



ISSN: 1608-9391
e-ISSN: 2664-2786

Received:17/8/2020
Accepted:10/10/2020

بناء خلية شمسية باعتماد البوليمرات من النوع n و p، وتحسين خصائصها باستخدام أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران

هيثم احمد ايوب *لايث محمد الطعان

قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة الموصل

اسعد فيصل خطاب

قسم الكيمياء / كلية العلوم/ جامعة الموصل

*E-mail: laith.altaan57@gmail.com

المخلص

تم في هذا العمل بناء خلايا شمسية بوليميرية بأساس من بوليمرات النوع n و النوع p محضرة سابقا. حيث حضرت ثمانية بوليمرات من تفاعل ثنائي فينيلين امين (P-phenylene-diamine) مع ثنائي كبريت الكربون والكبريت عن طريق البلمرة. ودرست خصائصها لمعرفة المجاميع الفعالة لها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء IR، وحيود الأشعة السينية XDR، والتاريخ الحراري للبوليمرات، وكذلك قيم معامل هول والتحركية للإلكترونات والفجوات قبل وبعد التشويب، وعند درجة حرارة الغرفة، وبأسماك بين (0.7-0.6)mm. وصنعت الخلايا الشمسية بترسيب البوليمرات n-type على شرائح Si/p-type. وبوليمرات p-type على المساحة نفسها من شرائح Si/n-type. وكان التوصيل الاومي للسيلكون بترسيب طبقة الألمنيوم بالتبخير تحت ضغط 3.5×10^{-6} Torr، اما القطب العلوي فقد رُسب من معدن النحاس على السطح المغطى بغشاء البوليمرات. اخذت خصائص I-V تحت شدة ضوء 100 mW/cm^2 ، ومن منحياتها تم حساب قيمة عامل الملء وكفاءة تحويل الطاقة. ثم تم تحسين كفاءة التحويل للخلية الشمسية باختيار اربعة بوليمرات من نوع n-type ذات الاعلى توصيلية كهربائية. واضيف للبوليمرات الاربعة وينسب معينة محلول انابيب النانو كربون نوع متعدد الجدران (multi-wall carbon nanotube -mWCNT) بنقاوة 99.9% بترسيب المزيج على شريحة Si/p-type على بطريقة (spin coating). كانت نتائج الخلايا الاربعة بعد تحسينها قد اعطت زيادة في كثافة تيار الدائرة القصيرة بين $J_{SH} = (13.8-19.8) \text{ mA/cm}^2$ ، فولتية الدائرة المفتوحة بين $V_{OC} = (0.345-0.370)$ ، وعامل الملء بمعدل حوالي $FF = (\sim 38\%)$. فيما تحسنت كفاءة التحويل بشكل ملحوظ فزادت بين $\eta = (2.6-4.48)\%$. وكانت أفضل خلية بوليميرية من نوع n-type وقد اعطت كفاءة تحويل القدرة بلغت (4.48%) فيما كانت قبل الاضافة (1.07%) أي بزيادة مقدارها 4.18%. وعليه فان دمج الأنابيب النانوية الكربونية في البوليمرات الموصلة العضوية يمكن أن يحسن أداء الخلية الكهروضوئية البوليميرية بشكل ملحوظ.

الكلمات الدالة: الخلايا الشمسية البوليميرية، انابيب الكربون النانوية، البوليمر، كفاءة التحويل للخلية الشمسية، تشويب البوليمر، توصيلية البوليمرات.

المقدمة

يعد تسخير الطاقة الشمسية باستخدام الخلايا الشمسية القائمة على المواد العضوية (ولا سيما الخلايا الشمسية البوليميرية) بديلاً جذاباً للخلايا الشمسية القائمة على السيليكون نظراً لمزايا الوزن المنخفض، والتوافر، وانخفاض تكاليف التصنيع، والتعامل الأسهل مع المنتجات الأخرى، وانخفاض الأثر البيئي أثناء التصنيع والعمليات وأوقات استرداد الطاقة القصيرة (Abdulrazzaq *et al.*, 2013). الخلية الكهروضوئية العضوية (OPV) Organic photovoltaic من الإلكترونيات التي تتعامل مع البوليمرات العضوية الموصلة أو الجزيئات العضوية الصغيرة لامتناس الضوء ونقل الشحنة. ويمكن ضبط طاقة الفجوة للمادة العضوية المستخدمة في الخلايا الشمسية العضوية عن طريق تغيير التركيب الكيميائي للمواد العضوية (Gvorgyan, 2010) وعادة يكون معامل الامتناس البصري للجزيئات العضوية مرتفعاً بحيث يمكن امتصاص كمية كبيرة من الضوء بكمية صغيرة من المواد. والعيوب الرئيسية للخلايا الكهروضوئية العضوية هي أن كفاءتها منخفضة والاستقرارية منخفضة وقل قوة مقارنة بالخلايا الكهروضوئية غير العضوية (IPV) Inorganic photovoltaic. الخلايا العضوية يؤدي امتناس الضوء إلى تكوين إكسيتونات (فجوة-إلكترون) في المواد الجزيئية بدلاً من الإلكترونات والفجوات الحرة. ونظراً لحياها الكهربائي وطاقة الربط القوية بين الفجوة والإلكترون، يمكن اعتبارها حالة متهيجة متقلة. ولقد تم تطوير الخلايا الشمسية البوليميرية لصنع خلية شمسية أكثر مرونة. ويمكن أن يكون لهذه الخلايا بنية ثنائية الطبقات أو بنية متعددة الطبقات وغير متجانسة، ولكن آلية كلا التصميمين هي نفسها (Jannat *et al.*, 2013). تتكون الطبقة النشطة من الخلايا الشمسية العضوية من مواد مانحة ومستقبلة لفصل الشحنة ونقلها. وقد تتمكن الخلايا الشمسية العضوية من التنافس مع التقنيات الكهروضوئية الأخرى في بعض التطبيقات، لأن تكاليف التصنيع مستمرة في الانخفاض (Ranabhat, *et al.*, 2016). ومن خصائصها أيضاً إمكانية ترسيبها على أرضية تتيح تنفيذها على الأسطح المنحنية أو القابلة للامتداد. والبوليمرات الموصلة هي بوليمرات عضوية تمتلك توصيلية كهربائية تتراوح من شبه الموصلات (10^{-8} S/cm) إلى المعادن (10^5 S/cm). ويجب أن تمتلك البوليمرات نظاماً مدارياً يسمح لحاملات الشحنة بالتحرك. فضلاً عن ان التشويب يحول البوليمرات غير الموصلة العازلة إلى البوليمرات الموصلة (Rahman, *et al.*, 2016). وبشكل عام فان الخلايا الشمسية البوليميرية (Polymer Solar Cell, PSC) هي خلايا شمسية مرنة وتم تصميم أول PSC من قبل مجموعة Tang في مختبر أبحاث كوداك. وتتكون PSC من طبقات على شكل أغشية رقيقة متصلة تسلسلياً ومغطاة بمادة البوليمر، وتعمل عادة كمزيج من المانح (البوليمر) ومستقبل (الفوليرين)، وتكون طبقتي المانح والمستقبل متصلين وبشكل وثيق عن طريق الترسيب (Abdulrazzaq *et al.*, 2013). هناك أنواع مختلفة من المواد لامتناس ضوء الشمس، بما في ذلك المواد العضوية مثل البوليمر المتعاقب والموصل (Ganesh, and Supriya, 2013). هذه البوليمرات تعطي مزيجاً من الخواص الفريدة المتضمنة التوصيل الكهربائي، القدرة على الخزن الشحنات، والقدرة على تبادل الأيونات. وقد درس (Dittmer *et al.*, 2000) آثار التلدين على أداء وتشكل الخلايا الكهروضوئية باستخدام تركيب خلية تحتوي على بلورات أو جزيئات مثل الأنابيب النانوية. ودرس (John and Sakthi, 2002) الخواص التركيبية والكهربائية والبصرية وزيادة التوصيلية الكهربائية. فيما استخدم (Du Pasquier *et al.*, 2005) الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار single wall nanotube SWNT للأغشية الرقيقة لتجميع الفجوات في بوليمر خلايا الشمسية العضوية وتمكن من الحصول على كفاءة تحويل 1%. وصنع (Zhuo *et al.*, 2011) سلسلة من الخلايا البوليميرية واعتمد اليود للتشويب الذي سبب توفر حاملات الشحنة الناقلة وزيادة حصاد الفوتون وزحف قم الامتناس ومدى الامتناس الموسع للطول الموجي الأطول وزيادة كثافة التيار الكهربائي مع زيادة التشويب. قام (Siddiki *et al.*, 2013) بتصميم وتصنيع خلايا شمسية بوليميرية مفردة ومزدوجة الوصلة (الطبقة) عالية الكفاءة بطاقة فجوات بوليميرية إذ تم توفير مستويات الطاقة (Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO) و (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, HOMO) للخلايا الشمسية البوليميرية (Molecular Orbital) للبوليمرات المانحة اعتماداً على مواد المستقبل المختلفة، وحصلوا على كفاءة للخلايا الشمسية البوليميرية أكثر من 8% للوصلة الواحدة، بينما حصلوا على كفاءة 10% لخلايا البوليمر ثنائية الوصلات. فيما اضاف (Keru and

(Nyamori, 2014) الأنابيب النانوية الكربونية (Carbon Nano Tubes, CNTs) لتكوين مركبات تستخدم في الخلايا الشمسية العضوية (Organic Solar Cells, OSCs). وكانت محاولة (Weiwei *et al.*, 2016) بدراسة آلية التشويب الذاتي لبوليمر مستقر لخلية عضوية وتحسين كفاءة تحويل الطاقة. وصنع (Zoromba *et al.*, 2018) خلية شمسية عضوية وتم صناعة الأغشية الرقيقة بطريقة الترسيب الحراري في درجة حرارة الغرفة. الا ان استراتيجية فعالة قام بها (Bati *et al.*, 2019) بدمج الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار في خطوط النقل الإلكتروني (Electrical Transmissions line) (ETL) لتعزيز الأداء الكهروضوئي للخلايا الشمسية البوليميرية. وكانت الكفاءة عالية وخصائص شبه الموصلات للأنابيب النانوية المنفردة الجدران تلعب دورًا حاسمًا في استخراج ونقل الإلكترونات، بينما توفر الأنابيب النانوية المتعددة الجدران توصيلية عالية في جميع منطقة القطب. وكانت دراسة (Serrano *et al.*, 2020) لسلوك أشباه موصلات عضوية من النوع n واخرى نوع p من خلال التحكم في تركيزها وتحضير الجسيمات النانوية ثم ترسيب البوليمرات بواسطة تقنية الصب البسيطة ووجدوا ان انخفاض معدل البلورة يحدث أشكالًا غير منتظمة من الجسيمات النانوية.

ويهدف عملنا هذا الى بناء خلية شمسية من مواد بوليميرية محضرة سابقا، من النوعين n و p، وذات توصيلية كهربائية عالية بعد تشويبها. ثم العمل على تحسين كفاءتها بإضافة مواد مساعدة وقد اختير لذلك محلول مركب من انابيب نانوية معين. ثم قياس ودراسة خصائص منحنى التيار-فولتية واستخراج معلمات الخرج والاستقرارية مع مرور الوقت.

آلية عمل الخلية الشمسية العضوية

تختلف المواد الكهروضوئية العضوية عن أشباه الموصلات غير العضوية من عدد من النواحي الهمة منها الإثارة المولدة ضوئياً "إكسيتونات" مرتبطة بشدة ولا تتفكك تلقائياً في أزواج الشحن ويتطلب التفكك توفير جزء من الطاقة بحدود 100 meV. وهذا يعني أن توليد حاملات الشحنة لا ينتج بالضرورة من امتصاص الضوء (Nelson, 2002). وتنتقل حاملات الشحنة عن طريق القفز بين الحالات موقعباً. وبالنسبة للخلايا الشمسية العضوية بمجرد إضاعتها، يتهيح الإلكترون من مستوى (HOMO) الى مستوى (LUMO)، وينتج زوج من الفجوة-الإلكترون تبقى مرتبطة مع بعضهما بما نسميه "حالة الإكسيتون". يأتي هذا الأخير قبل فصل الشحنات الحرة للوصول إلى هذه الحالة يحتاج الإكسيتون إلى الترحيل إلى واجهة نقل الشحنة (Interface). وبخلاف ذلك، فإنه سوف يتحد مجدداً وينتج فوتوناً آخر. ان منطقة نقل الشحنة هي الواجهة بين مادتين عضويتين، المانح يعطي الإلكترون ولديه أعلى مستوى LUMO ، والمستقبل لديه أدنى مستوى HOMO على سبيل المثال، فينتقل الإلكترون الموجود في LUMO المانح إلى LUMO الخاص بالمستقبل، وتبقى الفجوة في المانح الشكل (1) تسمى هذه العملية حالة نقل الشحنة. وفي هذه الحالة يمكن فصل الشحنات بسهولة بمجال كهربائي خارجي، إذ يتولد المجال الكهربائي نتيجة الاختلاف في دالة الشغل للقطبين. لذا يمكن تلخيص وصف تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية من خلال الخطوات التالية (Liao *et al.*, 2010):

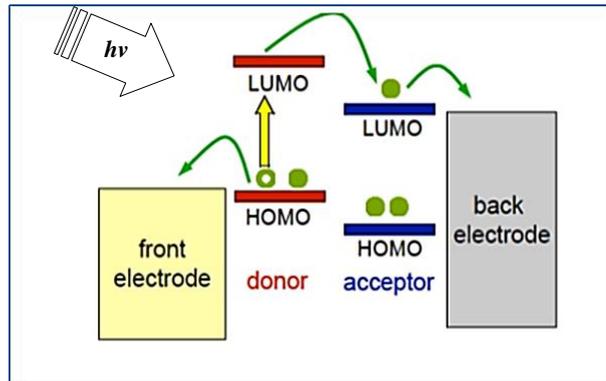
- (i) امتصاص الفوتون بواسطة الطبقة النشطة فتتشكل حالة متهيجة أي إكسيتون (ii) ينتشر الإكسيتون في منطقة الواجهة (الطبقة الفعالة). (iii) ينفصل الإكسيتون إلى إلكترون حر وفجوة حرة. (iv) فتتقل الشحنات المنفصلة إلى أقطابها الكهربائية أي الإلكترونات إلى الكاثود والثقوب إلى الأنود. ويمكن التعرف على معلمات الخلية من خصائص (التيار- فولتية) وحساب معامل الملء (FF) factor، وكفاءة تحويل الطاقة (Energy conversion efficiency (η)) ومن خلال المعادلات التالية (Roulston, 1990):

$$FF = (V_m I_m / V_{oc} I_{sc}) , \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\eta = (FF \times I_{sc} V_{oc} / P_{in}) 100\% , \quad \dots\dots\dots (2)$$

إذ ان P_{in} : القدرة الضوئية الساقطة على الخلية. 100mW/cm^2

I_m, V_m : تيار وفولتية العظمى على التوالي. I_{SC}, V_{OC} : فولتية الدائرة المفتوحة، وتيار الدائرة القصيرة على التوالي.



الشكل 1: مبدأ عمل الخلية العضوية (Azzouzi, 2013)

المواد وطرائق العمل

تم استخدام البوليمرات المحضرة في المصدر (Khattab *et al.*, 2020) والتي حضرت من تفاعل ثنائي فينيلين امين (P-phenylene-diamine) مع ثنائي كبريت الكاربون والكبريت عن طريق البلمرة بطريقة التكاثف والتفاعلات الكيميائية. وقد درست خصائص ثمانية من هذه البوليمرات المحضرة لمعرفة المجاميع الفعالة لها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وحساب أولي للتوصيلية الكهربائية قبل وبعد التشويب بطريقة عملية، وكذلك حيود الأشعة السينية، التاريخ الحراري للبوليمرات، ثم التوصيلية الكهربائية والتحريرية، في المصدر نفسه. وتميزت بوليمرات هذا العمل بكونها (مزدوجة التشويب) حيث تم تحقيق نوعين من عمليات التشويب في هذا العمل. التشويب عن طريق المزج الجيد للبوليمرات مع نسب مختلفة من يوديد الصوديوم (NaI) كمشوب ويعتبر مستقبلاً إلكترونياً والبوليمرات الناتجة هنا كانت من النوع p. والنوع الثاني هو التشويب بالبخار التي يُعرض فيها قرص البوليمر لبخار اليود (I_2) الذي يعرف باسم المانح الإلكتروني والناتج هنا من النوع n. تتم عملية التشويب في أنبوب مفرغ لفترات زمنية مختلفة. وللتعرف على نوع حاملات التوصيل في البوليمرات المستخدمة بعد التشويب p-type او n-type. استخدمت طريقة القطب الساخن والقطب الموجب والتي تعتمد على فرق التأثير الكهرو حراري كما في المصدر اعلاه. اجريت قياسات التوصيلية الكهربائية للبوليمرات الثمانية قيد الدراسة (بشكل اقراص قبل وبعد التشويب) عند درجة حرارة الغرفة، وعند أسماك بين (0.7-0.6)mm. وقد تم حساب التوصيلية باستخدام المعادلة الآتية: $\sigma = Id/A E$. وتم إثبات النتائج تجريبياً عن طريق قياس معامل هول (R_H) وباستخدام المعادلة (Thirumavalavana, 2015): $\sigma = R_H \mu$. وتم جدولة نتائج الفحص وقياس التوصيلية الكهربائية وقيم معامل هول والتحريرية للإلكترونات والفجوات للبوليمرات من النوعين في (الجدول 1 أو 2).

الجدول 1: قيم معامل هول والتحريرية والتوصيلية للبوليمرات المشوبة باليود (I_2) عند النسبة 10% نوع (n-type)

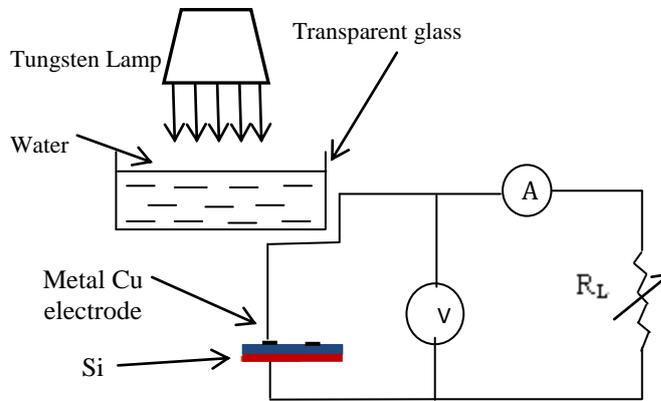
رقم النموذج	التوصيلية الكهربائية $\sigma(\Omega.cm)^{-1}$	التحريرية $\mu(cm^2/ vs)$	معامل هول $R_H (cm^3/c)$
P1	1.65×10^{-6}	56.1	-6.7×10^7
P2	2.07×10^{-6}	157	-7.57×10^7
P3	2.03×10^{-6}	51.4	-2.5×10^7
P4	1.54×10^{-6}	25.3	-1.63×10^7
P5	1.72×10^{-6}	9	-0.83×10^7
P6	1.39×10^{-6}	22.7	-1.6×10^7
P7	2.72×10^{-4}	426	-156×10^7
P8	1.4×10^{-6}	227	-15.7×10^7

الجدول 2: قيم معامل هول والتحريرية والتوصيلية للبوليمرات المشوبة بأيوديد الصوديوم (NaI) بالنسب 10% نوع (p-type).

رقم النموذج	التوصيلية $\sigma(\Omega.cm)^{-1}$	التحركية $\mu(cm^2/vs)$	معامل هول $R_H (cm^3/c)$
P1	1.4×10^{-6}	64.4	$4.59 \times 10^{+7}$
P2	3.63×10^{-6}	135.6	$3.73 \times 10^{+7}$
P3	2.59×10^{-6}	5.16	$0.19 \times 10^{+7}$
P4	1.51×10^{-7}	0.319	$2.11 \times 10^{+7}$
P5	4.43×10^{-9}	0.00110	$2.48 \times 10^{+5}$
P6	1.07×10^{-9}	0.0024	$0.22 \times 10^{+7}$
P7	6.83×10^{-7}	15.8	$2.31 \times 10^{+7}$
P8	9.003×10^{-13}	0.00185	$0.206 \times 10^{+7}$

تحضير الخلايا الشمسية

اخترت شرائح من Si/p-type ذات الاتجاه (100) ومقاومية $\Omega.cm$ (1-10)، كأرضيات بمساحة $(1cm^2)$. بعد تنظيفها وقشط طبقة الاوكسيد العازلة للشريحة كيميائياً باستخدام حامض الهيدروفلوريك (HF) المخفف بالماء بنسبة 10:1 للحصول على توصيلية أفضل. تم ترسيب البوليمرات من النوع n-type فوقها. فيما تم ترسيب بوليمرات النوع p-type على المساحة نفسها من قطع Si/n-type. وكانت عملية التوصيل الأومي للنماذج على السطح الخشن بعد ترسيب البوليمرات على السطح الصقيل من السيلكون لترسيب طبقة الالمنيوم بواسطة التبخير تحت ضغط 3.5×10^{-6} Torre وهذا يمثل القطب الخلفي للخلية. اما القطب العلوي فقد تم ترسيب Cu على السطح المغطى بغشاء البوليمرات المحضرة والمشوية مباشرة بعد ترسيب القطب الخلفي للنماذج المختارة. وربطت الدائرة الكهربائية كما في الشكل (2) للقياسات العملية.

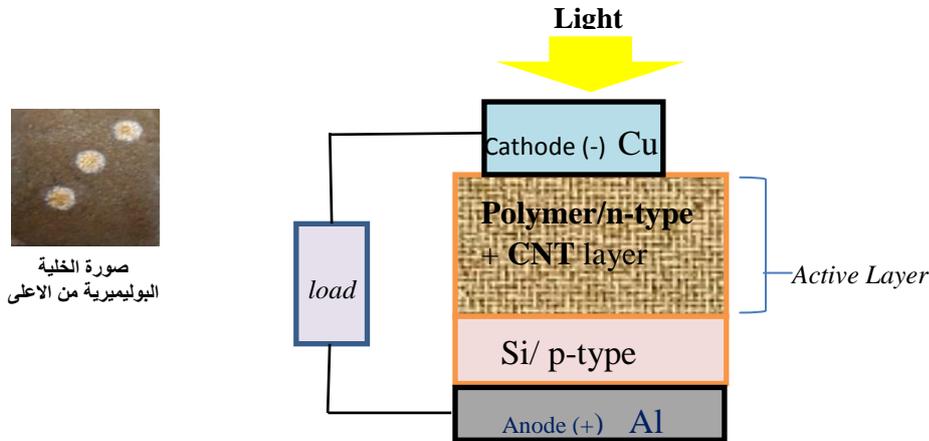


الشكل 2: مخطط الدائرة الكهربائية لمنظومة قياس (I-V) للخلية الشمسية

تُميز الخلايا الشمسية قياسات خصائص التيار والفولتية، ولتحديد كفاءة تحويل القدرة للخلايا المصنعة رسمت منحنيات التيار-فولتية تحت ضوء مصباح بقدرة داخلية $100 mW/cm^2$ ، وكما في الشكل (2)، وحساب قيمة عامل الملء F.F وكفاءة تحويل الطاقة (η) باستخدام المعادلات (1) و(2). تم جدولة النتائج للخلايا ذات بوليمر نوع n-type ونتائج الخلايا ذات البوليمر نوع p-type في (الجدول 3 و 4) تباعاً.

تم تحديد بوليمرات من نوع n-type في (الجدول 3) لتحسين كفاءة التحويل للخلية الشمسية فوق الاختيار على اربعة بوليمرات ضمن مواصفات الاعلى في التوصيلية الكهربائية، واستعين بعامل مساعد، حيث تم تحضير محلول انابيب الكربون النانوية نوع متعدد الجدران (multi wall carbon nanotube -mWCNT) بنقاوة 99.9% من شركة Sigma وينسب خلط

(2% ، 4% و 6%). وأضيف المحلول النانوي المحضر الى البوليمرات المختارة وتم ترسيب المزيج كغشاء بطريقة (spin coating). فكان تركيب الخلية كما في الشكل (3).



الشكل 3: تركيب الخلية الشمسية البوليميرية مع تركيب انابيب الكربون النانوية

النتائج والمناقشة

من (الجدول 3) لقياسات ونتائج منحنيات تيار- فولتية قبل اضافة محلول انابيب الكربون النانوية، يلاحظ ان كفاءة التحويل للخلايا الشمسية اظهرت كفاءة منخفضة ويعزى السبب الى ان المادة اللاصقة التي تم مزجها مع البوليمرات عند ترسيبها على ارضية السيليكون تعمل على تقليل التوصيل الكهربائي في البوليمرات وذلك يؤدي الى تقليل الكفاءة في الخلايا، وكذلك المقاومة المتواليية R_S والناجمة عن الفقد الاومي للسطح الامامي وعملية اعادة الاتحاد للإلكترونات والفجوات الحرة في المنطقة الفعالة للخلية بسبب قصر طول الاكسيتونات بحدود (10nm) والذي يقلل من قيمة عامل الملء.

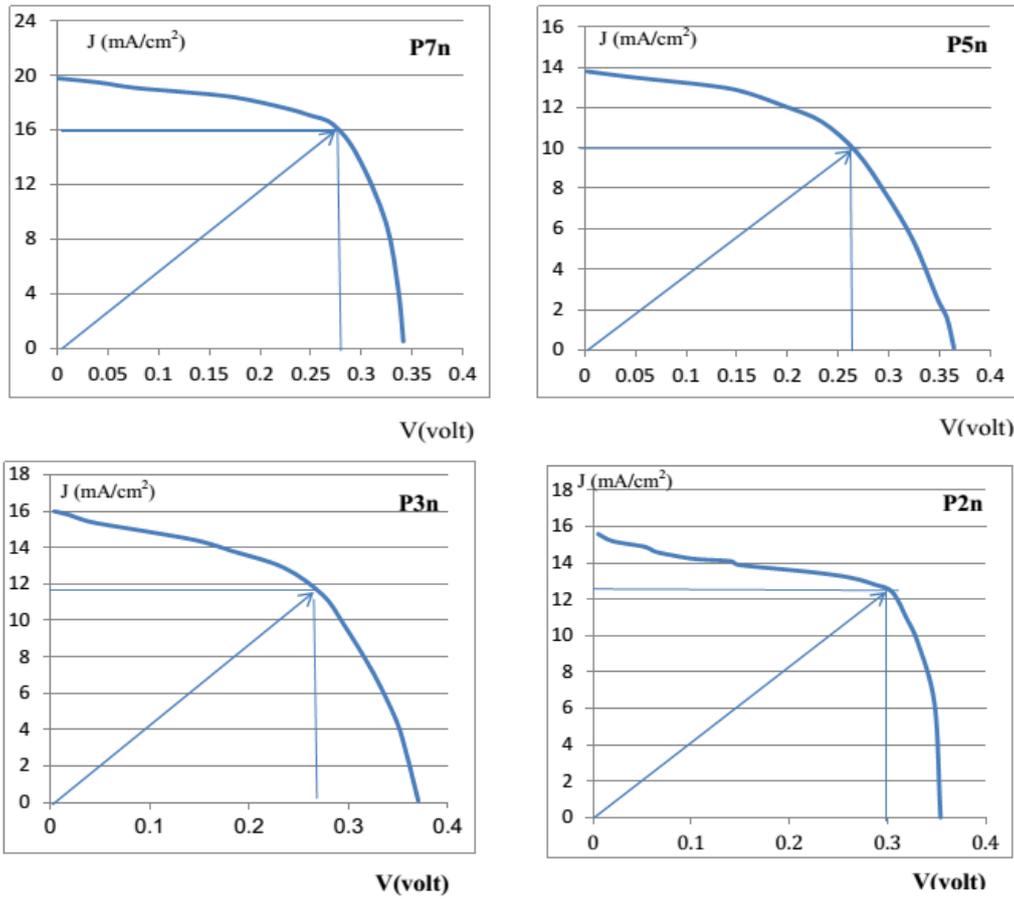
الجدول 3: نتائج خصائص J-V للأغشية الرقيقة لمختلف البوليمرات المشوبة n-types قبل اضافة المحلول النانوي

n-type polymer	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA)	V_{max} (V)	F.F	η (%)
P1	5.18	0.26	3.8	0.14	0.39	0.53
P2	9	0.22	5.5	0.14	0.38	0.77
P3	8.5	0.078	6.4	0.070	0.67	0.44
P4	12	0.130	7.5	0.082	0.39	0.61
P5	13.5	0.120	9.8	0.088	0.53	0.86
P6	5	0.250	3.6	0.210	0.60	0.75
P7	16	0.142	11	0.098	0.47	1.07
P8	10	0.132	7	0.082	0.43	0.57

الجدول 4: نتائج خصائص J-V للأغشية الرقيقة لمختلف البوليمرات المشوبة p-type قبل اضافة المحلول النانوي

p-type polymers	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA)	V_{max} (V)	F.F	η (%)
P1	11.5	0.145	7	0.108	0.45	0.75
P2	8.5	0.175	6.4	0.135	0.58	0.86
P3	13	0.163	8.8	0.126	0.52	1.11
P4	12.4	0.175	4.6	0.184	0.39	0.84
P5	8.5	0.163	5.6	0.115	0.46	0.64
P6	6.7	0.138	4.1	0.088	0.39	0.36
P7	7.8	0.136	4.9	0.085	0.39	0.41
P8	9.2	0.137	5.6	0.10	0.44	0.56

النتائج الأولية لكفاءة التحويل المنخفضة في (الجدول 3) أوجبت العمل على تحسين كفاءة التحويل بخلط العامل المساعد المقترح mWCNT مع اربعة بوليمرات مختارة وذات القيم الاعلى في التوصيلية الكهربائية وهي (P2,P3,P5,P7) نوع n-type. الخلايا الشمسية الاربعة الجديدة بعد خلطها مع المركب النانوي سميت (P2n,P3n,P5n,P7n). ثم رسمت العلاقة بين كثافة التيار J والفولتية V كما في الشكل (4)، ومنها تم حساب معاملات الخرج للخلايا وكفاءتها قبل وبعد اضافة العامل المساعد، كما في (الجدول 5).



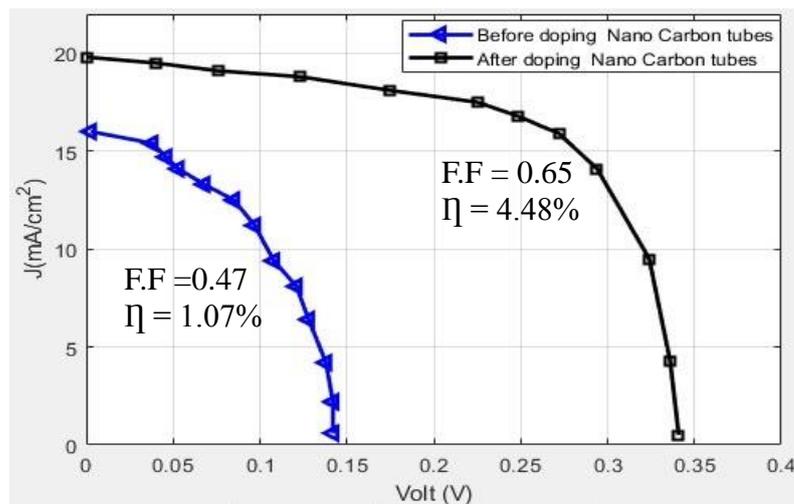
الشكل 4: منحنى خصائص J-V للخلايا الشمسية مع (P2n, P3n, P5n و P7n) بعد اضافة CNTs

الجدول 5: نتائج خصائص J-V للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة البوليميرية (P2n, P3n, P5n, P7n) بعد اضافة محلول (CNT)

The chosen Polymer	New Polymer name	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA)	V_{max} (V)	EF	$\eta\%$
P2	P2n	15.6	0.354	12.4	0.300	0.67	3.72
P3	P3n	16	0.370	11.5	0.275	0.52	3.10
P5	P5n	13.8	0.364	10	0.260	0.51	2.60
P7	P7n	19.8	0.345	16	0.280	0.655	4.48

بمقارنة نتائج (الجدول 5) بعد اضافة المركب النانوي (mWCNT) مع (الجدول 3) قبل الاضافة، يلاحظ ان كفاءة التحويل للخلايا البوليمرية قد تحسنت بشكل جيد بعد الاضافة للمركب النانوي حيث أدى ذلك الى تحسين التوصيلية الكهربائية من خلال التحركية العالية للإلكترونات، وخفض كثافة المصيدة (أي تقليل الشوائب المعدنية التي تعمل كمصائد للإلكترونات والفجوات trap density)، وتوليد ناقلات شحنة في الطبقة الفعالة، فضلا عن فصل الشحنات في المنطقة الفعالة للإلكترونات الى الكاثود والفجوات الى الأنود كما جاء في (Jariwala et al., 2013). الامر الذي ادى الى زيادة تيار الدائرة القصيرة وعامل الملء (F.F) والتي رفعت من كفاءة الخلايا البوليمرية η بعد اضافة العامل المساعد وأعطت زيادة واضحة في قيم كثافة التيار تتراوح بين $13.8-19.8 \text{ mA/cm}^2$ وكذلك الامر بالنسبة لفولتية الدائرة المفتوحة بين $0.345-0.370 \text{ V}$. حيث تم الحصول على أفضل كفاءة تحويل لخلية شمسية مع البوليمر (P7n) نوع n-type. ويعزى ذلك الى أن مركب (mWCNT) يعمل كطبقة نشطة لامتناس الضوء ضمن مدى واسع للطيف الشمسي، وكذلك يعمل على نقل الشحنة بشكل جيد بين البوليمر ومحلول انابيب الكربون النانوي، وبالتالي يؤدي الى تحسين أداء الخلية الشمسية الى قيمة مثلى. اذ أن سلاسل البوليمر يمكن ان تلتف حول جدران الأنابيب النانوية الكربونية مما يخلق تبايناً على طول جدار الأنابيب النانوية الكربونية وهذا يساعد في تفكك الشحنة الفعالة عند انقطاع توصيل البوليمر انابيب الكربون النانوية mWCNTs بسبب انخفاض طول انتشار الاكسيتون. فضلا عن ان mWCNTs المنتشرة قد تشكل مسارات حرة لحركة الاكترونات بواسطتها من خلال المركب، ويقلل من معدل إعادة اتحاد الشحنات في الطبقة النشطة. وهذا يتفق مع (Motta et al., 2005).

وتم مقارنة نتائج الخلية الشمسية (P7) النوع n قبل اضافة مركب mWCNTs وكان تيار الدائرة القصيرة $J_{sh}=16 \text{ mA/cm}^2$ وفولتية الدائرة المفتوحة 0.142 V (V_{OC}) وكفاءة تحويل الطاقة (PCE) 1.07% مع نتائج الخلية الشمسية (P7n) لنفس البوليمر ولكن بعد مزجها مع mWCNTs والتي أدت إلى تحسينات جيدة في PCE إذ بلغت كفاءة التحويل 4.48% وتيار الدائرة القصيرة $J_{sh}=19.8 \text{ mA/cm}^2$ وفولتية الدائرة المفتوحة $V_{OC} = 0.345 \text{ V}$ ، أي بزيادة مقدارها 4.18% وكما مبين في الشكل (5).



الشكل 5: مقارنة خصائص J-V للخلية الشمسية للبوليمر P7 قبل وبعد اضافة المركب النانوي

استقرار كفاءة الخلية مع الوقت

لغرض التثبت من استقرار كفاءة الخلية مع تغير الوقت، تم قياس الكفاءة للخلايا الشمسية الاربعة المختارة في البحث ولمدة شهرين، هي نيسان وحزيران ولفترة عشرة أيام. وبعدها قيست النتائج وكانت متطابقة خلال هذه الفترة في الشهرين بنسب اختلاف لا تزيد عن 0.8%. اي مطابقة للأشكال السابقة.

الاستنتاجات

على الرغم من أن الأنابيب النانوية الكربونية تعمل على تحسين خصائص الخلايا الكهروضوئية، إلا أن كفاءة تحويل الطاقة لأنابيب الكربون النانوية mWCNTs في الخلية الكهروضوئية البوليميرية الموصلة قد تعتبر ولا زالت منخفضة مقارنة بالخلية الكهروضوئية غير العضوية. والسبب في ذلك هو أن معظم الإكسيتونات المتولدة تقوم بإعادة الاتحاد في البوليمر الموصّل قبل الوصول إلى mWCNTs الموصلة وبالتالي ينقطع توصيل البوليمر بسبب أطوال انتشارها الصغيرة. ويتم نقل الإلكترونات والفجوات إلى الأقطاب الكهروكيميائية من خلال الأنابيب النانوية الكربونية والبوليمر الموصل على التوالي، ولأن الأنابيب النانوية الكربونية تعتبر مواد جيدة لامتصاص ضوء الشمس وتوليد ناقلات الشحنة، فضلا عما تتمتع به من القدرة على فصل الناقلات. بالإضافة إلى ذلك، يمكنها نقل الإلكترونات أو الثقوب بكفاءة. اي ان دمج الأنابيب النانوية الكربونية في البوليمرات الموصلة العضوية يمكن أن يحسن أداء الخلية الكهروضوئية المركبة من البوليمر والموصلة بـ mWCNT (جهد الدائرة المفتوحة، تيار الدائرة القصيرة، والكفاءة). ونتيجة لذلك تكتسب الأنابيب النانوية الكربونية أهمية كمكونات للأجهزة الكهروضوئية وكطبقة نشطة في OPVs.

المصادر

- Abdulrazzaq, O. A.; Saini, V.; Bourdo, S.; Dervishi, E.; Biris, A. S. (2013). "Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement". Center for Integrative Nanotechnology Sciences, University of Arkansas at Little Rock, Little Rock, Arkansas, USA.
- Azzouzi, M. (2016). Study of the degradation of organic Solar cells. Universitat Politècnica De Catalunya, Thesis, Ch.1,13 p.
- Bati, A.S.; Yu, L.; Tawfik, S. A.; Spencer, M. J.; Shaw, P. E.; Batmunkh, M.; Shapter, J. G. (2019). Electrically Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes-Based Electron Transporting Layers for Perovskite Solar Cell. *I- Sci. J.*, **14**, 100–112.
- Borchert, H. (2014). "Solar Cells Based on Colloidal Nano Crystals". Ch.1, Springer Series in Materials Science, Volume. 196, Springer International Publishing Switzerland. Springer Cham Heidelberg New York.
- Chen, W.; Jiao, W.; Li, D.; Sun, X.; Guo, X.; Lei, M.; Wang, Q.; Li, Y. (2016). "Cross Self n-Doping and Electron Transfer Model in a Stable and Highly Conductive Fullerene Ammonium Iodide: A Promising Cathode Interlayer in Organic Solar Cells". Published by American Chemical Society (ACS).
- Dittmer, J.J.; Lazzaroni, R.; Leclere, Ph.; Moretti, P.; Granstrom, M.; Petritsch, K.; Marseglia, E.A.; Friend, R.H.; Bredas, J.L.; Rost, H.; Holmes, A.B. (2000). Crystal network formation in organic solar cells. *Solar Energy Mater. Solar Cells. Elsevier Sci.*
- Du Pasquier, A.; Husnu, E.; Alokik, K.; Steve, M.; Manish, C. (2005). Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*, **87**, 203511.
- Ganesh, B.N.V.S; Supriya, Y.V. (2013). Recent Advancements and Techniques in Manufacture of Solar Cells: Organic Solar Cells. *International J. Electr. and Computer Sci. Engin.*, **2**, 565-573.

- Gvorgyan, S. A. (2010). Production characterization and stability of polymer solar cell devices. PH.D. Thesis Academic Advisor: Prof. Frederik C. Krebs. Solar energy Program Riso. DTU National Laboratory for Sustainable Energy.
- Jannat, A.; Rahman, M.F.; Hossain, M.S. (2013). A review study of organic photovoltaic cell. *International J. Scient. Engineer. Research.* **4**(1), 2, ISSN 2229-5518.
- John, R.K.; Sakthi, K.D. (2002). Structural, electrical, and optical studies of plasma polymerized and iodine-doped poly pyrrole. *J. Appl. Polymer Sci.*, **83**, 1856–1859, John Wiley and Sons, Inc.
- Jariwal, D.; Vinod, K.; Sangwan, L.; Lauhon, T.; Marks J.; Mark, C. (2013). Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2824–2860.
- Keru, G.; Nyamori, V.O. (2014). "A Review on Carbon Nanotube/Polymer Composites for Organic Solar Cells". Copyright ©John Wiley and Sons, Ltd.
- Khattab, A.F.; Ayoob, H.A.; Al Taan, L.M. (2020). Preparation of some n and p-type polymers from benzothiazole and study their electrical conductivity properties. *J. Education and Sci.* (to be published).
- Liao, K. S.; Yambem, S.D.; Haldar, A.; Alley, N.J.; Curran, S.A. (2010). Designs and architectures for the next generation of organic solar cell. *Energies J.*, **3**, 1212-1250; doi:10.3390/en3061212.
- Motta, N.; Waclawik, E.R.; Goh, R.; Bell, J.M. (2005). Nanotube - polymer solar cells - an alternative to silicon. *Bollettino della Comunità Scientifica in Australasia.* (16), 15-20.
- Nelson, J. (2002). Organic photovoltaic films current opinion in solid state and materials science. *Elsevier Science Ltd.*, **00006-2**(02), 87–95. All rights reserved.
- Rahman, M.S.; Hamed, W.A.; Yahya, R.B.; Muhammad, H. N. (2016). "Prospects of Conducting Polymer and Graphene as Counter Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells". Springer Science Business Media Dordrecht.
- Rajan, K.; John, D.; Sakthi, K. (2002). Structural, electrical, and optical studies of plasma polymerized and iodine-doped poly pyrrole. *J. Appl. Polymer Sci.*, **83**, 1856–1859, John Wiley and Sons, Inc.
- Ranabhat, K.; Patrikeev, L.; Revina, A.; Andrianov, K.; Lapshinsky, V.; Sofronova, E. (2016). An introduction to solar cell technology. University of Russia, Moscow, ranabhat.kiran@gmail.com.
- Roulston, D.J. (1990). "Bipolar Semiconductor Devices". Mc Graw-Hill Publishing company, (USA).
- Serrano, J.F.; Culebras, M.; Rafael. M.; Cantarero, A.; Clara, M.G.; Collins, M.N.; (2020). PEDOT thin films with n-Type thermopower. ACS applied energy materials. *American Chem. Soc.*
- Siddiki, M.K.; Venkatesan, S.; Wang, M.; Qiao, Q. (2013). "Materials and Devices Design for Efficient Double Junction Polymer Solar Cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 108. Elsevier B.V. All rights reserved. pp. 225–229.
- Thirumavalavana, S.; Mani, K.; Sagadevan, S.S. (2015). Studies on hall effect and dc conductivity measurements of semiconductor thin films prepared by chemical bath deposition (CBD). *J. Nano and electronic Physics.* **7**(4), 04024.
- Zhuo, Z.; Zhang, F.; Wang, J.; Xu, X.; Xu, Z.; Wang, Y.; Tang, W. (2011). Efficiency improvement of polymer solar cells by iodine doping. *Solid-State Electronics J.*, **63**(1), 83–88.
- Zoromba, M.Sh.; Abdel-Aziz, M.H.; Bassyouni, M.; Bahaitham, H.; Al-Hossainy, A.F. (2018). "Poly (o-phenylenediamine) Thin Film for Organic Solar Cell Applications". Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature.
-

Constructing a Solar Cell Based on n and p –type Polymers and Improve its Characteristics Using mWCNT

Haitham A. Ayooob

Laith M. Al Taan

Department of Physics/ College of Science/ University of Mosul

Asaad F. Khattab

Department of Chemistry/ College of Science/ University of Mosul

ABSTRACT

In this work, solar cells were constructed based polymers prepared as n-type and p-type. Eight polymers were prepared from the reaction of P-phenylene-diamine with carbon disulfide and sulfur by polymerization. The IR, XDR, and thermal history of polymers were studied at room temperature, with thicknesses between (0.7-0.6) mm. Also, Hall factor, the mobility for electrons and holes before and after doping were studied. The polymer solar cells (PSC) were manufactured by depositing n-type polymers on Si/p-type substrate. And p-type polymers on the same area of Si/n-type substrate. The aluminium layer was deposition as an ohmic contact on Si by evaporation under the pressure of 3.5×10^{-6} Torre the upper electrode, copper metal, was deposited on the surface covered with the polymer film. The I-V characteristics were obtained using a light with a power of 100 mW/cm^2 . From I-V curves, the value of the filling factor-FF and power conversion efficiency- η were calculated. Then to improve the efficiency, four n-type polymers were chosen with the highest electrical conductivity. A solution of 99.9% purity of multi-walled carbon nanotubes (mWCNT) was added by depositing the mixture on a Si/p-type substrate using the spin-coating method. The results of final four cells after improving showed an increasing in the short-circuit current density between $J_{sc}=(13.8-19.8) \text{ mA/cm}^2$, the open-circuit voltage between $V_{oc}=(0.345 - 0.370)\text{V}$, the FF=(~38%) where the efficiency improved significantly and increased between $\eta =(2.6-4.48)\%$. The best PSC obtained gave a $\eta =1.07\%$ before improvement, where after adding the carbon nanotube solution, it become about $\eta = 4.48\%$, that is, an increase of 4.18%. Therefore, the incorporation of carbon nanotubes into the organic conductive polymers can significantly improve the performance of the PSC.

Keywords: Polymeric Solar Cells, PSC, Carbon Nanotubes, CNT, Polymer, Solar Cell Conversion Efficiency, Polymer doping, Polymer conductivity.