نشریه علمی

تحقیقات در علوم مهندسی سطح و نانومواد

سال ۲، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

مروری کوتاه بر تاثیر نانوذرات معدنی بر عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری P3HT/PCBM

سیده لاله موسوی

گروه فیزیک، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران

چکیده

سلول‌های فتوولتائیک آلی به دلیل کاربرد بالقوه آن در صفحات خورشیدی مسطح، قابل چاپ و انعطاف‌پذیر، به عنوان رقیب جدیدی برای سلول‌های خورشیدی مبتنی بر مواد معدنی ظاهر شده است. به‌طور خاص، استفاده از ساختار ناهمسان توده‌ای در لایه فعال سلول‌های فتوولتادئیک به افزایش قابل‌توجه بازده تبدیل توان در این نوع از سلول-ها، منجر شده است. برای رسیدن به بازده بالا، مواد دهنده و گیرنده الکترون، با خواص ایده‌آل لازم هستند. در سال‌های اخیر ترکیبی از نانوذرات معدنی و پلیمر مزدوج در لایه فعال سلول خورشیدی به عنوان کاربرد بالقوه در توسعه قطعات فتوولتائیک کم هزینه شناسایی شده‌اند. تحقیقات اخیر مبنی بر تاثیر افزودن نانوذرات معدنی به پلیمر مزدوج ارزان و در دسترس P3HT/PCBM در این مقاله نقل شده‌اند که می توانند دستورالعمل‌هایی را در طراحی سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک کم هزینه ارائه دهند. همه این مواد برای کمک به جذب بیشتر نور خورشید در منطقه وسیع‌تری از طیف خورشیدی علاوه بر افزایش سرعت انتقال بار در ساختار دستگاه، طراحی شده‌اند. این بررسی بر روی توسعه سلول‌های خورشیدی ترکیبی پلیمری_معدنی تمرکز دارد.

واژه‌های کلیدی: *سلول‌های خورشیدی، پلیمر، نانوذرات معدنی، لایه فعال، P3HT/PCBM.*

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۱۸

A Short Review on the Effect of Inorganic Nanoparticles on the Performance of P3HT/PCBM Polymer Solar Cells

Seyedeh Laleh Mousavi

Department of Physics, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran

Abstract

Organic photovoltaic (OPV) cells have emerged as a new competitor to mineral-based solar cells due to their potential application in flat, printable, and flexible solar panels. In particular, OPV cells with bulk heterogeneity (BHJ) structure, in which the active layer consists of a donor and an acceptor, have led to a significant increase in the power conversion efficiency of these cells. To achieve high efficiency, electron donor and acceptor materials with ideal properties are required. In recent years, a combination of inorganic nanoparticles and conjugated polymer in the active layer of the solar cell has been identified as a potential application in the development of low-cost photovoltaic components. Recent research on the effect of adding inorganic nanoparticles to cheap and readily available P3HT/PCBM conjugated polymer is reported in this paper, which can provide guidelines in the design of low-cost photovoltaic solar cells. All these materials are designed to help absorb more sunlight in a wider area of the solar spectrum in addition to increasing the speed of charge transfer in the structure of the device. This review focuses on the development of polymer-inorganic hybrid solar cells.

Keywords: *Solar cells, Polymer, Inorganic Nanoparticles, Active layer, P3HT/PCBM.*

Received: 05/07/2023

Accepted: 09/09/2023

نویسنده مسئول: سیده لاله موسوی

نشانی: دزفول، گروه فیزیک، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی

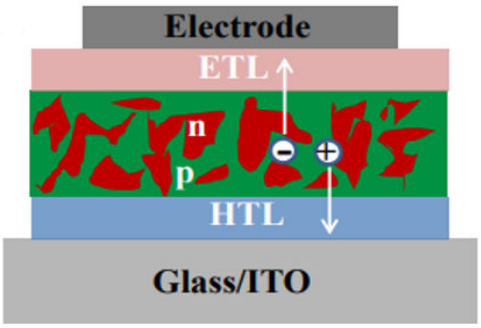
پست الکترونیکی : mousavi943@gmail.com

۱. مقدمه

تولید انرژی الکتریکی از نور خورشید یکی از راهکارهای مناسب برای مقابله با بحران انرژی است. در دهۀ گذشته، تحقیقات وسیعی در این زمینه انجام شده و سلول-های فتوولتائیک زیادی ساخته و آزمایش شدند [۱]. با این حال در این سیستم‌ها مسائلی نظیر بازدۀ تبدیل توان (PCE)[۱] و پایداری قابل قبول، هنوز حل نشده باقی مانده است. پلیمرهای رسانای آلی، مشخصه‌های منحصر بفردی نظیر قیمت پایین، سبکی، انعطاف‌پذیری، ساخت ارزان در سطوح بزرگ و قابلیت انحلال در حلال‌های آلی دارند [۲]. از طرف دیگر نیم‌رساناهای معدنی خواص الکترونیکی بهتری نظیر ثابت دی‌الکتریک بالا، جذب نوری بالا، تحرک‌پذیری[۲] بار بالا و پایداری گرمایی بهتری دارند. نانوذرات این نیم-رساناهای معدنی حتی خواص الکتریکی، نوری و لومینسانس بهتری از خود نشان می‌دهند [۳]. برای استفاده از مزایای هر دو ماده، نانوذرات نیم‌رسانای معدنی را با پلیمرهای رسانا ترکیب کرده و سلول فتوولتائی هیبریدی ساخته شد. ترکیب باندهای جذب هر دو ماده، موجب بهره-برداری بهتر از انرژی خورشیدی گردید [٤]. نظر به اهمیت لایه فعال در عملکرد سلول‌های خورشیدی و با توجه به اینکه در سایر مقالات مروری انواع سلول‌ها و ساختارهای آنها مورد بررسی قرار گرفته است، این مطالعه بر لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری انجام شده است. این مقاله مروری به اختصار به بررسی تاثیر نانوذرات معدنی مختلف بر لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری بر پایه پلیمر ارزان و در دسترس P3HT[۳] با فلورن PCBM[٤] پرداخته است. برای هر نانوذره در مورد علت انتخاب و تاثیر آنها بر پارامترهای کلیدی سلول نیز توضیحاتی ارائه شده است.

۲. عملکرد لایه فعال

ساختار ناهمگون توده‌ای (BHJ)[۵] موفق‌ترین ساختار ابداع شده توسط یو[۶] و همکاران بود [۵]. که در آن مخلوطی از مواد پلیمری دهنده[۷] و پذیرنده[۸] با فازهای جداگانه که درون هم قرار دارند، می‌تواند تشکیل شود (شکل ۱). هنگامی که نور خورشید از الکترود شفاف عبور می‌کند توسط مواد نیم-رسانای دهنده و گیرنده در لایه فعال نوری جذب می‌شود، اکسیتون‌ها (جفت الکترون–حفره محدود) تشکیل می‌شوند. سپس اکسیتون‌ها به سطح مشترک دهنده/گیرنده که در آن اکسیتون‌ها جدا می‌شوند، پخش می‌شوند. الکترون‌ها در پایین‌ترین تراز مولکولی اشغال نشده گیرنده (LUMO)[۹] و حفره‌ها در بالاترین تراز مولکولی اشغال شده دهنده (HOMO)[۱۰] جذب می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌های جدا شده توسط میدان الکتریکی داخلی رانده شده و به ترتیب به الکترودهای منفی و مثبت منتقل می‌شوند. سپس توسط الکترودها جمع‌آوری شده تا تبدیل فوتون به الکترون محقق شود.

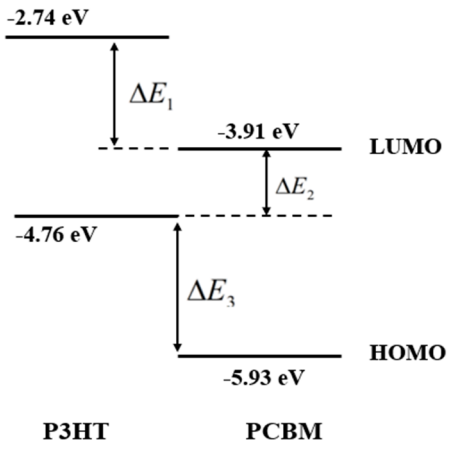


شکل ۱– ساختار ناهمگون توده‌ای (HTL لایه انتقال دهنده حفره و ETL لایه انتقال دهنده الکترون است) [۵].

از عوامل مهم در کارایی مناسب سلول خورشیدی جذب بیشتر نور خورشید است. در سلول‌های خورشیدی آلی بخاطر محدودیت طول پخش اکسیتون (حدود ۱۰ تا ۲۰ نانومتر) و تحرک‌پذیری[۱۱] کم حامل‌ها، لایۀ فعال باید نازک

[1] Power conversion efficiency
[2] Charge mobility
[3] Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
[4] [6,6]-phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester
[5] Bulk heterojunction
[6] Yu
[7] Donor
[8] Acceptor
[9] The lowest molecular orbital
[10] The highest occupied molecular orbital
[11] Mobility

باشد [٦]. از این‌رو سلول‌های خورشیدی آلی در مقایسه با سلول‌های خورشیدی معدنی، جذب نور ضعیف‌تری دارند. تبدیل موثر انرژی خورشید به انرژی الکتریکی، نیازمند جذب بیشتر در منطقهٔ مرئی طیف خورشید است. برای افزایش جذب در این نوع سلول‌ها، انتخاب مواد دهنده و پذیرنده الکترون بسیار مهم است. شکل ۲ سطوح انرژی الکترونیکی مواد دهنده و پذیرنده الکترون را در یک سیستم ترکیبی P3HT/PCBM نشان می‌دهد. باند جذب P3HT/PCBM محدوده‌ای از ۳۸۰ تا ٦۷۰ نانومتر را پوشش می‌دهد، به این معنی که فوتون‌هایی با انرژی بین ۲تا ۳/۳ eV می‌توانند توسط لایه فعال جذب شده و اکسیتون‌ها تشکیل شوند [۵]. برای استفاده بهتر از نور خورشید، مواد لایه فعال با باند جذب وسیع، مورد نیاز است و برای این منظور مواد با فاصله باند کم، روز به روز توسعه یافته و موفقیت‌های بزرگی در دهه گذشته حاصل شده است. از آنجایی که LUMO و HOMO، P3HT از PCBM بالاتر است، اکسیتون‌ها در فصل مشترک فاز P3HT و PCBM به بارهای مثبت و منفی تفکیک می‌شوند. بار منفی از طریق پایین‌ترین تراز مولکولی اشغال نشده PCBM و بار مثبت از طریق بالاترین تراز مولکولی اشغال شده P3HT منتقل شده و سپس بارها توسط الکترودها جمع‌آوری می‌شوند.



شکل ۲: تراز انرژی الکترونی P3HT و PCBM [۵].

برای دستیابی به جداسازی بار موثر، HOMO و LUMO ماده دهنده باید به ترتیب ۰/۲ تا ۰/۳ eV از ماده پذیرنده، بالاتر باشد [۵]. اگر این اختلاف خیلی کوچک باشد، بدست آوردن جداسازی بار موثر دشوار خواهد بود و اگر اختلاف خیلی بزرگ باشد، اتلاف انرژی زیادی اتفاق می‌افتد. همانطور که مشخص است، ولتاژ مدار باز (V_{oc})[1] دستگاه‌های فتوولتائیک ناهمگون توده‌ای مستقیماً با شکاف بین HOMO دهنده و LUMO پذیرنده، متناسب است [۵]. اگرچه انرژی فوتونی که می‌تواند توسط سیستم P3HT/PCBM استفاده شود بالاتر از ۲eV است، V_{oc} دستگاه فتوولتائیک آلی مبتنی بر P3HT/PCBM معمولاً حدود ۰/٦eV است، به این معنی که بیش از ۷۰ درصد انرژی در طول دوره فرآیند تبدیل فوتوالکتریک از دست می‌رود [۲]. بنابراین برای به حداقل رساندن اتلاف انرژی، فاصله بین HOMO و LUMO دهنده‌ها و پذیرنده‌ها باید با دقت تنظیم شود [۵]. علاوه بر این، تحرک پذیری حامل‌های بار الکتریکی مواد دهنده و پذیرنده نیز یک موضوع مهم برای مواد فتوولتائیک آلی است. در مقایسه با نیم‌رساناهای معدنی، مواد نیم‌رسانای آلی تحرک پذیری حامل‌های بار الکتریکی بسیار کمتری از خود نشان می‌دهند و بنابراین، چگونگی بهبود تحرک حفره یا الکترون مواد فتوولتائیک آلی یکی از اهداف حیاتی طراحی مولکولی مواد محسوب می‌شود. برای یک ماده نیم‌رسانای آلی، هر دو ویژگی انتقال[2] بار بین مولکولی و درون مولکولی بسیار مهم است [۵].

برای بهبود جذب و تحرک‌پذیری حامل‌ها در سلول‌های خورشیدی آلی از نیم‌رساناهای معدنی در کنار نیم‌رساناهای آلی می‌توان استفاده کرد. نانوذراتی نظیر ZnO، CuO، SnS، TiOx یا CdSe بعنوان پذیرنده[3] و Au، Ag یا CdSe در فیلم‌های پلیمر مزدوج بعنوان جاذب نور یا مراکز پراکندگی نور استفاده شده‌اند. لیو[4] و همکارانش بازده تبدیل توان سلول‌های خورشیدی هیبریدی SiNW/organic را در

[1] Open-circuit voltage
[2] Transport
[3] Acceptor
[4] Liu

محدودهٔ ۲/٤۷ تا ۳/۲۳ با افزایش بالای ۳۰٪ گزارش کردند [۷]. این بهبود بخاطر ترکیب با مواد معدنی است که بعلت داشتن تحرک‌پذیری حامل‌های بالا و توانایی کاهش انعکاس، نور را بطور موثری به دام انداخته و به جذب بیشتر نور منجر می‌شوند. تحقیقات نشان داده‌اند که با استفاده از نانوبلورهای CdSe و TiO_2 بعنوان پذیرندهٔ الکترون می‌توان بازده تبدیل توان را بالاتر از ۲٪ بهبود بخشید [۸].

۳. نانوذرات اکسید روی (ZnO)

نانوذرات اکسید روی (ZnO) یک کاندید مناسب جهت بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری است. این نیم رسانا خواص جالبی دارد؛ شفافیت خوب، قابلیت تحرک الکترون بالا، پهنای باند زیاد، لومینسانس در دمای اتاق قوی و... این خواص ZnO را به یک نیم‌رسانای پرکاربرد در صنعت تبدیل کرده است [۹]. مهمترین جنبه‌ی ساختار نواری ZnO این است که دارای شکاف نواری مستقیم است. شکاف نواری بین نوارهای اشغال شده و اشغال نشده (E_g) اکسید روی حدود ۳/۳۷ eV است [۱۰]. سطح انرژی رسانش نانو ذرات اکسید روی ٤/۱۹ eV- است. با توجه به تحرک-پذیری الکترون بالاتر و سطح انرژی رسانش کمتر ZnO نسبت به P3HT/PCBM، افزودن این ماده به لایه فعال سلول خورشیدی، به انتقال الکترون‌ها به کاتد کمک می‌کند.

در سال ۲۰۱۳ سانگ هون اوه[1] و همکارانش تاثیر همزمان نانوذرات ZnO در لایه فعال سلول خورشیدی با ماده فعال P3HT:PCBM و ماده DMF[2] در ماده پلیمری PEDOT:PSS را مورد بررسی قرار دادند [۱۱]. هنگامی که نانوذرات ZnO به فیلم P3HT:PCBM اضافه شدند، به دلیل اندازه بزرگ نانوذرات ZnO، سطح فیلم حاوی نانوذرات از سطح فیلم خالص P3HT:PCBM ناهموارتر بود. ناهمواری سطح فیلم بدلیل انعکاس پراکنده بین لایه فعال و الکترود بالایی، به جذب بیشتر نور منجر شد. نانوذرات ZnO همچنین بدلیل تحرک پذیری الکترونی بالا و پایین بودن نوار رسانش، باعث انتقال راحت‌تر الکترون‌ها به سمت الکترود شده و بازده تبدیل توان سلول را بهبود می‌بخشند. در واقع ایجاد میدان الکتریکی ناهمگون بین ZnO و مواد آلی، موجب جداسازی جفت الکترون–حفره شده و باعث افزایش تبدیل فوتوالکتریک می‌شود. با این رهیافت، آن‌ها به بازده ۳/۳۹ ٪ دست یافتند. تحقیقات نشان داد که افزودن ZnO به لایه فعال همچنین موجب افزایش V_{oc} و افزودن DMF به PEDOT:PSS باعث افزایش جریان اتصال کوتاه[3] (J_{sc}) سلول می‌شود. از اینرو افزودن همزمان این دو ماده به سلول خورشیدی آلی، موجب بهبود عملکرد سلول می‌شود.

٤. نانوذرات اکسید مس (CuO)

اکسید مس(CuO) نانوذره دیگری است که در بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی پلیمری موثر است. اکسید مس نیم-رسانای نوع P با شکاف نواری ۱/۲eV تا ۲/۱eV است که می‌تواند باعث افزایش جذب نور خورشید و نهایتا بهبود بازده سلول خورشیدی پلیمری گردد [۱۲]. این ماده بعلت داشتن شکاف نواری کوچک می‌تواند در آشکارسازهای نوری و سنسورهای گازی نیز مورد استفاده قرار گیرد [۱۳]. در سال ۲۰۱۵، وانینایاکه[4] و همکارانش نانوذرات CuO با درصد وزنی ۰/٦ mg/ml به لایهٔ فعال $P3HT:PC_{70}BM$، و نانو ذرات طلا را به لایهٔ میانی PEDOT:PSS، اضافه کردند[۱٤]. مشخص شد که حضور نانوذرات با شکاف نواری کمتر از ۱/٤eV باعث افزایش بلورینگی P3HT پس از حرارت دهی می‌شود. در واقع نانو ذرات CuO بطور یکنواخت در لایهٔ فعال پخش نمی‌شوند بلکه بیشتر در دهنده پخش شده و بر گاف نواری دهنده موثر هستند. در سال ۲۰۱۹ سلیم[5] و همکارانش، اثر درصدهای وزنی مختلف نانوذرات اکسید مس(CuO) تزریق شده به لایه فعال سلول خورشیدی آلی P3HT:PCBM را مورد بررسی قرار دادند[۱۵]. آن‌ها نشان دادند که سلول‌های حاوی نانوذرات، جذب و بازده بهتری نسبت به سلول‌های بدون نانوذره دارند. همچنین مشخص شد که نانوذرات باعث بلورینگی بهتر

[1] Sang Hoon Oh
[2] N,N- dimethyl formamide
[3] Short circuit current
[4] Wanninayake
[5] Salim

ناحیه فعال و زبری بیشتر سطح شده و در نتیجه تحرک-پذیری حامل‌ها را افزایش می‌دهند. لازم به ذکر است که با افزایش غلظت نانوذرات به‌علت ایجاد مکان‌های تله[1] و کاهش سرعت حامل‌ها، بازترکیب[2] حامل‌های بار الکتریکی افزایش یافته و عملکرد سلول ضعیف‌تر می‌شود.

۵. نانوذرات سولفید قلع (SnS)

نانوذرات سولفید قلع (SnS) با ساختار هشت‌وجهی[3] کاندید دیگری جهت بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی پلیمری است. این ماده بعلت داشتن گاف نواری حدود ۱/۳۵eV و ضریب جذب نوری نسبتاً بزرگ (بیشتر از $10^4\ cm^{-1}$ است)، بطور وسیعی در سلول‌های خورشیدی فیلم نازک بکار برده می‌شوند. وانگ[4] و همکارانش از ترکیب P3HT:SnS بعنوان لایهٔ فعال سلول خورشیدی هیبریدی استفاده کردند [۱۶]. بزرگ بودن ضریب جذب SnS و همچنین وسعت بازه جذب آن، موجب افزایش جذب و در نتیجه افزایش بازده تولید اکسیتون شده و بازده تبدیل توان را بهبود می‌بخشد. اگرچه SnS دارای شکاف نوار ایده‌آل و مقادیر ضریب جذب بزرگ است، اما مقاومت الکتریکی ذاتی و غلظت حامل بار کم این ماده در فیلم‌های نازک SnS، مانع استفاده گسترده از آن در کاربردهای سلول خورشیدی می‌شود. به منظور افزایش رسانایی و غلظت حامل فیلم های نازک SnS ، عناصر فلزی انتخاب شده، نظیر نقره (Ag)، آنتیموان (Sb)، بیسموت (Bi)، ایندیوم (In) و مس (Cu) بعنوان آلاینده در فیلم‌های نازک SnS اضافه شدند [۲۰-۱۷].

در سال ۲۰۲۰ موسوی و همکاران تاثیر نانوذرات SnS خالص و آلاییده با درصدهای وزنی مختلف Zn را بر لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری P3HT/PCBM را مورد بررسی قرار دادند [۲۱]. نتایج نشان داد که اضافه کردن نانوذرات به لایهٔ فعال، باعث افزایش جذب سلول و جابجایی قله به سمت طول‌موج‌های کوتاهتر[5] گردید. در واقع با وارد کردن ذرات در مقیاس نانومتری، به‌علت ایجاد بی‌نظمی در زنجیرهٔ P3HT، حرکت اکسیتون‌ها محدود می-شود. این گروه با آلاییدن Zn در ساختار SnS و بهینه کاری درصد وزنی Zn، دریافتند که با افزایش جای خالی Sn، چگالی حامل‌ها و هدایت الکتریکی افزایش می‌یابند.

در سال ۲۰۱۶ کومار[6] و همکارانش خواص نوری و الکتریکی فیلم‌های SnS آلاییده شده به Cu با روش انباشت افشانه‌ای[7] را بررسی کردند [۲۲]. آنها نشان دادند که با افزودن Cu به SnS چگالی و تحرک‌پذیری حامل‌ها نیز افزایش می‌یابد. در سال ۲۰۱۷ بیومریدی[8] و همکارانش خواص نوری و الکتریکی نانوذرات SnS آلاییده شده با Cu را که با روش سل‌ـ ژل ساخته شده بود را مورد بررسی قرار دادند [۲۳]. آن‌ها نشان دادند که با افزودن Cu به SnS گاف نواری و مقاومت ذاتی SnS بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. در سال ۲۰۲۱ موسوی و همکارانش اثر آلاییدن Cu در ساختار SnS را بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری P3HT/PCBM را مورد بررسی قرار دادند [۲۴]. آنها نشان دادند که با افزودن آلاینده Cu به نانوذارت SnS، اندازه بلورک نانوذرات کاهش داشته که ناشی از تفاوت قابل ملاحظه شعاع یونی موثر Cu و Sn است. همچنین افزایش غلظت Cu، باعث کاهش گاف نواری انرژی لایه فعال شده است. در واقع اتم‌های Cu با ایجاد تراز پذیرنده، چگالی حفره‌ها را افزایش می‌دهند که به کاهش گاف نواری لایه فعال منجر می‌شود. افزایش چگالی حامل‌ها باعث افزایش هدایت الکتریکی سلول می‌شود.

[1] Trap
[2] Recombination
[3] Octahedral
[4] Wang
[5] Blue shift
[6] Kumar
[7] Spray deposition
[8] Bommireddy

٦. نانوذرات یدید مس (CuI)

در میان نیم‌رساناهای معدنی، یدید مس (CuI) یک انتقال-دهنده حفره (HTL)[1] قوی در سلول‌های خورشیدی آلی است، زیرا دارای مزایای بسیاری مانند شکاف باند بزرگ (حدود ۳/۱ eV)، تحرک حفره بالا، آب گریزی، هزینه کم، پایداری محیطی و قابلیت پردازش محلول است [۲۵]. در سلول‌های خورشیدی آلی از CuI به عنوان HTL استفاده می‌کنند که در نتیجه پایداری بالاتر و پسماند[2] کمتر اما PCE پایین‌تر در مقایسه با دستگاه‌های کنترل مبتنی بر انتقال دهنده حفره قوی Spiro-OMeTAD است [۲۵]. اخیراً، CuI به عنوان HTL در سلول‌های خورشیدی آلی وارون با PCE عالی ۱٦/۸٪ به کار گرفته شد و قطعه در مقایسه با قطعات مبتنی بر PEDOT:PSS پایداری بهتری از خود نشان دادند [۲۵]. از آنجایی که دستگاه آلاییده با CuI دارای جذب نور ضعیف‌تری نسبت به دستگاه بدون آلاینده است ولی افزایش J_{sc} در سلول خورشیدی پلیمری وارون P3HT/PCBM را می‌توان به استخراج کارآمد حفره‌ها به الکترود نقره نسبت داد. در واقع با حضور ناخالصی CuI، یک مسیر اضافی از حامل های بار که به سمت آند منتقل می‌شوند، فراهم می-شود [۲٦].

۷. نانوذرات فلزی

امروزه نانوذرات فلزی بعلت داشتن الکترون‌های آزاد در کاربردهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوذراتی همچون طلا، نقره، مس، آلومینیوم و پلاتین با دارا بودن خواص ویژه، در زمینه‌های متفاوتی توانسته‌اند بهبود قابل توجهی ایجاد کنند. از مهمترین ویژگی‌های نانوذرات فلزی، خواص نوری آن‌هاست که طبق پدیده‌ای به نام تشدید پلاسمون سطحی[3] حاصل می‌شود. این تشدید پلاسمون سطحی بویژه برای فلزات نجیبی همچون طلا و نقره که فرکانس تشدید آن‌ها در فرکانس نور مرئی است اهمیت می‌یابد [۲۷].

پلاسمون به نوسان جمعی الکترونهای رسانش فلزات در اثر پدیده‌های مختلف همچون عبور جریان الکتریکی گفته می-شود. حال اگر این پلاسمون در سطح ذرات یا سطح فصل مشترک اتفاق بیفتد به آن پلاسمون سطحی گفته می‌شود. اما در نانوذرات فلزی به علت نسبت سطح به حجم بسیار بالا (بخصوص در ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر) نوسان جمعی الکترون‌ها بیشتر خودنمایی می‌کند و در فرکانس‌های خاصی پدیده‌ای به نام تشدید (رزنانس) پلاسمون سطحی مشاهده می‌شود [۲۸]. این فرکانس‌ها برای نانوذرات فلزی نجیبی همچون طلا و نقره در محدوده فرکانس نور مرئی است و همین امر باعث جذابیت مضاعف این پدیده می‌شود. در این نانوذرات فلزی، الکترون‌ها به صورت دسته جمعی در سطح در حال نوسان هستند [۲۸]. در هنگام برخورد نور (پرتو الکترومغناطیسی) با فرکانسی مشابه با فرکانس نوسان این الکترون‌ها، حرکت همدوسی در اثر برهمکنش با آن نور شکل می‌گیرد و تشدید رخ می‌دهد. در این هنگام گفته می-شود که تشدید پلاسمون سطحی رخ داده است. رنگ حاصل از نانو ذرات فلزی همچون بسیاری از مواد دیگر، بر اساس برهم‌کنش نور با آنها (عبور، جذب و بازتاب) تعیین می‌شود. برای مثال در صورتیکه به این نانوذرات، نور سفید که مجموعه‌ای از تمام طول موج‌هاست بتابد و نور قرمز و نارنجی جذب شود، این نانوذرات به رنگی متمایل به آبی دیده می‌شوند. دلیل این امر عدم وجود طول موج‌های مربوط به نارنجی و قرمز در نور بازتاب شده است [۲۸].

لازم به ذکر است که تشدید پلاسمون سطحی به جنس، شکل، اندازه و محیط دربرگیرنده نانوذرات بستگی دارد. بعنوان مثال برای فلزی نظیر طلا با افزایش اندازه نانوذرات، رنگ فلز از قرمز به سمت آبی میل می‌کند. ژیائوهونگ[4] و همکارانش در سال ۲۰۰۸ تاثیر ضخامت لایه طلا بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری P3HT/PCBM را مورد بررسی قرار دادند [۲۸]. آنها مشاهده کردند که طول‌موج تشدید

[1] Hole transfer layer
[2] Hysterias
[3] Resonance surface plasmon
[4] Xiaohong

پلاسمون سطحی با افزایش ضخامت فیلم طلا تغییر می‌کند. با افزایش ضخامت، جذب جابجایی قرمز[1] ناشی از فعل و انفعالات بین پلاسمون‌ها، در جزایر طلا است. از اینرو می-توان با تنظیم ضخامت، جذب در ناحیه قرمز که بیشترین سهم در جذب نور خورشید را دارد، افزایش داد.

در سال ۲۰۱۳ کونگ لیو[2] و همکاران تاثیر نانوسیم‌های سیلیکون تزئین شده با نانوذرات نقره بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری P3HT/PCBM را مورد بررسی قرار دادند. آنها مشاهده کردند که وجود نانوذرات نقره باعث افزایش ۳۰٪ جریان اتصال کوتاه و بازده تبدیل توان سلول‌ها شد. دلیل این افزایش، به دام افتادگی نور در نانوسیم‌های سیلیکون و پراکندگی پلاسمون سطحی در نانوذرات نقره گزارش شد [۲۹]. در سال ۲۰۱۷ کازوهیرو مارامو‌تو[3] و همکارانش اثر نانو ذرات فلزی مختلف را بر عملکرد سلول خورشیدی پلیمری با ساختار ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/(Cu,Au,Ag,Pd) NP/Lif/Al بررسی کردند [۳۰]. مشخص شد که وجود نانوذرات فلزی باعث افزایش جذب سلول و در نتیجه بهبود عملکرد سلول شده است. پالادیوم بهترین بازده را ایجاد کرده است.

در سال ۲۰۱۹، کاگوس[4] و همکارانش، اثر ترکیب نانوذرات ۱/۲Ag/Au۰/۳ در لایه فعال سلول خورشیدی پلیمری P3HT:PCBM را مورد بررسی قرار دادند [۳۱]. آنها نیز نشان دادند که افزودن این نانوذرات در لایه فعال باعث افزایش در میزان جذب در ناحیه فعال می‌شود. در سال ۲۰۲۰، اسپویت فتسانگ[5] و همکارانش جهت بهبود جذب سلول‌های خورشیدی پلیمری با ماده فعال P3HT:PCBM، از نانوذرات طلا با فلورسانس سبز در لایه HTL استفاده کردند[۳۲].

آنها با چینش منظم نانوذرات در لایه PEDOT:PSS، توری پراشی ایجاد کردند که با پراکندگی نور باعث افزایش جذب در لایه فعال شدند. افزودن نانوذرات طلا باعث بهبود بازدهی سلول شده است. در سال ۲۰۲۳ مکاوی[6] و همکاران تاثیر افزودن نانوذرات نئوبیوم (Nb) به لایه فعال سلول خورشیدی پلیمری P3HT/PCBM با ساختار ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Nb/MoO3/Au را مورد بررسی قرار دادند [۳۳].

نئوبیوم یک فلز انعطاف پذیر و پارامغناطیس است که در دماهای پایین به ابررسانا تبدیل می‌شود. سطح مقطع جذب نوترون حرارتی کم و مقاومت Ω.m ۱۳ تا ۱۶ در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد دارد. نانوذرات نئوبیوم در برابر دماهای بالا مقاوم هستند. به دلیل فعل و انفعالات بین زنجیره‌ای و بین لایه‌ای قوی، ترکیب آلاییده شده با Nb یک جابجایی قابل توجه به قرمز و جذب طولانی مدت از خود نشان می دهد. غلظت آلاینده Nb منجر به تشکیل حوزه‌های بلوری P3HT و PCBM شده که جمع‌آوری بار در سلول را بهبود می بخشد. همچنین وجود Nb در لایه فعال موجب تغییر مورفولوژی شده و تغییرات قابل ملاحظه‌ای در جداسازی، انتقال و جمع آوری بار ایجاد کرده است. این گروه بازده تبدیل توان ۵/۱۶ را گزارش کردند [۳۳]. خلاصه‌ای از نتایج ارائه شده در این مطالعه جهت مقایسه در جدول ۱ آمده است.

[1] Red shift
[2] Kong Liu
[3] Kazuhiro Marumoto
[4] Kacus
[5] Sopit Phetsang
[6] Mkawi

جدول ۱- مقایسهٔ سلول‌های خورشیدی مورد بررسی در این مطالعه

ساختار	PCE%	FF	سال ارائه	مراجع
ITO/PEDOT:PSS/P3HT: SnS NPs/Al	۰/۰۱	٤٥/۹۱	۲۰۰۹	[۱۶]
ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM:ZnO NPs /Al	۱/۹۱	٤۹	۲۰۱۳	[۳۴]
ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM:CuO NPs /Al	۲/۹٦	٦۸	۲۰۱٥	[۱۴]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Pd/LiF/Al	۲/۳	٥۹	۲۰۱۷	[۳۰]
ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM:Zn-SnS NPs /(Ag /Al)	۳/۷٥	٥٤	۲۰۲۰	[۲۱]
ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM:Cu-SnS NPs /(Ag /Al)	٤/۱۲	٥٤	۲۰۲۱	[۲۴]
FTO/ZnO/ P3HT:PCBM:CuI NPs/Ag	٤/۸٤	٥٦	۲۰۲۱	[۲۶]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Nb/MoO3/Au	٥/۱٦	٦٥/۷۳	۲۰۲۳	[۳۳]

٤. نتیجه‌گیری

این مقاله تاثیر انواع نانوذرات معدنی بر لایه فعال سلول خورشیدی پلیمری P3HT/PCBM را برای جذب کارآمد فوتون و جمع آوری بار در این سلول‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهد. عملکرد دستگاه را می‌توان با تطبیق سطح انرژی هر ماده افزایش داد. محققان تلاش‌ها و مطالعات گسترده‌ای را برای استفاده از نانوذرات نیم‌رسانا با شکاف باند کم به منظور افزایش بازده تبدیل توان انجام داده‌اند. این مرحله بسیار مهم است و به عنوان یک پله برای تولیدات در مقیاس بزرگ مورد توجه قرار گرفته است.

مرجع‌ها

[1] B.C. Thompson and J.M. Fréchet, . "Polymer–fullerene composite solar cells." *Angewandte chemie international edition* , **1** (2008) 58.

[2] N.Abu-Zahra and M. Algazzar, Effect of Crystallinity on the Performance of P3HT/PC70BM/n-Dodecylthiol Polymer Solar Cells. *Journal of Solar Energy Engineering,* **136** (2013) 021023.

[3] CH. Kim, SH. Cha, SC. Kim, M .Song, J .Lee, WS Shin, et al., *S*ilver Nanowire Embedded in P3HT:PCBM for High-Efficiency Hybrid Photovoltaic Device Application*s*. *ACS Nano*, **4**(2011) 3319.

[4] R. Misra, BX. Fu, A. Plagge, SE. Morgan, POSS-nylon 6 nanocomposites: Influence of POSS structure on surface and bulk properties*.* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **11**(2009) 1088.

[5] WEI. Sha, WCH. Choy, WC. Chew, "Theoretical Studies of Plasmonic Effects in Organic Solar Cells." *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics* (2013) 177.

[6] FX. Xie, WCH. Choy, CCD. Wang, WEI. Sha, Charlie CD Wang, Wei EI Sha, and Dixon DS Fung. "Improving the efficiency of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles into all polymer layers." *Applied Physics Letters* , **15** (2011).

[7] HC. Liao, CS. Tsao, TH. Lin, MH. Jao, CM Chuang et al., *Nanoparticle-Tuned Self-Organization of a Bulk Heterojunction Hybrid Solar Cell with Enhanced Performance. ACS Nano*, **6**(2012) 1657.

[8] B. Sun, E. Marx and N.C. Greenham, Photovoltaic Devices Using Blends of Branched CdSe Nanoparticles and Conjugated Polymers*. Nano Lette*rs, **7**(2003) 961.

[9] C. Klingshirn, ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem*, **6**(2007) 782.

[10] P. Nagaraju, SH. Puttaiah, K .Wantala, B .Shahmoradi, Preparation of modified ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of chlorobenzene*. Applied Water Science*, **6**(2020) 137.

[11] SH Oh, SJ Heo, JS Yang, HJ Kim. "Effects of ZnO nanoparticles on P3HT: PCBM organic solar cells with DMF-modulated PEDOT: PSS buffer layers." *ACS applied materials & interfaces* ,**22** (2013) 11530.

[12] A.E. Rakhshani, Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide a review*. Solid-State Electronics*, **1**(1986) 7.

[13] SB. Wang, CH. Hsiao, SJ. Chang, KT. Lam, A CuO nanowire infrared photodetector. *Sensors and Actuators A: Physical,* **2**(2011) 207.

[14] AP. Wanninayake, S. Gunashekar, S. Li, BC. Church, N. Abu-Zahra Abu-Zahra, Performance enhancement of polymer solar cells using copper oxide nanoparticles. *Semiconductor Science and Technology*, **6**(2015) 064004.

[15] E.Salim, S. R. Bobbara, A. Oraby, and J. M. Nunzi. "Copper oxide nanoparticle doped bulk-heterojunction photovoltaic devices." *Synthetic Metals* , **252** (2019) 21.

[16] Z .Wang, S. Qu, X. Zeng, J. Liu, C. Zhang, F. Tan, et al, The application of SnS nanoparticles to bulk heterojunction solar cells*. Journal of Alloys and Compounds*, **1**(2009) 203.

[17] S.A. Zhang and S.Y. Cheng, Zhang, Shuai, and Shuying Cheng. "Thermally evaporated SnS: Cu thin films for solar cells." *Micro & Nano Letters* , **7** (2011) 559.

[18] A. Manohari, S. Gowri, C. Dhanapandian, Manoharan, K. Santhosh Kumar, and T. Mahalingam. "Effect of doping concentration on the properties of bismuth doped tin sulfide thin films prepared by spray pyrolysis." *Materials science in semiconductor processing*, **17** (2014) 138.

[19] F. Jamali-Sheini, , M. Cheraghizade, and R. Yousefi, SnS nanosheet films deposited via thermal evaporation: The effects of buffer layers on photovoltaic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **154** (2016) 49.

[20] F. Jamali-Sheini, , M. Cheraghizade, R. Yousefi, Electrochemically synthesis and optoelectronic properties of Pb- and Zn-doped nanostructured SnSe films*. Applied Surface Science*, **443** (2018) 345.

[21] SL. Mousavi, F. Jamali-Sheini, M. Sabaeian, R .Yousefi., Enhanced solar cell performance of P3HT:PCBM by SnS nanoparticles. *Solar Energy*, **199** (2020) 872.

[22] KS .Kumar, . Manohari, C Lou, T Mahalingam, S. Dhanapandian, Influence of Cu dopant on the optical and electrical properties of spray deposited tin sulphide thin films. *Vacuum*, **128** (2016)) 226.

[23] P.R. Bommireddy, C.S. Musalikunta, C. Uppala, S.H.Park, Influence of Cu doping on physical properties of sol-gel processed SnS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **71** (2017) 139.

[24] S.L. Mousavi, F. Jamali-Sheini, M. Sabaeian, R. Yousefi, Correlation of Physical Features and the Photovoltaic Performance of P3HT:PCBM Solar Cells by Cu-Doped SnS Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **29**(2021) 15841.

[25] W.D Hu, C .Dall'.Agnese, X.F. Wang, G. Chen, M.Z. Li, et al., Copper iodide-PEDOT:PSS double hole transport layers for improved efficiency and stability in perovskite solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **357** (2018) 36.

[26] F.L.Khairulaman, , C.C. Yap, and M.H. Hj Jumali, Improved performance of inverted type organic solar cell using copper iodide-doped P3HT:PCBM as active layer for low light application. *Materials Letters*, **283** (2021) 128827.

[27] G.Cao and Y. Wang. "World scientific series in nanoscience and nanotechnology." *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications* (2011) 3551.

[28] X .Chen, C. Zhao, L. Rothberg, M.K. Ng, Plasmon enhancement of bulk heterojunction organic photovoltaic devices by electrode modification. *Applied Physics Letters*, **93** (2008).

[29] K. Liu, S. Qu, X. Zhang, F. Tan, Z. Wang, Improved photovoltaic performance of silicon nanowire/organic hybrid solar cells by incorporating silver nanoparticles. *Nanoscale research letters*, **8** (2013) 88.

[30] K. Marumoto, A. Kosuga, D. Liu, O Takeuchi, H Shigekawa, Dependence of the Device Performance of Polymer Solar Cells on the Insertion of Metal Nanoparticle Layers at the Electron-collecting Electrodes. *Electrochemistry*, **85** (2017) 272.

[31] H. Kaçuş, Ş. Aydoğan, M. Biber, Ö. Metin, M .Sevim, The power conversion efficiency optimization of the solar cells by doping of (Au:Ag) nanoparticles into P3HT:PCBM active layer prepared with chlorobenzene and chloroform solvents. *Materials Research Express*, **9**(2019) 095104.

[32] S. Phetsang, S. Nootchanat, C. Lertvachirapaiboon, R. Ishikawa and et.al. "Enhancement of organic solar cell performance by incorporating gold quantum dots (AuQDs) on a plasmonic grating." *Nanoscale Advances* , **7** (2020) 2950.

[33] E.M. Mkawi, Y. Al-Hadeethi, B. Arkook, E. Bekyarova. "Doping with Niobium Nanoparticles as an Approach to Increase the Power Conversion Efficiency of P3HT: PCBM Polymer Solar Cells." *Materials* , **6** (2023) 2218.

[34] S.H. Oh, S.J. Heo, J.S. Yang, H.J. Kim, Effects of ZnO Nanoparticles on P3HT:PCBM Organic Solar Cells with DMF-Modulated PEDOT:PSS Buffer Layers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **22**(2013). 11530.