

# Chế tạo thanh Nano ZnO trên lớp màng ZnO/ITO bằng phương pháp điện hóa ứng dụng trong pin mặt trời

- Trần Hoàng Cao Sơn
- Lê Khắc Tóp
- Nguyễn Đức Hào
- Nguyễn Thị Đông Tri
- Lưu Kiến Quốc
- Hà Thúc Chí Nhân
- Phan Bách Thắng
- Trần Tuấn
- Lâm Quang Vinh
- Lê Văn Hiếu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 30 tháng 12 năm 2013)

## TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự ảnh hưởng của thanh nano ZnO/màng ZnO lên tính chất của pin mặt trời lai hóa. Thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp điện hóa ổn dòng hai bước từ dung dịch  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , nồng độ 0,005M và  $C_6H_{12}N$ , nồng độ 0,005M. Hình thái học và tính chất quang điện của thanh nano ZnO được khảo sát nhờ ảnh SEM, phổ truyền

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

qua UV-VIS, phổ nhiễu xạ tia X và phổ quang phát quang. Chế tạo pin mặt trời lai hóa bằng cách chèn thanh nano ZnO vào lớp quang hoạt hữu cơ P3HT:PCBM và ITO, làm hiệu suất pin mặt trời được cải thiện đáng kể. Kết quả thí nghiệm cho thấy  $J_{sc} \sim 1,392 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} \sim 0,49V$ ,  $FF = 0,32$  và  $PCE = 0,23\%$ .

## MỞ ĐẦU

Thanh nano ZnO là loại vật liệu bán dẫn có cấu trúc không gian một chiều [1, 2, 3]. Với cấu trúc này, dòng điện tử tự do được sinh ra trong quá trình hấp thụ ánh sáng 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 vật liệu 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]... Pin mặt trời hữu cơ sử dụng

lớp quang hoạt P3HT:PCBM với độ hấp thụ rất cao, nhưng hiệu suất vẫn còn thấp.

Nguyên nhân là do độ dài khuếch tán các hạt tải trong vật liệu hữu cơ rất ngắn và độ linh động nhỏ đã làm tăng quá trình tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống. Nhằm khắc phục nhược điểm đó, việc đan xen thanh nano vào trong cấu trúc pin mặt trời có thể làm 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]. Trong công trình này chúng tôi sử dụng thanh nano ZnO phát triển trên

lớp màng ZnO, thay cho thanh nano ZnO phát triển trực tiếp trên đế ITO để ứng dụng trong pin mặt trời lai hóa vô cơ – hữu cơ.

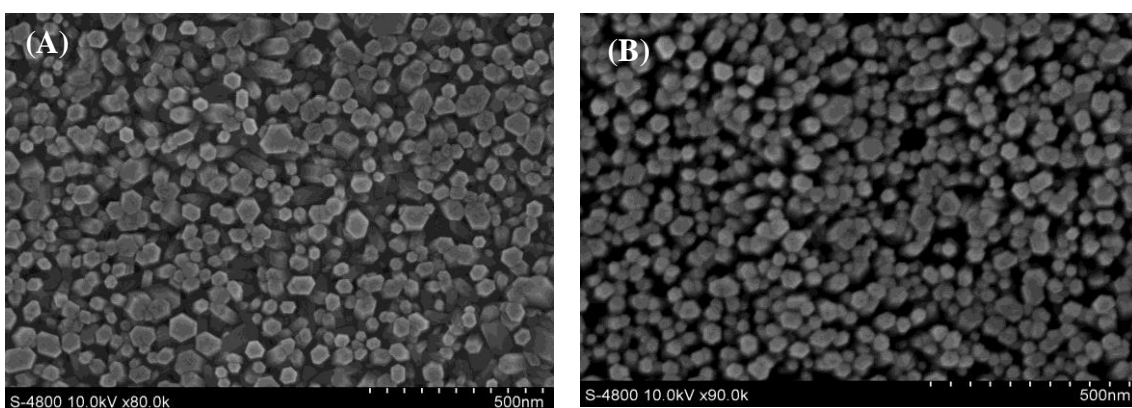
### VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp điện hóa ổn dòng hai bước trên đế ITO (ITO của hãng Photonik Singapore, điện trở mặt  $10 \text{ Ohm/cm}^2$ ) đã được phủ lớp màng ZnO. Dung dịch điện hóa sử dụng muối Zinc nitrate  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nồng độ  $0,005\text{M}$  và Hexamethylene tetramine  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , nồng độ  $0,005\text{M}$ . Hệ thí nghiệm điện hóa được sử dụng là hệ Gamry Intrusment Series G 300™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA, sản xuất tại Mỹ (sai số trong ổn dòng  $10 \text{ nA}$ , sai số trong ổn thế  $10\text{mV}$ ) và được điều khiển qua phần mềm của Framework 5.2. Thanh nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa 2 bước: Bước 1 sử dụng dòng  $0,3 \text{ mA}$  trong  $10 \text{ phút}$ ; Bước 2 sử

dụng dòng  $0,05 \text{ mA}$  trong thời gian  $10 \text{ phút}$  (mẫu OZT1) và trong  $20 \text{ phút}$  (mẫu OZT3). Màng ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol-gel với tiền chất là  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và MEA (Mono ethanolamine) có tỉ lệ 1:1 được hòa tan trong dung môi ethanol để được dung dịch có nồng độ  $0,75\text{M}$ . Màng sau khi được chế tạo sẽ được nung ở nhiệt độ  $350^\circ\text{C}$  trong thời gian  $60 \text{ phút}$ . Chuyển tiếp thanh nano ZnO/màng ZnO/ITO được khảo sát nhờ ảnh SEM, phổ quang phát quang PL, phổ nhiễu xạ tia X và đặc trưng I-V. Chế tạo pin mặt trời bằng cách phủ lớp quang hoạt P3HT:PCBM và bốc bay điện cực nhôm như Hình 7. Hỗn hợp P3HT:PCBM được cân theo tỷ lệ khối lượng là 1:1 và được hòa tan trong chlorobenzene để được nồng độ  $1\text{wt}\%$ . Khuấy và gia nhiệt ở  $50^\circ\text{C}$  trong  $5 \text{ giờ}$ . Màng được phủ quay với vận tốc  $600 \text{ vòng/phút}$ . Kết thúc quá trình, màng được ủ nhiệt ở  $110^\circ\text{C}$  trong thời gian  $10 \text{ phút}$ .

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Ảnh SEM của thanh nano ZnO

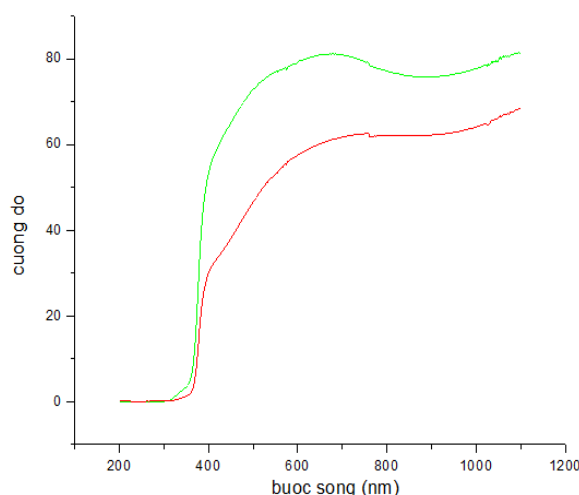


Hình 1. Ảnh SEM của thanh nano ZnO: A) mẫu OZT3, B) mẫu OZT1

Hình 1 cho thấy thanh nano ZnO phát triển đồng đều, có cấu trúc lục giác là cấu trúc tự nhiên của ZnO và định hướng tốt trực giao với đế. Ảnh SEM cho thấy ở mẫu OZT3 các thanh nano có

đường kính trung bình từ  $40 \text{ nm}$  đến  $60 \text{ nm}$ , và chiều dài trung bình từ  $150 \text{ nm}$  đến  $200 \text{ nm}$ ; ở mẫu OZT1, thanh nano có đường kính từ  $20 \text{ nm}$  đến  $40 \text{ nm}$  và chiều dài từ  $100 \text{ nm}$  đến  $130 \text{ nm}$ .

## Phổ truyền qua của thanh nano ZnO



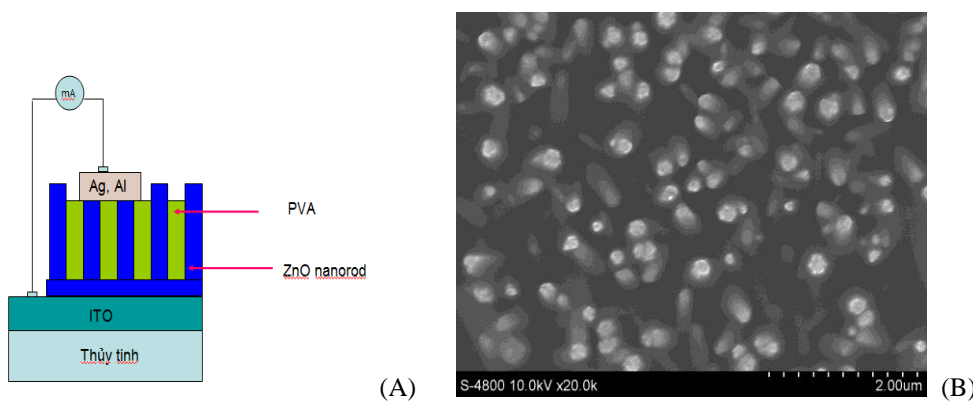
**Hình 2.** Phổ truyền qua của thanh nano ZnO: a) mẫu OZT3 (đỏ), b) mẫu OZT1(xanh)

Hình 2 cho thấy thanh nano ZnO với chiều dài từ 150 nm đến 200 nm (mẫu OZT3) có độ truyền qua tương đối thấp (khoảng 65%). Với độ truyền qua này khi sử dụng trong pin mặt trời lai hóa sẽ làm giảm hiệu suất của pin mặt trời. Mẫu OZT1 với chiều dài thanh nano từ 100 nm đến 130 nm cho độ truyền qua cao và đạt giá trị khoảng 80%.

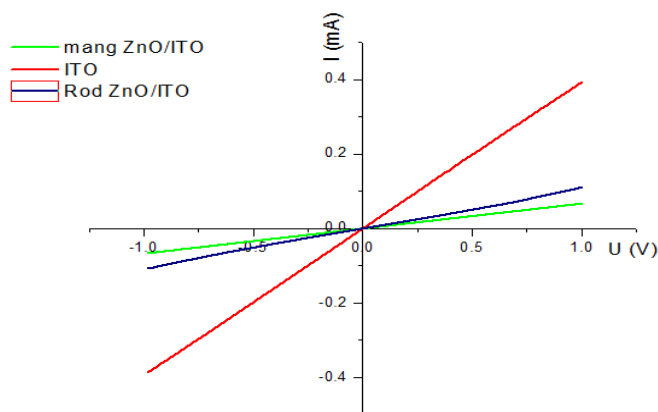
## Đặc trưng I-V của thanh nano ZnO

Như đã trình bày ở trên, thanh nano ZnO là vật liệu có cấu trúc một chiều, có khả năng dẫn điện tốt hơn vật liệu 2 chiều, vì thế thanh nano

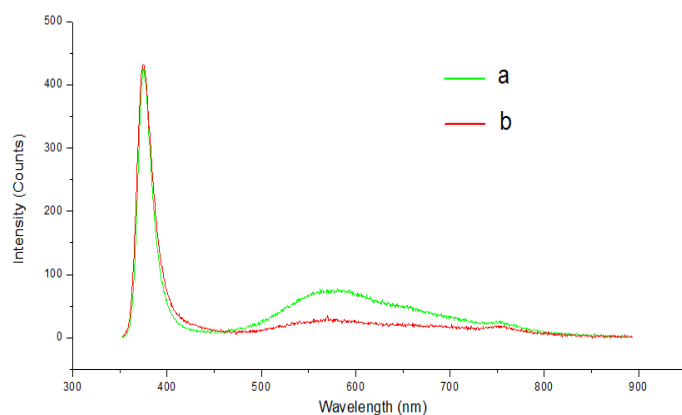
ZnO được ứng dụng trong pin mặt trời đóng vai trò là kênh truyền dẫn điện tích trong lớp hữu cơ ra điện cực ngoài. Vì thế, thanh nano ZnO và ITO cần phải có tiếp xúc Ohmic tốt. Chúng tôi tiến hành đo đặc trưng I-V nhằm kiểm chứng hiệu ứng tiếp xúc này. Trước khi đo đặc trưng I-V, thanh nano ZnO được phủ lớp Polymer cách điện (PVA) để ngăn cách giữa điện cực ITO và điện cực nhôm. Lớp Polymer cách điện (PVA) phải có độ dày thấp hơn chiều dài các thanh nano. Điện cực nhôm được bốc bay lên phần trên lớp thanh nano ZnO (Hình 3).



**Hình 3.** A) Mô hình đo đặc trưng I-V của thanh nano; B) Ảnh SEM PVA/thanh nano ZnO



**Hình 4.** Đường đặc trưng I-V của màng ITO, ZnO/ITO và thanh nano ZnO/màng ZnO/ITO



**Hình 5.** Phổ quang phát quang ( PL) của thanh nano ZnO ở nhiệt độ phòng: a) mẫu OZT3, b) mẫu OZT1

Từ kết quả đường đặc trưng I-V ở Hình 4 cho thấy tiếp xúc giữa thanh nano ZnO và ITO là tiếp xúc Ohmic. Kết quả này phù hợp với kết quả của nhóm tác giả Park [10]. Như vậy, thanh nano ZnO có thể đóng vai trò là kênh dẫn tốt giữa các điện cực.

#### Phổ quang phát quang của thanh nano ZnO

Trên Hình 5 đường a là phổ quang phát quang của thanh nano ZnO ứng với mẫu OZT3, cho thấy xuất hiện đỉnh phát quang với cường độ rất mạnh tại vị trí 382 nm. Đây là đỉnh phát quang trong dịch chuyển vùng – vùng của ZnO. Ngoài ra, còn xuất hiện đỉnh phát quang với cường độ tương đối lớn (trong khoảng từ 550 nm đến 630 nm).

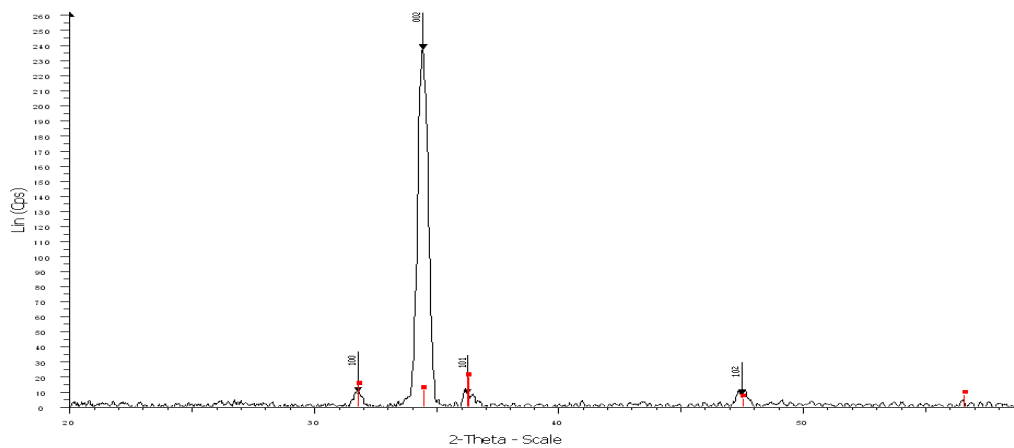
Điều này cho thấy, thanh nano ZnO ở mẫu OZT3 còn nhiều sai hỏng, khuyết tật. Sự có mặt của các khuyết tật đã làm phát sinh các mức khuyết tật trong vùng cấm của ZnO, dẫn đến xuất hiện các đỉnh phát quang tương ứng với bước sóng từ 550 nm đến 630 nm [1]. Trên Hình 5 đường b là phổ quang phát quang của thanh nano ZnO ứng với mẫu OZT1, cho thấy đỉnh khuyết tật trong khoảng bước sóng 550 nm đến 630 nm có cường độ yếu hơn hẳn. Như vậy, sai hỏng khuyết tật của thanh nano ZnO ở mẫu OZT1 đã được khắc phục. Kết quả cho thấy việc chế tạo thanh nano ZnO trên đế màng ZnO/ITO bằng phương pháp điện hóa cho phép nhận được thanh nano ZnO với cấu trúc ít khuyết tật.

#### Phổ nhiễu xạ tia X của thanh nano ZnO

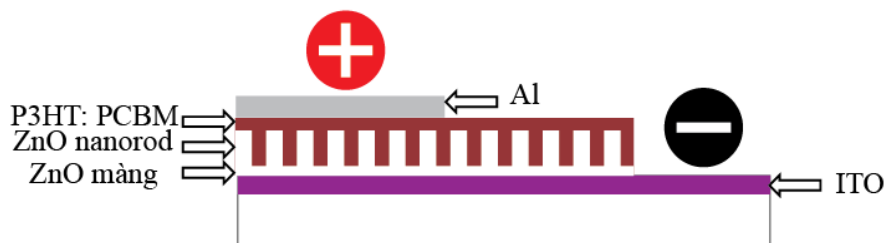
Hình 6 cho thấy phổ nhiễu xạ tia X của thanh nano ZnO xuất hiện 4 đỉnh đặc trưng là (100), (002), (101), (102). Trong đó, đỉnh đặc trưng của mặt mạng (002) có cường độ lớn, điều này thể hiện cấu trúc lục giác xếp chặt (hexagonal wurtzite) của thanh nano ZnO được chế tạo. Ngoài ra các đỉnh tương ứng các mặt mạng còn lại của ZnO cũng còn tồn tại là (100), (101), (102) với cường độ yếu.

#### Đường đặc trưng I-V của hệ pin

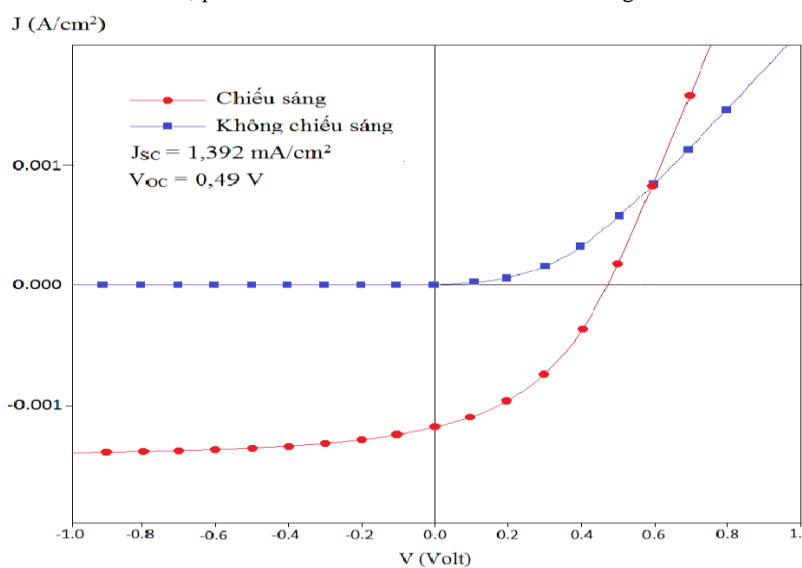
Hình 7 là mô hình hệ pin lai hóa vô cơ-hữu cơ sử dụng thanh nano ZnO, Hình 7 cho thấy thanh nano ZnO được đan xen vào trong lớp vật liệu hữu cơ để truyền dẫn điện tử ra điện cực ITO.



Hình 6. Phổ nhiễu xạ tia X của thanh nano ZnO



Hình 7. Hệ pin Al/ P3HT:PCBM/thanh nano ZnO/ màng ZnO /ITO



Hình 8. Đường đặc trưng I-V của hệ pin

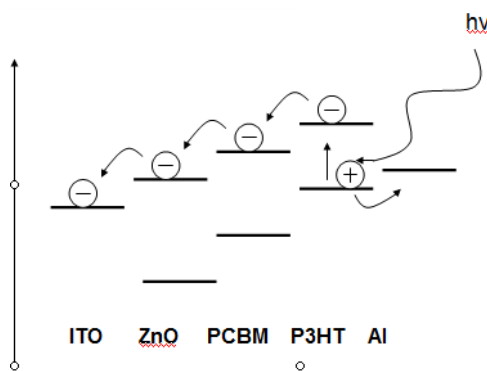
Từ đường đặc trưng I-V của hệ pin Al/P3HT:PCBM/thanh nano ZnO/màng ZnO/ITO (Hình 8) cho thấy dòng đoản mạch đạt kết quả  $J_{sc} = 1,392 \text{ mA/cm}^2$ , thế hở mạch  $V_{oc} = 0,49\text{V}$ , hệ số lấp đầy  $FF=0,32$  và hiệu suất  $PCE= 0,23\%$ .

Cơ chế truyền dẫn điện tích trong hệ pin lai hóa là do sự hình thành các cặp điện tử - lỗ trống khi P3HT được chiếu sáng, các hạt tải này lần lượt di chuyển tới điện cực của pin mặt trời. Trong hệ pin không sử dụng thanh nano ZnO điện tử - lỗ trống di chuyển trong vật liệu hữu cơ, là vật liệu có độ linh động thấp và quãng đường khuếch tán ngắn, sẽ dễ dàng tái hợp, dẫn đến làm giảm khả năng phân ly hạt tải nên làm giảm hiệu suất của pin mặt trời. Khi chèn thanh nano ZnO vào trong lớp hữu cơ P3HT:PCBM, điện tử sẽ không di chuyển trực tiếp trong mạch polymer tới điện cực ITO, mà di chuyển qua thanh nano ZnO được chèn trong lớp polymer dẫn, còn lỗ trống sẽ di chuyển về điện cực nhôm. Trong trường hợp này, thanh nano ZnO đóng vai trò làm kênh truyền dẫn điện tích hạn chế tại hợp trong vật liệu polymer dẫn đến làm tăng khả năng phân ly dòng hạt tải, do đó làm tăng hiệu suất của pin mặt trời. Cơ chế truyền dẫn điện tích được trình bày như ở Hình 9 [4].

**KẾT LUẬN**

Như vậy thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp điện hóa cho kết quả tốt về tính

định hướng, cấu trúc lục giác xếp chặt, phát triển ở mặt mạng (002) và khuyết tật thấp.



**Hình 9.** Mô hình mức năng lượng và cơ chế chuyển điện tích trong pin mặt trời lai hóa [4]

Với phương pháp điện hóa 2 bước trên lớp màng ZnO/ITO, thanh nano ZnO phân bố đồng đều và khắc phục được hiện tượng đầu nhọn của các thanh nano. Kết quả phổ UV-vis, đường đặc trưng I-V cho thấy thanh nano có độ truyền qua cao (trên 75%), tiếp xúc Ohmic với ITO và dẫn điện tốt. Kết quả thử nghiệm bước đầu bằng cách đo đặc trưng I-V của hệ pin Al/P3HT:PCBM/thanh nano ZnO/ màng ZnO /ITO cho hiệu suất đạt giá trị 0,23 %.

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

# Synthesis of ZnO nanorods on ZnO/ITO seed layer by electrochemical method and its application in solar cell device

- Hoang Cao Son Tran
- Khắc Top Le
- Duc Hao Nguyen
- Thi Dong Tri Nguyen
- Kien Quoc Luu
- Thuc Chi Nhan Ha
- Bach Thang Phan
- Tuan Tran
- Quang Vinh Lam
- Van Hieu Le

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*In this paper, we study on the effects of ZnO nanorods /seed ZnO on properties of hybrid solar cells. ZnO nanorods fabricated by electrochemical method of two-step stable flow of liquid  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.005 M) and  $C_6H_{12}N_4$  (0.005 M). Morphology and optoelectronic properties of ZnO nanorods were studied by SEM images, UV-VIS transmission spectra, X-ray diffraction and*

*photoluminescence spectrum. Elaboration of hybrid solar cells by inserting ZnO nanorods on organic photoactive layer of P3HT:PCBM and ITO, as result the solar cell conductivity performance is significantly improved. Experimental results show that  $\sim 1,392$  mA/cm<sup>2</sup> Jsc, Voc  $\sim 0.49$  V, FF = 0.32, and PCE = 0.23%.*

**Keywords:** ZnO nanorod, hybrid solar cells.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J. Liu, X. Huang, Y. Li, X. Ji, Z. Li, X. He, F. Sun, Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission, *J. Phys. Chem.* 111C, 4990-4997 (2007).
- [2]. C. Borchers, S. Muller, D. Stichtenoth, D. Schwen, C. Ronning, Catalyst-nanostructure interaction in the growth of 1-D ZnO nanostructures, *J. Phys. Chem.* 110B, 1656-1660 (2006).
- [3]. C. Liangyuan, L. Zhiyong, B. Shouli, Z. Keweia, L. Dianquiga, C. Aifan, C.C. Liub, 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, *Electrochimica Acta* 55, 4889-4894 (2010).
- [7]. H Guo et al, ZnO nanorod light-emitting diodes fabricated by electrochemical approaches, *Electrochemistry 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 Actuators*, B144, 120-125 (2010).
- [10]. W.I. Park, G.C. Yi, J.W. Kim, S.M. Park, Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 4358-4360 (2003).