

Nâng cao một số các tính chất điện và quang của màng pha tạp silic vô định hình ứng dụng chế tạo pin mặt trời chuyển tiếp dị thể

- Phạm Hoài Phương
- Trần Quang Trung
- Phạm Đăng Khoa

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 04 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Nâng cao tính chất điện và quang của lớp phát trong cấu trúc pin mặt trời chuyển tiếp dị thể là giải pháp then chốt nhằm nâng cao dòng ngắn mạch (I_{SC}) và thế hở mạch (V_{OC}) hay nâng cao hiệu suất pin. Yêu cầu kỹ thuật của lớp phát trong cấu trúc pin là phải làm từ vật liệu có độ rộng vùng cấm lớn, sai hỏng bề mặt thấp và độ dẫn điện cao. Trong báo cáo này, màng silic vô định hình pha tạp loại N được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học tăng cường plasma (PECVD) với tỉ lệ hidro pha loãng silan (H_2/SiH_4+H_2) từ 90 % đến 97 %, đồng

thời cố định các thông số khác như áp suất, nhiệt độ đế, công suất plasma và nồng độ pha tạp. Dựa vào một số tính chất đặc trưng của màng như: độ rộng vùng cấm quang, phần trăm tinh thể hiện diện trong màng và độ dẫn điện của màng, các thông số lắng đọng màng được tối ưu hóa tại tỉ lệ 96 % hidro pha loãng silan. Pin mặt trời được chế tạo dựa trên điều kiện này với cấu trúc chuyển tiếp một phía Al/c-Si(P)/N+/lưới Al thu được kết quả với thế hở (V_{OC}) là 0,48 V và dòng ngắn mạch (I_{OC}) là 17 mA.

Từ khóa: màng silic vô định hình, pin mặt trời chuyển tiếp dị thể, phương pháp lắng đọng hơi hóa học tăng cường plasma (PECVD).

GIỚI THIỆU

Pin mặt trời chuyển tiếp dị thể giữa silic vô định hình và silic tinh thể (a-Si/c-Si) có thể mở (V_{OC}), dòng ngắn mạch (I_{SC}) và hiệu suất cao [1]. Quá trình tối ưu hóa các thông số chế tạo lớp màng mỏng a-Si:H pha tạp đậm loại N, đóng vai trò lớp phát trong cấu trúc pin, là một trong những việc làm quan trọng để nâng cao hiệu suất pin [2]. Vật liệu chế tạo lớp phát trong cấu trúc pin phải có độ rộng vùng cấm quang lớn để giảm sự hấp thụ photon đến, giảm tái hợp tại bề mặt và tại lớp chuyển tiếp. Bên cạnh đó, độ bền và độ dẫn điện của màng cao (hay hiệu suất pha tạp

cao) để thu được thế nội lớn hay hiệu suất phân ly hạt tải lớn. Màng mỏng silic có cấu trúc nano tinh thể (nc-Si:H) pha tạp loại N là một ứng cử viên thỏa mãn các yêu cầu kỹ thuật trên, hơn nữa với phương pháp PECVD và kỹ thuật pha loãng hidro dễ dàng chuyển pha cấu trúc màng từ vô định hình sang cấu trúc nano tinh thể ở nhiệt độ thấp (200 °C) với hiệu suất pha tạp cao. Trong trường hợp pin được chế tạo ở nhiệt độ thấp, wafer silic mỏng (~92 μm) có thể được sử dụng nên có thể giảm giá thành [3].

Trong báo cáo này chúng tôi chế tạo màng silic vô định hình pha tạp loại N bằng phương pháp PECVD với các thông số chế tạo màng như: áp suất, nhiệt độ đế, công suất plasma, nồng độ pha tạp được giữ cố định mà chỉ thay đổi tỉ lệ hidro pha loãng silan từ 90 % đến 97 % theo

$$\text{công thức (1)} \quad R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{SiH_4} + F_{H_2}} \quad (1)$$

trong đó, F_X là lưu lượng của khí X.

Các tính chất đặc trưng của màng như: độ rộng vùng cấm quang, sự chuyển cấu trúc từ vô định hình sang nano tinh thể (lượng tinh thể có trong màng) và độ dẫn điện của màng đã được khảo sát. Với thông số lắng đọng màng tối ưu vừa tìm được, chúng tôi áp dụng vào chế tạo pin mặt trời với cấu trúc chuyển tiếp một phía Al/c-Si(P)/N+/lưới Al.

PHƯƠNG PHÁP

Màng mỏng nc-Si:H pha tạp loại N (pha tạp photpho) được lắng đọng bởi phương pháp PECVD với tần số 13,56 MHz từ tiền chất khí silan (SiH_4), khí hidro đóng vai trò khí tải (pha loãng silane) và phosphin (PH_3) là khí pha tạp.

Các thông số phủ màng được giữ cố định là: công suất plasma 100 mW/cm², nhiệt độ đế 200 °C, áp suất lắng đọng 5 mbar. Màng mỏng được lắng đọng trên đế thủy tinh và đế silic tùy theo mục đích khảo sát. Kết quả được trình bày trong Bảng 1, trong đó độ dẫn tối σ_D được đo bởi thiết bị đo đặc trưng I-V PS01 với hai điện cực phẳng song song Cr-Ni. Năng lượng hoạt hóa E_a xác định từ phép đo độ dẫn tối theo nhiệt độ. Độ rộng vùng cấm quang E_{opt} được xác định bằng phương pháp ngoại suy Tauc [4] từ phổ truyền qua được đo bởi máy đo phổ truyền qua Jasco 550 UV-Vis. Sự chuyển pha cấu trúc màng từ vô định hình sang nano tinh thể được minh chứng thông qua phổ Raman (tương ứng với dịch đỉnh phổ từ số sóng 480 cm⁻¹ đặc trưng cho pha vô định hình đến số sóng 516 cm⁻¹ đặc trưng cho pha nano tinh thể) được đo bởi hệ Spex với bước sóng laser kích thích 514 nm. Cuối cùng, với thông số tối ưu tìm được trong quá trình khảo sát lớp điện cực phát được triển khai trên cấu trúc pin chuyển tiếp một phía Al/c-Si(P)/N⁺/lưới Al nhằm một lần nữa khẳng định chất lượng của lớp màng nc-Si:H pha tạp loại N.

Bảng 1. Một số kết quả đo được về độ dẫn tối, năng lượng hoạt hóa, độ rộng vùng cấm và phần trăm tinh thể có trong màng nc-Si:H.

Mẫu (%H)	Độ dẫn tối ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	Năng lượng hoạt hóa (10^{-2} eV)	Năng lượng vùng cấm E_g (eV)	Phần trăm tinh thể (Xc %)
90 %	1,52	4,3	1,95	37
95 %	5,52	2,4	2,21	42
96 %	7,84	2,2	2,23	47
97 %	5,15	3,0	2,25	40

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

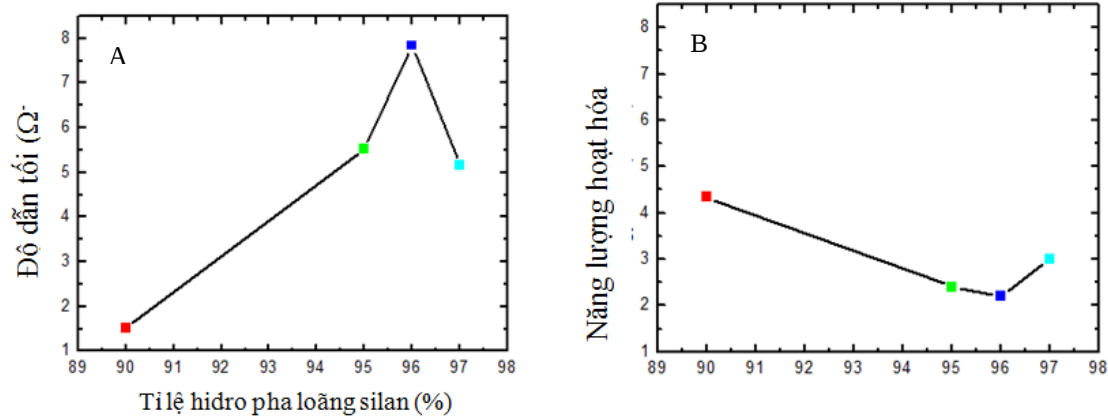
Ảnh hưởng của hidro pha loãng silan đến tính chất điện của màng.

Để khảo sát ảnh hưởng của hidro pha loãng silan đến tính chất điện của màng các thông số chế tạo khác (áp suất lắng đọng, nhiệt độ đế, nồng độ pha tạp phosphin (PH_3), ...) được giữ cố định, chỉ có tỉ lệ hidro pha loãng silan thay đổi từ 90 % đến 97 %. Kết quả được chỉ ra trong

Hình 1A, 1B khi tỷ lệ hidro pha loãng silan tăng từ 90 % đến 96 % thì độ dẫn tối của màng nc-Si:H pha tạp loại N tăng mạnh, tương ứng với năng lượng hoạt hóa giảm ($7,84 \Omega^{-1}cm^{-1}$; $2,2.10^{-2}$ eV). Điều này có thể giải thích như sau: Thứ nhất do khi tỷ lệ hidro pha loãng silan tăng cao thì nồng độ hidro trong plasma lớn nên dễ dàng trung hòa các liên kết bất bão hòa (dangling

bonds) là các tâm bắt điện tử cho nên độ linh động của điện tử cao. Thứ hai do mật độ hidro nhiều nên trong quá trình lắng đọng màng các liên kết yếu bị loại bỏ, hình thành lên các liên kết Si-Si đều đặn hay đã chuyển màng từ cấu trúc vô định hình sang cấu trúc vi tinh thể (sẽ được làm

rõ trong quá trình khảo sát cấu trúc), với cấu trúc vi tinh thể sẽ làm hiệu suất pha tạp cao. Khi hiệu suất pha tạp cao thì mức donor càng dịch gần về đáy vùng dẫn cho nên năng lượng hoạt hóa của màng giảm mạnh, do đó điện tử dễ dàng nhảy lên vùng dẫn vì thế nồng độ điện tử cao [5].

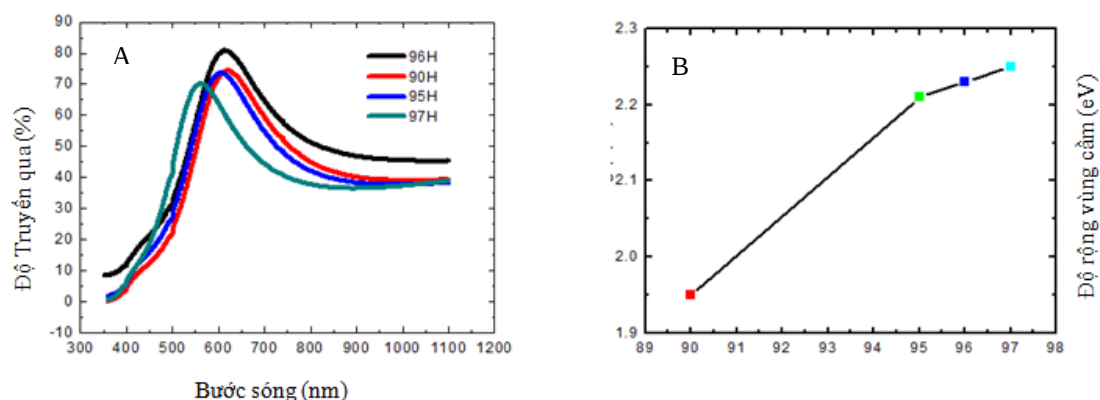


Hình 1. Độ dẫn tối theo R_H (A), năng lượng hoạt hóa theo R_H (B)

Ảnh hưởng của hidro pha loãng silan đến tính chất quang

Từ phổ truyền qua trong vùng khả kiến và tử ngoại (UV-Vis) và phương pháp ngoại Tauc được trình bày trong Hình 2 cho thấy màng nc-Si:H pha tạp loại N có độ truyền qua ở vùng khả kiến khá cao và có bờ hấp thụ dịch về bước sóng ánh sáng tím. Bằng phương pháp ngoại suy Tauc chúng ta có thể xác định gần đúng năng lượng vùng cấm quang của màng (E_{Opt}). Chi tiết trong

Hình 2B cho thấy khi R_H cao, màng có độ rộng vùng cấm lớn (2,2 eV); điều này có thể giải thích do màng có cấu trúc vi tinh thể nên đuôi vùng thu hẹp lại [6]. Mặt khác do hiệu suất pha tạp cao nên các mức trạng thái thấp trong vùng dẫn đã bị chiếm đầy điện tử nên cần phải cần một năng lượng photon lớn hơn mới kích thích một điện tử nhảy từ vùng hóa trị lên các mức trạng thái cao trong vùng dẫn [7].



Hình 2. Phổ truyền qua UV-Vis (A), năng lượng vùng cấm quang theo R_H (B)

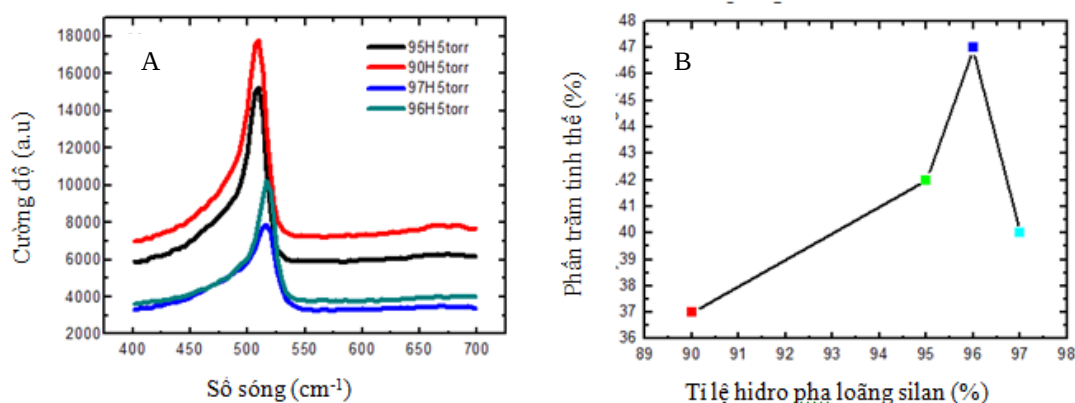
Để minh chứng cho sự chuyển pha cấu trúc màng từ vô định hình sang cấu trúc vi tinh thể dưới tác động của hidro pha loãng silan, mà với cấu trúc vi tinh thể màng có tính chất điện và quang tốt như đã chỉ ra ở phần trên chúng tôi khảo sát cấu màng thông qua phổ Raman. Phổ Raman là phép phân tích hữu hiệu cho biết dao động của liên kết Si-Si trong màng có cấu trúc vô định hình hay vi tinh thể. Kết quả phân tích được chỉ ra trong Hình 3A cho thấy khi tỷ lệ hidro pha loãng silan cao (90 %, 95 %) phổ Raman xuất hiện đỉnh đặc trưng tại số sóng 509 cm^{-1} , đặc trưng cho mầm tinh thể. Tuy nhiên phần đường bao đỉnh phổ có phần mở rộng về số sóng 480 cm^{-1} đặc trưng cho pha vô định hình. Khi tỷ lệ R_H

cao (96 %, 97 %) đỉnh phổ đặc trưng của màng suất hiện tại số sóng 516 cm^{-1} đặc trưng cho pha vi tinh thể [8].

Bằng phép giải chấp phổ Raman chúng ta tính gần đúng được tỷ lệ tinh thể trong màng theo

$$\text{công thức } X_C = \frac{I_{516} + I_{510}}{I_{516} + I_{510} + I_{480}} \text{ kết quả chỉ ra}$$

trong Hình 3 B cho thấy tỷ lệ tinh thể trong màng tăng khi tỷ lệ R_H tăng và cao nhất khi $R_H = 96 \%$ ($X_C = 47 \%$). Kết quả phân tích phổ Raman cho thấy màng chế tạo với tỷ lệ hidro pha loãng silane cao có sự chuyển pha cấu trúc từ vô định hình sang cấu trúc vi tinh thể, có tính chất điện và tính chất quang tốt.

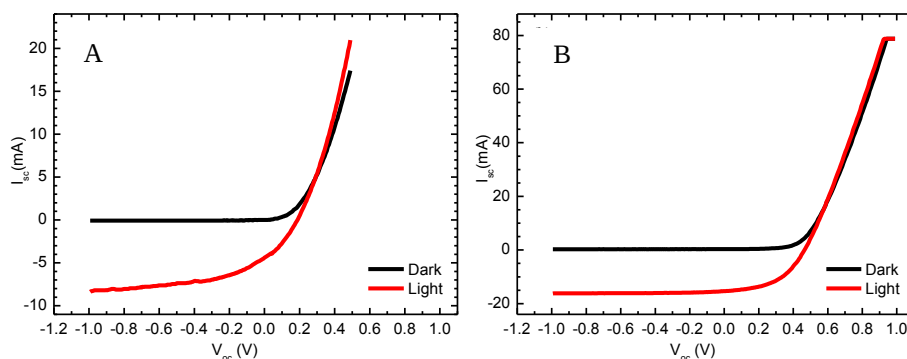


Hình 3. Phổ Raman theo R_H cao (A), phần trăm tinh thể theo R_H cao (B)

Áp dụng màng nc-Si:H pha tạp loại N vào làm cực phát pin mặt trời chuyển tiếp dị thể

Để tái khẳng định chất lượng của màng nc-Si:H pha tạp loại N với thông số tỷ lệ R_H tốt nhất (96 %) chúng tôi áp dụng vào chế tạo pin mặt trời chuyển tiếp một phía Al/c-Si (P)/nc-Si:H/ lưới Al và so sánh với pin khi sử dụng lớp cực phát chưa tối ưu. Như trình bày trong Hình 4 A, 4B cho thấy với cả hai trường hợp đều hình thành được

lớp chuyển tiếp p-n (đặc I-V tối của pin thể hiện đặc trưng của một chuyển tiếp p-n), khi các pin được chiếu sáng thì đường đặc trưng I-V của hai pin có nhiều khác biệt. Đối với pin sử dụng lớp phát chưa tối ưu (Hình 4A) thì thế mở và dòng ngắn mạch thấp (6 mA, 250 mV), còn đối với pin sử dụng lớp phát với các thông số chế tạo tối ưu (Hình 4B) thu được thế mở và dòng ngắn mạch tương đối cao (17 mA, 480 mV).



Hình 4. Đặc trưng I-V màng loại N chưa tối ưu (A), màng loại N tối ưu (B)

KẾT LUẬN

Từ kết quả thực nghiệm, thông qua các phép phân tích, đánh giá chúng tôi nhận thấy tỷ lệ hidro pha loãng silan có ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc, tính chất điện, quang của màng Si:H. Tìm ra được tỷ lệ $R_H = 96\%$ cho màng có tính chất điện quang cao nhất ($7,84 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $2,23 \cdot 10^{-2}$

eV), khi áp dụng vào chế tạo pin thu được các kết quả bước đầu đáng ghi nhận (17 mA, 480 mV).

Trong nghiên cứu tiếp theo, nhóm chúng tôi tập chung vào các lớp chuyển tiếp (c-Si/nc-Si:H, nc-Si:H/TCO...) nhằm nâng cao hiệu suất pin.

Improvement of electrical and optical properties of doped amorphous silicon layers applied to heterojunction solar cells

- Phạm Hoài Phương
- Tran Quang Trung
- Phạm Đăng Khoa

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

The optimisation of electrical and optical properties of doped amorphous silicon layers (the emitter layer) is the key importance to obtain high efficiency heterojunction (HJ) solar cells. Desired properties for the emitter layer include wide bandgap, low surface and interface recombination, and good doping efficiency. In this study, we report the thin-film properties of n-doped nc-Si:H emitter layers deposited using RF (13.56 MHz)

PECVD, at different SiH_4/H_2 gas flow ratios, at the same RF power, pressures, and temperatures. Trends relating deposition conditions to relevant film characteristics such as thickness, wide bandgap, crystalline fraction and conductivity are discussed. Finally, the heterojunction solar cells using the optimised parameters for n-doped nc-Si:H layers are fabricated with high short circuit current (17 mA).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, E. Maruyama, Development status of high-efficiency HIT solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 18–21 (2010).
- [2]. J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, Emitter design for high-efficiency silicon solar cells. Part I: Terrestrial cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 1, 3, 193-202 (1993).
- [3]. D.M.B. Pysch, K. Zimmermann, C. Schetter, M. Hermle, S.W. Glunz, Comprehensive study of different PECVD deposition methods for deposition of thin intrinsic amorphous silicon for heterojunction solar cells. Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conf, Hamburg, Germany, 1580-5 (2009).
- [4]. J. Tauc, in: F. Abeles (Ed.), Optical properties of solids, North Holland (1972).
- [5]. S.A. Filonovich, M. Ribeiro, Phosphorous and boron doping of nc-Si:H thin films deposited on plastic substrates at 150 °C by hot-wire chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 516, 576-579 (2008).
- [6]. S.R. Jadkar, J.V. Sali, M.G. Takwale, The role of hydrogen dilution of silane and phosphorus doping on hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) films prepared by hot wire chemical vapor deposition (HW-CVD) technique, *Thin Solid Films*, 395, 206-212 (2001).
- [7]. H. Chen. M.H. Gullana, Effect of high hydrogen dilution on the optical and electrical properties in B-doped nc-Si:H thin films, *Journal of Crystal Growth*, 260, 91-10 (2004).
- [8]. F. Antonín, S. Ha, I. Manabu, R.O. Kazuyoshi, Structure and properties of silicon thin films deposited at low substrate temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L987–L989 (2003).