

Nghiên cứu chế tạo màng ITO/SnO₂ ứng dụng làm điện cực TCO cho pin mặt trời nhạy quang (DSSC)

- Võ Kiên Trung
- Vũ Thị Hạnh Thu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 02 tháng 01 năm 2013, nhận đăng ngày 26 tháng 03 năm 2014)

TÓM TẮT

Điện cực anode trong pin mặt trời nhạy quang là lớp dẫn điện trong suốt (TCO) với yêu cầu có độ bền nhiệt cao để có thể phủ lớp khá dày tinh thể nano TiO₂ ở phía trên vì điều kiện kết tinh của tinh thể này ở nhiệt độ 400 – 500°C. Trong khi đó, màng dẫn điện ITO có ưu điểm là độ truyền qua cao và dẫn điện tốt, nhưng lại không bền nhiệt. Trong công trình này, chúng tôi sử dụng phương pháp phun xạ magnetron DC để phủ lớp SnO₂ lên màng ITO và nghiên cứu tính chất

bền nhiệt của chúng. Kết quả cho thấy, màng ITO/SnO₂ với độ dày SnO₂ khoảng 190 nm có độ truyền qua trên 80%, điện trở mặt 13 Ω/square (Ω/□), bề mặt màng đồng đều, kích thước hạt nhỏ, mịn, đặc biệt tính chất quang điện của màng khá bền ở nhiệt độ 450°C. Vì vậy, màng khá phù hợp cho chức năng TCO để phủ lớp TiO₂ lên phía trên ứng dụng làm điện cực anode cho pin mặt trời nhạy quang DSSC.

Từ khóa: TCO, DSSC, ITO, pin mặt trời nhạy quang

MỞ ĐẦU

Pin mặt trời nhạy quang (DSSC) do Graezel [1] phát minh, thuộc thể hệ pin mặt trời thứ ba. Loại pin này hoạt động không dựa vào nguyên tắc hoạt động của lớp chuyển tiếp p – n, nên không sử dụng bán dẫn Si. Pin nhạy quang đang thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu do ưu điểm quá trình chế tạo đơn giản, giá thành thấp so với các thể hệ pin Si. Cấu tạo của loại pin này gồm: điện cực anode TCO, lớp nano TiO₂, chất nhạy quang (dye), chất điện ly, điện cực đối. Một số cải tiến loại pin này để tăng hiệu suất chuyển đổi quang điện, tăng độ bền...như thay thế chất điện ly lỏng bằng chất điện ly dạng gel, rắn [2-4], tìm chất nhạy quang kết hợp keo chám lượng tử [5-6].

Điện cực làm việc anode của pin là màng dẫn điện trong suốt(TCO) cần đạt các yêu cầu về dẫn điện tốt, truyền qua cao, độ bền nhiệt cao. Màng FTO thường được sử dụng trong loại pin này [7]. Ngoài ra những nghiên cứu gần đây sử dụng màng indium kẽm oxyt IZO (In₂O₃ pha tạp Zn) [8], ITO/FTO [9], ATO [10] thay thế màng FTO. Trong ứng dụng cho pin nhạy quang DSSC, lớp điện cực dẫn TCO được phủ tinh thể nano TiO₂ rồi thiêu kết ở 450°C đến 500°C để gia tăng tiếp xúc điện giữa các hạt nano, giữa hạt nano với nguồn cung cấp electron [11]. Ưu điểm chính của màng ITO là có độ dẫn điện và độ truyền qua cao hơn màng FTO [12], việc chế tạo màng ITO cũng khá đơn giản và dễ thực hiện bằng phương pháp phun xạ (phương pháp đang được ứng dụng khá

hiều trong công nghiệp chế tạo TCO), nhưng độ bền nhiệt không bằng màng FTO. Màng ITO có độ bền nhiệt không cao do các vị trí nút khuyết oxy ở nhiệt độ cao sẽ bị oxy hóa và làm giảm độ dẫn điện. Vì vậy tính chất điện của màng ITO sẽ giảm khi thiêu kết ở nhiệt độ cao, dẫn tới giảm hiệu suất của pin khi dùng nó làm điện cực. Do đó để ứng dụng làm điện cực trong pin nhạy quang, cần phải khắc phục nhược điểm này để tận dụng ưu điểm về độ truyền qua và độ dẫn điện cao của màng ITO.

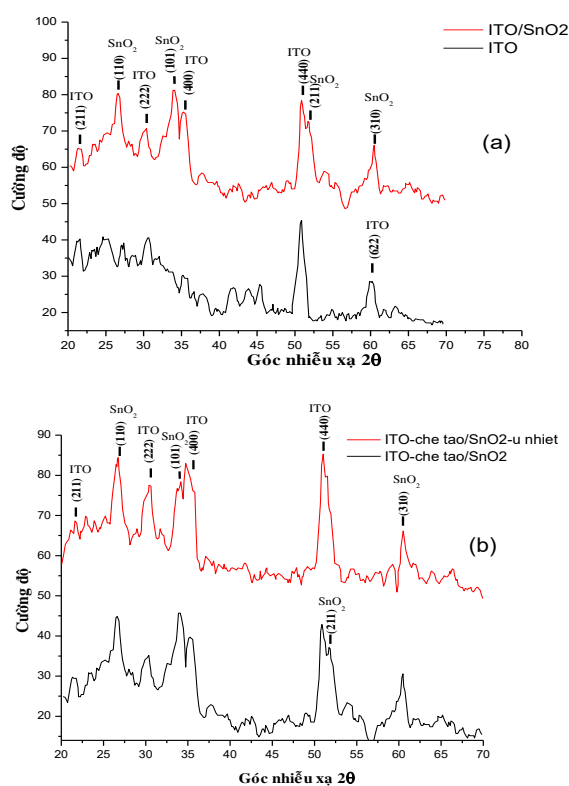
Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu để tăng độ bền nhiệt cho màng ITO bằng cách phủ lớp SnO₂ lên màng ITO với tác dụng của lớp SnO₂ nhằm ngăn cản oxy khuếch tán từ không khí vào màng ITO ở nhiệt độ cao gây ra sự oxy hóa ở các vị trí nút khuyết oxy, để duy trì độ dẫn điện của màng, đồng thời bảo đảm độ truyền qua trong vùng khả kiến khoảng 80%. Màng có các tính chất này có thể ứng dụng làm điện cực trong suốt cho pin nhạy quang mà không làm giảm hiệu suất chuyển đổi quang điện của pin.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo màng ITO bằng phương pháp phun xạ magnetron DC theo điều kiện của công trình [13]: áp suất phun 3,7 mTorr, công suất phun 50 W, khoảng cách phun 5 cm, thời gian phun 7 phút, nhiệt độ đế 350°C. Các tính chất của màng ITO: độ dày màng khoảng 300 nm, điện trở mặt 7Ω/square (Ω/□), độ truyền qua trong vùng khả kiến cao nhất 85%. Sau đó tiến hành phủ màng SnO₂ trên đế thủy tinh từ bia SnO₂ bằng phương pháp phun xạ magnetron DC với các độ dày khác nhau từ 50 nm đến 190 nm. Màng ITO/SnO₂ được ủ nhiệt ở nhiệt độ cao 450°C trong các khoảng thời gian khác nhau từ 1 giờ đến 4,5 giờ. Khảo sát các tính chất quang điện của màng bằng phương pháp 4 mũi dò và hệ đo độ truyền qua V – 530 UV/Vis spectrophotometer. Trạng thái bề mặt của màng

được đánh giá thông qua ảnh SEM và độ kết tinh được xác định qua giản đồ nhiễu xạ XRD.

Màng ITO và SnO₂ được chế tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC từ bia gồm ITO và SnO₂ trong môi trường khí Ar (99,99%) được đưa vào buồng chân không bằng hệ van kim. Hệ chân không có thể đạt đến 10⁻⁵torr và chân không phun xạ được duy trì trong khoảng 10⁻³torr. Hệ màng được phủ trên đế thủy tinh thường và thủy tinh chịu nhiệt Microscope slides hiệu Marienfeld-Germany có kích thước bia 80 x 80 x 6 mm.

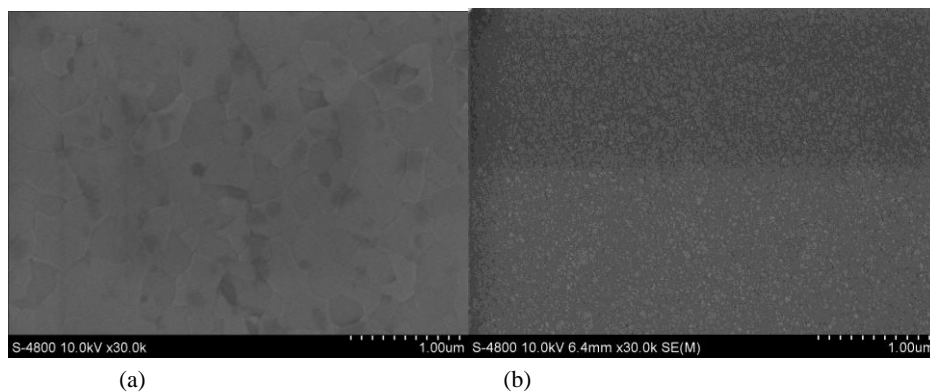


Hình1. Phổ XRD của màng ITO và ITO/SnO₂ (a), màng ITO/SnO₂ trước và sau khi ủ nhiệt (b).

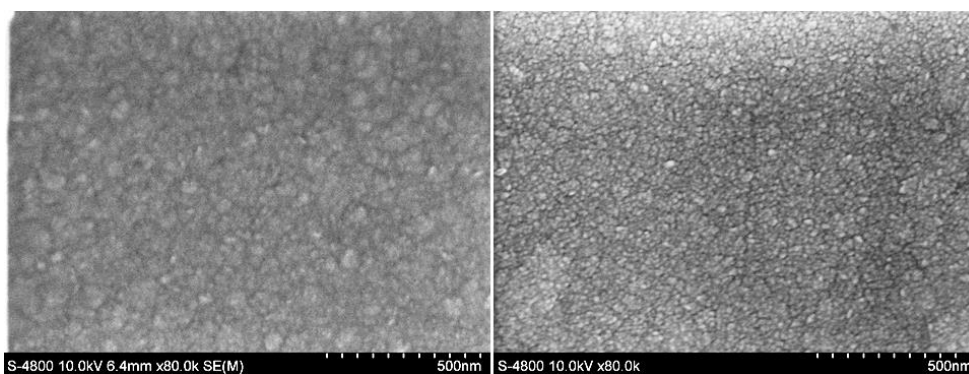
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

So sánh hình thái bề mặt của màng ITO và màng ITO/SnO₂ (Hình 2) qua ảnh SEM cho thấy bề mặt màng ITO/SnO₂ đồng đều hơn, kích thước

hạt nhỏ hơn rất nhiều, độ gồ ghề cao hơn màng ITO. Tính chất này thích hợp cho việc bám dính của lớp tinh thể nano TiO₂ lên điện cực.



Hình 2. Ảnh chụp bề mặt màng ITO (a), ITO/SnO₂ (b) bằng kính hiển vi SEM



Hình 3. Ảnh chụp bề mặt bằng kính hiển vi SEM màng ITO/SnO₂ trước và sau khi ủ nhiệt ở 450°C

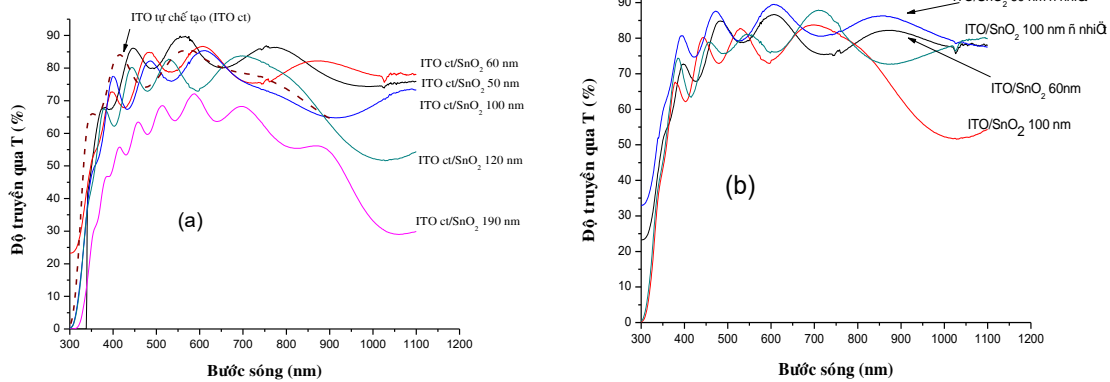
Phân tích trạng thái bề mặt của màng ITO/SnO₂ trước và sau khi ủ nhiệt (Hình 3) bằng chụp ảnh SEM, ta thấy bề mặt màng ITO/SnO₂ sau khi ủ nhiệt đồng đều hơn, kích thước hạt nhỏ hơn so với trước khi ủ nhiệt. Điều này chứng tỏ, bề mặt của màng sau khi kết tinh khá mịn sau khi ủ nhiệt. Bề mặt này khá tốt để tăng độ bám dính của lớp TiO₂ khi phủ lên trên trong cấu trúc pin nhạy quang (DSSC).

Trước khi ủ nhiệt, hầu hết các mẫu màng ITO/SnO₂ với các độ dày khác nhau có độ truyền qua trong vùng khả kiến trên 80%, cao nhất

khoảng 90% (Hình 4a). Độ truyền qua của màng ITO/SnO₂ cao hơn màng đơn lớp ITO, độ truyền qua cao nhất trong vùng khả kiến là 85%. Độ dày màng SnO₂ tăng làm giảm độ truyền qua, khi độ dày của SnO₂ là 190 nm thì độ truyền qua chỉ khoảng 70%, ngoài ra bờ hấp thụ của màng ITO/SnO₂ dịch nhẹ về vùng khả kiến so với màng ITO và màng SnO₂. Sự dịch nhẹ này được giải thích bởi độ rộng vùng cấm khác nhau của hai loại vật liệu bán dẫn hình thành khi có tiếp xúc dị thể với nhau. So sánh sau khi ủ nhiệt (Hình 4b) độ truyền qua đều tăng hơn với trước khi ủ. Điều này giải thích được từ phổ nhiễu xạ tia X (Hình

1), sau khi ủ nhiệt có sự kết tinh tốt của màng, cường độ các đỉnh tăng lên và độ bán rộng thu hẹp lại. Định hướng ưu tiên theo mặt (222), (400)

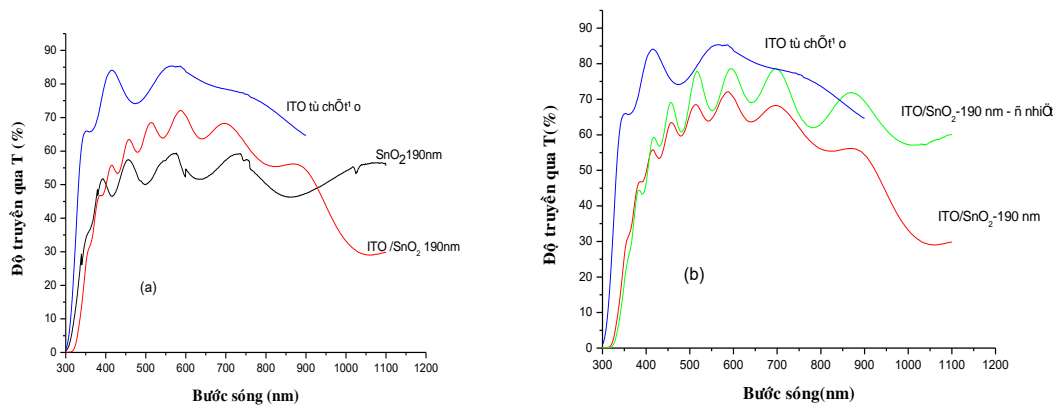
và (400) đối với ITO và mặt (110), (101) đối với màng SnO₂.



Hình 4. Phổ truyền qua của màng ITO/SnO₂ với các độ dày khác nhau (a); Phổ truyền qua trước và sau khi ủ nhiệt màng ITO/SnO₂(b).

Hình 5a cho thấy độ truyền qua của màng ITO/SnO₂ dày 190 nm thấp hơn màng ITO nhưng cao hơn màng SnO₂. Có thể giải thích điều này bởi sự khử phản xạ nhẹ của màng đa lớp ITO/SnO₂ làm tăng độ truyền qua của màng. Sau

khí ủ nhiệt màng ITO/SnO₂ trong môi trường không khí ở nhiệt độ 450°C, thời gian ủ 4,5 giờ, khảo sát phổ truyền qua của mẫu ITO/SnO₂ dày 190 nm cho thấy độ truyền qua là 80% tăng hơn so với trước khi ủ (70%)(Hình 5b).



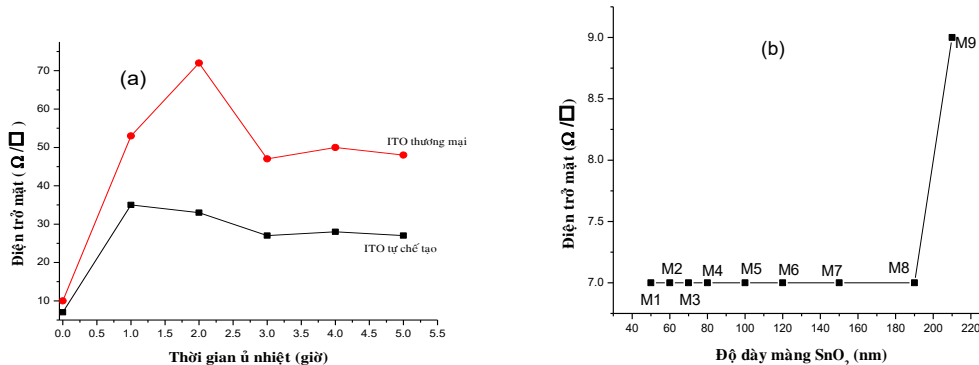
Hình 5. Phổ truyền qua của màng ITO, SnO₂ và ITO/SnO₂ 190 nm (a); Phổ truyền qua của màng ITO, ITO/SnO₂ 190 nm trước và sau khi ủ nhiệt ở 450°C (b).

Tính chất điện của màng ITO/SnO₂ sau khi ủ nhiệt được quan tâm vì mục đích phủ màng SnO₂. Màng ITO khi chưa phủ SnO₂ sau khi ủ

nhiệt ở 450°C (Hình 6a) điện trở mặt thay đổi từ 7 Ω/□ đến 35 Ω/□ (màng ITO tự chế tạo), từ 10 Ω/□ đến 57 Ω/□ (màng thương mại). Kết quả

này tương tự như [13- 15] được giải thích do khi nung trong không khí ở nhiệt độ cao thì các nguyên tử oxy trong môi trường khuếch tán vào trong màng, lấp đầy các nút khuyết oxy của màng. Vị trí các nút khuyết oxy này hoạt động

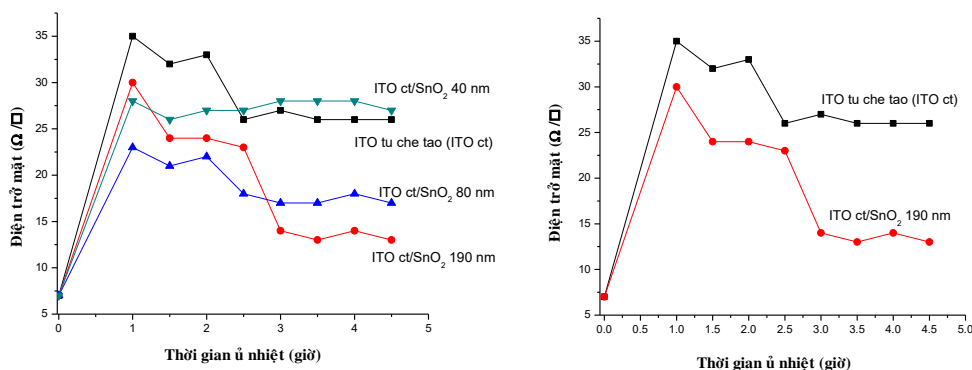
như chất cho hai điện tử làm tăng độ dẫn điện của màng khi pha tạp oxy thiếu vào oxyt indium. Vì vậy khi bị lấp đầy các vị trí này thì độ dẫn điện của màng ITO giảm.



Hình 6. Điện trở mặt sau khi ủ nhiệt ở 450°C trong 5 giờ của màng ITO thương mại và màng ITO tự chế tạo (a); Điện trở mặt màng ITO/SnO₂ với các độ dày từ 40 nm đến 190 nm (b).

Hình 6a cho thấy màng ITO chế tạo của công trình này sau khi ủ nhiệt có điện trở mặt ít bị thay đổi hơn so với màng ITO thương mại (màng này được nhập khẩu từ công ty của Singapor, chuyên cung cấp TCO cho các phòng thí nghiệm của trường chúng tôi). Từ kết quả này, chúng tôi không sử dụng màng ITO thương mại mà chỉ sử dụng màng ITO tự chế tạo tại phòng thí nghiệm

Kỹ thuật cao. Hình 6b cho thấy với các bề dày màng SnO₂ tăng từ 40 nm đến 190 nm thì điện trở mặt của màng hai lớp ITO/SnO₂ không có sự thay đổi nhiều, nhưng khi độ dày này tăng hơn 190nm thì điện trở mặt của màng hai lớp tăng đáng kể. Vì vậy, công trình này chọn độ dày SnO₂ khoảng 190 nm để khảo sát.



Hình 7. Điện trở mặt trước và sau ủ nhiệt của màng ITO/SnO₂ (a); Điện trở mặt sau ủ nhiệt của màng ITO và ITO/SnO₂ dày 190 nm (b).

Trong 1 giờ đầu ủ nhiệt tất cả các màng có đều có điện trở mặt tăng khá cao nhưng sau đó ổn định dần (Hình 7a). Điều này chứng tỏ rằng giữa

màng ITO và SnO₂ có lớp oxy hấp phụ do quá trình chế tạo gián đoạn ở hai hệ thống phủ khác nhau (màng ITO được phủ ở hệ phun xạ của

phòng thí nghiệm kỹ thuật cao và màng SnO₂ được phủ ở phòng thí nghiệm Vật lý chân không). Lớp oxy hấp phụ này có thể là nguyên nhân làm giảm độ dẫn điện của màng trong 1 giờ đầu khi ủ nhiệt do oxy hóa các vị trí nút khuyết của màng ITO. So sánh màng ITO và màng ITO/SnO₂-190nm sau quá trình ủ nhiệt (Hình 7b) ta thấy tính chất điện thể hiện tốt khi có phủ màng SnO₂, điện trở của màng ITO/SnO₂ sau 4,5 giờ ổn định ở 13Ω/□ so với khi mới ủ nhiệt 1 giờ là 30 Ω/□. Từ kết quả này, chúng tôi độ dày màng SnO₂ khoảng 190nm là khá hiệu quả để chống được sự khuếch tán oxy từ không khí vào màng ITO gây ra sự thay đổi tính dẫn điện của chúng ở nhiệt độ cao.

KẾT LUẬN

Trong công trình này chúng tôi đã chế tạo màng ITO và nghiên cứu tính chất quang điện

của màng đa lớp ITO/SnO₂ với mục đích ứng dụng làm điện cực anode trong pin mặt trời nhạy quang, nhằm đạt những yêu cầu như có độ truyền qua, độ dẫn điện và đặc biệt có độ bền nhiệt cao để có thể phủ lớp tinh thể nano TiO₂ khá dày và đòi hỏi điều kiện kết tinh trên 400°C. Chúng tôi đã tăng độ bền nhiệt cho màng ITO bằng cách phủ màng SnO₂ có độ dày thích hợp bằng phương pháp phún xạ magnetron nhằm chống sự oxy hóa tại các nút khuyết oxy của màng ITO ở nhiệt độ cao. Kết quả màng ITO/SnO₂ với độ dày lớp SnO₂ là 190 nm sau khi ủ nhiệt ở 450°C trong không khí với thời gian 4,5 giờ có độ truyền qua trên 80%, điện trở mặt 13Ω/□, bề mặt màng đồng đều, kích thước hạt nhỏ, mịn thích hợp để phủ lớp tinh thể nano TiO₂, có thể ứng dụng làm điện cực anode cho pin mặt trời nhạy quang (DSSC).

Manufacturing ITO/SnO₂ doubled layer for anode electrode of dye-sensitized solar cells (DSSC)

- Vo Kien Trung
- Vu Thi Hanh Thu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Anode electrodes of dye-sensitized solar cell(DSSC) are transparent conducting oxide films (TCO) which being high thermal stability to be coated with nanocrystalline TiO₂ above sintered at 450–500°C. One of the TCO films is ITO thin film having the advantage of high transmittance and good electrical conductivity, but not high thermal stability. In this work, SnO₂ thin film was coated on the ITO film by DC magnetron sputtering and their thermal durable

properties were studied. Our results showed that ITO/SnO₂ doubled layer on glass with 190 nm SnO₂ thickness could achieve optical transmittance in visible light range above 80%, the sheet resistance about 13 Ω/square, small particle size on surface, being specially stable at 450°C. So, this conducting glasses coated TiO₂ layer was suitable to be used as anode electrodes for DSSC.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 335, 737-740 (1991).
- [2]. Z. Huo, S. Dai, K. Wang, F. Kong, C. Zhang, X. Pan, X. Fang, Nanocomposite gel electrolyte with large enhanced charge transport properties of an I₃⁻/I⁻ redox couple for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 91, 1959-1965 (2007).
- [3]. V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.U. Nissen, M. Grätzel, Structure of nanocrystalline TiO₂ powders and precursor to their highly efficient photosensitizer, *Chem. Mater.*, 9, 430-439 (1997).
- [4]. A. Vittadini, A. Selloni, F. Rotzinger, M. Grätzel, Structure and energetics of water adsorbed at TiO₂ anatase (101) and (001) surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2954-2957 (1998).
- [5]. S. Buhbut, S. Itzakov, I. Hod, T. Geiger, Built-in Quantum Dot Antennas in Dye-sensitized solar cells, *Amer. Chem. Soc.*, 4, 1293-1298 (2010).
- [6]. M. Shalom, J. Albero, Z. Tachan, E. Martínez-Ferrero, A. Zaban, E. Palomares, Quantum Dot-Dye bilayer-sensitized solar cells: breaking the limits imposed by the low absorbance of dye monolayers, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1134-1138 (2010).
- [7]. R.B.H.Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties, *J. Appl. Phys.*, 83, 2631-2645 (1998)
- [8]. K. Zeng, F. Zhu, J. Hu, L. Shen, K. Zhang, H. Gong, Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films, *Thin Solid Films*, 443, 60-65(2003).
- [9]. T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, New transparent conductive films: FTO coated ITO, *Thin Solid Films*, 445, 241-244 (2003).
- [10]. C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter, H. Schmidt, *Thin Solid Films*, 351, 79-84 (1999).
- [11]. K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, Coord., Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, *Chem. Rev.*, 177, 347-414 (1998).
- [12]. K.V. Rottkay, M. Rubin, Optical Indices Of Pyrolytic Tin-Oxide Glass, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 426, 449-455 (1996).
- [13]. Trần Cao Vinh, *Luận án tiến sĩ vật lý quang học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG- HCM* (2008).
- [14]. N. Manavizadeh, A. Khodayari, E. Asl Soleimani, S. Bagherzadeh, M. H. Maleki, Structural properties of post annealed ITO thin films at different temperatures, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 28, 57-61 (2009).
- [15]. S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, Y.Suzuki, S. Yoshikawa, Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells, *Sol. Energ. Mat. and Sol. Cell*, 90, 2129-2140 (2006).