

PIN MẶT TRỜI CZTSSe VÀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO

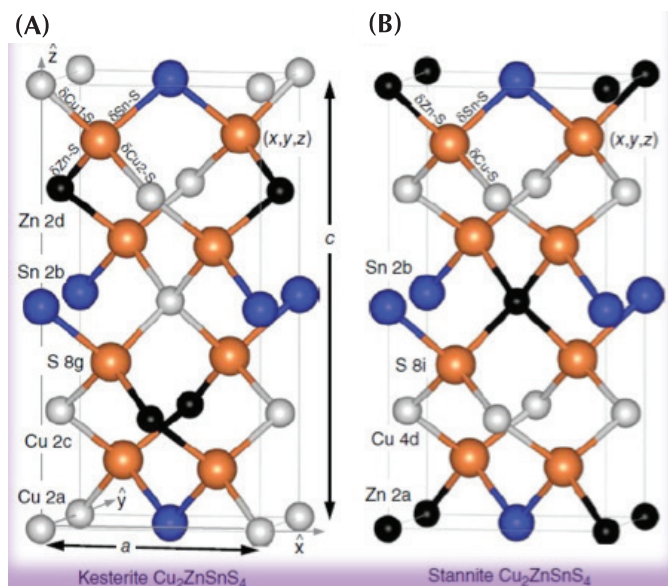
Phạm Anh Tuấn

Khoa Kỹ thuật điện, Trường Đại học Điện lực
Bộ Công thương

Những năm gần đây, pin mặt trời CZTSSe đã và đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới, vì dòng pin này có những ưu điểm nổi trội như: Hiệu suất khá tốt, tính ổn định cao, sử dụng những tiền chất có sẵn trong tự nhiên, công nghệ chế tạo đa dạng. Bài viết giới thiệu một số công nghệ chế tạo và những điểm mạnh cũng như tiềm năng của dòng pin mặt trời CZTSSe.

Pin mặt trời CZTSSe

Pin mặt trời CZTSSe là pin có lớp hấp thụ ánh sáng được chế tạo từ vật liệu CZTSSe [công thức $Cu(Zn,Sn)(S,Se)_2$], dạng màng mỏng, dày cỡ mm. Vật liệu hấp thụ ánh sáng CZTSSe là một chất bán dẫn thuộc họ chalcopyrite gồm các nguyên tố: Đồng (Cu), kẽm (Zn), thiếc (Sn), lưu huỳnh (S) và selen (Se). Hợp chất này tồn tại ở 2 dạng cấu trúc hoá học có tên là *kesterite* và *stannite*. Độ rộng vùng cấm của họ vật liệu CZTSSe có giá trị vào khoảng từ 1,0 đến 1,5 eV và phụ thuộc vào thành phần Se có trong hợp chất, phương pháp và điều kiện chế tạo.



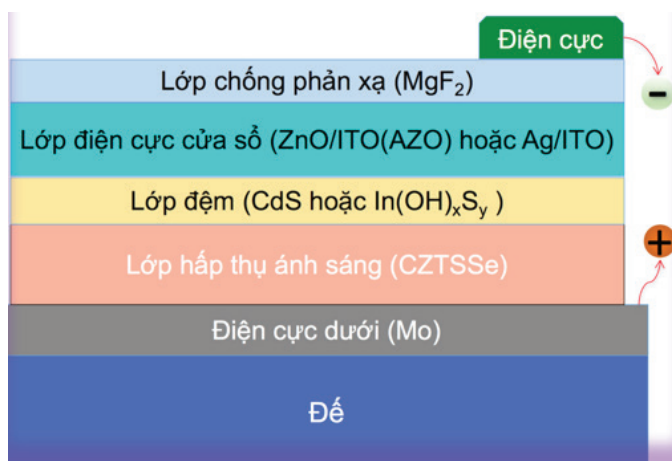
Hình 1. Cấu trúc vật liệu CZTSSe.
(A) cấu trúc kesterite, (B) cấu trúc Stannite

Hiệu suất chuyển đổi quang điện cao nhất của pin mặt trời CZTSSe đạt được hiện nay là $\eta = 12,6\%$ theo phương pháp tạo màng CZTSSe sử dụng dung dịch hydrazine.

Các phương pháp chế tạo pin mặt trời CZTSSe

Pin mặt trời CZTSSe thường có cấu trúc gồm 5 lớp: Lớp chống phản xạ, lớp điện cực cửa sổ, lớp đệm, lớp hấp thụ ánh sáng và lớp đế. Các bước chế tạo CZTSSe được mô tả như sau:

Bước 1 - Tạo lớp điện cực dưới: Lớp này thường được chế tạo từ vật liệu Molybdenum (Mo) bằng phương pháp phun xạ. Vật liệu Mo thường được sử dụng làm điện cực dưới cho pin CZTSSe vì những ưu điểm như điện trở thấp, có khả năng ổn định khi kết tinh màng CZTSSe trong điều kiện nhiệt độ cao và có hơi Se...



Hình 2. Cấu trúc pin mặt trời CZTSSe.

Bước 2 - Tạo màng hấp thụ ánh sáng CZTSSe: Đây là bước đặt biệt quan trọng, quyết định chất lượng và hiệu suất sử dụng của pin mặt trời. Chức năng của lớp này là hấp thụ photon để phân sinh cặp điện tử - lỗ trống (các hạt tải). Dưới tác động của điện trường tiếp xúc *p-n* trong pin, các hạt tải này sẽ được tách ra và di chuyển về phía các điện cực và tạo ra dòng điện trong pin mặt trời. Hiện nay, có nhiều phương pháp chế tạo lớp hấp thụ ánh sáng CZTSSe, các phương pháp chế tạo khác nhau có thể cho chất lượng màng khác nhau và hiệu suất pin khác nhau. Dưới đây mô tả một số phương pháp chế tạo lớp hấp thụ ánh sáng CZTSSe đang được dùng hiện nay.

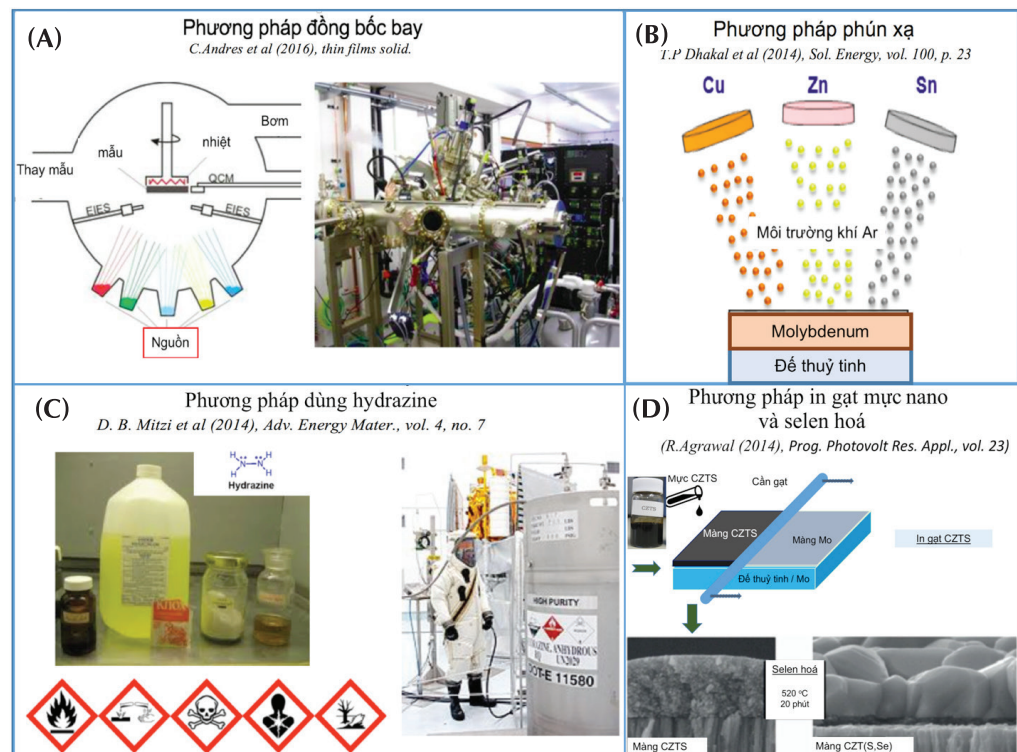
- Phương pháp đồng bốc bay: Thường được thực hiện bằng cách chia quá trình bốc bay thành các giai đoạn: Giai đoạn thứ nhất cho Cu, Zn và Sn cùng bốc bay lên đến Mo để tạo màng hỗn hợp Cu-Zn-Sn; sau đó trong giai đoạn hai, Se sẽ được bốc bay lên màng Cu-Zn-Sn; tiếp đó là quá trình xử lý nhiệt để tạo hợp chất CZTSe. Bằng cách làm này, trong công bố mới nhất năm 2016, C. Andres và các cộng sự đã chế tạo thành công pin mặt trời CZTSSe với hiệu suất đạt được là 9,4%.

- Phương pháp dùng hydrazine: Cho đến nay, pin mặt trời CZTSSe được chế tạo bằng phương pháp này đang cho hiệu suất cao nhất là 12,6% do T.K. Todorov, D.B. Mitzi và các cộng sự thực hiện. Theo phương pháp này, đầu tiên việc tạo dung dịch A gồm Cu_2S và S được phân tán trong hydrazine; hỗn hợp dung dịch B bao gồm Sn, Se và Zn cũng được khuấy đều trong hydrazine tạo hợp chất sên sệt dạng hồ. Sau đó, dung dịch A và hỗn hợp B được trộn với nhau và quay phủ đều

trên đế. Tiếp đó, mẫu này sẽ được xử lý nhiệt trong môi trường sulphur để tạo màng hấp thụ ánh sáng CZTSSe. Cần nhấn mạnh rằng, dung môi hydrazine (công thức hoá học H_2NNH_2) là hợp chất vô cơ cực độc đối với con người và môi trường sống, đó là mặt hạn chế của phương pháp này.

- Phương pháp phun xạ: Theo phương pháp này, việc tạo màng CZTSSe được chia thành 2 giai đoạn, đầu tiên các lớp màng tiền chất Zn/Sn/Cu được lắng đọng tạo màng bằng phun xạ trong môi trường khí argon; sau đó lớp màng này được sulfur hoá hoặc selen hóa để thu được lớp màng CZTSSe. T.P. Dhakal và các cộng sự đã chế tạo pin mặt trời CZTSSe theo phương pháp này với hiệu suất đạt được là 6,2%.

- Phương pháp in gọt mực nano và selen hoá: Theo phương pháp này thì bước đầu tiên là chế tạo các hạt nano CZTS bằng phương pháp phun nóng (hot-injection) từ các tiền chất bao gồm các muối Cu, muối Zn, muối Sn, S và dung môi được sử dụng là oleylamine. Bước tiếp theo là việc tạo mực in bằng cách phân tán các hạt nano CZTS trong dung môi (toluence hoặc hexanethiol). Sau đó, mực in chứa



Hình 3. Một số phương pháp chế tạo lớp hấp thụ ánh sáng CZTSSe.

■ Nhìn ra thế giới

các hạt nano CZTS sẽ được in lên để tạo màng CZTS. Tiếp theo, màng CZTS được xử lý nhiệt trong môi trường Se để tạo màng CZTSSe với độ kết tinh tốt. Pin mặt trời CZTSSe được R. Agrawal và các cộng sự chế tạo đạt được hiệu suất cao nhất là 9%. Quy trình chế tạo pin theo phương pháp này có đặc điểm là không yêu cầu chân không, thiết bị chế tạo đơn giản, rẻ tiền.

- Phương pháp phun phủ nhiệt: Theo phương pháp này, dung dịch tiền chất là các muối của Cu, Zn, Sn và S được hoàn tan trong nước và ethanol, tiếp theo dung dịch được rung siêu âm để tạo sương, sương được cho bay qua để đã được gia nhiệt và nó sẽ được bắt lại trên đế tạo thành màng CZTS. Sau đó màng CZTS sẽ được Se hoá để tạo màng CZTSSe có độ kết tinh tốt hơn. G. Larramona và các cộng sự đã thực hiện chế tạo pin mặt trời bằng phương pháp này tại Pháp và đạt được hiệu suất là 8,6%.

- Phương pháp điện hoá: Theo phương pháp này, lớp màng hấp thụ ánh sáng của pin được chế tạo theo 3 bước: Bước 1, sử dụng phương pháp điện hoá để tạo các lớp Cu/Zn/Sn hoặc Cu/Sn/Zn; bước 2, xử lý nhiệt trong khoảng nhiệt độ từ 210-350°C trong môi trường khí nitơ để các nguyên tử giữa các lớp (Cu, Zn) và (Cu, Sn) khuếch tán lẫn nhau; bước 3, sulfur hoá ở nhiệt độ từ 550-590°C để tạo màng CZTS. Pin mặt trời được chế tạo theo phương pháp này đã đạt được hiệu suất 7,3%.

Bước 3 - Tạo lớp đệm: Lớp đệm thường được chế tạo bằng phương pháp nhúng để phủ một lớp CdS. CdS thường được sử dụng làm lớp đệm do chúng có khả năng bao phủ đồng đều, khả năng bám dính tốt và có mức năng lượng phù hợp để tăng khả năng tách cặp điện tử - lỗ trống. Ngoài ra, ZnS hoặc $\text{In}(\text{OH})\text{xS}_y$ cũng được sử dụng làm lớp đệm.

Bước 4 - Tạo lớp điện cực cửa sổ: Lớp điện cực cửa sổ có chức năng vừa thu gom các điện tử được tách ra từ lớp hấp thụ ánh sáng vừa nâng giá trị của thế hở mạch trong pin. Yêu cầu của lớp điện cực cửa sổ là điện trở bề mặt (Sheet Resistance) thấp (thường dưới $10 \Omega/\square$) và độ truyền qua (Transmittance) cao (thường trên 80%). Các vật liệu thường được dùng để chế tạo lớp này là ZnO, AZO hoặc ITO và được chế tạo bằng phương pháp phun xạ.

Bước 5 - Tạo lớp điện cực trên và lớp chống phản

xạ: Lớp điện cực trên thường được làm bằng nhôm, nhôm/niken hoặc bạc bằng phương pháp phun xạ hoặc bốc bay. Lớp chống phản xạ thường được chế tạo bằng phương pháp phun xạ vật liệu MgF_2 .

Kết luận

Mặc dù mới được nghiên cứu so với một số pin mặt trời khác (như pin Silic, pin CIGS và pin CdTe) nhưng pin mặt trời CZTSSe đã đạt được hiệu suất khá tốt (12,6%). Ngoài ra, phương pháp chế tạo pin mặt trời CZTSSe cũng rất đa dạng, từ những phương pháp vật lý yêu cầu chân không cao như phun xạ, đến những phương pháp hoá học đơn giản có thể thực hiện ngay trong điều kiện phòng như in gạt, quay phủ... Quan trọng hơn, những tiền chất dùng trong chế tạo pin này đều phổ biến trong tự nhiên. Đây là một trong những điều kiện cần thiết để có thể nghiên cứu và phát triển các thế hệ pin mặt trời mới, có tính cạnh tranh hơn so với một số dạng năng lượng truyền thống ☞

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. International Energy Agency (IEA), "Solar Energy Perspectives", 2011.
2. S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh and S.H. Wei (2009), "Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights", *Appl. Phys. Lett.*, **94**(4), p.41903.
3. W. Wang, et al. (2014), "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency", *Adv. Energy Mater.*, **4**(7), p.10301465.
4. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, A.W.Y. Ho-Baillie (2016), "Solar cell efficiency tables (version 49)", *Progress in Photovoltaics*, **25**(1), pp.3-13.
5. C. Andres, S.G. Haass, Y.E. Romanyuk, and A.N. Tiwari (2016), "9.4% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells from co-sputtered elemental metal precursor and rapid thermal annealing", 5pp, *Thin Solid Films*, Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.048>.
6. T.P. Dhakal, C.Y. Peng, R. Reid Tobias, R. Dasharathy, and C.R. Westgate (2014), "Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method", *Sol. Energy*, **100**, p.23.
7. C.K. Miskin, R. Agrawal, et al. (2014), "9.0% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells from selenized nanoparticle inks", *Prog. Photovolt Res. Appl.*, **23**(5), p.654.
8. G. Larramona, et al. (2014), "8.6% Efficient CZTSSe solar cells sprayed from water-ethanol CZTS colloidal solutions", *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**(21), p.3763.
9. S. Ahmed, K.B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L.T. Romankiw, and H. Deligianni (2012), "A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell", *Adv. Energy Mater.*, **2**(2), p.253.