

Nghiên cứu chế tạo màng polymer dẫn trên nền P3HT/PCBM bằng phương pháp phủ quay - ứng dụng trong PIN mặt trời dị thể hữu cơ

- Trần Hoàng Cao Sơn
- Lưu Kiến Quốc
- Hà Thúc Chí Nhân
- Lê Khắc Tốp
- Phan Bách Thắng
- Lâm Quang Vinh
- Trần Tuấn
- Lê Văn Hiếu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 01 tháng 10 năm 2013, nhận đăng ngày 16 tháng 01 năm 2015)

TÓM TẮT

Các màng mỏng polymer–fullerene có cấu trúc nano là một trong những vật liệu nổi bật nhất để chế tạo pin mặt trời (PMT) có chuyển tiếp dị chất thể tích (BHJ) có hiệu suất cao. Đặc biệt là các hỗn hợp của poly 3-hexythiophene (P3HT) và phenyl-C61-butiric acid methylester (PCBM) được dùng làm các vật liệu donor và acceptor. Các tính chất của P3HT và PCBM đã được nghiên cứu nhiều nhất và được xem là hệ có hiệu suất cao. Một trong những nhân tố quan trọng để có hiệu suất cao là sự chế tạo được lớp quang hoạt có bề dày và hình thái học thích hợp. Trong trường hợp lý tưởng, polymer và fullerene phải có sự tách pha trong khoảng 10-20 nm (khoảng đường

khuyết tán của exciton), có diện tích tiếp xúc giữa hai pha rộng. Sau khi các hạt tải đã được phân ly, hai pha đó phải tạo đường cho các hạt tải đến được các điện cực. Đến nay trên thực tế, cấu hình lý tưởng đó vẫn chưa đạt được. Trong công trình này chế tạo lớp quang hoạt P3HT và PCBM trên đế thủy tinh có sẵn màng điện cực ITO bằng phương pháp phủ quay. Xác định vận tốc quay, để có bề dày màng cần thiết. Nghiên cứu cấu trúc màng, tính chất quang và điện theo các hàm lượng khác nhau của PCBM trong hỗn hợp và tác dụng của việc ủ nhiệt đến hình thái học của lớp. Ứng dụng trong chế tạo pin mặt trời dị thể hữu cơ.

Từ khóa: Polymer dẫn, polymer dẫn điện, phương pháp phủ quay, P3HT, PCBM, pin mặt trời hữu cơ.

GIỚI THIỆU

Khủng hoảng năng lượng đang là một trong những nỗi lo hàng đầu của toàn thế giới trong thế kỷ XXI. Theo thống kê sơ bộ, hơn 85% năng

lượng được cung cấp hiện nay là từ dầu mỏ và khí đốt. Thiết bị pin cung cấp năng lượng từ ánh sáng mặt trời là một nguồn năng lượng sạch đang

ngày càng được quan tâm và nghiên cứu. Hiện nay, các loại pin mặt trời đã được đưa vào sản xuất chủ yếu trên nền silicon, hiệu suất chuyển hoá cao nhưng có nhược điểm là lắp ráp phức tạp, đắt tiền và trên hết là không tận dụng được đa số bước sóng của ánh sáng mặt trời. Pin mặt trời hữu cơ sẽ là một sự thay thế lý tưởng với khả năng hấp thụ vùng ánh sáng khả kiến từ ngoại cao, dễ chế tạo với giá thành rẻ và có tính linh hoạt trong ứng dụng.

Pin mặt trời polymer dẫn hiện đang thu hút được nhiều nghiên cứu với mục tiêu đặt ra là cải thiện khả năng chuyển hóa quang năng thành điện năng (PCE) nhằm có thể nâng cao tính rộng rãi trong việc ứng dụng loại vật liệu này. Có 3 yếu tố chính gây ảnh hưởng đến giá trị PCE của pin mặt trời hữu cơ: (i) Khả năng tạo ra cặp electron – lỗ trống (gọi là excitons), phụ thuộc hầu hết vào độ rộng của dải quang phổ hấp thụ và độ hấp thụ ánh sáng trong dải đó. Càng nhiều hạt ánh sáng thu nhận được, càng nhiều exciton được tạo thành. Sử dụng những polymer hoạt hóa mới như P3HT (poly 3-hexylthiophene) và PCBM (phenyl-C61-butylricacidmethylester) là lời giải cho các vấn đề trên. (ii) Khả năng phân tách exciton thành hạt tải tự do như electron và lỗ trống. Để giải quyết nhiệm vụ này, chất cho và chất nhận hạt tải phải tiếp xúc tốt với nhau, khi đó chất cho với độ âm điện cao sẽ lấy electron khỏi exciton. Chìa khóa để giải quyết vấn đề này là hòa tan hỗn hợp chất cho và chất nhận với nhau trong một dung dịch (hệ này gọi là tiếp xúc dị thể khối). (iii) Khả năng khuếch tán hạt tải đến điện cực tương ứng. Sau khi bị phân tách khỏi exciton, các hạt tải phải tìm đường để về hai điện cực tương ứng, electron về cực âm và lỗ trống về cực dương. Vì thế chúng cần độ rộng vùng cấm phù hợp để electron và lỗ trống di chuyển đúng hướng. Hơn thế nữa, độ linh động cũng cần cải thiện bằng cách tăng độ tinh thể của polymer và các vật liệu cấu thành.

Cho đến nay, P3HT và PCBM là hai chất chính được sử dụng trong hầu hết các pin mặt trời hữu cơ. Hai chất này cho hiệu suất cao nhất trong các loại pin mặt trời hữu cơ, nhưng cũng chỉ đạt hơn 7% [6]. Kết quả này xảy ra vì P3HT có độ rộng vùng cấm lớn nhất (1.9 eV) [7] so với các chất khác.

Trong bài báo này, công việc của chúng tôi tập trung vào việc chế tạo pin mặt trời hữu cơ lai hóa (OSC) dựa trên hệ P3HT/PCBM được chế tạo và tối ưu hóa bằng phương pháp phủ quay. Quá trình tối ưu hóa của chúng tôi sẽ cho phép chúng ta chế tạo OSCs với một hiệu suất chuyển đổi năng lượng (PCE) có giá trị gần bằng kết quả tối đa cho các kết quả nghiên cứu theo hướng này.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

P3HT có cấu trúc R-R và PCBM được đặt từ công ty ADS (Canada). P3HT có $M_w = 43000 \text{ g.mol}^{-1}$, độ tinh khiết 99%, PCBM có $M_w = 910 \text{ g.mol}^{-1}$, độ tinh khiết 99,5%. Hỗn hợp được cân theo các tỉ lệ và nồng độ khối lượng khác nhau. Clorobenzen đặt từ hãng Merck, độ tinh khiết 99,99% dùng để hòa tan polymer hoạt tính. Để ITO có kích thước 1 cm^2 , độ dày lớp ITO là 180 nm, điện trở mặt $10 \Omega/\text{vuông}$, được làm sạch bằng bể siêu âm với NaOH loãng, nước cất, acetone, ethanol sau đó sấy khô. Trước khi được phủ dung dịch hoạt tính lên, để còn được quay với tốc độ 1000 RPM với dung môi acetone để bảo đảm không còn bụi bẩn.

Thiết bị, phương pháp phân tích

Dung dịch polymer được tạo thành bằng phương pháp phủ quay bằng máy Spin coating G3P-8. Màng sẽ được đo phổ hấp thụ UV-Vis bằng máy UV-Vis Dynamica and Jasco V530. Phổ nhiễu xạ tia X với bức xạ $\text{CuK}_{\alpha 1}$ tại 35 kV, cường độ 30 mA, bước đo $0,02^\circ/\text{s}$, bằng máy XRD Diffraktometer D500, chụp ảnh AFM với

máy AFM Agilent 500. Đo độ dày màng bằng máy Stylus Dektak 6M.

Các mẫu được đo đường đặc trưng I-V sẽ được bốc bay điện cực nhôm lên trên. Tuy nhiên điện cực nhôm sẽ không được phủ trên các mép đế, do đó cần che mặt nạ ở những vị trí này. Điện tích điện cực nhôm vào khoảng 0,2 cm². Bước cuối cùng là tạo điện cực ITO trên đế bằng cách lau mất một phần màng đã được phủ, bằng clorobenzen. Đường đặc trưng được đo trên hệ I-V Keithley 2400.

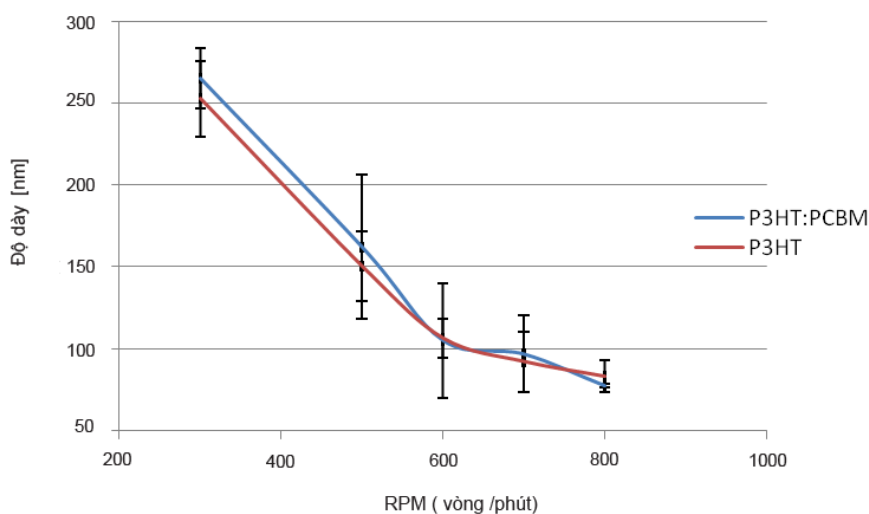
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát ảnh hưởng của vận tốc quay đối với độ dày màng P3HT và P3HT:PCBM

Phủ quay là phương pháp tương đối hiệu quả và đơn giản để chế tạo màng có độ dày nano ở quy mô phòng thí nghiệm. Dung dịch cần tạo màng được cho vào giữa đế, sau đó cho đế quay với vận tốc cao.

Nguyên tắc tạo màng của phương pháp này là sự cân bằng giữa độ nhớt của dung dịch và lực

ly tâm do máy tạo ra. Độ dày cuối cùng của màng được quyết định bởi nhiều thông số, trong đó quan trọng là vận tốc quay, độ nhớt của dung dịch và các tính chất bề mặt của dung dịch và đế. Pin mặt trời có hiệu suất cao đòi hỏi khắc khe về độ dày và độ đồng đều của màng, vì vậy chúng tôi tiến hành khảo sát độ dày màng theo vận tốc quay, đồng thời tìm ra độ dày tốt nhất để ứng dụng trong chế tạo OSC. Để thực hiện khảo sát, chúng tôi sử dụng dung dịch P3HT, PCBM có nồng độ 1wt% và hỗn hợp P3HT:PCBM được cân theo tỉ lệ khối lượng là 1:1 [11] rồi hòa tan trong clorobenzene để được nồng độ 1wt%, dung dịch polymer được nhỏ trực tiếp lên đế thủy tinh trong buồng quay với khí trơ (N₂). Đế sẽ được quay với các vận tốc, gia tốc và thời gian thích hợp để tạo màng đồng nhất trên đế. Chúng tôi thiết lập công thức chạy như sau: gia tốc 0s, thời gian quay 60s, với các vận tốc quay là 300, 500, 600, 700 và 800 rpm.



Hình 1. Đồ thị biểu diễn độ dày màng theo vận tốc quay

Có 2 phương pháp để làm bay hơi dung môi, bay hơi chậm (nhiệt độ phòng) và bay hơi nhanh (có sấy) theo [16] phương pháp bay hơi chậm cho độ kết tinh tốt hơn, vì vậy trong công trình này chúng tôi sử dụng phương pháp bay hơi chậm.

Sau khi cho bay hơi dung môi các mẫu P3HT và P3HT:PCBM được đo độ dày màng bằng phương pháp Stylus. Hình 1 cho thấy mối quan hệ giữa độ dày màng và vận tốc quay. Nhìn chung, khi tăng vận tốc quay, độ dày màng giảm dần, tuy nhiên

hai thông số này không tuyến tính với nhau. Khi tăng vận tốc từ 300 đến 600 rpm, độ dày giảm từ 265 nm đến 105 nm, khi tăng vận tốc từ 600 đến 800 rpm, độ dày màng giảm 105 nm đến 77 nm. Độ dày nhỏ nhất có thể đạt được vẫn giữ được sự đồng đều là khoảng 70-100 nm. Giữa hai màng tạo ra từ dung dịch P3HT nồng độ 1wt% và P3HT:PCBM, tỉ lệ 1:1 nồng độ 1wt% không có sự khác biệt đáng kể về độ dày. Như vậy có thể rút ra kết luận như sau: Ở vận tốc thích hợp, độ dày của màng tương đối đồng đều, có thể thấy rõ khi dùng máy đo độ dày Stylus để đo độ dày của màng theo vận tốc quay tạo màng.

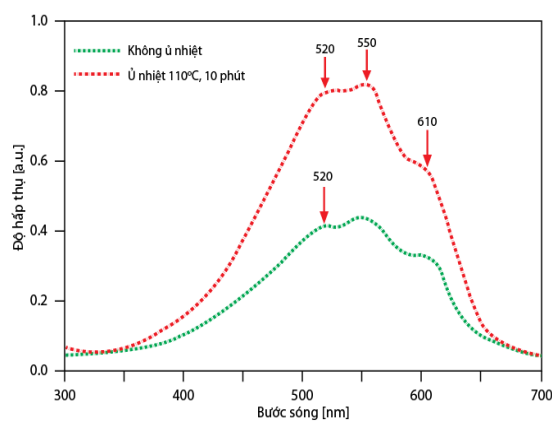
Trên thực tế, theo nhiều báo cáo [8], [9] độ dày tốt nhất của lớp màng hoạt tính này cũng từ 100 nm trở xuống, vì theo các công trình đã công bố, độ dày màng khoảng 100 nm đã hấp thụ hầu hết ánh sáng. Vì vậy chúng tôi chế tạo màng P3HT:PCBM có độ dày khoảng 100 nm và khảo sát một số tính chất của màng P3HT và P3HT:PCBM trước và sau ủ nhiệt.

Khảo sát ảnh hưởng của quá trình ủ nhiệt lên hình thái, cấu trúc màng P3HT và P3HT:PCBM

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hoạt động của pin mặt trời hữu cơ. Trong đó quan trọng nhất là ba yếu tố như sau:

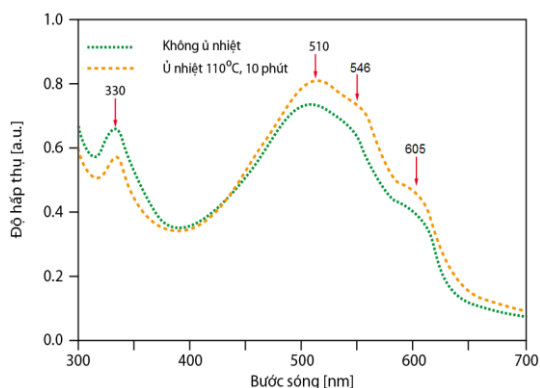
1. *Khả năng hấp thụ photon.* Đây cũng là khả năng tạo cặp điện tử - lỗ trống. Khi ánh sáng mặt trời chiếu sáng vào để thủy tinh, tại đây xảy ra hàng loạt hiện tượng quang học khác nhau, ánh sáng phân bị hấp thụ bởi lớp màng quang hoạt, phần truyền thẳng qua, phần bị tán xạ ở các mép đế. Một phần năng lượng photon được lớp quang hoạt hấp thụ và có tác dụng kích thích các nối π liên hợp trên mạch polymer cho các cặp điện tử-lỗ trống. Do đỉnh phát xạ của quang phổ mặt trời nằm trong khoảng 500-550 nm, vật

liệu quang hoạt nào có khả năng hấp thụ tốt ở vùng này sẽ nhận được nhiều năng lượng nhất và số lượng điện tử-lỗ trống (exciton) tạo ra nhiều, Hình 2 là phổ hấp thụ UV-Vis của màng P3HT. Phổ hấp thụ cho thấy P3HT hấp thụ ánh sáng trong vùng bước sóng từ 400 nm đến 650nm. Trong vùng này, P3HT có 3 đỉnh hấp thụ đặc trưng nằm trong khoảng 500 nm đến 600 nm, các đỉnh hấp thụ mạnh nằm ở khoảng 520 nm, 550 nm và 610 nm. Vị trí và hình dạng các đỉnh hấp thụ này liên quan đến nhiều tính chất khác của P3HT như độ kết tinh, khuyết tật hay chiều dài hệ nối π liên hợp. Hai đỉnh hấp thụ đầu ở bước sóng 520 nm và 550 nm đặc trưng cho liên kết π - π liên hợp trên mạch P3HT, gờ nhỏ cuối cùng bước sóng 610 nm đặc trưng cho liên kết liên phân tử giữa các mạch P3HT [10], [11].



Hình 2. Phổ hấp thụ UV-Vis của màng P3HT khi không ủ nhiệt và ủ nhiệt ở 110°C trong thời gian 10 phút

Hình 2 cho thấy khi có ủ nhiệt độ hấp thụ UV-Vis của P3HT lớn hơn khi không có ủ nhiệt và các phổ hấp thụ UV-Vis càng tốt khi đỉnh hấp thụ dịch chuyển về phía đỏ (red shift) [12]. Như vậy theo đặc điểm chung của các polymer liên hợp, có thể kết luận ủ nhiệt làm tăng độ dài liên hợp, hình thành các miền kết tinh.



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của màng P3HT:PCBM khi không ủ nhiệt và ủ nhiệt ở 110°C trong thời gian 10 phút

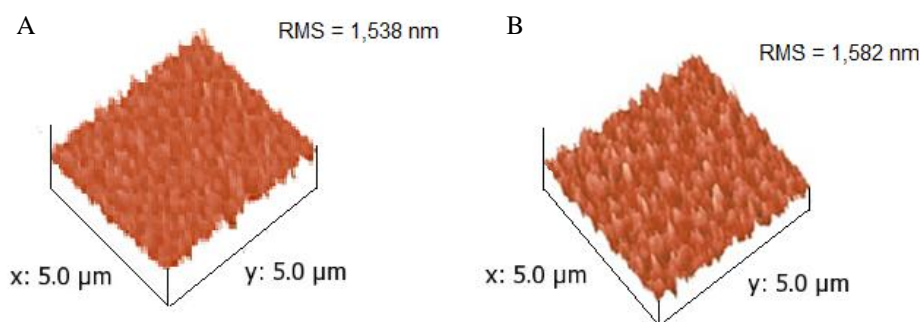
Hình 3 là phổ hấp thụ của màng P3HT:PCBM: có 4 đỉnh hấp thụ, 3 đỉnh ở vùng thấy được (của P3HT) và 1 đỉnh ở vùng tử ngoại (330 nm). Theo Y.C.Huang [13] đỉnh 330 nm là cực đại hấp thụ của PCBM. Như vậy tùy theo tỉ lệ giữa P3HT và PCBM mà cực đại các đỉnh của P3HT:PCBM sẽ thay đổi. P3HT:PCBM với nồng độ 1wt%, tỉ lệ 1:1, có các cực đại khi không ủ nhiệt là 500 nm, 542 nm và 600 nm, khi ủ nhiệt ở 110°C trong thời gian 10 phút là 510 nm, 546

nm và 605 nm. Ngoài ra, độ dày lớp màng quang hoạt này càng lớn, khả năng hấp thụ cũng tăng theo. Tuy nhiên tăng độ dày màng cũng có thể làm tăng quá trình tái hợp

2. *Khả năng phân ly hạt tải.* Để các cặp điện tử-lỗ trống có thể phân ly thành điện tử và lỗ trống, chúng tôi dùng dẫn xuất của C60 là PCBM để phân ly hạt tải từ cặp điện tử-lỗ trống. Tuy nhiên, tỷ lệ P3HT:PCBM cần được tối ưu để sự tiếp xúc giữa hai pha này là tốt nhất và không ảnh hưởng đến các tính chất khác.

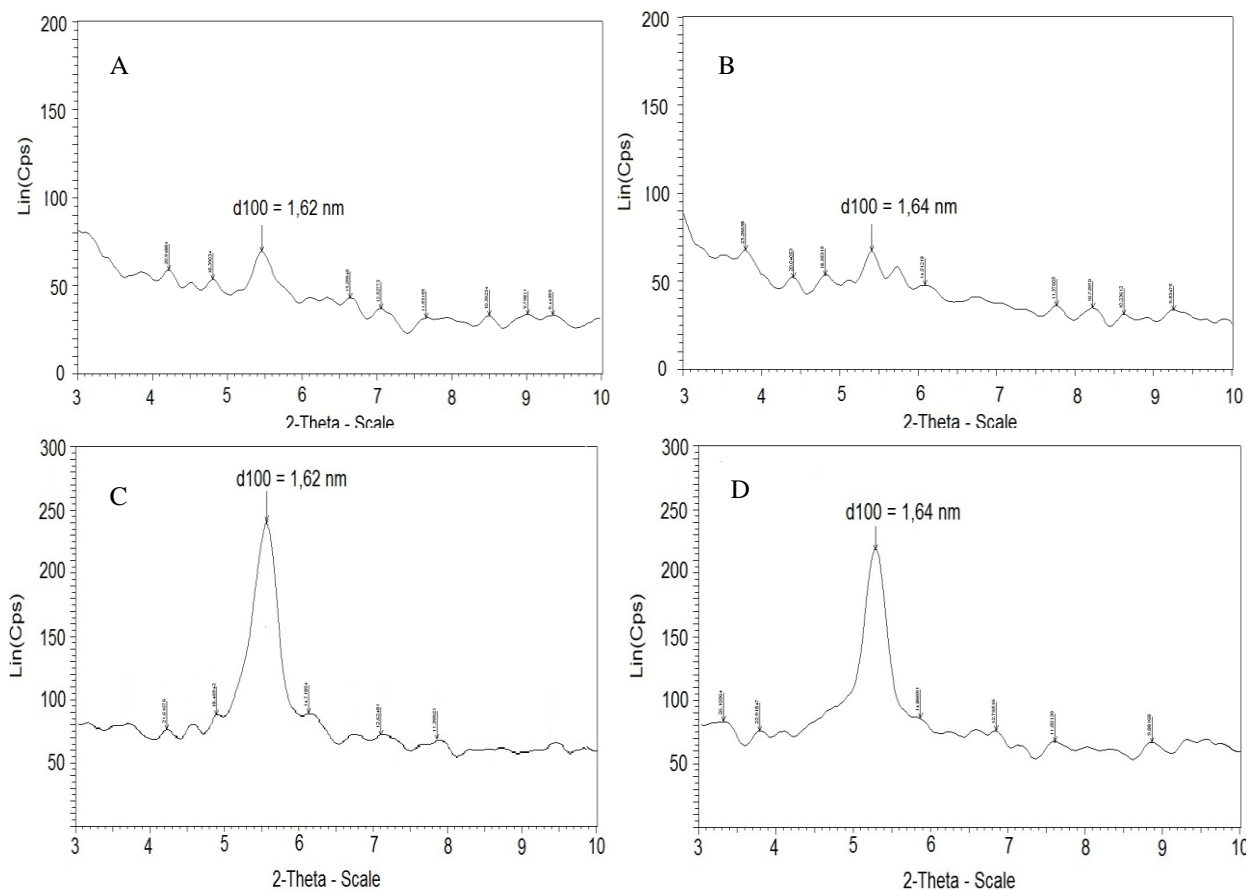
3. *Khả năng truyền tải hạt dẫn.* Khả năng này phụ thuộc vào khả năng kết tinh của P3HT. Tinh thể P3HT càng được sắp xếp chặt chẽ, hạt tải càng có khả năng di chuyển linh động để đến được điện cực tương ứng. P3HT là một polymer có khả năng kết tinh tốt. Khảo sát hình thái học của màng nhận được nhờ ảnh AFM.

Ảnh AFM cho thấy trước khi ủ nhiệt, độ gồ ghề (RMS) của màng P3HT khoảng 0,546 nm và của màng P3HT:PCBM khoảng 0,596 nm.



Hình 4. Ảnh AFM của màng P3HT (A) và P3HT:PCBM (B) ủ nhiệt ở 110°C, 10 phút

Hình 4 là ảnh AFM của màng P3HT (A) và P3HT:PCBM (1:1;1wt%) (B) sau khi ủ nhiệt ở 110°C; 10 phút, độ gồ ghề (RMS) sau ủ nhiệt của màng (A) khoảng 1,538 nm và (B) khoảng 1,582 nm. Độ gồ ghề của các mẫu chứng tỏ rằng với ủ nhiệt, bề mặt của P3HT và P3HT:PCBM gồ ghề hơn.



Hình 5. Giản đồ XRD của P3HT (A) và P3HT:PCBM (B) chưa ủ nhiệt
Giản đồ XRD của P3HT (C) và P3HT:PCBM (D) ủ nhiệt ở 110°C, 10 phút

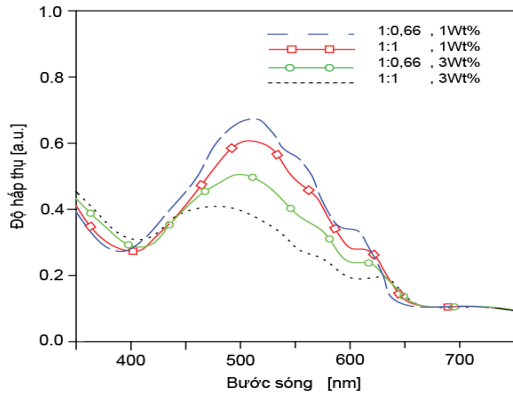
Hình 5A-C là giản đồ nhiễu xạ tia X của P3HT (mẫu 1wt%). Giản đồ XRD cho thấy mũi kết tinh đặc trưng của P3HT sắc nét ở 2 theta ~ 5,5°. Từ đây, theo công thức Bragg có thể xác định giá trị d100 của P3HT không pha tạp là 1,62nm, (d100 là khoảng cách giữa hai mạch polymer nằm liền kề nhau trong một lớp tinh thể P3HT). Hình 5B-D là giản đồ nhiễu xạ tia X của P3HT:PCBM nồng độ 1wt%, tỉ lệ 1:1. Giản đồ XRD cho thấy mũi kết tinh đặc trưng của P3HT sắc nét ở 2 theta khoảng 5,3°. Mũi kết tinh tại đây cho giá trị d(100) = 1,64 nm.

Như vậy khi trộn thêm PCBM vào P3HT mũi kết tinh đặc trưng của P3HT đã thay đổi, và khi có ủ nhiệt mũi kết tinh có cường độ lớn hơn so với khi không ủ nhiệt.

Khảo sát tính chất hấp thụ ánh sáng khả kiến và cấu trúc của màng P3HT:PCBM theo tỉ lệ và nồng độ của P3HT:PCBM.

Khảo sát phổ hấp thụ UV-Vis của P3HT:PCBM với nồng độ 1wt% (Hình 6), khi trộn thêm PCBM với P3HT càng nhiều, các mũi hấp thụ của P3HT càng dịch chuyển về vùng ánh sáng xanh (blue shift), cực đại hấp thụ với tỷ lệ 1:0,66 là 515 nm, với tỉ lệ 1:1 là 510 nm. Với nồng độ 3wt%, mẫu có tỉ lệ P3HT:PCBM là 1:0,66 có cực đại hấp thụ 498 nm và 1:1 cực đại hấp thụ là 482 nm. Phổ hấp thụ UV-Vis của các tỉ lệ 1:0,66 và 1:1 tương tự nhau về vị trí và hình dạng mũi. Với nồng độ 3wt% độ hấp thụ của tỉ lệ 1:1 nhỏ hơn so với tỉ lệ 1:0,66 và dịch chuyển về phía tím nhiều hơn, tương tự như với nồng độ 1wt%. Sự dịch chuyển này cho thấy cấu trúc kết

ting của P3HT thay đổi, các mạch P3HT mất trật tự hơn trước, trong tinh thể có nhiều khuyết tật, các nối đôi liên hợp không được tiếp nối thành mạch dài như trước [11].



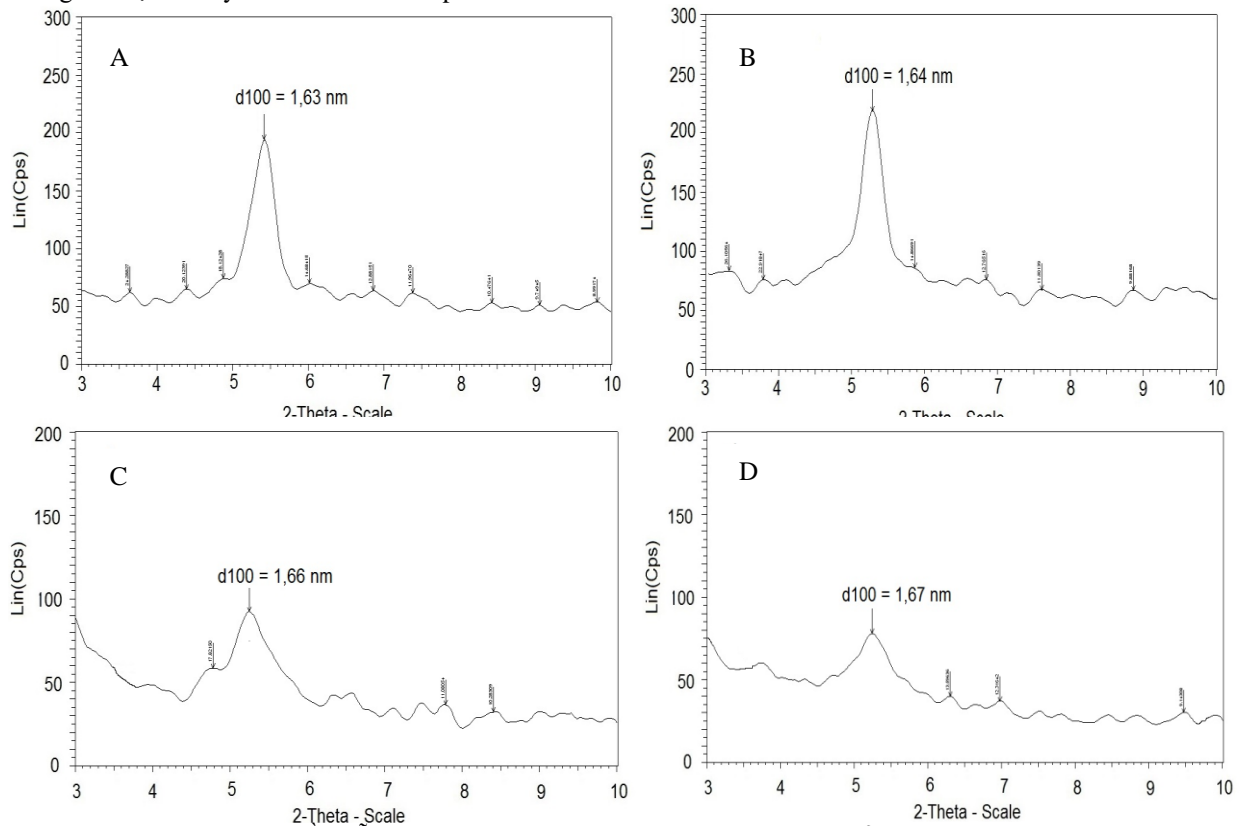
Hình 6. Phổ hấp thụ UV-Vis của màng P3HT:PCBM ở nồng độ và tỷ lệ khác nhau

Từ Hình 6 quan sát bước sóng của cực đại hấp thụ của nồng độ 3wt% nhận thấy chúng đều dịch chuyển nhiều hơn về phía ánh

sáng xanh so với nồng độ 1wt%, điều này phù hợp với các thí nghiệm của Monamie Sanyal, et al,[10]

Hình 7A là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng P3HT:PCBM có nồng độ 1wt% và tỷ lệ là 1:0,66. Trên giản đồ XRD vẫn xuất hiện đỉnh có cường độ giảm không đáng kể so với mẫu màng P3HT ($d_{100}=1,62$ nm), tại vị trí 2 theta đặc trưng của P3HT. Mũi kết tinh d_{100} cũng có dạng sắc nét và giá trị d_{100} của tỷ lệ này là 1,63 nm.

Hình 7B là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng P3HT:PCBM có nồng độ 1wt% và tỷ lệ 1:1. Tại vị trí đặc trưng cho kết tinh của P3HT, xuất hiện mũi có cường độ cao hơn và đỉnh phổ $d_{100}=1,64$ nm. Như vậy, với nồng độ 1w% và tỷ lệ PCBM là 1:0,66 và 1:1 các phân tử PCBM chưa ảnh hưởng đến toàn bộ các mạch P3HT.



Hình. 7 Giản đồ nhiễu xạ XRD của các màng P3HT:PCBM ủ nhiệt 110°C, 10 phút (A) 1wt%, 1:0,66, (B) 1wt%, 1:1, (C) 3wt%, 1:0,66, và (D) 3wt%, 1:1

Hình 7C là giản đồ nhiễu xạ tia X của màng P3HT:PCBM có nồng độ 3wt% và tỉ lệ 1:0,66, tại vị trí kết tinh đặc trưng của P3HT, ($d_{100}=1,66$ nm) nhưng dịch chuyển so với màng P3HT ($d_{100}=1,62$ nm). Như vậy, ở nồng độ 3wt%, tỉ lệ 1:0,66, P3HT vẫn có cấu trúc kết tinh. Tuy nhiên do nồng độ cao, độ nhớt lớn nên quá trình định hướng các mạch P3HT khó khăn hơn nhiều so với nồng độ thấp, do đó khả năng kết tinh của P3HT cũng giảm đi. Giản đồ nhiễu xạ tia X của

màng P3HT:PCBM có nồng độ 3wt% và tỉ lệ 1:1 (Hình 7D) cho thấy P3HT vẫn có khả năng kết tinh ($d_{100}=1,67$ nm). Mũi kết tinh giảm cường độ chứng tỏ các cấu trúc kết tinh của P3HT kém hơn khi tăng nồng độ của P3HT:PCBM.

Từ những kết quả trên có thể suy đoán khi tăng nồng độ hay tỉ lệ P3HT:PCBM đều làm giảm độ kết tinh của P3HT. Chúng tôi tiến hành đo đặc trưng I-V của cấu trúc ITO/ P3HT:PCBM theo nồng độ và tỉ lệ P3HT:PCBM.

Đặc trưng I-V của cấu trúc ITO/P3HT:PCBM/Al

Để đo đặc trưng I-V, chúng tôi sử dụng hệ đo Keithley Model 2400 với nguồn chiếu sáng chuẩn với cường độ 100 mW/cm^2 (AM 1,5G).

Bảng 1. Các giá trị J_{sc} , V_{oc} theo nồng độ và tỉ lệ khác nhau của P3HT:PCBM

Hệ pin	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	Tỷ lệ
ITO / P3HT:PCBM / Al (1wt%)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,46	1:0,66
ITO / P3HT:PCBM / Al (1wt%)	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,46	1:1
ITO / P3HT:PCBM / Al (3wt%)	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,40	1:0,66
ITO / P3HT:PCBM / Al (3wt%)	$8,5 \cdot 10^{-3}$	0,40	1:1

Đặc trưng I-V (Bảng 1) ở nồng độ 1wt% của tỉ lệ: 1:0,66 ($J_{sc}=2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,46$ V) và 1:1 ($J_{sc}=3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,46$ V) cho thấy mẫu sử dụng lớp màng quang hoạt có hàm lượng PCBM là 50% (tương ứng với tỉ lệ 1:1) có hiệu suất làm việc cao hơn so với mẫu sử dụng hàm lượng PCBM 40% (tương ứng tỉ lệ 1:1). Như vậy, sự tăng tỉ lệ 1:1 đã ảnh hưởng khả năng làm việc của pin. Đặc trưng I-V (Bảng 1) ở nồng độ 3wt% của hai tỉ lệ 1:0,66 và 1:1 vẫn cho thấy xuất hiện tín hiệu của một pin mặt trời. Ở tỉ lệ 1:0,66 ($J_{sc}=6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,40$ V), tỉ lệ 1:1 ($J_{sc}=8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,40$ V).

Các kết quả trên cho thấy, với khả năng hấp thụ photon và độ kết tinh kém hơn không đáng kể, hệ pin sử dụng tỉ lệ P3HT:PCBM là 1:1 có khả năng xuất ra dòng lớn hơn so với tỉ lệ 1:0,66. Tuy nhiên, điều này vẫn chưa thể kết luận tỉ lệ nào là tối ưu, do mật độ dòng xấp xỉ nhau và quá nhỏ ($J \sim 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$). Nhằm cải thiện công suất của pin mặt trời hữu cơ, nhiều tác giả đã đưa thêm các pha vô cơ có cấu trúc nano vào. Vì vậy trong công trình [15] chúng tôi đưa thêm ZnO vào PMT hữu cơ với chất quang hoạt là P3HT:PCBM (nồng độ 1wt%, tỉ lệ 1:1) và đo đặc trưng I-V được các kết quả trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Các giá trị J_{sc} , V_{oc} và PCE của các hệ pin có cấu trúc khác nhau với P3HT:PCBM

Hệ pin mặt trời lai hóa	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	PCE (%)
ITO/màng ZnO/P3HT:PCBM/Al	3,98	0,55	0,92
ITO/ZnO NRs /P3HT:PCBM/Al	4,57	0,48	0,90
ITO/màng ZnO/ZnO NRs/P3HT:PCBM/Al	5,20	0,55	1,23

KẾT LUẬN

Nghiên cứu thực nghiệm tạo màng polymer và màng quang hoạt bằng phương pháp phủ quay “spin coating” trong môi trường nitrogen với hệ thống máy spincoater G3P-8, chúng tôi đã thu được những kết quả như sau:

Qua khảo sát độ dày màng theo vận tốc quay, đã tìm được sự tương ứng giữa độ dày màng với tốc độ quay, từ đó có thể điều khiển được độ dày mong muốn thông qua điều khiển vận tốc quay.

Đã chọn được độ dày tối ưu màng P3HT:PCBM theo tiêu chí màng đồng đều, không bị khuyết tật là 100 nm, ở chế độ quay 600 vòng/phút, thời gian quay 60 giây.

Khi có ù nhiệt, khả năng hấp thụ của P3HT và P3HT:PCBM lớn hơn so với khi không có ù nhiệt và cực đại hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng đỏ.

Khi có ù nhiệt khả năng kết tinh của P3HT và P3HT:PCBM cũng lớn hơn khi không có ù nhiệt

Về khả năng hấp thụ ánh sáng, phổ UV-Vis, giúp có thể so sánh được tính chất này giữa các tỉ lệ với nhau trong cùng một nồng độ, và các nồng độ khác nhau. Theo đó, với nồng độ 1wt%, tỉ lệ 1:0,66 cho các đỉnh hấp thụ rõ nét, đỉnh hấp thụ nằm ở 520 nm, khi thêm PCBM vào, vùng hấp thụ này dịch sang vùng tử ngoại. Điều này cho thấy tỉ lệ 1:0,66 có thể hấp thụ ánh sáng tốt hơn.

Ở nồng độ 3wt%, phổ hấp thụ của các tỉ lệ 1:0,66 và 1:1 không khác nhau về hình dạng những vị trí các mũi hấp thụ khác nhau, với cường độ của tỉ lệ 1:1 cao hơn tỉ lệ 1:0,66.

Về khả năng kết tinh, với nồng độ 1wt% tỉ lệ 1:0,66 cho mũi kết tinh sắc, có cường độ lớn ở khoảng 2 theta 5,5°. Tỉ lệ 1:1 cho mũi kết tinh tại vị trí đặc trưng của P3HT nhưng cường độ cũng không bằng. Do đó, chúng tôi cho rằng khi thêm PCBM vào P3HT, độ kết tinh giảm dần.

Dựa vào đặc trưng I-V, mẫu sử dụng lớp quang hoạt có nồng độ 1wt% và tỉ lệ 1:1 cho hiệu suất làm việc tốt nhất, tuy nhiên các thông số mà pin đạt được là rất thấp và xấp xỉ nhau, Jsc khoảng 10^{-2} mA/cm², Voc khoảng 0,46 V. Nhưng các kết quả trên đây đã chứng tỏ P3HT:PCBM là chất quang hoạt của pin mặt trời hữu cơ.

Các PMT hữu cơ cấu trúc lai hóa có Jsc, Voc và PCE (bảng 2) lớn hơn nhiều so với hệ pin có cấu trúc ITO/P3HT:PCBM/Al.

LỜI CẢM ƠN: Kết quả nghiên cứu này đã được sự hỗ trợ tài chính từ đề tài trọng điểm của Đại Học Quốc Gia Thành phố Hồ Chí Minh. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự đóng góp của những đồng nghiệp trong Phòng thí nghiệm Vật Liệu Kỹ Thuật Cao và Khoa Hóa đã nhiệt tình giúp đỡ nhóm tác giả thực hiện đề tài nghiên cứu.

Elaboration of Conductive Polymer thin films (P3HT/PCBM) by spin coating method – Application for hybrid organic solar cell

- Tran Hoang Cao Son
- Luu Kien Quoc
- Ha Thuc Chi Nhan
- Lê Khắc Top
- Phan Bach Thang
- Lam Quang Vinh
- Tran Tuan
- Le Van Hieu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

The nanostructured polymer-fullerene thin film is one of the most prominent materials to make the hybrid bulk heterojunction solar cell (BHJ) with high conversion efficiency. Especially when the blend of P3HT and PCBM was used as the donor and acceptor materials. The properties of P3HT and PCBM layer in solar cell has been much studied and considered as high performance systems. One of the important factors for the high performance device is the fabrication of photoactive layer with the appropriate thickness and morphology. In the ideal case, the intermolecular distance between the polymer and fullerene should be approximately 10-20nm (the exciton diffusion distance) giving an area of extensive contact between the two phases. After the dissociation of

carriers, the two polymer phases should create the path way for carriers to reach electrodes. But so far, this ideal configuration has not been published. In this work, we've elaborated the P3HT and PCBM photoactive layers by spin coating method on glass substrates covered ITO electrode. The rotational velocity was determined to get the necessary effective thickness of the polymer film. The annealing effect on structure, optical and electrical properties of the polymer thin film with different content of PCBM were also investigated. The experiments show the best device on electrode ITO has I-V characteristic as a photodiode and short circuit current (I_{sc}) about milli-Ampere. These results demonstrate convincingly that polymer layers elaborated by spin coating method can result a good performance of the device.

Keywords: Polymer solar cells, organic solar cells, hybrid solar cells, spin-coating, conjugated polymers, P3HT, PCBM

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. G. Kalita, M. Matsushima., K. Wakita, M. Umeno, Nanostructured morphology

- of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells, *Solid-State Electronics* 54, 447-451 (2010).
- [2]. L. Magherusan, P. Skraba, C. Basleaga, S. ftme, N. Dina, M. Bulgariu, C. G. Bostan, C. Tazlaoanu, A. Radu, L. Ion, M. Radu, A. Tanase, G. Bratina, S. Antohe., Electrical and photoelectrical properties of organic photovoltaic cells based on polymer blends ITO/PEDOT/P3HT:PCBM (1:1), *Journal of optoelectronics and advanced materials.*, 12, 2, 212-218 (2010).
- [3]. P. G. Karagiannidis, S. Kassavetis, C. Pisalidis, S. Logothetidis, Thermal annealing effect on the nanomechanical properties and structure of P3HT:PCBM thin films, *Thin Solid Films*, 519, 4105-4109 (2011).
- [4]. Steve Miller, Giovanni Fanchini, Yun-Yue Lin, Cheng Li, Chun-Wei Chen, Wei Fang Su, and Manish Chhowalla, Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaic during solvent vapor annealing, *J.Matter.Chem*, 18, 306-312 (2008).
- [5]. H.Z. Yu, J.B. Peng, Annealed treatment effect in poly (3-hexylthiophene): methanofullerene solar cells, *Chin.Phys.Lett*, 25(4), 1411 (2008).
- [6]. Y. Wang et al *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98, 129-145 (2012).
- [7]. F.C.Krebs (Edit) *Polymer photovoltaics A Practical Approach*, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers press, Washington (2008).
- [8]. J. Lund, et al., *Polymer solar cells*, Aalborg University (2006).
- [9]. S. van Bavel, et al, Relation between Photoactive layer thickness, 3D morphology, and device performance in P3HT/PCBM bulk- heterojunction solar cells, *Macromolecules*, 42 (2009).
- [10]. M. Sanyal, et al, Effect of photovoltaic Polymer/fullerene blend composition ratio on microstructure evolution during film solidification investigated in real time by X-ray diffraction, *Macromolecules*, April 15 (2011).
- [11]. W.H. Baek, et al., Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells, *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 93, 1263-1267 (2009).
- [12]. T. Yamanari, et al, Investigation of optimum conditions for high efficiency organic thin film solar cells based on polymer blends, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 182, 269-272 (2006).
- [13]. Y.C. Huang, Y.C. Liao, S.S. Li, M.C. Wu, C.W. Chen, W.F. Su, Study of the effect of annealing process on the performance of P3HT/PCBM photovoltaic devices using scanning-probe microscopy, *Solar Energy Materials and Solar C*, 93, 888-892 (2009).
- [14]. Syahrul et al., Determining the structural motif of P3HT:PCBM nanoparticulate organic photovoltaic devices, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 110, 43-48 (2013).
- [15]. L.K. Tóp, T.H.C Son, H.T.C Nhân, P.B. Thắng, L.V. Hiếu, Ảnh hưởng của thành nano ZnO và thời gian ủ nhiệt lên hiệu suất của pin mặt trời có cấu trúc lai hóa vô cơ – hữu cơ, *Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ ĐHQG TP.HCM đã nhận đăng* (2013).
- [16]. G. Li et al, Manipulating regioregular poly (3-hexylthiophene) [6,6]-phenyl- C₆₁-butyric acid methyl ester blends - route towards high efficiency polymer solar cells”, *Journal of Materials Chemistry*(2007).