

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

LƯU THỊ LAN ANH

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA LỚP CHỨC NĂNG NANO ZnO ĐẾN
HOẠT ĐỘNG CỦA PIN MẶT TRỜI MÀNG MỎNG
GLASS/TCO/NANO ZnO/CdS/CuInS₂/Me**

Chuyên ngành: Vật lý kỹ thuật
Mã số: 62520401

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ KỸ THUẬT

Hà Nội - 2014

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

LƯU THỊ LAN ANH

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA LỚP CHỨC NĂNG NANO ZnO ĐẾN
HOẠT ĐỘNG CỦA PIN MẶT TRỜI MÀNG MỎNG
GLASS/TCO/NANO ZnO/CdS/CuInS₂/Me**

Chuyên ngành: Vật lý kỹ thuật
Mã số: 62520401

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ KỸ THUẬT

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
GS.TS Võ Thạch Sơn**

Hà Nội - 2014

Mục lục

Danh mục ký hiệu và chữ viết tắt	4
Danh mục các bảng	7
Danh mục các hình vẽ, đồ thị	8
MỞ ĐẦU	12
CHƯƠNG I TỔNG QUAN TÀI LIỆU	16
1.1 Năng lượng mặt trời - nguồn năng lượng của tương lai	16
1.2 Hiệu ứng PV (PhotoVoltaic Effect) và linh kiện quang điện sử dụng hiệu ứng PV	19
1.3 Cơ sở vật lý của pin mặt trời	21
1.3.1 Nguyên lý hoạt động	21
1.3.2 Đặc trưng J-V	21
1.4 Pin mặt trời màng mỏng chalcopyrite	29
1.4.1 Cấu trúc của pin mặt trời màng mỏng chalcopyrite	29
1.4.2 Vật liệu chalcopyrite	30
1.5 Pin mặt trời màng mỏng cấu trúc nano	32
1.5.1 Các tính chất cơ bản của vật liệu cấu trúc nano	32
1.5.2 Giảm tổn thất năng lượng của pin mặt trời cấu trúc nano	36
1.5.3 Các cấu hình pin mặt trời cấu trúc nano	37
1.6 Vật liệu kẽm oxide (ZnO)	38
1.6.1 Vật liệu ZnO	38
1.6.2 Công nghệ lắng đọng các lớp chức năng của pin mặt trời	41
Kết luận chương	45
CHƯƠNG 2 NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ LẮNG ĐỌNG CÁC LỚP CHỨC NĂNG TRONG CẤU TRÚC PMT MÀNG MỎNG	46
2.1 Nghiên cứu lắng đọng màng nano ZnO bằng phương pháp USPD	47
2.1.1 Thực nghiệm	47
2.1.1.1 Chuẩn bị hóa chất	47
2.1.1.2 Lắng đọng màng nano ZnO	48
2.1.2 Kết quả và thảo luận	48
2.1.2.1 Lựa chọn dung môi	48
2.1.2.2 Ảnh hưởng của các anion	53
2.1.2.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ lắng đọng	57
2.1.2.4 Ảnh hưởng của loại đế	62
2.1.2.5 Ảnh hưởng của tốc độ lắng đọng	65

2.1.2.6 Ảnh hưởng của nồng độ muối kẽm.....	67
2.1.2.7 Ảnh hưởng của sự pha tạp In và Al.....	69
2.2 Nghiên cứu lắng đọng lớp hấp thụ CuInS ₂ bằng phương pháp USPD.....	73
2.2.1 Chuẩn bị hóa chất	73
2.2.2 Lắng đọng màng CuInS ₂	73
2.2.3 Kết quả và thảo luận.....	74
2.3 Nghiên cứu lắng đọng lớp đệm CdS bằng phương pháp USPD-ILGAR.....	78
2.3.1 Tại sao lại cần lớp đệm trong pin mặt trời màng mỏng.....	78
2.3.2 Màng CdS.....	78
2.3.3 Lắng đọng lớp đệm nano CdS bằng phương pháp USPD-ILGAR	79
2.3.3.1 Chuẩn bị hóa chất	79
2.3.3.2 Thực nghiệm.....	79
2.3.4 Kết quả và Thảo luận	79
CHƯƠNG 3 KHẢO SÁT CÁC PHÂN BIÊN ZnO/CdS VÀ CdS/CuInS₂	
BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ TRỞ KHÁNG PHỨC CIS	84
3.1 Phương pháp phổ trở kháng phức CIS.....	84
3.2 Ứng dụng phương pháp phổ trở kháng phức để nghiên cứu các linh kiện cấu trúc lớp.....	86
3.3 Thực nghiệm.....	88
3.3.1 Chuẩn bị mẫu	88
3.3.2 Khảo sát các phân biên ZnO/CdS và CdS/CuInS ₂	88
3.4 Kết quả và thảo luận	90
3.4.1 Khảo sát phổ CIS của hệ vật liệu Glass/ITO/nanoZnO/CdS/CuInS ₂ /Ag.....	90
3.4.2 Mô hình hóa hệ vật liệu Ag/ITO/ZnO/CdS/CuInS ₂ /Ag	90
Kết luận chương	100
CHƯƠNG 4 THIẾT KẾ VÀ CHẾ TẠO THỬ NGHIỆM PIN MẶT TRỜI CẤU TRÚC	
NANO HỆ GLASS/ITO/nanoZnO/CdS/CuInS₂.....	101
4.1 Thiết kế pin mặt trời cấu trúc lớp kiểu Glass/ITO/nanoZnO/CdS/CuInS ₂ /Me... ..	101
4.1.1 Mô hình số	101
4.1.2 Chương trình mô phỏng SCAPS.....	
4.1.3 Thiết kế pin mặt trời màng mỏng cấu trúc nano.....	104
4.1.3.1 Lựa chọn cấu trúc	104
4.2 Chế tạo pin mặt trời màng mỏng cấu trúc Glass/ ITO/nanoZnO/CdS/CuInS ₂ /Me ..	113
4.2.1 Đặc trưng quang điện của pin mặt trời màng mỏng hệ Glass/ITO/nanoZnO/CdS/CuInS ₂ ...	115
4.2.1.1 Ảnh hưởng của chiều dày lớp hấp thụ CuInS ₂	115
4.2.1.2 Ảnh hưởng của lớp cửa sổ nano ZnO	118

Kết luận chương	119
KẾT LUẬN	121
TÀI LIỆU THAM KHẢO	122
Danh mục các công trình đã công bố của Luận án	134
Phụ lục	134

Danh mục ký hiệu và chữ viết tắt

Danh mục các ký hiệu

Ký hiệu	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
A	Quality factor	Hệ số phẩm chất
D	Average crystallite size	Kích thước tinh thể trung bình
E	Energy	Năng lượng
e	Electron	Điện tử
E_A	Ionization energy	Năng lượng ion hóa
E_C	Conduction band energy	Năng lượng vùng dẫn
E_F	Fermi energy	Năng lượng Fermi
E_g	Optical band gap energy	Độ rộng vùng cấm quang
E_V	Valence band energy	Năng lượng đỉnh vùng hoá trị
ff	fill factor	Hệ số điền đầy
h	Hole	Lỗ trống
J	Current density	Mật độ dòng
J_{max}	Current density at maximum power output	Mật độ dòng ở công suất ra cực đại
J_{SC}	Short circuit current density	Mật độ dòng ngắn mạch
R	Resistance between the contacts	Điện trở tiếp xúc
R_S	Serial resistance	Điện trở nối tiếp
R_{sh}	Shunt resistance	Điện trở ngắn mạch
R_{sheet}	Sheet resistance	Điện trở bề mặt
t	Time	Thời gian
T	Transmittance	Độ truyền qua
T_A	Absolute temperature	Nhiệt độ tuyệt đối
T_C	Calcined temperature	Nhiệt độ ủ

T_e	Environmental temperature	Nhiệt độ làm việc, nhiệt độ môi trường
T_s	Substrate temperature	Nhiệt độ đế
V	Voltage	Điện áp
V_{max}	Voltage at maximum power output	Điện áp ở công suất ra cực đại
V_{OC}	Open circuit voltage	Điện áp hở mạch
α	Absorption coefficient	Hệ số hấp thụ
δ	Thickness	Chiều dày
η	Conversion efficiency of the solar cell	Hiệu suất chuyển đổi của pin mặt trời
λ	Wavelength	Bước sóng
λ_{ex}	Excitation wavelength	Bước sóng kích thích
μ_e	Electron mobility	Độ linh động điện tử
μ_p	Hole mobility	Độ linh động lỗ trống
ρ	Resistivity	Điện trở suất

Danh mục các chữ viết tắt

Ký hiệu	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
AFM	Atomic Force Microscope	Hiển vi lực nguyên tử
CBD	Chemical Bath Deposition	Lắng đọng bể hóa học
CH	Chacopyrite structure	Cấu trúc Chacopyrite
CIS	Complex Impedance Spectroscopy	Phổ trở kháng phức
CVD	Chemical vapour deposition	Lắng đọng từ pha hơi hóa học
EDX	Energy Dispersive X-ray	Tán sắc năng lượng tia X
ETA	Extremely thin absorber	Chất hấp thụ chiều dày rất mỏng
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope	Hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FTO	Tin oxide doped Fluorine	Ôxit thiếc pha tạp Flo
FWHM	Full width at half maximum	Độ rộng bán cực đại
ILGAR	Ion Layer Gas Reaction	Phản ứng pha khí lớp ion
ITO	Tin oxide doped Indium	Ôxit thiếc pha tạp Indi
IZO	Zinc oxide doped Indium	Ôxit kẽm pha tạp Indi
PV	Photovoltaic Effect	Hiệu ứng quang điện
PMT	Solar cells	Tế bào mặt trời
SCAPS-1D	Solar Cell CAPacitance Simulator in 1 Dimension	CAP-mô phỏng một chiều pin mặt trời
SEM	Scanning Electron Microscope	Hiển vi điện tử quét
SPD	Spray Pyolysis Deposition	Phun phủ nhiệt phân
TCO	Transparent conducting oxide	Ôxit dẫn điện trong suốt
USPD	Ultrasonic Spray Pyolysis Deposition	Phun phủ nhiệt phân hỗ trợ siêu âm
UV-VIS	UV-VIS Spectrophotometer	Máy quang phổ hấp thụ UV-VIS
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

Danh mục các bảng

Bảng 1.1 Dự báo công suất năng lượng tái tạo năm 2030-2035 và năm 2050 [143]	18
Bảng 1.2 Các thông số đặc trưng của PMT CuInS ₂ lý tưởng và PMT CuInS ₂ thực đạt hiệu suất cao nhất hiện nay [71],[153].....	31
Bảng 1.3 Một số tính chất vật lý của vật liệu ZnO.....	39
Bảng 2.1 Bảng tóm tắt các phương pháp sử dụng để khảo sát các lớp chức năng	46
Bảng 2.2 Danh mục các hóa chất sử dụng.....	47
Bảng 2.3 Trị số đường kính aerosol phụ thuộc loại dung môi	48
Bảng 2.4 Các kiểu dao động của màng nano ZnO	51
Bảng 2.5 Các thông số kích thước màng ZnO phụ thuộc nhiệt độ lắng đọng	59
Bảng 2.6 Hàm lượng của các nguyên tố trong các mẫu	70
Bảng 2.7 Thông số điện của các mẫu	72
Bảng 2.8 Danh mục hóa chất sử dụng	73
Bảng 2.9 Các thông số cấu trúc và kích thước tinh thể của các mẫu CIS-06, CIS-08, CIS-12, CIS-21 và CIS-26.....	74
Bảng 2.10 Thành phần các nguyên tố trong các mẫu CIS-06, CIS-08, CIS-12, CIS-21, CIS-26 .	75
Bảng 2.11 Các thông số điện của mẫu lắng đọng với chiều dày khác nhau	78
Bảng 2.12 Danh mục hóa chất sử dụng	79
Bảng 2.13 Các thông số điện của các mẫu CdS lắng đọng	82
Bảng 3.1 Số liệu mô phỏng theo sơ đồ tương đương của hệ vật liệu Glass/ITO/nanoZnO/CdS/CuInS ₂ /Ag	91
Bảng 4.1 Các thông số đầu vào mô phỏng ảnh hưởng của nhiệt độ T_e	106
Bảng 4.2 Kết quả mô phỏng theo nhiệt độ T_e	107
Bảng 4.3 Thông số cơ bản đầu vào mô phỏng	109
Bảng 4.4 Các thông số của PMT mô phỏng bằng SCAPS-1D khi chiều dày lớp hấp thụ thay đổi	111
Bảng 4.5 Các thông số quang điện của pin mặt trời mô phỏng bằng SCAPS-1D.....	112
Bảng 4.6 Các thông số quang điện của pin mặt trời với chiều dày lớp hấp thụ khác nhau.....	116
Bảng 4.7 Các thông số đầu vào mô phỏng sử dụng trong trường hợp so sánh với mẫu thực nghiệm	116
Bảng 4.8 So sánh thông số của mẫu thực nghiệm PMT -10 và mẫu mô phỏng M05	118
Bảng 4.9 Các thông số quang điện của pin mặt trời với nồng độ muối kẽm acetat khác nhau.....	119

Danh mục các hình vẽ, đồ thị

Hình 1.1 Xu hướng tiêu thụ năng lượng toàn cầu từ 1990 đến 2040 [16]	16
Hình 1.2 Công suất các nguồn năng lượng tái tạo trong những năm gần đây (1) Năng lượng tái tạo hydro, (2) năng lượng gió, (3) năng lượng sinh khối, (4) năng lượng mặt trời, (5) năng lượng địa nhiệt [130]	17
Hình 1.3 Sự phát triển của các thế hệ pin mặt trời [17].....	20
Hình 1.4 Sơ đồ minh họa nguyên lý hoạt động của pin mặt trời	21
Hình 1.5 Cấu trúc một chiều của PMT chuyển tiếp PN đồng chất.....	22
Hình 1.6 Đồ thị mật độ dòng ngắn mạch J_{sc} phụ thuộc vào độ rộng vùng cấm E_g [9], [172]...	24
Hình 1.7 Đồ thị điện áp hở mạch V_{oc} phụ thuộc vào	25
Hình 1.8 Đồ thị hiệu suất quang điện η phụ thuộc.....	25
Hình 1.9 Đặc trưng J-V của PMT trong điều kiện trong tối và chiếu sáng [89]	26
Hình 1.10 Sơ đồ tương đương của PMT thực [183][180].....	27
Hình 1.11 Đồ thị phụ thuộc ảnh hưởng của các điện trở lên đặc trưng J-V sáng [180],[128],[89] a) Ảnh hưởng của R_s b) Ảnh hưởng của R_{sh}	27
Hình 1.12 Cấu trúc PMT màng mỏng chalcopyrite [11]	30
Hình 1.13 Trạng thái điện tử của bán dẫn khối(a), tinh thể nhỏ(b) và phân tử(c).....	33
Hình 1.14 Giảm đồ năng lượng của các bán dẫn.....	34
Hình 1.15 Giảm đồ năng lượng trong hai trường hợp (giả thiết rằng năng lượng vùng cấm của bán dẫn A lớn hơn bán dẫn B và các photon được hấp thụ trong B).....	35
Hình 1.16 Giảm đồ năng lượng của pin mặt trời cấu trúc nano	36
Hình 1.17 Sơ đồ các dạng cấu trúc của pin mặt trời cấu trúc nano.....	37
Hình 1.18 Cấu trúc tinh thể Wurtzite của vật liệu ZnO	38
Hình 1.19 Cấu trúc vùng năng lượng của hợp chất $A^{II}B^{VI}$ (a) và của ZnO (b)	40
Hình 1.20 Sơ đồ nguyên lý của phương pháp phun phủ nhiệt phân [95][160].....	41
Hình 1.21 Sơ đồ khối hệ phun phủ nhiệt phân hỗ trợ siêu âm.....	42
Hình 1.22 Hệ thiết bị USPD kết hợp ILGAR	44
Hình 2.1 Cấu trúc pin mặt trời màng mỏng cấu trúc nano	47
Hình 2.2 Ảnh FESEM của các mẫu màng nano ZnO lắng đọng ở $T_S=420^\circ C$ với các tỉ lệ thể tích của C_3H_7OH và nước (ảnh trái là độ phóng đại 100k, ảnh phải là độ phóng đại 25k) (a) $V_{C_3H_7OH}:V_{H_2O} = 3:3$ (b) $V_{C_3H_7OH}:V_{H_2O} = 3:2$ (c) $V_{C_3H_7OH}:V_{H_2O} = 3:1$	49
Hình 2.3 Sự va chạm của các aerosol lên trên bề mặt để nóng [144].....	50
Hình 2.4 Phổ tán xạ Raman của các mẫu màng nano ZnO lắng đọng ở $T_S=420^\circ C$	52
Hình 2.5 Kết quả tách phổ Raman thu được trong dải số sóng $300 \div 500 \text{ cm}^{-1}$ bằng kỹ thuật tách phổ trên cơ sở phân bố Lorentz.....	53