Ảnh hưởng của thời gian ủ nhiệt và thanh nano ZnO lên hiệu suất của PIN mặt trời có cấu trúc lai hóa vô cơ – hữu cơ

●**Lê Khắc Tốp**
●**Trần Hoàng Cao Sơn**
●**Hà Thúc Chí Nhân**
●**Phan Bách Thắng**
●**Lê Văn Hiếu**
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
●**Nguyễn Năng Định**
Trường Đại học Công nghệ Hà Nội
(Bài nhận ngày 01 tháng 10 năm 2013, nhận đăngngày16 tháng 01năm 2015)

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của thời gian ủ nhiệt và thanh nano ZnO đến hiệu suất của chuyển đổi của pin mặt trời lai hóa. Thanh nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa ổn dòng hai bước cho kết quả thanh nano ZnO phát triển đồng đều, có độ định hướng tốt và thể hiện rõ cấu trúc lục giác với đường kính trung bình khoảng từ 30nm đến 50nm, độ dài trung bình các thành đạt khoảng từ 200 nm đến 250 nm. Màng polymer P3HT:PCBM (1:1) được chế tạo bằng phương pháp phủ quay 400 vòng/phút và được ủ trong môi trường nitơ ở nhiệt độ 130^{o}C với các thời gian 10 phút, 20 phút, 30 phút và 60 phút. Kết quả cho thấy màng hấp thu cao trong vùng ánh sáng khả kiến với ba đỉnh hấp thu ở các bước sóng 515 nm, 555 nm và 610 nm. Ủ nhiệt ở 130^{o}C với thời gian ủ nhiệt là 30 phút màng P3HT:PCBM đạt được hấp thu cũng như độ kết tinh tốt nhất nhờ đó làm tăng hiệu suất chuyển đổi của pin. Sự có mặt của thanh nano ZnO trong hệ pin có sử dụng và không sử dụng PEDOT:PSS đều cho thấy làm tăng đáng kể hiệu suất chuyển đổi của pin mặt trời so với hệ pin sử dụng màng ZnO. Kết quả cho thấy hiệu suất tăng từ 0,92% lên 1,23% (hệ không có PEDOT:PSS) và tăng từ 1,38% lên 1,43% (hệ có PEDOT:PSS).

***Từ khóa**: Thanh nano ZnO, P3HT:PCBM, Pin mặt trời lai hóa.*

GIỚI THIỆU

Khả năng hấp thu tạo cặp điện tử - lỗ trống và phân ly hạt tải là hai yếu tố chính quyết định đến hiệu suất của pin mặt trời nói chung và pin mặt trời lai hóa nói riêng. Trong pin mặt trời lai hóa vô cơ – hữu cơ thì P3HT:PCBM đóng vai trò chính để hấp thu ánh sáng tạo ra cặp điện tử - lỗ trống. Các nghiên cứu cho thấy rằng P3HT:PCBM hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến là vùng chứa nhiều năng lượng trong phổ mặt trời và độ hấp thu của P3HT:PCBM phụ thuộc vào thời gian ủ nhiệt [1]. Nghiên cứu cũng cho thấy, để hấp thụ gần hết ánh sáng trong vùng UV-VIS và cận hồng ngoại, vật liệu hữu cơ cần có độ dày từ 100 nm đến 200 nm [11]. Tuy nhiên,

với pin mặt trời chỉ sử dụng vật liệu hữu cơ cho thấy hiệu suất còn thấp. Nguyên nhân là do độ dài khuếch tán các hạt tải trong vật liệu hữu cơ rất ngắn (~10 nm) và độ linh động nhỏ [2,14] đã làm tăng quá trình tái hợp của điện tử - lỗ trống. Nhằm khắc phục nhược điểm đó, việc đan xen thanh nano vào trong cấu trúc pin mặt trời có thể tăng khả năng phân ly và truyền dẫn các hạt tải ra điện cực, dẫn đến làm tăng hiệu suất của pin mặt trời [4,5]. Thanh nano ZnO là loại vật liệu bán dẫn có cấu trúc không gian một chiều định hướng mặt mạng (002) [1-3]. Với cấu trúc này, dòng điện tử được sinh ra trong quá trình hấp thụ ánh sáng mặt trời sẽ di chuyển một chiều theo chiều mở rộng của ZnO, và bị giới hạn bởi đường biên của hai chiều còn lại. Điều này làm cho hiệu suất lượng tử của ZnO một chiều cao hơn so với vật liệu ZnO hai hay ba chiều.Vì vậy thanh nano ZnO thường được dùng làm kênh dẫn điện tích ra điện cực và được ứng dụng trong pin mặt trời [4,5], LED [6,7], sensor khí [8,9]... Giải pháp lai hóa vật liệu vô cơ là các thanh nano ZnO vào trong lớp vật liệu hữu cơ giúp quá trình phân ly và truyền dẫn điện tử được thực hiện dễ dàng hơn, nhờ vậy hiệu suất của pin mặt trời lai hóa được cải thiện đáng kể [4,5].

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Chế tạo màng ZnO

Màng ZnO được chế tạo trên đế ITO (đế ITO của hãng Photonik Singapore, điện trở mặt10 Ω/cm^2) bằng phương pháp sol-gel với tiền chất là $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ và MEA (Monoethanolamine) có tỉ lệ 1:1 được hòa tan trong dung môi ethanol để được dung dịch có nồng độ 0,75M. Màng sau khi được chế tạo sẽ được nung ở nhiệt độ 350^oC trong thời gian 60 phút.

Chế tạo thanh nano ZnO

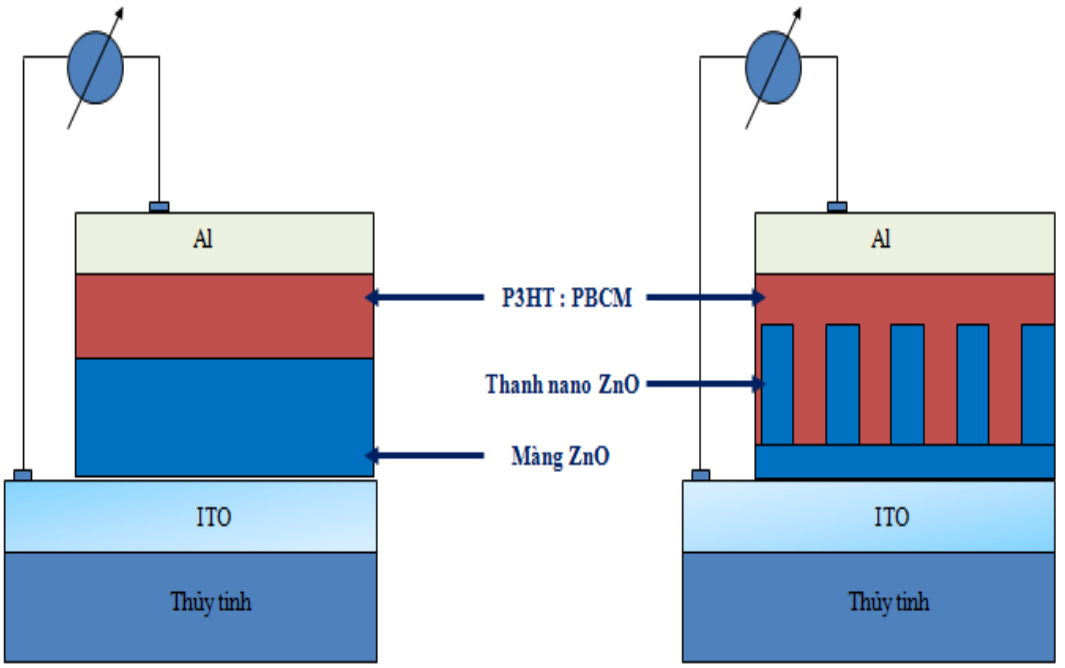
Nhằm tao ra thanh nano ZnO phù hợp hệ pin (độ truyền qua,khoảng cách giữa các thanh, chiều dài đường kính, mật độ các thanh…) cũng như phù hợp khả năng hấp thu của P3HT:PCBM. Chúng tôitiến hành chế tạo thanh nano bằng phương pháp điện hóa hai bước và chọn tỉ lệ nồng độ Zn $(NO_3)_2$. $6H_2O$ và $C_6H_{12}N_4$ là 1:1[15, 16, 17].Thanh nano ZnO được chế tạo trên đế ITO đã có lớp mầm bằng phương pháp điện hóa ổn dòng. Dung dịch điện phân gồm muối Zinc nitrate hexahydrate Zn $(NO_3)_2$. $6H_2O$, nồng độ 0,005 M và Hexamethylenetetramine $C_6H_{12}N_4$, nồng độ 0,005 M. Để tổng hợp thanh nano ZnO, chúng tôi sử dụng hệ điện hóa Gamry Intrusment Series G 300™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA, sản xuất tại Mỹ (sai số trong ổn dòng là 10nA, sai số trong ổn thế là 10 mV). Thanh nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa 2 bước: bước 1 sử dụng dòng 0,3 mA/cm^2, trong thời gian 10 phút và bước 2 sử dụng dòng 0,1 mA/cm^2, trong thời gian 20 phút.

Chế tạo pin măt trời lai hóa

Hỗn hợp P3HT:PCBM (của hãng Aldrich – Đức) được cân theo tỷ lệ khối lượng 1:1 [18], hòa tan trong chlorobenzene để được nồng độ 1wt% [13]. Dung dịch được khuấy và gia nhiệt ở 50^oC liên tục trong 12 giờ. Màng được phủ quay với vận tốc 400 vòng/phút. Để khảo sát vai trò của thanh nano ZnO trong việc nâng cao hiệu suất của pin mặt trời lai hóa vô cơ – hữu cơ, chúng tôi lần lượt chế tạo cấu trúc pin mặt trời theo hai dạng cấu trúc ITO/màng ZnO/P3HT:PCBM/Al và ITO/thanh nano ZnO/ P3HT:PCBM/Al (Hình 1). Sau đó hệ pin được ủ nhiệt ở 130^oC với thời gian khác nhau. Lớp vật liệu PEDOT:PSS được phủ bằng phương pháp phủ quay 5000 vòng/phút và được ủ tiếp ở nhiệt độ 110^oC trong 10 phút. Cuối cùng, điện cực nhôm Al dày khoảng 100nm được phủ bằng phương pháp bốc bay với cường độ dòng 50A, áp suất chân không 10^{-4} torr .

Hình thái học của màng ZnO, thanh nano ZnO cũng như cấu trúc lai hóa được vô cơ – hữu cơ được khảo sát nhờ ảnh SEM. Độ hấp thu được đo bằng phổ UV-Vis và hiệu suất của hệ pin

được xác định nhờ hệ đo đặc trưng I-V là máy solar simulator SS150.



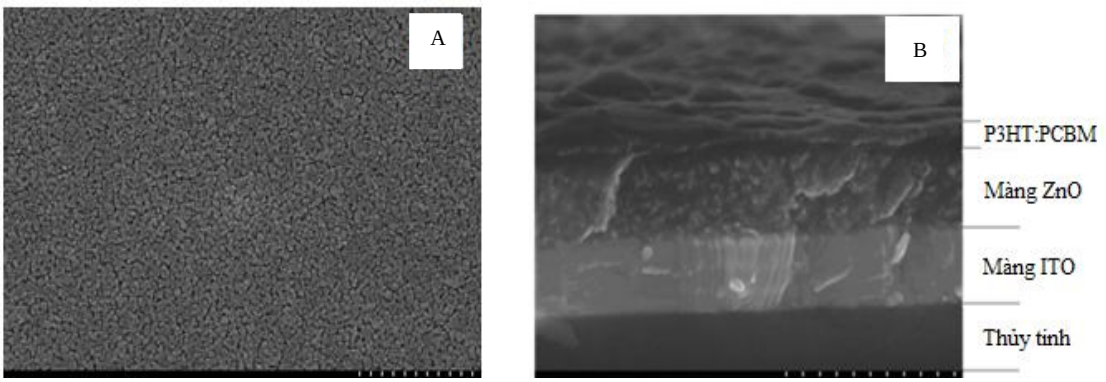
A) ITO/ màng ZnO/ P3HT:PCBM/ Al B) ITO/ thanh nano ZnO/ P3HT:PCBM/ Al

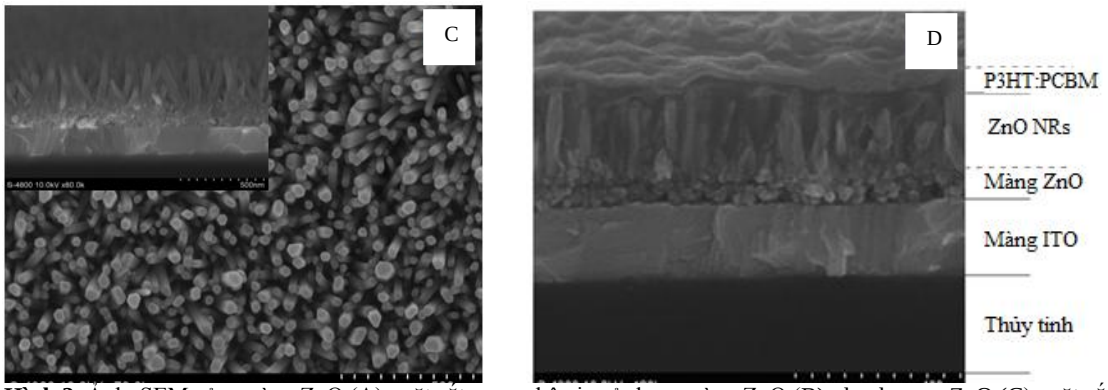
Hình 1. Mô hình hệ pin mặt trời lai hóa sử dụng màng ZnO và thanh nano ZnO

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

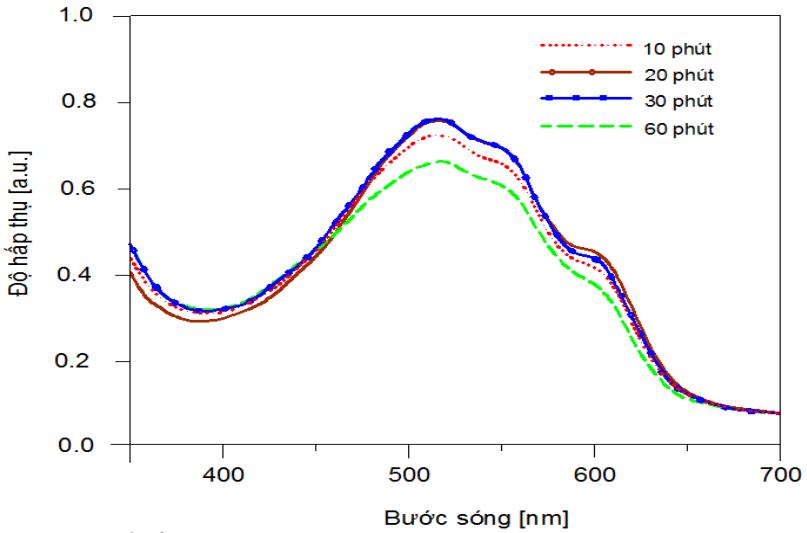
Ảnh hưởng của thời gian ủ đến hiệu suất của pin mặt trời.

Từ Hình 2A cho thấy màng ZnO có độ đồng đều tốt, Hình 2B cho thấy có sự phân lớp rõ ràng trong cấu trúc pin mặt trời. Màng ZnO có độ dày khoảng 200 nm và màng P3HT:PCBM có độ dày khoảng100 nm. Hình 2C cho thấy thanh nanoZnO phát triển đồng đều, có độ định hướng tốt và thể hiện rõ cấu trúc lục giác với đường kính trung bình từ 30 nm đến 50 nm, độ dài trung bình từ 200 nm đến 250 nm. Hình 2D là ảnh SEM mặt cắt ngang của hệ pin ITO/thanh nano ZnO/ P3HT:PCBM/Al thể hiện rõ sự thấm sâu của P3HT:PCBM vào lớp thanh nano để hình thành cấu trúc lai hóa vô cơ – hữu cơ.

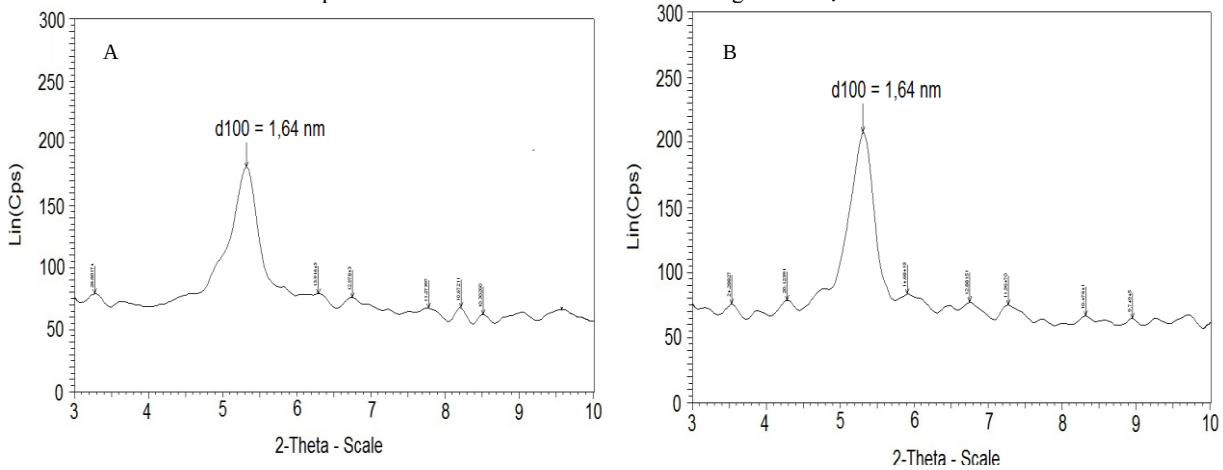


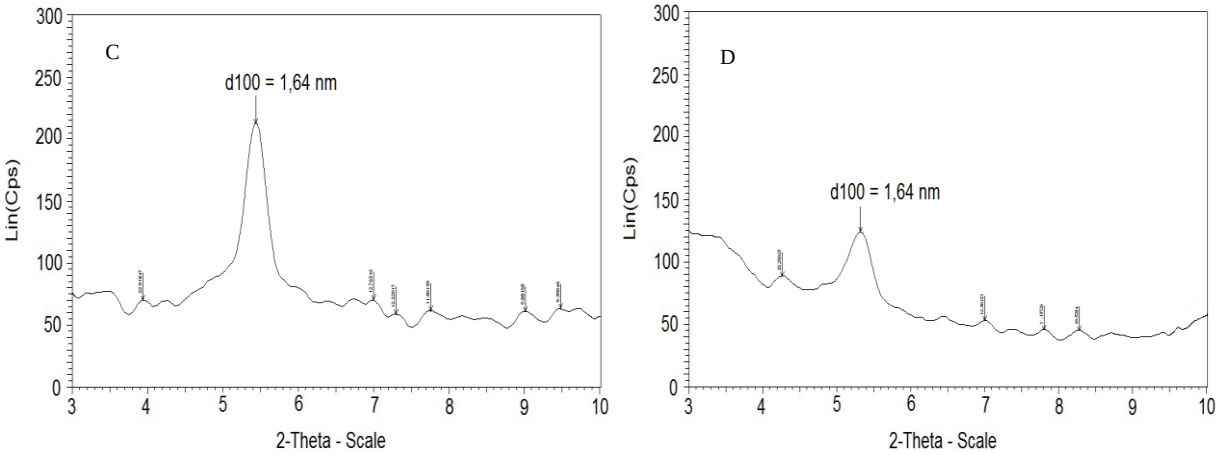


Hình 2. Ảnh SEM của: màng ZnO (A), mặt cắt ngang hệ pin sử dụng màng ZnO (B), thanh nano ZnO (C), mặt cắt ngang hệ pin sử dụng thanh nano ZnO (D).



Hình 3. Phổ hấp thu UV-Vis của P3HT:PCBM theo thời gian ủ nhiệt khác nhau.



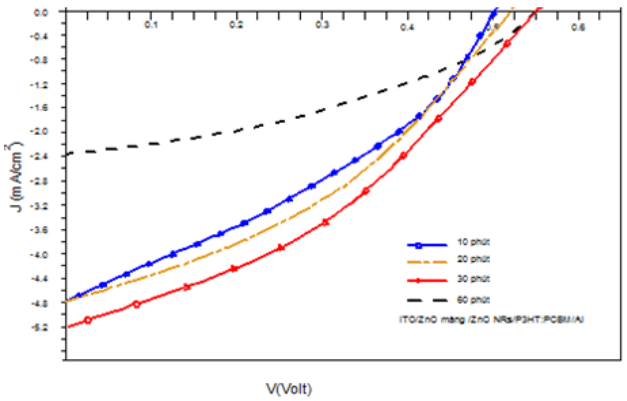


Hình 4. Giản đồ XRD của màng P3HT:PCBM (1:1,1wt%) ở nhiệt độ ủ 130^{o}C; thời gian ủ nhiệt A-10 phút, B-20 phút, C-30 phút, D- 60 phút

Hình 3 cho thấy các mẫu đều hấp thu rộng trong vùng ánh sáng khả kiến (bước sóng khoảng 475 nm – 625 nm) và xuất hiện ba đỉnh hấp thu ở bước sóng 515 nm, 555 nm và 610 nm. Khi tăng thời gian từ 10 phút đến 20 phút cho thấy độ hấp thu tăng đáng kể. Tuy nhiên khi thời gian ủ nhiệt 20 phút và 30 phút, vị trí cực đại hấp thu gần trùng khít lên nhau (cường độ hấp thu tăng không đáng kể) nhưng với thời gian ủ nhiệt là 60 phút, độ hấp thu giảm mạnh. Điều này có thể giải thích là khi thời gian ủ quá lâu polymer bị biến tính từ đó làm phá vỡ liên kết liên phân tử giữa các mạch polymer, sự giảm độ kết tinh được thể hiện rõ ởHình 4. Khi mạch liên kết của P3HT bị giảm và mất đi sự chặt chẽ vốn có của nó sẽ làm giảm khả năng hấp thu của màng [12]. Giản đồ nhiễu xạ tia X của 4 mẫu màng P3HT:PCBM ở Hình 4 cho thấy mũi đặc trưng d_{100} không thay đổi vị trí ở 2 theta bằng 5^{o}3, tính toán được d100 = 1,64 nm, có cường độ tăng dần khi nhiệt độ ủ màng là 130^{o}C, và thời gian ủ màng tăng từ 10 phút lên 30 phút, với thời gian ủ màng 20 phút và 30 phút cường độ mũi kết tinh ở 2 theta gần bằng nhau, nhưng khi thời gian ủ màng tăng lên 60 phút, cường độ mũi kết tinh ở vị trí 2 theta bằng 5^{o}3 lại giảm đi rất nhiều, điều này phù hợp với kết quả phổ hấp thụ UV-Vis (hình 3) và so với kết quả của Yu-Ching Huang et al [13].

Bảng 1. Các thông số pin mặt trời theo thời gian ủ nhiệt.

Tên mẫu	Nhiệt độ ủ (^{o}C)	Thời gian ủ (phút)	V_{oc} (V)	J_{sc} mA/cm^2	FF	PCE (%)
10P	130	10	0,50	4,78	0,41	0,98
20P		20	0,53	4,69	0,43	1,01
30P		30	0,55	5,20	0,43	1,23
60P		60	0,55	2,39	0,35	0,46



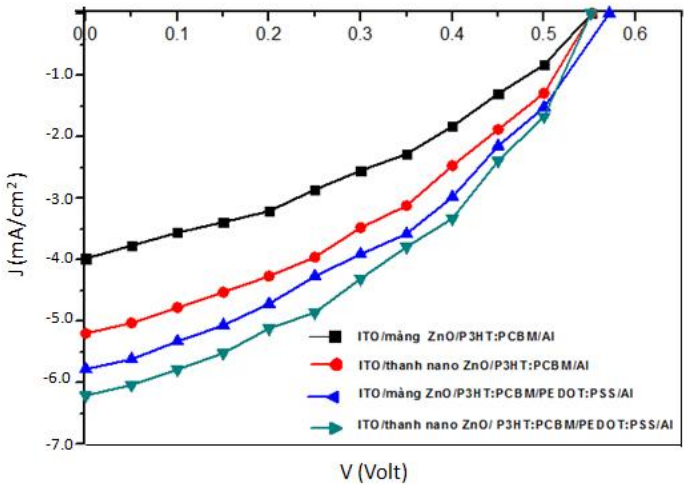
Hình 5. Đường đặc trưng I-V của pin mặt trời theo thời gian ủ khác nhau.

Từ Bảng 1, và đường đặc trưng I-V ở hình 5, nhận thấy rằng khi giữ cố định nhiệt độ ủ và thay đổi thời gian ủ nhiệt thì thế hở mạch Voc tăng từ 0,50 V lên 0,55 V. Với thời gian ủ nhiệt tăng từ 10 phút lên 30 phút, dòng đoản mạch Jsc cũng tăng từ 4,78 mA/cm^2 lên 5,20 mA/cm^2 , nhưng khi thời gian ủ nhiệt tăng đến 60 phút thì Jsc lại giảm xuống và đạt giá trị J_{sc} = 2,39 mA/cm^2. Như vậy tăng thời gian ủ nhiệt đã ảnh hưởng đến độ kết tinh cũng như độ hấp thu của màng P3HT:PCBM từ đó làm tăng số lượng hạt tải cũng như độ linh động của chúng [1]. Tuy nhiên, khi thời gian ủ nhiệt tăng đến 60 phút thì màng P3HT:PCBM bị phá vỡ cấu trúc nên làm giảm độ kết tinh, độ linh động cũng như khả năng phân ly truyền dẫn hạt tải ra điện cực [10,14]. Như vậy, với chế độ ủ nhiệt ở nhiệt độ 130^{o}C trong thời gian 30 phút hệ pin ITO/thanh nano ZnO/P3HT:PCBM/Al đạt hiệu suất cao nhất.

Ảnh hưởng của thanh nano đến hiệu suất của pin mặt trời

Bảng 2. Các thông số của pin mặt trời sử dụng thanh nano và không sử dụng thanh nano ZnO

Tên mẫu	Nhiệt độ ủ (^{o}C)	Thời gian ủ (phút)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
ITO/ màng ZnO/ P3HT:PCBM/ Al	130	30	0,55	3,98	0,42	0,92
ITO / thanh nano ZnO/ P3HT:PCBM/Al			0,55	5,20	0,43	1,23
ITO/ màng ZnO/ P3HT:PCBM/ PEDOT:PSS/ Al			0,57	5,78	0,42	1,38
ITO/ thanh nano ZnO / P3HT:PCBM/ PEDOT:PSS/ Al			0,55	6,21	0,42	1,43



Hình 6. Đường đặc trưng I-V của pin sử dụng thanh nano và không sử dụng thanh nano ZnO.

Từ đường đặc trưng I-V (Hình 6) nhận thấy trong cả hai trường hợp sử dụng và không sử dụng PEDOT:PSS, pin mặt trời sử dụng thanh nano ZnO cho giá trị dòng đoản mạch J_{sc} tăng mạnh so với hệ không sử dụng thanh nano ZnO (J_{sc} tăng lên từ 3,98 mA/cm^2 đến 5,20 mA/cm^2) và hiệu suất pin mặt trời tăng từ 0,98% đến 1,23%. Đối với hệ pin có sử dụng thêm lớp PEDOT:PSS cho thấy hiệu suất tăng lên và đạt được 1,43% (Bảng 2). Như vậy PEDOT:PSS, với vai trò dẫn lỗ trống đã làm tăng khả năng truyền dẫn hạt tải đến điện cực nhôm.

Trong cả hai trường hợp sử dụng và không sử dụng lớp PEDOT:PSS đều cho thấy sự ảnh hưởng đáng kể của thanh nano đến hiệu suất chuyển đổi của pin mặt trời. Như vậy, trong hệ pin không sử dụng thanh nano ZnO, do vật liệu hữu cơ P3HT:PCBM là vật liệu có độ linh động của hạt tải thấp và chiều dài khuếch tán ngắn, nên quá trình tái hợp dễ dàng xãy ra. Điều này giảm khả năng phân ly và truyền dẫn cặp điện tử - lỗ trống đến các điện cực. Với sự có mặt của các thanh nano ZnO trong lớp hữu cơ, các hạt tải không di chuyển trực tiếp từ màng hữu cơ P3HT:PCBM đến các điện cực [4]. Trong trường hợp này, các thanh nano đóng vai trò là kênh truyền dẫn điện tử đến điện cực ITO và lỗ trống sẽ di chuyển về điện cực nhôm.

KẾT LUẬN

Như vậy, thời gian ủ nhiệt đã ảnh hưởng đáng kể đến độ hấp thu của màng P3HT:PCBM từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất của pin mặt trời. Kết quả cũng cho thấy sự tăng hiệu suất của pin mặt trời khi có mặt thanh nano ZnO trong cấu trúc của lai hóa vô cơ – hữu cơ so với hệ pin mặt trời sử dụng màng ZnO. Sự có mặt của lớp PEDOT:PSS cũng góp phần cải thiện hiệu suất của pin mặt trời lai hóa này.

LỜI CẢM ƠN: *Công trình này được sự tài trợ bởi Đại học Quốc gia Tp HCM trong đề tài trọng điểm mã số B2011-18-3TĐ.*

Influence of anneal time and ZnO nanorod on the efficiency of organic-inorganic hybrid solar cell

●**Le Khac Top**
●**Tran Hoang Cao Son**
●**Ha Thuc Chi Nhan**
●**Phan Bach Thang**
●**Le Van Hieu**
University of Sience, VNU-HCM
●**Nguyen Nang Dinh**
VNU University of Engineering and Technology

ABSTRACT

In this study, we investigated the effect of annealing time and morphology of ZnO nanorods on the conversion efficiency of hybrid solar cell. ZnO nanorods were synthesized by two-step electrochemically steady stream method. The result showed the uniform growth of nanorods which have a good orientation in demonstrating the hexagonal structure with an average diameter from 30nm to 50nm and average length from 200nm to 250nm. P3HT : PCBM (1:1) conductive polymer blend was also fabricated by spin coating method at 400 rpm and incubated during 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes and 60 minutes in nitrogen environment at 130^{0}C. UV-Vis spectrashowed the high photon absorption in the visible light wavelengths with three characteristic peaks at of 515nm, 555nm and 610 nm. With the annealing time of 30 minutes, the highest absorption was reached with the increasing crystallization ofP3HT: PCBM film and thereby the conversion efficiency of the cell was enhanced. Especially, the presence of ZnO nanorods in the system using and without using PEDOT: PSS has showed significantly the enhancement of conversion efficiency of solar cells as compared to the system cell using ZnO film. And conversion efficiency of our device has increased from 0.92 % to 1.23 % (for system without PEDOT: PSS) and from 1.38 % to 1.43 % (for system with PEDOT : PSS layer).

Key word: *ZnO nanorod, P3HT:PCBM, hybrid solar cell.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. N.K. Kim, I.H. Oh, E.M. Lee, S.M. Yoon, M.S. Kim, C.E. Lee, Influence of solvent and post-thermal treatment on a photovoltaic cell with blends of self-organizing poly(3-hexylthiophene) and fullerene. *Journal of the Korean Physical Society*, 55,1031-1035 (2009).

[2]. W.H. Lee, S.Y. Chuang, H.L. Chen, W.F. Su, C.H. Lin, Exploiting optical properties of P3HT:PCBM films for organic solar cells with semitransparent anode, *Thin Solid Films*, 518, 7450–7454 (2010).

[3]. L. Chen, Z. Liu, S. Bai, K. Zhang, D. Li, A. Chen, C.L. Chung,Synthesis of 1-

dimensional ZnO and its sensing property for CO,*Sensors and Actutors B*, 143 620-628 (2010).

[4]. Y. Hames,Z. Alpaslan,A. Kosemen,S.E. Sann, Y. Yeerli, Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications, *Solar Energy*, 84, 426-431 (2010).

[5]. S.J. Jo, T. Ban, A. Abidov, J.H. Lee, D. Lee, N.J. Park, S.W. Jeong, J. Ahn, S. Kim,The properties of ZnO nanorods for organic-inorganic solar cell fabricated by wet chemical method, *Materials Science Forum*, 695, 81-85 (2011).

[6]. Q. Zhang et al,n-ZnO nanorods/p-CuSCN heterojunction light-emitting diodes fabricated by electrochemical method,*Electro-chimica Acta*, 55,4889-4894 (2010).

[7]. H. Guo et al,ZnO nanorod light-emitting diodes fabricated by electrochemical approaches, *Electro-chemistry Communication*, 10,146-150 (2008).

[8]. V.R.Shinde et al, Use of chemically synthesized ZnO thin film as a liquefied petroleum gas sensor,*Materials Science and Engineering*, B 137,119-125 (2007).

[9]. O.Lupana et al,Fast-response ozone sensor with ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition,*Sensors and Actyators*, B144, 120-125 (2010).

[10]. S.Y. Chuang, C.C. Yu, H.L. Chen, W.F. Su, C.W. Chen, Exploiting optical anisotropy to increase the external quantum efficiency of flexible P3HT:PCBM blend solar cells at large incident angles, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95,2141–2150 (2011).

[11]. C.J. Brabec. et al, Book: Organic Photovoltaics: concepts and realization, Springer series in materials science; 60, Germany (2003).

[12]. 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).

[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 photovotaic devices using scanning-probe microscopy, *Solar Energy Materials and Solar*, C 93, 888-892 (2009).

[14]. W.H. Baek, et al, Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells, *Solar Energy Matterials&Solar Cells*, 93, 1263-1267 (2009).

[15]. T.H.C. Son, L.K. Top, N.T.D. Tri, H.T.C. Nhan, L.Q. Vinh, P.B. Thang, S.S. Kim, L.V. Hieu,Control of morphology and orientation of electrochemically grown ZnO nanorods, *J. Met.Mater. Int*, 20, 2, 337-342 (2014).

[16]. T.H.C. Son, L.K. Top, N.D. Hảo, N.T.D. Tri, L.K. Quốc, H.T.C. Nhân, P.B. Thắng, T. Tuấn, L.Q. Vinh, L.V. Hiếu, Chế tạo thanh nano ZnO trên lớp mầm ZnO/ITO bằng phương pháp điện hóa ứng dụng trong pin mặt trời,*Tạp chí Phát triển KH&CN,* 16, T4-2013.

[17]. T.H.C. Son, L.K. Top, N.T.D. Tri, H.L. Cường, L.K. Quốc, H.T.C. Nhân, P.B. Thắng, T. Tuấn, L.Q. Vinh, L.V. Hiếu, Khảo sát ảnh hưởng của HMTA và lớp mầm ZnO lên cấu trúc hình thái của thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp điện hóa,*Tạp chí Phát triển KH&CN,* 16, T4-2013.

[18]. H.Z. Yu, J.B. Peng, Annealed Treatment Effect in poly (3-hexythiophene):methanofullerenc solar

cells, *Chin.Phys.Lett*,25, 1411 – 1419 (2008).