Polymerization

Quarterly, 2019 Volume 8, Number 4 Pages 20-31 ISSN: 2252-0449

Procedures for Increasing the Efficiency of Polymeric P3HT:PCBM Solar Cells

Samira Agbolaghi

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Azarbaijan Shahid Madani University, P.O. Box 5375171379, Tabriz, Iran

Received: 18 March 2018, Accepted: 3 September 2018

n the past decades, the solar cells based on regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and phenyl-C-butyric acid methyl ester (PCBM) have attracted a large attention among the polymeric photovoltaics. Although the P3HT:PCBM solar cells possess some advantages such as low-weight, low-cost and flexibility, their power conversion efficiency (PCE) is relatively less than other types of photovoltaic systems. Thereby, the researchers from various fields have focused on different methodologies to increase the PCE by manipulating the active layer morphology, which plays a substantial role in the efficacy of polymeric solar cells. A morphology with the pure phase separated donor (P3HT) and acceptor (PCBM) components which are connected to each other is an optimized morphology. The solar cells demand the pathways of interconnected donors and acceptors to reach an appropriate function, which could be originated from the crystallization and nanoscale phase separation in the active layer. This work is devoted to review the effective procedures to enhance the PCE of P3HT:PCBM photovoltaics including preparation and annealing methods, use of distinct polymeric and non-polymeric additives, some particular methods such as developing the core-shell nanofibers and nanospheres and anodic patterns as well as controlling the crystallinity and orientation of the donor chains.

Abstract

Key Words

solar cell, poly(3-hexylthiophene) P3HT, phenyl-c-butyric acid PCBM, power conversion efficiency (PCE), morphology

> (*) To whom correspondence should be addressed. E-mail: s.agbolaghi@azaruniv.ac.ir

راه کارهای افزایش بازده سلولهای خورشیدی پلیمری برپایه پلی(3-هگزیلتیوفن) و فنیل-C-بوتیریک اسید متیل استر

سميرا أقبلاغي

تبريز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹

دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۲

بسپارش فصلنامه علمی- ترویجی سال هشتم، شماره ۴ صفحه ۲۱-۲۰، ۱۳۹۷ ISSN: 2252-0449

چکیدہ



سميرا أقبلاغي

واژگان کلیدی

سلول خورشیدی، پلی(۳-هگزیل تیوفن)، فنیل-۵-بوتیریک اسید متیل استر، بازده تبدیل توان، شکلشناسی

در دهههای اخیر از میان سامانههای فوتوولتایی پایه پلیمری، سلولهای خورشیدی پلی(۳-هگزیلتیوفن) (P3HT) فضاویژه و فنیل-C-بوتیریک اسید متیل استر (PCBM) توجه زیادی را جلب کردهاند. این نوع سلولهای خورشیدی اگرچه دارای مزیتهایی نظیر وزن کم، قیمت اندک و انعطاف پذیری هستند، اما بازده تبدیل آنها در مقایسه با سایر انواع سلولهای فوتوولتایی به نسبت کم است. بنابراین، پژوهشگران شاخههای مختلف درصدد بر آمدهاند تا با راهکارهای مختلف بازده تبدیل توان را به واسطه دستکاری شاخههای مختلف درصدد بر آمدهاند تا با راهکارهای مختلف بازده تبدیل توان را به واسطه دستکاری شکل شناسی لایه فعال، بهبود بخشند. شکل شناسی لایه فعال، نقش اساسی و بسیار تعیین کننده در عملکرد سلولهای خورشیدی پلیمری دارد. به گونهای که شکل شناسی متشکل از جدایش فازی اجزای علارد سلولهای خورشیدی پلیمری دارد. به گونهای که شکل شناسی متشکل از جدایش فازی اجزای مناص الکتروندهنده (P3HT) و الکترون گیرنده (PCBM) که به شکل نواحی متصل به هم در کنار یکدیگر قرار دارند، شکل شناسی بهینه محسوب می شود. سلولهای خور شیدی برای داشت عملکرد مناسب نیازمند مسیرهایی از شبکههای متصل به هم اجزای الکترون دهنده و الکترون گیرنده هستند روشهای افزایش بازده تبدیل سلولهای خور شیدی P3HT:PCBM نظیر روشهای تهیه و تابکاری لایه فعال، استفاده از افزودنیهای مختلف پلیمری و غیر پلیمری، بهره گیری از روشهای تهیه و تابکاری لایه نانوالیاف و نانوکرههای هسته-پوسته و الگوی آندی و همچنین کنترل بلورینگی و جهتگیری زنجیرهای الکترون دهنده پرداخته می شود.

> * مسئول مكاتبات، پيامنگار: s.agbolaghi@azaruniv.ac.ir

ویالات وایی

مقدمه

و پیشرفتهای پرشتاب در زمینه سلولهای فوتوولتایی از چند دهه پیش به مرحلهای رسیده است که میان دنیای پلیمر و استفاده از نور خورشید برای تولید انرژی، پیوند عمیق و ناگسستنی ایجاد كرده است. سلولهای خورشیدی پلیمری بهدلیل داشتن قیمت ارزان، روش ساخت آسان، سبکی و انعطافپذیری در مسیری قرار دارند که می توانند روزی جایگزین سایر انواع سلولهای خورشیدی شوند. اما آنچه که بهعنوان مانع بزرگی در این مسیر قرار گرفته است بازده اندک آنهاست. بازده کم از مسائل متعددی ناشی میشود که از جمله آنها میتوان به مقدار کم جذب نور لايه فعال، عملكرد نامناسب الكترودها و لايههاي ميانگير آندي و کاتدی، شکل شناسی نامناسب لایه فعال و وجود برخی نقص ها در ساختار سلول فوتوولتایی اشاره کرد. اگرچه پژوهشهای بسیار زیادی در زمینه سنتز مواد جدید، دستکاری معماری مولکولی يليمرها، استفاده از مواد افزودني براي كنترل شكل شناسي و افزايش جدایش و انتقال بارها انجام یافتهاند، اما راه برای ادامه عمیق تر و گستردهتر پژوهشهای میانرشتهای همچنان باز است. هدف از این مقاله، مرور مشخصه های سلول های خورشیدی پلیمری بر پایه یلی(۳–هگزیل تیوفن) (P3HT) و فنیل-C–بوتیریک اسید متیل استر (PCBM) و راهکارهای افزایش بازده تبدیل توان است.

ساختار سلول خورشيدي

سلول خورشیدی یا سلول فوتوولتایی شامل اجزایی نظیر الکترودهای آندی و کاتدی و لایه جاذب نور است که نور خورشید را به جریان الکتریسیته تبدیل میکند. طرحوارهای از سلول خورشیدی پلیمری با لایه فعال معال P3HT:PCBM در شکل ۱ نشان داده شدهاست [۱]. لایه فعال نوری معمولاً بین لایه پوششیافته با ایندیم قلع اکسید

(ITO) و الکترود کاتدی قرار داده می شود. چون لایه ITO شفاف است، روشنسازی از این سمت دستگاه انجام می شود. می توان الکترودها را با پوشش دهی PSS:پلی[۴،۳–(اتیلن دی اکسی) تیوفن] (PEDOT) روی ITO و لیتیم فلو نورید (LiF) روی آلومینیم اصلاح کرد که در نتیجه تزریق بار بهبود می یابد. در لایه فعال سلول های خور شیدی همواره دو جزء الکترون دهنده و الکترون گیرنده وجود دارد که در فصل مشترک این دو جدایش جفت های الکترون – حفره متصل به هم (اکسایتن ها) اتفاق می افتد. این اجزا می توانند از مواد پلیمری یا غیر پلیمری انتخاب شوند. شکل ۱ اجزای مختلف لایه فعال سلول خور شیدی را نشان می دهد.

ویژگیهای تعیین کننده در بازده سلول خورشیدی

سه ویژگی تعیینکننده در بازده سلول خورشیدی به شرح زیر است [۲]: الف– جریان مدار کوتاه (J_{sc}) که به مقدار جذب نور و نظم ساختاری بستگی دارد. ب– ولتاژ مدار باز (V_{oc}) که به اختلاف سطوح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغالشده (HOMO) جزء الکتروندهنده و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغالنشده (LUMO) جزء الکترون گیرنده بستگی دارد. ج- ضریب پرشدگی (FF) که به بازترکیب بارها و تحرک الکترونها معادله (۱) برای بازده تبدیل توان power conversion معادله (۱) برای بازده تبدیل توان (با هم مرتبط می سازد که در آن _n^Q, توان ورودی به سلول خورشیدی است:

 $PCE = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}}$ (1)



سال هشتم، شماره ۴، زمستان

ویالات واری

عملکرد فوتوولتاییهای پلیمری و محدوده عملکرد سلولهای خورشیدی P3HT:PCBM

نور تابشی که درون لایه فعال نوری سلول خورشیدی پلیمری جذب می شود، ابتدا به تولید اکسایتن ها منجر می شود. این اکسایتن ها طی عمر خود نفوذ کرده و به حامل های بار مثبت و منفی تفکیک می شوند. زمانی که حامل های بار با موفقیت جدا می شوند، باید به الکترودهای متناظر انتقال داده شوند تا جریان مستقیم خارجی ایجاد شود. در اینجا ماده الکترون دهنده به عنوان حامل حفره ها عمل می کند، در حالی که الکترون ها از راه ماده الکترون پذیرنده منتقل می شوند. بنابراین، مسیرهای نفوذ برای هر دو نوع بار لازم است تا اطمینان حاصل شود که حامل های بار به واسطه گیرافتادن در نواحی جدا از هم، دچار بازتر کیب نشوند. اتصال نامتجانس توده ای (bulk heterojunction, BHJ) که جایگزین مناسبی برای یوسته از فازهای الکترون دهنده و الکترون پذیرنده است. در شکل ۲ تومال دوبعدی است، دارای مسیرهای نفوذ به شکل شبکه های به هم توده ای نامتجانس با نام های اتصال نامتجانس دوبعدی و اتصال نامتجانس دان مامی می داده می در شکل ۲

نیاز فناوری روز برای ساخت وسایل فوتوولتایی با خروجی زیاد، افزایش سریع بازده تبدیل توان سلولهای خورشیدی آلی بودهاست. از میان ترکیبهای مختلف، سلولهای خورشیدی P3HT:PCBM در طول دهه گذشته مورد توجه بسیار قرار گرفتهاند. این سلولهای خورشیدی به بازده تبدیل توان ٪۵ هم دستیافتهاند [۴]. بازده تبدیل توان ٪۷/۴ نیز برای مشتقات پلی(۳-هگزیل تیوفن) و PCBM گزارش شدهاست [۵].

ارتباط عملکرد سلول خورشیدی پلیمری با شکلشناسی نانومقیاس لایه فعال

شکل شناسی لایه فعال نقش اساسی و بسیار تعیین کننده در عملکرد کلی سلول خورشیدی دارد. به گونهای که شکل شناسی متشکل از

جدایی فاز اجزای خالص الکترون دهنده و الکترون گیرنده که به شکل نواحی متصل به هم در کنار یکدیگر قرار دارند، شکل شناسی بهینه محسوب می شود. در واقع، سلول های خور شیدی برای داشتن عملکرد مناسب، نیاز مند مسیرهایی از شبکه های متصل به هم پلیمر و فولرن هستند که با تبلور و جدایی فاز نانو مقیاس در لایه فعال ایجاد می شوند. اما دستیابی به این شکل شناسی به دلیل تأثیر پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی چندان آسان نیست. در ادامه روش های مختلف دستکاری و بهینه سازی شکل شناسی لایه فعال به منظور افزایش بازده تبدیل توان سلول های خور شیدی Romer 2003

روشهای تهیه لایه فعال

در روش پوشش دهی چرخشی (spin coating) که از متداول ترین روش های تهیه لایه فعال سلول های خورشیدی در مقیاس آزمایشگاهی است، مقدار جدایی فاز و تبلور به نوع حلال استفاده شده بستگی دارد. در واقع حلال استفاده شده برای پوشش دهی لایه فعال، نقش اساسی در جدایی فاز شکل شناسی فیلم لایه فعال و عملکرد سلول خورشیدی دارد. هر اندازه دمای جوش حلال استفاده شده بیشتر باشد، زمان خشک شدن و در نتیجه مقدار بلورینگی نیز افزایش می یابد [۶].

مطالعات نشان می دهد، در صورت استفاده از حلال دی کلروبنزن (DCB) برای تهیه لایه فعال P3HT:PCBM با روش پوشش دهی چرخشی، بازده سلول خورشیدی ساخته شده بیش از حالتی است که از حلال کلروبنزن (CB) بهره گرفته می شود. دلیل آن بیشتر بودن دمای جوش DCB در مقایسه با CB گفته شده است. زیرا هنگام خشک شدن فیلم، حلال با دمای جوش بیشتر، کندتر تبخیر می شود. افزایش زمان خشک شدن موجب می شود تا فیلم نظم بیشتری از راه خودگردایش زنجیرهای پلیمری بیابد. همچنین، زمانی که خشک شدن لایه فعال به آهستگی انجام می شود، میان



شکل ۲- طرحوارهای از ساختار لایه فعال با: (الف) اتصال نامتجانس دوبعدی و (ب) اتصال نامتجانس تودهای. بردارها نشاندهنده مسیرهای انتقال حاملهای بار به سمت الکترودها و علامتهای ستاره نشاندهنده بازترکیب حاملهای بار هستند [۳].

ŀ,

مقالات علمى

بامكارهاى افزايش بازده سلولهاى خورشيدى پليمرى

فصلنامه علمي-ترويجي، سال هشتم، شماره ۴، زمستان



شکل ۳- توپوگرافی فیلم لایه فعال P3HT:PCBM تهیه شده با روش چاپ جوهر افشان با فضاویژگی: (الف) ٪۹۸/۵ و (ب) ٪۹۳ [۸].

تحرک حفرهها و الکترونها توازن بیشتری ایجاد شده و باعث افزایش بازده سلول خورشیدی می شود [۷].

Hoth و همکاران با استفاده از روش چاپ جوهرافشان، بازده سلولهای خورشیدی P3HT:PCBM را تا بیشینه مقدار ٪۰/۵ افزایش دادند [۸]. آنها نشان دادند، فضاویژگی زنجیرهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) بر زبری فیلمهای تهیهشده اثرگذار بوده است. شکلهای ۳-الف و ب بهتر تیب تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی شکلهای ۳-الف و ب بهتر تیب تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نشان میدهند. فیلمهای با فضاویژگی بیشتر، زبری بیشتری داشتهاند. oh و همکاران توسعه نانوالیاف پلی(۳-هگزیل تیوفن) را در مجاورت مولکولهای PCBM با بهکارگیری چرخههای سرمایشی و گرمایشی بهمنظور استفاده در سلولهای خورشیدی گزارش

کردهاند [۹]. آنها نشان دادند، لایه فعال P3HT:PCBM که از نانوالیاف بلند پلی(۳-هگزیل تیوفن) تشکیل شده است، می تواند با فرایندهای سرمایش و گرمایش متعدد تهیه شود. شکل ۴-الف این فرایند را برای ساخت سلولهای خورشیدی مربوط و شکل ۴-ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) شکل شناسی فیلمهای تهیهشده از نانوالیاف پلی(۳-هگزیل تیوفن) را در حالت خالص و ترکیبشده با PCBM نشان می دهند. ملاحظه می شود، در مجاورت مولکولهای PCBM، جدایش فازی بزرگتر و به تبع آن شکل شناسی بهتری به دست آمده است.

روشهای تابکاری لایه فعال

عملکرد سلولهای خورشیدی پلیمر-فولرن بر پایه پلی تیوفن با



شکل ۴– (الف) فرایند سرمایش-گرمایش محلول P3HT:PCBM و چاپ غلتکی و تصاویر SEM نانوالیاف پلی(۳–هگزیل تیوفن)، (ب) در حالت خالص و (پ) در فیلم تهیهشده با PCBM [۹]. ومخالات فأمى

میشوند که به بازترکیب اکسایتنها منجر میشود (شکل ۵-الف). هنگامی که عمل آوری با زایلن انجام میشود، جدایش فازی بین بلورچههای پلی(۳-هگزیل تیوفن) و خوشههای PCBM اتفاق میافتد. اما اتصال و ارتباط بین نواحی فازی الکترون دهنده و الکترون پذیرنده چندان زیاد نیست (شکل ۵-ب). در نهایت، در فیلمهای لایه فعال P3HT:PCBM که تحت عمل آوری با حلال کلروبنزن قرار گرفتهاند، شکل شناسی مناسبی با فازهای پیوسته و به هم مرتبط از بلورچههای پلی(۳-هگزیل تیوفن) و خوشههای منجر میشود (شکل ۵-ب). شکل ۵-ت نیز منحنیهای جریان مدار کوتاه در برابر ولتاژ مدار باز (J-V) را برای سلولهای فوتوولتایی مختلف عمل آوری نشده و عمل آوری شده با حلالهای مختلف گزارش میکند.

Huang و همکاران با بهره گیری از روش عمل آوری با بخار حلال داغ بازده تبدیل توان را در سلولهای خورشیدی P3HT:PCBM که با روش افشانهای تهیه شده بودند، بهبود بخشیدند [۱۴]. نتایج تجزیه میکروسکوپی نیروی اتمی رسانشی conductive atomic (conductive atomic نشان داد، فیلمهای تهیهشده با روش افشانهای دارای توپوگرافی ناهمگن بودند. اما با انجام فرایند عمل آوری با بخار حلال داغ، فیلمها دارای سطحی بسیار صاف و توزیع رسانایی همگن شدند. شکل ۶- نمایی از دستگاه استفادهشده برای پوشش دهی با روش افشانهای (شکل ۶-الف) و تصویر توپوگرافی فیلمهای تهیهشده با این روش را بدون انجام تابکاری خارجی (شکل ۶-ب) و عمل آوری شده با بخار حلال داغ در دمای C۵۵۵ (شکل ۶-پ) نشان میدهد.

استفاده از افزودنی های مختلف برای کنترل شکل شناسی

واردکردن جزء سوم برای اصلاح فصل مشترک در مخلوط دوتایی



شکل ۵- (الف) نمایی از شکل شناسی لایه فعال P3HT:PCBM عمل آوری شده با حلال: (الف) کلروبنزن، (ب) زایلن و (پ) متانول و (ت) نمودار جریان-ولتاژ سلول های فوتوولتایی عمل آوری نشده و عمل آوری شده با حلال های مختلف [۱۳].

در لايه فعال ارتباط پيدا مي كند. Heeger و همكاران ثابت كردند، دمای تابکاری بهینه برای فیلمهای لایه فعال به وزن مولکولی پلی(۳–هگزیلتیوفن) بستگی دارد [۱۰]. افزون بر این، اثر پارامترهای تابکاری نظیر مدت زمان و روش انجام آن بهمنظور افزایش بلورینگی فیلمهای تهیهشده بررسی شده است [۱۱]. در این کار آزمایشگاهی، با بهینهکردن مدت زمان تابکاری، بیشینه مقدار بلورینگی برای فیلمهای نازک بهدست آمد و با فاصله گرفتن از شرایط بهینه، بلورینگی افت پیدا کرد. بهینهسازی پارامترهای مختلف سلولهای خورشیدی P3HT:PCBM از راه تابکاری و دستیابی به بازده ٪۴ گزارش شده است. برای این سامانه، در دمای ۱۱۰°C بیشترین زبری سطح در مقایسه با حالت بدون تابکاری بەدست آمد. همچنین، اندازه نواحی جدایش یافته فازی درشت تر بوده و تپهها و درههایی در شکل شناسی ظاهر شده است. با افزایش زبری، سطح تماس بین فیلم پلیمری و کاتد فلزی افزایش می یابد که بهنوبه خود می تواند به جمع آوری بیشتر بارها در فصل مشترک پلیمر و کاتد فلزی منجر شود. دلیل دیگر افزایش بازده با افزایش زبری پس از تابکاری مناسب نیز به افزایش بازتاب داخلی نور و در نتیجه بهبود جذب نور نسبت داده شده است. تشکیل ساختارهای منظم و همچنین محل هایی برای افزایش احتمال جدایش اکسایتن ها

تابكارى بهبود مىيابد. اين بهبود بيشتر به نظميافتگى و تحرك

عمل آوری با حلال به دلیل افزایش تحرک مولکولی و بلورینگی در لایه فعال در شرایط ملایم تر می تواند جایگزین بهتری برای تابکاری در دمای زیاد باشد. تغییرات نانوشکل شناسی در لایه فعال سلولهای خورشیدی P3HT:PCBM تحت عمل آوری با حلالهای مختلف را Liao و همکاران بررسی کردهاند [۱۳]. آنها نشان دادند، زمانی که لایه فعال با متانول عمل آوری می شود، مولکولهای PCBM در داخل زنجیرهای بی نظم پلی (۳-هگزیل تیوفن) پراکنده

از دیگر دلایل بیانشده برای افزایش بازده است [۱۲].

ويتللات والمحرى

إمكارهاي افزايش بازده سلولهاي



شکل ۶- (الف) دستگاه لایهنشانی با روش افشانهای و توپولوژی سطحی فیلم تهیهشده با روش افشانهای، (ب) پیش از تابکاری خارجی و (پ) پس از عمل آوری با بخار حلال داغ [۱۴].

> می تواند شرایط بهتری را برای دست کاری ساختار و شکل شناسی لایه فعال فراهم کند. Miller و همکاران گزارشی را مبنی بر افزایش بازده سلولهای خورشیدی تا حدود ٪۵/۰ با افزودن ٪۰/۰ وزنی نانولولههای کربن به مخلوط P3HT:PCBM ارائه دادهاند [۵۵]. و همکاران کوپلیمرهای قطعهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) و پلی استیرن را برای کنترل شکل شناسی لایه فعال P3HT:PCBM و همچنین افزایش بلورینگی پلی(۳-هگزیل تیوفن) به منظور ازدیاد بازده تبدیل توان سلولهای خورشیدی مربوط تا ٪۰/۱ استفاده دیگری از افزودنی های فرایندی به عنوان دسته در سلولهای خورشیدی به سال ۲۰۰۶ بازمی گردد. ایه همکاران n-اکتیل تیول (n-octylthiol) را معرفی کردند [۷۱]. آنها دریافتند، افزودن n-اکتیل تیول به داخل آمیخته P3HT:PC61BM می همکاران n-اکتیل تیول به داخل آمیخته P3HT:PC61BM

افزایش مییابد. پس از آن در سال ۲۰۰۹، ۲٬۰۹–اکتان دی تیول (OT) به عنوان افزودنی کنترل کننده شکل شناسی لایه فعال استفاده شد [۸۸]. نمایی از عملکرد افزودنی اکتان دی تیول در شکل ۷–الف نشان داده شده است. در طول تشکیل فیلم در مجاورت مقادیر کمی از افزودنی، حلال اصلی که معمولاً برای هر دو پلیمر پلی(۳-هگزیل تیوفن) و PCBM خوب است، تبخیر می شود. این در حالی است که افزودنی با دمای جوش زیاد در سامانه باقی مانده و جدایش فازی را به لایه فعال القا می کند [۹۹]. تصویر شکل شناسی شکل ۷–ب ساختارهای لیفی شکل پلی(۳–هگزیل تیوفن) را درون نشان داده اند، افزودنی های مختلف به افزایش در خور توجه بازده نشان داده اند، افزودنی های مختلف به افزایش در خور توجه بازده

همان گروه دی یدواکتان (DIO) را به عنوان افزودنی بعدی استفاده کرد [۱۷]. نتایج نشان داد، با اضافه کردن مقادیر جزئی از این ماده (٪۲ حجمی) به آمیخته لایه فعال، شکل شناسی درهم تنیدهای از



شکل ۷– (الف) مدل پیشنهادی برای تشکیل فیلم در طول فرایند خشکشدن. سیمهای سیاهرنگ نشانگر زنجیرهای پلی(۳–هگزیل تیوفن) و نقطههای درشت، کوچک و بسیارریز بهترتیب نشانگر مولکولهای PCBM، ۸،۱–اکتاندی تیول و دیکلروبنزن هستند، (ب) شکلشناسی لایه فعال P3HT:PCBM تهیهشده در مجاورت افزودنی و (پ) مشخصههای ولتاژ–جریان در مجاورت افزودنیهای مختلف [۱۹].

ترویجی، سال هشتم، شماره ۴، زمستان

ومخالات فأمى

دو جزء الکتروندهنده و الکترون گیرنده ایجاد می شود و عملکرد سلول خورشیدی به طور شایان توجهی افزایش می یابد. در سال Cheng ۲۰۱۲ از ۱-کلرونفتالن (CN) برای کنترل شکل شناسی بهره برد. وی اذعان داشت، دلیل افزایش بازده سلول خورشیدی با استفاده از این افزودنی، بهبود مقدار _ع وده است [۰۰]. در سال ۲۰۱۴ Cheng و همکاران نسل جدیدی از افزودنیهای سال ۲۰۱۴ این افزودنی به خوبی با اجزای لایه فعال مخلوط می شود و کردند. این افزودنی به خوبی با اجزای لایه فعال مخلوط می شود و بنابراین، شکل شناسی لایه فعال به خوبی کنترل شده و PCE بنابراین، شکل شناسی لایه فعال به خوبی کنترل شده و PCE بهبود می یابد. بازده تبدیل توان سلول خورشیدی با لایه فعال بنابراین، ایزه تبدیل توان سلول خورشیدی با لایه فعال افزایش یافته است [۲۱].

دست کاری شکلشناسی با روشهای خاص

یکی دیگر از جدیدترین روشها برای کنترل شکلشناسی در لایههای فعال P3HT:PCBM، سرمایش آهسته محلول و تهیه الیاف پلی(۳-هگزیل تیوفن) است. با این روش رشتههای متبلور از بخشهای بی شکل با مرکز گریزی و صافکردن جداسازی شده و در مخلوطی به همراه PCBM استفاده می شوند [۲۲]. در واقع، بهره گیری از ساختارهای لیفی شکل پلی(۳-هگزیل تیوفن) از پیش

تهیهشده در لایه فعال سلولهای خورشیدی به بازده تبدیل توان قابل مقایسه و حتی بهتری در مقایسه با فیلمهای لایه فعال تهیهشده با روشهای متداول منتهی شده است.

Kim و همکاران از الگوی آندی آلومینیم اکسید برای تهیه ساختارهای نانوستونی (nanopillar) پلی(۳-هگزیل تیوفن) استفاده کردند. الگوی بهدست آمده که در شکلهای ۸-الف و ب نشان داده شده است، دارای ارتفاع ۲۵۰ ما مرض ۲۵۰ و فاصله حفرهای ۲۰۰ سرم ۲۰۰ و فاصله آندی آلومینیم اکسید شکل ۸-ب بهوضوح تعیین شدهاند [۲۳]. نظم ساختاری مطالعه شده با پراش پرتو ایکس حاکی از آرایش زنجیرهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) در جهت π - بوده که برای انتقال زنجیرهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) استفاده و ب نشان می داده شده است، دارای ارتفاع ۲۵۰ مان موری تصویر SEM الگوی خفرهای ۸-ب بهوضوح تعیین شدهاند [۲۳]. نظم ساختاری مطالعه شده با پراش پرتو ایکس حاکی از آرایش نظم ساختاری مطالعه شده با پراش پرتو ایکس حاکی از آرایش انجیرهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) در جهت π - بوده که برای انتقال بار بینزنجیری مناسب است (شکل ۸-پ). بازده تبدیل توان مساختارهای نانوستونی به طور درخور توجه بیش از ساختارهای متداول بوده است. طیف نورتابی گزارش شده در شکل ۸-ت، فرونشانی (quenching) زیادی را در فیلمهای تهیه شده نشان می دهد. دلیل آن نیز به کاهش اتلاف اکسایتنها در اثر باز ترکیب می داد اثر باز ترکیب مانوایش در لایه فعال نسبت داده شده است (۲۰ یا انتوایش انوایش در اثریل با افزایش فصل مشترک در لایه فعال نسبت داده شده است (۲۰ یا افزایش فان می داده است (۲۰ یا انتوای با افزایش فصل مشترک در لایه فعال نسبت داده شده است (۲۰ یا افزایش فصل مشترک در لایه فعال نسبت داده شده است (۲۰ یا افزایش و ما مشترک در لایه فعال نسبت داده شده است (۲۰ یا

همچنین، Kim و همکاران گزارش جالبی در زمینه تهیه ساختارهای لیفی شکل هسته-پوسته ارائه کردند. در این ساختارهای لیفی شکل، هسته از فاز غنی از PCBM و پوسته از فاز غنی از پلی(۳-هگزیل تیوفن) تشکیل یافتهاست [۲۴]. ساختار



شکل ۸- (الف) نمودار سلولهای خورشیدی بر پایه نانوستونهای پلی(۳-هگزیل تیوفن)، (ب) تصویر SEM الگوی آندی آلومینیم اکسید با اندازه حفرههای کنترلشده، (پ) نمودار (grazing incidence wide angle X-ray scattering, GIWAXS) بهدست آمده از نمونههای تهیهشده و (ت) طیفهای نورتابی از فیلمهای P3HT:C60 ،P3HT و نانوستونهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) با C60 [۳۳].



ویالات وایی

إمكارهاى افزايش بازده سلولهاى خورشب



شکل ۹– (الف) نمای ساختار مولکولی داخلی الیاف هسته-پوسته P3HT:PCBM و (ب) تصاویر XRD (X-ray diffraction) بهدست آمده از الیاف تهیهشده که در آنها پرتو ایکس تابیدهشده به نمونه بهصورت موازی با لیف (سمت چپ) و عمود بر آن (سمت راست) بوده است و در دو حالت تابکاریشده و تابکارینشده از نمونهها تجزیه بهعمل آمده است [۲۴].

داخلی الیاف P3HT:PCBM و نتایج تجزیههای پراش پرتو ایکس آنها در شکلهای ۹-الف و ب نشان داده شده است. در این نوع الیاف، زنجیرهای اصلی پلی(۳-هگزیل تیوفن) در طول لیف آرایش یافته اند. همان گونه که در شکل ۹-الف نشان داده شده است، در طول فرایند تابکاری، نانوالیاف تهیه شده از P3HT:PCBM در طول فرایند تابکاری، نانوالیاف تهیه شده از P3HT:PCBM مولکولهای PCBM از بخش داخلی نانوالیاف به سمت پوسته خارجی متشکل از P3HT نفوذ کرده و توزیع همگنی از اجزا را به وجود آورده اند.

کامکار و همکاران نشان دادند، فیلمهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) عامل دارشده با فولرن که از حلالهای تتراهیدروفوران و ارتودی کلروبنزن لایه نشانی شده اند به ترتیب دارای شکل شناسی نانو گوی (nanosphere) (شکل ۱۰، ستون سمت چپ) و شبکه به هم متصل از نانوسیمها (شکل ۱۰، ستون سمت راست) بوده اند به هم متصل از نانوسیمها (شکل ۱۰، ستون سمت راست) بوده اند آهسته تر در طول مدت تهیه فیلمهای مربوط و تشکیل ساختارهای منظم تر منجر شده است.

بلورینگی و جهت گیری

در پلی(۳–آلکیل تیوفن)ها (P3AT)، رسانایی با انتقال بار در دو حالت درون زنجیری (intrachain) و بین زنجیری (interchain) در بخش های بلوری و پرش (hopping) و تونل زدگی (tunneling) در بخش های بی شکل اتفاق می افتد. شکل ۱۱ نواحی مختلف بلوری و بی شکل پلی(۳–هگزیل تیوفن) را به همراه جهت های انتقال بار نشان می دهد [۲۶]. در این شکل، نمادهای [۱۰۰]، [۱۰۰] و

[۰۱۰] بهترتیب جهتهای زنجیر جانبی هگزیلی، طول اصلی زنجیر تیوفنی و انباشتگی π را نشان میدهند. نواحی بی شکل و نامنظم متشکل از زنجیرهای پلی(۳–هگزیل تیوفن) هستند که بخشهای منظم و بلوری را به یکدیگر ارتباط میدهند. شایان



شکل ۱۰- توپوگرافی سطح و نمایی از مدلهای ساختاری پیشنهادشده برای فیلمهای پلی(۳-هگزیل تیوفن) عامل دارشده با فولرن که از تتراهیدروفوران (ستون سمت چپ) و ارتو-دیکلروبنزن (ستون سمت راست) روی Si/SiO (ردیف اول) و ITO (ردیف دوم) لایهنشانی شدهاند. ابعاد تصاویر μm ۵×۵ بوده است [2].

وتقالات والمجري



نتيجه گيرى

در این پژوهش، راهکارهای بهبود کارایی و بازده تبدیل توان سلولهای خورشیدی بر پایه پلی(۳-هگزیل تیوفن) و فنیل-D-بوتیریکاسید متیل استر ارائه و تشریح شد. هر یک از روشهای پوشش دهی لایه فعال، استفاده از حلالهای فرایندی، تهیه نانوساختارهای از پیش تهیه شده، ایجاد الگوهای نوین، بهره گیری از ترکیبات پلیمری و غیره به نوبه خود می توانند از راه بهینه سازی شکل شناسی لایه فعال گامی به سوی افزایش بازده تبدیل توان سلولهای خور شیدی P3HT:PCBM تلقی شوند. چرا که افزایش کارکرد سلولهای خور شیدی پایه پلیمری در کنار سایر مزایای آنها می تواند راه را برای جایگزینی سایر انواع سایر سامانه های فوتوولتایی با این نوع سلولهای خور شیدی هموار سازد.



شکل ۱۱- نمایی از بخشهای مختلف نواحی بلوری و بی شکل پلی(۳-هگزیل تیوفن) همراه با محورهای مشخصه و جهتهای انتقال بار [۲۶].

توجه است که در هر دو منطقه بیشکل و بلوری، انتقال بار و در نتیجه رسانایی اتفاق میافتد.

در فیلمهای پلی(۳-هگزیل تیوفن)، انتقال بار به بلورینگی بستگی دارد و اساساً در دو جهت انباشتگی π - π و زنجیر اصلی انجام می گیرد. مطالعات گسترده روی تبلور پلی(۳-هگزیل تیوفن) نشان داد، پارامترهای بسیاری از جمله تابکاری، انواع حلالها و کیفیت آنها، ضخامت فیلمهای تهیهشده، وزن مولکولی و روشهای تهیه نمونه بر نظم ساختاری پلی(۳-هگزیل تیوفن) اثرگذار هستند تهیه نمونه بر نظم ساختاری پلی(۳-هگزیل تیوفن) اثرگذار هستند را افزایش داده و عملکرد دستگاه مربوط را بهبود می بخشد. در حالت کلی، جهت گیری بررویه (face-on) برای سلولهای خورشیدی مناسب بوده است [۲۸]. دو نوع دیگر جهت گیری شامل جهت گیریهای برلبه (edge-on) و برکناره (end-on یا شامل جهت گیری های برلبه (۲۹،۳۰]. شکل ۲۲ این سه نوع جهت گیری را

فصلنامه علمى-ترويجى، سال هشتم، شماره ٤، زمستان ١٣٩٧

مراجع

- Huang D.M., Mauger S.A., Friedrich S., George S.J., Dumitriu-LaGrange D., Yoon S., and Moulé A.J., The Consequences of Interface Mixing on Organic Photovoltaic Device Characteristics, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 1657-1665, 2011.
- Nelson J., *The Physics of Solar Cells*, London: Imperial College, Vol. 57, 2003.
- Pivrikas A., Neugebauer H., and Sariciftci N.S., Influence of Processing Additives to Nano-Morphology and Efficiency of Bulk-Heterojunction Solar Cells: A Comparative Review, *Sol. Energy*, 85, 1226-1237, 2011.
- Wu J.L., Chen F.C., Hsiao Y.S., Chien F.C., Chen P., Kuo C.H., Huang M.H., and Hsu C.S., Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells, *ACS Nano*, 5, 959-967, 2011.
- Guo X., Cui C.H., Zhang M.J., Huo L.J., Huang Y., Hou J.H., and Li Y.F., High Efficiency Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene)/Indene-C70 Bisadduct with Solvent Additive, *Energy Environ. Sci.*, 5, 7943-7949, 2012.
- Vanlaeke P., Vanhoyland G., Aernouts T., Cheyns D., Deibel C., Manca J., Heremans P., and Poortmans J., Polythiophene



ويقالات وشرى

Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and its Implications, *Thin Solid Films*, **511**, 358-361, 2006.

- Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., and Yang Y., High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends, *Nat. Mater.*, 4, 864-868, 2005.
- Hoth C.N., Schilinsky P., Choulis S.A., and Brabec C.J., Printing Highly Efficient Organic Solar Cells, *Nano Lett.*, 8, 2806-2813, 2008.
- Oh J.Y., Shin M., Lee T.I., Jang W.S., Lee Y.J., Kim C.S., Kang J.W., Myoung J.M., Baik H.K., and Jeong U., Highly Bendable Large-Area Printed Bulk Heterojunction Film Prepared by the Self-Seeded Growth of Poly(3-hexylthiophene) Nanofibrils, *Macromolecules*, 46, 3534-3543, 2013.
- Ma W., Kim J.Y., Lee K., and Heeger A.J., Effect of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Morphology and Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 1776-1780, 2007.
- Kim H.S., Na J.Y., Kim S., and Park Y.D., Effect of the Cooling Rate on the Thermal Properties of a Polythiophene Thin Film, *J. Phys. Chem.* C, **119**, 8388-8393, 2015.
- Li G., Shrotriya V., Yao Y., and Yang Y., Investigation of Annealing Effects and Film Thickness Dependence of Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene), *J. Appl. Phys.*, 98, 043704, 2005.
- Liao H.C., Tsao C.S., Huang Y.C., Jao M.H., Tien K.Y., Chuang C.M., Chen C.Y., Su C.J., Jeng U.S., Chend Y.F., and Su W.F., Insights into Solvent Vapor Annealing on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells by a Quantitative Nanomorphology Study, *RSC Adv.*, 4, 6246-6253, 2014.
- Huang Y.C., Chia H.C., Chuang C.M., Tsao C.S., Chen C.Y., and Su W.F., Facile Hot Solvent Vapor Annealing for High Performance Polymer Solar Cell Using Spray Process, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **114**, 24-30, 2013.
- Miller A.J., Hatton R.A., and Silva S.R.P., Interpenetrating Multiwall Carbon Nanotube Electrodes for Organic Solar Cells, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 133117, 2006.
- Sun Z., Xiao K., Keum J.K., Yu X., Hong K., Browning J., Ivanov I.N., Chen J., Alonzo J., Li D., Sumpter B.G., Payzant E.A., Rouleau C.M., and Geohegan D.B., PS-b-P3HT Copolymers as P3HT/PCBM Interfacial Compatibilizers for High Efficiency Photovoltaics, *Adv. Mater.*, 23, 5529-5535, 2011.
- 17. Peet J., Soci C., Coffin R.C., Nguyen T.Q., Mikhailovsky A.,

Moses D., and Bazan G.C., Method for Increasing the Photoconductive Response in Conjugated Polymer/Fullerene Composites, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252105, 2006.

- Chen H.Y., Yang H., Yang G., Sista S., Zadoyan R., Li G., and Yang Y., Fast-Grown Interpenetrating Network in Poly(3hexylthiophene): Methanofullerenes Solar Cells Processed with Additive, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7946-7953, 2009.
- Yao Y., Hou J., Xu Z., Li G., and Yang Y., Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 1783-1789, 2008.
- 20. Wu J.S., Lin C.T., Wang C.L., Cheng Y.J., and Hsu C.S., New Angular-Shaped and Isomerically Pure Anthradithiophene with Lateral Aliphatic Side Chains for Conjugated Polymers: Synthesis, Characterization, and Implications for Solution-Prossessed Organic Field-Effect Transistors and Photovoltaics, *Chem. Mater.*, 24, 2391-2399, 2012.
- Wu C.G., Chiang C.H., and Han H.C., Manipulating the Horizontal Morphology and Vertical Distribution of the Active Layer in BHJ-PSC with a Multi-Functional Solid Organic Additive, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5295-5303, 2014.
- Malik S. and Nanti A.K., Crystallization Mechanism of Regioregular Poly(3-alkyl thiophene), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 40, 2073-2085, 2002.
- Kim J.S., Park Y., Lee D.Y., Lee J.H., Park J.H., Kim J.K., and Cho K., Poly(3-hexylthiophene) Nanorods with Aligned Chain Orientation for Organic Photovoltaics, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 540-545, 2010.
- Kim M., Jo S.B., Park J.H., and Cho K., Flexible Lateral Organic Solar Cells with Core–Shell Structured Organic Nanofibers, *Nano Energy*, 18, 97-108, 2015.
- 25. Kamkar D.A., Wang M., Wudl F., and Nguyen T.Q., Single Nanowire OPV Properties of a Fullerene-Capped P3HT Dyad Investigated Using Conductive and Photoconductive AFM, *ACS Nano*, 6, 1149-1157, 2012.
- Crossland E.J., Tremel K., Fischer F., Rahimi K., Reiter G., Steiner U., and Ludwigs S., Anisotropic Charge Transport in Spherulitic Poly(3-hexylthiophene) Films, *Adv. Mater.*, 24, 839-844, 2012.
- DeLongchamp D.M., Kline R.J., Fischer D.A., Richter L.J., and Toney M.F., Molecular Characterization of Organic Electronic Films, *Adv. Mater.*, 23, 319-337, 2011.
- Zhao G., He Y., and Li Y., 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Indene-C60

J

ł

25

Bisadduct by Device Optimization, *Adv. Mater.*, **22**, 4355-4358, 2010.

- Ma J., Hashimoto K., Koganezawa T., and Tajima K., End-on Orientation of Semiconducting Polymers in Thin Films Induced by Surface Segregation of Fluoroalkyl Chains, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 9644-9647, 2013.
- Balderrama V.S., Estrada M., Viterisi A., Formentin P., Pallarés J., Ferré-Borrull J., Palomares E., and Marsal L.F., Correlation between P3HT Inter-Chain Structure and J_{sc} of P3HT: PC_[70] BM Blends for Solar Cells, *Microelectron. Reliab.*, 53, 560-564, 2013.

