

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

VŨ DUY LIÊM

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH
CHẤT CỦA VẬT LIỆU CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT
KHỐI CẤU TRÚC NANO TRÊN CƠ SỞ ỐNG
CARBON NANO (CNTs) VÀ POLYMER DẪN, ỨNG
DỤNG CHẾ TẠO PIN MẶT TRỜI HỮU CƠ.**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

HÀ NỘI - 2016

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

VŨ DUY LIÊM

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH
CHẤT CỦA VẬT LIỆU CHUYỂN TIẾP DỊ CHẤT
KHỐI CẤU TRÚC NANO TRÊN CƠ SỞ ỐNG
CARBON NANO (CNTs) VÀ POLYMER DẪN, ỨNG
DỤNG CHẾ TẠO PIN MẶT TRỜI HỮU CƠ.**

**Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano
Mã số: Chuyên ngành đào tạo thí điểm**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: PGS. TS. Nguyễn Phương Hoài Nam

HÀ NỘI - 2016

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận văn tốt nghiệp này, em xin được bày tỏ sự kính trọng và biết ơn chân thành nhất tới PGS.TS. Nguyễn Phương Hoài Nam, Thầy đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, giảng dạy cho em những kinh nghiệm quý báu trong suốt thời gian thực hiện đề tài nghiên cứu.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo và các cán bộ của Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội đã giúp đỡ, khích lệ, chỉ dạy tận tình cho em những kiến thức và kinh nghiệm trong suốt thời gian học tập tại Trường.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới Ban chủ nhiệm, các thầy cô giáo, các cán bộ của Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Phòng thí nghiệm công nghệ Nano luôn giúp đỡ nhiệt tình và tạo điều kiện thuận lợi cho em trong học tập và hoàn thành luận văn.

Cuối cùng, em xin được gửi lời cảm ơn tới gia đình yêu thương của mình. Em cũng xin gửi lời cảm ơn anh chị, bạn bè, đồng nghiệp đã động viên, quan tâm và đồng hành cùng tôi trong cuộc sống cũng như trong việc hoàn thành luận văn này.

Luận văn được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài nghiên cứu cấp ĐHQG mang mã số QG.15.26.

Hà Nội, ngày tháng năm 2016

Tác giả

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan những nội dung trong luận văn tốt nghiệp này là của riêng tôi, dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Nguyễn Phương Hoài Nam. Các kết quả và số liệu được trình bày trong luận văn là trung thực và chưa được sử dụng trong những luận văn khác. Đó là kết quả nghiên cứu mà tôi đã thực hiện trong quá trình hoàn thiện luận văn tại phòng thí nghiệm của Khoa vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano – Trường Đại học Công Nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Hà Nội, ngày tháng năm 2016

Tác giả

Vũ Duy Liêm

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Mức orbital phân tử chưa điền đầy thấp nhất)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Mức orbital phân tử điền đầy cao nhất)
FF	Fillfactor (hệ số điền đầy)
ITO	Iridium – Tin – Oxide
PCE	Power conversion efficiency (Hiệu suất chuyển đổi năng lượng)
PPV	Polypara-phenylene vinylene
PVK	Poly (N-vinylcarbazole)
MEH- PPV	Poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4 - phenyle vinylene]
P3HT	Poly (3-hexylthiophene)
PCBM	Phenyl-C61-Butyric acid methyl ester
PL	Photoluminescence (Quang huỳnh quang)
OPV	Organic photovoltaic (Tế bào quang điện hữu cơ)

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	III
LỜI CAM ĐOAN.....	IV
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT.....	V
MỤC LỤC.....	VI
DANH MỤC HÌNH ẢNH.....	VIII
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	3
1.1. Ống Nano Carbon (CNTs).....	3
1.1.1. Lịch sử hình thành.....	3
1.1.2. Phân loại ống nano các bon.....	3
1.1.3. Tính chất của ống nano carbon.....	4
1.1.4. Các phương pháp chế tạo ống nano carbon.....	7
1.1.5. Ứng dụng của ống nano Carbon.....	7
1.2. Vật liệu bán dẫn hữu cơ – Polymer dẫn.....	7
1.2.1. Giới thiệu chung.....	7
1.2.2. Polymer cấu trúc nối đôi liên hợp.....	9
1.2.3. Cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn hữu cơ.....	10
1.2.4. Tính chất điện.....	11
1.2.5. Tính chất quang.....	12
1.2.6. Poly (N-vinylcarbazole) - PVK.....	15
1.2.7. Poly (3-hexylthiophene) – P3HT.....	16
1.3. Vật liệu chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano.....	17
1.4. Pin mặt trời hữu cơ.....	18
1.4.1. Giới thiệu chung.....	18
1.4.2. Cấu trúc của pin mặt trời hữu cơ.....	22
1.4.3. Nguyên lý hoạt động của pin mặt trời hữu cơ.....	24
1.4.4. Phân loại pin mặt trời hữu cơ.....	25
1.4.5. Các thông số kỹ thuật của pin mặt trời.....	27
CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM VÀ NGHIÊN CỨU.....	30
2.1. Phương pháp quay phủ ly tâm (Spin – coating).....	30
2.2. Phương pháp đo phổ hấp thụ UV - Vis.....	31
2.3. Phương pháp đo phổ quang – huỳnh quang.....	32

2.4. Phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét FE-SEM.....	33
2.5. Phương pháp đo chiều dày màng mỏng	34
2.6. Chế tạo pin mặt trời hữu cơ	35
2.6.1 Chế tạo màng điện cực ITO bằng phương pháp ăn mòn hóa học ướt:.....	35
2.6.2. Chế tạo lớp hoạt quang của pin mặt trời hữu cơ	35
2.6.3. Chế tạo màng điện cực Al bằng phương pháp bốc bay nhiệt chân không	36
2.6.4 Pin mặt trời với lớp hoạt quang màng mỏng dị chất khối cấu trúc nano	37
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	39
3.1. Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano trên cơ sở CNTs và polymer dẫn	39
3.1.1. Nghiên cứu cấu trúc hình thái học của màng blend PVK:P3HT và vật liệu tổ hợp	40
3.1.2. Khảo sát độ dày của màng vật liệu tổ hợp	41
3.2. Khảo sát tính chất hấp thụ ánh sáng của vật liệu.....	42
3.2.1. Phổ hấp thụ UV-Vis của màng blend conducting polymer	42
3.2.2. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối.....	44
3.2.3. Ảnh hưởng của CNTs đến phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối	44
3.3. Khảo sát hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối	45
3.3.1. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của màng PVK:PCBM.....	45
3.3.2. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của màng P3HT:PCBM.....	47
3.3.3. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM.....	48
3.4. Ứng dụng vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất PVK:P3HT:PCBM:CNTs trong chế tạo pin mặt trời hữu cơ (OSC)	49
KẾT LUẬN	52
TÀI LIỆU THAM KHẢO	53

DANH MỤC HÌNH ẢNH

HÌNH 1. 1 Cấu trúc năng lượng hấp thụ quang của CNTs .	6
HÌNH 1. 2 Phổ hấp thụ quang từ sự phân tán của ống nano carbon đơn tường	7
HÌNH 1. 3 giáo sư Alan Heeger, Alan Mac Diarmid và Shirakawa (từ trái qua phải).	8
HÌNH 1. 4 Cấu trúc phân tử của Polyacetylene.	8
HÌNH 1. 5 Cấu trúc phân tử và độ rộng vùng cấm một số polymer dẫn	90
HÌNH 1. 6 Khung carbon chứa hệ thống nối đôi liên hợp (a), cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn hữu cơ (b),(c).	10
HÌNH 1. 7 Sự tương đồng giữa polymer liên hợp và bán dẫn .	10
HÌNH 1. 8 Polaron, bipolaron và sự hình thành các giải năng lượng trung ứng. Cb – conduction band (dải dẫn điện), vb – valence band (dải hóa trị) .	11
HÌNH 1. 9 Sự dịch chuyển của điện tử (-) và lỗ trống (+) .	12
HÌNH 1. 10 Quá trình chuyển mức có thể xảy ra trong các hợp chất hữu cơ	12
HÌNH 1. 11 Biến đổi trạng thái của điện tử trong polymer	13
HÌNH 1. 12 Quá trình vật lý diễn ra sau khi phân tử hấp thụ photon .	13
HÌNH 1. 13 Phổ hấp thụ, quang - huỳnh quang (pl) và điện- huỳnh quang (el) của ppv .	145
HÌNH 1. 14 Phổ quang huỳnh quang và điện huỳnh quang của màng tapc (a) và cấu trúc phân tử tapc (b)	14
HÌNH 1. 15 Cấu trúc phân tử của PVK	15
HÌNH 1. 16. Phổ hấp thụ (a) và phát quang (f) của PVK .	16
HÌNH 1. 17 Cấu trúc phân tử của P3HT .	16
HÌNH 1. 18. Phổ hấp thụ của P3HT.	17

HÌNH 1. 19. Cấu tạo của một tế bào pin mặt trời hữu cơ điển hình. Lớp màng hữu cơ (organic film) có thể là một hoặc nhiều lớp bán dẫn hay cũng có thể là một hỗn hợp hoặc một tổ hợp của chúng	19
HÌNH 1. 20. Các bước chuyển đổi chi tiết và cơ chế mát mát trong tế bào năng lượng mặt trời. Các ký hiệu trong dấu () thể hiện số lượng cho phép cho cơ chế mát mát cụ thể trong ECD	20
HÌNH 1. 21. Cấu trúc của 1 tế bào năng lượng mặt trời	22
HÌNH 1. 22. Phân mức năng lượng giữa lớp truyền điện tử và cathode.....	23
HÌNH 1. 23. Quang tử trong ánh sáng mặt trời "đánh bật" và nâng điện tử lên dải dẫn điện để lại lỗ trống (+) ở dải hóa trị. Cặp (+)(-) (lỗ trống - điện tử) còn gọi là exciton	25
HÌNH 1. 24. Sơ đồ dịch chuyển điện tử trong polymer: a- polyme hấp thụ ánh bức xạ mặt trời tạo cặp exciton khuếch tán tới bề mặt chung donor – acceptor; b-tại bề mặt tiếp xúc, điện tử chuyển tới acceptor, tạo sự phân tách cặp điện tử - lỗ trống; c- sự phân tách cặp điện tử - lỗ trống tạo các hạt mang điện tự do; d- các hạt mang điện tự do dịch chuyển theo các pha tới các điện cực	25
HÌNH 1. 25. Cấu trúc đơn lớp của pin mặt trời.....	26
HÌNH 1. 26. Cấu trúc hai lớp của pin mặt trời.....	26
HÌNH 1. 27. Cấu trúc hỗn hợp của pin mặt trời.....	26
HÌNH 1. 28. Pin mặt trời cấu trúc nhiều lớp.	27
HÌNH 1. 29. Mô tả đặc trưng IV. Đường cong IV trong bóng tối và ánh sáng được thể hiện cùng với công suất như một hàm số của điện thế cung cấp. Điểm mà công suất cực đại được chỉ ra cùng với ISC và VOC	29
Hình 2. 1. Sơ đồ quá trình quay phủ.	30
HÌNH 2. 2. Thiết bị spin-coating WS-400B-6NPP, LAURELL (ANH).	31
HÌNH 2. 3. Thiết bị đo phổ UV-VIS SP3000-Nano.	32
HÌNH 2. 4. Thiết bị đo phổ quang – huỳnh quang FLUOROMAX – 4.	33
HÌNH 2. 5. Thiết bị FE-SEM HITACHI - S4800.	34

HÌNH 2. 6. Hệ đo ALPHA-STEP IQ PROFILER.	34
HÌNH 2. 7. Màng ITO sau khi được ăn mòn.....	35
HÌNH 2. 8. Các loại thuyên điện trở bằng kim loại: dây điện trở (A-D), lá điện TRỞ (E-G).	37
HÌNH 2. 9. Thiết bị bốc bay nhiệt chân không ULVAC-SINKU KIKO.....	37
HÌNH 2. 10 sơ đồ cầu trúc pin mặt trời chế tạo được	38
HÌNH 3. 1. Ảnh FE-SEM của màng Blend PVK:P3HT = 50:100	40
HÌNH 3. 2. Ảnh AFM của màng PVK:P3HT:PCBM:CNTs.	41
HÌNH 3. 3. Ảnh FE-SEM của màng vật liệu tổ hợp PVK:P3HT:CNTS.	41
HÌNH 3. 4. Độ dày của màng PVK:P3HT:PCBM.	42
HÌNH 3. 5. Phổ UV-VIS của PVK và P3HT	42
HÌNH 3. 6. Phổ UV-VIS của màng Blend Polymer	43
HÌNH 3. 7. Phổ UV-VIS của màng Polymer thuần và Blend Polymer.	44
HÌNH 3. 8. Phổ UV-VIS của màng PVK:PCBM:CNTS và P3HT:PCBM:CNTs... ..	45
HÌNH 3. 9. Phổ quang - huỳnh quang của màng PVK và PVK:PCBM, bước sóng kích thích 325nm.	46
HÌNH 3. 10. Giảm đồ mức năng lượng của PVK và PCBM.....	47
HÌNH 3. 11. Phổ quang - huỳnh quang của màng P3HT:PCBM = 1:1, bước sóng kích thích 530nm.	48
HÌNH 3. 12. Phổ quang - huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM, bước sóng kích thích 325nm.	48
HÌNH 3. 13. Phổ quang - huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM = 0,5:1:1,5 (theo khối lượng), bước sóng kích thích 530nm.	49

HÌNH 3. 14. Đường đặc trưng J-V của pin mặt trời OSC..... 50

MỞ ĐẦU

Trong những năm qua, sự phát triển vượt bậc của khoa học kỹ thuật đã góp phần thúc đẩy sản xuất, phát triển các ngành công nghiệp, nâng cao đời sống vật chất tinh thần của con người. Song song với những mặt tích cực đó con người phải đối mặt với nhiều khó khăn từ mặt trái của sự phát triển đó mang lại, đó là ô nhiễm môi trường, nguồn nước, các nguồn năng lượng truyền thống đang dần cạn kiệt.... Vật liệu bán dẫn hữu cơ đã và đang thu hút được nhiều sự quan tâm và đầu tư nghiên cứu trong các trường đại học, viện và các trung tâm nghiên cứu của các nước có nền khoa học kỹ thuật phát triển trên thế giới trong vòng vài thập kỉ gần đây. Trên thực tế, đã có những kết quả nghiên cứu bước đầu được ứng dụng trong đời sống như diode phát quang hữu cơ (OLED) hay pin mặt trời hữu cơ (OSC) nhằm đáp ứng nhu cầu về khai thác sử dụng nguồn năng lượng tái tạo và thân thiện môi trường. Ở Việt Nam trong khoảng mười năm trở lại đây, nghiên cứu về khoa học và công nghệ nano ứng dụng trong các lĩnh vực quang-điện tử, y-sinh và môi trường đã có sự phát triển mạnh mẽ. Trong đó, đặc biệt phải kể đến Chương trình phát triển năng lượng xanh của chính phủ nhằm thu hút các đầu tư nghiên cứu khai nguồn năng lượng dồi dào của mặt trời.

Từ lý do đó, tác giả đã lựa chọn đề tài: *Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano trên cơ sở ống carbon nano (CNTs) và polymer dẫn, ứng dụng chế tạo pin mặt trời hữu cơ.*

Mục tiêu của bản luận văn tập trung vào giải quyết các vấn đề:

- Nghiên cứu chế tạo các màng vật liệu tổ hợp blend polymer và vật liệu chuyển tiếp dị chất khối trên cơ sở polymer dẫn là poly (N-vinylcarbazole) - PVK, Poly (N-hexylthiophene) - P3HT, phenyl-C61-Butyric acid methyl ester - PCBM và ống carbon nano – CNTs.

- Khảo sát cấu trúc hình thái học, các tính chất quang - điện của các màng vật liệu tổ hợp đã chế tạo. Thực hiện tối ưu hóa vật liệu và điều kiện chế tạo màng.

- Thử nghiệm ứng dụng vật liệu chế tạo linh kiện pin mặt trời hữu cơ (OSC), khảo sát các thông số kỹ thuật của linh kiện.

Nội dung của luận văn, ngoài phần mở đầu và kết luận, luận văn gồm 3 chương:

- **Chương 1:** Tổng quan lý thuyết về ống nano carbon, vật liệu polymer dẫn và vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano, các kiến thức cơ bản về pin mặt trời như cấu trúc, nguyên lý hoạt động, các đặc tính của pin mặt trời hữu cơ.

- **Chương 2:** Trình bày các phương pháp thực nghiệm nghiên cứu đã sử dụng để chế tạo và nghiên cứu cấu trúc hình thái học của vật liệu: Tạo màng bằng phương pháp spin – coating, phương pháp đo phổ hấp thụ UV – Vis; phổ quang - huỳnh quang, ảnh hiển vi điện tử quét FE-SEM, đo chiều dày màng mỏng bằng hệ đo Alpha-Step IQ Profiler...

- **Chương 3:** Trình bày các kết quả đo đạc và phân tích về cấu trúc hình thái học bề mặt, các tính chất điện – quang của các màng vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất, kết quả nghiên cứu chế tạo pin mặt trời hữu cơ (OSC) sử dụng vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối đã chế tạo.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài:

- Nghiên cứu chế tạo pin mặt trời hữu cơ sử dụng các lớp hoạt quang là vật liệu tổ hợp cấu trúc chuyển tiếp dị chất khối trên cơ sở các polymer dẫn là hướng nghiên cứu đã và đang thu hút được sự quan tâm của các trung tâm nghiên cứu khoa học trong và ngoài nước. Đây cũng là hướng nghiên cứu còn khá mới mẻ ở nước ta. Pin mặt trời hữu cơ sử dụng vật liệu tổ hợp trên cơ sở polymer dẫn là poly (N-vinylcarbazole) – PVK; Poly (N-hexylthiophene) - P3HT; phenyl-C61-Butyric acid methyl ester - PCBM và ống carbon nano – CNTs bước đầu đã thu được các kết quả khả quan về hiệu suất chuyển đổi quang – điện cũng như giá thành hợp lý của linh kiện, có tiềm năng ứng dụng tốt trong thực tiễn.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Ống Nano Carbon (CNTs)

Ống nano carbon (CNTs – carbon nano tube) là một dạng thù hình của Carbon. Ống Nano Carbon được coi là một trong những vật liệu nano đầu tiên con người phát hiện ra và cũng mở đầu cho ngành công nghệ nano với những thành tựu to lớn, đóng góp quan trọng vào sự phát triển mạnh mẽ của nhiều lĩnh vực thuộc công nghệ cao hiện nay.

1.1.1. Lịch sử hình thành

Năm 1991, khi nghiên cứu về Fulleren C_{60} , Tiến sĩ Iijima – một nhà khoa học Nhật Bản đã phát hiện ra trong đám muội than, sản phẩm phụ trong quá trình phóng điện hồ quang có những ống tinh thể cực nhỏ và dài bám vào catot. Hình ảnh từ kính hiển vi điện tử truyền qua cho thấy rằng các ống này có nhiều lớp Carbon ống này lồng vào ống kia. Các ống sau này được gọi là ống nano carbon đa tường (MWCNTs – multi wall carbon nanotubes).

Năm 1993, Ống nano carbon đơn tường (SWCNTs – Single wall carbon Nanotubes) được phát hiện với các ống rỗng đường kính từ 1,5 – 2 nm, dài cỡ micromet. Vỏ của ống bao gồm các nguyên tử carbon sắp xếp theo các đỉnh sáu cạnh rất đều đặn. Sự phát hiện này đã thúc đẩy nghiên cứu của các nhà khoa học trên toàn thế giới. Phương pháp quang phổ Raman là phương pháp đơn giản, rẻ tiền so với kính hiển vi điện tử được dùng rộng rãi để nghiên cứu trên CNTs trong thập kỷ trước.

1.1.2. Phân loại ống nano carbon

Như đã biết ở trên ống nano carbon có 2 loại chính: Ống nano carbon đơn tường (SWCNTs) và ống nano carbon đa tường (MWCNTs) ngoài ra còn có một số dạng khác như Torus (đế hoa), nanobud (núm hoa).

a. Ống nano carbon đơn tường (SWCNTs)

Tất cả ống nano carbon đơn tường đều có đường kính khoảng 1 nm, với độ dài đường ống có thể gấp hàng nghìn lần đường kính.

b. Ống nano carbon đa tường (MWCNTs)

Ống nano carbon đa tường bao gồm nhiều lớp graphite cuộn lại tại thành các ống hình trụ đồng tâm. Có 2 mô hình có thể dùng để mô tả các cấu trúc cầu MWCNTs là mô hình Russian Doll và mô hình Parchment. Khoảng cách giữa các lớp trong ống nano carbon đa tường gần bằng khoảng cách giữa các lớp graphite khoảng 3,4Å.

Trong các ống nano carbon đa tường, ống nano carbon 2 tường được quan tâm bởi hình thái học và các tính chất rất giống với ống nano carbon đơn tường nhưng điện trở và tính chất của chúng được cải thiện đáng kể. Đây là tầm quan trọng đặc biệt khi chúng ta chức năng hóa nó (ghép các nhóm chức hóa học lên bề mặt của ống) để có thêm những tính chất mới cho ống nano carbon. Đối với trường hợp SWCNTs, chức năng hóa cộng hóa trị sẽ làm gãy một số liên kết đôi C=C, để lại các lỗ trống trong cấu trúc của ống nano carbon và thay đổi cả hai tính chất điện và cơ của chúng. Trường hợp ống nano carbon 2 tường, chỉ một ống bên ngoài được biến tính.

1.1.3. Tính chất của ống nano carbon

a. Tính chất cơ

Ống nano carbon cấu tạo chỉ gồm toàn các nguyên tử carbon dạng ống nên chúng rất nhẹ, bên cạnh đó liên kết giữa các nguyên tử carbon đều là liên kết cộng hóa trị tạo nên cấu trúc tinh thể hoàn hảo vừa nhẹ vừa bền. Theo một số công bố so sánh giữa khối lượng riêng của ống nano carbon và thép thì chúng có khối lượng riêng nhỏ hơn khoảng 6 lần nhưng độ bền lại cao hơn gấp trăm lần (trên cùng 1 đơn vị thể tích và chiều dài). Theo kết quả công bố của nhóm tác giả người Thụy Sĩ công bố trên tạp chí Applied Physics A Materials Science & Processing khi nghiên cứu về độ cứng của ống nano carbon thì độ cứng của ống nano carbon là 1,8 TPa trong khi của thép là 230 Gpa [17].

b. Tính chất nhiệt

Nhiều nghiên cứu đã công bố cho thấy ống nano carbon là vật liệu dẫn nhiệt tốt. Độ dẫn nhiệt của vật liệu SWCNTs có giá trị trong khoảng từ 20 – 3000 W/mK ở nhiệt độ phòng [13], so với 400 W/mK của đồng (Cu), có tác giả còn công bố độ dẫn nhiệt của ống nano carbon có thể đạt tới 6600 W/mK [14]. Vì khả năng dẫn

nhiệt tốt nên CNTs đã được sử dụng nhiều cho việc tản nhiệt cho các linh kiện điện tử công suất cao [11].

c. Tính chất điện

Phụ thuộc vào vectơ xuống ống (chiral) của chúng, các ống nano carbon có thể hoặc là chất bán dẫn hoặc là kim loại. Sự khác nhau trong tính chất dẫn điện là do sự khác nhau trong cấu trúc phân tử đồng nghĩa với cầu trục dải năng lượng khác cũng sẽ khác nhau. Ngoài ra độ điện điện của ống nano carbon đơn tường cũng phụ thuộc rất nhiều vào lực tác dụng lên ống. Điều này sẽ mở ra hướng mới sử dụng vật liệu CNTs làm cảm biến lực trong tương lai.

Nói chung điện trở suất của ống nano carbon vào cỡ $10^{-4} \Omega/\text{cm}$ ở nhiệt độ phòng (điện trở suất của đồng là $1,678 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}$). Cường độ dòng tối đa của CNTs từ $10^7 - 10^8 \text{ A}/\text{cm}^2$ (gấp hàng trăm lần so với cường độ dòng tối đa của kim loại đồng). Ngoài ra sự sai hỏng ở ống nano carbon có thể làm thay đổi tính dẫn điện của chúng [19].

d. Tính chất hóa học

CNTs tuy hoạt động hóa học mạnh hơn so với Graphene nhưng thực tế cho thấy chúng vẫn khá trơ về mặt hóa học, do đó để tăng hoạt tính hóa học của CNTs người ta thường tạo ra các khuyết tật trên bề mặt của ống và gắn các phân tử hoạt động khác để tạo ra các vi đầu dò nhạy hóa chất [10].

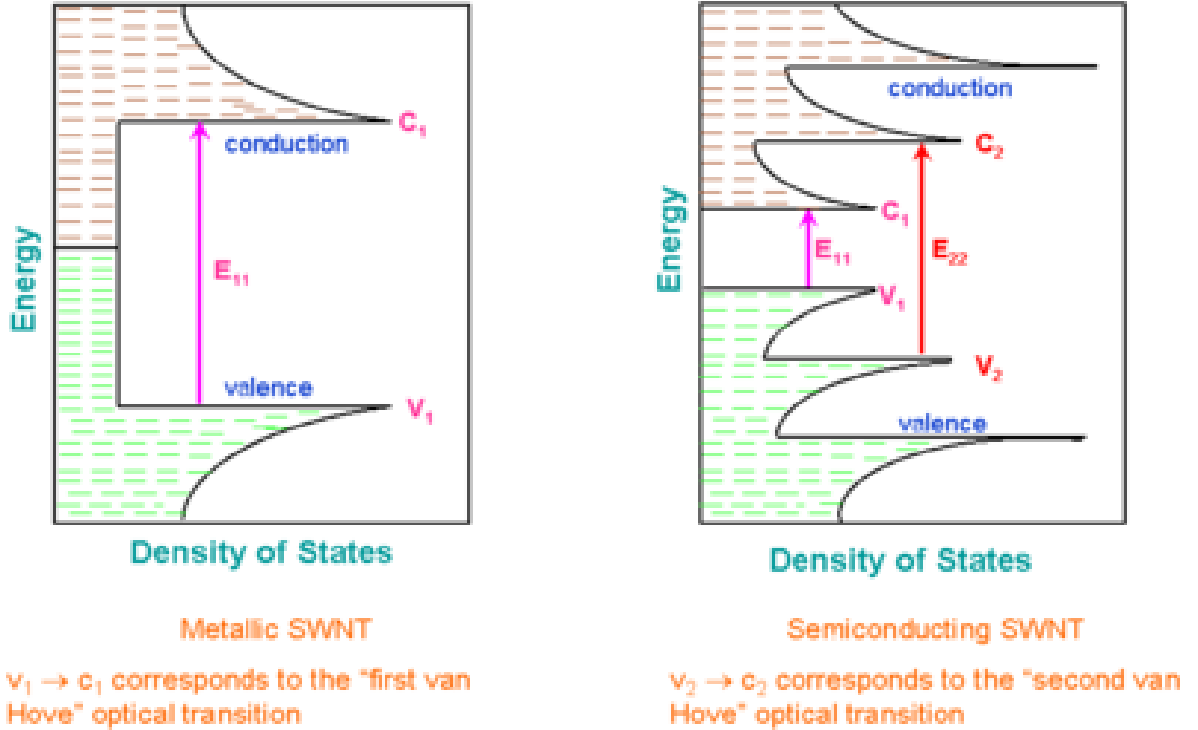
e. Tính chất quang

Các tính chất quang của CNTs liên quan đến sự hấp thụ, sự phát quang và phổ tán xạ Raman của nó. Các tính chất này cho phép xác định đặc điểm “chất lượng ống nano carbon” nhanh chóng và chính xác.

- Hấp thụ quang:

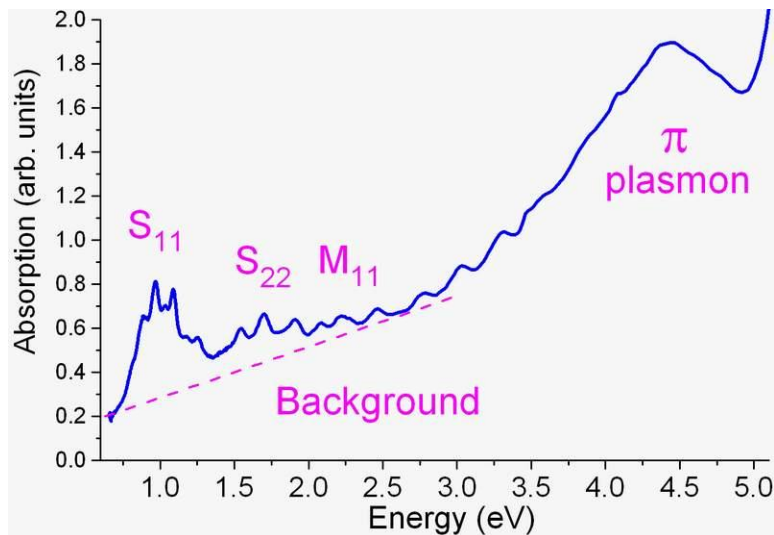
Hấp thụ quang trong CNTs khác với hấp thụ quang trong vật liệu khối 3D thông thường bởi sự hiện diện của các đỉnh nhọn (ống nano carbon có cấu trúc 1D) thay vì một ngưỡng hấp thụ bởi sự tăng hấp thụ (trong trạng thái rắn có cấu trúc 3D). Hấp thụ trong ống nano carbon bắt đầu từ sự chuyển tiếp điện tử từ V_2 đến C_2 hay từ V_1 đến C_1 . Sự chuyển tiếp này là tương đối nhanh và có thể sử dụng để nhận

ra các loại ống nano carbon. Chú ý rằng, độ sắc của đỉnh càng giảm thì năng lượng càng tăng và nhiều ống nano có các mức năng lượng tương tự E_{22} , E_{11} và vì thế có sự chồng chập đáng kể hấp thụ [20].



Hình 1. 1 Cấu trúc năng lượng hấp thụ quang của CNTs [22].

Hấp thụ quang thường được sử dụng để đánh giá chất lượng bột ống nano carbon.



Hình 1. 2 Phổ hấp thụ quang từ sự phân tán của ống nano carbon đơn tường [20].

- Sự phát quang:

Hiện tượng phát quang hóa học (PL) là một trong những công cụ quan trọng để xác định đặc điểm của ống nano carbon. Cơ chế của hiện tượng phát quang hóa thường được mô tả như sau: một điện tử trong ống nano carbon hấp thụ ánh sáng kích thích từ chuyển tiếp S_{22} tạo ra một cặp điện tử - lỗ trống (exciton). Cả điện tử và lỗ trống nhanh chóng nhảy từ trạng thái C_2 đến C_1 và từ V_2 đến V_1 . Sau đó chúng tái hợp thông qua một quá trình chuyển đổi ánh sáng phát xạ từ C_1 đến C_2 [20].

1.1.4. Các phương pháp chế tạo ống nano carbon

Hiện nay có rất nhiều phương pháp khác nhau tổng hợp vật liệu CNTs. Nhưng phổ biến nhất là ba phương pháp: phương pháp phóng điện hồ quang, phương pháp sử dụng laser và phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học.

1.1.5. Ứng dụng của ống nano Carbon

CNTs có ứng dụng rất lớn trong nhiều lĩnh vực như: Năng lượng, sản xuất vật liệu composite chất lượng cao sử dụng trong lĩnh vực hàng không vũ trụ, ứng dụng trong các lĩnh vực điện tử, thiết bị phát xạ điện từ trường, đầu dò nano và ứng dụng sensor và bên cạnh đó nó cũng có ứng dụng lớn trong y sinh. Trên thực tế, CNTs đã được nghiên cứu ứng dụng trong y tế và sinh học như:

- Vận chuyển thuốc.
- Đánh dấu sinh học.
- Ứng dụng để chuyển gen.
- Chế tạo các đầu dò, cảm biến, chip sinh học.

1.2. Vật liệu bán dẫn hữu cơ – Polymer dẫn

1.2.1. Giới thiệu chung

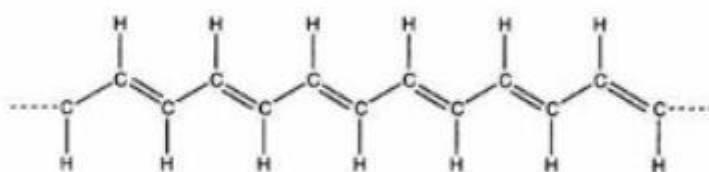
Polymer tên thường gọi là nhựa hay chất dẻo hoặc plastic, là những mạch phân tử gồm hàng nghìn, hàng chục và hàng trăm nghìn phân tử đơn vị (gọi là monomer) kết hợp lại thành chuỗi giống như những mắt xích, mỗi phân tử giống như một mắt xích. Các loại polymer ngày nay đã trở thành vật liệu hữu dụng, đóng vai trò quan trọng không thể thiếu trong cuộc sống hiện đại.

Một đặc tính chung quan trọng của polymer là tính không dẫn điện, bởi vậy đây là vật liệu cách điện rất hữu hiệu nên “polymer dẫn điện” có thể là khái niệm mới trong thế kỉ 21. Năm 2000 Viện Hàn Lâm Khoa Học Thụy Điển đã trao giải thưởng Nobel Hóa học cho các nhà khoa học Shirakawa, MacDiarmid và Heeger

(Hình 1.3) với sự khám phá và nghiên cứu về polymer dẫn điện (electrically conducting polymers).



Hình 1.3 Giáo sư Alan Heeger, Alan Mac Diarmid và Shirakawa (từ trái qua phải).



Hình 1.4 Cấu trúc phân tử của polyacetylene.

Hình 1.4 trình bày cấu trúc của một vài polymer dẫn quan trọng đã được tổng hợp và ứng dụng trong vài thập niên gần đây [21].

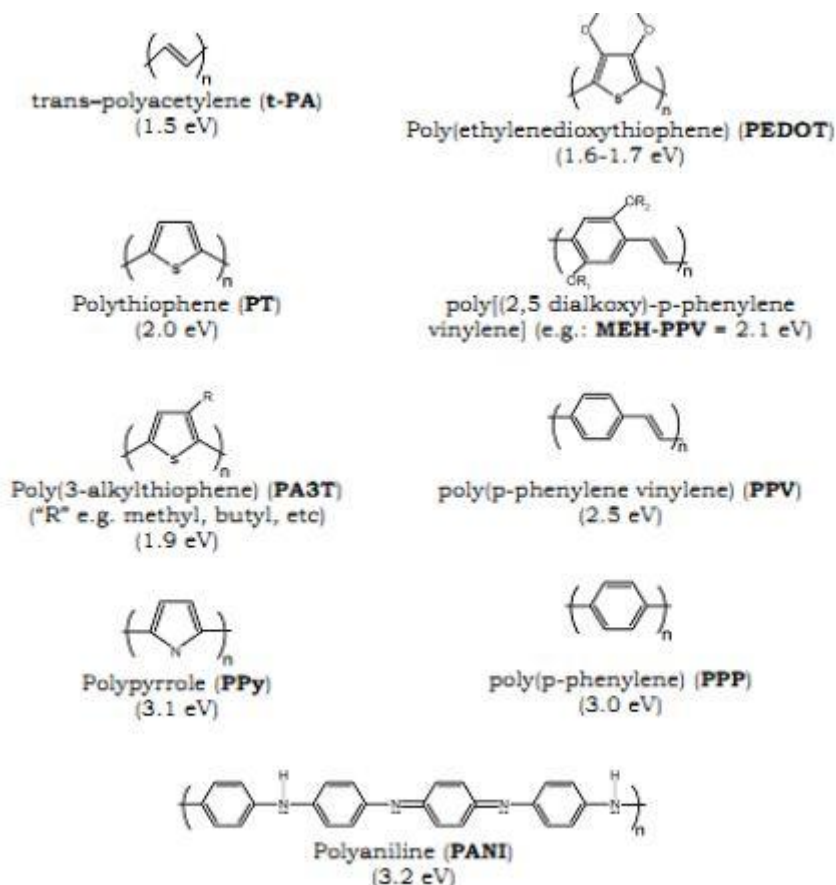
Polymer dẫn điện, hay còn gọi là bán dẫn hữu cơ, có nhiều đặc tính nổi bật như:

- Tương đồng với các bán dẫn vô cơ
- Giá thành thấp
- Có thể tạo được nhiều diện tích lớn
- Đáp ứng được các tính chất quang và điện đặc biệt.
- Một số tính chất ưu việt khác mà các vật liệu khác không dễ gì có được như tính dẻo, có thể uốn cong dưới bất kỳ hình dạng nào, màu sắc trung thực, số lượng màu lớn...

Tuy nhiên chúng cũng còn một số những đặc điểm cần nghiên cứu khắc phục như:

- Độ ổn định.
- Dễ bị già hóa bởi tia UV.
- Độ linh động của các hạt tải điện.

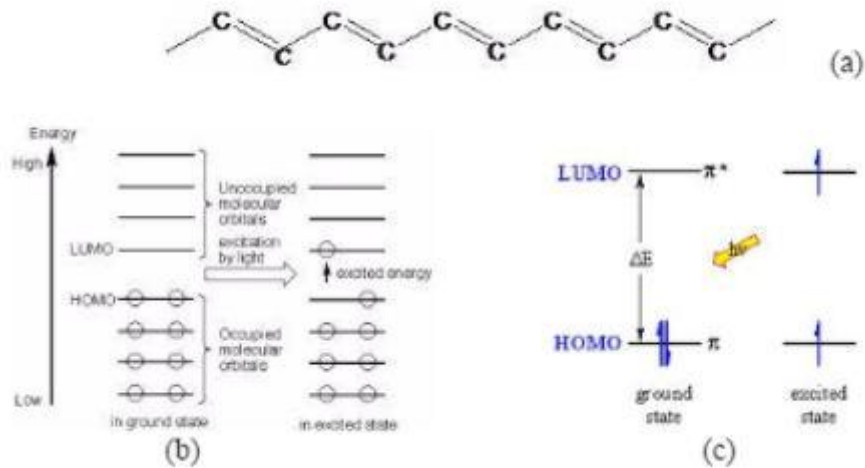
Hiện nay polymer dẫn đã được ứng dụng nhiều vào các lĩnh vực như: Công nghệ chế tạo diode phát quang hữu cơ (OLED), màn hình phẳng dẻo kích thước lớn, laser, pin mặt trời (solar cell), photodetector, các loại transistor, các loại sensor, bộ nhớ (memory cell)...



Hình 1. 5 Cấu trúc phân tử và độ rộng vùng cấm một số polymer dẫn [21].

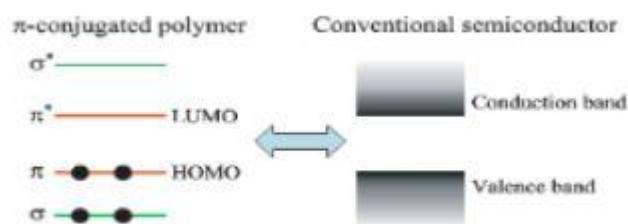
1.2.2. Polymer cấu trúc nối đôi liên hợp

Các polymer có cấu trúc nối đôi liên hợp (... - C = C - C = C - ...) bao gồm polyacetylene (PA), polypyrrole (PPy), polythiophene (PT), poly phenylene vinylene (PPV), v.v... và các polymer dẫn xuất. Trong các polymer này, liên kết giữa các nguyên tử carbon tạo thành khung carbon có các liên kết đôi và liên kết đơn xen kẽ, hình thành các liên kết π chạy dọc theo khung carbon (hình 1.6a). Các điện tử π không định xứ đó lấp đầy toàn dải nên các polymer liên hợp có tính chất như là các chất dẫn bán dẫn. Dải liên kết π bị lấp đầy được gọi là orbital phân tử điền đầy cao nhất (HOMO) và các dải π^* trống được gọi là orbital phân tử không điền đầy thấp nhất (LUMO). Hệ thống liên kết π^* này khi bị kích thích thì một điện tử sẽ nhảy từ mức HOMO lên mức LUMO [21].



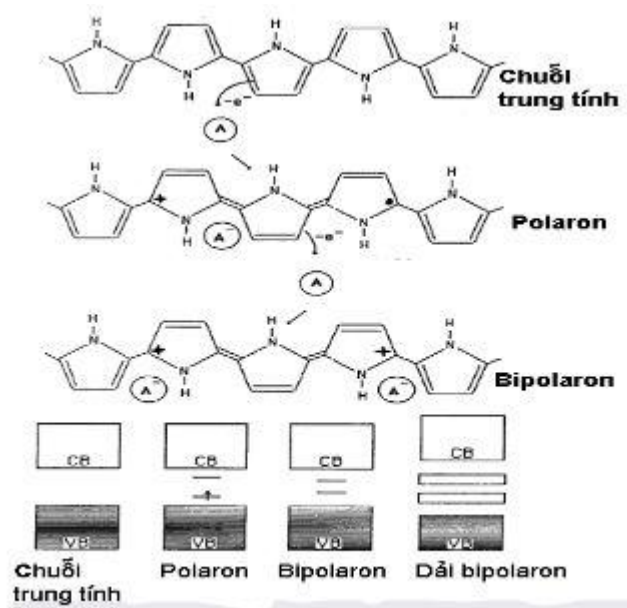
Hình 1. 6 Khung carbon chứa hệ thống nối đôi liên hợp (a), Cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn hữu cơ (b),(c) [21].

1.2.3. Cấu trúc vùng năng lượng của bán dẫn hữu cơ



Hình 1. 7 Sự tương đồng giữa polymer liên hợp và bán [21].

Hai điều kiện cần cho sự dẫn điện trong polymer dẫn là hệ nối đôi liên hợp và chất dopant. Dopant có thể là một phân tử, một hợp chất vô cơ, hữu cơ, thậm chí có thể là một polymer hay phân tử sinh học như enzyme. Ngoài yếu tố gây nên sự dẫn điện trong polymer là trong cấu trúc phân tử có nối đôi liên hợp thì dopant có một vai trò quan trọng trong việc quyết định độ dẫn điện của vật liệu cao hay thấp. Tính chất vật lý, cơ học, độ bền môi trường và độ bền nhiệt do dopant trong polymer có thể đạt tới 50% trọng lượng.



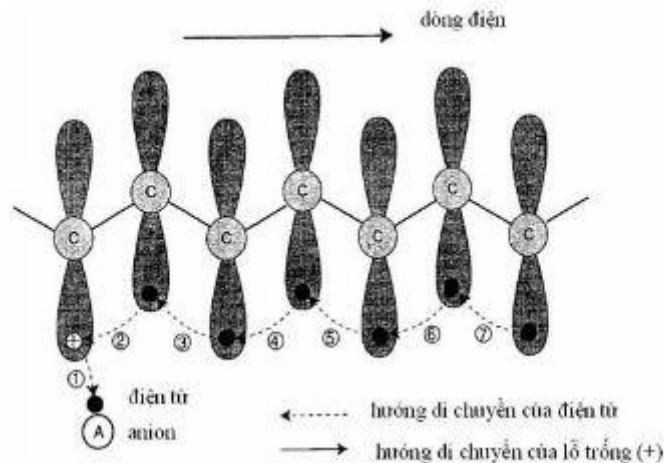
Hình 1. 8 Polaron, Bipolaron và sự hình thành các giải năng lượng tương ứng. CB – Conduction band (dải dẫn điện), VB – Valence band (dải hóa trị) [6].

Quá trình doping gây nên sự biến đổi của độ rộng vùng cấm làm xuất hiện trạng thái polaron tạo ra bậc năng lượng mới trong độ rộng vùng cấm. Khi dopant được sử dụng ở nồng độ cao, mật độ polaron cũng gia tăng và khi hai polaron gần nhau sẽ tạo thành bipolaron, ở nồng độ cao hơn nữa, mạch polymer xuất hiện càng nhiều các bipolaron, các bậc năng lượng hình thành bởi sự hiện diện của bipolaron sẽ hòa vào nhau thành hai dải năng lượng bipolaron.

1.2.4. Tính chất điện

Các kết quả thực nghiệm đã chứng minh rằng polaron và bipolaron là phần tử tải điện của polimer dẫn điện. Tương tự như điện tử tự do trong kim loại hay than chì, khi có một điện áp đặt vào, polaron hay bipolaron sẽ di động. Nói một cách khác, polaron và bipolaron là nguyên nhân của dòng điện trong polymer. Ở nồng độ dopant thấp, khi chỉ có một số ít dopant được kết hợp với mạch polymer, polaron là phần tử tải điện. Khi nồng độ gia tăng, bipolaron là phần tử tải điện. Các bậc năng lượng mới hình thành, tồn tại như hai bậc thang giúp điện tử di chuyển từ dải hóa trị đến dải dẫn điện ở bậc cao hơn mà không phải tốn nhiều “công sức”, từ đó dẫn điện xảy ra.

Cơ chế dẫn điện của polymer dẫn được mô tả trong hình 1.9.



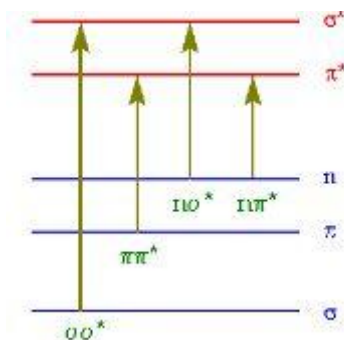
Hình 1. 9 Sự dịch chuyển của điện tử (-) và lỗ trống (+)[6].

Trong cơ chế dẫn điện của polymer dẫn, lỗ trống (+) di động lan tràn khắp tất cả vật liệu theo hướng của điện áp. Hình 1.14 cho thấy rất rõ ràng hai yếu tố cơ bản của sự dẫn điện trong polymer là: (1) nối đôi liên hợp và (2) dopant. Thiếu đi một trong hai yếu tố đó thì sự dẫn điện không xảy ra.

1.2.5. Tính chất quang

a. Hấp thụ và phát quang

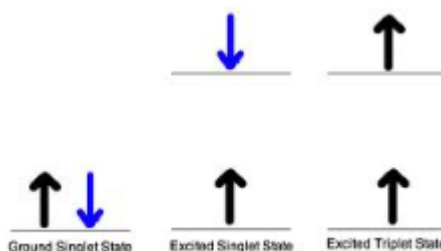
Chúng ta biết rằng, trong các hợp chất hữu cơ, các điện tử thông thường nằm ở các orbital phân tử liên kết có năng lượng thấp (mức HOMO). Khi bị kích thích (ánh sáng, điện...), chúng có thể nhảy lên các orbital phân tử liên kết có năng lượng cao hơn (mức LUMO). Quá trình chuyển mức của các điện tử có thể xảy ra theo bốn cách $\sigma\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\pi^*$ như minh họa trên hình 1.10 [9].



Hình 1. 10 Quá trình chuyển mức có thể xảy ra trong các hợp chất hữu cơ [9].

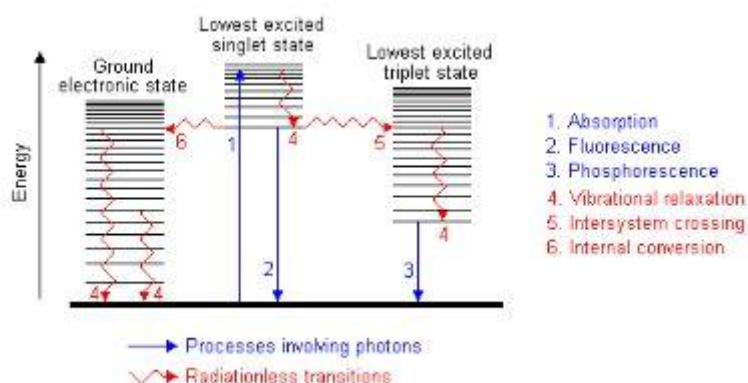
Khi xét đến quá trình hấp thụ của polymer bán dẫn, người ta thường lựa chọn quá trình chuyển mức $\pi\text{-}\pi^*$.

Khi hấp thụ năng lượng của photon, điện tử nhảy lên chiếm một trong các mức của trạng thái kích thích của điện tử. Trạng thái này gọi là trạng thái singlet. Huỳnh quang xảy ra khi phân tử trở về trạng thái cơ bản từ trạng thái kích thích singlet bằng cách phát ra một photon. Nếu không giải phóng năng lượng bằng photon, chúng sẽ tiêu hao năng lượng và việc rung động và va chạm với các phân tử khác.



Hình 1. 11 Biến đổi trạng thái của điện tử trong polymer [9].

Tuy nhiên, spin của một electron kích thích có thể bị đảo ngược và đưa trạng thái phân tử lên trạng thái kích thích triplet. Trạng thái triplet có năng lượng điện tử thấp hơn singlet. Một phân tử ở mức rung động cao của trạng thái triplet có thể chuyển xuống mức thấp nhất của trạng thái cơ bản bằng cách va chạm với các phân tử khác. Tuy nhiên một phân tử trong trạng thái triplet không phải luôn luôn tiêu năng lượng rung động để trở về trạng thái cơ bản, nó có thể mất năng lượng bằng cách phát ra một photon, được gọi là lân quang.

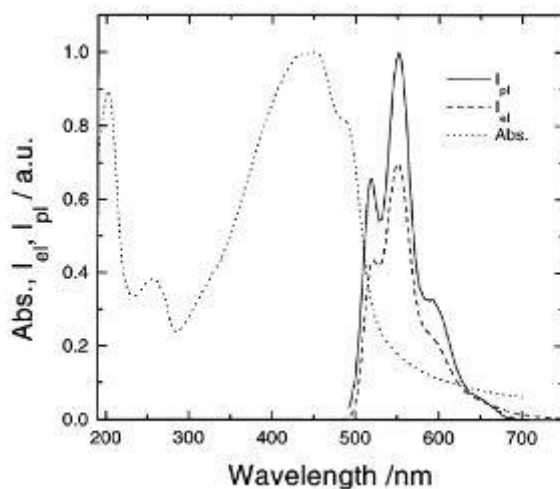


Hình 1. 12 Quá trình vật lý diễn ra sau khi phân tử hấp thụ Photon [9].

b. Tính chất quang-huỳnh quang và điện-huỳnh quang

Trong đa số các chất bán dẫn hữu cơ, đỉnh phổ phát quang thường dịch đi một đoạn so với phổ hấp thụ. Sự dịch phổ này thường được giải thích bằng độ dịch

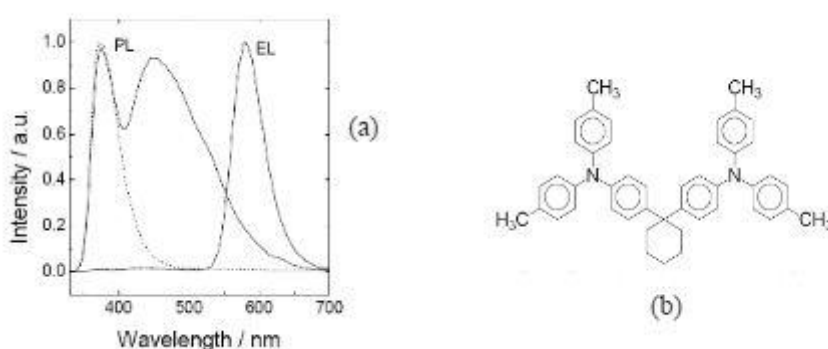
Stokes do dao động của các phân tử [9]. Hình 1.13 trình bày phổ hấp thụ, điện huỳnh quang và quang huỳnh quang của PPV (poly para phenylene vinylene).



Hình 1. 13 Phổ hấp thụ, quang - huỳnh quang (pl) và điện- huỳnh quang (EL) của PPV [9].

Từ hình 1.13, nhận thấy phổ quang - huỳnh quang bị dịch hẳn một đoạn về phía bước sóng dài so với phổ hấp thụ. Mặt khác, ta cũng nhận thấy phổ điện - huỳnh quang và quang - huỳnh quang của PPV gần như trùng nhau về hình dạng.

Ngược lại, điện - huỳnh quang và quang - huỳnh quang của một số polymer lại không trùng nhau [15]. Hình 1.14 thể hiện phổ điện - huỳnh quang và quang - huỳnh quang của TAPC (1,1bis [4-(di-p-tolyamino)] cyclohexane).



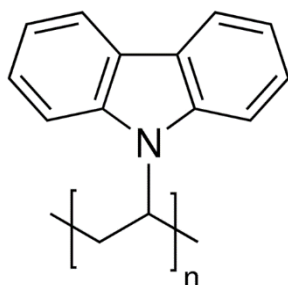
Hình 1. 14 Phổ quang huỳnh quang và điện huỳnh quang của màng TAPC (a) và cấu trúc phân tử TAPC (b) [15].

Một hiện tượng đáng quan tâm khác là phổ phát quang của dung dịch polymer và màng mỏng polymer trong một số trường hợp có những đặc điểm khác nhau. Phương pháp tạo màng và dung môi có thể ảnh hưởng đến sự phân bố và trật tự của

các phân tử polymer của màng tạo thành, do đó cũng ảnh hưởng lớn đến động lực học của các trạng thái kích thích trong polymer dẫn.

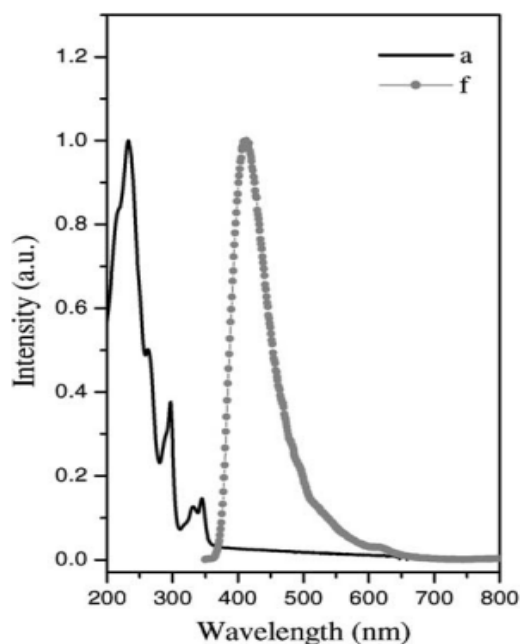
1.2.6. Poly (N-vinylcarbazole) - PVK

Poly (N-vinylcarbazole) viết tắt là PVK có cấu trúc phân tử và cấu trúc vùng năng lượng được trình bày trên hình 1.15 và 1.16. PVK được cấu tạo từ các nhóm carbazole, đặc trưng của nhóm là hấp thụ ánh sáng xung quang bước sóng 340nm và phát quang ở khoảng bước sóng 410nm [7].



Hình 1. 15 Cấu trúc phân tử của PVK [7].

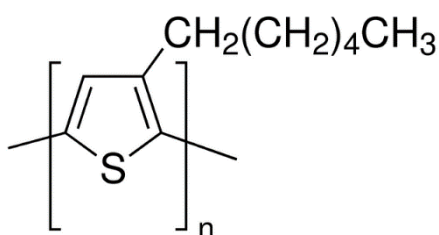
PVK được biết đến là một polymer dẫn dạng nhiệt dẻo, có khả năng phát quang và độ rộng vùng cấm lớn. Phổ hấp thụ và huỳnh quang của PVK cho thấy PVK hấp thụ ánh sáng mạnh ở vùng tử ngoại và phát quang ánh sáng trong vùng nhìn thấy, vì thế có độ hấp thụ trong vùng khả kiến thấp. PVK có độ rộng vùng cấm tương đối lớn, có giá trị 3,5 eV, được tạo bởi khe năng lượng giữa hai mức HOMO (-5,8eV) và LUMO (-2,3eV). PVK thường được ứng dụng làm lớp truyền lỗ trống trong linh kiện diode phát quang. Ngoài ra, với khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong khoảng bước sóng tử ngoại nên PVK có thể được ứng dụng trong các thiết bị cảm biến ánh sáng tử ngoại.



Hình 1. 16. Phổ hấp thụ (a) và phát quang (f) của PVK [8].

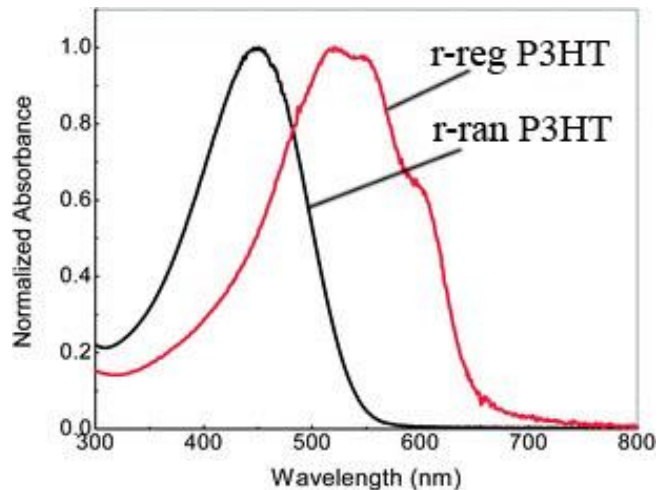
1.2.7. Poly (3-hexylthiophene) – P3HT

P3HT có tên đầy đủ là Poly(3-hexylthiophene) là vật liệu polymer dẫn dựa trên khung sườn là các vòng thiophene, có các liên kết liên hợp. Nhóm hexyl (C6H13) được đính kèm vào nhằm tăng khả năng hòa tan polythiopheneme trong dung môi nhưng vẫn giữ được tính chất dẫn điện của khung sườn thiophene. Ở trạng thái rắn, P3HT được biết tới như một vật liệu truyền lỗ trống với độ linh động lỗ trống tương đối cao so với các loại polymer dẫn khác ($\mu_{hole} \approx 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [7]).



Hình 1. 17 Cấu trúc phân tử của P3HT [6].

Với độ rộng vùng cấm khoảng 1.67eV với các mức LUMO (-5,2eV) và HUMO (-3,5eV) khá tương hợp với các điện cực phổ biến như ITO, AL, nên phù hợp làm vật liệu cho các linh kiện quang điện dựa trên các điện cực này. Các thông số trên đều mang tính tương đối vì các thông số này còn phụ thuộc vào cấu trúc phân tử, khối lượng phân tử polymer, trật tự của cấu trúc ...



Hình 1. 18. Phổ hấp thụ của P3HT [6].

Do monomer cấu thành lên phân tử P3HT có cấu trúc bất đối xứng, nên khi liên kết tạo thành mạch polymer hình thành 2 dạng polymer: regioregular P3HT (r-reg P3HT) và regiorandom P3HT (r-ran P3HT). Trong thực tế, r-ran P3HT được sử dụng rộng rãi hơn trong nghiên cứu chế tạo các linh kiện quang – điện, đặc biệt là pin mặt trời hữu cơ (organic solar cells – OSC).

1.3. Vật liệu chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano

Chuyển tiếp dị chất là biên tiếp xúc của hai chất khác nhau về cấu trúc tinh thể và thành phần cấu tạo tồn tại trong chất rắn. Đối với chuyển tiếp dị chất của các chất bán dẫn thì hai chất đó thường là khác nhau về bề rộng vùng năng lượng cấm và các tính chất khác nhau như : ái lực hóa học, hằng số điện môi, khối lượng hiệu dụng và độ linh động của các hạt tải,... Vì vậy, chuyển tiếp dị chất thường gồm chất cho điện tử (donor) và chất nhận điện tử (acceptor), trên cơ sở đó có thể tạo ra các linh kiện quang – điện.

Vật liệu chuyển tiếp dị chất dạng màng mỏng: Vật liệu thành phần được chế tạo dưới dạng các lớp màng mỏng cạnh nhau. Với dạng cấu trúc này, khả năng tiếp xúc giữa các vật liệu thành phần tương đối hạn chế. Ngoài ra tương tác cơ học giữa các lớp màng mỏng với nhau khá yếu, khi chịu tác động đủ mạnh từ môi trường (tác dụng nhiệt, cơ...), liên kết giữa các lớp màng mỏng có thể bị phá vỡ. Tuy nhiên, quá trình chế tạo các lớp màng tương đối độc lập với nhau, do đó, cấu trúc dạng màng mỏng thường sử dụng chế tạo vật liệu tổ hợp giữa các vật liệu có sự khác biệt lớn về khả năng hòa tan hay nhiệt độ nóng chảy ... hoặc chế tạo những lớp màng có vai trò độc lập với nhau.

Vật liệu chuyển tiếp dị chất dạng khối: Các thành phần được phân tán đồng đều với nhau, dẫn đến tăng diện tích tiếp xúc đáng kể. Ngoài ra, tương tác cơ học giữa các vật liệu thành phần với nhau rất mạnh. Trong một số trường hợp, các vật liệu thành phần còn có khả năng hỗ trợ nhau về tính chất cơ học như tăng độ bền, cứng, khả năng chống chịu... Với dạng hỗn hợp khối, vật liệu tổ hợp được chế tạo đồng nhất nên có yêu cầu cao về khả năng phân tán. Do đó, trong một số trường hợp, ví dụ khi các vật liệu thành phần có khả năng hòa tan rất khác biệt thì việc chế tạo vật liệu hỗn hợp khối sẽ gặp khó khăn.

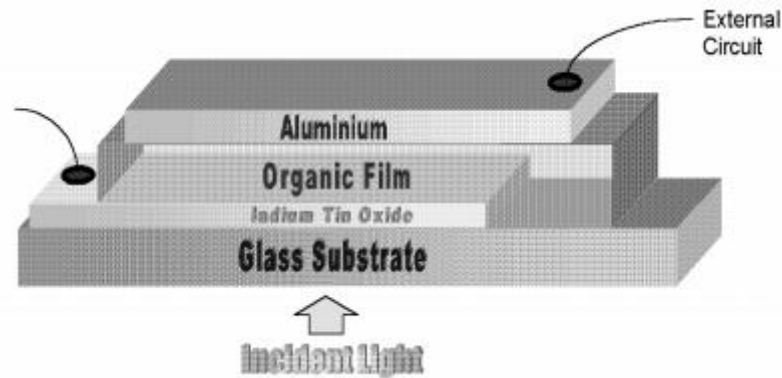
Sử dụng các cấu trúc dị chất khối hoặc các lớp mỏng được chế tạo từ các chất hữu cơ khác nhau có ái lực điện tử khác nhau là một cách nâng cao hiệu suất của các linh kiện quang - điện tử. Chuyển tiếp dị chất của polymer với chất truyền điện tích (như oxit kim loại, C_{60} ...) đã được nghiên cứu rộng rãi với mục đích làm tăng hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin mặt trời hữu cơ. Bằng cách tạo ra những vị trí phân li exciton theo cấp bội số, cũng như cách truyền điện tích đối với các điện tử và lỗ trống, cả hiệu suất phân li và giam giữ điện tích có thể tăng bằng cách sử dụng chuyển tiếp dị chất.

1.4. Pin mặt trời hữu cơ

1.4.1. Giới thiệu chung

Việc chuyển đổi từ ánh sáng mặt trời thành dòng điện đòi hỏi sự hình thành của cả điện tích âm và điện tích dương cũng như một lực điều khiển có thể đẩy các điện tích đó qua mạch điện ngoài. Khi được kết nối với mạch điện bên ngoài, bất kỳ thiết bị điện nào, chẳng hạn một màn hình máy tính hay một động cơ của máy bơm nước, có thể sử dụng năng lượng mặt trời đã được chuyển đổi.

Trên thực tế, một tế bào năng lượng mặt trời (hình 1.19) có thể được hình dung như một cái bơm mà ánh sáng mặt trời điều khiển electron: Chiều cao tối đa mà các electron có thể được “bơm” tương đương với điện áp cao nhất mà tế bào năng lượng mặt trời có thể đạt được. Dòng điện lớn nhất được quyết định bởi “*tốc độ bơm*”.



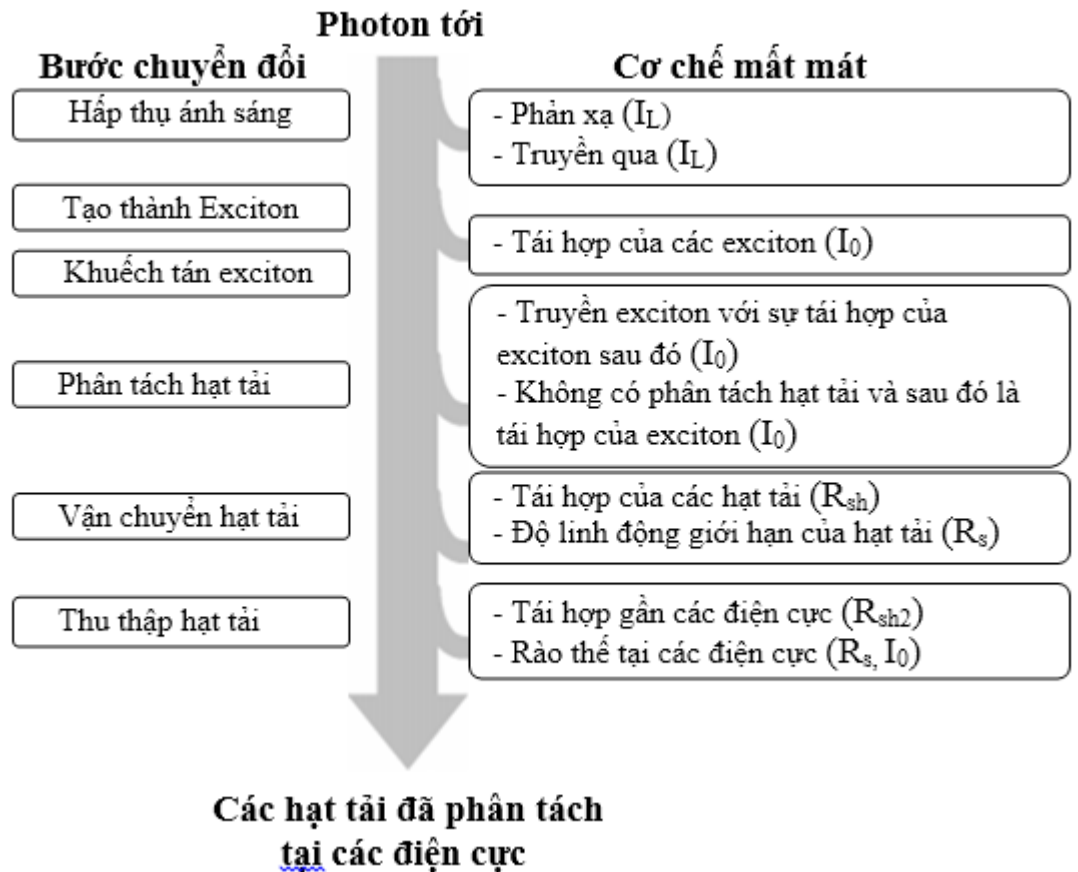
Hình 1. 19. Cấu tạo của một tế bào pin mặt trời hữu cơ điển hình. Lớp màng hữu cơ (Organic Film) có thể là một hoặc nhiều lớp bán dẫn hay cũng có thể là một hỗn hợp hoặc một tổ hợp của chúng [12].

Giả sử “bơm” có thể đẩy 100 electron/s từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB), dòng liên tục cao nhất có thể của các điện tử chạy qua mạch ngoài sau đó cũng là 100 electron/s. Nếu dòng điện chạy qua mạch ngoài bị giảm đi bởi điện trở tải – ví dụ còn 80 electron/s thì 20 electron/s còn lại sẽ rơi trở lại vùng hóa trị trước khi chúng có thể tách khỏi tế bào và được gọi là dòng rò [12].

Trong các vật liệu bán dẫn, thực tế, dòng rò như trên được hiểu đơn giản là do sự tái tổ hợp của các hạt tải bị kích thích. Dòng rò thường chủ yếu gây ra bởi các khiếm khuyết hoặc bởi sai hỏng so với cấu trúc của vật liệu bán dẫn lý tưởng. Điều này làm tăng sự xuất hiện của các mức năng lượng được cho phép trong vùng cấm. Chỉ khi nào không có những sai hỏng, bức xạ tái tổ hợp mới xuất hiện trên phạm vi rộng hơn, và duy trì như một kênh suy giảm vì nó không yêu cầu bất kì mức năng lượng trung gian nào [12].

Các giả thiết về sự vắng mặt của hiện tượng tái hợp không bức xạ cho phép dự đoán về giới hạn trên của hiệu suất chuyển đổi năng lượng của chất bán dẫn với độ rộng vùng cấm cho trước cũng như điện áp hở mạch.

Hình 1.20 mô tả các bước chuyển đổi của photon thành các hạt tải tách biệt được diễn ra trong tế bào năng lượng mặt trời hữu cơ. Nó cũng cho thấy cơ chế mất mát liên quan và sự liên hệ với số lượng điện được sử dụng trong sơ đồ mạch điện tương đương (Equivalence Circuit Diagram - ECD).



Hình 1. 20. Các bước chuyển đổi chi tiết và cơ chế mất mát trong tế bào năng lượng mặt trời. Các ký hiệu trong dấu () thể hiện số lượng cho phép cho cơ chế mất mát cụ thể trong ECD [12].

Trong chất bán dẫn hữu cơ, việc hấp thụ photon dẫn tới việc tạo ra các cặp điện tử và lỗ trống liên kết (exciton) có xác suất cao hơn là hình thành các hạt tải tự do. Các exciton đó mang năng lượng nhưng không thể hình thành nên điện tích tổng, có thể khuếch tán vào khu vực phân tách nơi mà những hạt mang điện được hình thành. Các hạt tải đó cần di chuyển tới các điện cực tương ứng: lỗ trống di chuyển tới cực âm và điện tử tới cực dương để tạo ra điện áp và sẵn sàng cung cấp cho mạch ngoài. Quá trình chuyển hóa quang năng thành điện năng diễn ra như sau:

Sự hấp thụ photon

Trong hầu hết các thiết bị hữu cơ chỉ một phần nhỏ ánh sáng tới được hấp thụ vì những lí do sau đây:

- Độ rộng vùng cấm của vật liệu bán dẫn hữu cơ quá lớn. Độ rộng vùng cấm chỉ khoảng 1.1eV (1100nm) là phù hợp để hấp thụ 77% bức xạ mặt trời trên trái đất [18] trong khi độ rộng vùng cấm của các polymer dẫn thường lớn hơn 2eV.

- Lớp hữu cơ quá mỏng. Do ít hạt tải và độ linh động của exciton thấp, nên yêu cầu độ dày của lớp bán dẫn phải dưới 100nm. May mắn là hệ số hấp thụ của vật liệu hữu cơ thường lớn hơn các bán dẫn vô cơ như Silic do đó chỉ khoảng 100nm là cần thiết để hấp thụ khoảng 60 – 90% nếu hiệu ứng phản xạ ngược được sử dụng.

- Sự phản xạ. Sự mất mát do phản xạ hầu như khá đáng kể nhưng ít được khảo sát trong những vật liệu hữu cơ. Khảo sát các tính chất của vật liệu quang điện có thể sẽ cung cấp những hiểu biết về tác động của chúng tới sự suy hao do hấp thụ. Phủ lớp chống phản xạ như đã được sử dụng trong các thiết bị vô cơ đã chứng minh vai trò của việc sử dụng biện pháp ngăn chặn hiệu ứng phản xạ.

Sự khuếch tán exciton

Điều kiện lý tưởng là tất cả exciton được kích thích phải tới được địa điểm phân tách. Vì những vị trí phân tách có thể nằm tại điểm cuối của vật liệu bán dẫn, chiều dài khuếch tán của chúng ít nhất nên bằng chiều dài được yêu cầu (cho sự hấp thụ đầy đủ) – nếu không thì chúng tái hợp với nhau và như vậy photon tới sẽ bị lãng phí [12]. Khoảng khuếch tán exciton trong vật liệu polymer thường vào khoảng 10nm. Tuy nhiên một số chất màu như perylenes được cho là có chiều dài khuếch tán exciton vào khoảng 100nm [15].

Sự phân tách hạt tải

Phân tách hạt tải xảy ra ở bề mặt tiếp xúc giữa chất bán dẫn với kim loại, tạp chất (ví dụ Oxy) hay giữa các kim loại với đủ sự khác biệt về ái lực điện tử (EA) và điện thế ion hóa (IA). Nếu sự khác biệt của lớp IA và EA là không đủ, các exciton có thể chỉ nhảy lên vật liệu có độ rộng vùng cấm nhỏ hơn mà không phân tách thành các điện tích. Cuối cùng nó sẽ tái hợp lại mà không có sự đóng góp hạt tải vào dòng photon.

Vận chuyển hạt tải

Việc vận chuyển các hạt tải bị ảnh hưởng bởi sự tái tổ hợp trong khi đi đến các điện cực. Ngoài ra, việc tương tác với các nguyên tử hay các hạt tải khác cũng làm chậm tốc độ di chuyển do đó làm hạn chế dòng.

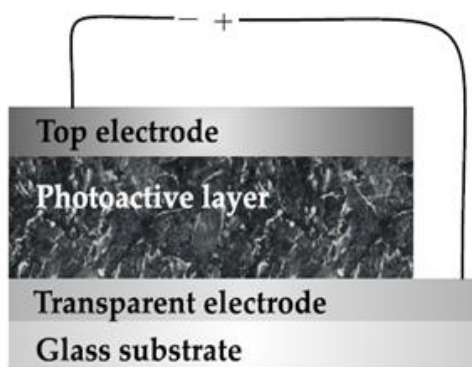
Sự thu thập hạt tải

Để xâm nhập vào vật liệu điện cực với công thoát tương đối thấp (ví dụ Al, Ca) các hạt tải thường phải vượt qua hàng rào thế của lớp tiếp xúc. Ngoài ra, kim loại có thể đã hình thành một sự ngăn chặn liên kết với chất bán dẫn vì thế các hạt tải không thể ngay lập tức truyền tới lớp kim loại.

Chúng ta lưu ý là cả exciton và các điện tích vận chuyển trong vật liệu hữu cơ thường đòi hỏi “nhảy” từ phân tử này sang phân tử khác. Do đó, sự ken xít của phân tử là một giả định để giảm độ rộng của hiệu ứng rào cản phân tử. Cấu trúc phẳng của phân tử sẽ dẫn đến những đặc tính vận chuyển tốt hơn những cấu trúc công kênh 3 chiều. Cũng cần lưu ý là việc ken xít cũng làm tăng hệ số hấp thụ [12]. Để đáp ứng những đòi hỏi riêng của hiệu quả chuyển đổi photon thành các điện tích, các thiết bị với cấu trúc khác nhau đã được phát triển.

1.4.2. Cấu trúc của pin mặt trời hữu cơ

Hình 1.21. trình bày cấu trúc cơ bản của một pin mặt trời.



Hình 1. 21. Cấu trúc của 1 tế bào năng lượng mặt trời [16].

Nói chung, pin mặt trời có cấu trúc gồm 3 phần chính: Anode (điện cực dương) và cathode (điện cực âm), tấm đế và lớp hoạt quang (Photoactive layer - chất vô cơ cho pin mặt trời vô cơ và chất hữu cơ với pin mặt trời hữu cơ). Ngoài ra, có thể sử dụng thêm các lớp đệm để nâng cao chất lượng của pin.

Tấm đế (substrate):

Thường được làm từ nhựa hoặc thủy tinh để có thể nâng đỡ được pin và trong suốt (vì cần để cho ánh sáng có thể truyền qua được dễ dàng).

Anode:

- Lớp anode yêu cầu phải được chế tạo bằng vật liệu trong suốt, có rào thế ΔE_a giữa anode với lớp màng polymer tiếp xúc là nhỏ. Thông thường, để làm giảm rào thế ΔE_a , công thoát cho anode phải được nâng lên bằng cách sử dụng các vật liệu phù hợp.

- Vật liệu dùng để chế tạo anode phải có độ ổn định cao theo thời gian. Vật liệu thường được dùng là ITO (là hỗn hợp của In_2O_3 và SnO_2 theo tỷ lệ $In_2O_3/SnO_2 = 9/1$).

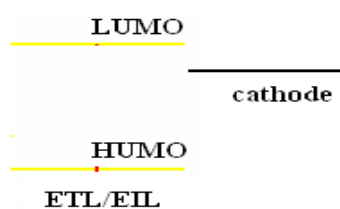
Lớp truyền lỗ trống:

- Có tác dụng là tăng cường quá trình truyền hạt tải lỗ trống ra các cực, góp phần kéo dài thời gian sống cho linh kiện.

- Yêu cầu với vật liệu truyền lỗ trống này là có nhiệt độ chuyển pha cao ($T_g > 200^\circ C$) để tăng thời gian sống cho linh kiện, có khả năng truyền hạt tải cao ($\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2/v.s$), và có khả năng hòa tan trong các dung môi hữu cơ.

- Vật liệu thường được dùng là: PVK hoặc PEDOT.

Lớp truyền điện tử:



Hình 1. 22. Phân mức năng lượng giữa lớp truyền điện tử và cathode

- Có tác dụng tăng cường quá trình truyền dẫn điện tử.

- Đảm bảo sự cân bằng hạt tải.

- Lớp này phải ổn định với nhiệt độ và các tác nhân hóa học.

- Vật liệu thường được dùng là: LiF.

Lớp quang hoạt:

- Đây là nơi hạt tải có độ linh động cao nên chúng phải có độ dày thích hợp để đảm bảo exciton không bị dập tắt.

- Vật liệu yêu cầu có sự ổn định với nhiệt độ và các tác nhân hóa học, có khả năng truyền điện tử tốt, và phát ra phổ dòng điện chạy trong vật liệu.

- Vật liệu thường được dùng cho lớp quang hoạt là các polymer dẫn như PPV, MEH-PPV, P3HT... hoặc một số chất vô cơ khác như Alq3.

Cathode:

- Cathode có thể phản xạ ánh sáng và cần thỏa mãn rào thế ΔE_c giữa cathode và lớp màng polymer tiếp xúc là nhỏ nhất.

- Vật liệu thường sử dụng để chế tạo cathode là: Nhôm (Al), hoặc hợp kim Nhôm – Mạg (Mg/ Al) = 10/ 1. Hỗn hợp này thường được dùng do khả năng chống oxy hoá, và ít bị ảnh hưởng của độ ẩm môi trường.

- Yêu cầu vật liệu làm cathode phải có công thoát thấp, dễ bốc bay trong chân không.

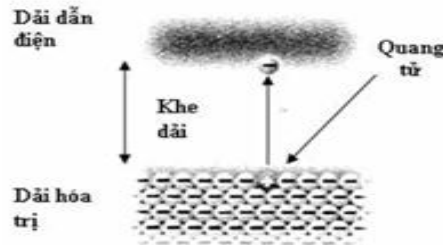
1.4.3. Nguyên lý hoạt động của pin mặt trời hữu cơ

Cơ chế biến đổi năng lượng mặt trời thành dòng điện trong pin nói chung xảy ra theo các bước sau:

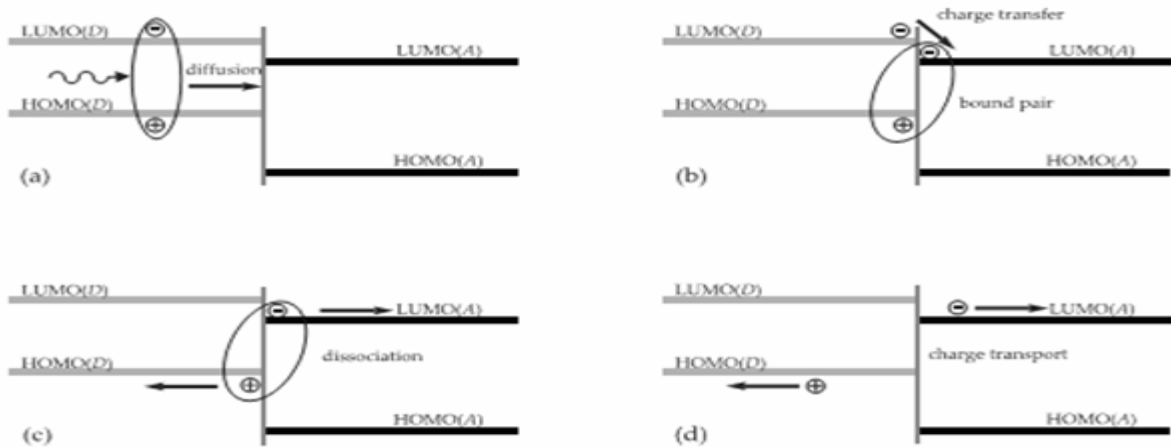
- Điện tử bị quang tử kích thích nhảy lên trạng thái kích thích hình thành nên exciton. Vì điện tử có điện tích âm (-) và lỗ trống mang điện dương (+) tạo nên cặp âm dương (-)(+), hay là lỗ trống - điện tử (exciton), chúng liên kết với nhau do lực hút tĩnh điện.

- Cặp (+)(-) phải được tách rời để điện tử hoàn toàn tự do đi lại tạo ra dòng điện. Các exciton sẽ bị phân tách thành điện tử, lỗ trống tự do tại các địa điểm cụ thể nào đó trong vật liệu hay bề mặt biên giữa vật liệu và các tạp chất (oxy, hydro, v.v) hoặc bề mặt biên giữa vật liệu và các lớp vật liệu khác. Vùng exciton bị phân tách thành điện tử, lỗ trống riêng rẽ gọi là vùng phân tách (dissociation). Sau khi

phân tách, điện tử sẽ di động trong vật liệu tiến đến cực dương và lỗ trống di động trong vật liệu tiến đến cực âm. Dòng điện xuất hiện.



Hình 1. 23. Quang tử trong ánh sáng mặt trời "đánh bật" và nâng điện tử lên dải dẫn điện để lại lỗ trống (+) ở dải hóa trị. Cặp (+)(-) (lỗ trống - điện tử) còn gọi là exciton [15].

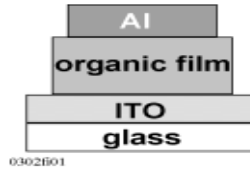


Hình 1. 24. Sơ đồ dịch chuyển điện tử trong polymer: a- Polyme hấp thụ ánh bức xạ mặt trời tạo cặp exciton khuếch tán tới bề mặt chung donor – acceptor; b- Tại bề mặt tiếp xúc, điện tử chuyển tới acceptor, tạo sự phân tách cặp điện tử - lỗ trống; c- Sự phân tách cặp điện tử - lỗ trống tạo các hạt mang điện tự do; d- Các hạt mang điện tự do dịch chuyển theo các pha tới các điện cực [15].

1.4.4. Phân loại pin mặt trời hữu cơ

Theo cấu trúc, pin mặt trời hữu cơ được phân theo 4 loại sau:

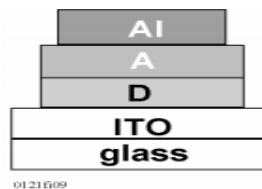
Cấu trúc đơn lớp



Hình 1. 25. Cấu trúc đơn lớp của pin mặt trời.

Cấu trúc này chỉ bao gồm một vật liệu bán dẫn và thường được gọi tắt là thiết bị kiểu Schottky hay điốt Schottky khi mà sự phân tách hạt tải xảy ra ở lớp tiếp xúc với một điện cực trong khi lớp tiếp xúc với bề mặt kia có tính chất ohmics (tính dẫn điện) [15]. Cấu trúc kiểu này khá đơn giản, miền hoạt quang (photoactive) thường rất mỏng và hiệu suất bị suy giảm do các hạt tải điện khi di chuyển qua vật liệu bị mất mát do hiện tượng tái tổ hợp.

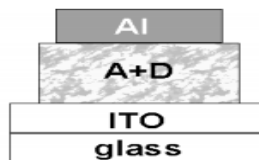
Cấu trúc 2 lớp



Hình 1. 26. Cấu trúc hai lớp của pin mặt trời.

Ưu điểm của cấu trúc này là giảm hiện tượng tái hợp của các hạt tải điện do việc giảm quãng đường di chuyển của chúng. Hạn chế của cấu trúc này là bề mặt tiếp xúc nhỏ, giảm hiệu suất phân tách exciton và do vậy làm giảm hiệu suất chuyển hóa quang năng thành điện năng của pin.

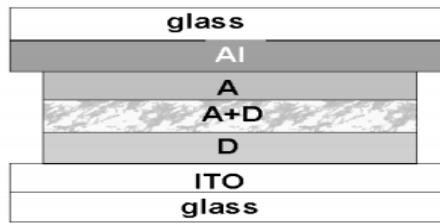
Cấu trúc hỗn hợp



Hình 1. 27. Cấu trúc hỗn hợp của pin mặt trời.

Cấu trúc này khắc phục nhược điểm của cấu trúc 2 lớp. Nhờ vậy, hiệu suất chuyển hóa của pin được cải thiện do xác suất exciton di chuyển đến vùng phân tách cũng như phân tách thành các hạt mang điện rất cao.

Cấu trúc nhiều lớp



Hình 1. 28. Pin mặt trời cấu trúc nhiều lớp.

Đây là cấu trúc mới được phát triển nhằm tận dụng ưu thế của các cấu trúc đã trình bày ở trên. Đối với cấu trúc này, việc bổ sung lớp truyền tải giữa điện cực và lớp quang hoạt làm hiệu suất truyền hạt tải đến các điện cực, do vậy, hiệu suất của pin được cải thiện. Hạn chế của cấu trúc này là một vài tính chất cơ học của vật liệu bán dẫn hữu cơ cần được đáp ứng (nhiệt độ chuyển pha thấp) để tạo thành lớp trộn lẫn.

1.4.5. Các thông số kĩ thuật của pin mặt trời

Một số thuật ngữ sau đây được dùng để xét các thông số kĩ thuật của pin mặt trời.

- V_{oc} Điện áp hở mạch
- I_{sc} Dòng ngắn mạch
- FF Hệ số điền đầy
- η Hiệu suất của pin mặt trời

Dòng điện tạo ra trong pin mặt trời

Một pin mặt trời được chiếu sáng có thể thay thế cho một quả pin hay một máy phát điện trong một mạch điện đơn giản. Khi không có tải thì dòng điện chạy qua mạch được gọi là dòng ngắn mạch, I_{sc} . Khi có tải, dòng điện sẽ nằm trong khoảng 0 tới I_{sc} và giá trị xác định bởi đặc tính I-V. Dòng ngắn mạch được đưa ra bởi công thức sau [10]:

$$I_{sc} = \int QE(E)n(\omega)dE \quad (1.1)$$

Trong đó, $n(\omega)$ là thông lượng bức xạ mặt trời của các photon với năng lượng $E = \hbar.\omega$ và $QE(E)$ là hiệu suất lượng tử, đại diện cho tính chất của vật liệu và được

định nghĩa là xác suất để một photon tới tạo ra một điện tử ở mạch ngoài. Thông thường, $QE(E)$ phụ thuộc vào các thông số của pin mặt trời như hệ số hấp thụ, hiệu suất phân tách hạt tải và hiệu quả thu giữ hạt tải v.v.

Dòng tối

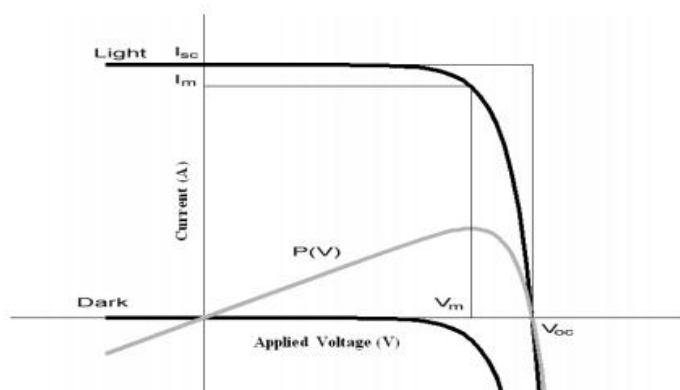
Một điôt cho một dòng lớn hơn khi một điện áp được cung cấp theo hướng phân cực thuận hơn là hướng kia - phân cực ngược. Một tế bào pin mặt trời hoạt động như một điôt dưới sự phân cực và dòng điện được tạo ra bởi sự phân cực này được gọi là dòng tối. Hiệu điện thế có thể là kết quả của sự phân cực được áp dụng nhưng hiệu điện thế cũng sẽ được tạo ra khi pin mặt trời được kết nối trong một mạch điện có tải [8].

$$I_{\text{dark}}(V) = I_0 \left(\exp \frac{qV}{k_B T} - 1 \right) \quad (1.2)$$

I_0 là không đổi với một pin mặt trời cho trước, V là điện thế áp, T là nhiệt độ, q là điện tích nguyên tố và k_B là hằng số Boltzmann's. Dòng điện tổng cộng của pin mặt trời là một hàm số của điện áp được cấp được gọi là đặc trưng dòng-thế và có thể được tính xấp xỉ bằng tổng của dòng ngắn mạch và dòng tối. Điều này chỉ có giá trị với điôt lý tưởng và được cho bởi công thức sau [15].

$$I(V) = I_{\text{sc}} - I_{\text{dark}}(V) = I_{\text{sc}} - I_0 \left(\exp \frac{qV}{k_B T} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Ở một vài giá trị điện áp, dòng tối sẽ phủ định dòng quang và dòng thực sẽ bằng không. Điện áp này được gọi là điện áp hở mạch V_{oc}



Hình 1. 29. Mô tả đặc trưng IV. Đường cong IV trong bóng tối và ánh sáng được thể hiện cùng với công suất như một hàm số của điện thế cung cấp. Điểm mà công suất cực đại được chỉ ra cùng với I_{sc} và V_{oc} [15].

Từ biểu thức 1.3, điện áp hở mạch có thể được suy ra và được cho bởi công thức 1.4 [12].

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \log\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (1.4)$$

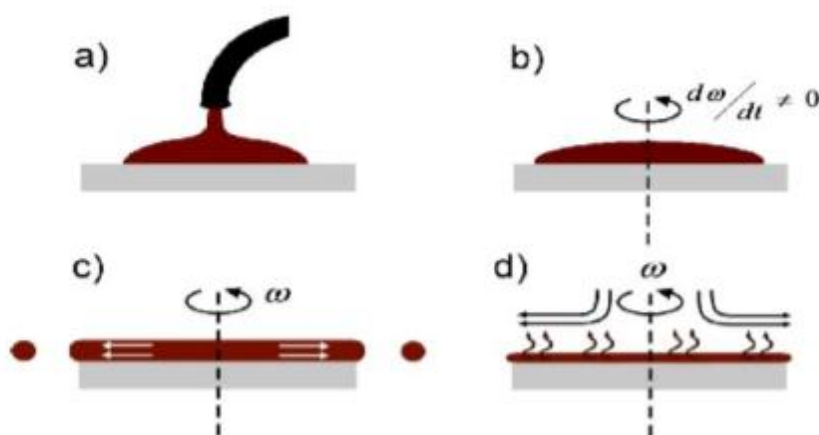
Trong một mạch điện, pin mặt trời tương đương với một máy phát điện được kết nối song song với một điôt, điều này được chỉ ra trong hình 1.29. Khi một điện thế được cung cấp, dòng điện sẽ bị chia ra tại tải và điôt. Khi điện thế tăng lên điôt sẽ cho phép nhiều dòng điện vượt qua một mức tối đa của điện thế.

CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM VÀ NGHIÊN CỨU

Nội dung của chương này trình bày các phương pháp thực nghiệm chế tạo mẫu, các phương pháp nghiên cứu phân tích cấu trúc hình thái học bề mặt và cấu trúc pha, khảo sát tính chất quang - điện của vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano và các thông số kỹ thuật đặc trưng của pin mặt trời hữu cơ.

2.1. Phương pháp quay phủ ly tâm (Spin – coating)

Kỹ thuật tạo màng bằng phương pháp quay phủ ly tâm dựa trên nguyên lý dưới tác dụng của lực ly tâm, dung dịch chất tạo màng được dàn đều trên mặt phẳng để tạo thành màng.



Hình 2. 1. Sơ đồ quá trình quay phủ.

Quá trình quay phủ được chia làm 4 giai đoạn: (a) là giai đoạn nhỏ dung dịch lên đế thủy tinh và dàn đều ra toàn bề mặt đế; (b) là giai đoạn gia tốc quay; (c) là giai đoạn quay với vận tốc ổn định; (d) là giai đoạn ngừng quay và bay hơi (làm khô). Chiều dày của màng thu được sẽ phụ thuộc vào nhiều yếu tố như độ nhớt của dung dịch, khối lượng riêng và nồng độ của dung dịch, thời gian và tốc độ quay, ...

Các đế thủy tinh có kích thước 1,5 x 1,5 cm được tiến hành làm sạch tuần tự theo các bước: Rung siêu âm trong cồn tinh khiết với thời gian 15 phút; tiếp đó rung siêu âm trong hỗn hợp ethanol và aceton tỉ lệ 1:1 theo thể tích 15 phút; cuối cùng

rung siêu âm trong nước khử ion với thời gian 15 phút. Để thủy tinh sau khi làm sạch được sấy khô.

Các màng vật liệu blend polymer PVK:P3HT và vật liệu tổ hợp PVK:P3HT:CNTs đã được chế tạo trên thiết bị WS-400B- 6NPP, Laurell (Anh) trong phòng sạch của Phòng thí nghiệm Micro-nano, Trường ĐH Công nghệ.



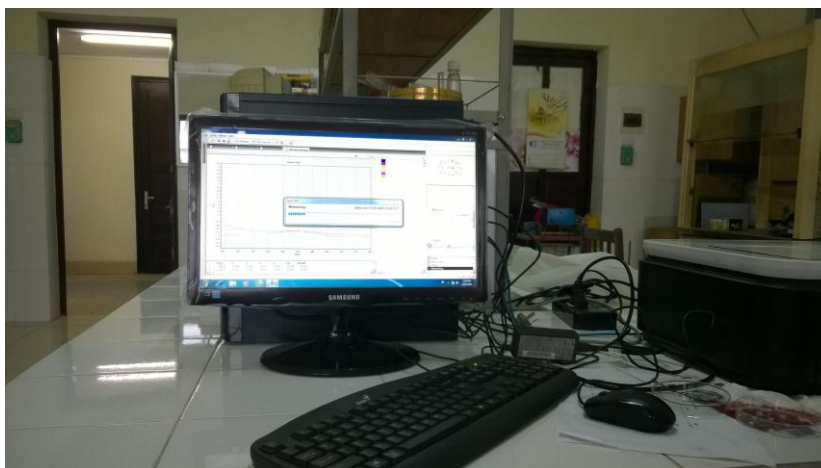
Hình 2. 2. Thiết bị spin-coating WS-400B-6NPP, Laurell (Anh).

2.2. Phương pháp đo phổ hấp thụ UV - Vis

Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV – Vis) biểu thị mối quan hệ giữa cường độ hay hệ số hấp thụ ánh sáng của vật liệu với bước sóng ánh sáng chiếu vào vật liệu. Phép đo phổ hấp thụ quang học cho biết thông tin về vật liệu như: độ rộng vùng cấm quang, dự đoán bước sóng huỳnh quang của vật liệu nếu vật liệu phát quang, hiệu ứng kích thước lượng tử, ước tính kích thước của các chấm lượng tử, và các dịch chuyển quang học,... Trong luận văn, phép đo phổ hấp thụ được lựa chọn để xác định khả năng hấp thụ photon ánh sáng vùng tử ngoại khả kiến của màng polymer thuần khiết cũng như của màng vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất cấu trúc nano, nghiên cứu ảnh hưởng của CNTs lên độ hấp thụ photon của màng tổ hợp. Ngoài ra phép đo còn cho biết sự dịch chuyển của các điện tử linh động π dọc chuỗi polymer dựa vào kết quả dịch đỉnh phổ hấp thụ về phía sóng dài (red-shift) hay sóng ngắn (blue-shift). Sự dịch đỉnh phổ về phía sóng dài chứng tỏ chiều dài liên kết của chuỗi polymer tăng, do sự xen phủ và định xứ của các điện tử π dọc chuỗi polymer tăng dẫn đến giảm độ rộng vùng cấm của vật liệu tổ hợp so với vật liệu

thuần khiết. Ngược lại, sự dịch đỉnh phổ về phía sóng ngắn chứng tỏ chiều dài liên kết của chuỗi polymer giảm, do sự xen phủ của các điện tử π dọc chuỗi polymer giảm dẫn đến sự mở rộng vùng cấm của vật liệu tổ hợp so với vật liệu thuần khiết.

Trong luận văn, các mẫu màng vật liệu tổ hợp được khảo sát phổ hấp thụ UV-Vis trên thiết bị SP3000-Nano của Phòng thí nghiệm vật liệu tiên tiến, Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

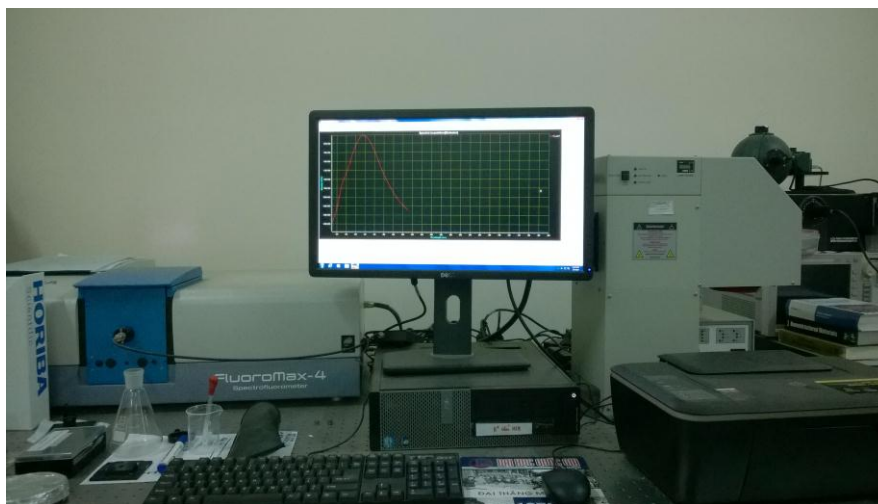


Hình 2. 3. Thiết bị đo phổ UV-Vis SP3000-Nano.

2.3. Phương pháp đo phổ quang – huỳnh quang

Phổ quang – huỳnh quang biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ huỳnh quang và bước sóng phát quang khi vật liệu nhận ánh sáng kích thích nào đó. Phổ quang – huỳnh quang cho biết bước sóng phát quang, các dịch chuyển quang học của điện tử của các tâm phát quang, các quá trình truyền năng lượng giữa các tâm phát quang... Với mục đích nghiên cứu của đề tài, chúng tôi sử dụng phổ quang – huỳnh quang để nghiên cứu hiệu ứng dập tắt huỳnh quang, bằng cách so sánh cường độ phát quang của các mẫu vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất so với mẫu blend polymer. Trên cơ sở đó kết hợp với các tài liệu tham khảo khác, cho phép lý giải về quá trình phân tách hạt tải và truyền điện tích tại các biên tiếp xúc pha donor – acceptor. Nguyên lý của phép đo phổ quang – huỳnh quang là khi mẫu vật liệu bị kích thích bởi ánh sáng laze hoặc đèn phổ rộng Xenon, các điện tử ở mức HOMO của polymer dẫn nhận năng lượng kích thích sẽ chuyển lên mức LUMO, tạo ra các cặp điện tử - lỗ trống (cặp exciton). Sau một khoảng thời gian rất ngắn, cỡ vài trăm picô giây, các cặp điện tử - lỗ trống tái hợp và bức xạ, tạo ra huỳnh quang. Tín hiệu phát xạ huỳnh quang được ghi nhận ở detector của máy đo huỳnh quang và được lưu giữ dưới dạng các file dữ liệu.

Các mẫu nghiên cứu được đo phổ quang – huỳnh quang trên máy đo phổ quang – huỳnh quang FluoroMax – 4 tại phòng Vật liệu và linh kiện lai cấu trúc nano, Trường ĐHCN – ĐHQGHN.



Hình 2. 4. Thiết bị đo phổ quang – huỳnh quang FluoroMax – 4.

2.4. Phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét FE-SEM

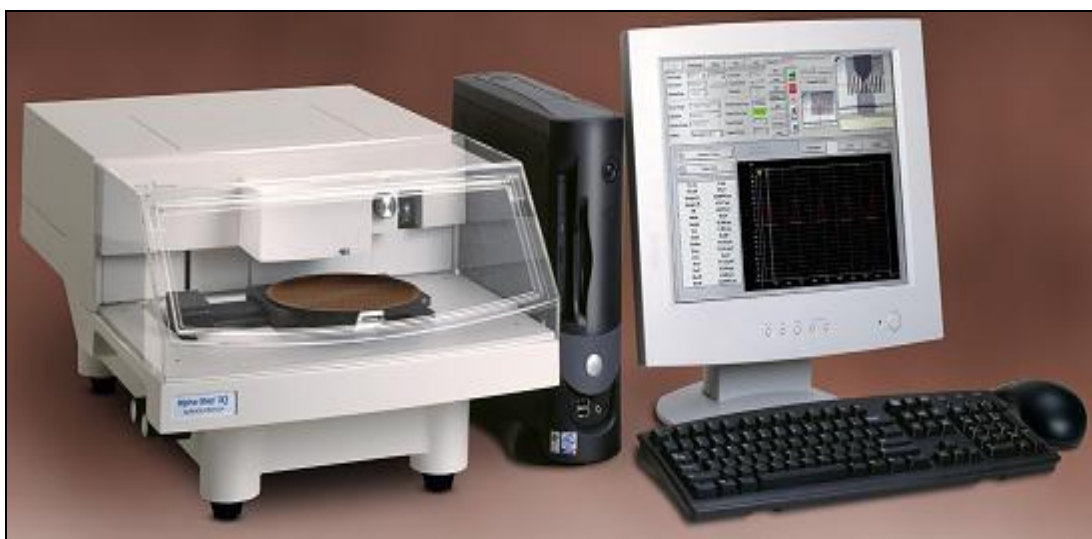
Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) có độ phân giải cao hơn một bậc so với kính hiển vi điện tử quét (SEM) thông thường. Vì vậy sử dụng FE-SEM có thể chụp cấu trúc hình thái học của các hạt nano tinh thể với độ nét rất cao. SEM hoạt động theo nguyên lý sau: Điện tử thứ cấp phát xạ nhờ các điện tử của súng điện tử có năng lượng cao bắn phá vào bề mặt của mẫu khảo sát. Số lượng điện tử thứ cấp phát xạ càng nhiều khi bề mặt mẫu nhô lên càng cao và ngược lại khi bề mặt bị lõm xuống, tương ứng với những điểm sáng - tối được hiện trên ảnh nhờ bộ chuyển đổi tín hiệu từ điện tử phát xạ sang ánh sáng nhìn thấy. Trên hình 2.5 là kính điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Điện tử được gia tốc trong điện trường tạo bởi cao áp điều khiển từ (0 ÷ 30) KV hoặc lớn tới 60 KV tùy thuộc vào thiết bị và mẫu khảo sát, được hội tụ vào cửa AS nhờ thấu kính L1. Chùm điện tử đi qua cuộn quét (SC) hội tụ nhờ kính vật L2 vào mẫu S phát xạ ra điện tử thứ cấp đi vào ống góp C. Quá trình được thực hiện trong buồng chân không áp suất cỡ 10-4 Torr. Nhờ máy khuếch đại A thông tin được truyền vào thiết bị ghi ảnh PR của ống tia catốt CRT. Năng suất phân giải của kính hiển vi điện tử quét bị giới hạn bởi kích thước của chùm tia điện tử chiếu vào mẫu. Độ phân giải của SEM đạt vào cỡ 3 ÷ 6 nm trong trường hợp có phát xạ trường (FE). Các mẫu nghiên cứu của đề tài được chụp trên hệ FE-SEM của Phòng thí nghiệm trọng điểm - Viện Khoa học vật liệu (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam).



Hình 2. 5. Thiết bị FE-SEM Hitachi - S4800.

2.5. Phương pháp đo chiều dày màng mỏng

Chiều dày của màng mỏng nano được xác định trên hệ đo Alpha-Step IQ Profiler có độ chính xác đến 0,8 nm của Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đây là thiết bị đo hình thái học bề mặt của màng mỏng hoạt động theo nguyên tắc kim từ, có độ chính xác cao. Nguyên tắc hoạt động của hệ đo cũng giống như nguyên tắc của hệ đo AFM. Đầu tip của hệ đo được điều chỉnh sát đường biên giữa đế và màng. Đầu tip sẽ quét cả bề mặt đế và bề mặt màng, sự thay đổi độ cao giữa đế và màng sẽ cho thông tin về chiều dày màng.



Hình 2. 6. Hệ đo Alpha-Step IQ Profiler.

2.6. Chế tạo pin mặt trời hữu cơ

2.6.1 Chế tạo màng điện cực ITO bằng phương pháp ăn mòn hóa học ướt:

Ban đầu ITO bao phủ toàn bộ đế thủy tinh, để tạo ra nhiều linh kiện trên một đế

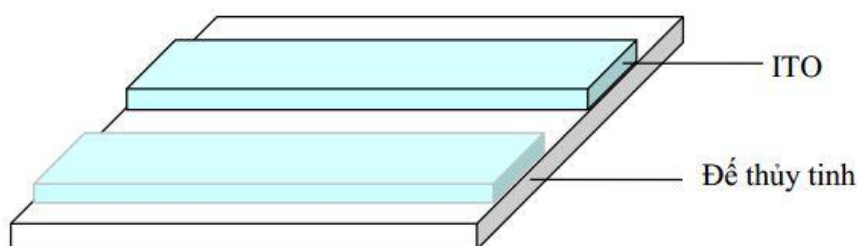
ITO cần tiến hành ăn mòn ITO để tạo ra các màng điện cực ITO trên đế thủy tinh.

Quá trình gồm 3 bước:

Bước 1: Tạo mặt nạ để bảo vệ lớp màng ITO cần giữ lại.

Bước 2: Ăn mòn ITO bằng hỗn hợp dung dịch HCl:H₂O:HNO₃ với tỉ lệ 8:4:2 (theo thể tích) trong thời gian 5 phút).

Bước 3: Làm sạch màng điện cực ITO bằng rung siêu âm trong acetone, tiếp theo rung siêu âm trong cồn (C₂H₅OH) và sau cùng là rung siêu âm trong nước khử ion. Mỗi quá trình trên được thực hiện riêng biệt trong thời gian 15 phút.



Hình 2. 7. Màng ITO sau khi được ăn mòn.

2.6.2. Chế tạo lớp hoạt quang của pin mặt trời hữu cơ

Lớp hoạt quang PVK:P3HT:PCBM và PVK:P3HT:PCBM:CNTs được phủ trên đế ITO bằng phương pháp quay phủ ly tâm.

Các đế thủy tinh kích thước 1,5 × 1,5 cm được tiến hành làm sạch bằng cách rung siêu âm lần lượt trong các dung dịch sau: hỗn hợp ethanol và acetone tỉ lệ 1:1 theo thể tích, ethanol và cuối cùng là nước khử ion, thời gian mỗi lần 15 phút. Đế thủy tinh sau khi làm sạch được sấy khô.

Quá trình tạo màng được tiến hành như sau :

- Bước 1: Các mẫu vật liệu tổ hợp với tỉ lệ khối lượng thành phần tương ứng được phân tán đều trong dung môi 1,2-dichlorobenzene tạo thành các dung dịch có

nồng độ 13.75 mg/ml. Độ kết tinh, sự sắp xếp tối ưu của các mạch đại phân tử polymer (chất cho điện tử - donor) và độ phân tán đồng đều của các thành phần khác (chất nhận điện tử - acceptor) trong vật liệu chuyển tiếp dị chất khối có ảnh hưởng mạnh đến tính chất quang – điện của màng và của linh kiện. Dung môi 1,2-dichlorobenzene là dung môi có nhiệt độ sôi cao (179⁰C) và có khả năng hòa tan tốt nhiều chất hữu cơ, phù hợp sử dụng làm dung môi trong chế tạo vật liệu tổ hợp.

- Bước 2: Tiến hành khuấy từ kết hợp với rung siêu âm để nhận được các dung dịch hỗn hợp đồng nhất.

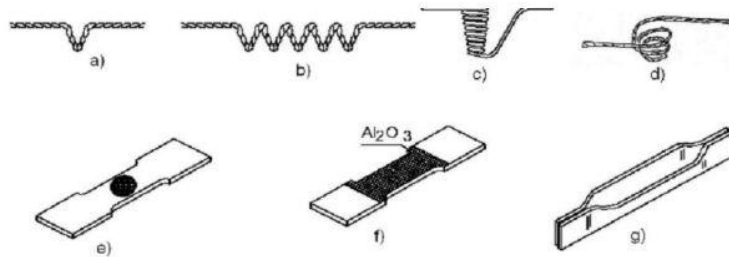
- Bước 3: Quay phủ tạo màng trên đế thủy tinh bằng máy quay phủ li tâm, tiến hành trong phòng sạch ở nhiệt độ phòng.

- Bước 4: Tiến hành xử lý nhiệt ở 120⁰C với thời gian 45 phút trong chân không 0.9×10^{-3} Torr để loại bỏ hoàn toàn dung môi và tối ưu hóa cấu trúc tinh thể của vật liệu.

2.6.3. Chế tạo màng điện cực Al bằng phương pháp bốc bay nhiệt chân không

Sau khi đã chế tạo xong các lớp của linh kiện, giai đoạn cuối cùng là tiến hành chế tạo màng điện cực âm (nhôm - Al) của pin. Có nhiều cách để tạo thành màng mỏng kim loại như bốc bay nhiệt, bốc bay chùm tia điện tử, bốc bay laze, Epitaxy chùm phân tử,...Đề tài đã sử dụng phương pháp bốc bay nhiệt chân không là công nghệ lắng đọng pha hơi vật lý mà các phân tử hóa hơi (phân tử, nguyên tử) được hóa hơi trong chân không cao. Vật liệu cần bốc bay được đặt trong thuyền điện trở để trong chuồng có chân không cao (từ 10^{-4} đến 10^{-8} Torr). Vật liệu được đốt nóng nhờ sự đốt nóng của thuyền điện trở khi có dòng điện đi qua và tỏa nhiệt theo định luật Jun-Lenxo. Khi vật liệu được đốt nóng đến nhiệt độ bay hơi, các phân tử sẽ bốc bay lên và tạo thành lớp màng mỏng kim loại.

Nhiệt độ bốc bay của vật liệu phụ thuộc rất mạnh vào áp suất, áp suất trong chuồng càng nhỏ thì nhiệt độ bốc bay càng giảm. Bốc bay trong chân không thấp đòi hỏi nhiệt độ nguồn bốc bay cao hơn, điều này dẫn đến các phản ứng hóa học giữa nguồn bốc bay và vật liệu cần bốc bay. Để khắc phục hiện tượng này trong nhiều trường hợp người ta sử dụng chén đựng vật liệu. Các loại chén được chế tạo từ vật liệu có nhiệt độ nóng chảy rất cao như Al₂O₃, oxit bery, thory,...[1]. Hình 2.8 trình bày một vài hình dạng thuyền điện trở thông dụng.



Hình 2. 8. Các loại thuyên điện trở bằng kim loại: dây điện trở (a-d), lá điện trở (e-g).[2]

Ở đây bốc bay nhôm sử dụng dây điện trở là W có hình dạng như hình d trong hình 2.8, Màng nhôm nhận được có độ dày trong khoảng từ 120 – 130nm. Hình 2.9 là thiết bị bốc bay nhiệt chân không của Phòng thí nghiệm vật liệu lai và linh kiện cấu trúc nano, Trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN.



Hình 2. 9. Thiết bị bốc bay nhiệt chân không ULVAC-Sinku kiko.

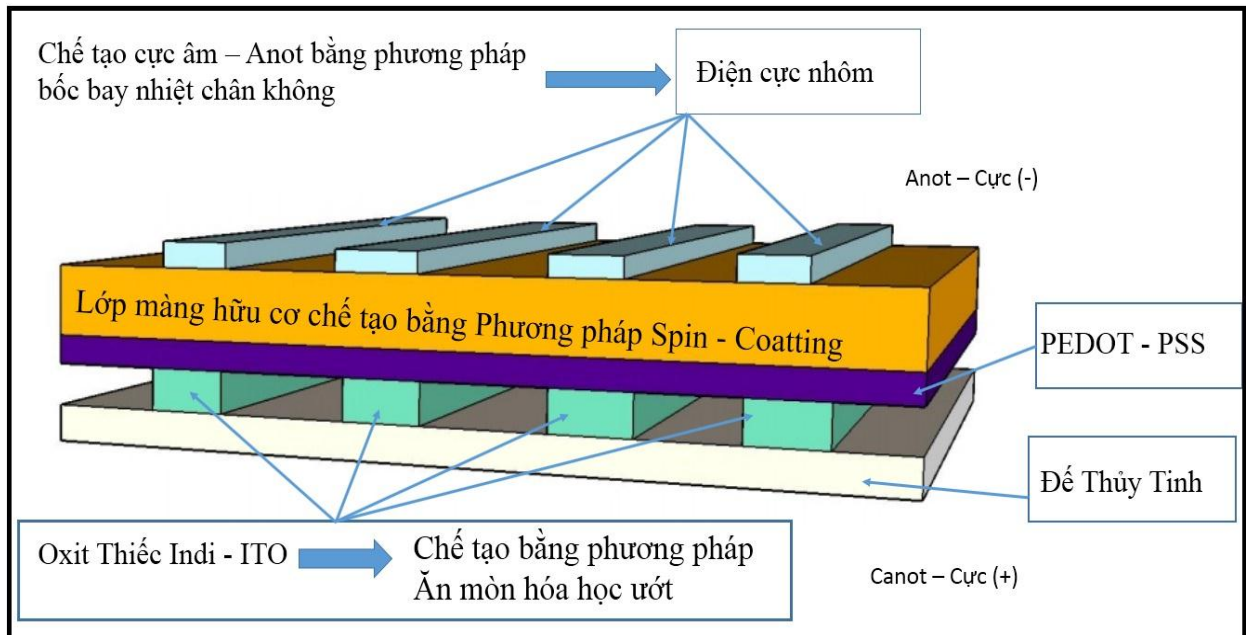
2.6.4 Pin mặt trời với lớp hoạt quang màng mỏng dị chất khối cấu trúc nano

Với các thành phần được chế tạo trên chúng tôi đã tạo ra tế bào pin mặt trời với cấu trúc của pin như sau:

ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM /Al

ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM:CNTs /Al

Sơ đồ cấu trúc pin:



Hình 2. 10 Sơ đồ cấu trúc Pin mặt trời chế tạo được

Với lớp hoạt quang của pin là vật liệu chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano có thành phần như sau:

$$\text{PVK:P3HT:PCBM} = 50:100:150 \text{ (theo khối lượng)}$$

$$\text{PVK:P3HT:PCBM:CNTs} = 50:100:150:0,03 \text{ (theo khối lượng)}$$

Độ dày lớp hoạt quang chế tạo được khoảng 122nm.

Pin được thực hiện đo đạc các thông số tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano hiện nay đang là đối tượng thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong việc nghiên cứu chế tạo và nâng cao hiệu suất của pin mặt trời hữu cơ.

3.1. Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano trên cơ sở CNTs và polymer dẫn

Ống carbon nano là vật liệu có nhiều tính chất đặc biệt như dẫn điện tốt, siêu bền và siêu nhẹ...nên đã được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong chế tạo linh kiện quang - điện tử.

Trong đề tài này, chúng tôi đã sử dụng ống carbon nano đa vách (CNTs) được biến tính bằng hệ axit oxi hóa mạnh $H_2SO_4:HNO_3 = 1:3$ (theo thể tích) trong chế tạo vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano. Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tiến hành khảo sát vật liệu tổ hợp blend polymer của poly (N-vinylcarbazole) – PVK và poly (N-hexylthiophene) – P3HT với các tỉ lệ thành phần khác nhau theo khối lượng [4]:

$$PVK:P3HT = 10:100$$

$$PVK:P3HT = 30:100$$

$$PVK:P3HT = 50:100$$

$$PVK:P3HT:CNTs = 50:100:8$$

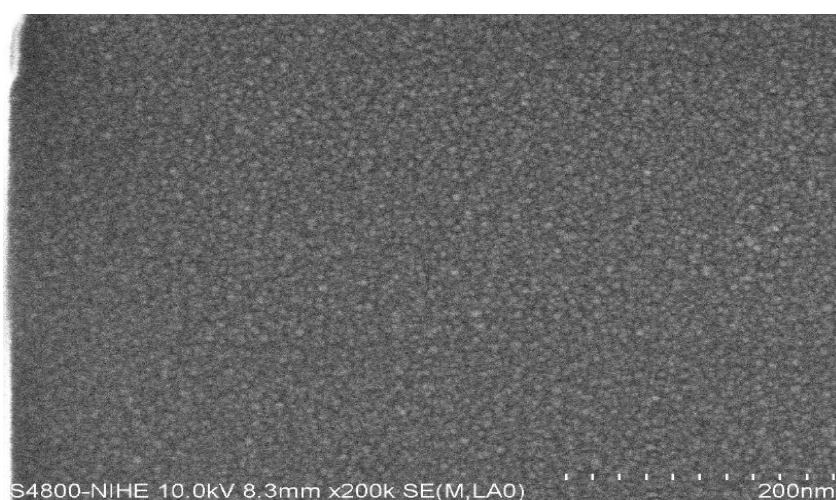
Mẫu vật liệu chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano trên cơ sở blend polymer dẫn PVK:P3HT và [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM), CNTs được chế tạo với thành phần:

$$PVK:P3HT:PCBM = 50:100:150 \text{ (theo khối lượng)}$$

$$PVK:P3HT:PCBM:CNTs = 50:100:150:0,03 \text{ (0,01\% CNTs theo khối lượng)}$$

3.1.1. Nghiên cứu cấu trúc hình thái học của màng blend PVK:P3HT và vật liệu tổ hợp

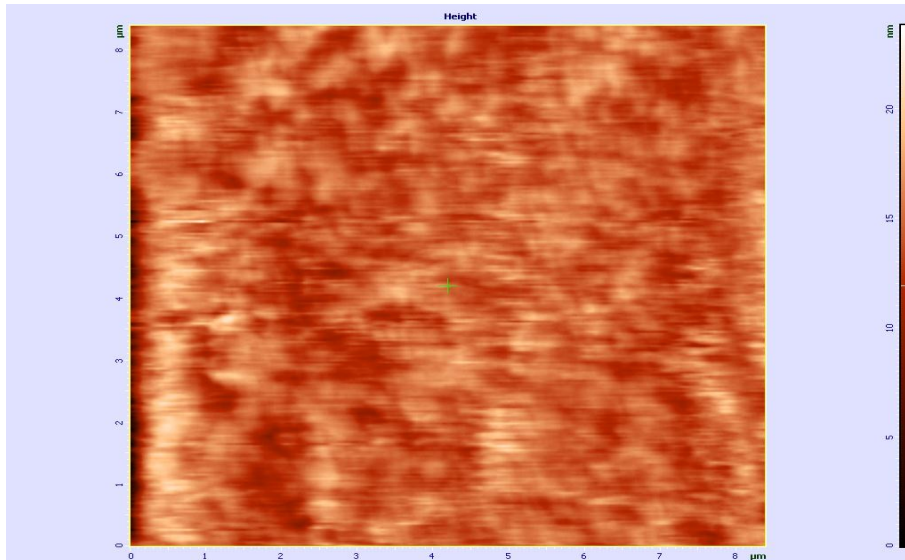
Trên hình 3.1 trình bày ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét FE-SEM của màng vật liệu blend PVK: P3HT = 50:100 (theo khối lượng).



Hình 3. 1. Ảnh FE-SEM của màng blend PVK:P3HT = 50:100.

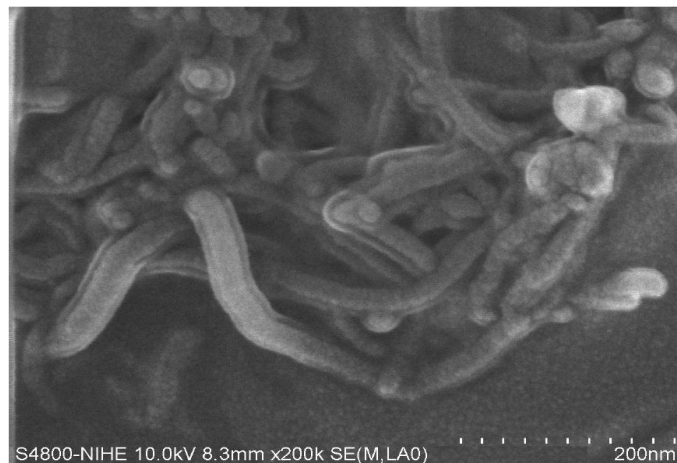
Từ hình 3.1 có thể nhận thấy bề mặt màng vật liệu blend polymer PVK : P3HT mịn và đồng nhất. Điều đó cho thấy hai polymer đã được phân tán tốt trong nhau. Điều này giúp làm giảm thể tiếp xúc và sự tán xạ ánh sáng của màng vật liệu tổ hợp.

Cấu trúc hình thái học bề mặt của màng PVK:P3HT:PCBM:CNTs = 50:100:150:0,03 (theo khối lượng) được khảo sát bằng ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét AFM. Kết quả cho thấy bề mặt của màng vật liệu cũng mịn và đồng đều, độ nhấp nhô trung bình khoảng 13nm.



Hình 3. 2. Ảnh AFM của màng PVK:P3HT:PCBM:CNTs.

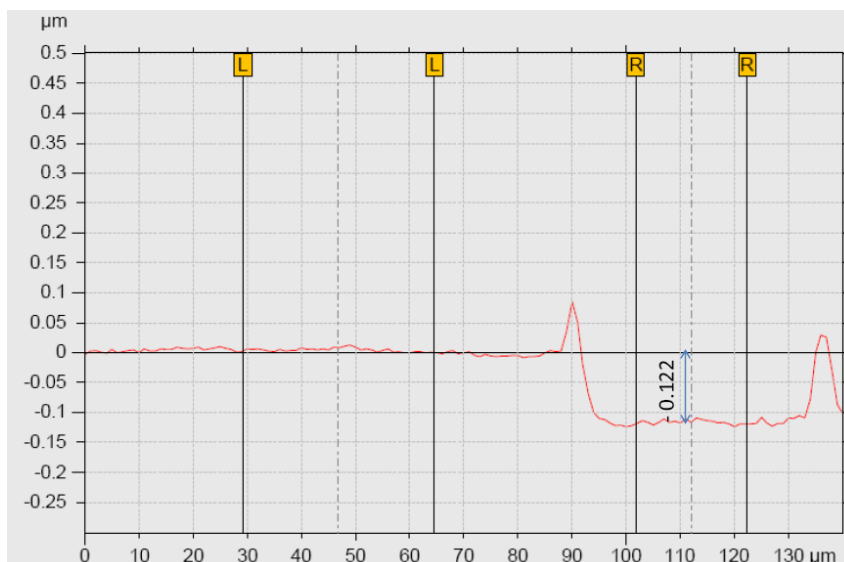
Hình 3.3 là ảnh FE-SEM của màng PVK:P3HT:CNTs = 50:100:8 (theo khối lượng), cho thấy các ống CNTs có đường kính trung bình khoảng 20nm được phân tán khá đồng đều trong vật liệu tổ hợp.



Hình 3. 3. Ảnh FE-SEM của màng vật liệu tổ hợp PVK:P3HT:CNTs.

3.1.2. Khảo sát độ dày của màng vật liệu tổ hợp

Hình 3.4 trình bày kết quả đo độ dày của màng PVK:P3HT:PCBM = 50:100:150 (theo khối lượng) bằng phương pháp Alpha – Step IQ trên thiết bị KLA Tencor.



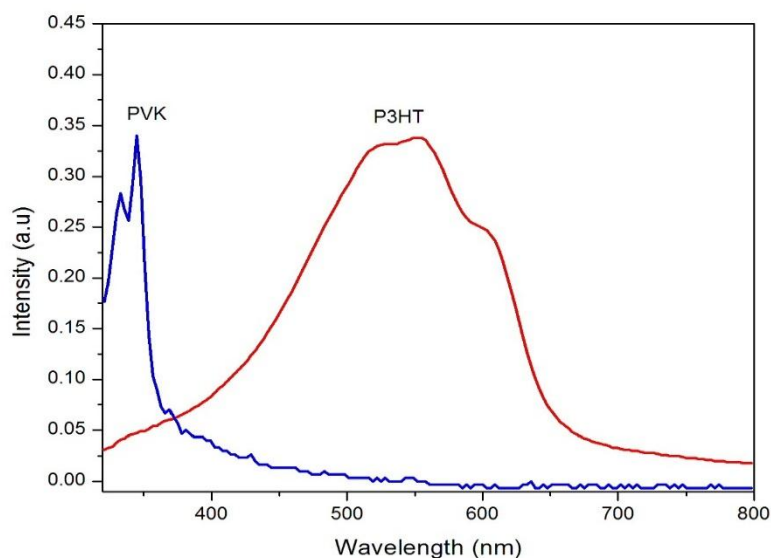
Hình 3. 4. Độ dày của màng PVK:P3HT:PCBM.

Quan sát hình 3.4, nhận thấy màng vật liệu tổ hợp được chế tạo có độ dày khoảng 122 nm, phù hợp cho các nghiên cứu khảo sát các đặc trưng tính chất của vật liệu và linh kiện quang – điện.

3.2. Khảo sát tính chất hấp thụ ánh sáng của vật liệu

3.2.1. Phổ hấp thụ UV-Vis của màng blend conducting polymer

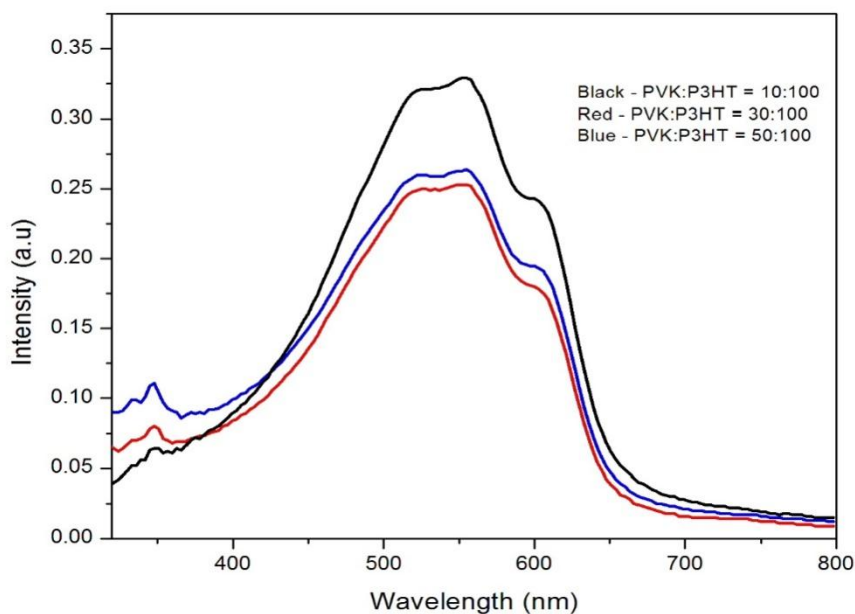
Hình 3.5 Trình bày phổ hấp thụ UV-Vis của các màng vật liệu PVK và P3HT thuần khiết.



Hình 3. 5. Phổ UV-Vis của PVK và P3HT.

Phổ hấp thụ của PVK có đỉnh hấp thụ cực đại tại bước sóng 345nm tương ứng với dịch chuyển $\pi - \pi^*$ của nhóm carbazole. Màng PVK hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng tử ngoại. Phổ hấp thụ của P3HT có đỉnh hấp thụ đặc trưng cực đại tại bước sóng 550nm do sự hấp thụ photon và sự dịch chuyển của các điện tử từ mức HOMO lên mức LUMO tương ứng với độ rộng vùng cấm khoảng 2.2eV. Vùng hấp thụ của P3HT nằm trong dải bước sóng từ 400 – 650nm với cường độ hấp thụ mạnh nhất trong khoảng 525nm – 550nm.

Phổ hấp thụ UV-Vis của các màng vật liệu blend polymer với các tỉ lệ thành phần khác nhau theo khối lượng được trình bày trong hình 3.6.



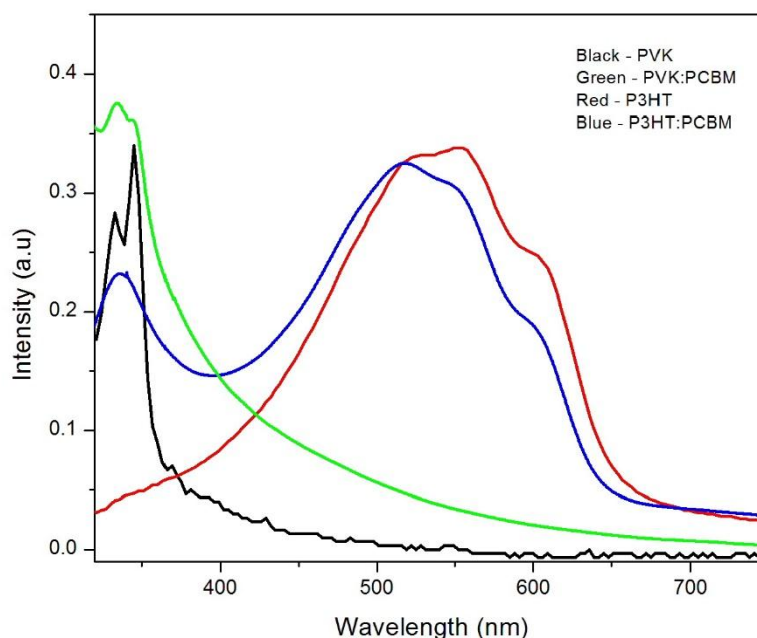
Hình 3. 6. Phổ UV-Vis của màng blend polymer.

Từ hình 3.6 nhận thấy khi tăng tỉ lệ PVK trong thành phần của vật liệu tổ hợp blend từ 10 đến 50 phần theo khối lượng so với 100 phần khối lượng P3HT, độ hấp thụ ở vùng bước sóng tử ngoại của màng vật liệu tổ hợp ứng với PVK (pick tại 345nm) cũng tăng tương ứng, phù hợp với sự tăng của hàm lượng của PVK có trong vật liệu. Tuy nhiên độ hấp thụ của vật liệu tổ hợp blend trong vùng khả kiến (pick tại 552nm) ứng với P3HT trong vật liệu tổ hợp phản ánh giá trị tối ưu ở tỉ lệ thành phần khối lượng PVK:P₃HT = 50:100. Điều này có thể là do ở tỉ lệ PVK:P₃HT = 50:100, các mạch đại phân tử của PVK và P3HT đã có sự tương tác với nhau dẫn đến sự tối ưu hóa trong sắp xếp phân bố giữa các mạch phân tử

polymer P3HT và PVK, tạo điều kiện thuận lợi nhất cho quá trình tương tác với các photon ánh sáng, làm tăng độ hấp thụ ánh sáng khả kiến của vật liệu tổ hợp. Ngoài ra, các đỉnh hấp thụ cực đại đặc trưng của PVK và P₃HT đều thể hiện trong phổ hấp thụ UV-Vis của màng vật liệu tổ hợp blend PVK:P3HT, không xuất hiện đỉnh hấp thụ mới. Điều đó chứng tỏ không xảy ra phản ứng hóa học nào giữa các phân tử polymer trong tổ hợp blend.

3.2.2. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối

Hình 3.7 là phổ UV-Vis của các màng polymer thuần và màng chuyển tiếp dị chất PVK:PCBM = 1:1 và P3HT:PCBM = 1:1 (theo khối lượng).

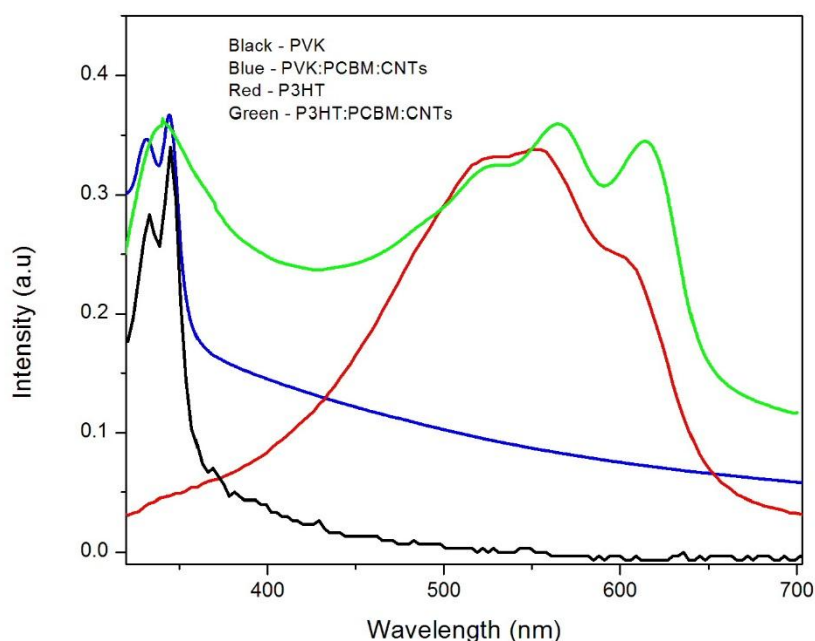


Hình 3. 7. Phổ UV-Vis của màng polymer thuần và blend polymer.

Từ hình 3.7, nhận thấy ngoài các đỉnh hấp thụ đặc trưng của các polymer dẫn PVK và P3HT (donor), còn xuất hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng của PCBM (acceptor) tại bước sóng 337 nm thuộc vùng ánh sáng tử ngoại.

3.2.3. Ảnh hưởng của CNTs đến phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối

Phổ hấp thụ UV-Vis của các màng polymer thuần và màng chuyển tiếp dị chất PVK:PCBM:CNTs = 1:1:0,005 và P3HT:PCBM:CNTs = 1:1:0,005 (theo khối lượng) được trình bày trong hình 3.8.



Hình 3. 8. Phổ UV-Vis của màng PVK:PCBM:CNTs và P3HT:PCBM:CNTs.

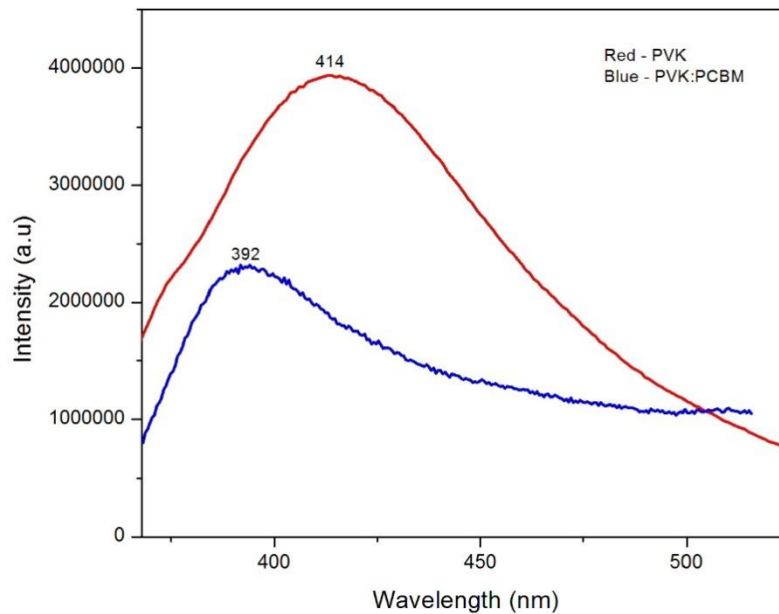
Từ hình 3.8 có thể thấy phổ hấp thụ UV-Vis của màng P3HT:PCBM:CNTs thể hiện sự mở rộng mạnh về vùng hồng ngoại của các peak hấp thụ đặc trưng của PCBM và P3HT. Như vậy, rõ ràng là khi có sự tham gia của CNTs vào trong thành phần vật liệu tổ hợp đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng dịch về vùng hồng ngoại của vật liệu, điều này có ý nghĩa quan trọng đối với vật liệu hoạt quang sử dụng trong chế tạo pin mặt trời.

3.3. Khảo sát hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối

Các polymer dẫn PVK và P3HT có khả năng hấp thụ năng lượng của các photon ánh sáng nên khi bị kích thích quang chúng sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của vật liệu chuyển tiếp dị chất khối PVK:PCBM và P3HT:PCBM được khảo sát thông qua phổ phát xạ quang – huỳnh quang của vật liệu.

3.3.1. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của màng PVK:PCBM

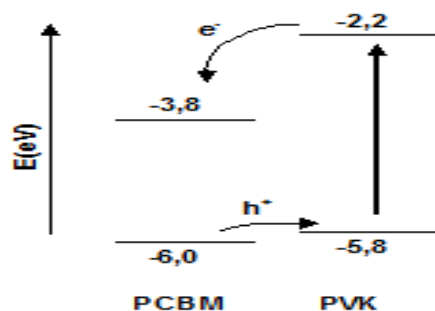
Hình 3.9 trình bày phổ quang - huỳnh quang của màng PVK và PVK:PCBM =1:1 (theo khối lượng) kích thích tại bước sóng 325nm.



Hình 3. 9. Phổ quang - huỳnh quang của màng PVK và PVK:PCBM, bước sóng kích thích 325nm.

Từ hình 3.9 cho thấy khi bị kích thích quang, màng PVK thuần phát ra ánh sáng tím với đỉnh cực đại tại 414nm. Điều này là do quá trình phát sinh và tái hợp của các cặp điện tử - lỗ trống (exciton). Cường độ phát quang của màng vật liệu tổ hợp PVK:PCBM suy giảm đáng kể (khoảng 41%) so với cường độ phát quang của màng PVK thuần, đỉnh phát xạ có sự dịch chuyển về phía bước sóng ngắn (blue shift). Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang này là kết quả của sự phân tách hạt tải sinh ra do tác dụng của ánh sáng. Vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối PVK:PCBM là chất bán dẫn hữu cơ có tính chất tương tự như một chất bán dẫn chuyển tiếp p-n, trong đó PVK là chất cho điện tử (donor) và PCBM là chất nhận điện tử (acceptor). Điều này chứng tỏ quá trình dập tắt huỳnh quang đã xảy ra mạnh mẽ khi có sự kết hợp giữa hai vật liệu donor và acceptor trong vật liệu tổ hợp.

Cơ chế của quá trình dập tắt huỳnh quang xảy ra trong vật liệu chuyển tiếp dị chất có thể giải thích thông qua sơ đồ vùng năng lượng như sau :

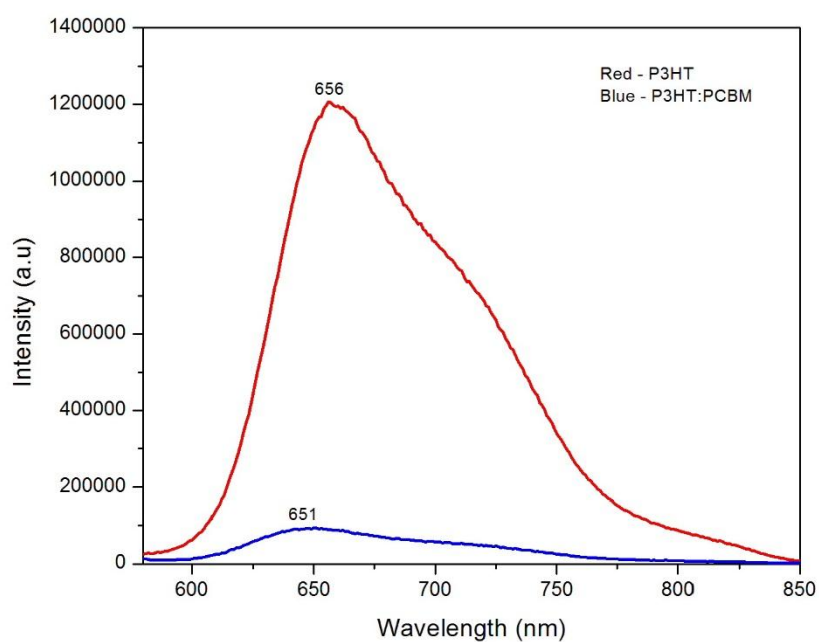


Hình 3. 10. Giản đồ mức năng lượng của PVK và PCBM.

Mức LUMO của PCBM (-3,8eV) thấp hơn của PVK (-2,2eV) nên các điện tử bị kích thích sẽ có xu hướng chuyển từ mức LUMO của PVK sang PCBM thay vì quay trở lại vùng HOMO để tái hợp với lỗ trống. Đồng thời, lỗ trống cũng chuyển động theo hướng ngược lại, từ mức HOMO của PCBM sang HOMO của PVK, dẫn đến quá trình di chuyển hạt tải liên tục. Sự phân tách hạt tải diễn ra ở vùng biên tiếp xúc PVK và PCBM làm giảm đáng kể sự tái hợp của điện tử và lỗ trống, do đó làm giảm mạnh cường độ phát quang của vật liệu.

3.3.2. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của màng P3HT:PCBM

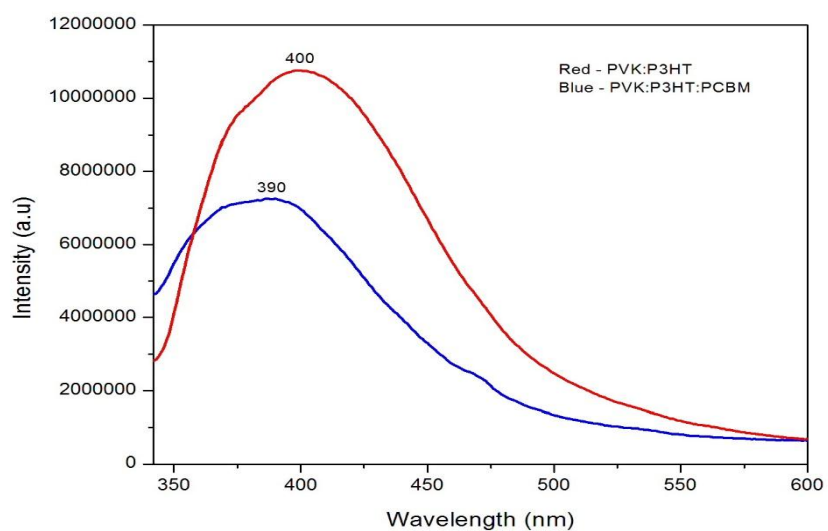
Tương tự như màng PVK: PCBM, hiện tượng dập tắt huỳnh quang của màng P3HT:PCBM = 1:1 (theo khối lượng) cũng xảy ra nhưng với cường độ mạnh hơn nhiều (hình 3.11). Cường độ phát quang của màng P3HT:PCBM suy giảm mạnh (khoảng 92%) so với cường độ phát quang của màng P3HT thuần. Điều này có thể giải thích là do sự chênh lệch giữa các mức năng lượng LUMO của P3HT và PCBM (lần lượt là -3,53eV và -3,8 eV) nhỏ hơn so với PVK và PCBM (lần lượt là -2,2 eV và 3,8 eV). Tương tự sự chênh lệch giữa các mức năng lượng HOMO của P3HT và PCBM (lần lượt là -5,2eV và -6,0 eV) lớn hơn so với PVK và PCBM (lần lượt là -5,8 eV và 6,0 eV).



Hình 3. 11. Phổ quang - huỳnh quang của màng P3HT:PCBM = 1:1, bước sóng kích thích 530nm.

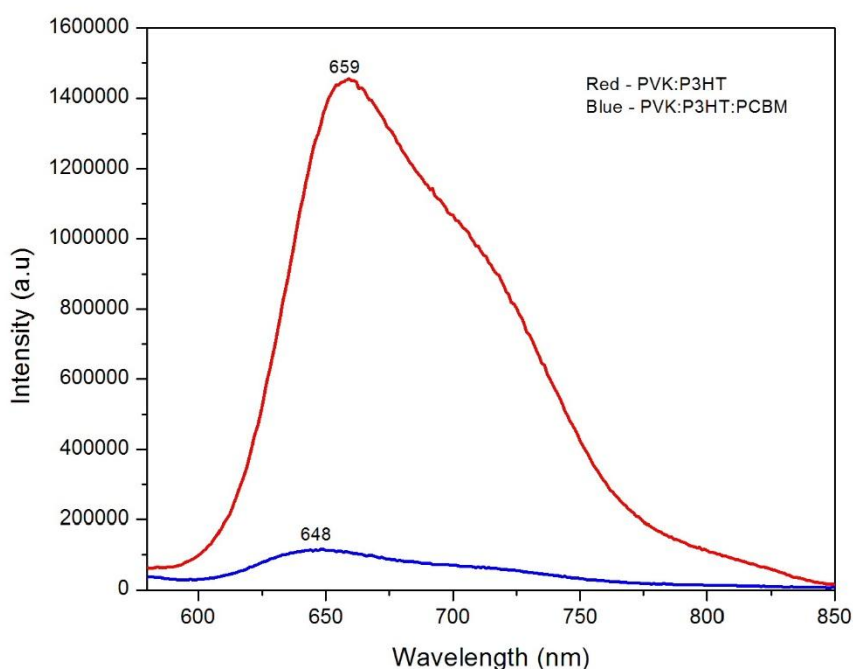
3.3.3. Hiệu ứng dập tắt huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM

Phổ phát xạ quang – huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM = 0,5:1:1,5 (theo khối lượng) kích thích tại bước sóng ngắn 325nm trình bày trong hình 3.12.



Hình 3. 12. Phổ quang - huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM, bước sóng kích thích 325nm.

Từ hình 3.12 nhận thấy khi kích thích ở bước sóng ngắn, hiện tượng dập tắt huỳnh quang của màng vật liệu PVK:P3HT:PCBM xảy ra tương tự như đối với màng PVK:PCBM, cường độ dập tắt huỳnh quang đạt khoảng 33%. Điều này cho thấy khi kích thích ở bước sóng ngắn 325nm, chỉ có các phân tử của PVK trong vật liệu tổ hợp bị kích thích. Khi kích thích vật liệu tổ hợp ở bước sóng dài 530nm, các phân tử P3HT sẽ bị kích thích và hiện tượng dập tắt huỳnh quang xảy ra mạnh mẽ với cường độ dập tắt huỳnh quang đạt khoảng 92% tương tự như đối với màng P3HT:PCBM. Đỉnh huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM có sự dịch chuyển về phía bước sóng ngắn (hình 3.13).



Hình 3. 13. Phổ quang - huỳnh quang của màng PVK:P3HT:PCBM = 0,5:1:1,5 (theo khối lượng), bước sóng kích thích 530nm.

3.4. Ứng dụng vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất PVK:P3HT:PCBM:CNTs trong chế tạo pin mặt trời hữu cơ (OSC)

Các pin mặt trời hữu cơ đã được chế tạo với điện cực dương là ITO (có điện trở 20Ω), lớp hoạt quang sử dụng là vật liệu tổ hợp PVK:P3HT:PCBM và PVK:P3HT:PCBM:CNTs, điện cực âm là nhôm được chế tạo theo phương pháp bốc bay nhiệt chân không. Màng điện cực dương ITO được tạo hình thành hai dải

điện cực có bề rộng 2mm bằng phương pháp ăn mòn hóa học ướt. Lớp hoạt quang của pin là vật liệu chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano có thành phần như sau:

$$\text{PVK:P3HT:PCBM} = 50:100:150 \text{ (theo khối lượng)}$$

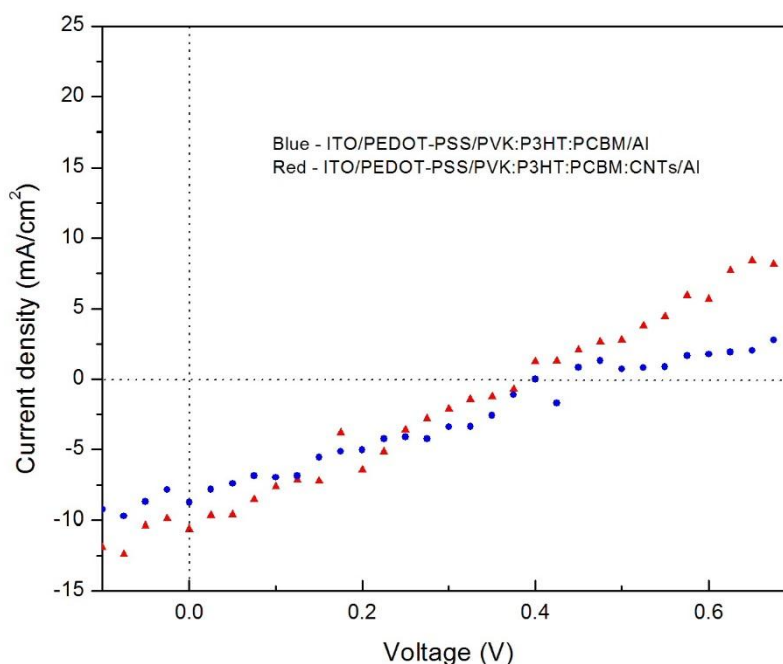
$$\text{PVK:P3HT:PCBM:CNTs} = 50:100:150:0,03 \text{ (theo khối lượng)}$$

Cấu trúc của pin như sau:

ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM/Al

ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM:CNTs/Al

Khảo sát đường đặc trưng dòng – thế (J – V) của linh kiện được thực hiện ở điều kiện phòng thí nghiệm trên thiết bị Keithley HP 4200, sử dụng nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời SS50AAA với công suất $100\text{mW}/\text{cm}^2$, kết quả trình bày trên hình 3.14.



Hình 3. 14. Đường đặc trưng J-V của pin mặt trời OSC.

Từ đường đặc trưng J – V của linh kiện, xác định được các thông số kỹ thuật của pin như sau:

Pin ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM/Al:

Thế hở mạch $V_{oc} = 0,4V$

Dòng ngắn mạch $J_{sc} = 7,5 \text{ mA/cm}^2$

Hệ số điền đầy $FF (\%) = 38$

Hiệu suất chuyển đổi năng lượng $PCE = 1,14\%$

Pin ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM:CNTs/Al:

Thế hở mạch $V_{oc} = 0.39V$

Dòng ngắn mạch $J_{sc} = 8,9 \text{ mA/cm}^2$

Hệ số điền đầy $FF (\%) = 42$

Hiệu suất chuyển đổi năng lượng $PCE = 1,46\%$

Từ các kết quả đo thông số đặc trưng của linh kiện cho thấy khi sử dụng vật liệu hoạt quang là tổ hợp blend polymer của PVK và P3HT đã chế tạo thành công pin mặt trời hữu cơ có hiệu suất chuyển đổi quang – điện PCE đạt trên 1%. Khi có sự tham gia của CNTs vào thành phần của vật liệu tổ hợp (0,01%) đã cải thiện được hiệu suất PCE của linh kiện lên xấp xỉ 1,5%. Vật liệu PVK:P3HT:PCBM:CNTs = 50:100:150:0,03 (theo khối lượng) là loại vật liệu mới, có giá thành hợp lý (rẻ hơn nhiều so với P3HT), độ ổn định tốt (PVK là polymer dẫn có độ định cao hơn hẳn P3HT). Bởi vậy đây là vật liệu mới có nhiều tiềm năng ứng dụng trong tương lai. Hướng nghiên cứu tiếp theo của đề tài là tối ưu hóa vật liệu và cấu trúc của pin nhằm nâng cao hiệu suất PCE của pin đạt tới 3 – 5 %.

KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano trên cơ sở các polymer dẫn (PVK, P3HT), PCBM và CNTs. Vật liệu tổ hợp có thành phần PVK:P3HT:PCBM = 50:100:150 (theo khối lượng) có độ ổn định tốt, tính hoạt quang cao và giá thành hợp lí.

2. Cấu trúc hình thái học bề mặt và tính chất quang của vật liệu tổ hợp đã được khảo sát, phân tích và so sánh. Vật liệu tổ hợp với thành phần PVK:P3HT:PCBM có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng vùng tử ngoại và khả kiến (bước sóng từ 400 ÷ 650 nm, nằm trong vùng bước sóng năng lượng cực đại của phổ năng lượng mặt trời). Khi kích thích ở bước sóng ngắn 325 nm và bước sóng dài 530 nm, cường độ phát quang của màng vật liệu tổ hợp PVK:P3HT:PCBM bị suy giảm mạnh khi có sự tham gia của PCBM vào trong thành phần của vật liệu.

3. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang xảy ra mạnh (tới 92%) khi hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến của vật liệu tổ hợp PVK:P3HT:PCBM cho thấy loại vật liệu tổ hợp chuyển tiếp dị chất khối cấu trúc nano này rất phù hợp cho ứng dụng làm chất hoạt quang trong chế tạo pin mặt trời hữu cơ.

4. Với hàm lượng 0,01% của CNTs, phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu tổ hợp PVK:P3HT:PCBM:CNTs đã có sự mở rộng các đỉnh hấp thụ về vùng hồng ngoại. Do đó pin mặt trời ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM:CNTs/Al có hiệu suất chuyển đổi quang điện 1,46% cao hơn so với pin ITO/PEDOT-PSS/PVK:P3HT:PCBM/Al (1,14%).

5. Hướng tiếp theo của đề tài là tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện công nghệ chế tạo pin ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm nhằm cải thiện hiệu suất của linh kiện đạt tới giá trị khoảng 3 - 5%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Nguyễn Năng Định, *Công nghệ vật liệu cấu trúc nano ôxit titan và ôxit thiếc sử dụng trong pin mặt trời kiểu mới*, Hội nghị ĐHSP II, 2007.
2. Nguyễn Năng Định, *Giáo trình Vật lý và kỹ thuật màng mỏng*, Nhà xuất bản ĐHQGHN, 2005.
3. Nguyễn Đình Hoàng, *Luận văn thạc sĩ*, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQG Hà Nội, 2011.
4. Phạm Thị Luận, *Luận văn thạc sĩ*, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQG Hà Nội, 2011.
5. Phạm Minh Long, *Luận văn thạc sĩ*, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQG Hà Nội, 2010.
6. Phùng Hồ-Phan Quốc Phô, *Giáo trình Vật liệu bán dẫn*, Nhà xuất bản Khoa Học và Kỹ Thuật, 2008.
7. Trần Quang Trung, *Luận án Tiến sĩ*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Tp Hồ Chí Minh, 2007.

Tiếng Anh

8. K. Y. Law, “*Organic photoconductive materials: Recent trends and developments*”, 1993, Chem. Rev., Vol 93, pp. 449-486.
9. L.S Hung, C.H Chenb, “*Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices*”, 37591, Materials Science and Engineering: R: Reports Volume 39, Issues 5–6, Pages 143–222.
10. Ren-Jang Wu, Yu-Ching Huang, Ming-Ru Yu, S.L. Hung, “*Application of m-CNTs/NaClO₄/Ppy to a fast response, room working temperature ethanol sensor*”, 2008, Sensors and Actuators B Chemical 134(1):213-218
11. Bui Hung Thang, Nguyen Van Chuc, Pham Van Trinh, Ngo Thi Thanh Tam, Phan Ngoc Minh, “*Thermal dissipation media for high power electronic devices using a carbon*”, 2011, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2, 025002

12. D. I. Klaus Petritsch, “*Organic Solar Cell*“, 2000, Architectures.
13. Da Jiang Yang, Qing Zhang, George Chen, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Q. Li, “*Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes*” ,37530,PHYSICAL REVIEW B 66, 165440 (2002), Nanyang Technological University, 639798, Singapore.
14. Eric Pop , David Mann ,Qian Wang , Kenneth Goodson ,and Hongjie Dai – “*Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature*” ,2006, Nano Lett., 2006, 6 (1), pp 96–100.
15. J. H. BURROUGHES*, D. D. C. BRADLEY*, A. R. BROWN*, R. N. MARKS*, K. MACKAY*, R. H. FRIEND*, P. L. BURNS & A.B. HOLMES, “*Light-emitting diodes based on conjugated polymers*”, 1990, Nature 347, 539 – 541.
16. J. Lund, R. Røge, R. Petersen, T. Larsen, “*Polymer Solar Cells*”, 2006,
17. J.-P. Salvetat*, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli (Switzerland),”*Mechanical properties of carbon nanotubes*”,1999, Applied Physics A Materials Science & Processing ,69,pp.255 - 260.
18. V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K.Muellen, B. R. Hsieh and C. W. Tang, “*Dramatic photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer thin films upon submonolayer Ca deposition*” , 1996, Phys. Lett, pp. 1492.
19. W.I. Milnea, K.B.K. Teoa, M. Chhowallaa, G.A.J. Amaratungaa, S.B. Leeb, D.G. Haskob, H. Ahmedb, O. Groeningc, P. Legagneuxd, L. Gangloffd, J.P. Schnelld, G. Piriold, D. Pribatd, M. Castignollese, A. Loiseaue, V. Semetf, Vu Thien Binh, “*Electrical and field emission investigation of individual carbon nanotubes from plasma enhanced chemical vapour deposition*” , 2003, Diamond and Related Materials, Pages 422–428
20. Y. Miyauchi; et al. “*Cross-Polarized Optical Absorption of Single-Walled Nanotubes Probed by Polarized Photoluminescence Excitation Spectroscopy*”, 2006, Physical Review B 74 (20): 205440

21. Yoshino Katsumi, “*Dodensei Kobunshi no Hanashi*” (*Câu chuyện về cao phân tử dẫn điện*), 2001, Nikkan Kogyo Shimbun Pub., Tokyo.