

Nghiên cứu chế tạo chấm lượng tử graphene ứng dụng làm lớp truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ

Hoàng Thị Thu*, Huỳnh Trần Mỹ Hòa, Phạm Hoài Phương, Nguyễn Hoàng Hưng,
Lê Thụy Thanh Giang, Trần Quang Trung

Tóm tắt—Trong bài báo này chúng tôi đã nghiên cứu và chế tạo chấm lượng tử graphene (GQDs) bằng phương pháp Hummer cải tiến kết hợp khử NH_3 . Đường kính chấm lượng tử thu được khoảng 6 nm, được ứng dụng làm lớp truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ, nhằm tăng hiệu suất lượng tử của pin mặt trời. GQDs thân thiện với môi trường, được chế tạo ở nhiệt độ thấp, có thể cô cạn thành dạng bột và hòa tan tốt trong các dung môi phân cực. Chấm lượng tử graphene với cấu trúc không chiều (0D) có công thoát phù hợp với vật liệu polymer dẫn đã làm tăng dòng đoản mạch (từ 2,41 mA/cm² lên 4,38 mA/cm²) cho pin mặt trời chuyển tiếp dị thể làm tăng hiệu suất so với cấu trúc pin truyền thống.

Từ khóa—chấm lượng tử, graphene, thủy nhiệt vi sóng, pin mặt trời hữu cơ, lớp truyền lỗ trống

1. GIỚI THIỆU

Pin mặt trời hữu cơ, mặc dù đang trong giai đoạn đầu của sự phát triển song với những ưu điểm mà chúng mang lại như tính thân thiện với môi trường, tính linh hoạt cơ học cao, có tầm nhìn cho sản xuất hàng loạt và có thể chế tạo trên diện tích lớn (roll and roll), công nghệ sản xuất đơn giản ở nhiệt độ thấp như; in, phủ quay, phun nhiệt phân...[1-4] pin mặt trời hữu cơ ngày càng được tập trung nghiên cứu mạnh mẽ hơn nhằm thương mại hóa. Tuy nhiên, một trong những nhược điểm mà pin mặt trời hữu cơ đang cần được khắc phục

đó là cường độ dòng đoản mạch khá nhỏ. Một trong những giải pháp cho bài toán này là việc sử dụng các lớp chức năng chèn vào giữa các lớp hoạt tính của pin hoặc giữa các lớp hoạt tính với điện cực nhằm làm giảm sự chênh lệch rào thế giữa các lớp này, mục đích tăng khả năng thu thập hạt tải tại các điện cực [5-8]. Trong xu thế đó, vật liệu graphene (giải Nobel 2010) đã thu hút được rất nhiều sự chú ý trong những năm gần đây nhờ các tính chất đặc biệt của nó như công thoát của vật liệu có thể thay đổi được nhờ vào sự pha tạp các nano kim loại khác nhau [9-11], và đặc biệt độ rộng vùng cấm của chúng có thể điều khiển được thông qua điều khiển kích thước hạt [12, 13]. Điều này rất có ý nghĩa trong việc tạo ra các mức năng lượng trung gian phù hợp với các mức năng lượng E_C E_V của các lớp hoạt tính trong linh kiện quang điện để làm giảm rào thế giữa các lớp hoạt tính với điện cực hoặc giữa các lớp hoạt tính. Chính điều này sẽ làm tăng khả năng thu thập hạt tải tại các điện cực đồng nghĩa với việc tăng hiệu suất của pin [14-16]. Đây là một hướng nghiên cứu khá mới mẻ, do đó số lượng bài báo liên quan đến vấn đề này còn khá hạn chế.

Trong những năm gần đây, các chấm lượng tử graphene đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp hóa học khác nhau [17, 18]. Đối với các phương pháp từ trên xuống, sử dụng các loại acid mạnh để oxy hóa trực tiếp graphite hay Carbon nanotube (CNT) thành GQDs thì sau phản ứng cần dùng NaOH để trung hòa acid, do đó sản phẩm chứa một lượng muối lớn trong dung dịch, làm hạn chế tính ứng dụng của GQDs trong linh kiện và y sinh. Ở Việt Nam, theo hiểu biết của chúng tôi, chỉ có nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Đức Nghĩa (Đại học Bách Khoa Hà Nội) chế tạo GQDs và dùng GQDs làm chất khử nano bạc ứng dụng trong cảm biến glucose và H_2O_2 [19], tuy nhiên

Ngày nhận bản thảo 20-07-2018; ngày chấp nhận đăng 12-09-2018; ngày đăng 20-11-2018

Hoàng Thị Thu*, Huỳnh Trần Mỹ Hòa, Phạm Hoài Phương, Nguyễn Hoàng Hưng, Lê Thụy Thanh Giang, Trần Quang Trung – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

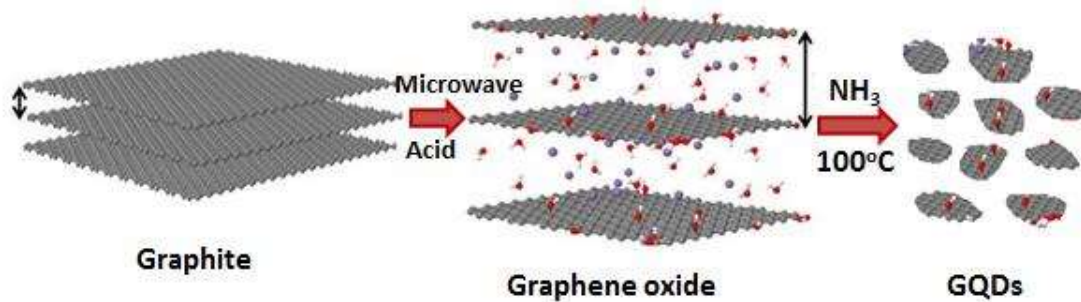
*Email: htthu@hcmus.edu.vn

nhóm tác giả này cũng đi từ tiền chất acid citric và ure, đây là phương pháp dễ sản xuất GQDs nhưng khó loại bỏ muối dư sau phản ứng, khó có thể ứng dụng được trong lĩnh vực linh kiện quang điện. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo mới, thông qua một bước trung gian là chế tạo và rửa sạch graphite oxide từ graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến trước khi đưa chúng vào thủy nhiệt để chế tạo GQDs. Quy trình, không đòi hỏi quá trình lọc rửa phức tạp cần sử dụng các công nghệ cao. Phương pháp này đơn giản, rẻ tiền, có thể triển khai ở tất cả các phòng thí nghiệm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Chế tạo vật liệu

Quy trình chế tạo chấm lượng tử graphene diễn ra theo ba bước chính như minh họa trong Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo chấm lượng tử graphene

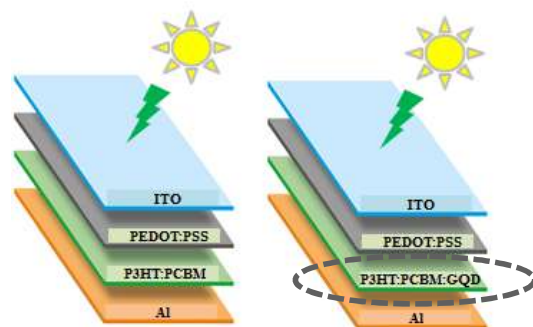
Lọc bỏ các mảng graphite chưa phản ứng (hạt đen), sau đó hỗn hợp sẽ được rửa sạch acid với nước cất hai lần để hỗn hợp trở nên trung tính, thực hiện khoảng 7 lần với sự hỗ trợ của máy quay li tâm ở tốc độ quay 7000 vòng/phút. Sau đó 10 mL GO được pha vào 10 mL nước cất và 5 mL NH_3 . Khuấy bằng máy khuấy từ trong 1 h sau đó cho vào bình Teflon và thủy nhiệt đến 120°C trong 2 h. Dùng túi dialysis 2000 Da lọc bỏ tạp chất và các hạt có kích thước lớn. Dung dịch cuối cùng được ủ tiếp ở 80°C trong 5 h để cho bay hơi hết NH_3 dư và để thu được GQDs dưới dạng bột.

Chế tạo thiết bị

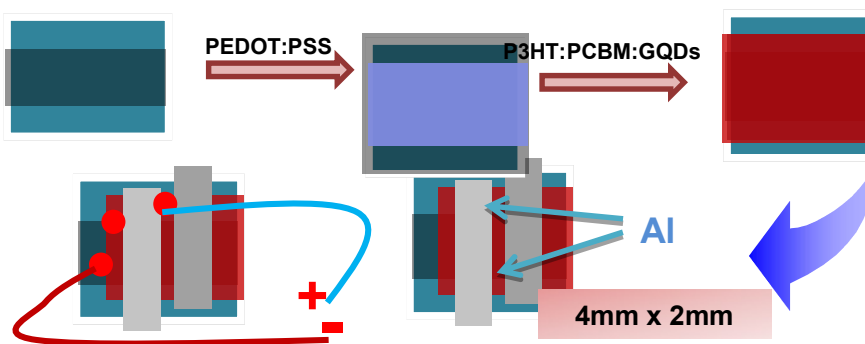
Để so sánh vai trò của lớp truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ chúng tôi chuẩn bị 2 cấu trúc pin như sau: ITO/PEDOT:PSS/

Đầu tiên, cân 0,4 g graphite flake, 0,2 g KMnO_4 , 0,4 mL HNO_3 đặc theo tỉ lệ khối lượng là 2:1:2 trộn đều trong chén sứ bằng đũa thủy tinh trong 2 phút tạo thành một hỗn hợp bột. Hỗn hợp được nung trong lò vi sóng công suất 700 W trong 1 phút. Lăn lượt cho 0,4 g graphite đã tách lớp, 0,2 g NaNO_3 và 9,6 mL H_2SO_4 vào cốc thủy tinh, sau đó 4,0 g KMnO_4 được cho từ từ vào hỗn hợp. Hỗn hợp này được trộn khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Thêm 8 mL nước cất vào hỗn hợp để phản ứng diễn ra mãnh liệt hơn từ đó tách hẳn thành các đơn lớp của graphite, tiếp sau đó pha loãng hỗn hợp bằng 20 mL nước cất hai lần, cuối cùng cho 10 mL H_2O_2 vào để hòa tan MnO_4^- và MnO_2 màu đen thành ion Mn^{2+} hòa tan trong dung dịch, khi này sẽ thu được dung dịch màu vàng tươi, chính là dung dịch graphite oxide (GO).

P3HT:PCBM/Al và ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:GQDs/Al. Hai cấu trúc pin này được minh họa trong Hình 2.



Hình 2. Cấu trúc pin Organic solar cells (OSC) không sử dụng và có sử dụng GQDs làm lớp truyền lỗ trống



Hình 3. Sơ đồ chế tạo pin mặt trời hữu cơ

Các bước thực hiện chế tạo pin mặt trời hữu cơ được minh họa trong Hình 3. Đầu tiên, đế ITO có kích thước 4x10 mm điện trở mặt $10 \Omega/\square$ được rửa sạch và được xử lý UV trong 20 phút. Tiếp đến, phủ quay một lớp PEDOT:PSS (Clevios, đã lọc bằng phễu lọc $0,45 \mu\text{m}$) lên đế ITO. Hai lớp này được nung ở 140°C trong 10 phút trong môi trường Ar nhằm ổn định màng PEDOT:PSS trên đế ITO. Sau đó, 18 mg P3HT và 18 mg of PCBM được trộn lẫn với nhau trong 2 mL Dichlorobenzene (DCB) lắc đều ở 70°C trong 60 phút. Đối với cấu trúc pin sử dụng GQDs làm lớp truyền lỗ trống, thực hiện việc pha tạp như sau: 0,6 mg bột GQDs sẽ được sấy khô và hòa tan vào 2 mL aceton và lắc đều, sau đó hỗn hợp được trộn chung với P3HT/PCBM theo tỉ lệ tương ứng 10:1; 10:2; 10:3 và lắc đều ở 70°C trong 30 phút. Hỗn hợp P3HT/PCBM này được phủ quay lên lớp PEDOT:PSS trong môi trường Ar sau đó được để im trong đĩa petri cho bay hết DCB trong 1 h. Tiếp theo chúng sẽ được ủ ở 110°C trong 10 phút. Cuối cùng bốc bay điện cực Aluminum tạo ra các pin có diện tích 4x2 mm và pin được ủ nhiệt ở 100°C trong 10 phút trong môi trường Ar.

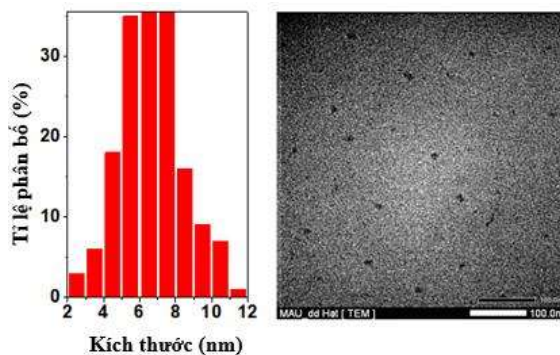
Các phương pháp phân tích

Hình thái học của GQDs được đo bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM - JEOL JEM 1400). Cấu trúc tinh thể của GQDs được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X-XRD (D8 ADVANCE, Cu $K\alpha$ radiation $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Các trạng thái điện tử và các liên kết carbon được nghiên cứu thông qua phổ XPS (đo tại đại học Chonbok – Hàn Quốc). Phổ FTIR được đo trên máy Equinox 550. Phổ hấp thụ của GQDs trong nước được đo trên máy Jasco V530. Phổ quang phát quang được đo trên hệ đo HORIBA fluorescence spectrophotometer sử dụng laser He-Cd 325 nm kích thích. Đặc trưng J-V của thiết bị được đo bởi hệ đo Keithley 2400.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái học, thành phần và cấu trúc của chấm lượng tử graphene

Hình 4 là ảnh TEM của GQDs ở giai đo 50 nm và 20 nm cho thấy GQDs có kích thước trung bình khoảng từ 6–8 nm, các chấm lượng tử graphene phân tán rất đều trong dung môi nước. Đây là một ưu điểm của chấm lượng tử graphene so với các chấm lượng tử như CdS, CdSe...rất dễ bị kết tập thành đám, khó ứng dụng trong quang tử và y sinh.

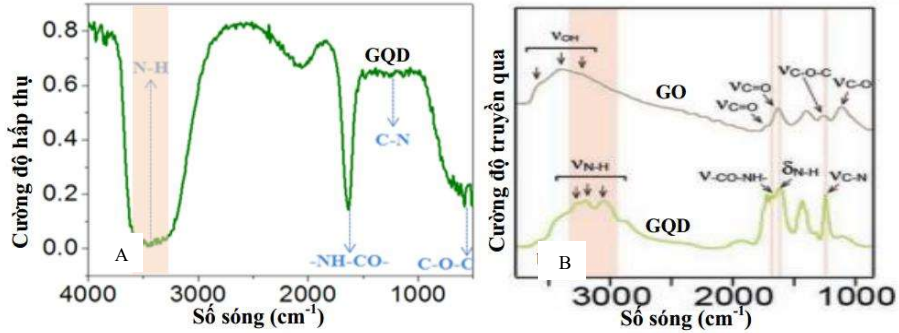


Hình 4. Ảnh chụp TEM của GQDs minh chứng kích thước trung bình khoảng từ 6–8 nm

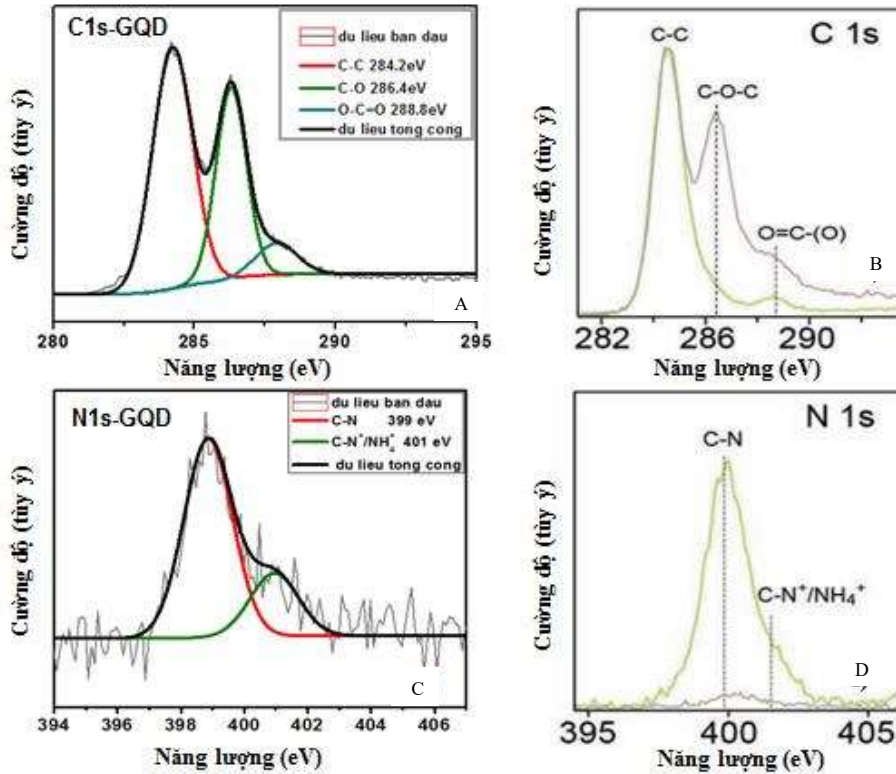
Về mặt lý thuyết, thành phần chính của GQDs chỉ gồm có C và H tuy nhiên do sự tương tác giữa các mặt carbon với nhau và do các quá trình khử tách lớp, cho đến nay, GQDs được báo cáo đều có những nhóm chức gắn trên bề mặt như hydroxyl (-OH), epoxy (-O-), carbonyl (-C=O) và carboxyl acid (-COOH) [12, 13, 17, 18]. Để khảo sát các nhóm chức tồn tại trong dung dịch GQDs, chúng tôi chụp phổ FTIR của GQDs như minh họa trên Hình 5A. Phổ FTIR của mẫu khử NH_3 xuất hiện các đỉnh phổ ở 550 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , $3300\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$, 1650 cm^{-1} tương ứng với các dao động C-O-C, C-N trong mặt phẳng, N-H trong dao động của

các nhóm amin, đặc biệt đỉnh 1650 cm^{-1} là dao động đặc trưng của nhóm amide-carbonyl, điều này đã xác định sự hình thành các nhóm amide thông qua sự tương tác giữa các nhóm carboxylic trong mạng tinh thể. Kết quả này khá tương đồng với các nhóm tác giả khác [12-13] chế tạo GQDs

với cùng phương pháp (Hình 5B). Liên kết $\text{C}=\text{C}$ ở số sóng 1637 cm^{-1} bị chồng chập trong phổ nền của nhóm chức $-\text{NH}-\text{CO}-$ do đó chúng tôi sử dụng thêm một phương tiện khảo sát khác thuyết phục hơn cho liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong GQDs đó là phổ XPS được trình bày trong Hình 6.



Hình 5. A) Phổ FTIR của mẫu GQDs khử NH_3 ở 70°C . B) Phổ so sánh của tác giả Hiroyuki Tetsuka [79]



Hình 6. Phổ XPS của mẫu GQDs (A, C) và phổ XPS so sánh của tác giả Hiroyuki Tetsuka (B, D) [12]

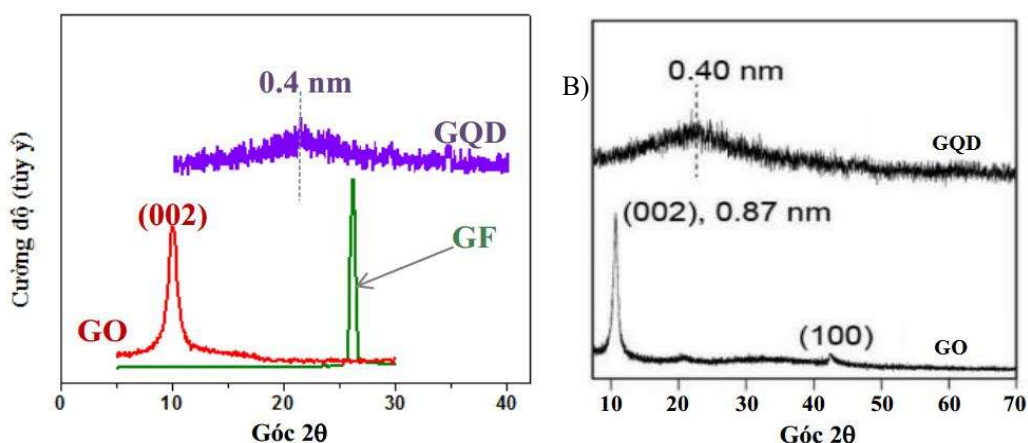
Trên Hình 6 là phổ XPS của chấm lượng tử graphene chế tạo từ tiền chất GO. Phổ XPS có hai đỉnh đặc trưng cho GQDs đó là đỉnh C1s và N1s. Đỉnh C1s cho thấy xuất hiện các liên kết C-C (284,2 eV), epoxy C-O-C (286,4 eV), carboxyl O-C=O (288,8 eV) đây là những liên kết đặc trưng của các dao động trong GQDs chế tạo từ phương

pháp khử NH_3 . Đỉnh N1s ở 401 eV đã minh chứng liên kết giữa graphene với nhóm amine $\text{C}-\text{NH}_2$, chứng tỏ NH_3 đã đính trên các mảng GO. Các tác giả Juan Peng và Hiroyuky Tetsuka [10, 12] cũng cho rằng các hạt GQDs được chế tạo từ phương pháp hóa học sẽ chứa các nhóm chức ở bề mặt hoặc ở các biên hạt. Các kết quả này cũng tương

đồng với các kết quả nghiên cứu của chúng tôi (Hình 6).

Qua quá trình khảo sát chúng tôi nhận thấy rằng số lượng nhóm chức còn gắn trên GQDs giảm hẳn so với tiền chất GO sau quá trình thủy nhiệt trong môi trường NH_3 . Để tái kiểm chứng kết quả này, chúng tôi tiến hành xác định giản đồ XRD của GQDs và so sánh chúng với giản đồ XRD của GO và graphite flake (GF) (Hình 7A). Các mặt (002) trong GQDs đã được nghiên cứu khá chi tiết. Khoảng cách giữa các lớp trong GQDs phụ thuộc mạnh vào quá trình khử của chúng, tức là cách chúng được gắn các nhóm chức như hydroxyl, epoxy, carboxylic... và các nhóm carboxylic acid có thể làm tăng khoảng cách giữa các lớp (002) của GQDs. Nói chung, khoảng cách giữa các lớp phụ thuộc nhiều vào phương pháp chế tạo. Trong phổ nhiễu xạ tia X của GQDs làm từ cacbon hóa nitric acid thì khoảng cách này là 0,34 nm gần bằng với graphite dạng khối là 0,334 nm, trong khi

đó khoảng cách giữa các lớp trong GQDs làm từ CF (carbon fiber) thì lớn hơn nhiều (khoảng 0,403 nm). Điều này có thể do sự đóng góp của các nhóm chức chứa oxygen đã gắn vào giữa các lớp trong quá trình khử và tách lớp CF bằng các acid mạnh và đậm đặc. Khoảng cách giữa các lớp GQDs trong phương pháp thủy nhiệt trong sự có mặt của NH_3 là 0,393 nm [12]. Tóm lại, các nhóm chức chứa oxygen có thể mở rộng không gian giữa các lớp trong GQDs nhiều hay ít tùy theo vị trí các nhóm chức chứa oxy nằm trong các mặt phẳng giữa các lớp hay là nằm ở cạnh các lớp. Giản đồ nhiễu xạ XRD của GQD được chụp tại viện dầu khí Việt Nam, phổ được minh họa trong hình 7 với một đỉnh nhỏ và mở rộng ở $2\theta = 21,5^\circ$ tương ứng với hằng số mạng khoảng 0,4 nm. Sự mở rộng đỉnh cho thấy các chấm lượng tử sắp xếp không trật tự nhưng việc dịch đỉnh từ 10° về $21,5^\circ$ cho thấy có sự giảm các nhóm chức chứa oxygen giữa các lớp carbon [12].



Hình 7. A) Giản đồ XRD của GF (graphite flake), GO, GQDs. B) Giản đồ XRD so sánh của tác giả Hiroyuki Tetsuka [12]

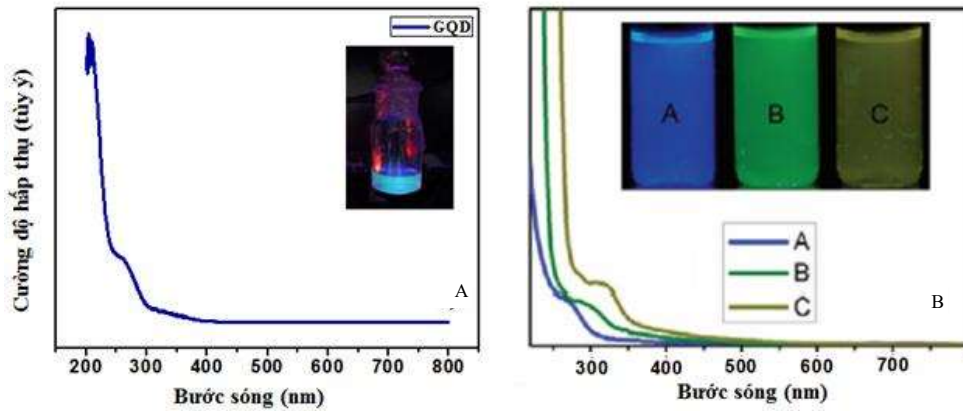
Tính chất quang của chấm lượng tử graphene

Hấp thụ

GQDs có tính hấp thụ quang học mạnh trong vùng UV, với phần đuôi kéo dài đến vùng ánh sáng nhìn thấy. Đối với phổ hấp thụ UV-vis của mẫu GO, có hai đỉnh phổ được quan sát: một đỉnh cao ở vị trí bước sóng 230 nm do sự chuyển tiếp $\pi-\pi^*$ của các liên kết C=C trong vòng thơm, và một vai (đỉnh thấp hơn) ở vị trí 300 nm có nguồn gốc từ sự chuyển tiếp $n-\pi^*$ của các liên kết C = O. Trong trường hợp của chấm lượng tử graphene,

đỉnh phổ của chuyển tiếp $\pi-\pi^*$ nằm trong khoảng từ 220–270 nm và đỉnh của sự chuyển tiếp $n-\pi^*$ ở bước sóng dài hơn 260 nm. Đôi khi, chuyển tiếp $\pi-\pi^*$ rất khó quan sát vì nền hấp thụ quá lớn.

Hình 8A trình bày phổ hấp thụ của GQDs, cho thấy có một đỉnh đặc trưng ở 270 nm. Kết quả này cũng tương tự như kết quả của tác giả Juan Peng [10] (đường A tương ứng với hạt phát quang màu blue (kích thước hạt vào khoảng 1–4 nm) và một số nhóm tác giả khác [10, 12, 17, 18].

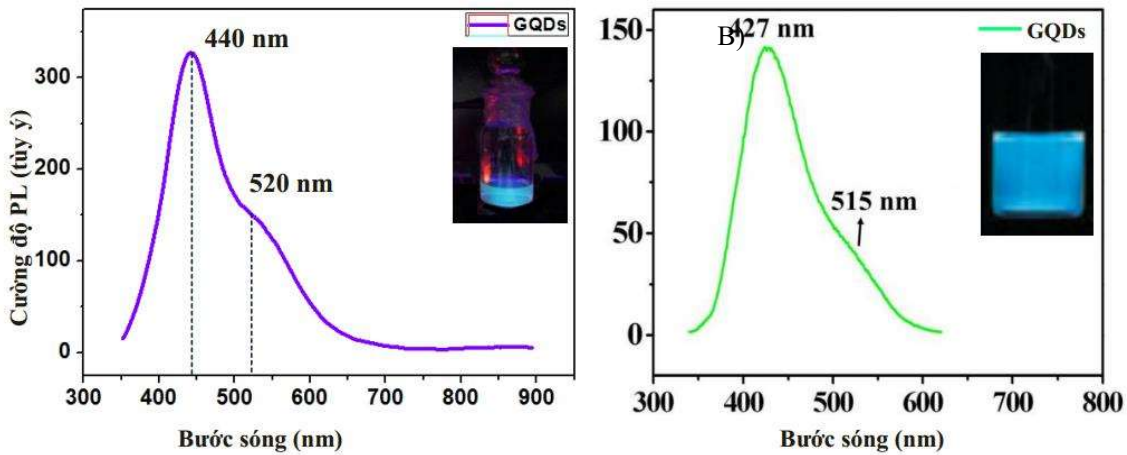


Hình 8. Phổ hấp thụ của GQDs (A), phổ hấp thụ GQDs của tác giả Juan Peng [10] (đường A) (B)

Quang phát quang

Phổ PL của mẫu GQDs chế tạo ở 70°C thể hiện một đỉnh chính vào khoảng 440 nm và một đỉnh phụ khoảng 520 nm (Hình 9B), thông thường các hạt càng nhỏ thì phổ PL càng dịch về phía bước

sóng ngắn. Hai đỉnh thể hiện rõ trên phổ PL chứng tỏ trong mẫu GQDs tồn tại hai loại hạt có kích thước khác nhau. Tuy nhiên đỉnh 440 nm chiếm ưu thế do đó lượng các hạt nhỏ chiếm ưu thế hơn.



Hình 9. A) Phổ PL của mẫu GQDs kích thích ở bước sóng 365 nm. B) Phổ PL của GQDs của tác giả Shoujun Zhu [20]

Ứng dụng chấm lượng tử graphene làm lớp truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ

Để khảo sát vai trò của GQDs trong việc làm lớp truyền lỗ trống trong OSC chúng tôi thay đổi tỉ

lệ pha tạp giữa P3HT/PCBM với GQDs. Các thông số khảo sát của linh kiện được minh họa trong Bảng 1.

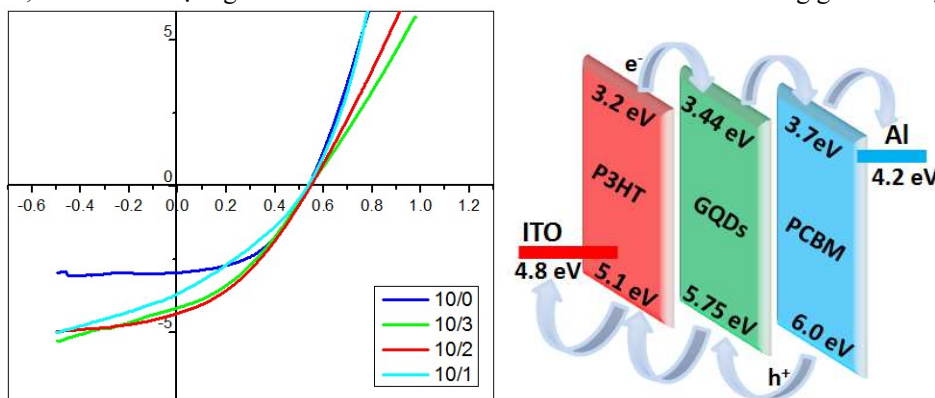
Bảng 1. Tổng hợp các thông số của pin mặt trời khi sử dụng và không sử dụng GQDs làm lớp truyền lỗ trống

P3HT/PCBM:GQDs	I _{sc} (mA)	V _{oc} (V)	FF
10:0	2,91	0,55	0,50
10:1	3,74	0,55	0,31
10:2	4,38	0,55	0,44
10:3	4,20	0,55	0,38

Hình 10A và Bảng 1 cho thấy, khi có GQDs mật độ dòng đoản mạch lớn hơn so với mật độ dòng đoản mạch của pin khi chưa pha tạp, còn thế mạch hở không thay đổi. Ban đầu ở tỉ lệ 10:0 (tức là pin tham chiếu) mật độ dòng đoản mạch là 2,91 mA/cm², thế mạch hở 0,55 V, thừa số lấp đầy 0,50 nhưng khi pha tạp một lượng thích hợp GQDs thì dòng đoản mạch cao nhất là 4,38 mA/cm², thế mạch hở 0,55 V, thừa số lấp đầy là 0,44 hiệu suất được tăng cường. Để lý giải điều này chúng tôi cho rằng với mức năng lượng phù hợp, cụ thể: $E_c^{P3HT} < E_c^{GQDs} < E_c^{PCBM}$ và $E_v^{P3HT} < E_v^{GQDs} < E_v^{PCBM}$ như minh họa trên hình 10b GQDs đã đóng vai trò như một bậc thang năng lượng nhằm giúp tách điện tử và lỗ trống về hai cực hiệu quả hơn nhờ đó tăng được dòng đoản mạch và tăng hiệu suất pin. Theo Zicheng Ding [8], các nhóm chức COOH trong GQDs đã làm tăng công thoát của GQDs lên 5,26 eV do đó làm giảm sự chênh lệch thế giữa các lớp hoạt tính, tăng hiệu suất pin từ 3,03% lên 6,03%. Theo một nghiên cứu khác của F

Li [14], với công thoát cao (5,75 eV) GQDs đã đảm nhiệm tốt vai trò truyền lỗ trống giữa các lớp hoạt tính về điện cực, nhờ đó tăng dòng đoản mạch và tăng hiệu suất pin từ 2,61% lên 5,24%.

Để tối ưu hóa tỉ lệ pha tạp của GQDs vào lớp hoạt tính, chúng tôi tiến hành tăng dần tỉ lệ pha tạp. Theo đặc trưng J-V trong Hình 10A cho thấy, khi tăng tỉ lệ P3HT/PCBM:GQDs từ 10:1 đến 10:3 thì mật độ dòng đoản mạch tăng lên cao nhất ở tỉ lệ 10:2 và bắt đầu giảm nhẹ ở tỉ lệ 10:3. Chúng tôi cho rằng khi tăng lượng GQDs thì số các mối nối giữa P3HT và PCBM được GQDs xen vào nhiều hơn, hay nói cách khác số lượng các lỗ trống và e chuyển về các điện cực dễ dàng hơn do đó tăng dòng đoản mạch. Tuy nhiên, khi tỉ lệ này tăng lên nữa thì không cải thiện được đáng kể mật độ dòng đoản mạch vì lúc này lượng GQDs nhiều và kích thước các hạt không đều nhau có thể gây ra một số khuyết tật, tạo ra các bẫy điện tử lỗ trống không mong muốn do đó mật độ dòng đoản mạch gần như bão hòa và có xu hướng giảm xuống.



Hình 10. A) Khảo sát tỉ lệ pha tạp GQD lên đặc trưng J-V của OSC. B) Giản đồ năng lượng trong pin mặt trời có sử dụng GQDs

Như vậy, với một tỉ lệ pha tạp tối ưu P3HT/PCBM:GQDs là 10:2 chúng tôi đã tạo ra được một cấu trúc pin mặt trời có hiệu suất cao hơn so với pin khi không pha tạp.

Việc ứng dụng GQDs làm lớp truyền lỗ trống (HTL) hoặc tách lỗ trống (HTL) nhằm tăng hiệu suất của linh kiện đã bắt đầu được chú ý trong những năm gần đây thông qua việc kiểm soát công thoát tương ứng của GQDs [5-9, 14-16]. Trong những công trình này, công thoát của GQDs có thể được điều khiển thông qua các nhóm chức hoặc thông qua kích thước hạt, tuy nhiên, các kết quả của các bài báo vẫn còn mang tính chủ quan và chưa có lý thuyết chung cho việc điều khiển công thoát của GQDs. Việc nghiên cứu làm rõ vai trò của lớp truyền lỗ trống GQDs trong cấu trúc pin cần có những nghiên cứu, phân tích tổng quát và

đầy đủ hơn dựa vào các thiết bị hiện đại như phổ UPS kết hợp chặt chẽ với phổ XPS... Tuy nhiên, ở Việt Nam, các máy móc này còn hạn chế, do đó với những nghiên cứu ban đầu về GQDs còn khá mới mẻ ở Việt Nam nhất là trong lĩnh vực linh kiện quang điện, chúng tôi hi vọng đây sẽ là những đóng góp hữu ích trong việc cải tiến hiệu suất cho dòng pin mặt trời hữu cơ truyền thống này.

4. KẾT LUẬN

Trong đề tài này, chúng tôi đã tổng hợp thành công chấm lượng tử graphene từ vật liệu đầu graphite rẻ tiền với phương pháp khá đơn giản. Đặc biệt chúng tôi có thể chế tạo GQDs dưới dạng bột. Với một cấu trúc vùng năng lượng thích hợp GQDs đã đảm nhiệm tốt vai trò truyền lỗ trống trong pin mặt trời hữu cơ tăng hiệu suất pin đáng

kể so với pin truyền thống, điều này mở ra một hướng nghiên cứu mới trong việc giải bài toán cải tiến dòng đoản mạch của pin mặt trời hữu cơ truyền thống.

Lời cảm ơn: Đề tài được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Đại học Quốc gia TP. HCM với mã số đề tài C2017-18-25.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, Y.J. Kim, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010.
- [2] T. Kim, A. Canlier, G.H. Kim, J. Choi, M. Park, S.M. Han, "Electrostatic spray deposition of highly transparent silver nanowire electrode on flexible substrate", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 3, 788–794, 2013.
- [3] S.B. Sepulveda-Mora, S.G. Cloutier, "Figures of merit for high-performance transparent electrodes using dip-coated silver nanowire networks", *Journal of Nanomaterials*, Article ID 286104, 7 pages, 9, 2012.
- [4] L. Hu, H.S. Kim, J.Y. Lee, P. Peumans, Y. Cui, "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes", *ACS nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2955–2963, 2010.
- [5] M. Li, W. Ni, B. Kan, X. Wan, L. Zhang, Q. Zhang, Y. Chen, "Graphene quantum dots as the hole transport layer material for high-performance organic solar cells", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 43, pp. 18973–18978, 2013.
- [6] E. Bovill, N. Scarratt, J. Griffin, H. Yi, A. Iraqi, A.R. Buckley, D.G. Lidzey, "The role of the hole-extraction layer in determining the operational stability of a polycarbazole: fullerene bulk-heterojunction photovoltaic device", *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 7, 21_1, 2015.
- [7] Y.J. Jeon, J.M. Yun, D.Y. Kim, S.I. Na, S.S. Kim, "High-performance polymer solar cells with moderately reduced graphene oxide as an efficient hole transporting layer", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, 96–102, 2012.
- [8] Z. Ding, Z. Hao, B. Meng, Z. Xie, J. Liu, L. Dai, "Few-layered graphene quantum dots as efficient hole-extraction layer for high-performance polymer solar cells", *Nano Energy*, vol. 15, 186–192, 2015.
- [9] J.K. Kim, S.J. Kim, M.J. Park, S. Bae, S.P. Cho, Q.G. Du, B.H. Hong, "Surface-engineered graphene quantum dots incorporated into polymer layers for high performance organic photovoltaics", *Scientific Reports*, vol. 5, 2015.
- [10] J. Peng, W. Gao, B.K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, S.A. Vithayathil, "Graphene quantum dots derived from carbon fibers", *Nano letters*, vol. 12, no. 2, pp. 844–849, 2012.
- [11] R. Garg, N.K. Dutta, N.R. Choudhury, "Work function engineering of graphene", *Nanomaterials*, vol. 4, no. 2, pp. 267–300, 2014.
- [12] H. Tetsuka, R. Asahi, A. Nagoya, K. Okamoto, I. Tajima, R. Ohta, A. Okamoto, "Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots", *Advanced Materials*, vol. 24, no. 39, pp. 5333–5338, 2012.
- [13] G.S. Kumar, R. Roy, D. Sen, U.K. Ghorai, R. Thapa, N. Mazumder, K.K. Chattopadhyay, "Amino-functionalized graphene quantum dots: origin of tunable heterogeneous photoluminescence", *Nanoscale*, vol. 6, no. 6, 3384–3391, 2014.
- [14] F. Li, L. Kou, W. Chen, C. Wu, T. Guo, "Enhancing the short-circuit current and power conversion efficiency of polymer solar cells with graphene quantum dots derived from double-walled carbon nanotubes", *NPG Asia Materials*, vol. 5, no. 8, e60, 2013.
- [15] J.K. Kim, S.J. Kim, M.J. Park, S. Bae, S.P. Cho, Q.G. Du, B.H. Hong, "Surface-engineered graphene quantum dots incorporated into polymer layers for high performance organic photovoltaics", *Scientific Reports*, vol. 5, 2015.
- [16] M.L. Tsai, W.C. Tu, L. Tang, T.C. Wei, W.R. Wei, S.P. Lau, J.H. He, "Efficiency enhancement of silicone heterojunction solar cells via photon management using graphene quantum dot as downconverters", *Nano Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 309–313, 2015.
- [17] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, M. Wu, "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue luminescent graphene quantum dots", *Advanced materials*, vol. 22, 6, 734–738, 2010.
- [18] G. Eda, Y.Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.A. Chen, I. Chen, M. Chhowalla, "Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide", *Advanced Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 505–509, 2010.
- [19] N.D. Nghia, N.V. Tuan, C.D. Anh, T.V. Hoang, T.T. Luyen, H.D. Chinh, "A label-free colorimetric sensor based on silver nanoparticles directed to hydrogen peroxide and glucose", *Arabian Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.12.035>.
- [20] S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, H. Gao, "Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications", *Chemical Communications*, vol. 47, no. 24, 6858–6860, 2011.

The research and fabrication of graphene quantum dots applied as the hole transporting layer in polymer solar cells

Hoang Thi Thu*, Huynh Tran My Hoa, Pham Hoai Phuong, Nguyen Hoang Hung,
Le Thuy Thanh Giang, Tran Quang Trung

University of Science, VNU-HCM
Corresponding author: htthu@hcmus.edu.vn

Received 20-07-2018; Accepted 12-09-2018; Published 20-11-2018

Abstract—In this report, we studied and fabricated graphene quantum dots by improved the Hummer method using NH_3 reducing agent. The diameter of graphene quantum dots was approximately 6 nm, applied as the hole transport layer in organic solar cell to improve the quantum efficiency of solar cells. GQDs were very friendly with environment, made at low temperatures and might be dried into powder form and dissolved well

in polar solvents. Graphene quantum dots with a 0D structure had the workfunction suitable for the conductive polymer which increased the short current (from 2.41 mA/cm^2 to 4.38 mA/cm^2) of polymer solar cells. They improved the performance significantly compared to conventional solar cells.

Keywords—quantum dot, graphene, micro wave, polymer solar cells, hole transporting layer