

Investigating the Impact of Aggregation and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene) Used in the Active Layer of Perovskite Solar Cells on Photovoltaic Properties

Farzad Zahedi, Saeed Pourmahdian*

Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology,

P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 15 July 2025, accepted: 13 September 2025

ABSTRACT

Keywords:

morphology,
semiconducting polymer,
poly(3-hexylthiophene),
perovskite,
solar cell

Hypothesis: Third-generation pioneering solar cells with perovskite structures require targeted modifications to further enhance their photovoltaic properties, specifically through reduction of structural defects and improvement of charge carrier exchange and mobility. For this purpose, the use of additives (small molecules and especially polymers) has been widely considered in recent years. Small molecules often provide weaker synergistic effects compared to polymers, due to their lower molecular weight, higher volatility, reduced potential for surface modification and bonding, and the absence of influential parameters such as glass transition temperature. Even insulating polymers, at very low concentrations within the perovskite structure, have introduced remarkable features for tuning photovoltaic properties, while conjugated polymers additionally play a significant role in facilitating charge carrier transport. The morphological or aggregative properties of conjugated polymers yield distinct photophysical behaviors that directly affect device efficiency. In this study, the aggregative modifications of poly(3-hexylthiophene) (P3HT), as a conventional charge carrier, were systematically investigated in order to evaluate the role of enhanced J-type aggregation in charge transfer, recombination reduction, and consequently photovoltaic property enhancement.

Methods: To increase J-type aggregation and achieve nanowire structures, after P3HT synthesis, ultrasonic treatment, solution processing, and finally ultraviolet irradiation were applied in sequence. The prepared solutions were then introduced as anti-solvents during the spin-coating process of perovskite thin film formation.

Findings: The results demonstrated that P3HT nanowires significantly improved holes transport and reduced bimolecular recombination. Solvent engineering combined with ultraviolet irradiation led to J-type aggregation and increased conjugation length, thus enhancing electronic coupling. Furthermore, photovoltaic tests revealed considerable improvement in the key performance parameters of the cells, as the power conversion efficiency (PCE) was increased from 11.83% to 17.92%.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pourmahd@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Zahedi F., Pourmahdian S., Investigating the Impact of Aggregation and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene) Used in the Active Layer of Perovskite Solar Cells on Photovoltaic Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 73-86, 2025.

مطالعه اثر انبوهش و بلورینگی پلی تری هگزیل تیوفن استفاده شده در لایه فعال سلول خورشیدی پروسکیتی بر خواص فوتوولتایی

دسترسی پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۱،

صفحه ۸۶-۷۳، ۱۴۰۴

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35731.2403

فرزاد زاهدی، سعید پورمهدیان*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۱۴۰۴/۴/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۴/۶/۲۲

چکیده

فرضیه: سلول‌های خورشیدی پیشگام نسل سوم با ساختار پروسکیتی برای ارتقای خواص فوتوولتایی خود نیاز به اصلاحاتی در راستای کاهش نقص‌های ساختاری و نیز تبادل حامل‌های بار دارند. بدین منظور، استفاده از افزودنی‌ها (کوچک‌مولکول‌ها و به‌ویژه پلیمرها) به‌طور گستره مورد توجه قرار گرفته‌اند. کوچک‌مولکول‌ها اغلب خواص هم‌افزایی ضعیف‌تری نسبت به پلیمرها ارائه می‌دهند که به دلیل وزن مولکولی کم و فراریت بیشتر و امکان کمتر برای اصلاح سطحی، پیونددهی و نبود پارامترهای اثرگذاری مانند دمای گذار شیشه‌ای در آن‌هاست. پلیمرهای عایق حتی با درصد بسیار کمی در ساختار پروسکیتی، ویژگی‌های چشمگیری برای اصلاح خواص فوتوولتایی ایجاد کرده‌اند و پلیمرهای مزدوج افزون بر این در انتقال حامل‌های بار نقشی مهم ایفا می‌کنند. خواص شکل‌شناسی یا انبوهش پلیمرهای مزدوج رفتار نورفیزیکی متفاوتی را ارائه می‌دهند. در این مطالعه اصلاحات انبوهشی پلی(۳-هگزیل تیوفن) (P3HT) به‌عنوان حامل بار مرسوم ارزیابی شد تا نقش افزایش انبوهش نوع J در انتقال بار، کاهش بازترکیب و بنابراین افزایش خواص فوتوولتایی ارزیابی شود.

روش‌ها: در اینجا برای افزایش انبوهش نوع J و دستیابی به ساختار نانوسیمی، پس از سنتز P3HT از فراصوت، روش محلولی و در نهایت تابش فرابنفش استفاده شد و محلول‌های آماده‌شده به‌عنوان ضدحلال در میانه تشکیل فیلم پروسکیتی با روش چرخش دورانی به آن اضافه شد. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد، نانوسیم‌های P3HT، انتقال حفره را به‌طور چشمگیری بهبود بخشیده و بازترکیب دومولکولی را کاهش داده‌اند. مهندسی حلال و تابش فرابنفش به تشکیل انبوه‌های نوع J و افزایش طول هم‌پیوستگی منجر شده است. همچنین، آزمون‌های فوتوولتایی بهبود شایان توجهی در پارامترهای کلیدی عملکرد سلول نشان دادند، بطوری که بازده تبدیل توان (PCE) از ۱۱/۸۳٪ به ۱۷/۹۲٪ ارتقا یافت.

واژه‌های کلیدی

شکل‌شناسی،

پلیمر نیمه‌رسانا،

پلی تری هگزیل تیوفن،

پروسکیت،

سلول خورشیدی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

pourmahd@aut.ac.ir

مقدمه

امروزه سلول‌های خورشیدی هیبریدی متشکل از پروسکیت و پلیمرها نقش ویژه‌ای در پژوهش‌های دانشگاهی و مراکز علمی جهان ایفا می‌کنند و در مواردی به صنعت ساخت سلول‌های خورشیدی نیز راه یافته‌اند [۱،۲]. لایه‌های پروسکیتی به دلیل داشتن ساختار بلوری و دانه‌ای شکل از ابتدای تشکیل فیلم در اثر تبخیر حلال دارای نقص‌های ساختاری متعددی می‌شوند که همگی فرایند انتقال بار را با اختلال همراه می‌کنند. در پژوهش‌های متعددی برای عبور از این نقص‌های ساختاری که اغلب به کاهش حامل‌های بار از راه به‌دام‌افتادن یا بازترکیب دومولکولی منجر می‌شوند، از کوچک‌مولکول‌ها به عنوان افزودنی استفاده شده است [۳،۴]. بدین منظور، کوچک‌مولکول‌ها به فراخور ضریب حل‌پذیری یا در حلال‌های مناسب مواد پروسکیتی یا در ضدحلال‌هایی حل می‌شوند که حین فرایند تشکیل فیلم پروسکیتی و پیش از گرمادهی به کار می‌روند. کوچک‌مولکول‌ها نقش مؤثری از خود نشان داده‌اند، اما به دلیل خواص ذاتی خودپایداری کمی دارند. به عنوان مثال، در مطالعه‌ای درباره افزودنی بنزوفنون (BP) نشان داده شد، PCE سلول پروسکیتی FAPbI₃ از ۱۳/۱۲٪ به ۱۸/۸۴٪ افزایش یافت و پس از زمان ۷۰۰ h در رطوبت محیط، ۹۰٪ عملکرد اولیه حفظ شد. اگرچه پایداری سازی حفره دانه‌ای مثبت بوده، اما مقدار بهبود در فیلم‌های ضخیم شایان توجه نبود [۵]. یا در پژوهشی دیگر نشان داده شد، مولکول‌های چندکاره مانند ترکیبات تیول-آمونوم (SN) می‌توانند به صورت هم‌زمان تله‌ها را غیرفعال و بلورینگی را بهبود دهند و PCE بیش از ۲۰٪ برای (FA_{0.9}CS_{0.1})PbI₃ گزارش شده؛ اما طراحی چنین مولکول‌هایی پیچیده و پرهزینه است [۶].

اما پلیمرها به دلیل داشتن وزن مولکولی بیشتر و نیز عواملی که به عنوان شاخه یا دوپه‌کننده می‌توان به آن‌ها اضافه کرد، نقش بهتری ایفا کرده‌اند. در کارهای متعددی دیده شده است که افزودن مقدار بسیار اندکی از پلیمرها در لایه پروسکیتی، فیلمی یکتواخت‌تر با نقایص ساختاری کمتر ارائه می‌دهد که سبب افزایش خواص فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی می‌شود [۷،۸]. افزودن مقادیر بهینه از زنجیرهای پلیمری، به طور عمومی سبب بهبود سینتیک بلورینگی از لحاظ هسته‌گذاری و رشد می‌شوند، بدین ترتیب که هسته‌گذاری کمتر و رشد بیشتر سبب شکل‌گیری دانه‌های پروسکیتی بزرگ‌تر به تعداد کمتر می‌شود و بدین ترتیب فصل‌های مشترک بین دانه‌ها که مکان‌هایی برای ایجاد حفره‌ها و تله‌های حامل بار هستند، به طور تصاعدی کاهش می‌یابند و افزون بر این با توجه به تعداد کمتر دانه‌های متصل به هم، سطوحی یکتواخت‌تر برای به اشتراک گذاشتن با لایه انتقال‌دهنده حفره (hole transport layer, HTL) ارائه خواهند داد که موجب بازترکیب

کمتر حامل‌های بار در سطح مشترک خواهند شد [۹].

Chang و همکاران [۱۰] با افزودن ۱٪ پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) به محلول پیش‌ساز CH₃NH₃PbI₃-xClx، موفق به افزایش PCE از ۱۰/۵٪ به ۱۳/۲٪ شدند. این بهبود ناشی از یکتواختی بیشتر فیلم و کاهش نواقص سطحی است، اما افزایش PEG بیش از مقدار بهینه به اثرهای عایقی منجر می‌شود. در مطالعه دیگری Shaik و همکاران [۱۱] نشان دادند، PEG و PVP به طور هم‌زمان شکل‌شناسی فیلم را یکتواخت‌تر کردند، پایداری در هوای محیط را افزایش داده و بازده را به حدود ۱۵٪ تا ۱۶٪ افزایش دادند؛ اما مقدار دقیق افزودنی و تماس با لایه حامل بار حساسیت زیادی دارد.

اما پلیمرهای نیمه‌رسانا در این بین می‌توانند نقشی جالب توجه ایفا کنند. پلیمرهای عایق یا کوچک مولکول‌ها وقتی در ساختار پروسکیتی به کار می‌روند، نقشی به جز کاهش نقایص ساختاری انجام نمی‌دهند، اما پلیمرهای نیمه‌رسانا نقشی مهم در انتقال حامل‌های بار نیز خواهند داشت [۱۲،۱۳].

در میان پلیمرهای نیمه‌رسانا، پلی‌تری‌هگزیل تیوفن (P3HT) به دلیل خواص الکتریکی خوب به عنوان انتقال‌دهنده حفره و نیز امکان سنتز به روش‌های مقیاس‌پذیرتر به طور عمومی به عنوان پلیمر مدل استفاده می‌شود [۱۴]. در پژوهش‌های متعددی در ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکیتی، از این پلیمر به عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره (HTL) به جای ۷،۲،۷،۲-تتراکیس (ان و ان-دی-۴-متوکسی فنیل) آمینو-۹،۹-اسپیروفلوئورن (Spiro-OMeTAD) استفاده شده است. اما افزودن این پلیمر به لایه پروسکیتی حین تزریق ضدحلال، سبب بهبود دینامیک حامل‌های بار و کاهش اتلاف انرژی بین لایه فعال و لایه انتقال‌دهنده حفره می‌شود. ساختار درهم‌نفوذ کرده P3HT و پروسکیت، کانال‌های انتقال باری را ایجاد می‌کنند که اتلاف حامل‌های بار را در سطح مشترک ناهمگن به حداقل می‌رسانند. بدین ترتیب مولکول‌های P3HT در میان مرزهای دانه‌های پروسکیتی نفوذ می‌کنند، ریزسوراخ‌ها را پر کرده و نقایص بین‌سطحی را اصلاح می‌کنند و ساختار ناهمگن گرادیانی را شکل می‌دهند [۱۵].

Xie و همکاران [۱۶] با افزودن P3HT در کلروبنزن در مرحله افزودن ضدحلال برای ایجاد اتصال‌های ناهمگن تدریجی (gradient heterojunction) بین لایه پروسکیت و P3HT استفاده کردند که باعث بهبود بلورینگی و غیرفعال‌سازی نقص‌ها و افزایش استخراج حفره‌ها شد و PCE از ۱۲/۷۲٪ به ۱۵/۵۷٪ افزایش یافت و ۱۸٪ افزایش بازده نشان داد. در مطالعه دیگری، Jiang و همکاران [۱۵] از P3HT در ساختار لایه فعال پروسکیتی استفاده کردند و ضمن بررسی انتقال حفره موفقیت‌آمیز به سمت الکترود و کاهش بازترکیب

افزوده شد. هدف از این طرح آزمایش و پژوهش ارزیابی اهمیت تنظیم انبوهش نوع J و H زنجیرهای P3HT در لایه فعال PSC برای افزایش انتقال حامل های بار مثبت و افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی نام‌برده است.

تجربی

مواد

حلال‌های دی‌کلروبنزن، استونیتریل، هگزان، دی‌متیل‌فرم‌امید (DMF) و دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شده و همگی در حالت بی‌آب استفاده شدند. پتاسیم کربنات (K_2CO_3)، پالادیم (II) استات ($Pd(OAc)_2$) و ۲-برموهگزیل تیوفن از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند. فرمامیدینیوم یدید (FAI) با خلوص بیش از ۹۹/۵٪، سرب یدید (PbI_2) با خلوص ۹۹/۹۹٪، سرب برمید ($PbBr_2$) با خلوص ۹۹/۹۹٪، متیل‌آمونیم برمید (MABr) با خلوص بیش از ۹۹٪ و متیل‌آمونیم کلرید (MACl) با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ از شرکت Greatcell Solar Materials تهیه شدند. همچنین، سزیم یدید (CsI) و لیتیم بیس (تری‌فلوئورومتان‌سولفونیل) ایمید (Li-TFSI) از شرکت Xi'an Polymer Light Technology کشور چین تأمین شدند. ترکیب Spiro-OMeTAD از شرکت Luminescence Technology Corp. خریداری شد. شیشه رسانای پوشش‌یافته با قلع اکسید آلاینش‌یافته با فلئور (FTO) با مقاومت ورقه‌ای 7Ω از شرکت LumTec Co., Ltd. تهیه شد. محلول پراکنه هیدروکلوئیدی قلع اکسید (SnO_2) با غلظت ۱۵٪ از شرکت Alfa Aesar Chemical تأمین شد.

دستگاه‌ها

خواص نورفیزیکی محلول‌های P3HT با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، دستگاه (UV-VIS CARRY 100) ساخت شرکت Agilent، بررسی شد. برای مطالعه توپوگرافی سطح و شکل‌شناسی نمونه‌ها، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در حالت ضربه‌ای با میکروسکوپ ساخت شرکت DME مدل DS 95 استفاده شد. خواص بلوری مواد با پراش پرتو X در زاویه مماسی (GIXD) به کمک پراش سنخ ساخت شرکت Malvern (PANalytical XPert Pro MPD) تحت تابش $Cu K\alpha$ با توان ۳ kV بررسی شد. اندازه‌گیری‌های نورتایی فوتونی (photoluminescence, PL) حالت پایا با میکروسکوپ هم‌کانون پویشی معکوس (MicroTime-200) ساخت شرکت

دومولکولی بازده سلول را از ۱۸/۱٪ به ۲۰/۰٪ رساندند که حدود ۹/۵٪ افزایش بازده است. قابلیت چینی زنجیرهای پلیمری نسبت به هم موضوعی است که می‌تواند متغیرهای فوتوفولتایی را تحت تأثیر قرار دهد. در پلیمرهای مزدوجی مانند P3HT، نحوه تجمع زنجیرها و جهت‌گیری آن‌ها نسبت به بستر، نقش بسیار مهمی در تعیین خواص نورفیزیکی و الکترونیکی ماده ایفا می‌کند.

انبوهش مولکولی در P3HT می‌تواند به دو شکل عمده از نوع J و H ظاهر شوند که تفاوت اصلی آن‌ها در نحوه قرارگیری زنجیرهای پلیمری نسبت به هم و نوع برهم‌کنش میان اوربیتال‌های π است. انبوهش نوع J به حالتی گفته می‌شود که در آن زنجیرهای پلیمری به صورت متوالی یا سر به دم (head-to-tail) کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. این آرایش باعث افزایش طول هم‌پیوستگی الکترونی و افزایش انتقال بار و انتقال شدت جذب به طول موج‌های بیشتر (red-shift) می‌شود که معمولاً نشانه‌ای از نظم و هم‌ترازی بهتر زنجیرهاست [۱۷، ۱۸]. انبوهش نوع H به حالتی گفته می‌شود که زنجیرها به صورت موازی و نزدیک (face-to-face) روی هم قرار می‌گیرند که به تداخل مخرب بین اوربیتال‌ها و کاهش شدت جذب در ناحیه طول موج بیشتر و انتقال شدت جذب به طول موج‌های کمتر (blue-shift) منجر می‌شود. این نوع انبوهش معمولاً با محدود شدن تحرک حامل‌های بار همراه است.

بررسی صورت‌بندی و شکل‌شناسی زنجیرهای پلیمرهای نیمه‌رسانا در لایه فعال می‌تواند روش مؤثری برای بهینه‌سازی عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکیتی (PSC) باشد. تغییر نوع انبوهش P3HT، اثر قابل توجهی بر خودآرایی و ساختارهای ابرمولکولی آن دارد و در نتیجه خواص الکتریکی ساختار حاصل را تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزایش هم‌پوشانی اوربیتال‌های π در راستای زنجیرهای اصلی پلیمری، به بهبود تحرک بار منجر می‌شود. کیفیت بلوری و طول هم‌پیوستگی زنجیرهای P3HT، باعث ایجاد رقابت بین انبوهش نوع H و J می‌شود. ساختارهای نانوسیمی P3HT را می‌توان با روش‌های گوناگونی از جمله فراصوت [۱۹]، تابش فرابنفش [۲۰]، حلال‌های اورتوگونال [۲۱]، پیرسازی [۱۹]، چرخه سرمایش-گرمایش [۲۲]، و بلورش برآرایی (epitaxial) [۲۳] تولید کرد. این ساختارهای فیبری در هم‌تنیده P3HT، موجب بهبود انتقال بار، افزایش احتمال گذر الکترونی (percolation)، افزایش تحرک حفره و نمایش خواص نوری و الکتریکی ناهمسان‌گرد می‌شوند. در این مطالعه، پس از سنتز زنجیرهای P3HT، با روش حلالی (یعنی به کمک حلال‌های ارتوگونال) انبوهش ساختاری به شکل نانوسیم شکل داده شد و ترکیب فوق به عنوان ضدحلال به فیلم در حال تشکیل پروسکیتی

به‌همراه مقداری DMA به بالن واکنش، افزوده شده و به‌مدت ۱۵ min تحت جریان آرگون هوازداپی شد. محلول‌های آماده‌شده در ویال‌ها به بالن واکنش منتقل شدند و مقدار بیشتری DMA افزوده شد تا حجم کل حلال به ۵۰ mL برسد. محلول تا دمای 75°C گرم شد. رنگ محلول به‌سرعت نارنجی شد و پس از حدود ۴ h، به قرمز تیره تغییر یافت. واکنش به‌مدت ۴۸ h ادامه یافت و سپس محلول تا دمای اتاق سرد شده و به آرامی به داخل متانول ریخته شد تا پلیمر رسوب کند. پس از ۳۰ min هم‌زدن، پلیمر با استفاده از قیف Hirsch و تحت خلأ صاف شد. جامد خام حاصل به‌کمک دستگاه سوکسله با متانول، هگزان و کلروفرم استخراج شد. سپس، حلال غلیظ شد و پلیمر دوباره در متانول رسوب داده شد که به تشکیل پودری به رنگ قرمز تیره به وزن ۰/۳۹ g (با بازده ۹۰٪) منجر شد. جهت‌نظمی (regioregularity) پلیمر به‌کمک طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ برابر ۹۵٪ تعیین شد [۲۴، ۲۵].

تهیه نانوسیم‌های P3HT

برای آماده‌سازی محلول P3HT، مقدار ۵ mg/mL از آن در دی‌کلروبنزن در دمای 50°C به‌مدت ۲ h حل شد. سپس، محلول به‌مدت ۸ min تحت فراصوت تماسی قرار گرفت (و بدین ترتیب محلول A تهیه شد). پس از آن، هگزان به‌صورت مرحله‌ای به آن اضافه شد و محلول به‌مدت ۲ h تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه، استونیتریل به آن افزوده شده و دوباره مخلوط برای ۲ h دیگر هم‌زده شد. بدین ترتیب محلول B تهیه شد. نسبت نهایی حلال‌ها به‌صورت ۰/۲ : ۰/۲ : ۰/۶ تنظیم شد تا از ته‌نشینی محلول جلوگیری شود. نمونه محلول C نیز حاصل تحت تابش فرابنفش قرارگرفتن محلول B به‌مدت ۸ min است.

تهیه محلول پروسکتیتی

محلول پروسکتیتی با حل کردن ترکیبات PbI_2 ، MABr و PbBr_2 و FAI به‌ترتیب ۱، ۱/۱، ۰/۲ و ۰/۲ mol/L در مخلوط حلال‌های DMF و DMSO با نسبت حجمی ۴ به ۱ تهیه شد. افزون بر این، ۴۵ μL از محلول سزیم یدید (CsI) با غلظت ۱/۵ mol/L در DMSO به این ترکیب اضافه شد.

ساخت سلول خورشیدی

فرایند ساخت، با شست‌وشوی مرحله‌ای شیشه FTO آغاز شد. این شست‌وشو شامل استفاده متوالی از محلول شوینده سطح‌فعالی، ایزوپروپانول، اتانول و آب یون‌زدوده در حمام فراصوت بود. پس از

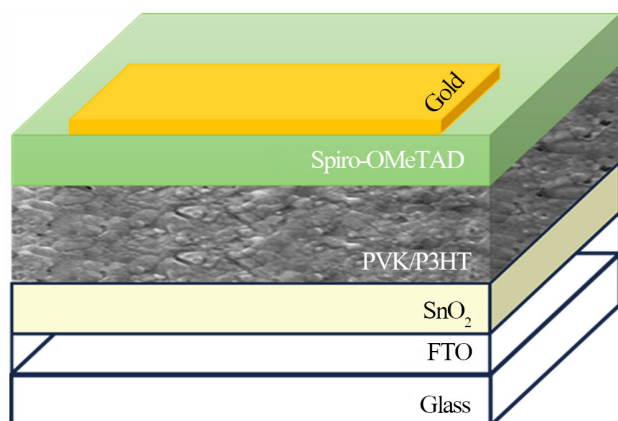
PicoQuant آلمان مجهز به لنز شیئی $\times 40$ انجام شد. برانگیزش لیزر دیودی پالسی تک‌شیوه (با طول موج ۴۷۰ nm، پهنای پالس حدودی ۳۰ پیکوثانیه، نرخ تکرار ۵۰۰ kHz و توان میانگین حدود ۵۰ نانوات) انجام شد. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو X (XPS) با استفاده از سامانه UHV مدل Multimode شرکت SPECS و منبع نوری تک‌فام He I (با انرژی ۲۱/۲۲ eV) انجام شد.

ویژگی‌های J-V سلول‌ها با شبیه‌ساز خورشیدی Newport Oriel Class A، مدل A91195 از شرکت Oriel همراه با منبع تغذیه Keithley 2420، تحت تابش استاندارد AM 1.5G و با کالیبره کردن براساس سلول مرجع سیلیکونی تأییدشده توسط NREL اندازه‌گیری شدند. ولتاژ پله‌ای ۱۰ mV و سرعت پویش ۱۰۰ mV/s در آزمون J-V اعمال شد. برای بهبود عملکرد سلول، از پوشش ضد بازتاب استفاده شد. طیف‌های بازده تبدیل فوتون به الکترون (IPCE) با سامانه اندازه‌گیری IPCE ساخت Newport آمریکا مدل QE-PV-SI تحت تابش تک‌فام کالیبره‌شده و منبع نور زنون W ۳۰۰ ثبت شد. این سامانه امکان ثبت طیف در بازه ۳۰۰ nm تا ۱۱۰۰ nm با دقت تفکیک ۲ nm را فراهم کرد. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ در حلال CDCl_3 و با استفاده از دستگاه Bruker AVANCE 200 ساخت شرکت Bruker در بسامد ۶۰۰ MHz ثبت شدند. اندازه‌گیری SEC با سوانگار GPC-SEC مدل Agilent 1200 از شرکت Agilent، مجهز به دو ستون متوالی و آشکارساز ضریب شکست انجام شد. این آزمون در دمای 35°C و با استفاده از کلروبنزن به‌عنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۱ mL/min انجام شد.

روش‌ها

پلیمرشدن P3HT

بالن سده‌خانه اشلنک به چگالنده حباب‌دار متصل شد و در بالای آن یک بادکنک برای جمع‌آوری گازها قرار گرفت. این دستگاه سه مرتبه با گاز آرگون هوازداپی شد. سپس، مقدار ۰/۵۱ g (۰/۴ mmol)، K_2CO_3 از ۱/۲ M معادل ۱۵ min دیگر با آرگون هوازداپی شد. دو ویال که از آن بیرون آورده شده بودند، با درپوش لاستیکی بسته و با گاز آرگون پر شدند. در ویال اول، مقدار ۰/۱۴ g (۰/۵۸ mmol)، معادل ۰/۲۳۱ M از نئودکانوئیک اسید به‌همراه ۵ mL از دی‌متیل‌استامید بی‌آب (DMA) اضافه شد. در ویال دوم، ۳/۹ mg (۰/۰۵۲ mmol) از $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ به‌همراه ۱۵ mL از DMA وارد شد و این ویال نیز به‌مدت ۱۰ min با آرگون هوازداپی شد. سپس، ترکیب ۲-بروموهگزیل تیوفن (۰/۶۲ g، ۰/۵ mL، ۰/۵۱ mmol)



طرح ۱- تصویر کلی از ترتیب چینش سلول خورشیدی هیبریدی پروسکیت-پلیمر.

Schematic 1. General view of the arrangement of the perovskite-polymer hybrid solar cell.

دلیل به‌صورت پیک تک‌شاخه ظاهر می‌شود. انتگرال این پیک، که معادل یک پروتون (^1H) است، به‌عنوان مرجع برای محاسبه تعداد پروتون‌های سایر پیک‌ها استفاده می‌شود. ناحیه آلفا-متیلن $2/82$ و $2/58$ برای تعیین درجه نظم ساختاری پلیمر بسیار کلیدی است. هر دو پیک مربوط به پروتون‌های گروه متیلن (CH_2) هستند که به‌طور مستقیم به حلقه تیوفن متصل‌اند (پروتون‌های آلفا).

پیک اصلی و بسیار قوی در $2/82$ ppm مشخصه گروه‌های متیلن در اتصال‌های منظم سرب‌دم است که ساختار مطلوب پلیمر را تشکیل می‌دهند. پیک بسیار کوچک‌تر در $2/58$ ppm نشان‌دهنده وجود نقص ساختاری و مربوط به گروه‌های متیلن در اتصال‌های نامنظم سرب‌سر است. با توجه به اینکه شدت پیک $2/82$ ppm بسیار بیشتر از پیک $2/58$ ppm است، می‌توان نتیجه گرفت، پلیمر سنتز شده دارای نظم ناحیه‌ای بسیار زیادی است. هر دوی این پیک‌ها به‌دلیل جفت‌شدگی با پروتون‌های متیلن مجاور (بتا) به‌صورت سه‌شاخه ظاهر شده‌اند. پیک‌های همپوشانی‌کننده و چندشاخه زنجیر آلکیل در ناحیه $1/36$ – $1/72$ ppm این مربوط به سایر گروه‌های متیلن در زنجیر جانبی هگزیل هستند. پیک در حدود $1/72$ ppm به پروتون‌های بتا ($\beta\text{-CH}_2$) نسبت داده می‌شود. پیک‌های حوالی $1/45$ و $1/36$ ppm به ترتیب به پروتون‌های گاما ($\gamma\text{-CH}_2$) و دو گروه متیلن باقی‌مانده در وسط زنجیر هگزیل مربوط هستند. انتگرال مجموع این پیک‌ها با ۸ پروتون (^1H) مطابقت دارد. در نهایت، پیکی که در بیشترین میدان مغناطیسی قرار دارد، ناحیه متیل پایانی ($0/92$ ppm) مربوط به گروه متیل (CH_3) در انتهای زنجیر هگزیل است. این پیک به‌دلیل جفت‌شدن با دو پروتون گروه متیلن

شست‌وشو و خشک‌کردن، شیشه FTO به مدت 20 min تحت پرتو فرابنفش-ازون قرار گرفت. سپس، لایه نازکی از نانوذرات SnO_2 با روش چرخش دورانی با چرخش 3500 rpm به مدت 20 s ثانیه بر سطح اعمال شد. محلول SnO_2 با آب با نسبت حجمی ۱ به ۳ رقیق شده بود. نمونه پوشش‌یافته در دمای 150°C به مدت 30 min در هوای آزاد قرار گرفت. لایه پروسکیت با روش چرخش دورانی تک‌مرحله‌ای و با برنامه دومرحله‌ای اعمال شد: ابتدا با سرعت 1000 rpm به مدت 10 s و سپس با 5000 rpm به مدت 20 s. در مرحله دوم، 10 s پیش از پایان چرخش، $150\ \mu\text{L}$ از محلول ضدحلال (با یا بدون P3HT) روی زیرلایه در حال چرخش ریخته شد. زیرلایه پوشش‌یافته سپس در دمای 110°C به مدت 35 min قرار گرفت و سپس تا دمای اتاق سرد شد. در مرحله بعد، $20\ \mu\text{L}$ از محلول Spiro-OMeTAD به‌عنوان HTL روی فیلم‌های تشکیل‌شده پروسکیت با سرعت 4000 rpm و به مدت 30 s تحت چرخش دورانی قرار گرفت. محلول Spiro-OMeTAD طبق روش مرجع [۲۶] تهیه شده بود. در نهایت، الکتروود طلا با ضخامت $100\ \text{nm}$ با روش تبخیر گرمایی روی HTL نشانده شد و مساحت فعال سلول، معادل $0/100\ \text{cm}^2$ تعریف شد. تمام مراحل بعدی از جمله نشان دادن الکتروود، در فضای Glovebox پر شده با نیتروژن انجام شد تا محیط بی‌اثر حفظ شود. شکل کلی از نمای کلی سلول خورشیدی مطالعه‌شده در طرح ۱ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

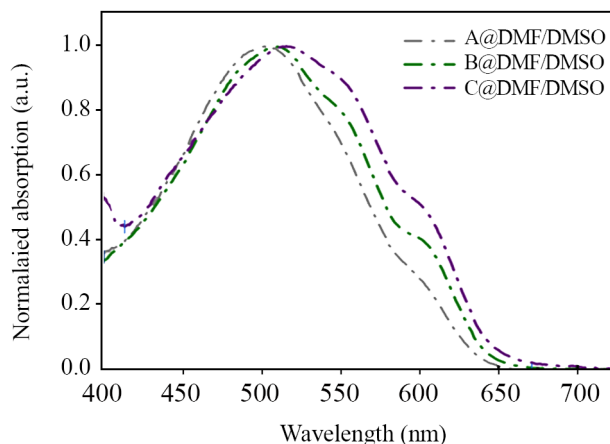
شکل ۱ (a) سوانگاری اندازه‌طردی (SEC) با سامانه تحلیل GPC-SEC مدل Agilent 1200 مجهز به دو ستون مدل PLgel mixed-B را نشان می‌دهد. به‌عنوان فاز متحرک از کلروبنزن استفاده شد و دستگاه با استانداردهای پلی‌استیرن، کالیبره شد. تمام نمونه‌ها پیش از تزریق، با صافی از جنس پلی‌تترافلوئورواتیلن با اندازه منافذ $0/2\ \mu\text{m}$ صاف شدند تا ذرات معلق حذف شوند. پلیمر مدنظر، در بازه زمانی 14 min تا 18 min از ستون خارج شد. سوانگار مربوط به P3HT با وزن مولکولی حدود $45\ \text{kg/mol}$ با PDI حدود $1/9$ مشاهده می‌شود. شکل ۱ (b) نمودار $^1\text{H-NMR}$ مربوط را نشان می‌دهد. پیکی که در ناحیه آروماتیک طیف ($6/98$ ppm) مشاهده می‌شود، به پروتون متصل به حلقه تیوفن مربوط است. در یک زنجیر پلیمری کاملاً منظم با اتصال‌های سرب‌دم، محیط شیمیایی این پروتون در تمام واحدهای تکرار شونده یکسان است، به همین

آرایش یابند که گذارهای الکترونیکی آن‌ها با یکدیگر جفت شوند. این نوع آرایش به نوار جذب باریک‌تر و افزایش فلئورسانس منجر می‌شود. در پلیمرهای نیمه‌رسانا، انبوهش شبه J معمولاً تحت تأثیر نظم درون‌زنجیری شکل می‌گیرند که می‌تواند در طیف جذب باعث انتقال شدت پیک به طول موج‌های بیشتر شوند [۱۷]. براساس مدل Spano [۱۷] کاهش پهنای نوار اکسیتون آزاد (W) نشان‌دهنده افزایش محبوس‌شدگی اکسیتون‌ها و در نتیجه افزایش طول مزدوج‌شدگی و بهبود آرایش مولکولی درونی است. این تغییرات، انبوهش شبه J را تقویت می‌کنند که بهبود ویژگی‌های نوری و الکترونیکی ماده را در پی دارد. مقدار W را می‌توان با استفاده از معادله (۱) محاسبه کرد [۱۷، ۱۸]. در این معادله، (E_p) انرژی ارتعاشی کشش متقارن وینیل است که 0.18 eV در نظر گرفته شده است.

$$\frac{A_{0-0}}{A_{0-1}} = \left(\frac{1 - 0.24 \frac{W}{E_p}}{1 - 0.073 \frac{W}{E_p}} \right)^2 \quad (1)$$

پهنای نوار اکسیتون آزاد (W) برای نمونه‌های A، B و C در ترکیب DMF/DMSO به ترتیب برابر $251/4$ ، $185/9$ و $153/5\text{ meV}$ اندازه‌گیری شده است. این کاهش در W، نشان‌دهنده افزایش طول مزدوج‌شدگی درون‌زنجیری به مقدار 28% برای نمونه B و 40% برای نمونه C نسبت به نمونه A است که نتیجه مهندسی حلال و تابش فرابنفش است.

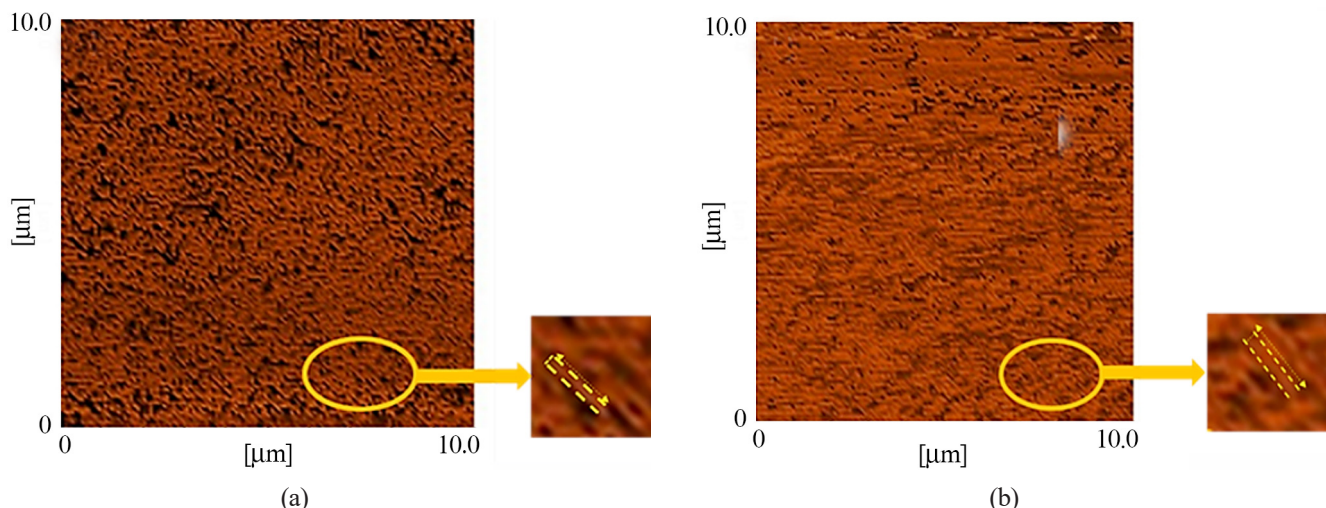
تصاویر فازی AFM نمونه‌های B و C در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. ابعاد نانوسیم‌های حاصل از محلول B، $405/2\text{ nm}$ طول و $131/2\text{ nm}$ قطر و محلول C، $412/5\text{ nm}$ طول و $40/2\text{ nm}$ قطر است. نمونه تحت تابش فرابنفش (C) نانوسیم‌هایی با نسبت منظر بسیار بیشتر نشان می‌دهد. همچنین، در حالی که نمونه B هنوز شامل برخی گویچه (spherulites) است، نمونه C توزیع باریکی از نانوسیم‌ها را نشان می‌دهد. براساس شکل ۴ (a)، پیک پراش (100) P3HT با تحلیل پراش پرتو X با تابش مایل (GIXD) برای فیلم‌های PVK:P3HT دارای پروسکیت PVK و P3HT شناسایی شده است. شدت پیک (100) برای نمونه‌های B و C به ترتیب $1/10$ و $1/45$ برابر نسبت به نمونه A افزایش یافته است. به طور مشابه، مساحت انتگرال‌گیری‌شده این پیک نیز برای B و C به ترتیب $1/19$ و $1/45$ برابر نسبت به A افزایش یافته است. این مشاهدات نشان‌دهنده درجه بیشتری از بلورش و بهبود نظم و آرایش زنجیرهای پلیمری در راستای زنجیر اصلی در نمونه‌های B و C است. مهندسی محلول و تابش با فرابنفش، به طور شایان توجهی باعث افزایش بلورش



شکل ۲- آزمون UV-Vis از نمونه‌های محلولی نانوسیمی تشکیل شده.

Fig. 2. UV-Vis test of nanowire solution samples.

کم‌انرژی به $551/2\text{ nm}$ و $603/9\text{ nm}$ منتقل شدند و وضوح بیشتری پیدا کردند. در نهایت، وارد کردن مخلوط P3HT که تحت تابش فرابنفش قرار گرفته بود (نمونه محلول C) به DMF/DMSO، به جابه‌جایی موج‌های بیشتر چشم‌گیرتری منجر شد، به طوری که پیک پرانرژی به $517/2\text{ nm}$ و پیک‌های A_{0-0} و A_{0-1} به ترتیب به $557/1$ و $608/1\text{ nm}$ منتقل شدند و وضوح آن‌ها افزایش یافت. افزایش انبوهش مولکولی و موج‌های بیشتر مشاهده‌شده در طیف UV-Vis به طور عمده به دلیل تقویت برهم‌کنش‌های پشته‌ای $\pi-\pi$ و افزایش طول مولکولی با اتصال مزدوج است. این عوامل موجب تشکیل انبوهش از نوع J شده و جابه‌جاشدن اکسیتون‌ها در امتداد زنجیر اصلی پلیمری را آسان می‌کنند که در نهایت به انتقال طیف به سمت طول‌موج‌های بلندتر منجر می‌شود. بنابراین، این یافته‌ها به روشنی نشان می‌دهند، مهندسی حلال و تابش فرابنفش به افزایش انبوهش مولکولی منجر می‌شوند. براساس مساحت انتگرال‌گیری‌شده پیک‌های انتقال‌یافته به طول موج‌های بیشتر، مقدار انبوهش مولکولی برای نمونه B و نمونه C در ترکیب DMF/DMSO به ترتیب به اندازه $10/1\%$ و $19/2\%$ افزایش یافته است. اکسیتون‌های آزاد، که جفت‌های الکترون-حفره‌ای هستند و قابلیت حرکت آزادانه درون ماده را دارند، دارای پهنای باندی هستند که تحت تأثیر مقدار جفت‌شدگی الکترونیکی بین زنجیرهای پلیمری قرار دارند. در پلیمرهای نیمه‌رسانا مانند P3HT، جفت‌شدگی الکترونیکی ضعیف بین زنجیرها باعث ایجاد پهنای نوار باریک برای اکسیتون‌های آزاد می‌شود [۱۷]. این جفت‌شدگی محدود، احتمال جدایش اکسیتون‌ها به بارهای آزاد را کاهش می‌دهد، که بر بهره‌وری سلول‌های خورشیدی اثر منفی می‌گذارد. انبوهش نوع J زمانی تشکیل می‌شوند که رنگ‌سازها (مولکول‌های جذب‌کننده نور) به گونه‌ای



شکل ۳- آزمون AFM از فیلم‌های تشکیل شده از (a) محلول B و (b) محلول C در حلال (4:1) DMF-DMSO با نسبت (50:1).
Fig. 3. AFM test of films formed from solutions B and C in solvent (4:1) DMF-DMSO with a ratio of (50:1).

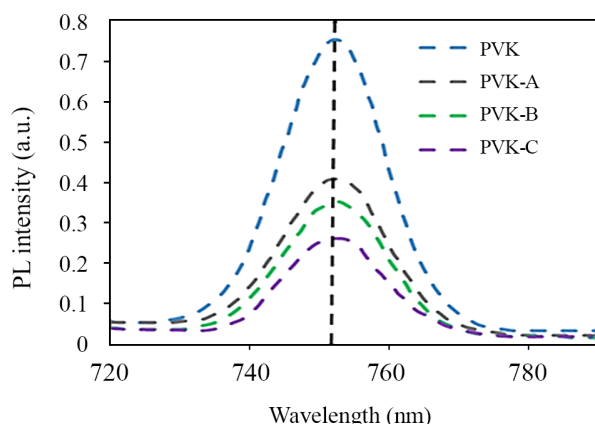
باعث افزایش تحرک و جابه‌جایی حامل‌های حفره شده و در نتیجه احتمال بازترکیب حامل‌های بار را کاهش می‌دهند.

نمودارهای J-V در شکل ۶ (a) و جدول ۱ نشان می‌دهد، PCE در نمونه سلول‌های پروسکیت خالص (PVK) برابر ۱۱/۸۳٪ است که با افزودن زنجیرهای معمولی P3HT به لایه پروسکیت، این مقدار به ۱۴/۷۴٪ افزایش می‌یابد. افزودن P3HT‌های نانوسیمی موجب افزایش بیشتر PCE شده، به‌طوری‌که در سلول‌های PVK-B و PVK-C به ترتیب به ۱۶/۵۹٪ و ۱۷/۹۲٪ می‌رسد. وجود P3HT‌های نانوسیمی، به‌ویژه با نسبت طول به قطر بیشتر، به‌طور چشم‌گیری عملکرد دستگاه را بهبود می‌بخشد.

پارامترهای J_{sc} ، (ولتاژ مدار باز) و FF (ضریب پرشدگی) نیز با افزودن P3HT بهبود می‌یابند و این بهبود از زنجیرهای معمولی تا نانوسیم‌هایی با نسبت منظر بیشتر ادامه دارد. افزودن P3HT به لایه پروسکیت، استخراج حفره‌ها را آسان کرده و تلفات ناشی از بازترکیب را در مرز پروسکیت و HTL کاهش می‌دهد که به نوبه خود مقاومت متوالی را کاهش داده و FF را افزایش می‌دهد. نانوسیم‌ها، شبکه رسانای گسترده‌تری برای حامل‌های بار فراهم می‌کنند، که باعث کاهش تلفات مقاومتی و بهبود جمع‌آوری بار می‌شود. به‌دلیل تحرک زیاد حفره در P3HT، این ماده موجب جدایش مؤثرتر حامل‌های نوری تولیدشده می‌شود و احتمال بازترکیب پیش از استخراج را کاهش می‌دهد. همچنین، P3HT ممکن است، با نقص‌ها یا مرزهای دانه‌ای در لایه پروسکیت برهم‌کنش داشته و آن‌ها را غیرفعال کند، که این موضوع به کاهش بازترکیب‌های غیرتابشی منجر می‌شود و استخراج بار و جمع‌آوری بار را بهبود می‌بخشد و در نهایت به

زنجیرهای P3HT شده‌اند و به‌ویژه بر الگوهای پشته‌ای π - π (π - π stacking) اثر گذاشته‌اند [۲۰]. با استفاده از قانون Bragg، فاصله بین صفحه‌ای (d_{100}) به ترتیب A، B و C برابر ۱۵/۷۵، ۱۵/۴۰ و ۱۵/۰۸ آنگستروم برای محاسبه شده است. این نتایج نشان می‌دهد، نمونه‌های B و C موجب آرایش فشرده‌تر زنجیرهای P3HT و زنجیرهای جانبی آلکیلی آن شده‌اند و نیز نظم‌پذیری بهتری در راستای محور a در ساختار نانوسیمی فراهم کرده‌اند. طیف‌های XPS مربوط به تراز انرژی Pb 4f در شکل ۴ (b) نشان‌دهنده یک انتقال به سمت انرژی‌های بیشتر در نمونه PVK-C هستند. این انتقال به برهم‌کنش بین اتم‌های گوگرد موجود در P3HT و یون‌های Pb^{2+} بدون پیوند در ساختار پروسکیت نسبت داده می‌شود، که به‌طور مؤثری موجب کاهش محل‌های بازترکیب حامل‌های بار می‌شود. این یافته‌ها نشان می‌دهد، افزودن P3HT باعث بهبود خواص الکترونیکی لایه پروسکیت شده و با افزایش انتقال حامل‌ها و کاهش تلفات ناشی از بازترکیب، عملکرد آن را بهبود می‌بخشد. همان‌طور که در شکل ۴ (c) نشان داده شده است، افزودن زنجیرهای P3HT تغییری در پیک‌های لایه پروسکیت ایجاد نمی‌کند، که این موضوع نشان‌دهنده حفظ ساختار بلوری پروسکیت است.

شکل ۵ طیف‌های نورتابی فوتونی (PL) نمونه‌های بدون لایه HTL را نشان می‌دهد. شدت PL در مجاورت P3HT به‌عنوان یک پلیمر نوع p کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده بهبود استخراج حفره‌هاست. افزون بر این، پیک‌ها دچار انتقال به سمت طول موج‌های بیشتر شده‌اند و P3HT‌های نانوسیمی عملکرد بهتری را نشان می‌دهند. این موضوع حاکی از آن است که P3HT‌های نانوسیمی، به‌ویژه نمونه C،



شکل ۵- آزمون PL از نمونه‌های شامل پروسکیت خالص و دارای انواع P3HT‌های مطالعه‌شده.

Fig. 5. PL test of samples containing pure perovskite and containing the various P3HTs studied.

افزایش FF منجر می‌شود.

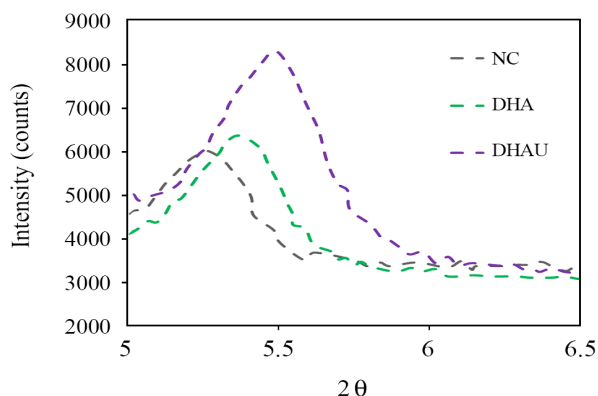
نانوسیم‌های P3HT یک شبکه سه‌بعدی درهم‌تنیده ایجاد می‌کنند که مساحت تماس با فاز پروسکیت را افزایش داده و با فراهم کردن مسیر پیوسته برای انتقال حفره‌ها به الکترو، کارایی استخراج حفره را بهبود می‌دهند. افزودن P3HT عدم تطابق‌های انرژی در فصل مشترک‌ها را کاهش می‌دهد که ممکن است، به کاهش ولتاژ منجر شوند [۱۵، ۲۷]. استخراج مؤثر حفره‌ها با استفاده از P3HT به حفظ چگالی بیشتر حامل‌های بار کمک کرده و بیتشری را موجب می‌شود. افزودن P3HT، به‌ویژه در قالب نانوسیم‌ها، مقاومت حجمی لایه فعال را کاهش داده و انتقال بار را آسان می‌کند که به‌طور مستقیم به افزایش FF منجر می‌شود. همچنین با پرکردن حفره‌ها و غیرفعال‌سازی نقص‌ها، احتمال ایجاد مسیرهای میان‌بر در لایه پروسکیت را کاهش می‌دهد و مقاومت شانت (shunt resistance) بیشتر، از نشت جریان جلوگیری می‌کند و FF را بیشتر افزایش می‌دهد.

طیف‌های (IPCE) در شکل ۶ (b) نشان‌دهنده بهبود عملکرد با افزودن P3HT به‌ویژه برای نانوسیم‌هایی با شکل‌شناسی‌های دارای

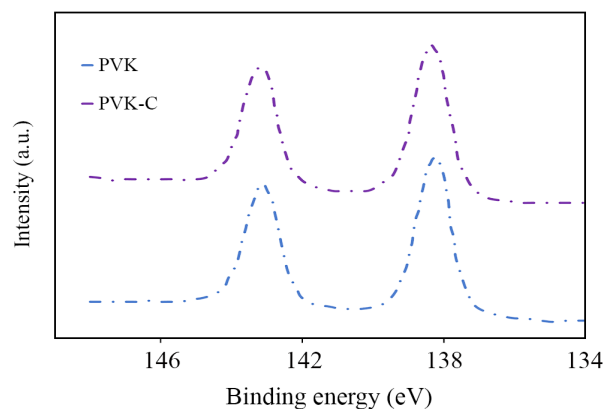
جدول ۱- مشخصات فوتوولتایی سلول‌های تهیه‌شده.

Table 1. Photovoltaic characteristics of the prepared cells.

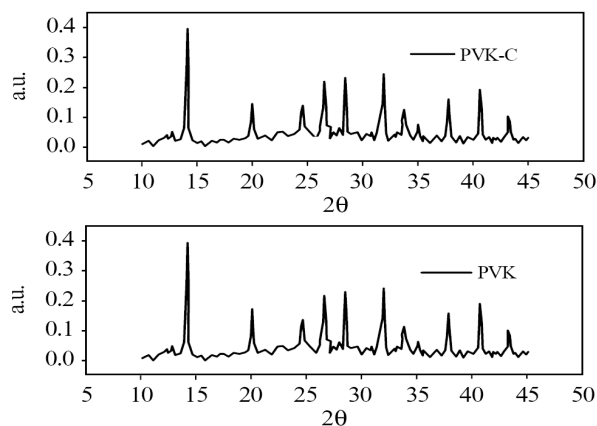
Device	Jsc (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
PVK	22.16	0.89	60	11.83
PVK-A	22.81	1.01	64	14.74
PVK-B	23.35	1.03	69	16.59
PVK-C	23.82	1.06	71	17.92



(a)



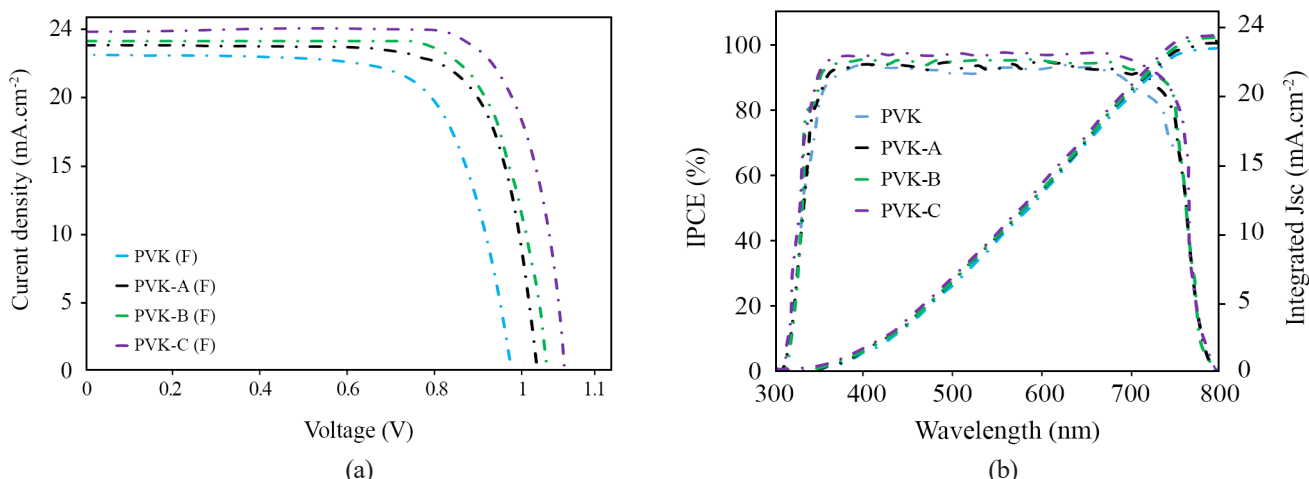
(b)



(c)

شکل ۴- (a) آزمون GIXD برای تشخیص مقدار بلورش نمونه‌های مختلف P3HT، (b) آزمون XPS (Pb 4f) از نمونه پروسکیتی خالص و نمونه دارای پروسکیت پلیمر نانوسیمی C و (c) XRD برای ارزیابی اثر احتمالی پلیمرهای اضافه‌شده بر بلورینگی پروسکیت.

Fig. 4. (a) GIXD test to detect the degree of crystallinity of different P3HT samples, (b) XPS test (Pb 4f) of pure perovskite sample and sample containing perovskite nanowire polymer C and (c) XRD to evaluate the possible effect of added polymers on perovskite crystallinity.



شکل ۶- (a) آزمون J-V تحت نور از سلول‌های ساخته‌شده و (b) آزمون IPCE و حاصل از آن.

Fig. 6. (a) J-V test under light from fabricated cells, (b) IPCE test and resulting.

مقایسه با سایر نمونه‌ها به خود اختصاص داد، که به‌طور مستقیم به افزایش J_{sc} منجر شد. این بهبود عملکرد را می‌توان به تقویت برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ ، بهبود انتقال حفره‌ها و کاهش تلفات غیرتابشی نسبت داد. در واقع، نانوسیم‌های P3HT با فراهم کردن مسیرهای رسانای سه‌بعدی، استخراج مؤثر بار را آسان کرده و بازده جمع‌آوری بارهای نوری را بهبود بخشیده‌اند. همچنین، افزایش همپوشانی طیف جذب P3HT با ناحیه فعال جذب نور در لایه پروسیت، به بهره‌برداری بهتر از فوتون‌های ورودی منجر شده است. در مجموع،

نسبت منظر بیشتر هستند. همچنین، چگالی جریان مدار کوتاه انتگرال‌گیری‌شده (J_{sc}) نیز در شکل ۶ (b) نشان داده شده است. نتایج آزمون IPCE نشان دادند، افزودن P3HT، به‌ویژه در قالب نانوسیم‌هایی با نسبت طول به قطر زیاد، به افزایش شایان توجه در پاسخ کوانتومی دستگاه در ناحیه مرئی طیف منجر شد. افزایش شدت پاسخ در محدوده ۴۰۰ nm تا ۷۵۰ nm نشان‌دهنده جذب مؤثرتر نور و استخراج کارآمدتر حامل‌ها در مجاورت P3HT است. نمونه دارای نانوسیم‌های مهندسی‌شده نمونه C بیشترین سطح زیر منحنی را در

جدول ۲- فهرست کارهای مشابهی که در آن‌ها از ترکیبات تیوفنی به‌عنوان HTL استفاده‌شده.

Table 2

Row	HTL	Control PCE (%)	Improved PCE (%)	Difference (%)	PCE improvement (%)	Ref.
1	Doped spiro-OMeTAD/PBTTT-C14	23.52	25.37	1.85	7.8	[28]
2	Doped PTAA	8.25	9.30	1.05	12.7	[29]
3	P3HT/PCBM	5.36	8.15	2.73	52.0	[30]
4	Spiro-OMeTAD+ PTTDE	18.10	20.20	2.1	11.6	[31]
5	Non doped P3HT	17.33	18.46	1.13	6.5	[32]
6	EDOT-SMe	19.71	20.25	0.54	2.7	[33]
7	Doped P3HT	(PTAA)	21.24	3.94	22.7	[34]
8	P3HT (+advanced interlayer)	17.30	19.70	4.30	28.0	[35]
9	Doped P3HT	15.40	25.16	0.63	2.5	[36]
10	Nanowire P3HT	24.53	21.08	3.42	16.22	[12]
		17.66				

P3HT و شکل‌دهی آن‌ها به صورت نانوسیمی، امکان بهبود چشم‌گیر عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکتی فراهم شد. تحلیل‌های طیفی و ساختاری نشان داد، افزایش انبوهش از نوع J و بهبود نظم زنجیرها در راستای محور پلیمری، به افزایش طول مزدوج‌شدگی، ارتقای تحرک حامل‌ها و کاهش مراکز بازترکیب منجر شد. افزودن نانوسیم‌های P3HT حین تزریق ضدحلال، نه تنها سبب استخراج مؤثرتر حفره‌ها و کاهش تلفات مقاومتی شد، بلکه با غیرفعال‌سازی نقص‌ها و اصلاح فصل مشترک‌ها، PCE را از ۱۱/۸۳٪ در نمونه پایه به ۱۷/۹۲٪ در نمونه بهینه افزایش داد. این نتایج نشان می‌دهند، مهندسی شکل‌شناسی پلیمرهای نیمه‌رسانا می‌تواند راهبردی مؤثر و عملی برای ارتقای بازدهی سلول‌های خورشیدی پروسکتی باشد و مسیرهای نوینی برای طراحی لایه‌های فعال با کارایی بیشتر فراهم شد.

مراجع

- Mac Jones D., An Y., Hidalgo J., Evans C., Vagott J.N., and Correa-Baena J.-P., Polymers and Interfacial Modifiers for Durable Perovskite Solar Cells: A Review, *J. Mater. Chem. C: Mater.*, **9**, 12509-12522, 2021.
- Weerasinghe H.C., Macadam N., Kim J.-E., Sutherland L.J., Angmo D., Ng L.W.T., Scully A.D., Glenn F., Chantler R., and Chang N.L., The First Demonstration of Entirely Roll-to-Roll Fabricated Perovskite Solar Cell Modules under Ambient Room Conditions, *Nat Commun.*, **15**, 1656, 2024.
- Zhang X., Ding B., Wang Y., Liu Y., Zhang G., Zeng L., Yang L., Li C., and Yang G., Nazeeruddin M.K., Machine Learning for Screening Small Molecules as Passivation Materials for Enhanced Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2314529, 2024.
- Zhao R., Xie L., Zhuang R., Wu T., Zhao R., Wang L., Sun L., and Hua Y., Interfacial Defect Passivation and Charge Carrier Management for Efficient Perovskite Solar Cells via a Highly Crystalline Small Molecule, *ACS Energy Lett.*, **6**, 4209-4219, 2021.
- Elbohy H., Suzuki H., Nishikawa T., Htun T., Tsutsumi K., Nakano C., Kyaw A.K.K., and Hayashi Y., Benzophenone: A Small Molecule Additive for Enhanced Performance and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **15**, 45177-45189, 2023.
- Vasilopoulou M., Fakharuddin A., Coutsolelos A.G., Falaras P., Argitis P., bin Mohd Yusoff A.R., and Nazeeruddin M.K., Molecular materials as Interfacial Layers and Additives in Perovskite Solar Cells, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 4496-4526, 2020.
- Pu X., Zhao J., Li Y., Zhang Y., Loi H.-L., Wang T., Chen H., He X., Yang J., and Ma X., Stable NiOx-Based Inverted Perovskite Solar Cells Achieved by Passivation of Multifunctional Star Polymer, *Nano Energy*, **112**, 108506, 2023.
- Peng J., Walter D., Ren Y., Tebyetekerwa M., Wu Y., Duong T., Lin Q., Li J., and Lu T., Mahmud M.A., Nanoscale Localized Contacts for High Fill Factors in Polymer-Passivated Perovskite Solar Cells, *Science*, **371**, 390-395, 2021.
- Zhang P., Yang H., Zheng Q., Nie G., Alzahrani A.Y.A., Al-Buriahi M.S., Alsaiari N.S., Raza S., and Orooji Y., Next-Generation Solar Energy: Progress, Stability, and Prospects of Polymer-Modified Perovskite Solar Cells; A Review, *Int. J. Hydrogen. Energy*, **106**, 1088-1113, 2025.
- Chang C.-Y., Chu C.-Y., Huang Y.-C., Huang C.-W., Chang S.Y., Chen C.-A., Chao C.-Y., and Su W.-F., Tuning Perovskite Morphology by Polymer Additive for High Efficiency Solar Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4955-4961, 2015.
- Shaik S., Zhou Z., Ouyang Z., Han R., and Li D., Polymer Additive Assisted Fabrication of Compact and Ultra-Smooth Perovskite Thin Films with Fast Lamp Annealing, *Energies (Basel)*, **14**, 26-56, 2021.
- Zahedi F., Pourmahdian S., Zendehelel M., Rezasoltani E., and Nia N.Y., Poly(3-hexylthiophene) Nanowire Hole Transport Material, A Pathway to Higher-Efficiency Perovskite Solar

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با بهره‌گیری از مهندسی ساختاری زنجیرهای پلیمری

- Cells, *Mater. Today Energy*, **10**, 19-38, 2025.
13. Xie Z., Park J., Kim H., Cho B.H., Lakshman C., Park H.Y., Gokulnath T., Kim Y.Y., Yoon J., and Jee J.S., π -Conjugated Polymer with Pendant Side Chains as a Dopant-Free Hole Transport Material for High-Performance Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 3359-3367, 2024.
 14. Xu D., Gong Z., Jiang Y., Feng Y., Wang Z., Gao X., Lu X., Zhou G., Liu J.-M., and Gao J., Constructing Molecular Bridge for High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells Based on P3HT, *Nat Commun*, **13**, 7020, 2022.
 15. Jiang M., Yuan J., Cao G., and Tian J., In-Situ Fabrication of P3HT Passivating Layer with hole Extraction Ability for Enhanced Performance of Perovskite Solar Cell, *Chem. Eng. J.*, **402**, 126-152, 2020.
 16. Xie H., Liu J., Yin X., Guo Y., Liu D., Wang G., and Que W., Perovskite/P3HT Graded Heterojunction by an Additive-Assisted Method for High-Efficiency Perovskite Solar Cells with Carbon Electrodes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **635**, 128072, 2022.
 17. Spano F.C., Silva C., and H-and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **477-500**, 65, 2014.
 18. Kin C., Joung H., Kim H.J., Paeng K., Kaufman L.J., and Yang J., Aggregates of Conjugated Polymers :Bottom-up Control of Mesoscopic Morphology and Photophysics, *NPG Asia. Mater.*, **15**, 32-41, 2023.
 19. Kleinhenz N., Persson N., Xue Z., Chu P.H., Wang G., Yuan Z., McBride M.A., Choi D., Grover M.A., and Reichmanis E., Ordering of Poly(3-hexylthiophene) in Solutions and Films: Effects of Fiber Length and Grain Boundaries on Anisotropy and Mobility, *Chem. Mater.*, **28**, 3905-3913, 2016.
 20. Chang M., Lee J., Kleinhenz N., Fu B., and Reichmanis E., Photoinduced Anisotropic Supramolecular Assembly and Enhanced Charge Transport of Poly(3-hexylthiophene) Thin Films, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4457-4465, 2014.
 21. Jin S.-M., Hwang J.H., Lim J.A., and Lee E., Precrystalline P3HT Nanowires: Growth-Controllable Solution Processing and Effective Molecular Packing Transfer to Thin Film, *CrytEngComm*, **24**, 1248-1257, 2022.
 22. Oh J.Y., Shin M., Il Lee T., Jang W.S., Min Y., Myoung J.-M., Baik H.K., and Jeong U., Self-Seeded Growth of Poly(3-hexylthiophene)(P3HT) Nanofibrils by a Cycle of Cooling and Heating in Solutions, *Macromolecules*, **45**, 7504-7513, 2012.
 23. Kerfoot J., Svatek S.A., Korolkov V.V., Taniguchi T., Watanabe K., Antolin E., and Beton P.H., Fluorescence and Electroluminescence of J-Aggregated Polythiophene Monolayers on Hexagonal Boron Nitride, *ACS Nano*, **14**, 13886-13893, 2020.
 24. Miyakoshi R., Yokoyama A., and Yokozawa T., Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) with a Narrower Polydispersity, *Macromol. Rapid. Commun.*, **25**, 1663-1666, 2004.
 25. Ansari M.A., Mohiuddin S., Kandemirli F., and Malik M.I., Synthesis and Characterization of Poly(3-hexylthiophene): Improvement of Regioregularity and Energy Band Gap, *RSC Adv.*, **8**, 8319-8328, 2018.
 26. Ma Z., Xiao Z., Liu Q., Huang D., Zhou W., Jiang H., Yang Z., Zhang M., Zhang W., and Huang Y., Oxidization-free spiro-OMeTAD Hole-Transporting Layer for Efficient CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **12**, 52779-52787, 2020.
 27. Yang Y., Xiong Q., Wu J., Tu Y., Sun T., Li G., Liu X., Wang X., Du Y., and Deng C., Poly(3-hexylthiophene)/Perovskite Heterointerface by Spinodal Decomposition Enabling Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, **36**, 2310800, 2024.
 28. Zhao T., Jin X., Li M.-H., Li J., Wang S., Zhang Z., Sun P., Lin S., Chen Q., and Hu J.-S., π -Conjugation-Induced In Situ Nanoscale Ordering of Spiro-OMeTAD Boosts the Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 30893-30900, 2024.
 29. de Alencar D.A.M., Koch G., De Rossi F., Generosi A., Ferraro G., Bonomo M., Noola S., Pellis G., Quagliotto P., and Paci B., Phenothiazine-Modified PTAA Hole Transporting Materials for Flexible Perovskite Solar Cells: A Trade-Off Between Performance and Sustainability, *Adv. Sustain. Syst.*, **9**, 2400674, 2025.
 30. Yuan B., Zhou Y., Liu T., Li C., and Cao B., Extending the Absorption Spectra and Enhancing the Charge Extraction by the Organic Bulk Heterojunction for CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells, *ACS Sustain Chem. Eng.*, **11**, 718-725, 2023.
 31. Rai N., Reddy S.S., Scully A.D., Weeraratna K.L.J., Bach U., and Simonov A.N., Ester-Functionalized Polythiophene Interlayers for Enhanced Performance and Stability of Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater. Technol.*, **9**, 2301539, 2024.
 32. Ren W., Ren J., Wu Y., Li S., Sun Q., and Hao Y., An Extraordinary Antisolvent Ethyl Cyanofomate for Achieving High Efficiency and Stability P3HT-Based CsPbI₃ Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2311260, 2024.
 33. Zhao M., Wu Q., Liu P., Luo M., He J., Xue S., Xiong Y., and Zong X., Green-Solvent Processable Polymeric Hole Transport Materials with Functional Groups for Inverted Perovskite Solar

- Cell, *Mater. Today Energy*, **42**, 101549, 2024.
34. Xu Z., Wang J., Lou Q., Jin Y., Meng H., and Zhou H., Tailoring Iodide-Capturing Molecules for High-Performance Perovskite Solar Cells Based on P3HT, *Solar RRL*, **20**, 2400901, 2025.
35. Qi L., Du G., Zhu G., Wang Y., Yang L., and Zhang J., Enhanced Interface Compatibility by Ionic Dendritic Molecules To Achieve Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 41109–41120, 2023.
36. Liu H., Zhang Y., Huang Z., Wu Y., Wang L., Liu G., Chen Y., Li K., Zhang W., and Zhou H., Improved Charge-Transfer Doping in Crystalline Polymer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, **14**, 2403737, 2024.