

## Effect of Carbon Nanotube on the Morphological and Photovoltaic Property of P3HT:PCBM Based Solar Cell

Rezvan Soltani\*<sup>1</sup>, Ali Asghar Katbab<sup>2</sup>

1- Polymer Engineering department, Faculty of Mining, Petroleum and Energy Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 775/14515, Tehran, Iran

2- Faculty of Polymer & Color Engineering. Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O. Box: 4413-15875, Tehran, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-08-2024

Accepted: 10-11-2024

Available online: 08-12-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: [10.30509/jcst.2024.167358.1236](https://doi.org/10.30509/jcst.2024.167358.1236)

### Keywords:

Organic solar cell

Single wall carbon nanotube

Hybrid solar cell

P3HT

Fullerene

### ABSTRACT

*In the past few years, there has been great interest in polymer solar cells due to their transparency, flexibility, and low cost of materials. In the present work, inverted bulk heterojunction polymer solar cell based on regioregular poly (3-hexyl thiophene) - (rrP3HT): (6,6)- phenyl- C61- butyric acid methyl ester and acid treated single wall carbon nanotube (SWCNT) has been manufactured and the effect of incorporating SWCNT on the photovoltaic property and morphology of the prepared solar cells has been investigated. Results demonstrate that even though SWCNT improves open circuit voltage as well as short circuit current density resulting from enhancement of light harvesting all over the spectra and better charge transport (for samples containing higher amount of SWCNT JSC reduces), power conversion efficiency declines as a consequence of diminishing fill factor which is affected by lower exciton dissociation, destruction of desired morphology for charge dissociation and reduced molecular ordering of P3HT.*

\*Corresponding author: \* [rezvan.soltani@iau.ac.ir](mailto:rezvan.soltani@iau.ac.ir)  
[rezvan.sol@gmail.com](mailto:rezvan.sol@gmail.com)



## تأثیر نانولوله کربنی بر خواص فوتوولتایی و ریخت‌شناسی سلول خورشیدی بر پایه P3HT:PCBM

رضوان سلطانی<sup>۱\*</sup>، علی اصغر کتباب<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی معدن، نفت و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵/۱۴۵۱۵  
۲- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

### چکیده

در سال‌های اخیر، سلول‌های خورشیدی پلیمری بدلیل انعطاف‌پذیری بالا، شفافیت و قیمت پایین مواد، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده‌اند. در مطالعه حاضر سلول خورشیدی ناهمگون حجمی معکوس بر پایه پلیمر پلی‌تری‌هگزیل تیوفن (P3HT)، فولرن (PC<sub>61</sub>BM) و نانولوله کربنی تک دیواره عامل‌دار شده با گروه‌های اسیدی تهیه و اثر حضور نانولوله‌های کربنی بر خواص فوتوولتایی و ریخت‌شناسی بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که حضور نانولوله‌های کربنی اگرچه سبب بهبود ولتاژ مدار باز می‌گردد و چگالی جریان را نیز افزایش می‌دهد، در نمونه‌های حاوی مقادیر بیشتری از SWCNT چگالی جریان روند کاهشی نشان می‌دهد. این موضوع ناشی از افزایش جذب فوتون پلیمر P3HT در محدوده طول موج‌های مرئی و نزدیک به فرورسرخ و بهبود قابلیت انتقال بار الکتریکی است. بدلیل تضعیف فاکتور پرشدگی، توان تبدیل سلول‌های خورشیدی به میزان ۱۱ درصد کاهش می‌یابد که علت آن را می‌توان به کاهش سرعت جدایش اکسایتون، کاهش بلورینگی نسبی پلیمر و تخریب ریخت مطلوب جدایش اکسایتون نسبت داد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:  
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۳۰  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۲۰  
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۰۹/۱۸  
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹  
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2024.167358.1236

### واژه‌های کلیدی:

سلول خورشیدی آلی  
نانولوله کربنی تک دیواره  
سلول خورشیدی هیبریدی  
پلی‌تری‌هگزیل تیوفن  
فولرن

\*Corresponding author: \* [rezvan.soltani@iau.ac.ir](mailto:rezvan.soltani@iau.ac.ir)  
[rezvan.sol@gmail.com](mailto:rezvan.sol@gmail.com)



## ۱- مقدمه

امروزه یکی از مهم‌ترین مشکلات بشر مشکل انرژی است. در حال حاضر مهم‌ترین منبع تولید انرژی، انرژی فسیلی از جمله نفت و گاز می‌باشد. این منابع دارای مشکلاتی از جمله تجدیدنپذیری، آلودگی و گرمایش زمین هستند. بنابراین قدرت آینده جهان در دست کشورهای است که به منابع جدید انرژی دسترسی داشته باشند. تولید انرژی با استفاده از منابع تجدیدپذیر مانند انرژی باد، آب و خورشید توجه بسیاری را به خود جلب نموده است. در این میان، انرژی خورشیدی با ویژگی‌هایی مانند فراوان‌ترین، پیوسته‌ترین و امکان‌پذیرترین منبع، توجه بیشتری را جلب کرده است که انرژی موجود در آن بسیار فراتر از هر نیاز بالقوه انرژی در آینده است. سلول خورشیدی یا سلول فوتوولتایی، سلولی است که انرژی نور را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌نماید. نسل‌های متفاوت سلول‌های خورشیدی شامل سلول‌های خورشیدی معدنی، لایه نازک، آلی، حساس‌شده به مواد رنگزا، پلیمری و پروسکایتی هستند که برخلاف داشتن مزایای منحصر به فرد، تحقیقات برای مرتفع نمودن معایب موجود در آنها همچنان ادامه دارد (۱-۳).

در این میان، سلول‌های خورشیدی پلیمری به دلیل انعطاف‌پذیری بالا، شفافیت و قیمت پایین مواد، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده‌اند (۴-۵). اغلب این سلول‌ها دارای ساختار ناهمگن توده‌ای (BHJ) هستند که حاوی دو دسته مواد نیمه‌هادی، شامل الکترون دهنده‌ها (D) و الکترون گیرنده‌ها (A) هستند (۶-۷). مواد پلیمری متعددی به عنوان دهنده الکترون در ساخت این دسته از سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به پلیمرهایی مانند MEH-PPV، PTB7، MEH-PPV، PTB7-Th و P3HT، pDPP5T-2، PCDTBT، PFO-DBT اشاره نمود که بیشتر از بقیه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، اگرچه پلیمرهایی با انرژی گاف کم و طیف جذبی پهن‌تر به دلیل قابلیت جذب فوتون‌های بیشتر، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. مواد مورد استفاده به عنوان الکترون گیرنده شامل پلیمرهایی مانند CN-MEH-PPV، F8BT، و کوچک مولکول‌هایی مانند C<sub>60</sub> و C<sub>70</sub> و مشتقات آن‌ها مانند PC<sub>60</sub>BM و PC<sub>70</sub>BM و مشتقات bis-adduct فولرن‌ها همانند Bis-PC<sub>70</sub>BM و ICBA و نانو صفحات گرافن می‌باشند که به طور وسیع مورد استفاده و مطالعه قرار گرفته‌اند. فولرن‌ها به عنوان بهترین و مناسب‌ترین الکترون گیرنده‌ها استفاده شده‌اند که علت آن انتقال بار الکتریکی فوق سریع میان مواد الکترون دهنده و الکترون گیرنده، تحرک الکترونی زیاد و جدایی فازی بهتر به منظور تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی برای انتقال الکترون به الکتروود است (۸).

برخلاف مزایای ذکر شده برای سلول‌های خورشیدی پلیمری، مشکلاتی مانند جدایش اکسایتون کم، تحرک الکترونی پایین و عدم جذب کامل طیف خورشید موانعی برای دستیابی به بازدهی تبدیل انرژی بالا در سلول‌های خورشیدی پلیمری هستند (۹). کنترل ریخت لایه فعال نوری به منظور افزایش سطح تماس میان دو فاز D و A و در نتیجه بیشینه‌کردن بازدهی تولید بار الکتریکی یکی از روش‌های مورد استفاده برای بهبود بازدهی این دسته از سلول‌های خورشیدی است. ریخت میکروبی لایه فعال نوری تحت تاثیر متغیرهای متعددی همچون ترکیب درصد مواد مورد استفاده، سرعت تبخیر حلال، گرانشی محلول و سرعت بلورینگی قرار دارد. یکی از روش‌های بهبود جدایش و انتقال بار الکتریکی، استفاده از مواد با ساختار یک بعدی مانند نانولوله‌های اکسید روی (۱۰) و نانولوله‌های کربنی (CNTs) است. ساختارهای یک بعدی این چنینی نه تنها به عنوان یک عامل الکترون‌گیرنده رفتار کرده و سبب بهبود جدایش اکسایتون می‌گردند، بلکه مسیری برای انتقال بار الکتریکی به سمت الکتروودهای مربوطه را نیز ایجاد می‌نمایند که در نتیجه سبب بهبود بازدهی تبدیل سلول خورشیدی می‌گردند (۱۱، ۱۲).

نانولوله‌های کربنی ساختار یک‌بعدی کربن هستند که نسبت طول به قطرشان به ده هزار می‌رسد. خواص منحصر به فرد نوری و الکتریکی نانولوله‌های کربنی به همراه پایداری الکتروشیمیایی بالا و سطح ویژه بسیار زیاد آن‌ها سبب گردیده تا سلول‌های خورشیدی پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نمایند. تلاش‌های بسیاری به منظور استفاده از نانولوله‌های کربنی در سلول‌های خورشیدی آلی صورت گرفته، که در میان آن‌ها استفاده از این ماده به عنوان الکتروود شفاف و جایگزین اکسید قلع ایندیم (ITO)، لایه انتقال دهنده الکترون و همچنین به عنوان ماده الکترون گیرنده در ساختار لایه فعال نوری قابل ذکر است. بنابراین نانولوله‌های کربنی نیمه‌هادی می‌توانند جایگزین مناسبی برای فولرن‌ها باشند و یا حتی در درصدهای کم در کنار فولرن‌ها مورد استفاده قرار گیرند. در این حالت، ضریب منظر بالای CNT نه تنها سبب بهبود بازدهی جدایش اکسایتون می‌گردد بلکه سبب می‌گردد تا مسیرهای هادی که برای انتقال بار الکتریکی به سمت الکتروود مربوطه مورد نیاز هستند، در درصدهای کمتری از این ماده شکل گیرند (۱۳-۱۹).

نانولوله کربنی تک‌دیواره اولین بار در سال ۲۰۰۲ توسط کامیکس و همکارانش به صورت آلیاژ با P3OT و به میزان ۱ درصد مورد استفاده قرار گرفت. براساس گزارش ایشان، بازدهی سلول ساخته‌شده به دلیل افزایش Voc و Jsc افزایش یافت (۲۰). سینگ و

1- Bulk heterojunction

2- Donors

3- Acceptors

4- Carbon nanotubes

5- Aspect ratio

۲) لایه‌ای نازک از جنس Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT:PSS که به عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره عمل می‌نماید، ۳) لایه فعال نوری (۴) یک لایه بافری از جنس کلسیم و یا فلورید لیتیم که به منظور تنظیم ترازهای انرژی مورد استفاده قرار می‌گیرد و ۵) یک لایه فلزی با تابع کار کم مانند آلومینیم به عنوان کاتد و جذب‌کننده بار منفی، بودند (۲۸). از سال ۲۰۰۶ سلول‌های خورشیدی با ساختار معکوس مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. در این نوع ساختار، به جای الکتروکاتد آلومینیمی با تابع کار کم و قابلیت اکسایش بالا که سبب کاهش طول عمر سلول می‌گردد، از یک لایه فلزی که از پایداری بیشتری در مقابل اکسایش برخوردار است استفاده می‌گردد. از طرفی در تمامی مطالعات صورت گرفته، اثر نانولوله کربنی به صورت جامع بر تمامی مراحل تبدیل نور به جریان الکتریکی مورد بررسی قرار نگرفته است و تنها به بخش و یا بخش‌هایی از آن مانند بازدهی جذب فوتون، جدایش اکسایتون، قابلیت انتقال بار الکتریکی و یا ریخت لایه فعال نوری پرداخته شده است. در مطالعه حاضر سلول خورشیدی ناهمگون حجمی معکوس بر پایه پلی‌تری‌هگزیل تیوفن (P3HT) و یکی از مشتقات فولرن‌ها (PC<sub>61</sub>BM) و نانولوله کربنی تک‌دیواره عامل‌دار شده با گروه‌های اسیدی تهیه شد. مزایای استفاده از نانولوله کربنی تک‌دیواره عامل‌دار شده بر تک‌تک مراحل فرایند تبدیل نور به جریان الکتریکی در کنار معایب آن به صورت جامع با آزمون‌هایی همچون ارزیابی خواص فوتوولتایی، اندازه‌گیری طیف جذبی و نشری مستقل و وابسته به زمان، جریان بار فضایی محدود شده و طیف‌سنجی پرتو ایکس زاویه پهن بازتابیده شده ارزیابی شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

نیتریک اسید ۶۵ درصد، سولفوریک اسید ۹۸ درصد و ۱،۲-دی‌کلروبنزن خشک (o-DCB) از شرکت سیگما آلدریج خریداری شده‌اند. تولوئن خشک و N,N-دی‌متیل فرم‌امید (DMF) از شرکت Alfa Aesar تامین گردیده‌اند. مواد مذکور بدون هیچگونه تغییری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانولوله کربنی تک‌دیواره با خلوص بسیار بالا و تهیه شده از روش پلاسما با قطر ۰،۹-۱،۷ nm از شرکت سولارمر<sup>۱</sup> خریداری شده است. پلیمر پلی‌تری‌هگزیل تیوفن (P3HT) با نام تجاری Sepiolid P200 با آرایش مولکولی<sup>۲</sup> بیشتر از ۹۸ درصد از شرکت بی‌ای‌اس اف<sup>۳</sup> تامین گردیده است. یکی از مشتقات فولرن PC<sub>61</sub>BM با خلوص ۹۹،۵ درصد از شرکت سولن‌بی‌وی<sup>۱</sup> تهیه شده است.

همکارانش نانولوله کربنی تک‌دیواره را با استفاده از مخلوط اسیدها عامل‌دار نمودند که سبب باز شدن و کوتاه شدن طول نانولوله‌ها شده و گروه‌هایی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و گروه‌های سولفونیک را بر روی نانولوله‌ها قرار می‌دهد (۲۱). افزودن نانولوله کربنی عامل‌دار شده به ساختار سلول خورشیدی سبب افزایش میزان جذب گردیده و قله جذبی به نواحی قرمز جابه جا می‌شود که علت آن افزایش نظم ساختاری و در نتیجه افزایش بلورینگی و طول پیوندهای مزدوج گزارش شده است. نوجریا و همکارانش به منظور بهبود پراکنش نانولوله کربنی تک دیواره در بستر P3OT، نانولوله کربنی را با استفاده از گروه‌های تیوفنی عامل‌دار نمودند که در نتیجه جدایش اکسایتون نیز بهبود یافت (۲۲). کایمکیس و همکارانش سطح نانولوله کربنی تک دیواره را از طریق اتصال کووالانسی گروه‌های تیوفن به لبه‌ها و نقص‌های موجود در ساختار آن اصلاح نمودند (۲۳). آن‌ها دریافتند که وارد کردن نانولوله عامل‌دار شده به ساختار لایه فعال نوری بر پایه P3HT و PCBM سبب بهبود ۲۶ درصد کارایی نسبت به نانولوله اولیه و ۷۸ درصد کارایی نسبت به نمونه بدون نانولوله گردید، که علت آن بهبود جریان فوتوولتایی به دلیل انتقال الکترون بهتر و کاراتر از طریق مسیرهای پیوسته نانولوله بود. نانزی و همکارانش سطح نانولوله را با استفاده از گروه‌های استری عامل‌دار کرده و بازدهی سلول خورشیدی بر پایه P3HT:PCBM در حضور درصد‌های مختلف نانولوله کربنی تک‌دیواره استری شده مورد بررسی قرار دادند (۲۴). نتایج بیان‌کننده این مطلب بودند که، افزودن نانولوله کربنی سبب پهن تر کردن طیف جذبی کامپوزیت گردیده و Voc را افزایش می‌دهد. جون و همکارانش CNT را با استفاده از گروه‌های آلکیل امید، عامل‌دار کرده و در ساخت سلول خورشیدی بر پایه P3HT:PCBM مورد استفاده قرار دادند (۲۵). بازدهی نهایی سلول خورشیدی حاوی CNT آلکیل امیددار شده نسبت به سلول بدون آن، به دلیل افزایش Jsc<sup>۱</sup> ۴۰ درصد بهبود از خود را نشان می‌داد. لی و همکارانش از نانولوله کربنی چند دیواره به عنوان عاملی برای بهبود انتقال بار استفاده نموده و آن را با نیتروژن و یا بور دوپ نمودند (۲۶). آن‌ها دریافتند که حضور تنها یک درصد از هر کدام از مواد فوق سبب بهبود بازدهی سلول خورشیدی می‌گردد. کاکمک و همکارانش سلول خورشیدی پلیمری بر پایه P3HT:PCBM دارای نانولوله کربنی تک‌دیواره عامل‌دار شده با گروه اکتادسیل آمین تهیه نموده و بهبود ۳۱،۸ درصد بازدهی تبدیل توان را گزارش نمودند (۲۷).

در تمامی مطالعات ذکر شده سلول‌های خورشیدی مورد استفاده دارای ساختار مستقیم بودند به این معنی که سلول خورشیدی دارای پنج لایه شامل (۱) یک زیرلایه که به عنوان حامل مورد استفاده قرار می‌گیرد و سطح آن توسط یک ماده شفاف هادی به عنوان آند که عموماً از جنس اکسید قلع ایندیم (ITO) است، پوشش داده می‌شود،

1- Solarmer  
2- Regioregularity  
3- BASF

## ۲-۲- عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی

به منظور عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، SWCNT در مخلوطی از سولفوریک اسید و نیتریک اسید با نسبت ۱:۳ به مدت دو ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در فراصوت حمامی پراکنده شده و مخلوط نهایی با مقدار بسیار زیادی آب مقطر به منظور حذف اسید اضافی شستشو داده می‌شود و در نهایت در آون خلأ با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود (۲۹). پودر حاصل SWCNT، شامل گروه‌های عاملی COOH است که به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از فراصوت پروبی در DMF پراکنده می‌گردد تا در نهایت مخلوط پایداری با غلظت  $0.5 \text{ mg ml}^{-1}$  حاصل گردد.

## ۳-۲- ساخت سلول‌های فوتوولتایی

تمامی سلول‌های خورشیدی در پروژه حاضر با استفاده از روش دکتر بلید (جدول ۱) و براساس ساختار معکوس تهیه شده‌اند. سلول‌های ساخته شده شامل یک لایه اکسید قلع هیبرید شده با استفاده از ایندیم (ITO) هستند که بر روی شیشه پوشش داده شده‌اند و به‌عنوان آند مورد استفاده قرار می‌گیرد. سپس یک لایه اکسید روی (ZnO) به‌عنوان لایه انتقال دهنده الکترون بر روی آن پوشش داده می‌شود. در مرحله بعد لایه فعال نوری شامل P3HT:PC<sub>61</sub>BM بر روی SWCNT بر روی لایه ZnO قرار داده می‌شود. لایه بعدی یک لایه PEDOT:PSS است که به‌عنوان لایه انتقال دهنده حفره به شمار می‌رود. در نهایت لایه نقره به‌عنوان لایه کاتد سلول خورشیدی از طریق تبخیر حرارتی (با استفاده از دستگاه تبخیر کننده حرارتی ساخت کشور آلمان) تحت خلأ معادل  $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  پوشش‌دهی می‌گردد. تمامی لایه‌ها به غیر از نقره با استفاده از دکتر بلید (ساخت کشور آلمان) تهیه گردیدند. برای تهیه لایه فعال نوری در تمامی سلول‌های ساخته شده ابتدا محلول P3HT:PC<sub>61</sub>BM در حلال ODCB با غلظت  $20 \text{ mg ml}^{-1}$  در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و در داخل جعبه دستکشی تهیه شد. سپس مقدار مورد نیاز از محلول نانولوله کربنی در حلال DMF به محلول مورد نظر افزوده و در دمای

۸۰ درجه سانتی‌گراد و در داخل جعبه دستکشی تا رسیدن به محلول یکنواخت مخلوط می‌گردند. در تمامی سلول‌های ساخته شده نسبت پلیمر به فولرن و نانوذره ۱:۱ است، بدین معنی که با افزایش مقدار نانوذره مقدار فولرن کاهش می‌یابد.

## ۴-۲- روش‌های اندازه‌گیری عملکرد سلول‌های خورشیدی تهیه شده

### ۴-۲-۱- ارزیابی خواص فوتوولتایی

یکی از روش‌های ارزیابی قابلیت تبدیل فوتون به جریان الکتریسیته در سلول‌های خورشیدی، اندازه‌گیری منحنی تغییر جریان با تغییرات ولتاژ (J-V) است. اطلاعاتی که از این منحنی قابل استخراج هستند عبارتند از: چگالی جریان اتصال کوتاه (J<sub>sc</sub>)، ولتاژ مدار باز (V<sub>oc</sub>)، فاکتور پرشدگی (FF) و بازدهی تبدیل توان (PCE). خواص J-V سلول‌های خورشیدی تهیه شده با استفاده از دستگاه ساخته شده توسط شرکت BoTest صورت گرفته و تامین نوری از طریق شبیه‌ساز نوری Oriel Sol 1A شرکت Newport با طیف تابشی ۱.۵ G و توان  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  انجام شده است. بازدهی کوانتومی خارجی (EQE) با استفاده از دستگاه QE-R Solar Cell Spectral Response Measurement System شرکت Enli Technology Company اندازه‌گیری شده است. طیف جذبی نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis) مدل Perkin Elmer Lambda ارزیابی شده است.

### ۴-۲-۲- طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه

طیف FT-IR با استفاده از طیف‌سنج VERTEX-70 شرکت Bruker Optik GmbH و از طریق روش انعکاس کلی تقلیل یافته اندازه‌گیری شده است.

- 1- Solenne BV
- 2- Glove box
- 3- FT-IR Spectroscopy

جدول ۱: متغیرهای فرآیندی مورد استفاده جهت تهیه لایه‌های مختلف سلول خورشیدی

Table 1: Processing parameters used for manufacturing different layers of solar cell

Layer	Temperature (°C)	Speed (mm/s)	Annealing condition
ZnO	30	5	5 min 80 °C
PEDOT:PSS	65	15	Same as active layer
Active layer	95	35	10 min 140 °C

## ۲-۴-۳- اندازه‌گیری طیف نوری

فیلم‌های فعال نوری تهیه‌شده با استفاده از تک‌فام‌ساز 600 lines (HRS-2)  $\text{mm}^{-1}$  و با استفاده از لیزر با طول موج ۴۰۵ nm تهییج شدند و طیف نوری آنها با استفاده از آشکارساز ایندیوم گالیم آرسنید InGaAs نمایان می‌شدند. کلیه طیف‌های نوری بر اساس چگالی نوری نمونه‌ها در طول موج تهییج اصلاح گردیده‌اند.

## ۲-۴-۴- طیف‌سنجی رامان

به منظور ارزیابی تغییر تنش‌های سطحی ایجادشده در سطح نانولوله‌های کربنی پس از عامل‌دار کردن با مخلوط اسیدها از روش طیف‌سنجی رامان بهره گرفته شد. در این راستا از میکروسکوپ رامان کانفوکال مدل alpha 500 RA ساخت شرکت WITec کشور آلمان استفاده شد و نمونه‌ها با استفاده از لیزر با طول موج ۵۰۳ nm تهییج شدند.

## ۲-۴-۵- آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA)

به منظور بررسی عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی از روش وزن‌سنجی گرمایی استفاده گردید. در این روش نمونه‌های نانولوله کربنی پودری قبل و بعد از عامل‌دار کردن تحت اتمسفر نیتروژن تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند و سپس با استفاده از دستگاه TGA مدل TG-209 F1 Libra instrument ساخت شرکت Netzsch (کشور آلمان) مورد آنالیز قرار داده شدند.

## ۲-۴-۶- طیف‌سنجی نوری وابسته به زمان (TRPL)

به منظور بررسی تغییر سرعت نشر لایه فعال نوری بر اثر حضور نانولوله‌های کربنی از روش TRPL استفاده گردید. آماده‌سازی نمونه‌ها از طریق تهیه فیلمی از محلول‌های مدنظر با استفاده از روش دکتر بلید صورت پذیرفت. منحنی‌های نوری دینامیک با استفاده از فلورومتر (Fluotime 300 (Picoquant GmbH) (ساخت کشور آلمان)، اندازه‌گیری شدند. دیود لیزری پالسی LDH-P-C-405B با طول پالس کمتر از ۷۰ ps در طول موج ۴۰۲ nm و سرعت تکرار ۴۰ MHz به منظور تهییج نمونه‌ها استفاده گردید. نمونه‌ها در اتمسفر هوا و دمای اتاق تهییج شدند. سیگنال‌های خروجی توسط PMA-C-192 photomultiplier در محدوده نور مرئی و H10330B-45 NIR photomultiplier (Hamamatsu) در محدوده طول موج ۹۵۰-۱۴۰۰ nm در بیشینه نشر نمونه‌ها ثبت شدند. تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار FluoFit (Picoquant GmbH) صورت پذیرفت.

## ۲-۴-۷- جریان بار فضایی محدود شده (SCLC)

برای مطالعه تحرک بارهای الکتریکی در سلول‌های خورشیدی ساخته شده، از روش SCLC استفاده شد. در این روش سلول‌های خورشیدی که تنها هادی الکترون و یا حفره هستند ساخته می‌شوند. برای ساخت سلول‌های خورشیدی هادی بار الکتریکی منفی از ساختار ITO/ZnO/photo-active layer/Ca/Ag و برای ساخت سلول‌های خورشیدی هادی بار الکتریکی مثبت از ساختار ITO/PEDOT:PSS/Photo-active layer/ MoOx/Ag سپس نمودار J-V سلول‌های خورشیدی ساخته شده تا ولتاژ ۷۷ اندازه‌گیری گردید و نتایج بدست آمده با استفاده از معادله معروف Mott-Gurney برازش شدند.

## ۲-۴-۸- طیف‌سنجی پرتو ایکس زاویه پهن بازتابیده

شده (GIWAXS)

به منظور درک بهتر ارتباط میان خواص الکترونیکی و کارایی فوتولتاییک سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با ساختار لایه‌های فعال نوری مربوطه، آزمون GIWAXS مورد استفاده قرار گرفت. در این راستا از دستگاه VAXSTER (Versatile Advanced X-ray Scattering instrument Erlangen) استفاده شد. فاصله تمامی نمونه‌ها از آشکارساز برابر ۱۷۲,۷ mm بود و از تابش Ga K $\alpha$  ( $\lambda = 1.34 \text{ \AA}$ ) استفاده گردید. زاویه تابشی در حدود  $0.175^\circ$  تنظیم شد، این زاویه میان زاویه بحرانی لایه فعال و سطح حامل بود، به‌گونه‌ای که نتایج بدست آمده حاوی اطلاعات پس‌زمینه کمی بودند. اندازه‌گیری‌ها حداقل برای ۱۵ دقیقه و از سه مکان متفاوت از سطح نمونه صورت گرفت تا تکرارپذیری نتایج کنترل گردد.

## ۳- نتایج و بحث

به منظور بهبود پراکنش نانولوله‌های کربنی در حلال دی‌متیل فرمامید (DMF)، لزوم اصلاح سطوح این ماده توسط مخلوطی از سولفوریک اسید غلیظ و نیتریک اسید وجود دارد. عامل‌دار کردن نانولوله کربنی با استفاده از مخلوط اسیدها، سبب قرار گرفتن گروه‌های عاملی اسیدی و کربوکسیلیکی بر سطح آن می‌گردد که پس از این با نام FSWCNT نامیده می‌شود. این عامل‌دار کردن سبب می‌شود تا نه‌تنها حلالیت CNT در DMF امکان‌پذیر گردد بلکه محلول به دست آمده برای ماه‌ها پایدار نیز می‌ماند. شکل ۱ a طیف FT-IR نانولوله‌های کربنی قبل (SWCNT) و بعد از عامل‌دار کردن (Acid treated SWCNT) را نشان می‌دهد. به دلیل ساختار SWCNT که از حلقه‌های لانه زنبوری شکل بنزنی تشکیل شده

3- Space Charge Limited Current

4- Grazing incidence wide angle X-ray scattering

1- Thermogravimetric Analysis

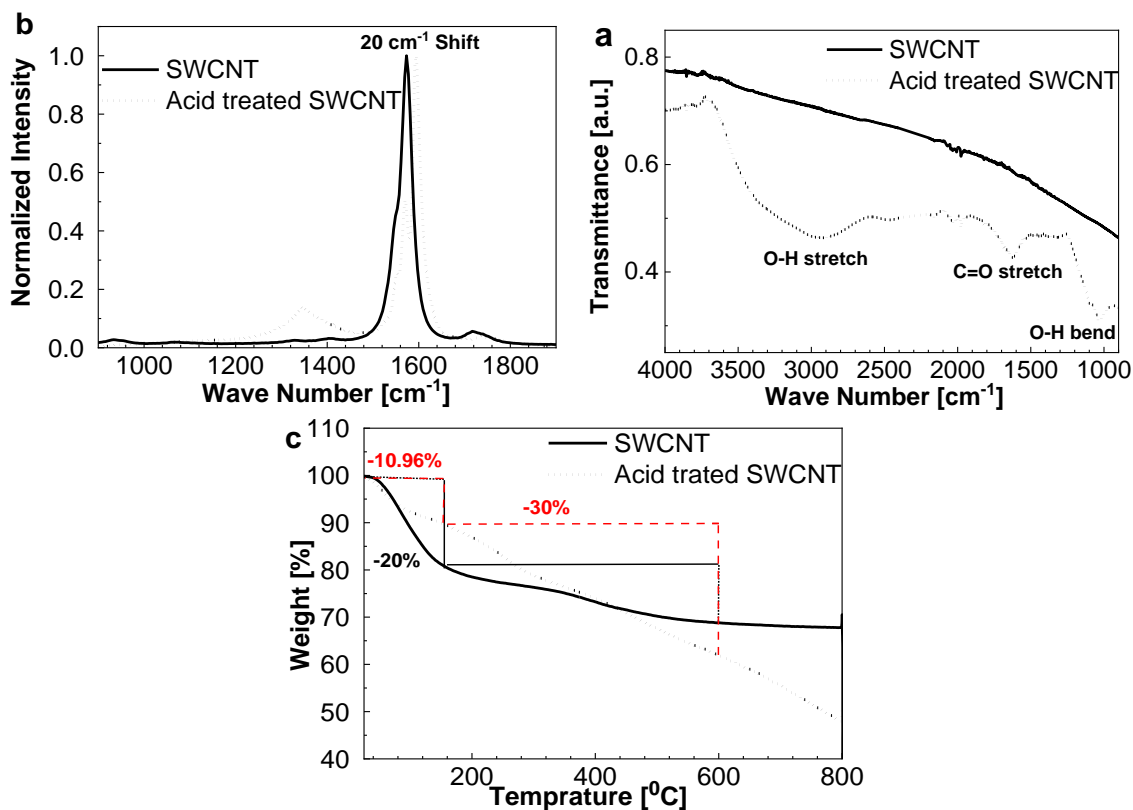
2- Time Resolved Photoluminescence

است. این افزایش نسبت  $I_D/I_G$  بیان‌کننده این مطلب است که پس از عامل‌دار کردن SWCNT ساختار گرافیتی آن تخریب شده که این نشان از اتصال موفق گروه‌های کربوکسیلیکی به سطح SWCNT دارد.

نتایج آزمون TGA (شکل c) کاهش حدود ۲۰ درصد وزن SWCNT در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که ناشی از خروج رطوبت موجود در آن بر اثر افزایش دما است. با عامل‌دار کردن SWCNT تعداد مراحل که ماده وزن خود را از دست می‌دهد، افزایش می‌یابد. این مراحل عبارتند از: حدود ۱۱ درصد کاهش وزن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ناشی از وجود رطوبت، حدود ۳۰ درصد کاهش وزن در دمای ۲۵۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تخریب گروه‌های کربوکسیلیکی متصل‌شده به سطح SWCNT و کاهش وزن نهایی در محدوده دمایی ۶۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مرتبط با اکسید شدن نانولوله کربنی (تخریب گروه‌های کربوکسیلیکی موجود در سطح نانولوله کربنی، آزاد شدن اکسیژن را به همراه داشته و اکسیژن آزاد شده سبب اکسید شدن SWCNT می‌گردد). کلیه نتایج حاصل از آزمون‌های FT-IR، رامن و TGA حکایت از اصلاح سطح موفق SWCNT دارند.

است، طیف FT-IR آن یک قله ضعیف در  $1600\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که بیان‌کننده اتصال کششی C=C در حلقه آروماتیک است. پس از عامل‌دار کردن SWCNT با مخلوطی از نیتریک اسید و سولفوریک اسید یک پیک قوی در عدد موجی  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌گردد که نشان از اتصال کششی O-H دارد. به علاوه دو قله مرتبط با کشش C=O و خمش O-H نیز در عددهای موجی حدود  $1700\text{ cm}^{-1}$  و  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند (۳۰). این نتایج بیانگر آن هستند که گروه‌های کربوکسیلیکی به صورت موفقیت‌آمیزی بر سطح SWCNT قرار گرفته‌اند.

طیف رامن SWCNT قبل و بعد از عامل‌دار کردن در شکل b نشان داده شده است. طیف رامن SWCNT دارای دو قله مشخصه است که یکی از آنها در  $1352\text{ cm}^{-1}$  (با عنوان D-Bond، مربوط به ساختار گرافیتی نامنظم SWCNT) ظاهر می‌شود و قله دیگر در  $1585\text{ cm}^{-1}$  (با عنوان G-Bond شناخته شده و مربوط به اتصال C=C در ساختار گرافیت است). نسبت شدت قله D به G می‌تواند به عنوان معیاری برای ارزیابی ساختار گرافیتی نانولوله کربنی به کار رود. بر اساس نتایج طیف رامن، نسبت  $I_D/I_G$  برای SWCNT قبل و بعد از عامل‌دار کردن برابر  $0.026$  و  $0.139$



شکل ۱: طیف (a) FT-IR، (b) Raman و (c) TGA نانولوله‌های کربنی قبل (SWCNT) و بعد از عامل‌دار کردن (Acid treated SWCNT).

Figure 1: (a) FT-IR, (b) Raman and (c) TGA spectra of single wall carbon nano tubes before (SWCNT) and after (Acid treated SWCNT) functionalization.

نتایج حاصل از بررسی خواص فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی نشان داد که حضور نانولوله‌های کربنی اگرچه سبب بهبود ولتاژ مدار باز می‌گردد و چگالی جریان را نیز افزایش می‌دهد (اگرچه در نمونه‌های حاوی بیش از ۰٫۳ درصد وزنی SWCNT چگالی جریان روند کاهشی نشان می‌دهد)، ولی به دلیل تضعیف فاکتور پرشدگی، توان تبدیل سلول‌های خورشیدی را کاهش می‌دهند. بنابراین یافتن علت کاهش بازدهی تبدیل توان سلول خورشیدی به منظور رفع مشکلات ناشی از آن می‌تواند مفید واقع گردد. بدین منظور نمونه حاوی ۰٫۳ درصد وزنی SWCNT انتخاب و چگونگی تغییرات چگالی جریان اتصال کوتاه و فاکتور پرشدگی بر اثر حضور نانولوله‌های کربنی با جزئیات بیشتری مورد بررسی قرار می‌گیرد. چگالی جریان اتصال کوتاه در سلول‌های خورشیدی پلیمری متأثر از عوامل بسیاری نظیر جذب فوتون، جدایش اکسایتون، انتقال و جمع‌آوری بار الکتریکی است (۳۱). لذا اثر حضور نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده بر هر یک از عوامل ذکر شده در بالا با استفاده از آزمون‌های مختلف به تفکیک ارزیابی می‌گردد. نخست طیف جذبی UV-Vis فیلم‌های P3HT، SWCNT و کامپوزیت دوتایی P3HT:SWCNT بررسی گردید که نتایج آن در شکل a ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که از طیف جذبی SWCNT (نمودار داخلی شکل ۳) بر می‌آید نانولوله کربنی جذب زمینه‌ای ثابتی در کل طیف طول موجی مورد بررسی دارد. این در حالی است که با افزودن نانولوله به بستر پلیمری نسبت دو شانه جذبی P3HT که در طول موج‌های ۵۰۰ و ۶۵۰ نانومتر وجود دارند به قله اصلی جذب آن در ۵۲۰ نانومتر افزایش می‌یابد که این موضوع توسط سایر محققین نیز گزارش گردیده است (۱۵).

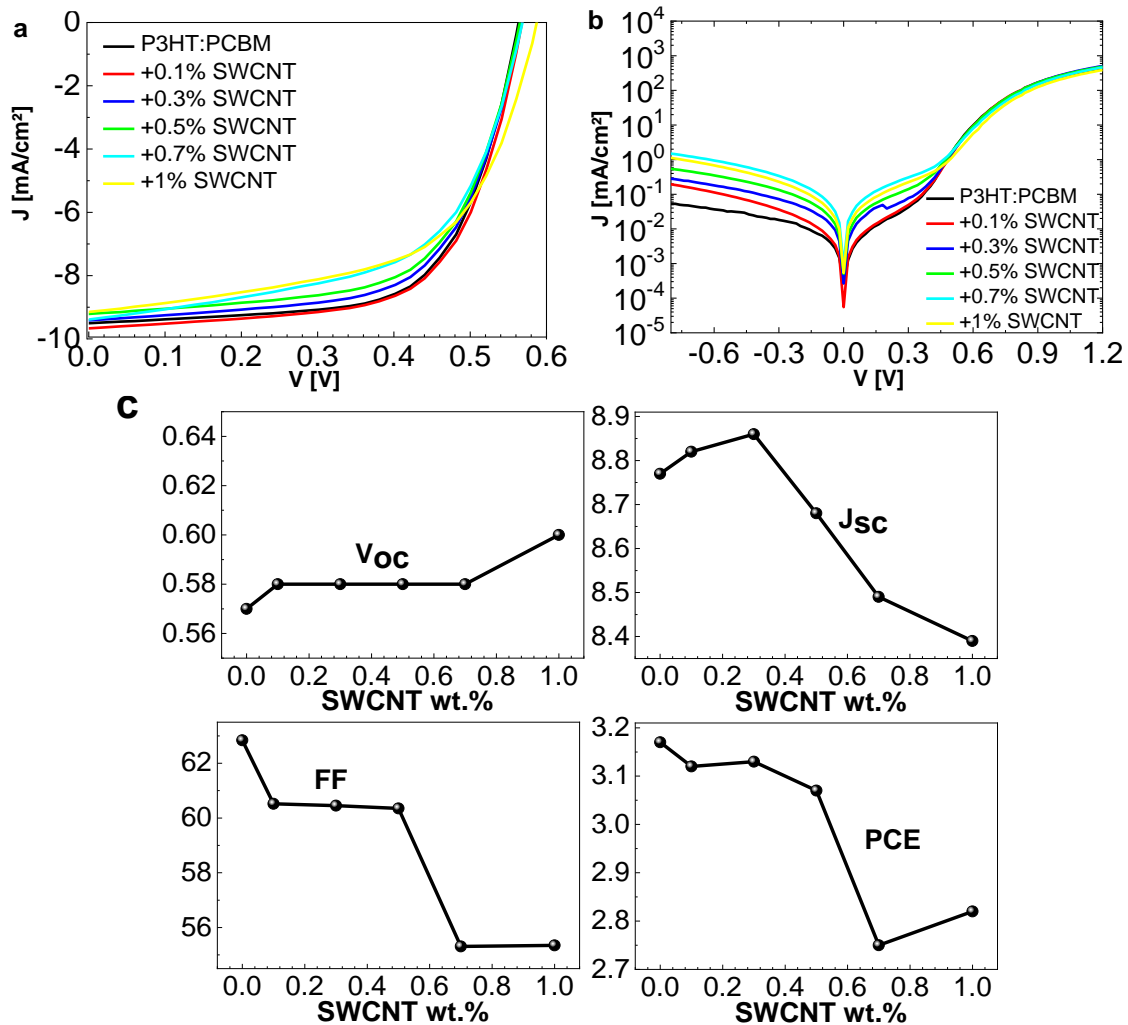
در مرحله بعد نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به لایه فعال نوری حاوی P3HT:PCBM افزوده شده و خواص نوری-الکتریکی سلول‌های خورشیدی معکوس ساخته شده با استفاده از این ساختار مورد ارزیابی قرار گرفت. نمودارهای ولتاژ-جریان و خواص فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی معکوس بر پایه P3HT:PCBM و مقادیر متفاوتی از نانولوله‌های کربنی در شکل ۲ نشان داده شده است (جدول ۲). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی مقدار  $V_{oc}$  افزایش می‌یابد که این موضوع ناشی از تغییر سطوح انرژی P3HT به دلیل برهم‌کنش آن با SWCNT است. چنین پدیده‌ای توسط سایر محققین نیز مشاهده و گزارش شده است (۱۵). چگالی جریان مدار کوتاه نیز با افزودن ۰٫۳ درصد وزنی SWCNT از  $8,77 \text{ mA cm}^{-2}$  به  $8,86$  افزایش می‌یابد. افزودن مقادیر بیشتری از نانولوله‌های کربنی سبب کاهش ناگهانی مقدار  $J_{sc}$  می‌گردد. فاکتور پرشدگی نیز با افزودن نانولوله کربنی و افزایش مقدار آن کاهش می‌یابد، به‌گونه‌ای که مقدار آن برای سلول حاوی ۱ درصد وزنی SWCNT به  $55,35$  درصد می‌رسد. علت این موضوع افزایش اتصال کوتاه بر اثر حضور نانولوله‌های کربنی می‌باشد، که این پدیده در سلول‌های خورشیدی حاوی CNT معمول است (۳۰). روند تغییر PCE با افزایش درصد SWCNT نیز برآیندی از تغییرات  $J_{sc}$  و  $V_{oc}$  و FF است، به این معنی که برای سلول‌های خورشیدی حاوی مقادیر کمتر از ۰٫۵ درصد وزنی، PCE کاهش تدریجی و برای سلول‌های حاوی بیش از آن، کاهش ناگهانی نشان می‌دهد. این در حالی است که در سلول حاوی ۱ درصد وزنی SWCNT افزایش  $V_{oc}$ ، کاهش  $J_{sc}$  و FF را جبران نموده به‌گونه‌ای که روند کاهشی PCE را به افزایشی بدل می‌نماید.

جدول ۲: خواص فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی حاوی مقادیر متفاوتی از SWCNT.

Table 2: Photovoltaic device parameters of solar cells containing various amount of SWCNT.

Active Layer Structure	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF (%)	PCE (%)
P3HT:PC <sub>61</sub> BM	0.57±0.01	8.77±0.20	62.84±1.00	3.17±0.12
P3HT:PC <sub>61</sub> BM: 0.1 % SWCNT	0.58±0.00	8.82±0.10	60.52±1.60	3.12±0.08
P3HT:PC <sub>61</sub> BM:0.3 % SWCNT	0.58±0.01	8.86±0.10	60.45±2.00	3.13±0.18
P3HT:PC <sub>61</sub> BM:0.5 % SWCNT	0.58±0.01	8.68±0.10	60.35±1.80	3.07±0.20
P3HT:PC <sub>61</sub> BM:0.7 % SWCNT	0.58±0.01	8.49±0.10	55.31±0.10	2.75±0.10
P3HT:PC <sub>61</sub> BM:1 % SWCNT	0.6±0.01	8.39±0.10	55.35±0.10	2.82±0.10





شکل ۲: (a) نمودار J-V تحت تابش نور با توان  $100 \text{ mW/cm}^2$ ، (b) عدم تابش نور (تاریکی) سلول‌های خورشیدی حاوی مقادیر متفاوتی از SWCNT و (c) روند تغییرات Jsc، Voc، FF و PCE به عنوان تابعی از مقدار SWCNT.

**Figure 2:** J-V characteristics of the solar cells containing various amount of SWCNT under (a) AM 1.5 G,  $100 \text{ mW/cm}^2$ , (b) dark condition and (c) Jsc, Voc, FF, and PCE trends as a function of SWCNT content.

PL برای تمامی فیلم‌ها با استفاده از تابع نمایی دو جمله‌ای برازش شده است (جدول ۳). نتایج حاکی از آن است که با افزودن SWCNT به P3HT طول عمر بارهای الکتریکی از  $\tau_1=60$  و  $\tau_2=210$  پیکوثانیه برای P3HT به  $\tau_1=110$  و  $\tau_2=320$  پیکوثانیه برای P3HT:SWCNT افزایش می‌یابد. بنابراین اگرچه بر اثر تهییج P3HT انتقال الکترون از P3HT به نانولوله کربنی صورت می‌گیرد ولی سرعت این انتقال کمتر می‌شود. پدیده‌ای که در فیلم‌های دوتایی P3HT:PCBM و سه‌تایی P3HT:PCBM:0.3%SWCNT نیز مشاهده شد، به این معنی که با افزودن SWCNT به فیلم دوتایی P3HT:PCBM طول عمر بارهای الکتریکی از  $\tau_1=\tau_2=1$  پیکوثانیه (این زمان‌ها کمتر از ریزنگری دستگاه اندازه‌گیری هستند) برای P3HT:PCBM به  $\tau_1=40$  و  $\tau_2=200$

چگونگی جدایش اکسایتون و سرعت آن با استفاده از روش‌های فوتولومینسانس (PL) استاتیک و دینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل b-d ۳ نشان داده شده است. طیف نشری استاتیک فیلم P3HT و فیلم دوتایی P3HT:SWCNT در شکل b ۳ نشان داده شده است. به وضوح مشخص است که با افزودن SWCNT به P3HT میزان نشر آن به اندازه ۷۰ درصد کاهش می‌یابد که نشان از انتقال الکترون از P3HT تهییج شده به SWCNT دارد. به منظور مطالعه دینامیک این انتقال الکترون نزول فلورسانس برای فیلم‌های P3HT، P3HT:PCBM، P3HT:PCBM:0.3%SWCNT و P3HT:SWCNT اندازه‌گیری گردید که نتایج آن در شکل d ۳ نشان داده شده است. نزول

1 - Photoluminescence decay

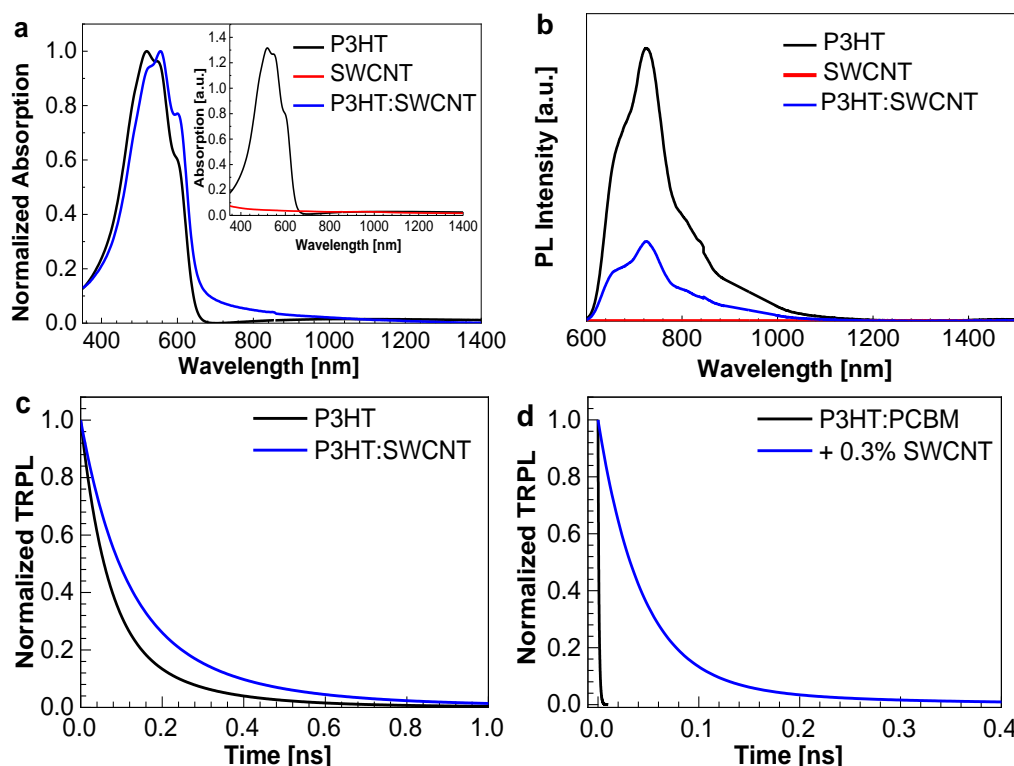
خورشیدی که تنها امکان انتقال الکترون و یا حفره را دارند، تحرک الکترون و حفره به صورت جداگانه محاسبه می‌گردد. بدین منظور خواص J-V سلول‌های خورشیدی P3HT:PCBM و P3HT:PCBM:0.3%SWCNT که در تاریکی اندازه‌گیری شده‌اند با استفاده از معادله معروف Mott-Gurney برآزش شده‌اند (۳۲).

پیکوثنایه برای P3HT:PCBM:0.3%SWCNT افزایش یافتند. در نتیجه افزودن SWCNT به هر دو فیلم P3HT و P3HT:PCBM سبب تخریب ریزساختار مطلوب جدایش اکسایتون می‌شود. چگونگی انتقال بار الکتریکی در سلول‌های خورشیدی هیبریدی با استفاده از روش جریان بار فضای محدود شده (SCLC) مورد مطالعه قرار گرفت. در این روش با استفاده از ساخت سلول‌های

جدول ۳: خلاصه‌ای از نتایج آزمون TRPL فیلم‌های حاوی P3HT:PCBM، P3HT:SWCNT، P3HT و P3HT:PCBM:0.3%SWCNT.

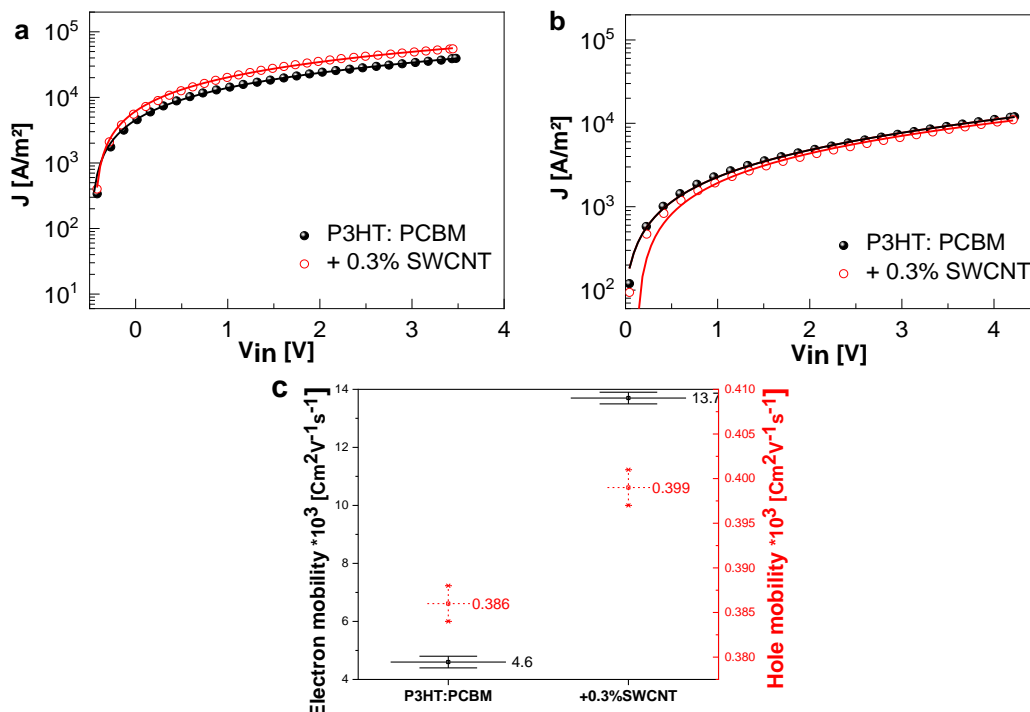
Table 3: Summary of the TRPL data for P3HT, P3HT:SWCNT, P3HT:PCBM and P3HT:PCBM:0.3%SWCNT blend films.

Sample	$\tau_1$ [ps] ( $A_1$ )	$\tau_2$ [ps] ( $A_2$ )
P3HT	60 (0.74)	210 (0.26)
P3HT: 0.3 % SWCNT	110 (0.72)	320 (0.28)
P3HT:PCBM	1 (0.5)	1 (0.5)
P3HT:PCBM:0.3 % SWCNT	40 (1.01)	200 (0.07)



شکل ۳: طیف فیلم‌های حاوی P3HT، P3HT:SWCNT، P3HT:PCBM، P3HT:PCBM:0.3%SWCNT و (a) جذب، (b) نوری و (c) و (d) طیف TRPL.

Figure 3: spectra of the films comprising P3HT, SWCNT, P3HT:SWCNT, P3HT:PCBM and P3HT:PCBM:0.3%SWCNT (a) Absorption, (b) PL and (c) and (d) TRPL.



شکل ۴: خواص J-V سلول‌های خورشیدی که قابلیت انتقال (a) الکترون و (b) حفره را به تنهایی دارند بر پایه P3HT:PCBM و P3HT:PCBM:0.3% SWCNT و (c) حرکت الکترونی و حفره سلول‌های خورشیدی مربوطه.

**Figure 4:** J-V characteristics of (a) electron only and (b) hole only solar cells based on P3HT:PCBM and P3HT:PCBM:0.3% SWCNT and (c) the corresponding electron and hole mobility data.

دوبعدی GIWAXS به‌دست آمده برای فیلم‌های دوتایی P3HT:PCBM و سه‌تایی P3HT:PCBM:0.3%SWCNT پیک لایه‌ای P3HT را در  $q_z \approx 0.39 \text{ \AA}^{-1}$  نشان می‌دهد که ناشی از ساختار لایه‌ای زنجیره اصلی پلیمر مزدوج است که توسط لایه‌ای از گروه‌های جانبی آلکیلی از یکدیگر جدا شده‌اند (شکل a ۵). آرایش‌یافتگی ترجیحی قوی پیک برگ ۱۰۰ در جهت  $q_z$  نشان از آرایش‌یافتگی لایه رو به بالای پلیمر P3HT دارد (شکل a ۵). این بدان معنی است که زنجیره اصلی پلیمر در صفحه [۱۰۰] قرار گرفته و جهت زنجیره‌های جانبی آلکیلی عمود بر صفحه حاوی حلقه‌های تیوفنی و در صفحه [۰۱۰] قرار دارد. بنابراین جهت برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  عمود بر صفحه [۰۱۰] است (۳۴). قله اطراف  $q_y = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$  مربوط به برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  زنجیره پلیمری می‌باشد (شکل b ۵). شکل c ۵ بیان‌کننده بلورینگی کاهش‌یافته در جهت‌های [۰۱۰] و [۱۰۰] است که نشان‌دهنده تخریب نظم قطاع‌های P3HT است. بنابراین حضور نانولوله‌های کربنی مانع از آرایش‌یافتگی پلیمر P3HT شده و نظم آن را کاهش می‌دهد (۱۲).

فاصله میان لایه‌ای محاسبه‌شده ( $2\pi q_z^{-1}$ ) صفحه (۱۰۰) در  $\text{\AA}$  ۱۵,۷۷ به  $\text{\AA}$  ۱۵,۸۴ برای فیلم‌های دوتایی و همپیرید افزایش‌اندکی می‌یابد. این افزایش فاصله به معنی افزایش فاصله برهم‌کنش‌های

نتایج (شکل ۴) بیانگر این موضوع هستند که در سلول خورشیدی P3HT:PCBM تحرک الکترونی ( $\mu_e = 4.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) برابر تحرک حفره ( $\mu_h = 3.86 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) است. این تحرک حفره کم ناشی از فرآیند جهش بارالکتريکی میان مراکز حاوی زنجیره‌های پلیمر مزدوج است (۳۳). با اضافه کردن ۰,۳ درصد وزنی SWCNT به ترکیب لایه فعال نوری حاوی P3HT:PCBM تحرک الکترونی به دلیل هدایت الکترونی بالای SWCNT یک مرتبه دهدهی افزایش می‌یابد. این در حالی است که تحرک حفره به مقدار کمی (بیش از ۳ درصد) افزایش می‌یابد که این موضوع ناشی از تخلیه الکترون‌ها در نتیجه حضور SWCNT است.

بنابراین نتایج به دست آمده حکایت از بهبود اندک جذب فوتون، جدایش اکسایتون بیشتر ولی با سرعت کمتر، انتقال و جمع‌آوری بار الکتریکی بهبود یافته بر اثر حضور نانولوله‌های کربنی را داشت. اگرچه حضور نانولوله‌های کربنی ریزساختار موثر جهت بهبود بازدهی توان سلول خورشیدی را تخریب می‌نمود.

ارتباط میان ریزساختار لایه فعال نوری با خواص الکتریکی و بازدهی سلول خورشیدی، با استفاده از روش طیف‌سنجی پرتو ایکس زاویه پهن بازتابیده شده (GIWAXS) مورد بررسی قرار گرفت. الگوی

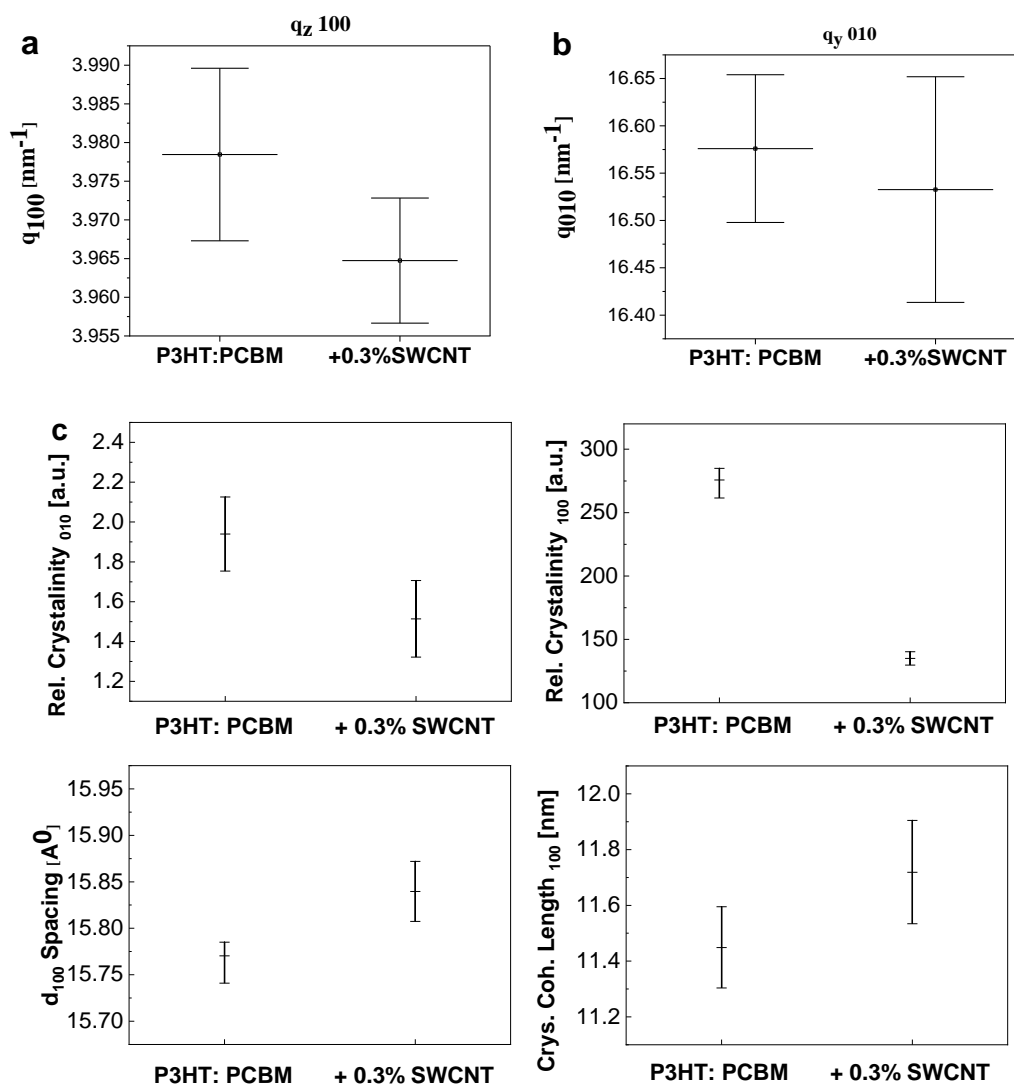
بنابراین حضور SWCNT اگرچه سبب افزایش ابعاد بلورهای تشکیل شده پلیمر P3HT می‌شود ولیکن به صورت هم‌زمان بلورینگی آن را نیز کاهش می‌دهد و سبب تخریب ریزساختار مطلوب برای انتقال بار الکتریکی می‌گردد که این موضوع با کاهش فاکتور پرشدگی در اثر افزودن نانولوله کربنی مطابقت می‌نماید.

$\pi$ - $\pi$  زنجیره پلیمری و در نتیجه کاهش بازدهی انتقال بار الکتریکی است. از آنجایی که میزان این افزایش بسیار کوچک است (۰,۴ درصد) تاثیر آن بر خواص فوتوولتایی سلول خورشیدی بسیار کم است. طول همبستگی بلور در جهت [۱۰۰] می‌تواند با استفاده از مقدار عرض کامل در نصف مقدار بیشینه (FWHM) قله‌های متفرق شده با استفاده از رابطه شرر محاسبه گردد. شکل c بیان‌کننده آن است که طول همبستگی بلور در جهت [۱۰۰] با افزودن نانولوله کربنی به سیستم P3HT:PCBM از ۱۱,۴۴ به ۱۱,۷۲ نانومتر افزایش می‌یابد که نشان از بزرگ‌تر شدن ابعاد بلورهای تشکیل شده دارد.

1 Calculated lamellar spacing

2 Crystal coherence length

3 Full width at half maximum



شکل ۵: نتایج GIWAXS فیلم‌های P3HT:PC<sub>61</sub>BM، P3HT:PCBM:0.3% SWCNT در جهات  $q_z$  (a)،  $q_y$  (b) و بلورینگی نسبی پیک ۰۱۰ در جهت  $q_y$  (c) و پیک ۱۰۰ در جهت  $q_z$  (قسمت بالایی سمت راست) و میزان فشردگی لایه‌ها (قسمت پایینی سمت چپ) و طول همبستگی بلور (قسمت پایینی سمت راست) در جهت  $q_z$  فیلم‌های بر پایه P3HT:PC<sub>61</sub>BM و P3HT:PCBM:0.3% SWCNT که از نتایج GIWAXS محاسبه شده‌اند.

**Figure 5:** GIWAXS data of P3HT:PC<sub>61</sub>BM, P3HT:PCBM:0.3% SWCNT films in (a)  $q_z$ , (b)  $q_y$  directions, and (c) Relative crystallinity of the 010 peak in  $q_y$  direction (top left panel) and the 100 peak in  $q_z$  direction (top right panel) and lamellar packing (bottom left panel) and crystal coherence length (bottom right panel) in the  $q_z$  direction of P3HT:PC<sub>61</sub>BM and P3HT:PCBM:0.3% films calculated from the GIWAXS measurements.

بازتابیده شده بر روی نمونه حاوی ۰,۳ درصد وزنی SWCNT صورت پذیرفت. اگرچه حضور نانولوله‌های کربنی سبب بهبود جذب فوتون، افزایش جدایش اکسایتون و انتقال و جمع‌آوری الکترون و حفره بهتر می‌شدند ولیکن سرعت جدایش اکسایتون کمتر، کاهش بلورینگی بستر پلیمری در حضور نانولوله‌ها و در نهایت تخریب ریخت مطلوب جدایش اکسایتون از جمله علل اثرگذار بر کاهش بازدهی تبدیل سلول خورشیدی با افزودن نانولوله‌های کربنی بودند. بنابراین با توجه با بررسی‌های صورت گرفته به نظر می‌رسد در صورتی که بتوان ریزساختار لایه فعال نوری را با افزودن نانو لوله کربنی کنترل و مهندسی نمود می‌توان از مزایای حضور نانولوله‌های کربنی مانند انتقال بار مطلوب‌تر بهره جست و در نتیجه کارایی سلول خورشیدی را بهبود بخشید.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از کمک‌های علمی سرکار خانم دکتر طیبیه عامری در زمینه تحلیل داده‌ها و مرکز i-MEET دانشگاه فردریش الکساندر کشور آلمان برای تامین بودجه این تحقیق تشکر می‌کنند. با کمال تأسف، نویسنده دوم این مقاله، استاد بزرگوار جناب آقای دکتر علی اصغر کتاب پس از عمری خدمت در راه اعتلای علم و دانش این مرز و بوم، دارفانی را وداع گفته‌اند. روحشان شاد.

#### تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

#### ۴- نتیجه گیری

در مطالعه صورت گرفته سلول خورشیدی پلیمری بر پایه P3HT:PCBM و حاوی مقادیر متفاوتی نانولوله کربنی تک‌دیواره تهیه و خواص نوری، فوتولتایی و ریخت آن مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور در ابتدا سطح نانو لوله کربنی توسط مخلوطی از سولفوریک اسید غلیظ و نیتریک اسید اصلاح گردید که نتایج آزمون‌های FT-IR، TGA و رامان، همگی بیانگر موفقیت‌آمیز بودن فرایند اصلاح سطح بودند. سپس سلول خورشیدی بر پایه P3HT:PC61BM و مقادیر متفاوتی از SWCNT اصلاح سطحی شده تهیه گردید و خواص فوتولتایی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که ولتاژ مدار باز بر اثر افزودن نانولوله‌های کربنی بهبود می‌یابد به گونه‌ای که مقدار آن از ۰,۵۷ V برای نمونه فاقد SWCNT به ۰,۶ V برای نمونه حاوی ۱ درصد وزنی SWCNT می‌رسد. حضور SWCNT چگالی جریان را نیز افزایش داد (اگرچه در نمونه‌های حاوی بیش از ۰,۳ درصد وزنی SWCNT چگالی جریان روند کاهشی نشان می‌دهد). این در حالی بود که فاکتور پرشدگی با حضور SWCNT و افزایش میزان آن کاهش می‌یابد. مجموع عوامل یادشده سبب گردید تا بازدهی تبدیل سلول خورشیدی در حضور SWCNT روند کاهشی به میزان ۱۱ درصد را برای نمونه حاوی ۱ درصد وزنی SWCNT تجربه نماید. لذا به منظور بررسی دقیق‌تر اثر حضور نانولوله کربنی بر بازدهی سلول خورشیدی آزمون‌هایی همچون اندازه‌گیری طیف جذبی و نشری مستقل و وابسته به زمان، جریان بار فضایی محدودشده و طیف‌سنجی پرتو ایکس زاویه پهن

#### ۵- مراجع

1. Sheibani E, Moslempoor M, Arami Ghahfarokhi F. Hole-Transporting Materials Based on p-Type Polymers in Invert Perovskite Solar Cells. *Iran J Polym Sci Technol*. 2023; 36 (2): 107-132. <https://doi.org/10.22063/JIPST.2023.3396.2236>. [In Persian]
2. Safardoust-Hojaghan H, Amiri O, Salavati-Niasari M, Hassanpour M, Khojasteh H, Foong LK. Performance improvement of dye sensitized solar cells based on cadmium sulfide/S, N co doped carbon dots nanocomposites. *J Mol Liq*. 2020;301:112413. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112413>.
3. Soltani R, Puscher BMD, Katbab AA, Levchuk I, Kazerouni N, Gasparini N, et al. Improved charge carrier dynamics in polymer/perovskite nanocrystal based hybrid ternary solar cells. *Phys Chem Chem Phys*. 2018;20(36):23674-23683. <https://doi.org/10.1039/C8CP03743D>.
4. Logothetidis S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 2008;152(3):96-104. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.06.009>.
5. Loos J. Volume morphology of printable solar cells Printable polymer or hybrid solar cells (PSCs) have the potential. *Mater Today*. 2010;13(10):14-20. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70182-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70182-6).
6. Ameri T, Khoram P, Min J, Brabec CJ. Organic ternary solar cells: A review *Adv Mater*. 2013;25(31):4245-4266. <https://doi.org/10.1002/adma.201300623>.
7. Kim Y.S, Lee Y, Kim J. K, Seo E, Lee E, Lee W, et al. Effect of solvents on the performance and morphology of polymer photovoltaic devices. *Curr Appl Phys*. 2010;10(4):985-989. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.10.013>.
8. Soltani R, Katbab AA, Schaumberger K, Gasparini N, Brabec CJ, Rechberger S, et al. Light harvesting enhancement upon incorporating alloy structured CdSeXTe1-X quantum dots in DPP:PC61BM bulk heterojunction solar cell. *J Mater Chem C*. 2017;5(3):654-662. <https://doi.org/10.1039/C6TC04308A>.
9. Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, Etchegoin P. G, Kim Y, Anthopoulos TD, et al. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat Mater*. 2008;7(2):158-164. <https://doi.org/10.1038/nmat2102>.
10. Kim H, Jeong H, An TK, Park CE, Yong K. Hybrid-type quantum dot co-sensitized ZnO nanowire solar cell with enhanced visible light harvesting. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012;5(2):268-275. <https://doi.org/10.1021/am301960h>.
11. Wang D, Baral JK, Zhao H, Gonfa BA, Truong V, Khakani

- MAE. et al. Controlled fabrication of pbs quantum-dot/carbon-nanotube nanoarchitecture and its significant contribution to near-infrared photon-to-current conversion. *Adv Funct Mater.* 2011;21(21):4010–4018. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100824>.
12. Soltani R, Katbab AA, Sytnyk M, Yousefi Amin AA, Killilea N, Berlinghof M. et al. Morphology-Controlled Organic Solar Cells Improved by a Nanohybrid System of Single Wall Carbon Nanotubes Sensitized by PbS Core/Perovskite Epitaxial Ligand Shell Quantum Dots. *Solar RRL.* 2017; 1 (8): 1700043. <https://doi.org/10.1002/solr.201700043>
13. Wu M, Lin Y, Chen Sh, Liao H, Wu Y, Chen C. et al. Enhancing light absorption and carrier transport of P3HT by doping multi-wall carbon nanotubes. *Chem Phys Lett.* 2009; 468(1–3):64–68. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.11.080>.
14. Ratier B, Nunzi J.-M, Aldissi M, Kraft T. M, Buncel E. Organic solar cell materials and active layer designs-improvements with carbon nanotubes: a review *Polym Int.* 2012;61(3):342–354. <https://doi.org/10.1002/pi.3233>.
15. Arranz-Andrés J, Blau WJ. Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices. *Carbon NY.* 2008; 46(15):2067–2075. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.027>.
16. Berson S, De Bettignies R, Bailly S, Guillerez S, Joussemme B. Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells. *Adv Funct Mater.* 2007;17(16):3363–3370. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700438>.
17. Nismy NA, Jayawardena KDGI, Adikaari AADT, Silva SRP. Photoluminescence quenching in carbon nanotube-polymer/fullerene films: Carbon nanotubes as exciton dissociation centres in organic photovoltaics. *Adv Mater.* 2011;23(33):3796–3800. <https://doi.org/10.1002/adma.201101549>.
18. Boon F, Desbief S, Cutaia L, Douhéret O, Minoia A, Ruelle B. et al. Synthesis and characterization of nanocomposites based on functional regioregular poly(3-hexylthiophene) and multiwall carbon nanotubes. *Macromol Rapid Commun.* 2010;31(16):1427–1434. <https://doi.org/10.1002/marc.201000183>.
19. Lee S, Ko e, Eom SH, Kim H, Kim DW, Lee C. et al. Composite Interlayer Consisting of Alcohol-Soluble Polyfluorene and Carbon Nanotubes for Efficient Polymer Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2020;12(12):14244–14253. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22933>.
20. Kymakis E, Amaratunga GAJ. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Appl Phys Lett.* 2002;80(1):112–114. <https://doi.org/10.1063/1.1428416>.
21. Singh RK, Kumar J, Kumar A, Kumar V, Kant R, Singh R. Poly(3-hexylthiophene): Functionalized single-walled carbon nanotubes: (6,6)-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester composites for photovoltaic cell at ambient condition. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2010;94(12):2386–2394. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.08.023>.
22. Nogueira A, Lomba B, Soto-Oviedo M, Correia C, Corio P, Furtado C, et al. Polymer Solar Cells Using Single-Wall Carbon Nanotubes Modified with Thiophene Pedant Groups. *J Phys Chem C.* 2007;111(49):18431–18438. <https://doi.org/10.1021/jp074979n>.
23. Stylianakis MM, Mikroyannidis JA, Kymakis EA facile, covalent modification of single-wall carbon nanotubes by thiophene for use in organic photovoltaic cells. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2010;94(2):267–274. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.09.013>.
24. Derbal-Habak H, Bergeret C, Cousseau J, Nunzi J. M. Improving the current density  $J_{sc}$  of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the photoactive layer with functionalized SWCNTs. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2011; 95(1):S53–S56. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.047>.
25. Jun GH, Jin SH, Park SH, Jeon S, Hong SH. Highly dispersed carbon nanotubes in organic media for polymer:fullerene photovoltaic devices. *Carbon N. Y.* 2012;50(1):40–46. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.052>.
26. Lee J. M, Park JS, Lee SH, Kim H, Yoo S, Kim SO. Selective electron- or hole-transport enhancement in bulk-heterojunction organic solar cells with N- or B-doped carbon nanotubes. *Adv Mater.* 2011;23(5):629–633. <https://doi.org/10.1002/adma.201003296>
27. Cakmak G, Guney HY, Yuksel SA, Gunes S. The effect of functionalized single walled carbon nanotube with octadecylamine on efficiency of poly-(3-hexylthiophene):[(6, 6)] phenyl C61 butyric acid methyl ester organic solar cells. *Physica B: Condensed Matter.* 2015;461:85–91. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.12.013>.
28. Chen YC, Hsu CY, Lin RYY, Ho KC, Lin JT. Materials for the active layer of organic photovoltaics: Ternary solar cell approach. *Chem Sus Chem.* 2013;6 (1):20–35. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.012>
29. Kymakis E, Kornilios N, Koudoumas E. Carbon nanotube doping of P3HT : PCBM photovoltaic devices. *J Phys D: Appl Phys.* 2008;41:165110. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/16/165110>.
30. Le VT, Ngo CL, Le QT, Ngo TT, Nguyen DN, Vu MT. Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol.* 2013;4(3):35017. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/3/035017>.
31. Koppe M, Egelhaaf H, Clodic E, Morana M, Lüer L, Troeger A, et al. Charge carrier dynamics in a ternary bulk heterojunction system consisting of P3HT, fullerene, and a low bandgap polymer. *Adv Energy Mater.* 2013;3(7):949–958. <https://doi.org/10.1002/aenm.201201076>.
32. Min J, Luponosov YN, Ameri T, Elschner A, Peregudova S. M, Baran D, et al. A solution-processable star-shaped molecule for high-performance organic solar cells via alkyl chain engineering and solvent additive. *Org Electron.* 2013; 14 (1):219–229. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.11.002>.
33. Mihailtchi VD, Xie H, De Boer B, Koster LJA, Blom PW. M. Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv Funct Mater.* 2006;16(5):699–708. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500420>.
34. Liao H, Tsao C, Lin T, Jao M, Chuang C, Chang S, et al. Nanoparticle-Tuned Self-Organization of a Bulk Heterojunction Hybrid Solar Cell with Enhanced Performance. *ACS Nano.* 2012;6(2):1657–1666. <https://doi.org/10.1021/nn204654h>.

**How to cite this article:**

Soltani R, Katbab AA. Effect of Carbon Nanotube on the Morphological and Photovoltaic Property of P3HT:PCBM Based Solar Cell. *J Color Sci Tech.* 2024;18(3):191–204. <https://doi.org/10.30509/jcst.2024.167358.1236> [In Persian].