

PIN MẶT TRỜI MÀNG MỎNG (ZnO:Al)/p-Si (111) TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MAGNETRON DC

Vũ Thị Hạnh Thu, Nguyễn Hữu Chí, Đinh Công Trường

Khoa Vật lý, trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 3 tháng 12 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 28 tháng 03 năm 2005)

TÓM TẮT: Tế bào mặt trời tiếp xúc dị thể (ZnO:Al)/p-Si được chế tạo trên đế Si loại p bằng phương pháp phun xạ magnetron DC từ bia gồm (ZnO:Al). Với độ dày màng (ZnO:Al) là 1 μm được phủ ở nhiệt độ 160⁰ C, áp suất 10⁻³ torr trong khí Argon, điện trở đạt được của màng là 4,5.10⁻⁴ $\Omega\text{.cm}$, và độ truyền qua trung bình là 86 – 87% trong vùng khả kiến. Tiếp xúc ohmic phía sau pin và điện cực mặt trước là kim loại Al được chế tạo bằng phương pháp bốc bay. Tế bào mặt trời thu được tốt nhất có thế hở mạch $V_{oc} = 513$ mV, mật độ dòng đoản mạch $J_{sc} = 37.6$ mA/cm², hệ số lấp đầy $FF = 0.4$, hệ số chuyển đổi $\eta = 8\%$ được đo dưới ánh sáng lúc mặt trời đứng bóng có cường độ mạnh nhất (lần cận 12h trưa). Hệ số η của pin không đổi trong 2 ngày chiếu sáng liên tục và sau thời gian 7 tháng để ngoài không khí.

1. MỞ ĐẦU:

Thuận lợi cơ bản của pin mặt trời màng mỏng là giá thành thấp do qui trình công nghệ đơn giản và vật liệu được dùng tương đối rẻ. Bất thuận lợi chủ yếu là hệ số biến đổi năng lượng η thấp và độ ổn định theo thời gian kém. Hiệu ứng biến đổi thấp một phần do hiệu ứng biên hạt và một phần do chất lượng màng bán dẫn xấu khi chúng tăng trưởng trên đế khác loại.

Một loại pin mặt trời người ta đang tập trung nghiên cứu có vật liệu rẻ tiền. Đó là pin mặt trời có cấu trúc ZnO/n-Si (100) được chế tạo bằng phương pháp Spray_porulysis [1]. Hiệu suất chuyển đổi $\eta = 8,5\%$. Thế hở mạch $V_{oc} \approx 410$ mV và dòng đoản mạch $J_{sc} \approx 30$ mA/cm². Ngược lại đối với pin mặt trời có cấu trúc ZnO/p-Si (111) thì V_{oc} rất thấp cỡ 120 mV. Bằng phương pháp sol – gel, công trình [2] đã chế tạo pin mặt trời (ZnO:Al)/n-Si (100). Với nhiệt độ chế tạo 450⁰C trong môi trường khử, pin có hiệu suất $\eta \approx 5,3\%$; $V_{oc} \approx 300$ mV; $J_{sc} \approx 17$ mA/cm².

Mới đây, công trình [3] đã chế tạo pin mặt trời (ZnO:Al)/n-Si (100) bằng phương pháp phun xạ rf magnetron. Những đặc trưng của pin mặt trời nhận được tương đương với những đặc trưng ở công trình [1]: $V_{oc} \approx 411$ mV; $J_{sc} \approx 30$ mA/cm²; $\eta \approx 8,2\%$, nhưng hệ số biến đổi η của pin không giảm sau 2 giờ chiếu sáng và sau thời gian 3 tháng để pin ngoài không khí. Sự ổn định tốt đó được giải thích rằng, cấu trúc tinh thể của màng (ZnO:Al) bằng phương pháp phun xạ rf được bó chặt đã ngăn cản oxygen khuếch tán từ không khí đến miền tiếp giáp (ZnO:Al)/n-Si (100) - nguyên nhân chủ yếu gây nên sự không ổn định của pin được chế tạo bằng Spray - porulysis và sol – gel. Tuy nhiên pin mặt trời có cấu trúc (ZnO:Al)/p-Si (111), cũng tương tự công trình [1], có $V_{oc} < 200$ mV. So sánh với sơ đồ vùng chuyển tiếp dị thể của ZnO/n-Si (100) theo lý thuyết chuẩn “Anderson model” thì những kết quả thực nghiệm trên là không phù hợp: thay vì $V_{oc} \approx 0,08$ mV thì thực nghiệm lại nhận được $V_{oc} \approx 410$ mV. Cũng tương tự trên, pin mặt trời ZnO/p-Si (111) thay vì $V_{oc} \approx 600$ mV thì giá trị thực nghiệm $V_{oc} < 200$ mV. Sự sai khác giá trị đó được tác giả giải thích rằng, các sai hỏng tại hoặc gần mặt tiếp giáp ZnO/c-Si làm cho mức năng lượng Fermi bị đóng chốt. Chính hiệu ứng đóng chốt này đã làm cho độ cao hàng rào năng lượng không phụ thuộc vào công thoát của ZnO.

Như vậy, bằng cách nào đó chúng ta khử bỏ hay hạ thấp các sai hỏng trên bề mặt tiếp giáp ZnO/p-Si (111), thì hy vọng thế hở mạch V_{oc} sẽ lớn ZnO/n-Si (100). Bởi vậy, mục đích của công trình này là chế tạo pin mặt trời (ZnO:Al)/p-Si (111) bằng phương pháp phun xạ dc magnetron với biện pháp hạ thấp các sai hỏng trên mặt tiếp giáp của chúng để nhận được V_{oc} và J_{sc} lớn.

2. THỰC NGHIỆM

Để là một phiến Si đơn tinh thể (111) loại p có $\rho \approx 2,0 - 2,3 \Omega \cdot \text{cm}$ (sản phẩm bán công nghiệp của TOYO, Nhật Bản). Diện tích đế $S \approx 1,7 - 2,3 \text{ cm}^2$. Màng (ZnO:Al) được phủ trên phiến Si bằng phương pháp phún xạ dc magnetron. Bia ZnO (99,99%) trộn với 2% wt Al_2O_3 (99,99%) có mật độ khối $\approx 5,53 \text{ g/cm}^3$ được chế tạo tại phòng thí nghiệm của chúng tôi.

Để hạ thấp các sai hỏng trên mặt tiếp giáp màng và đế, chúng tôi đã đặt bề mặt đế Si trực giao với bề mặt bia, và dùng các thông số tạo màng tối ưu như đã được trình bày trong công trình [4]. Để đảm bảo màng có độ dày đồng nhất, để được quay liên tục quanh trục trực giao với bề mặt đế. Trước khi tạo màng, đế được tẩy sạch bằng phương pháp đốt nóng với nhiệt độ đế $T_s = 160^\circ\text{C}$. Trong giai đoạn tạo màng đầu tiên (độ dày màng $\approx 20 \text{ nm}$), dòng phóng điện rất thấp ($\approx 0,1 \text{ A}$) để tránh các hạt năng lượng cao trong plasma làm hỏng bề mặt Si. Trong mỗi lần phủ, (ZnO:Al) cũng được phủ đồng thời trên đế thủy tinh để xác định được tính chất quang học của chúng.

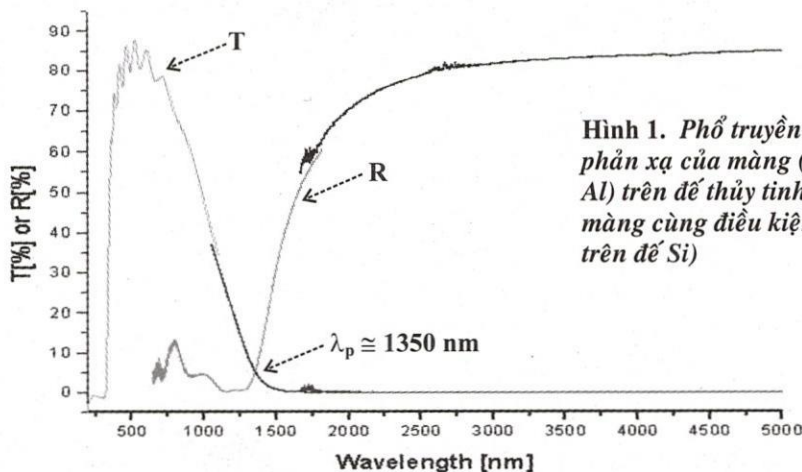
Sau khi phủ màng (ZnO:Al), tiếp xúc ohmic phía sau pin được phủ kim loại Al với độ dày cỡ $1 \mu\text{m}$. Điện cực mặt trước là lưới kim loại Al được chế tạo bằng phương pháp bốc bay qua mặt nạ tới kim loại (độ dày cỡ $1 \mu\text{m}$).

Điện trở suất của màng (ZnO:Al) được đo bằng phương pháp bốn mũi dò. Phổ truyền qua được đo bằng quang phổ kế UV/VIS V - 530 (Jasco, Japan) (qua đế thủy tinh tương ứng). Thế V_{oc} , I_{sc} và đặc trưng volt - ampere của pin được đo bằng đồng hồ Digital Multimeter DT - 886, Japan và Fluke Dual Display Multimeter, Japan dưới ánh sáng mặt trời đứng bóng có cường độ cao nhất (11h45 phút \rightarrow 12h15 phút buổi trưa). Hình thái học của màng (ZnO:Al) được đo bằng hệ SEM JEOL JSM 5500. Cấu trúc tinh thể của màng được đo bằng nhiễu xạ tia X.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN:

Trong hình 1 màng được phủ với nhiệt độ đế $T_s = 200^\circ\text{C}$ ở điều kiện áp suất khí Argon $p \sim 3.10^{-3}$ torr và dòng phóng điện $J_a = 0,2 \text{ A}$. Đặc trưng giao thoa của đường cong T theo bước sóng chứng tỏ màng phẳng và độ đồng nhất lớn. Giá trị trung bình của T là 86 % trong vùng khả kiến, đối với màng (ZnO:Al), n trong vùng khả kiến bằng 2 [11]. Với chiết suất $n = 2$ ta nhận được $d \approx 1 \mu\text{m}$. Hình 1 còn cho thấy T giảm xuống 50% trong vùng hồng ngoại ($\lambda > 1 \mu\text{m}$). Sự mất mát này được giải thích bởi quá trình hấp thụ ánh sáng của điện tử tự do N_c bên trong màng có độ dày d.

2.1 Tính chất quang và điện của màng (ZnO:Al):



Hình 1. Phổ truyền qua và phản xạ của màng (ZnO:Al) trên đế thủy tinh (tạo màng cùng điều kiện trên đế Si)

$$\lambda_p = 2\pi c \left(\frac{4\pi N_c e^2}{\epsilon m^*} - \gamma^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Từ công thức:

Ta có thể xác định nồng độ điện tử N_c và bằng $7,5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (với γ rất nhỏ có thể bỏ qua).

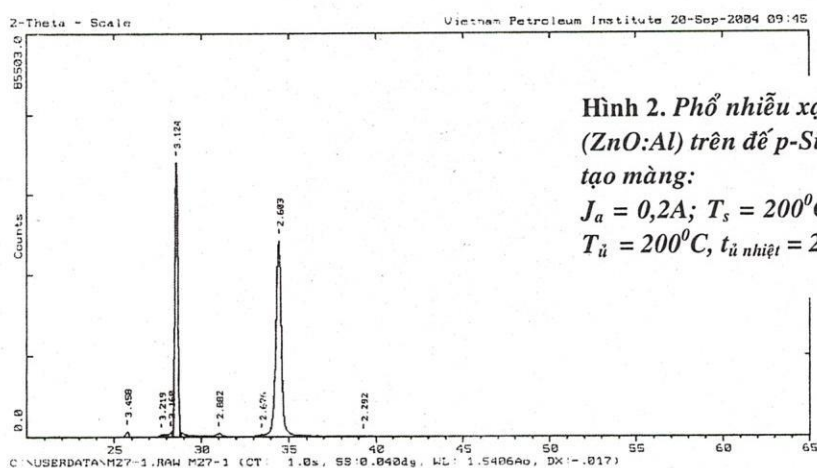
Trong thí nghiệm này $\rho = 4,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Từ biểu thức $\rho = \frac{1}{eN_e\mu_e}$ ta có thể nhận được độ linh động hạt tải tự do $\mu_e = 14,8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Tóm lại, do độ truyền qua cao và độ dẫn điện tốt, màng (ZnO:Al) là vật liệu “cửa sổ” lý tưởng đối với bức xạ khả kiến và hồng ngoại gần và do đó những đặc trưng quang – điện tử của chuyển tiếp dị thể (ZnO:Al)/ p-Si (111) được xác định bằng đặc trưng hấp thụ của đế p-Si.

2.2 Tính chất và cấu trúc của màng (ZnO:Al) trên đế p-Si (111):

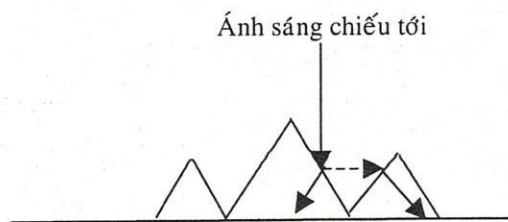
Hình 2 thấy rằng, không những đế Si có định hướng ưu tiên vạch (111) với khoảng cách mặt mạng $d = 3,124 \text{ \AA}$, mà màng ZnO cũng chỉ có một định hướng duy nhất (002) với $d = 2,603 \text{ \AA}$. Trong thí nghiệm của chúng tôi, đế p-Si (111) được phủ một lớp epitaxy đồng chất p-Si để loại trừ các sai hỏng, thường tồn tại trên bề mặt đế.

Từ hình 2, công trình này nhận được kích thước hạt $D = 25 \text{ nm}$. Kích thước hạt lớn hơn phương pháp CVD [7] ($D \cong 18 \text{ nm}$).



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của màng (ZnO:Al) trên đế p-Si (111) (điều kiện tạo màng: $J_a = 0,2\text{A}$; $T_s = 200^\circ\text{C}$; $p = 3 \cdot 10^{-3} \text{ torr}$, $T_{\text{ủ}} = 200^\circ\text{C}$, $t_{\text{ủ}} \text{ nhiệt} = 2 \text{ h}$).

2.3 Kết cấu (texture) màng do khắc hoá học:



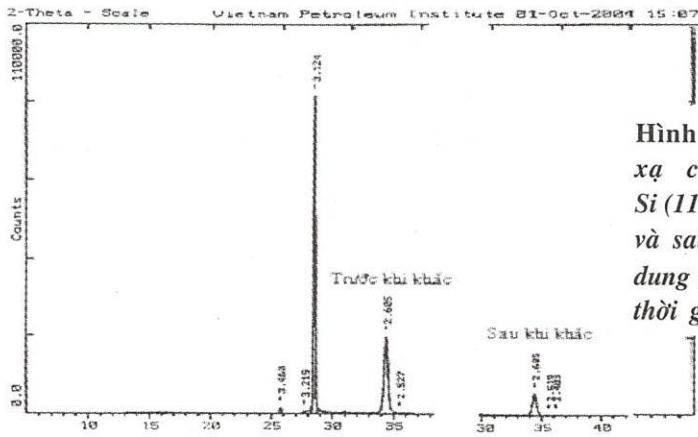
Hình 3. Bề mặt dạng

Bề mặt phẳng màng (ZnO:Al) có thể tạo thành bề mặt dạng hình chóp (hình 3) bằng khắc hoá học. Khi tia tới đập lên mặt bên của hình chóp sẽ phản xạ vào bên trong hình chóp khác, thay vì chúng mất mát do phản xạ ra ngoài. Nếu độ dày màng quang học (nd) của màng thỏa điều kiện chống phản xạ (ARC) thì độ phản xạ từ màng sẽ giảm rất lớn, và do đó dòng đoản mạch và thế hở mạch tăng.

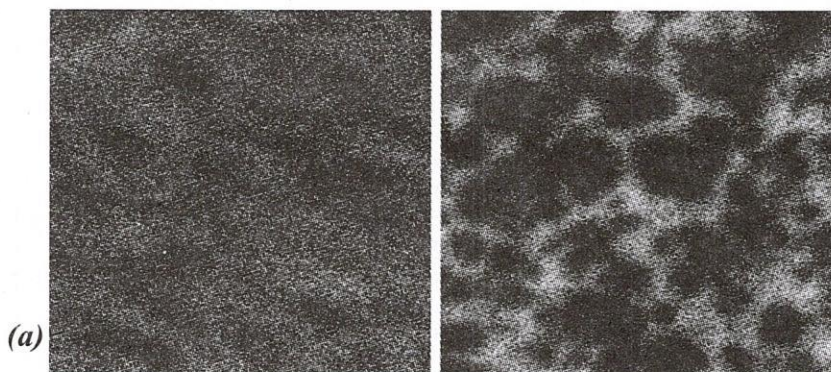
Bảng 1 và hình 4a, 4b cho thấy, với 1% HCl thời gian khắc là 10s là tối ưu đối với công trình này. Ngoài ra, hình còn cho thấy: cấu trúc bề mặt có dạng hốc dễ dàng bẫy ánh sáng vào đế Si, quá trình khắc không ảnh hưởng hoặc ảnh hưởng rất ít tính chất điện của chúng (Phổ nhiễu xạ tia X trên hình 5 đã khẳng định điều đó, cường độ phổ của vạch (002) giảm do độ dày màng giảm, điện trở mặt tăng từ $R_{\square} = 4,5 \Omega$ lên $R_{\square} = 7,6 \Omega$ cũng do độ dày màng giảm sau khi khắc).

Bảng 1.

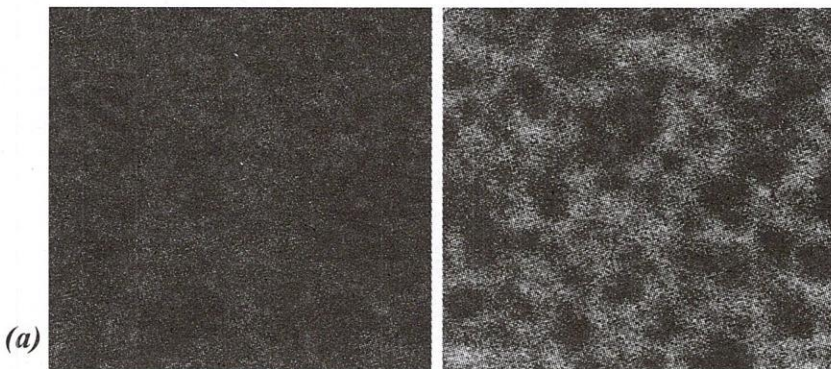
	5 s	10 s	10 s	10 s
Trước khi ăn mòn	400 mV	289 mV	350 mV	480 mV
Sau khi ăn mòn	425 mV	407 mV	450 mV	513 mV



Hình 5. Phổ nhiễu xạ của (ZnO:Al)/p-Si (111) trước khi khắc và sau khi khắc trong dung dịch 1% HCl với thời gian khắc là 10s.



Hình 4a. Bề mặt màng trước (a) và sau khi cho ăn mòn (b), $t = 10s$.



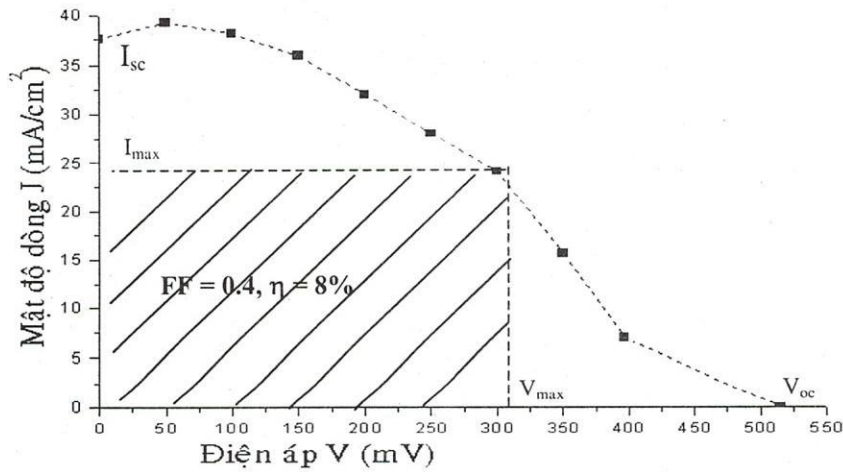
Hình 4b. Bề mặt màng trước (a) và sau khi cho ăn mòn (b), $t = 5s$.

2.4 Đặc trưng Volt – Ampere của pin mặt trời

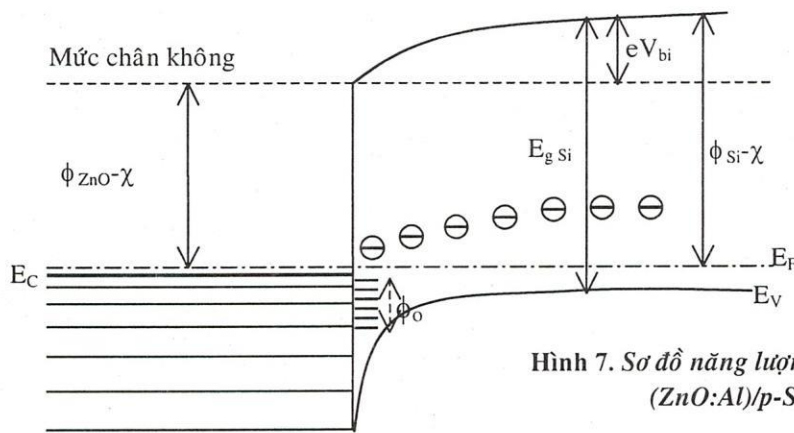
Hình 6 trình bày đường cong $V - I$ (1 sun) của pin mặt trời (ZnO:Al)/p-Si được đo dưới ánh sáng mặt trời đứng bóng có cường độ cao nhất (lân cận 12h trưa). Từ hình 6 thấy rằng, pin (ZnO:Al)/p-Si có thể hở mạch $V_{oc} = 513$ mV, dòng ngắn mạch $J_{sc} = 37.6$ mA/cm². Hệ số lấp đầy $FF = 0,4$ và hệ số chuyển đổi $\eta = 8\%$.

Cần nhấn mạnh rằng, hệ số η của pin không đổi trong 2 ngày chiếu sáng liên tục và sau thời gian 7 tháng để ngoài không khí. Sự ổn định tốt của pin được giải thích rằng, cấu trúc bó chặt và bậc tinh thể lớn của màng (ZnO:Al) được chế tạo bằng phương pháp phun xạ dc magnetron đã ngăn cản oxygen khuếch tán từ không khí đến miền tiếp giáp (ZnO:Al)/p-Si

Công thoát điện tử ϕ của màng (ZnO:Al) sẽ bằng ái lực điện tử χ của nó: $\phi_{(ZnO:Al)} = \chi_{(ZnO:Al)} = 4,35$ eV. Còn ái lực điện tử của Si bằng 4,05 eV và độ rộng vùng cấm bằng $E_g = 1,12$ eV [3] (hình 7). Phiến p-Si của chúng ta có điện trở suất $1 \Omega \cdot cm$, tương ứng nồng độ pha tạp $5 \cdot 10^{15} cm^{-3}$. Như vậy, $E_f - E_v = 0,22$ eV [5].



Hình 6. Đặc trưng V-I của pin mặt trời (ZnO:Al)/p-Si (111).



Hình 7. Sơ đồ năng lượng tại tiếp xúc (ZnO:Al)/p-Si.

Từ biểu thức tổng quát của thế tiếp xúc [5] có thể nhận được các giá trị giới hạn sau đây:

- Nếu trạng thái bề mặt N_D rất bé ($N_D \rightarrow 0$) thì:

$$eV_{ib} = \phi_{(ZnO:Al)} - \phi_{p-Si} \approx 0,6 \text{ eV} \quad (2)$$

- Nếu trạng thái bề mặt N_D rất lớn ($N_D \rightarrow \infty$) thì:

$$eV_{ib} = (\phi_{(ZnO:Al)} - \phi_{p-Si} - (E_g / 3)) \approx 0,23 \text{ eV} \quad (3)$$

Như vậy, kết quả thực nghiệm của công trình này gần với giá trị (2) hơn. Điều đó có nghĩa rằng, các sai hỏng tại hoặc gần mặt tiếp giáp (ZnO:Al)/p-Si khá nhỏ, không ảnh hưởng lớn lên thế tiếp xúc eV_{ib} . Điều này hoàn toàn trái ngược với kết quả công trình [1, 2, 3], ở đó hiệu ứng đóng chốt (pinned) của mức năng lượng Fermi do trạng thái bề mặt N_D quá lớn, đã làm cho thế tiếp xúc V_{ib} luôn nhỏ hơn 200 mV.

4. KẾT LUẬN

Với biện pháp hạ thấp các sai hỏng trên mặt tiếp giáp:

- Trong quá trình phun xạ dc magnetron để Si được đặt trực giao với bề mặt bia
- Trong giai đoạn tạo màng đầu tiên (độ dày màng ≈ 20 nm), dòng phóng điện rất thấp ($\approx 0,1$ A)
- Loại đế sử dụng là loại p-Si (111) được phủ một lớp epitaxy đồng chất p-Si. Kết quả nhận được, pin (ZnO:Al)/p-Si có thể hở mạch $V_{oc} = 513$ mV, dòng ngắn mạch $J_{sc} = 37.6$ mA/cm². Hệ số lấp đầy $FF = 0,4$ và hệ số chuyển đổi $\eta = 8\%$. Hệ số η của pin không đổi trong 2 ngày chiếu sáng liên tục và sau thời gian 7 tháng để ngoài không khí.

APPLICATION OF DC MAGNETRON SPUTTERING FOR ZnO:Al/p-Si HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

Vũ Thị Hạnh Thu, Nguyễn Hữu Chí, Đinh Công Trường
Faculty of Physics, University of Natural Sciences – VNU-HCM

ABSTRACT: (ZnO:Al)/p-Si heterojunction solar cells was fabricated on p-Si substrates by DC magnetron sputtering from (ZnO:Al) ceramic targets. For 1 μm thick (ZnO:Al) films deposited at 160°C in 10^{-3} torr of Argon, the electrical resistivity was $4,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and the average optical transmittance was 86 – 87% in the visible range. The ohmic contacts were formed between p-Si and Al for a bottom electrode. Under the light of solar at 12 pm, the best fabricated cells show an open-circuit voltage of 513 mV, a short-circuit current of 37.5 mA/cm², a fill factor of 0,4 and a conversion efficiency of 8%. No degradation of the cell efficiency was observed during 24 hour illumination test and after storing the cell in air for seven month.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J. Appl. Physic. 77 (3), 1 February 1995, p. 1302 – 1307.
- [2]. Thin Solid Film 354 (1999) 227 – 231, p. 227 – 231.
- [3]. 17th European PV Conference, 2001, Munich, Germany.
- [4]. Lê Trấn, Nguyễn Hữu Chí, hội nghị vật lý chất rắn toàn quốc 2003.
- [5]. S.M.Sze. Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition. A Wiley – interscience Publication, p. 811
- [6]. Semiconductors, Vol. 37, No. 11, 2003, pp. 1291 – 1295. translated from Fizika I Tekhnika Poluprovodnikov, Vol. 37, No.11, 2003, pp. 1329 – 1333.
- [7]. Thin solid film 403 – 404 (2002), 485 – 488.
- [8]. J. Appl. Phys, vol 83, No 2, 15 January 1998, p. 1087 – 1095.
- [9]. J. Appl. Phys, vol 88, No 5, 1 September 2000, p. 2443 – 2450.
- [10]. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Oct. 22 – 26, 2001, Munich, Germany.
- [11]. J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 11, No. 4, Jul/Aug, 1993, p. 996 – 1000.