

Investigating the Impact of Aggregation and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene) Used in the Active Layer of Perovskite Solar Cell 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

فرزاد زاهدی، سعید پورمهدیان*

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

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، به‌طوری 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 به دام افتادن 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، بازده تبدیل توان (power conversion efficiency, 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 پایدارسازی 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 کوچک‌مولکول‌ها وقتی در ساختار پروسکیتی به کار می‌روند، نقشی به جز کاهش نقایص ساختاری انجام نمی‌دهند، اما پلیمرهای نیمه‌رسانا نقش مهمی در انتقال حامل‌های بار نیز خواهند داشت [۱۲،۱۳].

در میان پلیمرهای نیمه‌رسانا، پلی(تری‌هگزیل 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(N,N-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

ترکیب نام برده به عنوان ضد حلال به فیلم در حال تشکیل پروسکتی 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 سلول های خورشیدی نام برده است.

تجربی

مواد

حلال های دی کلروبنزن، استونیتریل، هگزان، دی متیل فرمامید (DMF) و دی متیل سولفوکسید (DMSO) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شده و همگی در حالت بی آب استفاده شدند. پتاسیم کربنات (K_2CO_3)، پالادیم (II) استات ($Pd(OAc)_2$) و ۲-برموهگزیل تیوفن از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند. فرمامیدینوم یدید (FAI) با خلوص بیش از ۹۹/۵٪، سرب یدید (PbI_2) با خلوص ۹۹/۹۹٪، سرب برمید ($PbBr_2$) با خلوص ۹۹/۹۹٪، متیل آمونیم برمید (MABr) با خلوص بیش از ۹۹٪ و متیل آمونیم کلرید (MACl) با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ از شرکت Greatcell Solar Materials تهیه شدند. همچنین، سزیم یدید (CsI) و لیتیم بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) امید (Li-TFSI) از شرکت Xi'an Polymer Light Technology کشور چین تأمین شدند. ترکیب Spiro-OMeTAD از شرکت Luminescence Technology Corp. شیشه رسانای پوشش یافته با قلع اکسید آلیش یافته با فلئوئور (FTO) با مقاومت ورقه ای 7Ω از شرکت LumTec Co. Ltd تهیه شد. محلول پراکنه هیدروکلئیدی قلع اکسید (SnO_2) با غلظت ۱۵٪ از شرکت Alfa Aesar Chemical تأمین شد.

دستگاه ها

خواص نورفیزیکی محلول های P3HT با طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، به کمک دستگاه UV-Vis CARRY 100 ساخت شرکت Agilent، بررسی شد. برای مطالعه توپوگرافی سطح و شکل شناسی نمونه ها، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در حالت ضربه ای 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 α با توان ۳ kV بررسی شد. اندازه گیری های نورتابی فوتونی (photoluminescence, PL) حالت پایا با میکروسکوپ

بررسی انتقال حفره موفقیت آمیز به سمت الکتروود و کاهش باز ترکیب دمولکولی بازده سلول را از ۱۸/۱٪ به ۲۰/۰٪ رساندند که حدود ۹/۵٪ افزایش بازده است. قابلیت چینش زنجیرهای پلیمری نسبت به هم موضوعی است که می تواند متغیرهای فوتولتایی را تحت تأثیر قرار دهد. در پلیمرهای مزدوجی مانند P3HT، نحوه تجمع زنجیرها و جهت گیری آنها نسبت به بستر، نقش بسیار مهمی در تعیین خواص نورفیزیکی و الکترونیکی ماده ایفا می کند.

انبوهش مولکولی در P3HT می تواند به دو شکل عمده از نوع J و H ظاهر شود که تفاوت اصلی آنها در نحوه قرارگیری زنجیرهای پلیمری نسبت به هم و نوع برهم کنش میان اوربیتال های π است. انبوهش نوع J به حالتی گفته می شود که در آن زنجیرهای پلیمری به صورت متوالی یا سر به دم (head-to-tail) کنار یکدیگر قرار می گیرند. این آرایش باعث افزایش طول هم پیوستگی الکترونی و افزایش انتقال بار و انتقال شدت جذب به طول موج های بیشتر (red-shift) می شود که معمولاً نشانه ای از نظم و هم ترازبی بهتر زنجیرهاست [۱۷، ۱۸]. انبوهش نوع H به حالتی گفته می شود که زنجیرها به صورت موازی و نزدیک (face-to-face) روی هم قرار می گیرند که به تداخل مخرب بین اوربیتال ها و کاهش شدت جذب در ناحیه طول موج بیشتر و انتقال شدت جذب به طول موج های کمتر (blue-shift) منجر می شود. این نوع انبوهش معمولاً با محدود شدن تحرک حامل های بار همراه است.

بررسی صورت بندی و شکل شناسی زنجیرهای پلیمرهای نیمه رسانا در لایه فعال می تواند روش مؤثری برای بهینه سازی عملکرد سلول های خورشیدی پروسکتی (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 می دهد. افزایش هم پوشانی اوربیتال های π در راستای زنجیرهای اصلی پلیمری، به بهبود تحرک بار منجر می شود. کیفیت بلوری و طول هم پیوستگی زنجیرهای P3HT، باعث ایجاد رقابت بین انبوهش نوع H و J می شود. ساختارهای نانوسیمی P3HT را می توان با روش های گوناگونی از جمله فراصوت [۱۹]، تابش فرابنفش [۲۰]، حلال های متعامد (orthogonal) [۲۱]، پیرسازی [۱۹]، چرخه سرمایش-گرمایش [۲۲] و بلورش برآرایی (epitaxial) [۲۳] تولید کرد. این ساختارهای فیبری در هم تنیده P3HT، موجب بهبود انتقال بار، افزایش احتمال گذر الکترونی (percolation)، افزایش تحرک حفره و نمایش خواص نوری و الکتریکی ناهمسان گرد می شوند. در این مطالعه، پس از سنتز زنجیرهای P3HT، با روش حلالی (یعنی به کمک حلال های ارتوگونال) انبوهش ساختاری به صورت نانوسیم شکل داده شد و

سپس، ترکیب ۲-بروموهگزیل تیوفن ($2/51 \text{ mmol}$ ، $0/5 \text{ mL}$ ، $0/62 \text{ g}$) به‌همراه مقداری DMA به بالن واکنش، افزوده شده و به مدت 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 به مدت 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 به کمک 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 $0/39 \text{ g}$ (با بازده ۹۰٪) منجر شد. جهت‌نظمی (regioregularity) پلیمر به کمک طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ برابر ۹۵٪ تعیین شد [۲۴، ۲۵].

تهیه نانوسیم‌های P3HT

برای آماده‌سازی محلول P3HT، مقدار 5 mg/mL از آن در دی‌کلروبنزن در دمای 50°C به مدت ۲ h حل شد. سپس، محلول به مدت 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 به مدت 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 $0/2 : 0/2 : 0/6$ تنظیم شد تا از ته‌نشینی محلول جلوگیری شود. نمونه محلول C نیز حاصل تحت تابش فرابنفش قرارگرفتن محلول B به مدت ۸ min است.

تهیه محلول پروسکتی

محلول پروسکتی با حل کردن ترکیبات PbI_2 ، MABr و FAI و PbBr_2 به ترتیب ۱، ۱/۱، ۰/۲ و $0/2 \text{ mol/L}$ در مخلوط حلال‌های DMF و DMSO با نسبت حجمی ۴ به ۱ تهیه شد. افزون بر این، $45 \mu\text{L}$ از محلول سزیم یدید (CsI) با غلظت $1/5 \text{ mol/L}$ 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 سطح‌فعال،

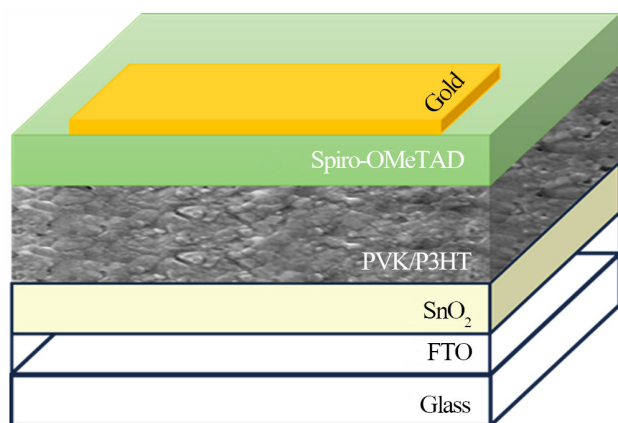
هم‌کانون پوششی معکوس (MicroTime-200) ساخت شرکت PicoQuant آلمان مجهز به لنز شیئی $\times 40$ انجام شد. برانگیزش با لیزر دیودی پالسی تک‌شیوه (با طول موج 470 nm ، پهنای پالس حدودی ۳۰ پیکوثانیه، مقدار تکرار 500 kHz و توان میانگین حدود 50 mW) انجام شد. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو X (XPS) با استفاده از سامانه UHV مدل Multimode ساخت شرکت SPECS و منبع نوری تک‌فام He I (با انرژی $21/22 \text{ eV}$) 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 10 mV و سرعت پوشش 100 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 300 W ثبت شد. این سامانه امکان ثبت طیف در بازه 300 nm تا 1100 nm با دقت تفکیک 2 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 600 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 1 mL/min انجام شد.

روش‌ها

پلیمرشدن P3HT

بالن سه‌دهانه Schlenk 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 $0/51 \text{ g}$ ($3/04 \text{ mmol}$) معادل $1/2 \text{ M}$ از K_2CO_3 از طریق یکی از دهانه‌های جانبی به بالن اضافه شد و سامانه به مدت 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 $0/14 \text{ g}$ ($0/58 \text{ mmol}$) معادل $0/231 \text{ M}$ از نئودکانوئیک اسید به‌همراه 5 mL از دی‌متیل‌استامید بی‌آب (DMA) اضافه شد. در ویال دوم، $3/9 \text{ mg}$ ($0/052 \text{ mmol}$) از $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ به‌همراه 15 mL از DMA وارد شد و این ویال نیز به مدت ۱۰ min با آرگون هوازداپی شد.



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.

این پروتون در تمام واحدهای تکرارشونده یکسان است، به همین دلیل به صورت پیک تک شاخه ظاهر می شود. انتگرال این پیک، که معادل یک پروتون (^1H) است، به عنوان مرجع برای محاسبه تعداد پروتون های سایر پیک ها استفاده می شود. ناحیه آلفا-متیلن $2/82$ و $2/58$ برای تعیین درجه نظم ساختاری پلیمر بسیار کلیدی است. هر دو پیک مربوط به پروتون های گروه متیلن (CH_2) هستند که به طور مستقیم به حلقه تیوفن متصل اند (پروتون های آلفا).

پیک اصلی و بسیار قوی در $2/82$ ppm مشخصه گروه های متیلن در اتصال های منظم سربه دم است که ساختار مطلوب پلیمر را تشکیل می دهند. پیک بسیار کوچک تر در $2/58$ ppm نشان دهنده وجود نقص ساختاری و مربوط به گروه های متیلن در اتصال های نامنظم سربه سر است. با توجه به اینکه شدت پیک $2/82$ ppm بسیار بیشتر از پیک $2/58$ ppm است، می توان نتیجه گرفت، پلیمر سنتز شده دارای نظم ناحیه ای بسیار زیادی است. هر دوی این پیک ها به دلیل جفت شدگی با پروتون های متیلن مجاور (بتا) به صورت سه شاخه ظاهر شده اند. پیک های هم پوشانی کننده و چند شاخه زنجیر آلکیل در ناحیه $1/36$ - $1/72$ ppm مربوط به سایر گروه های متیلن در زنجیر جانبی هگزیل هستند. پیک در حدود $1/72$ ppm به پروتون های بتا ($\beta\text{-CH}_2$) نسبت داده می شود. پیک های حوالی $1/45$ و $1/36$ ppm به ترتیب به پروتون های گاما ($\gamma\text{-CH}_2$) و دو گروه متیلن باقی مانده در وسط زنجیر هگزیل مربوط هستند. انتگرال مجموع این پیک ها 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

ایزوپروپانول، اتانول و آب یون زدوده در حمام فراصوت بود. پس از شست و شو و خشک کردن، شیشه FTO به مدت ۲۰ min تحت پرتو فرابنفش-ازون قرار گرفت. سپس، لایه نازکی از نانوذرات SnO_2 به روش چرخش دورانی با سرعت ۳۵۰۰ rpm به مدت ۲۰ s بر سطح اعمال شد. محلول SnO_2 با آب با نسبت حجمی ۱ به ۳ رقیق شده بود. نمونه پوشش یافته در دمای 150°C به مدت ۳۰ min در هوای آزاد قرار گرفت. لایه پروسکیت با روش چرخش دورانی تک مرحله ای و برنامه دوم مرحله ای اعمال شد: ابتدا با سرعت ۱۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ s و سپس با سرعت ۵۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ s. در مرحله دوم، ۱۰ s پیش از پایان چرخش، $150\ \mu\text{L}$ از محلول ضدحلال (با یا بدون P3HT) روی زیرلایه در حال چرخش ریخته شد. زیرلایه پوشش یافته سپس به مدت ۳۵ min در دمای 110°C قرار گرفت و سپس تا دمای اتاق سرد شد. در مرحله بعد، $20\ \mu\text{L}$ از محلول Spiro-OMeTAD به عنوان HTL روی فیلم های تشکیل شده پروسکیت با سرعت ۴۰۰۰ rpm و به مدت ۳۰ s تحت چرخش دورانی قرار گرفت. محلول Spiro-OMeTAD طبق روش مرجع [۲۶] تهیه شده بود. در نهایت، الکترو د طلا با ضخامت ۱۰۰ 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 الکترو د، در فضای Glovebox پر شده با نیتروژن انجام شد تا محیط بی اثر حفظ شود. شکل کلی از نمای کلی سلول خورشیدی مطالعه شده در طرح ۱ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

شکل ۱ (a) سوانگاری اندازه طردی (SEC) با سامانه تحلیل GPC-SEC مدل Agilent 1200 مجهز به دو ستون مدل PLgel mixed-B را نشان می دهد. به عنوان فاز متحرک از کلروبنزن استفاده شد و دستگاه با استانداردهای پلی استیرن، کالبره شد. تمام نمونه ها پیش از تزریق، با صافی از جنس پلی(تترافلوئورواتیلن) با اندازه منافذ $0/2\ \mu\text{m}$ صاف شدند تا ذرات معلق حذف شوند. پلیمر مدنظر، در بازه زمانی ۱۴ min تا ۱۸ min از ستون خارج شد. سوانگار مربوط به P3HT با وزن مولکولی حدود $45\ \text{kg/mol}$ با PDI حدود ۱/۹ مشاهده می شود. شکل ۱ (b) نمودار $^1\text{H-NMR}$ مربوط را نشان می دهد. پیکی که در ناحیه آروماتیک طیف ($6/98\ \text{ppm}$) مشاهده می شود، به پروتون متصل به حلقه تیوفن مربوط است. در یک زنجیر پلیمری کاملاً منظم با اتصال های سربه دم، محیط شیمیایی

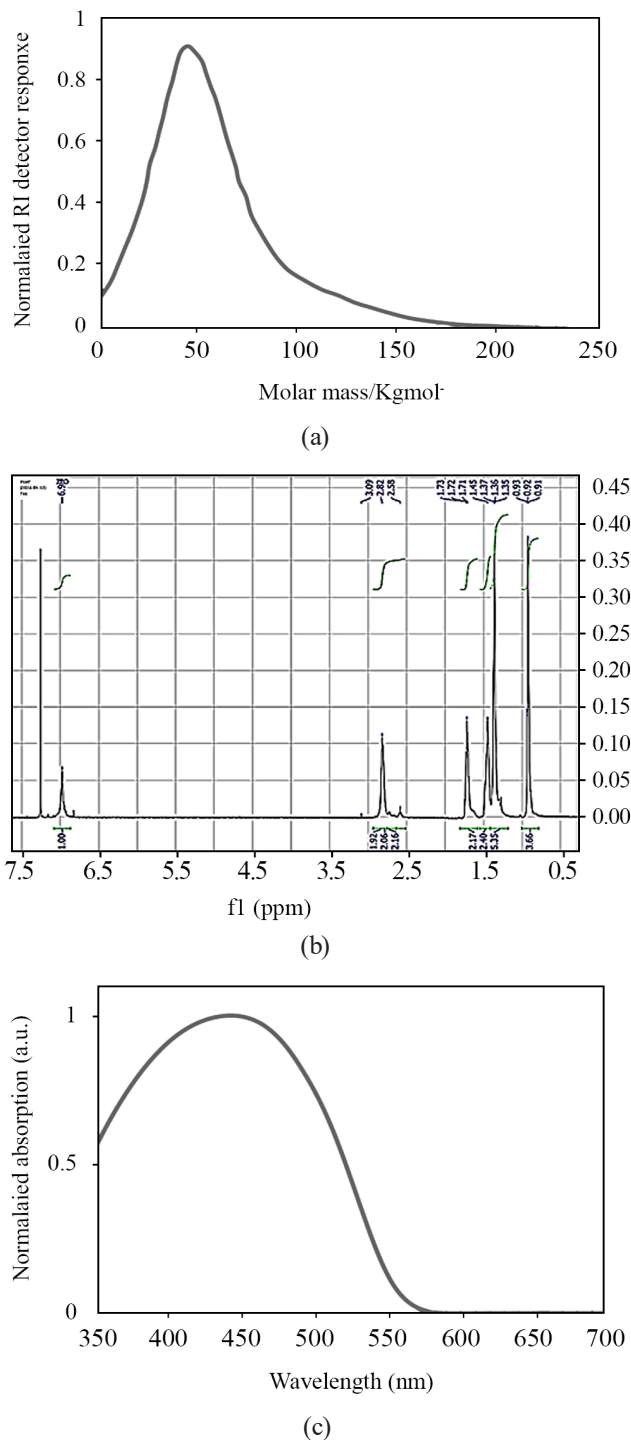
است. این پیک به دلیل جفت شدن با دو پروتون گروه متیلن مجاور آن، طبق قانون $n+1$ ، به صورت یک سه شاخه واضح دیده می شود و انتگرال آن معادل سه پروتون ($3H$) است. محاسبه جهت نظمی در پلیمرهای مزدوج مانند P3HT با استفاده از طیف سنجی 1H -NMR یکی از روش های متداول است. این محاسبه براساس نسبت شدت سیگنال های پروتون های خاص در ساختار پلیمر انجام می شود. در P3HT با زنجیر هگزیل (C_6H_{13})، دو نوع آرایش فضایی وجود دارد، جهت نظم سربهدم (head-to-tail, HT) اتصال منظم حلقه های تیوفن و جهت نظم سربه سر (head-to-head, HH) یا دم به دم (tail-to-tail, TT) اتصال نامنظم. حلقه های تیوفن. پروتون آروماتیک حلقه تیوفن با انتقال شیمیایی در حدود 7/5 ppm تا 6/5 ppm در P3HT جهت نظمی، به صورت تک تایی (s) ظاهر می شود (به دلیل تقارن) اما در P3HT جهت نظمی، ممکن است، تقسیم های اضافی (مثلاً دو گانه) دیده شود. معمولاً از دو سیگنال استفاده می شود، پروتون آروماتیک 6/98 ppm و پروتون های CH_2 مجاور به گوگرد 2/82 ppm. فرمول کلی محاسبه جهت نظمی به ترتیب معادله (۱) است:

$$\text{Regioregularity (\%)} = \left(\frac{I_{\text{HT}}}{I_{\text{HT}} + I_{\text{HH/TT}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، I_{HT} انتگرال سیگنال مربوط به اتصال دم‌به‌سر، معمولاً پروتون آروماتیک تک‌تایی است. $J_{HT/TT}$ انتگرال سیگنال به اتصال‌های نامنظم مربوط است. بر این اساس جهت‌نظمی حدود ۹۵٪ محاسبه شد. شکل ۱ (c)، آزمون UV-Vis نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد که پیک جذب پهنی را حدود ۴۴۹ nm نشان می‌دهد.

در این مطالعه، محلول‌هایی با غلظت ۵ mg/mL از P3HT تهیه شد که در آن از دی‌کلروبنزن به‌عنوان حلال خوب، هگزان به‌عنوان ضدحلال و استونیتریل به‌عنوان حلال اُرتوگونا ل برای P3HT استفاده شد. در نهایت این محلول‌ها حین فرایند پوشش‌دهی چرخشی به لایه خیس پروسکیت اضافه شدند و نقش ضدحلال را ایفا کردند. در شرایط مشابه، طیف‌های جذب نوری محلول‌های P3HT با افزوده‌شدن به ترکیب حلالی (DMF/DMSO) به‌عنوان ترکیب حلالی پروسکیت، تحلیل شدند. مطابق شکل ۲، ترکیب محلول A با مخلوط DMF/DMSO، یک پیک گذار π - π در طول موج ۵۰۴ nm همراه با دو پیک ارتعاشی-الکترونی کم‌انرژی را در ۵۶۴/۱ و ۶۰۱/۲ nm نشان داد؛ این پیک‌ها به‌ترتیب به گذارهای A_{0-1} و A_{0-0} نسبت داده شدند [۱۷، ۱۸].

افزودن مخلوط P3HT به DMF/DMSO در شرایط محلولی نمونه B باعث تغییرات شایان توجهی شد، به طوری که یک گذار



شکل ۱- (a) آزمون SEC از P3HT سنتز شده، (b) آزمون $^1\text{H-NMR}$ در بسامد ۶۰۰ MHz و (c) آزمون UV-Vis از نمونه P3HT سنتز شده در حلال کلروبنزن.

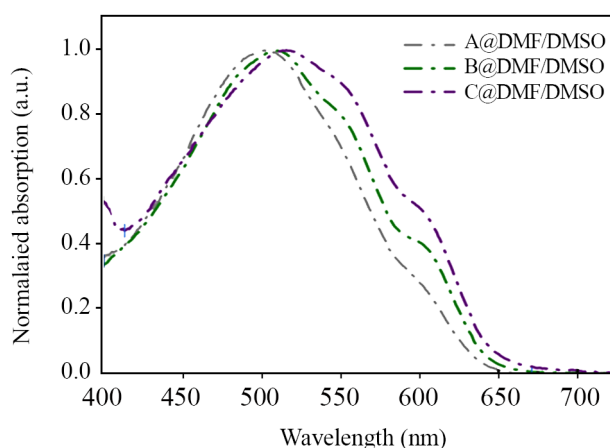
Fig. 1. (a) SEC test of synthesized P3HT, (b) ^1H -NMR test at 600 MHz, and (c) UV-Vis test of synthesized P3HT sample in chlorobenzene solvent.

می شوند که رنگ سازها (مولکول های جذب کننده نور) به گونه ای آرایش یابند که گذارهای الکترونیکی آنها با یکدیگر جفت شوند. این نوع آرایش به نوار جذب باریک تر و افزایش فلئوئورسانس منجر می شود. در پلیمرهای نیمه رسانا، انبوهش شبه J معمولاً تحت تأثیر نظم درون زنجیری شکل می گیرند که می تواند در طیف جذب باعث انتقال شدت پیک به طول موج های بیشتر شوند [۱۷]. براساس مدل Spano [۱۷] کاهش پهنای نوار اکسیتون آزاد (W) نشان دهنده افزایش محبوس شدگی اکسیتون ها و در نتیجه افزایش طول مزدوج شدگی و بهبود آرایش مولکولی درونی است. این تغییرات، انبوهش شبه J را تقویت می کند که بهبود ویژگی های نوری و الکترونیکی ماده را در پی دارد. مقدار W را می توان با استفاده از معادله (۱) محاسبه کرد [۱۷، ۱۸]. در این معادله، (E_p) انرژی ارتعاشی کشش متقارن وینیل است که ۰/۱۸ eV در نظر گرفته شده است.

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

پهنای نوار اکسیتون آزاد (W) برای نمونه های A، B و C در ترکیب DMF/DMSO به ترتیب برابر ۲۵۱/۴، ۱۸۵/۹ و ۱۵۳/۵ meV اندازه گیری شده است. این کاهش در W، نشان دهنده افزایش طول مزدوج شدگی درون زنجیری به مقدار ۲۸٪ برای نمونه B و ۴۰٪ برای نمونه C نسبت به نمونه A است که نتیجه مهندسی حلال و تابش فرابنفش است.

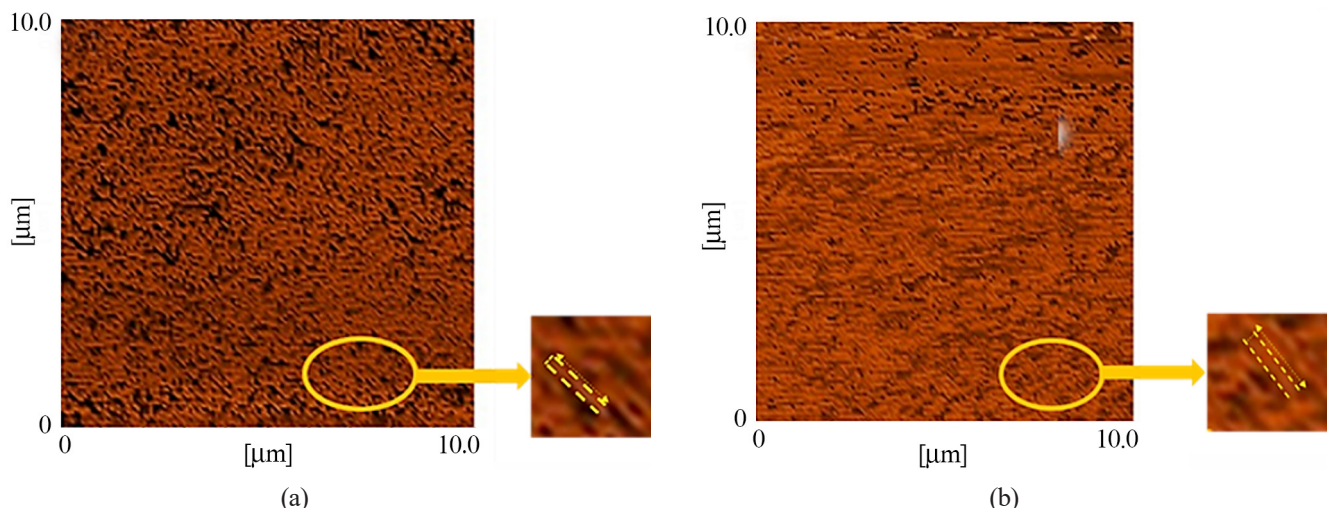
تصاویر فازی AFM نمونه های B و C در شکل ۳ نشان داده شده اند. ابعاد نانوسیم های حاصل از محلول B، ۴۰۵/۲ nm طول و ۱۳۱/۲ nm قطر و برای محلول C، ۴۱۲/۵ nm طول و ۴۰/۲ nm قطر است. نمونه تحت تابش فرابنفش (C) نانوسیم هایی با نسبت منظر بسیار بیشتر نشان می دهد. همچنین، در حالی که نمونه B هنوز شامل برخی گویچه (spherulites) است، نمونه C توزیع باریکی از نانوسیم ها را نشان می دهد. براساس شکل ۴ (a)، پیک پراش (۱۰۰) P3HT با تحلیل پراش پرتو X با تابش مایل (GIXD) برای فیلم های PVK:P3HT دارای پروسکت PVK و P3HT شناسایی شده است. شدت پیک (۱۰۰) برای نمونه های B و C به ترتیب ۱/۱۰ و ۱/۴۵ برابر نسبت به نمونه A افزایش یافته است. به طور مشابه، مساحت انتگرال گیری شده این پیک نیز برای B و C به ترتیب ۱/۱۹ و ۱/۴۵ برابر نسبت به A افزایش یافته است. این مشاهدات نشان دهنده درجه بیشتری از بلورش و بهبود نظم و آرایش زنجیرهای پلیمری در راستای زنجیر اصلی در نمونه های B و C است. مهندسی محلول و



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

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

π - π به ۵۰۹ nm انتقال پیدا کرد و پیک های پیک ارتعاشی-الکترونی کم انرژی به ۵۵۱/۲ و ۶۰۳/۹ 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 جابه جایی موج های بیشتر چشم گیرتری منجر شد، به طوری که پیک پرانرژی به ۵۱۷/۲ nm و پیک های A_{0-0} و A_{0-1} به ترتیب به ۵۵۷/۱ nm و ۶۰۸/۱ nm منتقل شدند و وضوح آنها افزایش یافت. افزایش انبوهش مولکولی و موج های بیشتر مشاهده شده در طیف UV-Vis به طور عمده به دلیل تقویت برهم کنش های پشته ای π - π و افزایش طول مولکولی با اتصال مزدوج است. این عوامل موجب تشکیل انبوهش از نوع J شده و جابه جاشدن اکسیتون ها در امتداد زنجیر اصلی پلیمری را آسان می کند که در نهایت به انتقال طیف به سمت طول موج های بلندتر منجر می شود. بنابراین، این یافته ها به روشنی نشان می دهند، مهندسی حلال و تابش فرابنفش به افزایش انبوهش مولکولی منجر می شوند. براساس مساحت انتگرال گیری شده پیک های انتقال یافته به طول موج های بیشتر، مقدار انبوهش مولکولی برای نمونه B و نمونه C در ترکیب DMF/DMSO به ترتیب به اندازه ۱۰/۱٪ و ۱۹/۲٪ افزایش یافته است. اکسیتون های آزاد، که جفت های الکترون حفره ای هستند و قابلیت حرکت آزادانه درون ماده را دارند، دارای پهنای نوار هستند که تحت تأثیر مقدار جفت شدگی الکترونیکی بین زنجیرهای پلیمری قرار دارند. در پلیمرهای نیمه رسانا مانند P3HT، جفت شدگی الکترونیکی ضعیف بین زنجیرها باعث ایجاد پهنای نوار باریک برای اکسیتون های آزاد می شود [۱۷]. این جفت شدگی محدود، احتمال جدایش اکسیتون ها به بارهای آزاد را کاهش می دهد، که بر بهره وری سلول های خورشیدی اثر منفی می گذارد. انبوهش نوع J زمانی تشکیل



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 (a) solutions B and (b) solution C in solvent (4:1) DMF-DMSO with a ratio of (50:1).

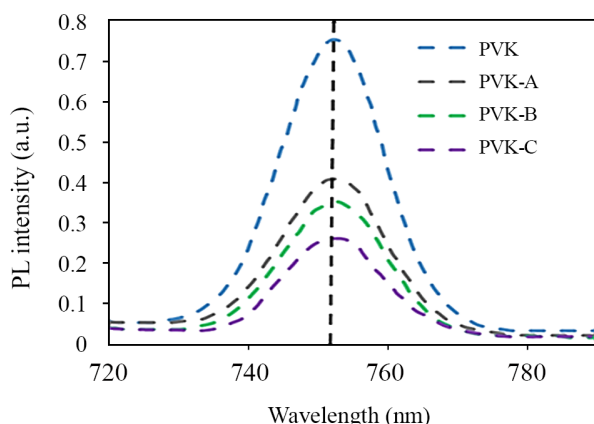
را نشان می‌دهند. این موضوع حاکی از آن است که P3HT‌های نانوسیمی، به‌ویژه نمونه C، باعث افزایش تحرک و جابه‌جایی حامل‌های حفره شده و در نتیجه احتمال بازترکیب حامل‌های بار را کاهش می‌دهند.

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 V_{oc} ، J_{sc} (ولتاژ مدار باز) و FF (ضریب پرشدگی) نیز با افزودن P3HT بهبود می‌یابد 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. به دلیل 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،

تابش با فرابنفش، به‌طور شایان توجهی باعث افزایش بلورش زنجیرهای P3HT شده‌اند و به‌ویژه بر الگوهای پشته‌ای $\pi-\pi$ ($\pi-\pi$ stacking) اثر گذاشته‌اند [۲۰]. با استفاده از قانون Bragg، فاصله بین‌صفحه‌ای (d_{100}) به ترتیب A، B و C برابر ۱۵/۷۵، ۱۵/۴۰ و ۱۵/۰۸ Å 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 (photoluminescence, 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



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

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

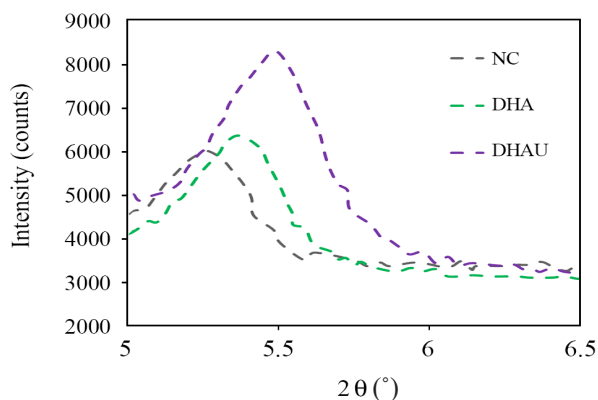
که این موضوع به کاهش بازترکیب‌های غیرتابشی منجر می‌شود و استخراج بار و جمع‌آوری بار را بهبود می‌بخشد و در نهایت به افزایش FF منجر می‌شود.

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 الکترود، 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 V_{oc} بیشتری 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، P3HT 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.

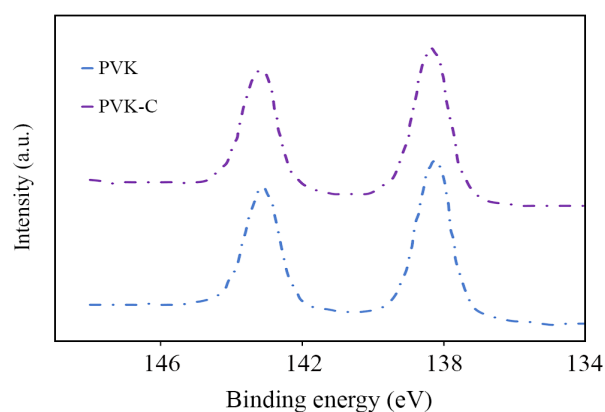
جدول ۱- مشخصات فوتوولتایی سلول‌های تهیه شده.

Table 1. Photovoltaic characteristics of the prepared cells.

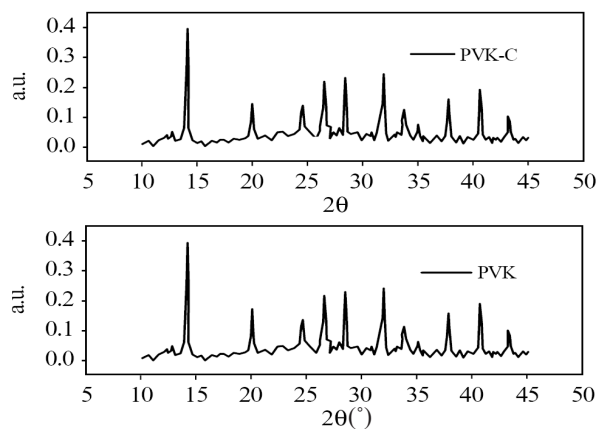
Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
PVK	22.16	0.89	60	11.83
PVK-A	22.81	1.01	64	14.74
PVK-B	23.35	1.03	69	16.59
PVK-C	23.82	1.06	71	17.92



(a)



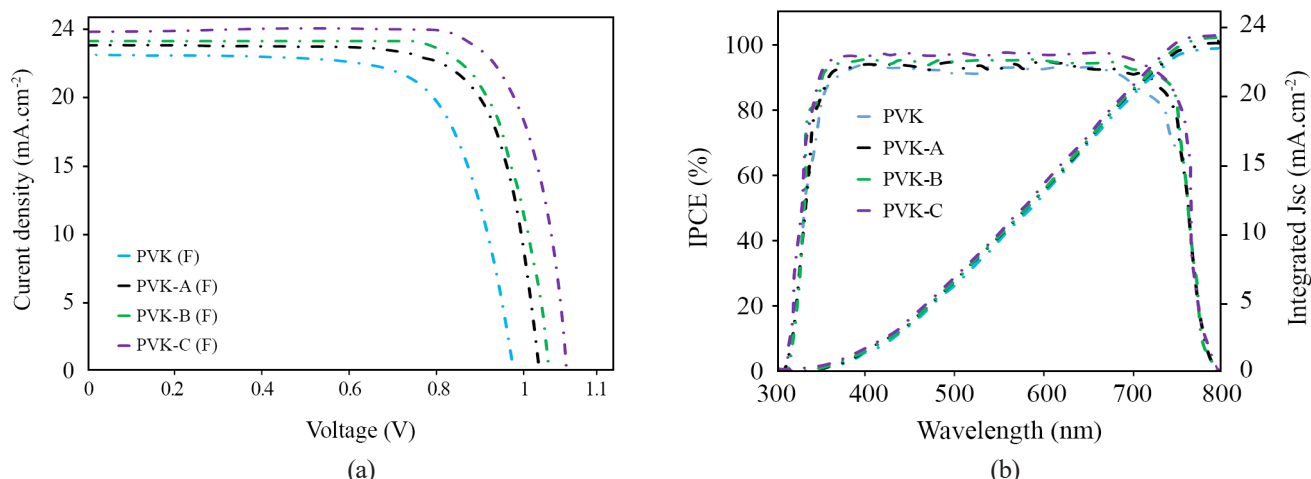
(b)



(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 اضافه شده 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 ساخته شده و (b) آزمون IPCE و حاصل از آن.

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

استخراج کارآمدتر حامل‌ها در مجاورت P3HT است. نمونه دارای نانوسیم‌های مهندسی شده نمونه C بیشترین سطح زیر منحنی را در 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

طیف‌های IPCE در شکل ۶ (b) نشان‌دهنده بهبود عملکرد با افزودن P3HT به‌ویژه برای نانوسیم‌هایی با شکل‌شناسی‌های دارای نسبت منظر بیشتر هستند. همچنین، چگالی جریان مدار کوتاه انتگرال‌گیری شده (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

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

Table 2. List of similar works in which thiophene compounds were used as HTL.

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				

پلیمری P3HT و شکل‌دهی آن‌ها به‌صورت نانوسیمی، امکان بهبود چشم‌گیر عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکیتی 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، نه‌تنها 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 پروسکیتی باشد و مسیرهای نوینی برای طراحی لایه‌های فعال با کارایی بیشتر فراهم شد.

طیف جذب P3HT با ناحیه فعال جذب نور در لایه پروسکیت، به بهره‌برداری بهتر از فوتون‌های ورودی منجر شده است. در مجموع، آزمون IPCE به‌وضوح نقش کلیدی مهندسی شکل‌شناسی P3HT را در ارتقای عملکرد نوری و الکتریکی سلول‌های پروسکیتی تأیید می‌کند. در ادامه چند نمونه از کارهای مشابه منتشرشده در جدول ۲ فهرست شده‌اند که در آن‌ها از ترکیبات تیوفتی به‌عنوان HTL استفاده شده است و با کار حاضر که در آن از P3HT در لایه فعال استفاده شده، مقایسه شده است. در این جدول تمرکز مقایسه با بهبود PCE و اختلاف PCE بهبودیافته نسبت به کنترل‌شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با بهره‌گیری از مهندسی ساختاری زنجیرهای

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.
12. Zahedi F., Pourmahdian S., Zendehtdel M., Rezasoltani E., and Nia N.Y., Poly(3-hexylthiophene) Nanowire Hole Transport Material, A Pathway to Higher-Efficiency Perovskite Solar 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.*, **65**, 477-500, 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.