Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ
Phần A: Khoa học tự nhiên, Công nghệ và Môi trường
ISSN 1859-2333 | e-ISSN 2815-5599

DOI:10.22144/ctujos.2026.222

TỔNG HỢP VẬT LIỆU PEROVSKITE $MAPbI_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY VÀ ỨNG DỤNG TRONG PIN MẶT TRỜI

Hồ Hoàng Việt* và Nguyễn Phương Duy
Trường Sư phạm, Đại học Cần Thơ, Việt Nam
**Tác giả liên hệ (Corresponding author): hhviet@ctu.edu.vn*

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 09/02/2026
Sửa bài (Revised): 30/03/2026
Duyệt đăng (Accepted): 15/09/2026

Title: *Synthesis of $MAPbI_3$ perovskite material by the evaporation method*

Author(s): *Ho Hoang Viet* and Nguyen Phuong Duy*

Affiliation(s): *School of Education, Can Tho University, Viet Nam*

TÓM TẮT

Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) là vật liệu hấp thụ ánh sáng đầy triển vọng cho pin mặt trời. Để đạt hiệu suất cao, lớp màng perovskite cần có độ che phủ tốt, độ dày tối ưu và hàm lượng PbI_2 dư thấp. Trong nghiên cứu này, các thông số ảnh hưởng đến chất lượng màng $MAPbI_3$, gồm nồng độ PbI_2, tốc độ quay phủ và thời gian phản ứng giữa (methylammonium iodide) MAI và PbI_2 trong quá trình bốc hơi chân không, đã được khảo sát theo quy trình đơn giản, chi phí thấp và phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm trong nước. Các đặc trưng của màng mỏng được xác định bằng các phương pháp khác nhau. Cấu trúc tinh thể và pha vật liệu được xác định bằng phương pháp X-ray diffraction (XRD). Hình thái bề mặt và kích thước hạt của màng được khảo sát bằng Scanning Electron Microscopy (SEM). Độ dày của màng mỏng được đo bằng thiết bị biên dạng bề mặt (stylus profilometer). Ngoài ra, các tính chất quang học của màng được nghiên cứu thông qua phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis spectroscopy). Kết quả cho thấy, với nồng độ PbI_2 1,25 M, tốc độ quay 4000 rpm và thời gian phản ứng 50 phút pin mặt trời perovskite đạt hiệu suất 9,04%.

Từ khóa: *Bốc hơi chân không, hiệu suất chuyển đổi năng lượng, perovskite $MAPbI_3$, pin mặt trời, vật liệu màng mỏng*

ABSTRACT

Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) is a highly promising light-absorbing material for solar cell applications. To achieve high efficiency, the perovskite film must exhibit full surface coverage, optimal thickness, and a low residual PbI_2 content. In this study, the parameters affecting the quality of $MAPbI_3$ films, including PbI_2 concentration, spin-coating speed, and the reaction time between methylammonium iodide (MAI) and lead(II) iodide (PbI_2) during vacuum evaporation, were investigated using a simple and low-cost fabrication process that is well suited to laboratory conditions. The properties of the thin films were characterized using various techniques. The crystal structure and phase composition were determined by X-ray diffraction (XRD). The surface morphology and grain size were examined using scanning electron microscopy (SEM). The film thickness was measured using a stylus profilometer. In addition, the optical properties of the films were analyzed by ultraviolet–visible absorption spectroscopy (UV–Vis spectroscopy). The results show that with a PbI_2 concentration of 1.25 M, a spin-coating speed of 4000 rpm, and a reaction time of 50 min, the fabricated perovskite solar cell achieved a power conversion efficiency of 9.04%.

Keywords: *$MAPbI_3$ perovskite, power conversion efficiency, solar cells, thin-film materials, Vacuum evaporation*

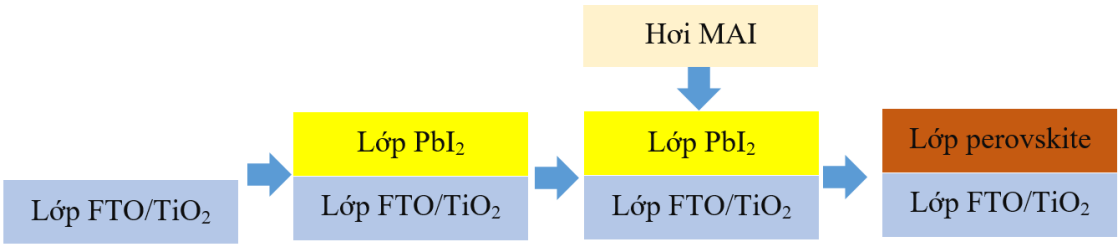
1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vật liệu perovskite hữu cơ – vô cơ $MAPbI_3$ đang được sử dụng làm chất hấp thụ ánh sáng trong pin mặt trời bởi những đặc tính hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt. Chỉ với lớp vật liệu có độ dài khoảng 1 micromet cũng có khả năng hấp thu lượng năng lượng tương đương so với các tấm pin màng mỏng có độ dày lớn hơn rất nhiều (Rodkey et al., 2024). Mặt khác, chi phí chế tạo thấp, trọng lượng nhẹ, quy trình lắp đặt đơn giản và hiệu suất hoạt động của pin mặt trời perovskite đều rất hứa hẹn để cạnh tranh với các nguồn năng lượng có thể tái tạo.

Được chế tạo thành công lần đầu tiên bởi Kojima et al. (2009), hiệu suất chuyển hóa năng lượng đạt được là 3,8%. Kết quả các báo cáo gần đây cho thấy hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin mặt trời perovskite tăng lên nhanh chóng, hiện nay đã đạt 27% (Gong et al., 2024). Có nhiều phương pháp điều chế màng perovskite $MAPbI_3$ khác nhau. Phương pháp kết tinh một bước là dung dịch perovskite được điều chế bằng cách hòa tan các tiền chất CH_3NH_3I và PbI_2 theo tỉ lệ mol 1:1 trong các dung môi N,N-dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), γ-butyrolactone,… Sau đó, việc phủ quay được tiến hành trong điều kiện thích hợp và xử lý nhiệt giúp thu được màng perovskite (Kim et al., 2012). Nhằm tạo ra các tinh thể perovskite đồng đều trên điện cực, phương pháp kết tinh hai bước được tiến hành thử nghiệm. Theo phương pháp này, PbI_2 được hòa tan vào dung môi DMF hoặc DMSO và phủ quay lên lớp TiO_2 để tạo thành lớp màng mỏng sau khi dung môi bay hơi. Tiếp theo, lớp PbI_2 được nhúng vào dung dịch MAI trong isopropanol, hoặc phủ quay trực tiếp dung dịch MAI/isopropanol lên bề mặt lớp PbI_2 để chuyển hóa PbI_2 thành perovskite, sau đó tiến hành sấy để loại bỏ dung môi. Ngoài ra, phương pháp ngưng tụ hơi cũng được dùng để điều chế perovskite (Burschka et al. 2013). Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn có nhược điểm là khó chuyển hoàn toàn PbI_2 thành perovskite, khó kiểm soát kích thước và hình thái bề mặt của perovskite do sự không đồng đều của lớp PbI_2 ban đầu (Im et al., 2011).

Bên cạnh các nghiên cứu quốc tế, tại Việt Nam, trong những năm gần đây, việc nghiên cứu về vật liệu perovskite và pin mặt trời perovskite trong nước cũng đã có những bước phát triển đáng kể. Nhiều công trình trong nước tập trung vào việc chế tạo màng $MAPbI_3$ bằng các phương pháp dung dịch một bước và hai bước, tối ưu hóa độ dày các lớp chức năng và cải thiện cấu trúc linh kiện nhằm nâng cao hiệu suất chuyển đổi năng lượng (Ho, 2023). Trong một số nghiên cứu khác, ảnh hưởng của các chất phụ gia hữu cơ, hệ perovskite halogen hỗn hợp đã được khảo sát, cũng như đánh giá các tính chất cấu trúc, quang học và độ ổn định của màng perovskite $MAPbI_3$ (Nguyen et al., 2023). Ngoài ra, các nghiên cứu cơ bản về tinh thể đơn perovskite và vai trò của các khuyết tật ion, bẫy điện tích đối với quá trình vận chuyển và tái hợp điện tích cũng đã được báo cáo, góp phần làm rõ cơ chế hoạt động của pin mặt trời perovskite (Eames et al., 2015). Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu trong nước vẫn chủ yếu sử dụng các phương pháp tổng hợp ướt, vốn nhạy cảm với độ ẩm môi trường và gặp khó khăn trong việc kiểm soát đồng đều chất lượng màng.

Chính vì thế, trong nghiên cứu này, các yếu tố đã được khảo sát, bao gồm: nồng độ dung dịch PbI_2, tốc độ quay phủ dung dịch PbI_2 và thời gian phản ứng giữa lớp PbI_2 và hơi MAI ảnh hưởng đến sự tạo thành lớp perovskite trên lớp TiO_2 bằng phương pháp bốc hơi để tạo thành lớp perovskite (Hình 1). Trong phương pháp này, lớp PbI_2 được kết tinh trên nền kính dẫn FTO có phủ sẵn lớp TiO_2 xốp, sau đó được phản ứng với hơi MAI bằng kỹ thuật bốc hơi chân không trong điều kiện phòng thí nghiệm. Lớp màng perovskite thu được có bề mặt phẳng, độ gồ ghề thấp, che phủ hoàn toàn bề mặt lớp TiO_2 và kích thước hạt nhỏ. Mặt khác, việc điều chế màng perovskite trong môi trường khô và chân không giúp hạn chế sự oxi hóa bởi không khí và các tác động bất lợi đến độ bền của lớp màng perovskite như môi trường ẩm, từ đó góp phần nâng cao chất lượng màng perovskite dùng trong pin mặt trời.



Hình 1. Sơ đồ điều chế perovskite bằng phương pháp bốc bay (Im et al., 2011)

Sau khi tối ưu các điều kiện tạo thành màng perovskite, việc chế tạo pin mặt trời perovskite được tiến hành ở quy mô phòng thí nghiệm và các thông số kỹ thuật cơ bản của pin từ kết quả khảo sát cũng đã được đo.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong tổng hợp vật liệu và chế tạo pin bao gồm: Lead(II) nitrate ($Pb(NO_3)_2$, isopropanol (C_3H_8O), potassium iodide (KI), hydrochloric acid (HCl), hydroiodic acid (HI), N,N-dimethylformamide (C_3H_7NO), acetone xuất xứ Xilong, Trung Quốc. Keo blocking TiO_2, keo TiO_2, HT xuất xứ Dyseol, Úc.

2.2. Điều chế PbI_2

PbI_2 được điều chế trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp kết tủa từ dung dịch theo phản ứng:

$$Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow PbI_2(s) \quad (1)$$

$Pb(NO_3)_2$ phản ứng với KI theo tỷ lệ mol 1:2 trong dung dịch nước ở 100°C. PbI_2 ngay lập tức được kết tủa màu vàng, lọc rửa và làm khô sản phẩm (Baikie et al., 2013).

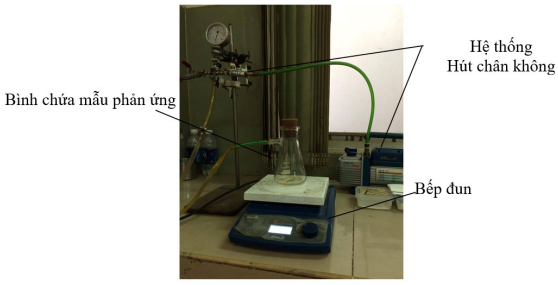
2.3. Điều chế CH_3NH_3I

Tinh thể CH_3NH_3I được điều chế bằng cách cho 40 mL dung dịch hydroiodic acid (HI) 45% phản ứng với 40 mL dung dịch methylamine 40%. Dung dịch được ngâm lạnh và khuấy từ liên tục trong 1 giờ. Sau đó, việc đun đuổi nước được tiến hành và thu được chất rắn có màu vàng nâu. Tiếp theo, gạn chất rắn được rửa nhiều lần bằng acetone, thu được màu trắng. Sau đó, sản phẩm được sấy nhẹ ở 50°C và thu được tinh thể màu trắng CH_3NH_3I (Baikie et al., 2013).

2.4. Chế tạo lớp FTO/TiO_2 xốp/$MAPbI_3$ và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành lớp màng perovskite

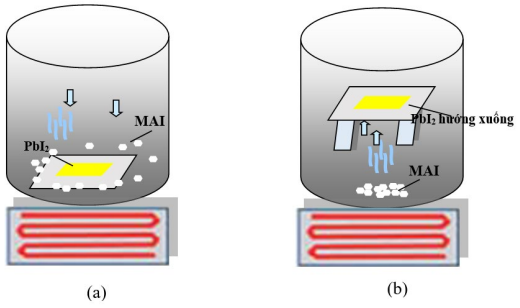
2.4.1. Thiết kế và khảo sát hệ thống bay hơi MAI trong điều kiện phòng thí nghiệm

Hệ thống bay hơi MAI được thiết kế phù hợp với điều kiện làm việc của phòng thí nghiệm, gồm một bếp đun có thể điều chỉnh nhiệt độ, một hệ thống hút chân không nối với bình chứa mẫu phản ứng nhằm hạ thấp nhiệt độ bay hơi của MAI (Hình 2).



Hình 2. Hệ thống làm bốc bay MAI trong phòng thí nghiệm

Hai thiết kế phản ứng khác nhau đã được khảo sát để tạo lớp phủ perovskite (Hình 3). Thiết kế thứ nhất được tiến hành dựa theo công bố của Chen et al. (2013). Tấm kính với lớp PbI2 đã được tối ưu điều kiện tổng hợp được đặt vào bình hút chân không. Lớp PbI2 ngửa mặt lên phía trên. Bột MAI được rải xung quanh PbI2 sao cho bột MAI không tiếp xúc với PbI2, cách biên lớp PbI_2 một khoảng 0,5 cm (Hình 3a). Trong thiết kế thứ hai, hai đế bằng hai thanh thủy tinh có kích thước phù hợp được đặt vào bình chân không để làm giá cố định lam kính. Bột MAI được rải thành lớp mỏng vào đáy bình chân không, giữa 2 đế thủy tinh (Hình 3b). Sau đó, tấm kính phủ PbI_2 được đặt úp mặt lên 2 đế. Sau khi đóng nắp bình, phản ứng được tiến hành như mô tả trong thiết kế đầu tiên. Thiết kế phản ứng cho lớp perovskite tốt hơn được chọn cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 3. Thiết kế thí nghiệm phản ứng giữa lớp TiO_2/PbI_2 với hơi MAI

Ghi chú: (a) hướng lam kính/TiO_2/PbI_2 ngửa (mẫu 1), (b) hướng lam kính/TiO_2/PbI_2 úp sấp (mẫu 2).

Trong phản ứng bốc bay MAI để tạo thành perovskite, tấm PbI_2 ban đầu có màu vàng chuyển thành màu đen sau phản ứng. Thời gian để tấm PbI_2 chuyển thành màu đen trong mỗi khảo sát được ghi nhận.

2.4.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành lớp màng perovskite

Kính FTO được cắt với kích thước phù hợp, lần lượt được đánh siêu âm trong xà phòng 30 phút, trong ethanol 30 phút; sau đó, kính FTO được tráng lại với ethanol, sấy khô và bảo quản.

Lớp TiO_2 xốp hình thành có dạng xốp, các hạt có kích thước nhỏ, đồng đều, có bề dày 530 nm phủ kín bề mặt FTO, được tạo thành bằng cách phủ quay lần lượt các dung dịch TiO_2 blocking (35 µL dung dịch HCl 2,0 M + 369 µL keo lỏng TiO_2 blocking + 2,50 mL isopropanol khuấy liên tục, và lớp TiO_2 HT (dung dịch trộn theo tỉ lệ 1:5 về khối lượng keo TiO_2 HT với ethanol) lên kính FTO với tốc độ phủ quay 2000 rpm trong 60s (Hsieh et al., 2017). Sau đó, kính FTO được nung trên bếp ở 100°C trong 10 phút. Cuối cùng, cho kính FTO vào lò nung ở 500°C trong thời gian 30 phút (Qin et al., 2017).

Tạo lớp PbI_2: Nồng độ các dung dịch PbI_2/DMF sử dụng khác nhau (0,60 M đến 1,75 M) được phủ quay lên kính FTO/TiO_2 ở tốc độ 4000 rpm trong thời gian 10 s; sau đó, mẫu được nung ở 150°C trong 15 phút. Mẫu PbI_2 thu được tiến hành phản ứng với hơi MAI trong bình chân không và ghi nhận thời gian chuyển hóa thành perovskite để lựa chọn nồng độ dung dịch PbI_2 phù hợp. Sau đó, nồng độ dung dịch PbI_2 được cố định, tốc độ quay phủ dung dịch PbI_2/DMF được tiến hành thay đổi ở 2000, 4000 và 6000 rpm để chọn tốc độ phủ quay tốt nhất cho các thí nghiệm tiếp theo. Cuối cùng, thời gian phản ứng giữa lớp PbI_2 và MAI được khảo sát lần lượt trong khoảng thời gian 30, 50 và 70 phút để đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố đến sự tạo thành lớp màng perovskite.

Thành phần pha lớp màng perovskite tạo thành phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên máy D2 Phaser (Bruker), sử dụng bức xạ Cu Kα (λ = 1,54 Å), kính lọc Ni 0,2 mm, góc 2θ: 5°-60°; công suất phát tia X 1600W, điện thế 40 kV, dòng điện 40 mA, đo ở nhiệt độ phòng. Hình thái bề mặt các lớp PbI_2, perovskite được chụp trên máy FE-SEM S4800 HITACHI tại khu Công nghệ cao, Quận Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh. Bề dày lớp màng perovskite được đo bằng phương pháp Stylus trên máy DEKTAK 6M đặt tại phòng thí nghiệm Khoa Khoa học Vật liệu của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh. Độ hấp thu của lớp màng perovskite được đo UV-Vis trong điều kiện quét bước sóng từ 400 đến 1.100 nm, đo tại Viện Công nghệ hóa học số 1, Mạc Đĩnh Chi, phường Bến Nghé, Quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh.

2.5. Chế tạo pin và đo thông số quang điện

Dung dịch HTM được điều chế bằng cách pha trộn 600 µl dung dịch spiro-OMeTAD 75 mM trong chlorobenzene, 17,5 µL dung dịch LiTFSI (Bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium) 170 mg/mL trong acetonitrile, đồng thời thêm vào dung dịch 10,5 µL 4-tBP (4-*tert*-butylpyrindine), khuấy đều. Dung dịch HTM được phủ quay lên bề mặt lớp perovskite ở 4500 rpm trong 20 s. Sau đó bảo quản qua đêm trong bóng tối.

Cuối cùng, cathode bằng điện cực Au được phủ lên lớp HTM bằng phương pháp thermal evaporation deposition được thực hiện ở phòng thí nghiệm Năng lượng và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học National Tsing Hua, Đài Loan. Sau đó, hiệu suất chuyển đổi năng lượng đã được đo.

2.6. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng

Hiệu suất chuyển đổi quang năng là tỉ lệ phần trăm năng lượng photon đã chuyển hóa thành điện năng khi pin được nối với tải. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng được tính theo công thức:

$$\eta = \frac{P_{max}}{EA} \quad (2)$$

Trong đó, P_{max} là công suất cực đại mà thiết bị tạo ra, E là cường độ bức xạ chiếu vào (W/m^2), A là diện tích bề mặt nhận bức xạ (m^2).

Thừa số lấp đầy fill factor (FF) được tính theo công thức:

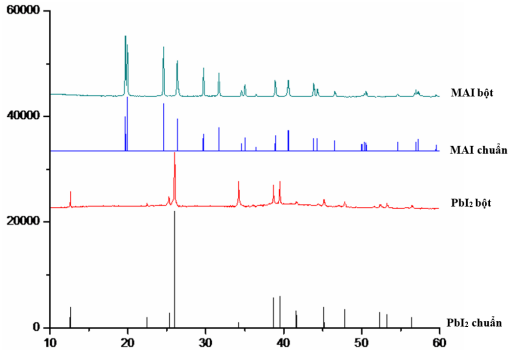
$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC}.J_{SC}} \quad (3)$$

Trong đó, V_{OC} là thế mạch hở, J_{SC} là dòng ngắn mạch hay dòng quang điện, phụ thuộc vào ánh sáng kích thích và bản chất vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

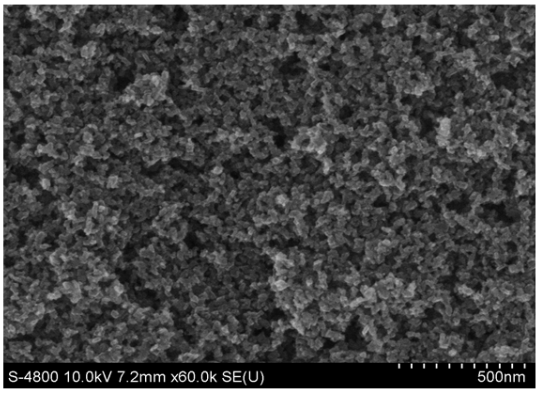
3.1. Thành phần pha bột PbI_2 và MAI và hình thái lớp TiO_2 phủ lên bề mặt lam kính

Kết quả phân tích XRD cho thấy vị trí các mũi nhiễu xạ của bột PbI_2 đều trùng với các mũi nhiễu xạ của PbI_2 chuẩn có cấu trúc lục phương (JCPDS No. 07-0235). Bột MAI điều chế cũng cho tín hiệu trùng khớp với các mũi nhiễu xạ của MAI chuẩn. Các mẫu tinh thể có độ tinh thể hóa cao (Hình 4).



Hình 4. Giản đồ XRD của các mẫu PbI_2, PbI_2 chuẩn, MAI và MAI chuẩn

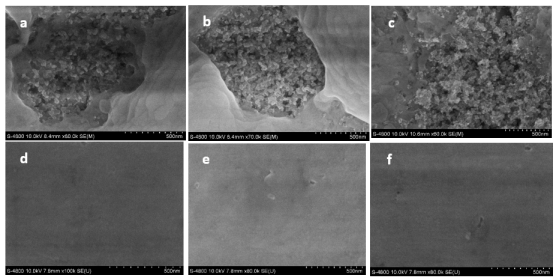
Ảnh SEM của lớp TiO_2 xốp trên nền lam kính (Hình 5) cho thấy lớp màng TiO_2 phủ kín bề mặt lam kính, có dạng xốp, được tạo bởi các hạt TiO_2 có kích thước nhỏ, xốp, đạt yêu cầu làm lớp nền để kết tinh lớp perovskite như các công bố trước đây (Li et al., 2016). Bề dày lớp TiO_2 xốp đo được bằng phương pháp Stylus là 530 nm, gần tương đương với bề dày lớp TiO_2 tốt nhất để chế tạo PMT đã được công bố trước đây, khoảng 600 nm (Kim et al., 2012).



Hình 5. Ảnh SEM lớp TiO_2 trên nền lam kính

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch PbI_2/DMF đến sự tạo thành lớp perovskite

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch PbI_2 được đánh giá thông qua chất lượng lớp màng perovskite thu được sau phản ứng. Để khảo sát ảnh hưởng của yếu tố này, các dung dịch PbI_2/DMF với những nồng độ khác nhau đã được sử dụng. Hình 6 trình bày ảnh SEM của các lớp PbI_2 tạo thành trên nền lớp TiO_2 xốp với các nồng độ sử dụng khác nhau. Kết quả cho thấy, trong khoảng nồng độ dung dịch PbI_2 từ 0,60 đến 1,00 M, lớp PbI_2 hình thành không che phủ hoàn toàn bề mặt nền TiO_2 xốp. Điều này cho phép dự đoán khi cho hơi MAI phản ứng với các lớp PbI_2 này, lớp perovskite tạo thành cũng khó phủ hoàn toàn bề mặt lớp TiO_2, điều này làm giảm hiệu suất chuyển hóa năng lượng của pin mặt trời (Pellet et al., 2014). Vì vậy, trong các thí nghiệm phản ứng với MAI để tạo thành lớp perovskite ở các bước tiếp theo, chỉ những mẫu PbI_2 được phủ quay từ dung dịch có nồng độ lớn hơn 1,00 M được lựa chọn.



Hình 6. Ảnh SEM của các lớp PbI_2 với nồng độ khác nhau trên nền TiO_2 xốp

Ghi chú: nồng độ PbI_2: (a) 0,60 M, (b) 0,80 M, (c) 1,00 M, (d) 1,25 M, (e) 1,50 M, (f) 1,75 M.

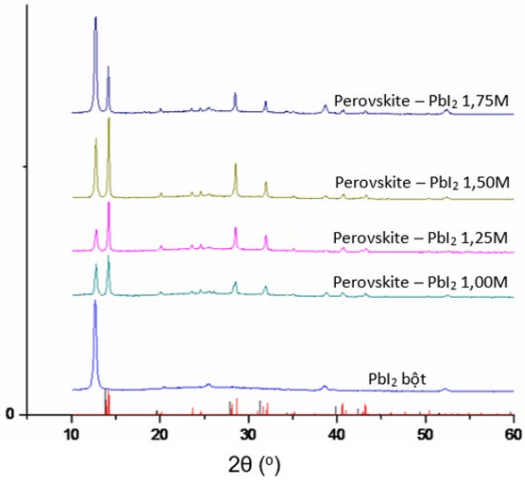
Khi nồng độ dung dịch PbI_2 tăng lên, tương ứng với sự gia tăng độ dày của màng PbI_2 ban đầu, thời gian phản ứng cần thiết để hình thành lớp perovskite có màu đen đặc trưng cũng như bề dày của màng perovskite thu được đều tăng. Việc so sánh với kết quả đo độ dày màng PbI_2 trình bày trong Bảng 1 cho thấy, chỉ riêng mẫu có nồng độ PbI_2 1,25 M có sự gia tăng độ dày màng sau phản ứng với hơi MAI, với mức tăng khoảng 5,4%. Trong khi đó, các mẫu được chế tạo từ dung dịch PbI_2 có nồng độ 1,50 M và 1,75 M cho thấy độ dày lớp perovskite thu được xấp xỉ bằng độ dày ban đầu của lớp PbI_2.

Bảng 1. Thời gian phản ứng với MAI và độ dày màng perovskite tạo thành từ các mẫu PbI_2 sử dụng với các nồng độ khác nhau

Nồng độ	1,00 M	1,25M	1,50M	1,75M
Thời gian phản ứng (MAI+PbI_2)	15 phút	30 phút	50 phút	75 phút
Độ dày màng PbI_2 (nm)	220	370	500	850
Độ dày màng perovskite (nm)	220	390	500	850

Sau khi đối chiếu với giản đồ XRD của PbI_2 và $MAPbI_3$ chuẩn, kết quả cho thấy tất cả các mẫu perovskite điều chế đều xuất hiện các mũi nhiễu xạ đặc trưng của $MAPbI_3$, trùng khớp với các mũi nhiễu xạ của $MAPbI_3$ chuẩn (JCPDS No. 21-1276). Điều này khẳng định rằng pha $MAPbI_3$ đã được hình thành thành công trong điều kiện phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, trên giản đồ XRD của cả ba mẫu khảo sát vẫn còn quan sát được các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng của PbI_2, cụ thể tại các góc $2\theta \approx 12,6°, 25,1°,$

38,8° và 52,3° (được đánh dấu bằng các chấm vàng trên Hình 7). Tỷ lệ cường độ giữa mũi nhiễu xạ của PbI_2 tại 2θ = 12,6° và mũi nhiễu xạ đặc trưng của $MAPbI_3$ tại 2θ = 14,2° của các mẫu được tổng hợp trong Bảng 2.



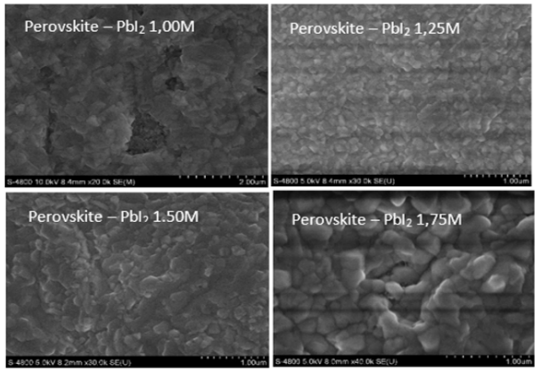
Hình 7. Giản đồ XRD của PbI_2 với các nồng độ 1,25 M; 1,50 M, 1,75 M và $MAPbI_3$ chuẩn

Bảng 2. Tỉ lệ (y/x) so sánh cường độ 2 mũi nhiễu xạ ở 2θ ≈ 12,6 của PbI_2 và 2θ ≈ 14,2 của các mẫu perovskite tạo thành

Mẫu perovskite với nồng độ PbI_2 (M)	1,00	1,25	1,50	1,75
x	1,581	2,063	1,331	0,530

Ghi chú: cường độ mũi nhiễu xạ *với x: 2θ = 12,6 của PbI_2 còn trong mẫu và y: 2θ = 14,2 của perovskite tạo thành.*

Khi nồng độ dung dịch PbI_2 sử dụng cho quá trình phủ quay tăng từ 1,25 lên 1,75 M, tỷ lệ cường độ giữa mũi nhiễu xạ đặc trưng của $MAPbI_3$ tại góc 2θ = 14,2° và mũi nhiễu xạ của PbI_2 tạp tại góc 2θ = 12,6° có xu hướng giảm dần. Kết quả này cho thấy rằng khi nồng độ PbI_2 tăng, mặc dù thời gian phản ứng giữa PbI_2 và MAI được kéo dài, lượng PbI_2 chưa được chuyển hóa sang $MAPbI_3$ vẫn gia tăng. Điều này chứng tỏ các phân tử MAI chủ yếu chỉ dễ dàng khuếch tán và phản ứng với PbI_2 ở vùng bề mặt, trong khi khả năng phản ứng với PbI_2 nằm sâu bên trong lớp màng bị hạn chế, mặc dù bề dày lớp PbI_2 chỉ ở mức vài trăm nanomet. Việc đối chiếu với kết quả SEM bề mặt các mẫu PbI_2 cho thấy với mẫu PbI_2 1,25 M, lớp perovskite hình thành các hạt có kích thước nhỏ và phân bố đồng đều hơn so với 2 mẫu còn lại (Hình 8)

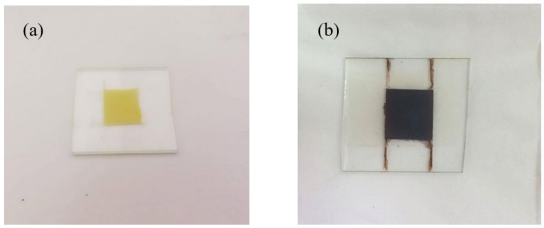


Hình 8. Ảnh SEM của lớp perovskite tạo thành trên nền các lớp PbI_2 có nồng độ khác nhau

Các kết quả khảo sát cho thấy, với nồng độ dung dịch PbI_2 1,25 M, lớp perovskite hình thành có chất lượng bề mặt tốt, hình thái bề mặt đồng đều và bề dày màng phù hợp cho chế tạo pin mặt trời. Kết quả này phù hợp với các công bố trước đây của Liu et al. (2013) và Pellet et al. (2014).

3.3. Ảnh hưởng của thiết kế thí nghiệm đến sự tạo thành màng perovskite

Trong cả hai kiểu thiết kế thí nghiệm, lớp perovskite ban đầu có màu nâu, sau đó chuyển sang màu đen hoàn toàn (Hình 9). Thời gian phản ứng được ghi nhận cho thấy với thiết kế lớp PbI_2 hướng lên (Hình 3a), thời gian phản ứng cần thiết khoảng 60 min lâu hơn so với lớp PbI_2 hướng xuống (Hình 3b).



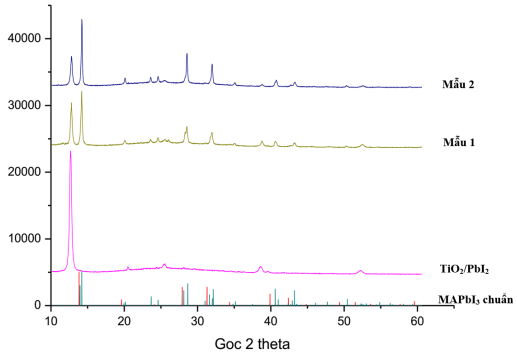
Hình 9. Lớp PbI_2 (a) và màng perovskite thu được sau phản ứng giữa PbI_2 và hơi MAI (b)

Kết quả phân tích XRD cho thấy vị trí các mũi nhiễu xạ ở mẫu 1 và 2 tương đối tương đồng, đồng thời xuất hiện các mũi nhiễu xạ trùng khớp với các mũi nhiễu xạ đặc trưng của $MAPbI_3$ chuẩn. Điều này chứng tỏ pha $MAPbI_3$ đã được hình thành sau phản ứng (Hình 10). Tuy nhiên, mũi nhiễu xạ đặc trưng của PbI_2 tại 2θ = 12,6° vẫn còn được quan sát trên giản đồ XRD của cả 2 mẫu. Tỷ lệ cường độ mũi nhiễu xạ PbI_2 tại 2θ = 12,6° và mũi nhiễu xạ đặc trưng của $MAPbI_3$ tại 2θ = 14,2° được tổng hợp trong Bảng 3.

Bảng 3. Tỉ lệ (y/x) so sánh cường độ 2 mũi nhiễu xạ ở góc 2θ ~ 12,6 của PbI_2 và 2θ ~ 14,2 các mẫu 1 và mẫu 2

Mẫu	1	2
Tỉ lệ y/x	1,24	2,06

Ghi chú: cường độ mũi nhiễu xạ với *x: 2θ = 12,6 của PbI_2 còn trong mẫu và y: 2θ = 14,2 của perovskite tạo thành.*



Hình 10. Giản đồ XRD của các mẫu 1, 2 và TiO_2/PbI_2, $MAPbI_3$ chuẩn

Với hai kiểu thiết kế cách đặt mẫu lam kính/TiO_2/PbI_2, mẫu có lớp PbI_2 hướng quay xuống (mẫu 2) cho thời gian hình thành lớp perovskite ngắn hơn so với mẫu có lớp PbI_2 hướng lên (mẫu 1). Đồng thời, tỷ lệ cường độ giữa mũi nhiễu xạ $MAPbI_3$ tại 2θ = 14,2° và mũi nhiễu xạ PbI_2 tại 2θ = 12,6° ở mẫu 2 có xu hướng giảm. Kết quả này cho thấy quá trình chuyển hóa PbI_2 sang $MAPbI_3$ diễn ra hiệu quả hơn khi lớp PbI_2 được bố trí hướng quay xuống. Do đó, cấu hình này được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

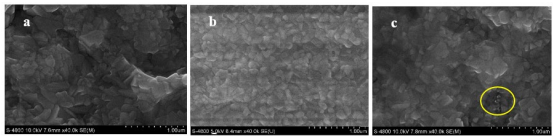
3.4. Ảnh hưởng của tốc độ quay phủ PbI_2/DMF đến sự tạo thành lớp perovskite

Ảnh hưởng của vận tốc quay đến sự tạo thành lớp màng perovskite đã được kiểm tra bằng cách cố định nồng độ dung dịch PbI_2 (1,25 M) nhưng thay đổi vận tốc quay dung dịch PbI_2 ở các tốc độ quay phủ 2000 rpm, 4000 rpm và 6000 rpm.

Khi tốc độ quay phủ dung dịch PbI_2 tăng lên, độ dày màng perovskite (Bảng 4) không thay đổi nhiều và vẫn nằm trong giới hạn cho phép để tạo các lớp phủ làm pin mặt trời perovskite như các công bố (Pellet et al., 2014; Liu et al., 2013; Zhou & Yang, 2015; Chen et al., 2013; Cohen et al., 2014). Ảnh SEM (Hình 11) cho thấy tốc độ phủ quay PbI_2 làm thay đổi hình thái bề mặt và độ dày lớp màng perovskite tạo thành. Mặc dù $MAPbI_3$ đều che gần như hoàn toàn bề mặt nhưng với tốc độ quay 2000 rpm, lớp màng $MAPbI_3$ có bề mặt gồ ghề, các hạt có kích thước không đồng đều, do khi tốc độ quay chậm, lượng PbI_2 nằm lại trên bề mặt TiO_2 nhiều hơn, nên khi xử lí nhiệt lớp PbI_2 các tinh thể PbI_2 phát triển không đồng đều, dẫn đến lớp màng perovskite thu được cũng không đồng đều. Ở tốc độ quay 6000 rpm, bề mặt lớp perovskite tạo thành tốt hơn, tuy nhiên vẫn chưa hoàn toàn che phủ hết bề mặt, vẫn còn quan sát được lớp TiO_2 xốp ở vài điểm (vòng tròn trong Hình 11c). Các kết quả cho thấy mẫu perovskite tạo thành với tốc độ phủ quay 4000 rpm cho kết quả tốt, các hạt $MAPbI_3$ có kích thước đồng đều, che phủ hoàn toàn bề mặt và có bề dày thích hợp để làm pin mặt trời. Do đó, tốc độ quay phủ 4000 rpm được lựa chọn cho khảo sát thời gian phản ứng với MAI để có lớp perovskite tốt nhất.

Bảng 4. Kết quả đo độ dày màng lớp perovskite khi tốc độ quay phủ thay đổi

Nồng độ dung dịch PbI_2 (M)	1,25		
Tốc độ quay phủ (rpm)	2000	4000	6000
Độ dày màng perovskite (nm)	450	390	380



Hình 11. Ảnh SEM các mẫu perovskite với các tốc độ quay phủ dung dịch PbI_2 khác nhau: (a) tốc độ quay 2000 rpm, (b) tốc độ quay 4000 rpm, (c) tốc độ quay 6000 rpm

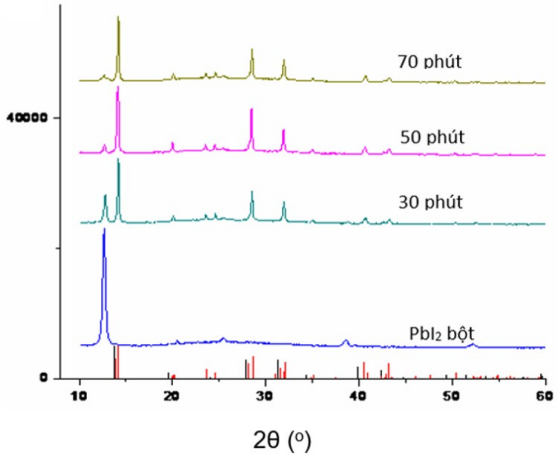
3.5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng giữa lớp PbI_2 và hơi MAI

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến sự tạo thành lớp màng perovskite đã được kiểm tra bằng cách cố định nồng độ dung dịch PbI_2 (1,25 M), tốc độ quay phủ dung dịch PbI_2 4000 rpm nhưng thay đổi thời gian phản ứng giữa lớp PbI_2 và hơi MAI ở các thời gian 30, 50 và 70 phút.

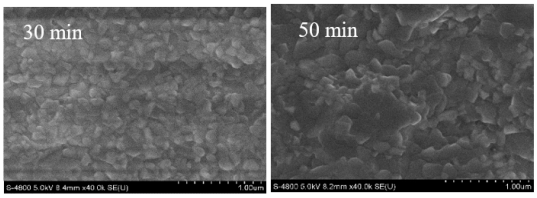
Ảnh SEM (Hình 13) cho thấy ở mẫu perovskite có thời gian phản ứng 30 phút, hình thành các hạt $MAPbI_3$ có kích thước nhỏ hơn và phân bố tương đối đồng đều so với mẫu 50 phút, trong đó các hạt có xu hướng phát triển kích thước lớn hơn. Điều này cho thấy khi thời gian phản ứng tăng lên, kết hợp với quá trình xử lí ở nhiệt độ cao, các hạt có khuynh hướng thiêu kết và kết tụ, dẫn đến sự gia tăng kích thước hạt. Sự hình thành các hạt có kích thước lớn và phân bố kém đồng đều thường không mong muốn đối với các màng vật liệu dùng trong pin mặt trời perovskite (Yang et al., 2015; Chen et al., 2013; Cohen et al., 2014).

Bảng 5. Tỉ lệ so sánh cường độ 2 mũi nhiễu xạ ở góc 2θ ~14,2 và góc 2θ ~ 12,6 của PbI_2 của các mẫu perovskite hình thành

Thời gian phản ứng lớp PbI_2 và hơi MAI (phút)	30	50	70
Cường độ mũi nhiễu xạ 14,2 ($MAPbI_3$)/mũi nhiễu xạ 12,6 (PbI_2)	2,06	5,33	5,97



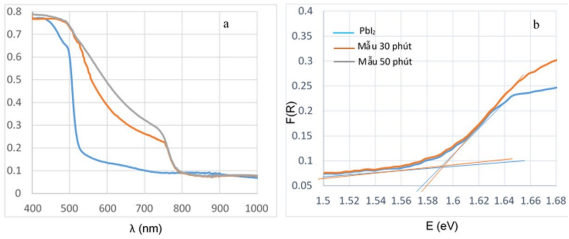
Hình 12. Giản đồ XRD của các mẫu perovskite hình thành ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 13. Ảnh SEM mẫu perovskite ở thời gian phản ứng lớp PbI_2 và hơi MAI 30 và 50 phút

Kết quả phân tích XRD (Hình 12) cho thấy các mũi nhiễu xạ của PbI_2 tại các góc 2θ ở 38,8° và 52,3° biến mất khi thời gian phản ứng tăng lên 50 và 70 phút. Việc so sánh mũi nhiễu xạ của PbI_2 tại 2θ ở 12,6° và mũi nhiễu xạ đặc trưng của $MAPbI_3$ tại 2θ ở 14,2° cho thấy khi thời gian phản ứng giữa MAI và PbI_2 tăng từ 30 lên 50 và 70 phút, tỷ lệ chuyển hóa PbI_2 sang $MAPbI_3$ tăng lên rõ rệt (Bảng 5). Điều này chứng tỏ phần lớn PbI_2 đã được chuyển hóa thành perovskite khi kéo dài thời gian phản ứng.

Mặc dù việc tiếp tục tăng thời gian phản ứng có thể làm giảm thêm cường độ các mũi nhiễu xạ PbI_2 còn lại, điều này là mong muốn do perovskite có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến cao hơn PbI_2; tuy nhiên, khi thời gian phản ứng tăng từ 50 lên 70 phút , tỷ lệ chuyển hóa chỉ tăng thêm khoảng 10%, cho thấy lượng PbI_2 giảm không đáng kể. Vì vậy, các mẫu perovskite tạo thành sau 30 và 50 phút phản ứng được lựa chọn để tiếp tục khảo sát bằng các phép đo UV–Vis và SEM nhằm đánh giá chất lượng màng perovskite.



Hình 14. Phổ UV-Vis-NIR (a) và tính toán theo Kubelka–Munk để xác định năng lượng vùng cấm, của các mẫu perovskite (b)

Năng lượng vùng cấm của cả 2 mẫu perovskite được khảo sát gần như tương đương và có giá trị xấp xỉ 1,59 eV (Hình 14b). Phổ UV-Vis-NIR trạng thái rắn cho thấy PbI_2 hấp thu kém trong vùng khả kiến, trong khi các mẫu perovskite khảo sát đều thể hiện khả năng hấp thụ mạnh trong vùng khả kiến (khoảng 500 - 700 nm). Cường độ hấp thu của mẫu perovskite có thời gian phản ứng 50 phút cao hơn so với mẫu 30 phút, do quá trình chuyển hóa PbI_2 sang $MAPbI_3$ diễn ra hoàn thiện hơn khi kéo dài thời gian phản ứng với MAI, phù hợp với các kết quả XRD đã trình bày.

Các kết quả phân tích về thành phần pha, bề dày và hình thái bề mặt cho thấy mẫu màng perovskite thu được với thời gian phản ứng ngắn có hình thái bề mặt tốt hơn, trong khi mẫu phản ứng 50 phút cho chất lượng thành phần pha tốt hơn. Do đó, cả hai lớp màng perovskite này được sử dụng để chế tạo pin mặt trời và đánh giá hiệu suất chuyển đổi năng lượng, tương ứng được ký hiệu là pin 1 và pin 2.

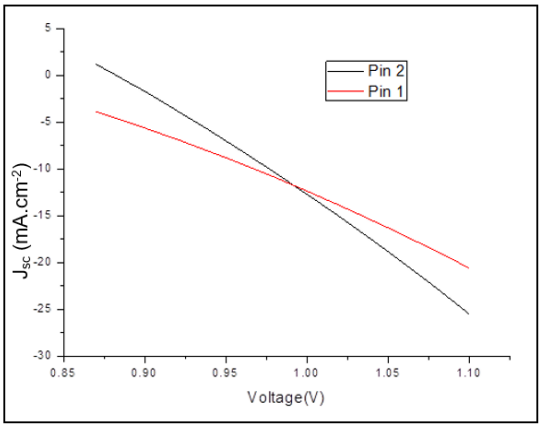
3.6. Kết quả đo hiệu suất chuyển hóa năng lượng

Kết quả được trình bày trong Bảng 6 và đường đặc tuyến Volt - Ampere của các pin (Hình 15) cho thấy kết quả các pin chế tạo đều đạt hiệu suất tương đối. Việc so sánh đường đặc tuyến J-V của 2 pin tương ứng với 2 thời gian phản ứng khác nhau cho thấy pin 2 có giá trị thế mạch hở V_{OC} và dòng ngắn mạch J_{SC} cao hơn pin 1; đồng thời, kết quả so sánh cho thấy có độ dốc lớn hơn trong vùng điện áp cao, cho thấy khả năng thu nhập và vận chuyển điện tích tốt hơn. Mặt khác, pin 1 có hệ số lấp đầy FF thấp hơn đáng kể; hình dáng đường J-V của pin 1 (đường màu đỏ) cũng suy giảm nhanh, cho thấy điện trở nội của pin 1 lớn hơn pin 2 (đường màu đen). Sự cải thiện các thông số J_{SC} và FF của pin 2 là nguyên nhân chính dẫn đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao hơn. Kết quả này được giải thích do ảnh hưởng

của chất lượng lớp mạng perovskite. Với thời gian phản ứng tối ưu hơn, màng $MAPbI_3$ trong pin 2 có độ kết tinh tốt hơn và sự chuyển hóa PbI_2 hoàn thiện hơn, đồng thời hình thái bề mặt đồng đều hơn. Điều này giúp giảm các khuyết tật và tâm tái hợp, từ đó cải thiện khả năng vận chuyển điện tích và nâng cao hiệu suất chuyển hóa năng lượng.

Bảng 6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian phản ứng tạo thành lớp màng perovskite đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin mặt trời

	J_{sc}(mA.cm^{-2})	V_{OC}	FF	PCE (%)
Pin 1	18,23	0,80	0,43	**6,21**
Pin 2	18,89	0,88	0,54	**9,04**



Hình 15. Đường đặc tuyến Volt - Ampere của các mẫu pin

Từ các kết quả thu được, lớp màng perovskite được tạo thành với thời gian phản ứng 50 phút cho hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao hơn (9,04%) so với mẫu có thời gian phản ứng 30 phút (6,21%). Điều này cho thấy thành phần pha của màng perovskite có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin mặt trời.

Ở mẫu có thời gian phản ứng 30 phút, thành phần pha chưa hoàn thiện do PbI_2 chưa được chuyển hóa hoàn toàn, từ đó gây cản trở đáng kể đến quá trình vận chuyển các electron quang sinh. Bên cạnh đó, PbI_2 hấp thụ mạnh trong vùng bước sóng dưới 450 nm, làm suy giảm khả năng hấp thụ ánh sáng của lớp perovskite chứa nhiều pha PbI_2 tạp, dẫn đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng thấp hơn. Điều này xảy ra mặc dù lớp màng perovskite điều chế ở thời gian 30 phút có hình thái bề mặt tốt hơn so với lớp màng được điều chế ở thời gian phản ứng 50 phút.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, kỹ thuật kết tinh hai bước, trong đó lớp PbI_2 phản ứng với hơi MAI, đã được sử dụng để tạo thành lớp $CH_3NH_3PbI_3$ trong pin mặt trời perovskite.

Kết quả nghiên cứu đã giúp xây dựng được một quy trình tổng hợp vật liệu perovskite phù hợp với điều kiện làm việc của phòng thí nghiệm, với ưu điểm đơn giản và tiết kiệm chi phí. Đồng thời, các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng lớp màng perovskite tạo thành lên hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin mặt trời được khảo sát thông qua việc thay đổi các yếu tố: nồng độ dung dịch PbI_2/DMF sử dụng, tốc độ quay phủ dung dịch PbI_2 và thời gian phản ứng của lớp PbI_2 và hơi MAI. Kết quả cho thấy thành phần pha lớp màng perovskite đóng vai trò quan trọng đối với hiệu suất chuyển đổi năng lượng.

Trong các điều kiện khảo sát, màng perovskite được điều chế với nồng độ dung dịch PbI_2/DMF 1,25 M, tốc độ quay phủ 4000 rpm và thời gian phản ứng giữa lớp PbI_2 và hơi MAI là 50 phút cho thành phần pha tốt để chế tạo pin mặt trời, hiệu suất chuyển hóa năng lượng đo được cao nhất là 9,04%.

LỜI CẢM TẠ

Nhóm tác giả xin cảm ơn quý thầy cô Bộ môn Hóa Vô cơ và Ứng dụng đã tạo điều kiện để nghiên cứu được tiến hành thuận lợi tại phòng thí nghiệm Hóa Vô cơ và Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Thành phố Hồ Chí Minh; xin cảm ơn Trường Đại học National Tsing Hua, Đài Loan đã hỗ trợ trong việc đo hiệu suất chuyển đổi năng lượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J. M., Schreyer, M., Wei, F., Mhaisalkar, S. G., Grätzel, M. & White, T. J.(2013). Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*, 5628-5641. https://doi.org/10.1039/C3TA10518K

Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, *499*, 316-319. https://doi.org/10.1038/nature12340

Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H.-S., Wang, H.-H., Liu, Y., Li, G., & Yang, Y. (2013). Planar heterojunction perovskite solar

cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(2), 622-625. https://doi.org/10.1021/ja411509g

Cohen, B.-E., Gamliel, S., & Etgar, L. (2014). Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. *APL Materials, 2*, 081510. https://doi.org/10.1063/1.4885548

Cuong, N. D., Vu, T. T., Nguyen, T. C., Nguyen, P. H. N., & Nguyen, N. D. (2023). Determination of defects in planar $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells using a SCAPS-1D simulation tool. *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, *39*(1),83-94. https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4771

Eames, C., Frost, J. M., Barnes, P. R. F., O'Regan, B. C., Walsh, A., & Islam, M. S. (2015). Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications, 6*, 7497. https://doi.org/10.1038/ncomms8497

Gong, S., Qu, G., Qiao, Y., Wen, Y., Huang, Y., Cai, S., Zhang, L., Jiang, K., Liu, S., Lin, M., Beard, M. C., Xu, Z., & Chen, X. (2024). A hot carrier perovskite solar cell with efficiency exceeding 27% enabled by ultrafast hot hole transfer with phthalocyanine derivatives. *Energy & Environmental Science*, *17*, 5080-5090. https://doi.org/10.1039/D4EE01839G

Ho, P. (2023). Enhanced performance of perovskite solar cells via controlling layer thickness. *Journal of Technical Education Science*, *18*(3), 75-80. https://doi.org/10.54644/jte.77.2023.1398

Hsieh, T.-Y., Huang, C.-K., Su, T.-S., Hong, C.-Y., & Wei, T.-C. (2017). Crystal growth and dissolution of methylammonium lead iodide perovskite in sequential deposition: Correlation between morphology evolution and photovoltaic performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *9*(10), 8623-8633. https://doi.org/10.1021/acsami.6b12303

Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W., & Park, N.-G. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, *3*(10), 4088–4093. https://doi.org/10.1039/C1NR10867K

Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H., Moser, J. E., Grätzel, M., & Park, N.-G. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports*, *2*, 591. https://doi.org/10.1038/srep00591

Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society*, *131*(17), 6050-6051. https://doi.org/10.1021/ja809598r

Li, X., Dai, S.-M., Zhu, P., Deng, L.-L., Xie, X.-Y., Cui, Q., Chen, H., Wang, N., & Lin, H. (2016). Efficient perovskite solar cells depending on TiO_2 nanorod arrays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(33), 21358-21365. https://doi.org/10.1021/acsami.6b05971

Liu, M., Johnston, M. B., & Snaith, H. J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, *501*(7467), 395-398. https://doi.org/10.1038/nature12509

Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T.-Y., Nazeeruddin, M. K., Maier, J., & Grätzel, M. (2014). Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar light harvesting. *Angewandte Chemie International Edition*, *53*(12), 3151-3157. https://doi.org/10.1002/anie.201309361

Rodkey, N., Zanoni, K. P. S., Piot, M., Dreessen, C., Grote, R., Carroy, P., Alonso, J. E. S., Paliwal, A., Muñoz, D., & Bolink, H. J. (2024). Efficient Micrometer Thick Bifacial Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 14**,** 2400058. https://doi.org/10.1002/aenm.202400058

Qin, J., Zhang, Z., Shi, W., Liu, Y., Gao, H., & Mao, Y. (2017). The optimum titanium precursor of fabricating TiO_2 compact layer for perovskite solar cells. *Nanoscale Research Letters*, 12, 640. https://doi.org/10.1186/s11671-017-2418-9.

Yang, M., Zhou, Y., Zeng, Y., Jiang, C.-S., Padture, N. P., & Zhu, K. (2015). Square-centimeter solution-processed planar $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%. *Advanced Materials, 27*(41), 6363–6370. https://doi.org/10.1002/adma.201502586