

Nghiên cứu sự ảnh hưởng của xử lý nhiệt lên các đặc tính cấu trúc và quang điện của pin mặt trời Cu(In,Ga)(S,Se)₂

Influence of Annealing Condition on the Structural and Photovoltaic Properties of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Solar Cells

Phạm Anh Tuấn^{1,2}, Nguyễn Xuân Quang¹, Trần Đức Huy¹, Đặng Việt Anh Dũng¹,
Vũ Ngọc Phan¹, Nguyễn Duy Cường^{1*}

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

²Trường Đại học Điện lực - Số 235, Hoàng Quốc Việt, Hà Nội.

Đến Tòa soạn: 24-8-2016; chấp nhận đăng: 28-02-2017

Tóm tắt

Hạt nano Cu(In,Ga)S₂ (CIGS) được tổng hợp bằng phương pháp phun nóng ở nhiệt độ 250 °C trong dung môi oleylamine. Các màng Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSSe) được chế tạo bằng cách in gọt hạt nano CIGS lên đế molybdenum sau đó được xử lý nhiệt trong môi trường hơi selenium ở các nhiệt độ khác nhau. Trong khoảng nhiệt độ xử lý 500-560 °C, Độ kết tinh của các màng CIGSSe tăng lên rõ rệt, các hạt tinh thể CIGSSe kích thước lớn được hình thành. Sau khi xử lý nhiệt, thành phần pha trong màng là đơn pha CIGSSe. Các tế bào pin năng lượng mặt trời CIGSSe cho các thông số đặc trưng tốt nhất khi mẫu được xử lý nhiệt ở 540 °C. Các thông số của pin mặt trời CIGSSe tốt nhất đã chế tạo được là: mật độ dòng ngắn mạch (J_{sc}) = 27 mA/cm², thế hở mạch (V_{oc}) = 0.42 V, hệ số điền đầy (FF) = 0.36, hiệu suất chuyển đổi (η) = 4.23%.

Từ khóa: Pin mặt trời, CIGS, CIGSSe.

Abstract

Cu(In,Ga)S₂ (CIGS) nanoparticles were synthesized at 250 °C in oleylamine solvent by hot-injection method. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ films were fabricated by printing CIGS nanoparticles on molybdenum substrates, then annealed at different temperatures in the range of 500-560 °C under Se vapor ambience. After annealing, the crystallization of the films was significantly improved, the big size CIGSSe crystallites were formed. Only single phase of CIGSSe existed in the films. The devices annealed at 540 °C shows the best cell parameters. The parameters of the best CIGSSe cell achieved are short-circuit current density (J_{sc}) of 27 mA/cm², open-voltage (V_{oc}) of 0.42 V, fill factor (FF) of 0.36, and conversion efficiency (η) of 4.23%.

Keywords: CIGSSe, solar cells, and annealing temperature.

1. Giới thiệu chung

Hiện nay pin năng lượng mặt trời sử dụng lớp hấp thụ ánh sáng là hợp chất đa thành phần CIGSSe đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm [1-3]. Loại pin này có một số đặc điểm nổi trội như độ ổn định và hiệu suất chuyển đổi cao, và có thể chế tạo được bằng nhiều phương pháp khác. Một ưu điểm nữa của pin CIGSSe là có thể chế tạo trên các đế uốn cong được [4-6]. Cho đến thời điểm hiện tại hiệu suất cao nhất của pin CIGSSe là 22.3% do công ty Solar Frontier, Nhật Bản chế tạo [7]. Trong các pin sử dụng màng đơn lớp hấp thụ ánh sáng, hiệu suất của pin CIGSSe chỉ thấp hơn pin GaAs và pin đơn tinh thể silicon. Do đặc tính ổn định và hiệu suất cao, pin CIGSSe được xem như là loại pin tiềm năng có thể thay thế pin silicon trong tương lai. Hầu hết các

nghiên cứu về pin năng lượng mặt trời hiện nay, các nhà nghiên cứu đang tập trung vào việc nghiên cứu và phát hiện ra các loại pin có giá thành thấp nhất để có thể ứng dụng được vào trong thực tiễn. Ngoài yếu tố nguyên liệu đầu vào thì công nghệ chế tạo cũng quyết định đến giá thành của sản phẩm pin năng lượng mặt trời. Pin CIGSSe, với công nghệ chế tạo đa dạng từ các phương pháp yêu cầu điều kiện chân không cao khắt khe đến các phương pháp thực hiện ở điều kiện phòng (không cần chân không), được xem có thể là loại pin giá thành thấp trong tương lai. Tuy nhiên cho đến nay, pin CIGSSe có hiệu suất cao đang được chế tạo bằng các phương pháp yêu cầu chân không cao như bốc bay [8, 9]. Trong những năm gần đây, pin CIGSSe được chế tạo bằng các phương pháp thực hiện ở điều kiện phòng được nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới tập trung nghiên cứu. Một số phương pháp đã được sử dụng để chế tạo pin CIGS ở điều kiện áp suất phòng điển hình đó là: phương pháp điện phân, phương pháp phun phủ, phương pháp in sử

* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 1649805375
Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

dụng các hạt nano [10-12]. Trong nghiên cứu này chúng tôi quan tâm đến phương pháp in gọt sử dụng hạt nano CIGS cho việc chế tạo lớp hấp thụ ánh sáng mặt trời. Ưu điểm của phương pháp này sử dụng các thiết bị đơn giản, có thể chế tạo được mẫu với kích thước tùy ý, và tốc độ chế tạo mẫu nhanh.

Các hạt nano CIGS sau khi được phủ lên đế molybdenum cần phải được xử lý nhiệt để tạo ra màng có độ kết tinh cao với kích thước các hạt tinh thể lớn để làm tăng hiệu suất chuyển đổi của pin. Tuy nhiên nếu các màng CIGS được xử lý nhiệt trong môi trường không có hơi Se sẽ cần nhiệt độ rất cao vì vậy sẽ ảnh hưởng đến đế molybdenum/thủy tinh. Vì vậy việc xử lý trong môi trường hơi Se sẽ giảm được nhiệt độ xử lý đồng thời Se sẽ thay thế S trong hạt nano CIGS và tạo thành pha CIGSSe với độ kết tinh cao. Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu sự ảnh hưởng của các điều kiện xử lý nhiệt lên độ kết tinh, sự hình thành pha, thành phần, và đặc tính quang điện của các màng CIGSSe.

2. Thục nghiệm

Hạt nano CIGS được tổng hợp bằng phương pháp phun nóng ở nhiệt độ 250 °C. Chi tiết của quá trình tổng hợp hạt nano CIGS như sau. Các tiền chất sử dụng bao gồm: copper (II) acetylacetonate (độ sạch > 97%, Tokyo Chemical), indium (III) acetylacetonate (độ sạch > 97%, Tokyo Chemical), gallium (III) acetylacetonate (độ sạch 99.99%, Aldrich), sulfur (độ sạch 99%, Kishida). Dung môi được sử dụng để tổng hợp hạt nano CIGS là oleylamine. Các tiền chất của Cu (0.785 g), In(0.865 g) và Ga(0.33 g) được cho vào bình ba cổ chứa 15 ml dung môi oleylamine và khuấy bằng con khuấy từ trong môi trường khí nitrogen để hòa tan các tiền chất. Bước tiếp theo, nâng nhiệt độ dung dịch lên 130 °C và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 30 phút và khuấy đều. Sau đó, nhiệt độ của dung dịch được nâng lên 250 °C, tại nhiệt độ này, 9 ml dung dịch lưu huỳnh hòa tan trong oleylamine với nồng độ 1M được phun vào bình ba cổ để tạo ra các hạt nano CIGS. Sau khi phun, nhiệt độ phản ứng được giữ nguyên ở 250 °C trong thời gian 30 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Sau đó, dung dịch được để nguội tới nhiệt độ phòng. Để tách các hạt nano CIGS ra khỏi dung dịch, một hỗn hợp của iso-propanol và hexane với tỷ lệ về thể tích iso-propanol/hexane = 1:1 được cho vào dung dịch thu được sau phản ứng và quay ly tâm, các hạt nano CIGS sẽ lắng đọng xuống dưới. Để rửa sạch các dung môi sau phản ứng bám trên hạt nano CIGS, quá trình rửa bằng hỗn hợp iso-propanol/hexane và quay ly tâm được thực hiện ba lần. Bước tiếp theo, các hạt nano CIGS được sấy khô bằng cách thổi dòng khí nitrogen; sau khi sấy khô các hạt nano CIGS được phân tán trở lại trong dung môi hexathiol để tạo ra mực in được sử dụng cho việc chế tạo các màng

CIGS.

Các màng CIGS được chế tạo trên đế molybdenum/thủy tinh bằng phương pháp in gọt sử dụng mực nano đã tổng hợp được như trình bày ở trên. Bề dày của các màng được điều khiển bằng số lần gọt và nồng độ hạt nano CIGS. Trong thí nghiệm này, bề dày của các màng được chế tạo nằm trong khoảng 700-1000 nm. Sau đó các màng này được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 500-560 °C trong môi trường hơi selenium để thu được các màng CIGSSe với độ kết tinh cao.

Cấu trúc của các tế bào pin CIGSSe trong nghiên cứu này là Ag/ITO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/glass. Lớp CdS với bề dày 50 nm được lắng đọng bằng phương pháp phun xạ. Lớp ZnO (50 nm) được chế tạo bằng phương pháp phun xạ. Lớp điện cực cửa sổ indium tin ôxít (ITO) (500 nm) được chế tạo bằng phương pháp phun xạ. Cuối cùng là các điện cực bạc được gắn lên trên các bề mặt các tế bào pin sử dụng keo bạc.

Độ kết tinh và cấu trúc pha của các hạt nano CIGS và màng CIGSSe được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia-x. Hình thái học của màng CIGSSe được đo bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Thành phần nguyên tố trong hạt nano CIGS và màng CIGSSe được xác định bằng phép đo EDX. Phép đo quang điện đã sử dụng một nguồn sáng AM 1.5 mô phỏng ánh sáng mặt trời (Oriol). Công suất của nguồn sáng mô phỏng được hiệu chuẩn để đạt 100 mWcm⁻² bằng cách sử dụng tham chiếu Si photodiode (Bunkou Keiki). Đường cong I-V đã thu được bằng cách cung cấp một điện áp phân cực ngoài lên các tế bào pin CIGSSe và đo dòng quang điện được tạo ra với một bộ nguồn dòng thế DC (6240, ADCMT).

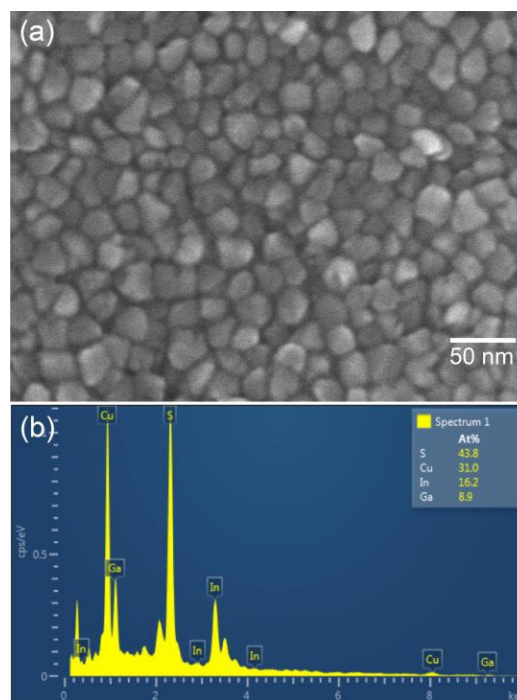
3. Kết quả và thảo luận

Hình 1(a) là ảnh SEM của các hạt nano CIGS đã thu được sau khi tổng hợp. Kích thước của các hạt nano nằm trong khoảng 10-30 nm. Hình dạng của các hạt nano là hoàn toàn ngẫu nhiên. Để xác định thành phần các nguyên tố trong hạt nano đã thu được, chúng tôi đã thực hiện phép đo EDX và kết quả được thể hiện trong Hình 1(b). Kết quả phép đo EDX cho thấy tỷ lệ các nguyên tố Cu:In:Ga:S = 1 : 0.52 : 0.29 : 1.41, hoặc là Cu(In_{0.52}Ga_{0.29})S_{1.41}.

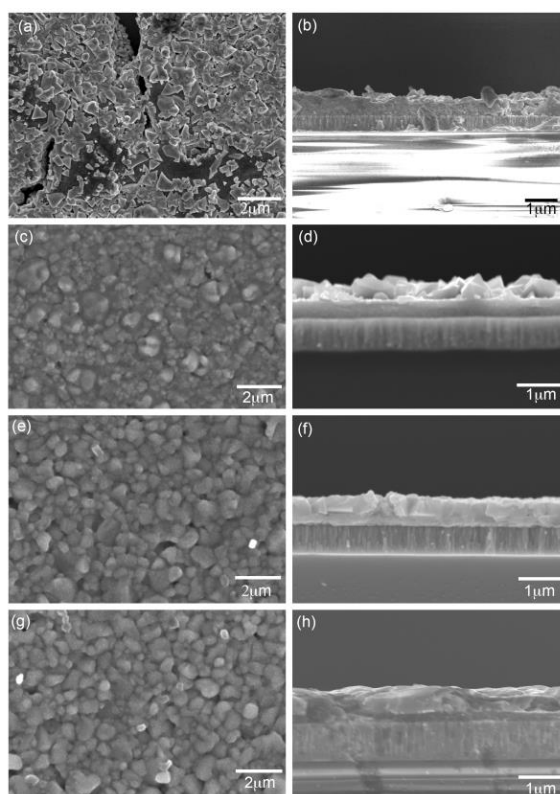
Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý lên kích thước các hạt tinh thể và hình thái học bề mặt, phép đo ảnh SEM cho bề mặt và mặt cắt ngang của các màng CIGSSe đã được thực hiện, và kết quả được thể hiện ở trong Hình 2. Mẫu được xử lý ở nhiệt độ 500 °C cho thấy màng CIGSSe hình thành hai lớp rõ rệt, lớp trên bề mặt là các hạt tinh thể với kích thước lớn còn lớp phía dưới là các hạt nhỏ. Điều này có thể được giải thích như sau: do nhiệt độ xử lý ở

500 °C là thấp nên sau chỉ một phần ở trên bề mặt của màng CIGS bị selenium hóa và hình thành nên các hạt tinh thể CIGSSe với kích thước lớn. Trong khi phần phía dưới của màng CIGS chưa bị selenium hóa nên vẫn tồn tại là các hạt nano CIGS như trước khi chưa được xử lý nhiệt. Thêm nữa, các vết gãy của màng CIGSSe cũng được nhìn thấy như trong Hình 1(a). Khi nhiệt độ được tăng lên 520 °C, độ dày của lớp các hạt tinh thể trên bề mặt tăng lên và các vết rạn ở trên bề mặt không còn nhìn thấy. Tiếp tục tăng nhiệt độ lên 540 và 560 °C, kích thước các hạt tinh thể trên bề mặt được nhìn thấy lớn dần lên (Hình 2(e&g)), lớp dày các hạt tinh thể lớn ở phía trên chiếm ưu thế so với lớp các hạt mịn ở phía dưới. Qua các kết quả của ảnh SEM có thể thấy độ kết tinh của các màng CIGSSe tăng lên với sự tăng lên của nhiệt độ xử lý. Các nghiên cứu về độ kết tinh sẽ được trình bày sâu hơn trong kết quả đo XRD. Trong tế bào pin năng lượng mặt trời, sự hình thành các hạt tinh thể lớn ở trong lớp hấp thụ ánh sáng có vai trò then chốt, ảnh hưởng đến các thông số của pin. Các hạt tinh thể lớn sẽ giúp giảm được sự ngăn cản chuyển động của các hạt tải dẫn tới tăng hiệu suất chuyển đổi của pin. Ảnh hưởng của độ kết tinh lên các đặc tính của pin sẽ được thảo luận thêm ở phần kết quả các đặc tính pin ở phía dưới.

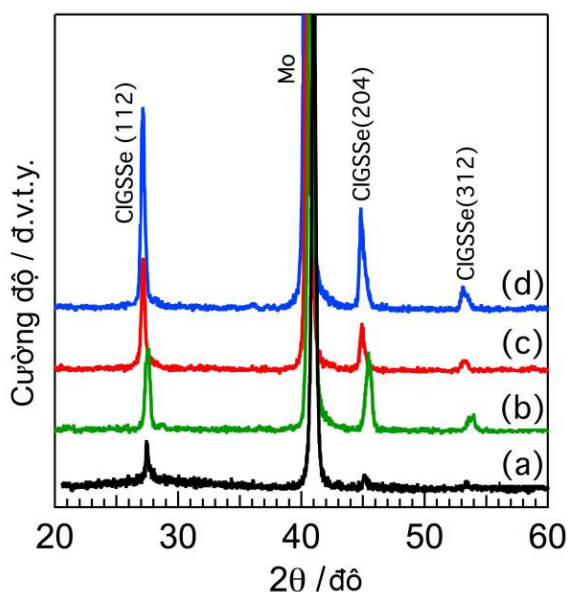
Để kiểm tra độ kết tinh, thành phần pha và sự thay thế của các nguyên tử S bằng Se trong các màng CIGSSe được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau, chúng tôi đã đo phổ nhiễu xạ tia-x và kết quả được thể hiện ở trong Hình 3. Trường hợp mẫu được xử lý ở nhiệt độ 500 °C, vị trí các đỉnh nhiễu xạ được nhìn thấy ở các vị trí 27.43, 45.13 và 53.41°, các vị trí này tương ứng với các định hướng tinh thể (112), (204) và (312) của CIGSSe [13]. Có thể thấy rằng cường độ các đỉnh nhiễu xạ của mẫu xử lý ở nhiệt độ 500 °C là khá yếu, điều này cho thấy độ kết tinh thấp. Tuy nhiên khi nhiệt độ xử lý tăng lên 520, 540 và 560 °C, cường độ của các đỉnh nhiễu xạ mạnh lên rõ rệt, hình dạng của các đỉnh nhiễu xạ cũng trở nên sắc hơn. Các kết quả này chỉ ra rằng, độ kết tinh của các màng được xử lý ở các nhiệt độ 520, 540 và 560 °C là khá tốt so với mẫu được xử lý ở 500 °C. Hơn nữa, quan sát kỹ chúng ta có thể thấy khi nhiệt độ xử lý tăng lên các đỉnh nhiễu xạ của CIGSSe dịch chuyển về phía góc nhiễu xạ bé hơn. Sở dĩ điều này xảy ra là do các nguyên tử S trong hạt nano CIGS ban đầu đã được thay thế một phần bằng các nguyên tử Se. Do bán kính của ion S^{2-} (184 pm) của bé hơn Se^{2-} (189 pm) nên khi thay thế S bằng Se các đỉnh nhiễu xạ sẽ dịch về góc bé hơn. Phổ nhiễu xạ tia-x cũng cho thấy rằng, chỉ có pha CIGSSe tồn tại trong màng sau khi xử lý ở các nhiệt độ khác nhau.



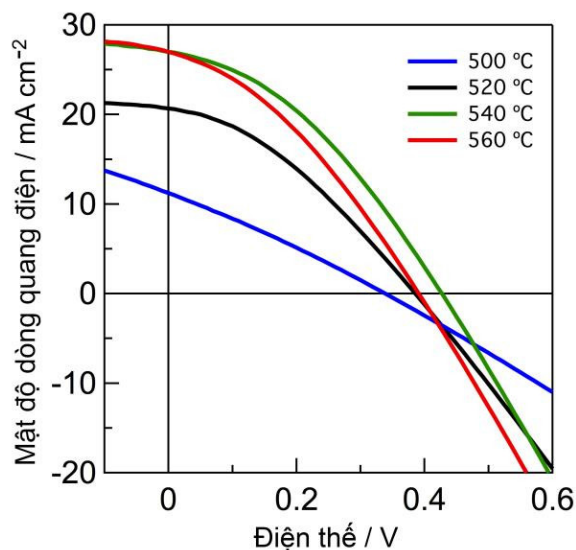
Hình 1. Ảnh SEM (a) và phổ EDX (b) của các hạt nano CIGS được tổng hợp ở nhiệt độ 250 °C bằng phương pháp phun nóng.



Hình 2. Ảnh SEM mặt cắt ngang và bề mặt của các màng CIGSSe được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau: 500 (a,b), 520 (c,d), 540 (e,f), và 560 °C (g,h).



Hình 3. Phổ XRD của các màng CIGSSe được xử lý ở các nhiệt độ (a) 500, (b) 520, (c) 540, và (d) 560 °C với thời gian 20 phút trong môi trường hơi Se.



Hình 4. Đường cong I-V của các tế bào pin năng lượng mặt trời với lớp hấp thụ ánh sáng CIGSSe được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau.

Hình 4 là đường cong I-V của các tế bào pin năng lượng mặt trời CIGSSe với lớp hấp thụ CIGSSe được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau. Mẫu được xử lý ở nhiệt độ 500 °C cho thấy đặc trưng diode khá kém, thể hở mạch, mật độ dòng ngắn mạch, hệ số điền đầy và hiệu suất chuyển đổi khá thấp. Cụ thể các thông số đặc trưng đã thu được của pin CIGSSe được xử lý ở 500 °C là $V_{oc} = 0.33$ V, $J_{sc} = 11.24$ mA/cm²; FF=

0.27 và $\eta = 1.05\%$. Các thông số của pin được xử lý ở nhiệt độ 500 °C kém có thể do sự nứt gãy của màng CIGSSe (xem Hình 2(a)) và độ kết tinh thấp dẫn tới sự ngăn cản chuyển động của các hạt tải. Khi nhiệt độ xử lý màng CIGSSe tăng lên 520 °C, các thông số của pin tăng lên rõ rệt như được mô tả ở trong Bảng 1, và hiệu suất của pin đạt được là 2.8%. Điều kiện xử lý nhiệt tốt nhất được nhìn thấy ở 540 °C, ở nhiệt độ này các thông số của pin là $J_{sc} = 27$ mA/cm², $V_{oc} = 0.42$ V, FF= 0.36, và $\eta = 4.23\%$. Tuy nhiên khi nhiệt độ xử lý tiếp tục tăng lên 560 °C, các thông số đặc trưng của pin giảm xuống (xem Bảng 1). Nguyên nhân sự giảm xuống của pin ở nhiệt độ 560 °C có thể là do ảnh hưởng của molybdenum phản ứng với Se và tạo ra lớp dày MoSe; sự hình thành của lớp dày MoSe sẽ ảnh hưởng tới sự chuyển động của các hạt tải và có thể làm giảm điện trở của điện cực molybdenum.

Bảng 1. Các thông số của pin năng lượng mặt trời với lớp hấp thụ ánh sáng CIGSSe được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ xử lý (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
500	11.34	0.33	0.27	1.05
520	20.68	0.39	0.35	2.8
540	27	0.42	0.36	4.23
560	27	0.39	0.35	3.66

4. Kết luận

Các hạt nano CIGS đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phun nóng ở nhiệt độ 250 °C. Kích thước của các hạt nano đã thu được dao động trong khoảng 10-30 nm và hoàn toàn đơn pha. Các màng CIGSSe được xử lý ở các nhiệt độ trong khoảng 500 đến 560 °C cho thấy độ kết tinh tăng lên với sự tăng lên của nhiệt độ, không có sự xuất hiện của các pha khác ngoài CIGSSe. Màng được xử lý ở 500 °C có độ kết tinh kém và xuất hiện nhiều vết nứt, trong khi đó các màng được xử lý ở 520, 540, và 560 °C khá tốt. Các tế bào pin mặt trời với lớp hấp thụ CIGSSe được xử lý khác nhau đã được chế tạo với cấu trúc Ag/ITO/ZnO/CIGSSe/Mo/glass. Pin được xử lý ở nhiệt độ 500 °C cho các thông số đặc trưng khá thấp. Khi nhiệt độ xử lý tăng lên, các thông số đặc trưng của pin tốt lên, và ở nhiệt độ xử lý 540 °C cho đặc trưng pin tốt nhất. Các thông số của tế bào pin CIGSSe đã thu được là $J_{sc} = 27$ mA/cm², $V_{oc} = 0.42$ V; FF= 0.36, $\eta = 4.23\%$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số “103.02-2013.36”.

Tài liệu tham khảo

- [1]. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas et al., “19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16 (2008) 235–239.
- [2]. J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z. Z. Sun, and S. M. Huang, “Fabrication of Cu(In, Ga)Se₂ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (2011) 160–164.
- [3]. D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu et al., “A high-efficiency solution-deposited thin-film photovoltaic device”, *Advanced Materials*, 20 (2008) 3657–3662.
- [4]. P. Jackson, R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger and Jurgén, “High Quality Baseline for High Efficiency, Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ Solar Cells”, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 15 (2007) 507–519.
- [5]. K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane, and R. Noufi, “Properties of high-efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells”, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 499–502.
- [6]. A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger & A. N. Tiwari, *Nature Materials*, 10 (2011) 857–861.
- [7]. <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html>. December 2015.
- [8]. P. Jackson, D. Hriskos, E. Lotter et al., “New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells beyond 20%”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19 (2011) 894–897.
- [9]. P. Bloesch, A. Chirila, P. Reinhard, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, “Electrical back contact and impurities in CIGS solar cells,” in *Proceedings of the 5th International Symposium on Innovative Solar Cells*, Tsukuba, Japan, January, 2013.
- [10]. D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu et al., “A high-efficiency solution- deposited thin-film photovoltaic device”, *Advanced Materials*, vol. 20 (19) (2008) 3657–3662.
- [11]. T. Wada, Y. Matsuo, S. Nomura et al., “Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by a combination of mechanochemical and screen-printing/sintering processes,” *Physica* (2006).
- [12]. H. C. Wang, C. C. Wang, S. W. Feng, L. H. Chen, and Y. S. Lin, “Synthesis of CIGS thin film by solvothermal route,” *Optical Materials Express*, 3 (2013) 54–66.
- [13]. Joint committee for powder diffraction standards, powder diffraction file No. 35-1102 JDCPS International Center Diffraction Data (1997).