguez A.G., and López-Sandoval R., Study of the Effect of DMSO Concentration on the Thickness of the PSS Insulating Barrier in PEDOT:PSS Thin Films, *Synth. Met.*, **160**, 1501-1506, 2010.
42. Kim Y., Ballantyne A.M., Nelson J., and Bradley D.D.C., Effects of Thickness and Thermal Annealing of the PEDOT:PSS Layer on the Performance of Polymer Solar Cells, *Org. Electron.*, **10**, 205-209, 2009.
43. Kim S.H., Park B.M., Kim G.P., Yuh J., Chang Y.C., and Chang H.J., Annealing Effects of Au Nanoparticles Embedded PEDOT:PSS in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Synth. Met.*, **192**, 101-105, 2014.