



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002711

(51) **H01L 31/00; H01L 31/0248; B32B 15/04;**
2020.01 **B32B 17/06**

(13) **Y**

(21) 2-2020-00095

(22) 30/10/2017

(67) 1-2017-04299

(45) 25/09/2021 402

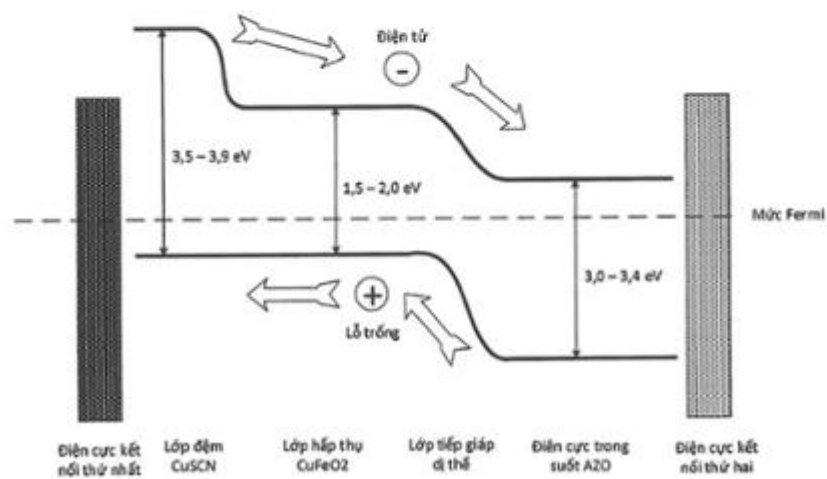
(43) 25/01/2018 358A

(73) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội (VN)
334 Nguyễn Trãi, quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Trần Thuật (VN); Thân Thị Cúc (VN); Bùi Bảo Thoa (VN); Nguyễn Minh
Hiếu (VN); Nguyễn Thị Bảo Trân (VN); Hoàng Ngọc Lam Hương (VN); Đặng Tuấn
Linh (VN); Bùi Văn Điệp (VN).

(54) **PIN MẶT TRỜI SỬ DỤNG VẬT LIỆU CẤU TRÚC DELAFOSIT VÀ PHƯƠNG PHÁP
CHẾ TẠO PIN MẶT TRỜI NÀY**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến pin mặt trời dạng màng mỏng dựa trên nền vật liệu hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit. Pin mặt trời này được chế tạo nhờ kỹ thuật phủ màng với các cách pha tạp vật liệu khác nhau để tạo được cấu trúc màng đa lớp như mong muốn sử dụng được trong pin mặt trời. Các vật liệu sử dụng trong giải pháp hữu ích là các loại vật liệu rẻ tiền có rất nhiều trên trái đất như đồng, sắt, nhôm, kẽm và oxy. Pin mặt trời chế tạo bằng phương pháp đề xuất trong giải pháp hữu ích có thể được đặt trên đế kính hoặc đế kim loại với diện tích lớn đem lại nhiều lợi thế trong chế tạo công nghiệp quy mô lớn.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích này thuộc lĩnh vực khoa học và công nghệ vật liệu ứng dụng trong việc chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng. Cụ thể là đề cập đến pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 cấu trúc delafosit và phương pháp chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng này.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện nay có rất nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng. Một trong số các phương pháp đó là pin mặt trời dạng màng mỏng dựa trên vật liệu silic vô định hình tăng cường hydro (a-Si:H). Pin mặt trời này dựa trên vật liệu silic tương đối rẻ tiền và có thể được chế tạo trên các đế cứng diện tích lớn bằng các phương pháp chân không như phủ màng hơi hoá học tăng cường plasma. Tuy nhiên pin mặt trời loại này gặp phải vấn đề suy giảm hiệu suất khi sử dụng lâu. Vấn đề này là do bản chất của vật liệu silic vô định hình, khi vật liệu này đạt đến trạng thái siêu bền (metastable). Một hướng cải tiến của pin mặt trời dạng này là thay thế lớp màng silic vô định hình bằng lớp màng silic tinh thể nano (nc-Si). Cấu trúc tinh thể sẽ giúp pin mặt trời không bị giảm hiệu suất sâu như pin sử dụng a-Si:H , tuy nhiên phương pháp chế tạo tương đối phức tạp.

Một loại pin mặt trời dạng màng mỏng khác đang được sử dụng trong sản xuất hiện nay trên thế giới là pin mặt trời dựa trên vật liệu bán dẫn CdTe (cadimi telurit - cadmium telluride). Pin mặt trời loại này có hiệu suất tương đối ổn định do vật liệu có cấu trúc tinh thể, không phải là cấu trúc vô định hình như a-Si:H . Pin mặt trời loại này cũng được chế tạo bằng các phương pháp phủ màng vật lý trong môi trường chân không trên đế kính diện tích lớn. Tuy nhiên nhược điểm của pin mặt trời dựa

trên vật liệu bán dẫn CdTe là sử dụng loại vật liệu độc hại với môi trường (là Cadimi) và loại vật liệu hiếm có giá thành tương đối đắt và ngày càng tăng (là Telurit). Chính vì hai yếu tố này dẫn đến tốc độ tăng trưởng ngày càng thấp của pin mặt trời dựa trên vật liệu bán dẫn CdTe.

Loại pin mặt trời dạng màng mỏng thứ ba đang được phát triển rất mạnh trên thế giới hiện nay là pin mặt trời dựa trên nền vật liệu đồng, indi (indium), gali (gallium) và lưu huỳnh (CIGS), với các biến thể sử dụng cả selen (CIGSSe). Đây là loại pin mặt trời có thể cho hiệu suất khá cao (lên tới 19%) trong quy mô chế tạo thử nghiệm. Pin mặt trời loại này cũng được chế tạo bằng các phương pháp chân không, trên dây chuyền sản xuất liên tục, trên các đế kính có diện tích lớn. Tuy nhiên pin mặt trời dạng này sử dụng hai loại vật liệu hiếm là indi và gali, dẫn đến việc khó có thể giảm được chi phí sản xuất với quy mô lớn.

Như vậy luôn tồn tại nhu cầu tạo ra vật liệu có hiệu suất chuyển đổi năng lượng quang năng - điện năng lớn dùng cho pin mặt trời, để giải quyết được các vấn đề về pin mặt trời dạng màng mỏng của các phương pháp nói trên, đem lại lợi ích kinh tế lớn, đóng góp vào một nền kinh tế tăng trưởng bền vững.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng lớp màng hấp thụ ánh sáng mặt trời là lớp CuFeO_2 cấu trúc delafosit (delafossite) bán dẫn loại p nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên của pin mặt trời dạng màng mỏng đã biết.

Để đạt được mục đích nêu trên, pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 có cấu trúc delafosit chế tạo trên đế kính phẳng theo giải pháp hữu ích bao gồm các lớp sau:

lớp màng ZnO pha tạp nhôm nằm bên trên đế kính dưới cùng,

lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại n nằm trong lớp màng ZnO pha tạp nhôm tại vị trí gần mặt tiếp giáp của lớp ZnO pha tạp nhôm và đế kính,

lớp màng hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit dẫn điện loại p nằm bên trên lớp màng ZnO pha tạp nhôm,

lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p nằm trong lớp màng hấp thụ CuFeO_2 tại vị trí gần mặt tiếp giáp phía trên của lớp này,

lớp màng dẫn điện bằng kim loại ở trên cùng,

lớp màng dẫn điện loại p CuSCN có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV nằm bên trên lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p.

Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 có cấu trúc delafosit được chế tạo trên đế kính phẳng nêu trên bao gồm các bước:

rửa sạch đế kính bằng một trong số các hóa chất dạng lỏng sau: axit, axeton, etanol và nước khử ion, và sau đó phơi khô,

phủ lớp màng ZnO pha tạp nhôm lên trên đế kính bằng phương pháp phún xạ sử dụng bia ZnO pha tạp nhôm, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại n được chế tạo bằng cách phún đồng thời bia ZnO pha tạp nhôm và bia nhôm nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 tới 15 giây tại thời điểm đầu tiên của quá trình phún xạ,

phủ lớp màng CuFeO_2 cấu trúc delafosit bằng phương pháp phún xạ sử dụng đồng thời bia hỗn hợp đồng (I) oxit và sắt (III) oxit theo tỉ lệ khối lượng là 1:1 và bia sắt oxit ba, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại p được chế tạo bằng cách phún thêm đồng thời bia đồng nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 tới 15 giây tại thời điểm cuối của quá trình phún xạ,

phủ lớp màng dẫn điện loại p CuSCN có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV bằng phương pháp chân không như phún xạ hoặc bốc bay

CuSCN, hoặc được phủ bằng phương pháp phủ quay dung dịch chứa CuSCN hoặc bằng phương pháp mạ CuSCN điện hóa,

phủ lớp điện cực kim loại trên cùng lên toàn bộ chồng chập các lớp,

ủ nhiệt toàn bộ pin tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 °C tới 700 °C để thu được pin mặt trời dạng màng mỏng trên nền chất hấp thụ CuFeO_2 có cấu trúc delafosit.

Theo một phương án khác, giải pháp hữu ích đề xuất pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 có cấu trúc delafosit chế tạo trên đế kim loại phẳng bao gồm các lớp được bố trí chồng chập như sau:

lớp màng hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit dẫn điện loại p nằm bên trên đế kim loại dưới cùng,

lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p nằm trong lớp màng hấp thụ CuFeO_2 tại gần mặt tiếp giáp phía trên của lớp này,

lớp màng ZnO pha tạp nhôm nằm bên trên lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p,

lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại n nằm trong lớp màng ZnO pha tạp nhôm tại gần mặt tiếp giáp bên trên,

lớp lưới điện cực bằng kim loại với cấu trúc lưới điện cực là các thanh dẫn điện mảnh nối bằng một bản dẫn điện ở giữa,

lớp màng dẫn điện loại p CuSCN có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV nằm bên trên đế kim loại và nằm bên dưới lớp màng hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit.

Giải pháp hữu ích cũng đề xuất quy trình chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 có cấu trúc delafosit chế tạo trên đế kim loại phẳng nêu trên, quy trình này bao gồm các bước:

rửa sạch để kim loại bằng một trong số các hóa chất dạng lỏng sau: axit, axeton, etanol và nước khử ion, và sau đó phơi khô,

phủ lớp màng dẫn điện loại p CuSCN có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV lên trên đế kim loại bằng phương pháp chân không như phún xạ hoặc bốc bay CuSCN, hoặc được phủ bằng phương pháp phủ quay dung dịch chứa CuSCN hoặc bằng phương pháp mạ CuSCN điện hóa,

phủ lớp màng CuFeO₂ cấu trúc delafosit lên trên đế kim loại bằng phương pháp phún xạ sử dụng đồng thời bia hỗn hợp đồng (I) oxit và sắt (III) oxit theo tỉ lệ khối lượng là 1:1 và bia sắt (III) oxit, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại p được chế tạo bằng cách phún thêm đồng thời bia đồng nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 tới 15 giây tại thời điểm đầu của quá trình phún xạ,

phủ lớp màng ZnO pha tạp nhôm lên trên lớp màng CuFeO₂ cấu trúc delafosit bằng phương pháp phún xạ sử dụng bia ZnO pha tạp nhôm, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại n được chế tạo bằng cách phún đồng thời bia ZnO pha tạp nhôm và bia nhôm nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 tới 15 giây tại thời điểm cuối của quá trình phún xạ,

phủ lưới điện cực kim loại bằng các phương pháp chân không như bốc bay hoặc phún xạ hoặc bằng phương pháp in lưới sử dụng keo dẫn điện,

ủ nhiệt toàn bộ pin tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 °C tới 700 °C để thu được pin mặt trời dạng màng mỏng trên đế kim loại sử dụng lớp hấp thụ CuFeO₂ cấu trúc delafosit.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1(a) và Hình 1(b) lần lượt là các hình vẽ thể hiện cấu trúc mặt cắt của pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO₂ có cấu trúc delafosit theo giải

pháp hữu ích được chế tạo trên đế kính khi không sử dụng lớp màng CuSCN và khi có sử dụng lớp màng CuSCN.

Hình 2(a) và Hình 2(b) lần lượt là các hình vẽ thể hiện cấu trúc mặt cắt của pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 cấu trúc delafosit theo giải pháp hữu ích được chế tạo trên đế kim loại khi không sử dụng lớp màng CuSCN và khi có sử dụng lớp màng CuSCN.

Hình 3(a) và Hình 3(b) lần lượt là các giản đồ năng lượng của pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 cấu trúc delafosit theo giải pháp hữu ích được chế tạo trên đế kính khi không sử dụng lớp màng CuSCN và khi có sử dụng lớp màng CuSCN.

Hình 4(a) và Hình 4(b) lần lượt thể hiện các quy trình chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 cấu trúc delafosit theo giải pháp hữu ích được chế tạo trên đế kính và trên đế kim loại.

Hình 5 là giản đồ tán xạ tia X của các màng mỏng CuFeO_2 cấu trúc delafosit với độ pha tạp đồng thay đổi, đặc trưng bằng thời gian phún xạ bia đồng trong thời gian nằm trong khoảng từ 2 phút tới 6 phút.

Hình 6 là phổ Raman trên mẫu màng mỏng CuFeO_2 cấu trúc delafosit với độ pha tạp đồng tương ứng với thời gian phún xạ bia đồng 2 phút.

Hình 7 là đồ thị biểu thị sự phụ thuộc của nồng độ hạt tải, độ linh động hạt tải và hệ số Hall của các mẫu màng mỏng CuFeO_2 cấu trúc delafosit với độ pha tạp đồng thay đổi, đặc trưng bằng thời gian phún xạ bia đồng trong thời gian nằm trong khoảng từ 2 phút tới 6 phút.

Hình 8 là đồ thị biểu thị sự phụ thuộc của điện trở bề mặt lớp ZnO pha tạp nhôm (ZnO:Al hay AZO) với độ pha tạp được đặc trưng bằng thời gian phún xạ bia

nhôm. Điện trở bề mặt được so sánh với màng mỏng CuSCN chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích được mô tả ở đây bao gồm các cấu trúc pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 cấu trúc delafosit để hấp thụ ánh sáng mặt trời. Pin mặt trời này có thể được chế tạo trên đế kính với cấu trúc được minh họa trên Hình 1 và chế tạo trên đế kim loại được minh họa trên Hình 2. Chi tiết cấu trúc các pin được mô tả như sau:

Hình 1a thể hiện cấu trúc pin mặt trời dạng màng mỏng trên đế thủy tinh (kính) theo giải pháp hữu ích này. Trên đế thủy tinh ban đầu phẳng 1.6, có bề dày nằm trong khoảng từ 1 mm tới 5 mm, đã được rửa sạch được phủ một lớp màng trong suốt dẫn điện loại n ZnO pha tạp nhôm (AZO) 1.4, có bề dày nằm trong khoảng từ 100 nm tới 2 μm . Màng này được pha tạp thêm Al, lớp 1.5, có bề dày nằm trong khoảng từ 1 nm tới 10 nm, tại vị trí gần sát với đế kính 1.6. Bên trên lớp màng AZO là màng CuFeO_2 cấu trúc delafosit 1.3, có bề dày nằm trong khoảng từ 100 nm tới 2 μm . Màng CuFeO_2 1.3 này được pha tạp thêm Cu, lớp 1.2, có bề dày nằm trong khoảng từ 1 nm tới 10 nm, trong điều kiện chế tạo có thêm khí oxy, ví dụ như sử dụng hỗn hợp khí Ar và từ 10% tới 50% khí oxy cho phương pháp phún xạ, tại vị trí gần sát với ranh giới bên trên của màng CuFeO_2 1.3, nhằm tăng cường độ dẫn điện loại p. Lớp vật liệu màng mỏng 1.1 trên cùng là kim loại làm bằng nhôm, bạc hoặc vàng, có bề dày nằm trong khoảng từ 100 nm tới 600nm. Bằng cách xếp lớp và đặc biệt các lớp pha tạp 1.5 và 1.2 như trên, tập hợp màng mỏng thu được tạo thành một pin mặt trời có lớp hấp thụ chính là lớp màng CuFeO_2 cấu trúc delafosit. Hình 1b minh họa một cấu trúc biến thể của pin mặt trời được thể hiện trên Hình 1a, trong đó xen kẽ giữa lớp màng CuFeO_2 cấu trúc delafosit 1.3 và lớp màng kim loại 1.1 là một

lớp màng CuSCN 1.7 dẫn điện loại p, có bề dày nằm trong khoảng từ 100 nm tới 300 nm.

Hình 2a minh họa cấu trúc pin mặt trời dạng màng mỏng trên đế kim loại được đề xuất theo giải pháp hữu ích này. Trên đế kim loại 1.9, có bề dày nằm trong khoảng từ 300 μm tới 1 mm đã được rửa sạch, lớp màng hấp thụ ánh sáng mặt trời CuFeO_2 cấu trúc delafosit 1.3, có bề dày nằm trong khoảng từ 100 nm tới 2 μm , được phủ. Lớp 1.3 này được pha tạp thêm Cu, lớp 1.2, có bề dày nằm trong khoảng từ 1 nm tới 10 nm, trong điều kiện có khí oxy, ví dụ như sử dụng hỗn hợp khí Ar và từ 10% tới 50% khí oxy cho phương pháp phún xạ tại vị trí gần sát ranh giới giữa lớp 1.3 và đế kim loại 1.9. Bên trên lớp CuFeO_2 1.3 là lớp màng trong suốt dẫn điện loại n AZO 1.4, có bề dày nằm trong khoảng từ 100 nm tới 2 μm . Tương tự, lớp màng 1.4 này được pha tạp thêm Al, lớp 1.5, có bề dày nằm trong khoảng từ 1 nm tới 10 nm, tại vị trí sát với ranh giới bên trên của lớp màng 1.4. Trên cùng, một lưới điện cực kim loại bằng nhôm, bạc, vàng 1.8, có bề dày nằm trong khoảng từ 100 nm tới 600nm, được đặt. Lưới điện cực có dạng thanh mảnh xếp song song với nhau và ở giữa vuông góc với các thanh mảnh là một thanh lớn kết nối các thanh nhỏ lại với nhau. Bằng cách xếp các lớp vật liệu và đặc biệt là lớp pha tạp thêm 1.5 và 1.2 tại vị trí như minh họa trên Hình 2a, chồng các màng mỏng này tạo thành một pin mặt trời có lớp hấp thụ là CuFeO_2 cấu trúc delafosit, trên đế kim loại. Hình 2b minh họa cấu trúc một biến thể của pin mặt trời minh họa trên Hình 2a, trong đó có một lớp CuSCN 1.7 xen kẽ giữa lớp hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit 1.3 và đế kim loại 1.9.

Hình 3a minh họa giản đồ năng lượng vùng cấm của pin mặt trời minh họa trên Hình 1a và Hình 2a. Vùng 2.1 là vùng năng lượng điện tử của điện cực kết nối thứ nhất với lớp hấp thụ CuFeO_2 2.6 dẫn điện loại p. Vùng 2.2 là vùng năng lượng điện tử của điện cực kết nối thứ hai với lớp trong suốt AZO 2.7 dẫn điện loại n. Mức năng lượng Fermi được thể hiện bằng đường gạch 2.3 là đồng đều trong toàn bộ các

lớp. Vùng đệm 2.8 chính là vùng điện tích không gian, hoặc vùng chuyển tiếp giữa lớp bán dẫn loại n 2.7 và bán dẫn loại p 2.6. Độ rộng vùng cấm của lớp bán dẫn CuFeO_2 2.6 là nằm trong khoảng từ 1,5 eV tới 2,0 eV. Độ rộng vùng cấm của lớp bán dẫn AZO 2.7 loại n là nằm trong khoảng từ 3,0 eV tới 3,2 eV. Khi một lượng tử ánh sáng (một photon) được hấp thụ, nếu năng lượng photon đủ lớn sẽ tạo ra một cặp lỗ trống 2.5 và điện tử 2.4. Chuyển động khuếch tán của điện tử 2.4 và lỗ trống 2.5 giữa các lớp được thể hiện bằng mũi tên. Với cách xếp lớp các màng mỏng như được minh họa trên Hình 1a và Hình 2a, điện tử 2.4, được tạo ra bởi một hấp thụ photon tại lớp 2.6, có thể di chuyển cả về điện cực 2.1 và lớp AZO 2.7 rồi đến điện cực 2.2. Trong khi đó lỗ trống 2.5 dịch chuyển về điện cực 2.1 dễ dàng hơn nhiều so với sang lớp AZO 2.7 rồi đến điện cực 2.2. Việc khó dịch chuyển sang lớp AZO 2.7 của lỗ trống 2.5 là do hàng rào thế tạo bởi tiếp giáp giữa lớp bán dẫn CuFeO_2 2.6 và lớp AZO 2.7. Như vậy tổng hợp lại dịch chuyển, ta sẽ có một sự dịch chuyển ưu tiên của lỗ trống 2.5 sang phía điện cực 2.1 và không có dịch chuyển ưu tiên sang một phía điện cực của các điện tử 2.4. Chính sự dịch chuyển ưu tiên này sẽ tạo ra dòng điện, hay nói cách khác tạo thành pin mặt trời, khi các photon được hấp thụ.

Hình 3b minh họa cấu trúc vùng năng lượng của pin mặt trời được thể hiện trên Hình 1b và Hình 2b. Cấu trúc vùng năng lượng này chỉ khác cấu trúc vùng năng lượng được minh họa trên Hình 3a duy nhất tại lớp CuSCN 2.9 có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV tới 3,9 eV. Chính độ rộng vùng cấm này sẽ tạo ra một hàng rào thế ngăn cản sự dịch chuyển của điện tử 2.4 sang phía điện cực 2.1. Như vậy với cấu trúc pin mặt trời như được thể hiện trên Hình 1b và Hình 2b, dòng dịch chuyển ưu tiên của điện tử 2.4 sang điện cực 2.2 và ưu tiên của lỗ trống 2.5 sang điện cực 2.1 được tạo ra. Chính sự ưu tiên cho cả điện tử và lỗ trống sẽ tạo dòng điện lớn hơn của pin mặt trời khi hấp thụ photon. Điều này sẽ đem lại pin mặt trời có hiệu

suất cao hơn so với pin mặt trời có cấu trúc được thể hiện trên Hình 1a hoặc Hình 2a.

Để chế tạo các pin mặt trời, quy trình được minh họa trên Hình 4a mô tả quá trình từng bước phủ các màng mỏng cấu thành nên pin mặt trời được thể hiện trên Hình 1 và Hình 4b mô tả từng bước phủ các màng mỏng cấu thành nên pin mặt trời được thể hiện trên Hình 2.

Hình 4a minh họa quy trình chế tạo pin mặt trời trên đế kính có cấu trúc được thể hiện trên Hình 1. Xuất phát điểm 3.1 của quy trình chế tạo là đế kính phẳng có độ trong suốt tương đối cao. Tại bước xử lý đầu tiên 3.2, đế kính sẽ được rửa sạch bằng dung dịch piranha, hỗn hợp H_2SO_4 98% và H_2O_2 30% theo tỉ lệ 3:1, trong bể chứa dung dịch có kèm rung siêu âm bằng cách sử dụng các đầu rung siêu âm nhúng trong bể chứa. Quá trình rửa có thể được tiến hành theo dạng một bước bằng dung dịch piranha hoặc hai bước có kèm rửa trong axeton và etanol sau bước rửa bằng dung dịch piranha. Tại bước chế tạo tiếp theo 3.3, đế kính rửa sạch được phủ một lớp trong suốt dẫn điện loại n AZO. Việc phủ màng AZO được tiến hành bằng phương pháp phún xạ, sử dụng bia là hỗn hợp ZnO và Al_2O_3 và bia Al. Lớp màng AZO thực tế là màng mỏng ZnO pha tạp thêm Al, do đó bia hỗn hợp ZnO và Al_2O_3 nhằm tạo lớp màng cơ sở AZO và bia Al nhằm điều khiển việc pha tạp thêm Al vào màng cơ sở AZO theo ý muốn. Điều kiện phún xạ như sau: áp suất chân không được duy trì trong khoảng 500 tới 5000 Pa, mật độ công suất nguồn phún xạ xoay chiều tần số 13,56 MHz áp dụng lên bia hỗn hợp ZnO và Al_2O_3 là nằm trong khoảng từ 2 W/cm^2 tới 4,5 W/cm^2 , hỗn hợp khí sử dụng là Ar pha thêm từ 10% tới 50% oxy với lưu lượng nằm trong khoảng từ 10 sccm tới 50 sccm. Lớp màng AZO được tăng cường nhôm bằng cách bật thêm nguồn phún xạ một chiều lên bia Al, với mật độ công suất nằm trong khoảng từ 2 W/cm^2 tới 4,5 W/cm^2 , trong vòng từ 1 tới 15 giây, tại những thời điểm phún xạ đầu tiên nhằm tạo ra được lớp pha tạp thêm nhôm, lớp

1.5 trên Hình 1. Tại bước chế tạo màng mỏng thứ hai, bước 3.4, lớp màng hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit được phủ chồng lên lớp AZO. Lớp màng này được chế tạo bằng phương pháp phún xạ sử dụng đồng thời bia hỗn hợp sắt (III) oxit và đồng (I) oxit, bia sắt (III) oxit và bia đồng nguyên chất. Bia hỗn hợp sắt (III) oxit và đồng (I) oxit nhằm chế tạo màng mỏng cơ sở CuFeO_2 , bia sắt (III) oxit nhằm điều chỉnh được nồng độ sắt (III) và bia đồng nhằm điều chỉnh nồng độ đồng một trong màng cơ sở. Điều kiện phún xạ màng CuFeO_2 như sau: áp suất chân không được duy trì trong nằm trong khoảng từ 500 tới 5000 Pa, mật độ công suất nguồn phún xạ xoay chiều tần số 13,56 MHz áp dụng lên bia hỗn hợp sắt oxit (III) và oxyt đồng một là nằm trong khoảng từ 2 W/cm^2 tới 4,5 W/cm^2 , mật độ công suất nguồn phún xạ xoay chiều tần số 13,56 MHz áp dụng lên bia sắt (III) oxit là nằm trong khoảng từ 2 W/cm^2 tới 4,5 W/cm^2 , hỗn hợp khí sử dụng là Ar với lưu lượng nằm trong khoảng từ 10 sccm tới 50 sccm. Lớp màng pha tạp đồng, lớp 1.2 như được thể hiện trên Hình 1, được chế tạo bằng cách phún thêm bia đồng nguyên chất trong khoảng thời gian từ 1 giây tới 15 giây, với mật độ công suất nguồn phún xạ một chiều nằm trong khoảng từ 2 W/cm^2 tới 4,5 W/cm^2 , đồng thời đưa thêm oxy, với tỉ lệ pha loãng trong Ar là nằm trong khoảng từ 10% tới 50%, vào buồng phún xạ chân không. Trong trường hợp pin mặt trời có sử dụng lớp dẫn điện loại p CuSCN 1.7, lớp này sẽ được phủ tại bước 3.7 bằng phương pháp bốc bay nhiệt trực tiếp CuSCN hoặc bằng phương pháp phủ quay dung dịch hoặc bằng phương pháp mạ điện hóa học. Tại bước chế tạo màng mỏng tiếp theo, bước 3.5, lớp điện cực mặt trên 1.1 sẽ được phủ lên trên cùng bằng các phương pháp phủ màng chân không như bốc bay nhiệt, bốc bay chùm điện tử hoặc phún xạ. Tại bước chế tạo cuối cùng, 3.6 cho pin không có lớp CuSCN hoặc 3.8 cho pin có lớp CuSCN, các pin cuối cùng sẽ thu được sau khi ủ nhiệt toàn bộ pin.

Hình 4b minh họa quy trình chế tạo pin mặt trời trên đế kim loại có cấu trúc như được thể hiện trên Hình 2. Xuất phát điểm 3.9 của quy trình là một đế kim loại phẳng 1.9. Kim loại có thể là sắt, nhôm, thép hoặc hợp kim. Tại bước xử lý đầu tiên 3.10, đế kim loại 1.9 được rửa sạch bằng các hóa chất dạng lỏng. Đế kim loại 1.9 đóng vai trò là một điện cực để dẫn các hạt tải điện ra mạch ngoài khi pin mặt trời được sử dụng. Nếu pin mặt trời có sử dụng lớp dẫn điện loại p CuSCN 1.7, lớp này sẽ được phủ tại bước 3.7 bằng phương pháp bốc bay nhiệt hoặc phủ quay dung dịch chứa CuSCN hoặc bằng phương pháp mạ điện hóa. Tại bước chế tạo tiếp theo 3.4, lớp màng hấp thụ của pin mặt trời CuFeO_2 delafosit 1.3 sẽ được phủ lên bằng phương pháp phun xạ sử dụng đồng thời bia hỗn hợp sắt oxit và oxyt đồng, bia sắt oxit và bia đồng nguyên chất như được mô tả chi tiết tại phần nêu trên có dựa vào Hình 4a. Tại bước này, lớp màng CuFeO_2 sẽ được pha tạp thêm tại những thời điểm ban đầu để tạo thành lớp pha tạp tăng cường loại p 1.2. Sau đó lớp màng trong suốt dẫn điện AZO 1.4 sẽ được phủ lên bằng phương pháp phun xạ sử dụng đồng thời bia hỗn hợp ZnO và Al_2O_3 và nhôm ở bước 3.3, điều kiện chi tiết như được mô tả tại phần nêu trên có dựa vào Hình 4a. Tại thời điểm cuối của bước này, nhôm sẽ được phun thêm nhằm chế tạo lớp pha tạp tăng cường loại n 1.5 cho lớp AZO 1.4. Cuối cùng lớp lưới điện cực kim loại bên trên 1.8 sẽ được chế tạo bằng phương pháp phủ màng chân không như phun xạ, bốc bay hoặc bằng phương pháp in lụa sử dụng keo dẫn điện. Cuối cùng pin mặt trời không có lớp CuSCN sẽ thu được tại bước 3.12, pin mặt trời có lớp CuSCN thu được tại bước 3.13, sau khi trải qua quá trình ủ nhiệt toàn bộ pin.

Hình 5 minh họa giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CuFeO_2 cấu trúc delafosit được sử dụng trong các pin mặt trời dạng màng mỏng theo giải pháp hữu ích này. Giản đồ nhiễu xạ tia X là một phương pháp hay dùng nhất để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu dạng màng mỏng hoặc dạng khối. Màng mỏng CuFeO_2 được chế tạo bằng phương pháp đồng phun xạ sử dụng ba bia phun xạ. Bia thứ nhất là hợp chất

oxit Cu_2O và Fe_2O_3 với tỉ lệ khối lượng là 1:1, bia thứ hai là oxit Fe_2O_3 , bia thứ ba là Cu nguyên chất. Bia thứ nhất và bia thứ hai được phún đồng thời, bia thứ ba được phún trong khoảng thời gian nhất định nhằm pha tạp thêm Cu vào màng mỏng. Thời gian phún Cu, còn được gọi là thời gian pha tạp thêm Cu, thay đổi từ 2 phút, đến 4 phút và 6 phút. Chi tiết các điều kiện phún xạ màng mỏng CuFeO_2 có thể được tham khảo trên bài báo “Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu dựa trên nền đồng I oxit và sắt III oxit cho các ứng dụng pin mặt trời - Optical study of cuprous oxyde and ferric oxyde based materials for applications in low cost solar cells” của tác giả Nguyễn Trần Thuật đăng trên tạp chí “Journal of Electronic Materials” số 45 trang 2407 năm 2016. Trên giản đồ nhiễu xạ phân tích trên ba mẫu màng CuFeO_2 với thời gian phún Cu thay đổi, ta có thể quan sát thấy đỉnh ứng với góc nhiễu xạ $35,6^\circ$. Đỉnh này chính là đỉnh nhiễu xạ của họ mặt phẳng (012) của tinh thể delafosit. Cấu trúc tinh thể của màng mỏng CuFeO_2 còn được khẳng định thêm bằng phép đo phổ tán xạ Raman, được minh họa trên Hình 6. Phương pháp tán xạ Raman cũng thường được sử dụng để xác định các dao động tập thể của các nguyên tử trong mạng tinh thể. Phổ Raman thể hiện trên Hình 6 được phân tích trên màng mỏng CuFeO_2 có thời gian pha tạp thêm Cu là 2 phút. Bằng phương pháp mô phỏng đỉnh Raman bằng các đỉnh Gauss, ta thu được một đỉnh Gauss chính tại vị trí 663 cm^{-1} . Đỉnh này tương ứng với tinh thể delafosit của vật liệu CuFeO_2 .

Hình 7 minh họa tính chất truyền tải của các màng CuFeO_2 cấu trúc delafosit như nồng độ hạt tải điện cơ bản (họa tiết hình vuông), độ linh động hạt tải (họa tiết hình tròn) và hệ số Hall (họa tiết hình tam giác). Như đã được chỉ ra trong cộng đồng khoa học vật liệu, CuFeO_2 cấu trúc delafosit là loại vật liệu bán dẫn loại p hấp thụ khá tốt trong vùng khả kiến, các màng mỏng CuFeO_2 được chế tạo nhằm tới dùng trong pin mặt trời theo giải pháp hữu ích này, có hệ số Hall dương. Hệ số Hall của

vật liệu lớn hơn 0 chính là một đặc điểm bản chất cho biết các hạt tải cơ bản của vật liệu là lỗ trống, hay vật liệu là bán dẫn loại p.

Hình 8 minh họa điện trở bề mặt của màng mỏng dẫn điện loại n trong suốt AZO (đường liền nét có họa tiết) và của màng mỏng dẫn điện loại p CuSCN (đường gạch) được sử dụng để chế tạo pin mặt trời theo giải pháp hữu ích này. Chi tiết điều kiện chế tạo màng mỏng AZO bằng phương pháp phun xạ có thể được tham khảo trong bài báo có tên “Nghiên cứu tối ưu chế tạo màng mỏng dẫn điện loại n trong suốt ZnO:Al ứng dụng trong pin mặt trời dựa trên nền vật liệu bán dẫn oxit - Optimization study of the synthesis of ZnO:Al as n-type transparent conductive layer in applications for oxide semiconductor based solar cells” của tác giả chính Nguyễn Trần Thuật, trên tạp chí “Journal of Electronic Materials” số 45, trang 2442 năm 2016. Cụ thể màng AZO được phun xạ bằng cách sử dụng đồng thời hai bia phun xạ. Bia thứ nhất là bia hỗn hợp ZnO và Al_2O_3 tỉ lệ khối lượng 98:2, bia thứ hai là nhôm nguyên chất. Bia thứ nhất được sử dụng liên tục, bia thứ hai được sử dụng với thời gian hữu hạn. Bằng cách thay đổi thời gian phun trên bia thứ hai từ 2 phút đến 6 phút, nhôm có thể được pha tạp thêm vào màng mỏng AZO cuối cùng thu được. Chi tiết điều kiện chế tạo màng mỏng dẫn điện loại p CuSCN bằng phương pháp bốc bay nhiệt có thể được tham khảo tại luận văn có tên “Chế tạo vật liệu dẫn lỗ trống vô cơ CuSCN ứng dụng trong pin mặt trời trên nền vật liệu perovskite - Synthesis of inorganic hole transport medium CuSCN for applications in perovskite materials based solar cell” của tác giả Nguyễn Thị Bảo Trân, Khoa Khoa học Vật liệu Tiên tiến và Công nghệ Nano, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội. Cụ thể, vật liệu CuSCN dạng bột được sử dụng với cách gia nhiệt thật nhanh để bột CuSCN bốc hơi rất nhanh trong chân không cao, tránh bị phân hủy thành các hợp chất khác. Hình 8 cho thấy điện trở bề mặt của màng CuSCN thấp hơn màng AZO, và điện trở

của cả hai màng đều có thể được ứng dụng rất tốt trong pin mặt trời theo giải pháp hữu ích này.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Pin mặt trời theo giải pháp hữu ích có cấu trúc như được đề xuất và được chế tạo theo quy trình theo giải pháp hữu ích chỉ sử dụng các loại vật liệu rẻ tiền như đồng, sắt, nhôm, kẽm và oxyt của các kim loại trên, có tiềm năng lớn trong việc giảm chi phí vật liệu pin mặt trời. Hơn nữa pin mặt trời được đề xuất theo giải pháp hữu ích có thể được chế tạo trên đế kính hoặc đế kim loại với diện tích lớn, thích hợp cho quy trình sản xuất công nghiệp với quy mô lớn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 có cấu trúc delafosit được chế tạo trên đế kính phẳng, pin mặt trời này bao gồm các lớp được bố trí chồng chập như sau:

lớp màng ZnO pha tạp nhôm (1.4) nằm bên trên đế kính (1.6) dưới cùng, lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại n (1.5) nằm trong lớp màng ZnO pha tạp nhôm tại vị trí gần mặt tiếp giáp của lớp ZnO pha tạp nhôm (1.4) và đế kính (1.6),

lớp màng hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit (1.3) dẫn điện loại p nằm bên trên lớp màng ZnO pha tạp nhôm (1.4),

lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p (1.2) nằm trong lớp màng hấp thụ CuFeO_2 (1.3) tại vị trí gần mặt tiếp giáp phía trên của lớp này,

lớp màng dẫn điện bằng kim loại (1.1) ở trên cùng,

lớp màng dẫn điện loại p CuSCN (1.7) có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV nằm bên trên lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p (1.2).

2. Quy trình chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng, quy trình này bao gồm các bước:

rửa sạch đế kính (1.6) bằng một trong số các hóa chất dạng lỏng sau: axit, axeton, etanol và nước khử ion, và sau đó phơi khô,

phủ lớp màng ZnO pha tạp nhôm (1.4) lên trên đế kính (1.6) này bằng phương pháp phún xạ sử dụng bia ZnO pha tạp nhôm, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại n (1.5) được chế tạo bằng cách phún đồng thời bia ZnO pha tạp nhôm và bia nhôm nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 tới 15 giây tại thời điểm đầu tiên của quá trình phún xạ,

phủ lớp màng CuFeO_2 cấu trúc delafosit (1.3) bằng phương pháp phún xạ sử dụng đồng thời bia hỗn hợp đồng (I) oxit và sắt (III) oxit theo tỉ lệ khối lượng là 1:1 và bia sắt (III) oxit, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại p (1.2) được chế tạo bằng cách phún thêm đồng thời bia đồng nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 tới 15 giây tại thời điểm cuối của quá trình phún xạ,

phủ lớp màng dẫn điện loại p CuSCN (1.7) có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV bằng phương pháp chân không như phún xạ hoặc bốc bay CuSCN , hoặc được phủ bằng phương pháp phủ quay dung dịch chứa CuSCN hoặc bằng phương pháp mạ CuSCN điện hóa,

phủ lớp điện cực kim loại trên cùng lên toàn bộ chồng chập các lớp nêu trên, ủ nhiệt toàn bộ pin tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 °C tới 700 °C để thu được pin mặt trời dạng màng mỏng trên nền chất hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit.

3. Pin mặt trời dạng màng mỏng sử dụng vật liệu CuFeO_2 cấu trúc delafosit được chế tạo trên đế kim loại phẳng, pin này bao gồm các lớp được bố trí chồng chập như sau:

lớp màng hấp thụ CuFeO_2 cấu trúc delafosit (1.3) dẫn điện loại p nằm bên trên đế kim loại (1.9) dưới cùng, lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p (1.2) nằm trong lớp màng hấp thụ CuFeO_2 (1.3) tại gần mặt tiếp giáp phía trên của lớp này,

lớp màng ZnO pha tạp nhôm (1.4) nằm bên trên lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại p (1.2),

lớp màng pha tạp tăng cường dẫn điện loại n (1.5) nằm trong lớp màng ZnO pha tạp nhôm (1.4) tại gần mặt tiếp giáp bên trên,

lớp lưới điện cực (1.8) bằng kim loại với cấu trúc lưới điện cực là các thanh dẫn điện mảnh nối bằng một bản dẫn điện ở giữa,

lớp màng dẫn điện loại p CuSCN (1.7) có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV nằm bên trên đế kim loại (1.9) và nằm bên dưới lớp màng hấp thụ CuFeO₂ cấu trúc delafosit (1.3).

4. Quy trình chế tạo pin mặt trời dạng màng mỏng, quy trình này bao gồm các bước sau:

rửa sạch đế kim loại bằng một trong số các hóa chất dạng lỏng sau: axit, axeton, etanol và nước khử ion, và sau đó phơi khô,

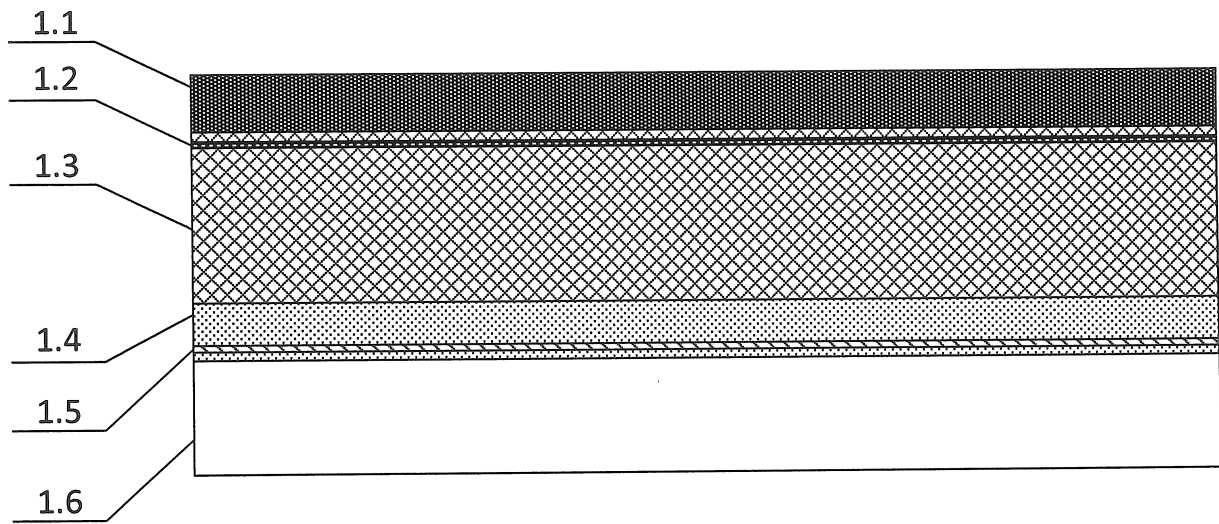
phủ lớp màng dẫn điện loại p CuSCN (1.7) có độ rộng vùng cấm nằm trong khoảng từ 3,5 eV đến 3,9 eV lên trên đế kim loại bằng phương pháp chân không như phún xạ hoặc bốc bay CuSCN, hoặc được phủ bằng phương pháp phủ quay dung dịch chứa CuSCN hoặc bằng phương pháp mạ CuSCN điện hóa,

phủ lớp màng CuFeO₂ có cấu trúc delafosit (1.3) lên trên đế kim loại bằng phương pháp phún xạ sử dụng đồng thời bia hỗn hợp đồng (I) oxit và sắt (III) oxit theo tỉ lệ khối lượng là 1:1 và bia sắt (III) oxit, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại p (1.2) được chế tạo bằng cách phún thêm đồng thời bia đồng nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 giây tới 15 giây tại thời điểm đầu của quá trình phún xạ,

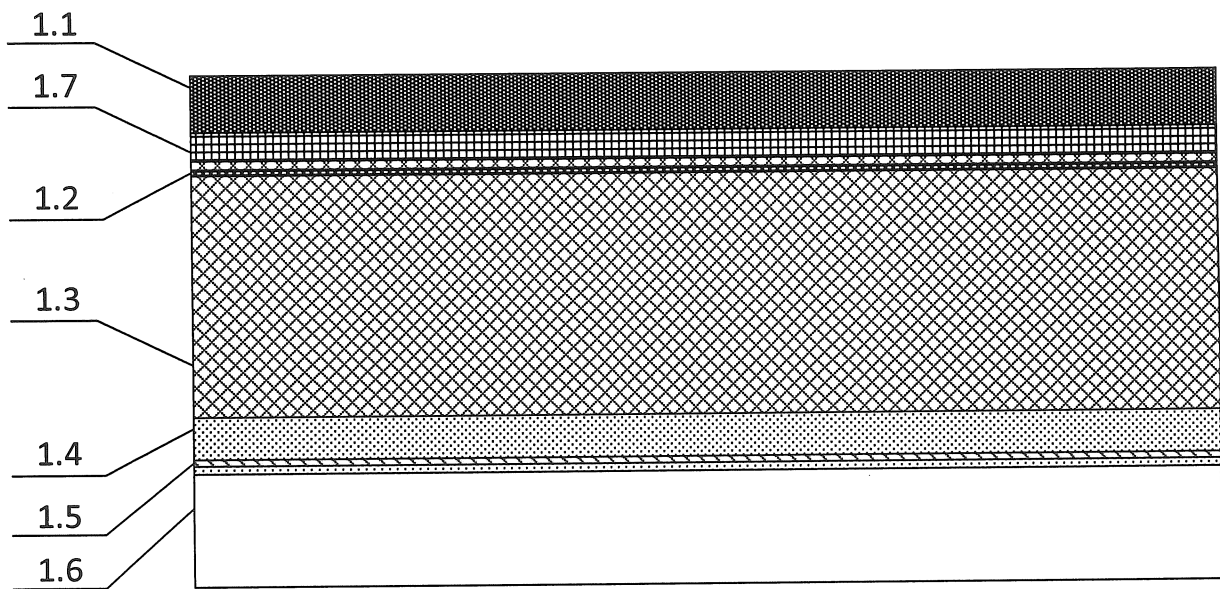
phủ lớp màng ZnO pha tạp nhôm (1.4) lên trên lớp màng CuFeO₂ cấu trúc delafosit (1.3) bằng phương pháp phún xạ sử dụng bia ZnO pha tạp nhôm, tại bước này lớp màng tăng cường dẫn điện loại n (1.5) được chế tạo bằng cách phún đồng thời bia ZnO pha tạp nhôm và bia nhôm nguyên chất trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 tới 15 giây tại thời điểm cuối của quá trình phún xạ,

phủ lưới điện cực kim loại (1.8) bằng các phương pháp chân không như bốc bay hoặc phún xạ hoặc bằng phương pháp in lưới sử dụng keo dẫn điện,

ủ nhiệt toàn bộ pin tại nhiệt độ từ 200 °C tới 700 °C để thu được pin mặt trời dạng màng mỏng trên đế kim loại sử dụng lớp hấp thụ CuFeO₂ cấu trúc delafosit.

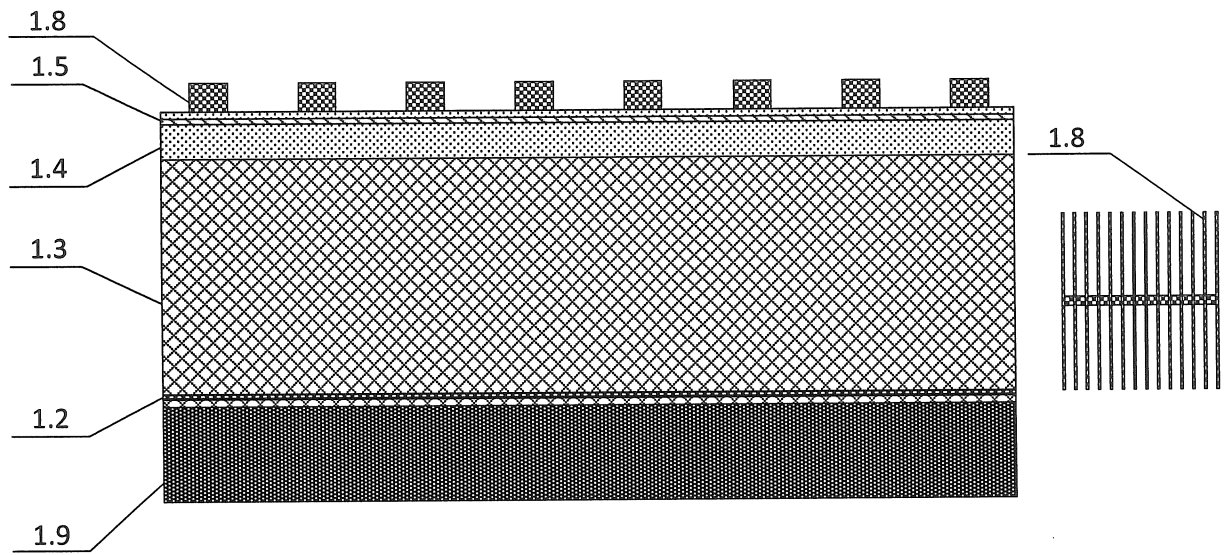


(a)

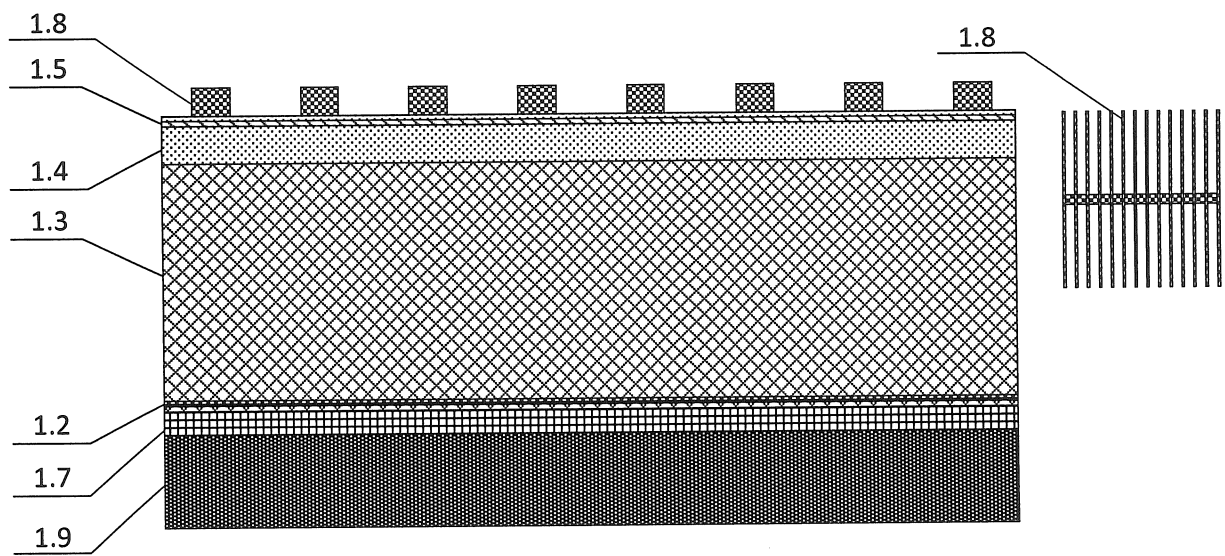


(b)

Hình 1

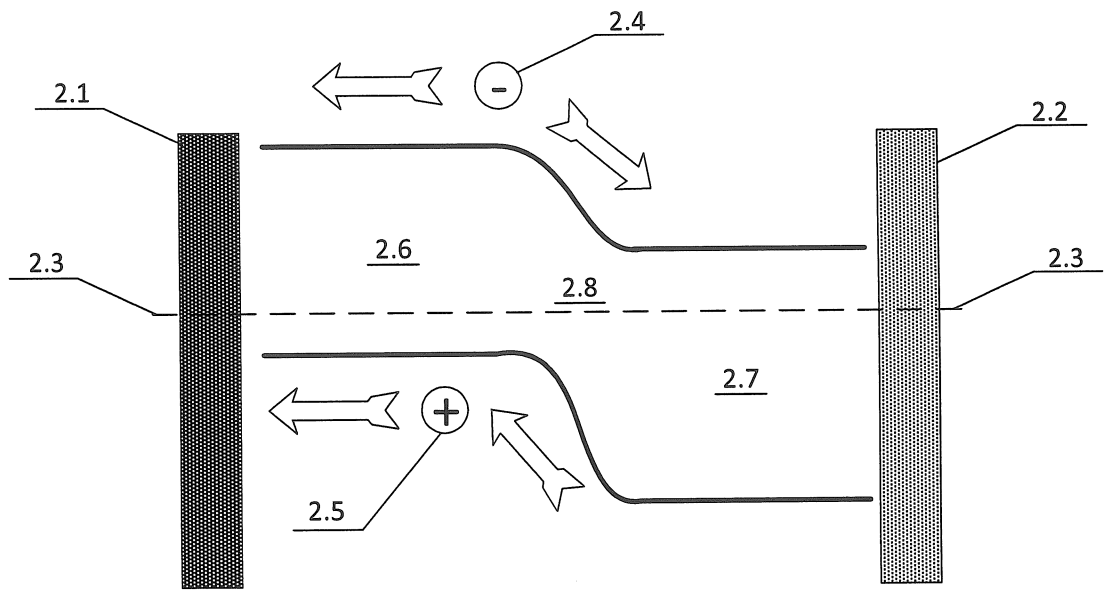


(a)

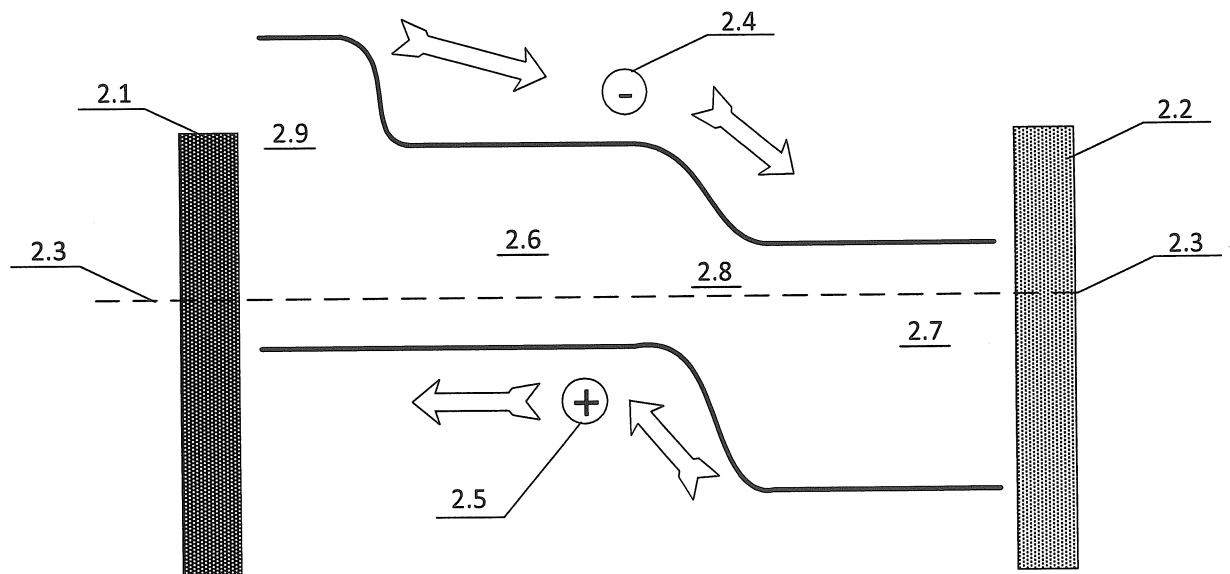


(b)

Hình 2

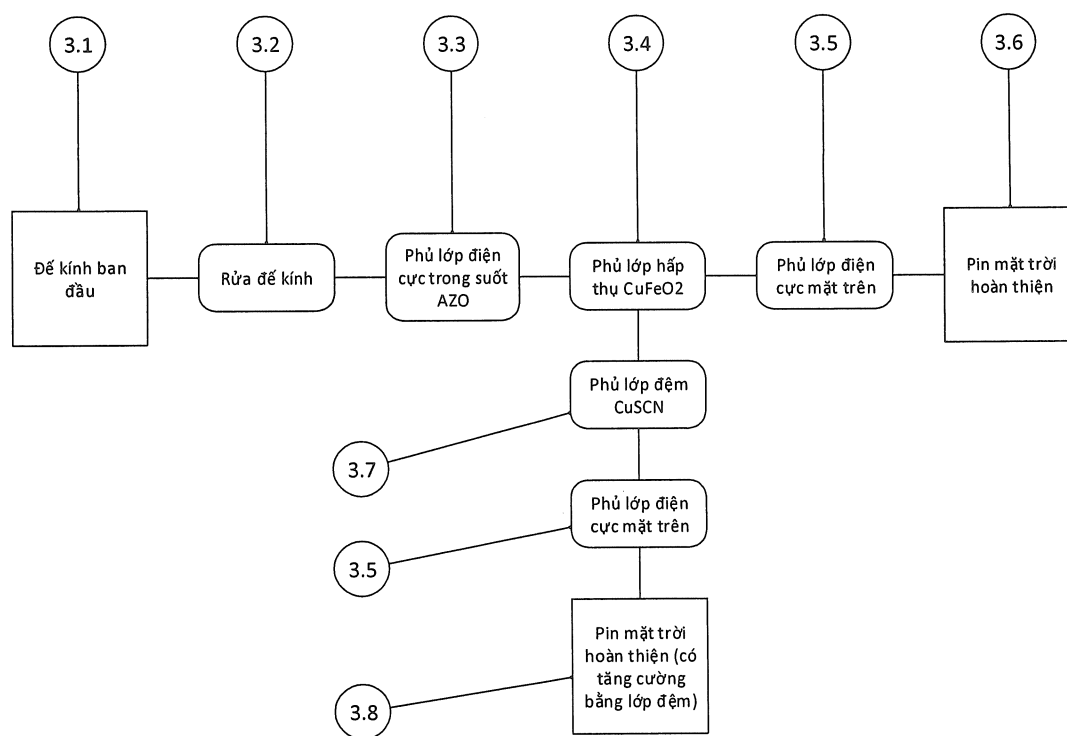


(a)

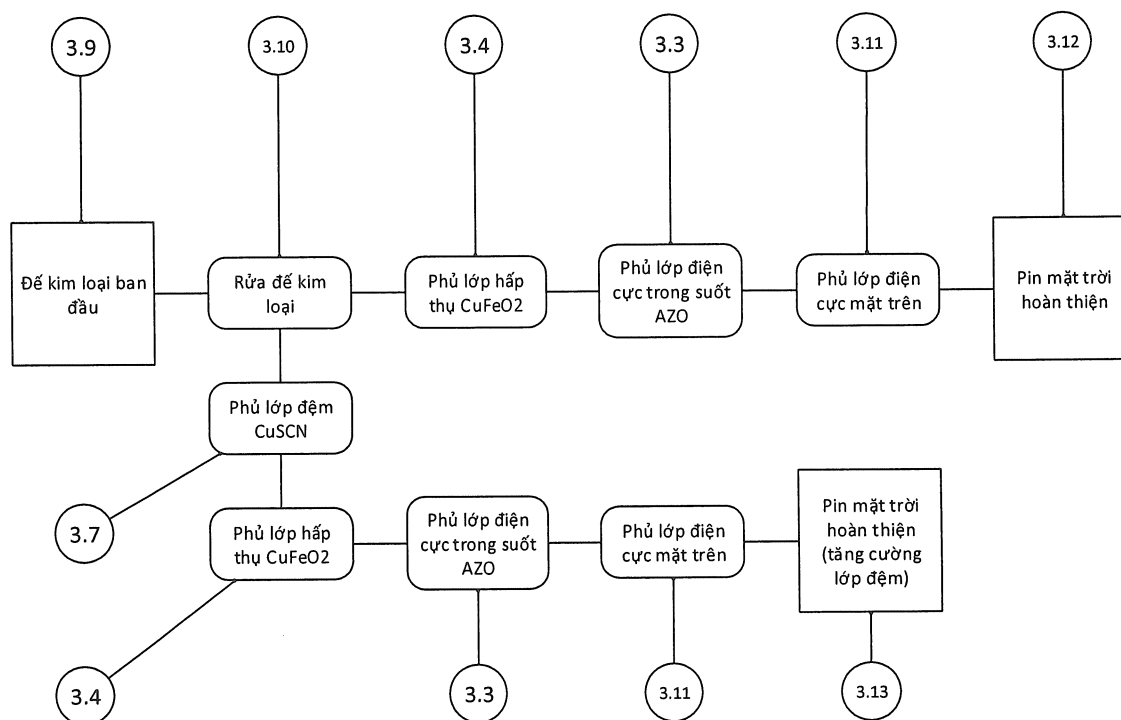


(b)

Hình 3

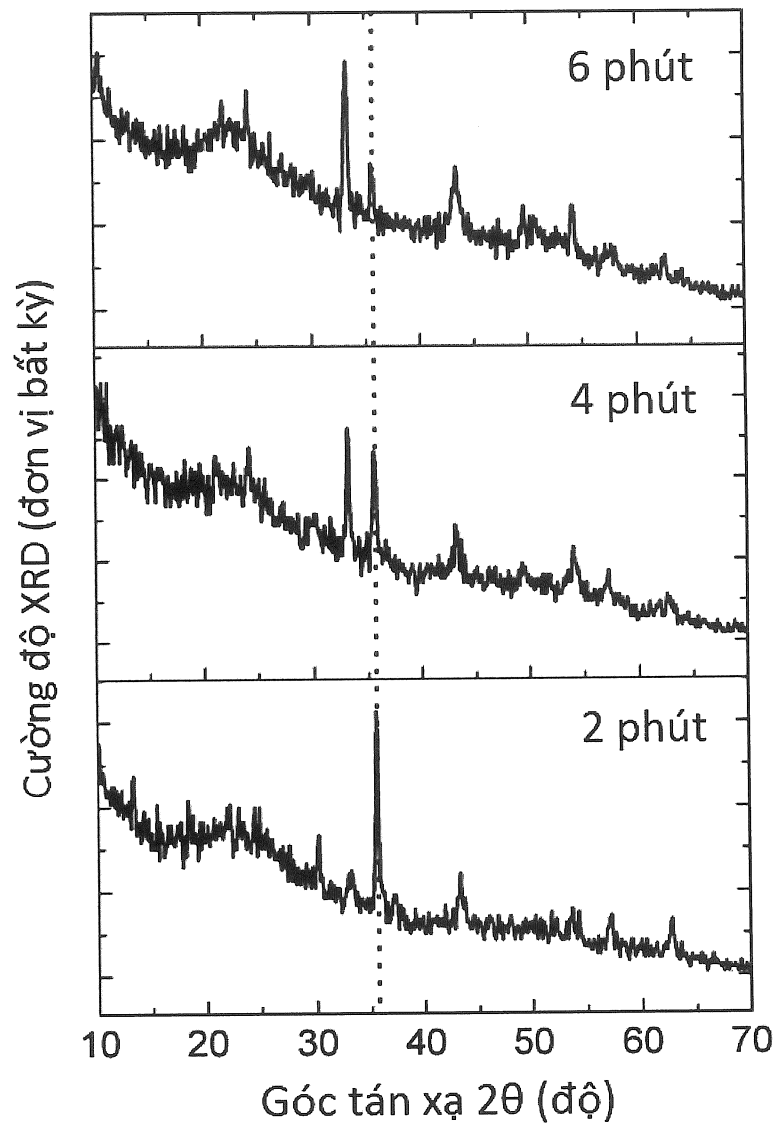


(a)

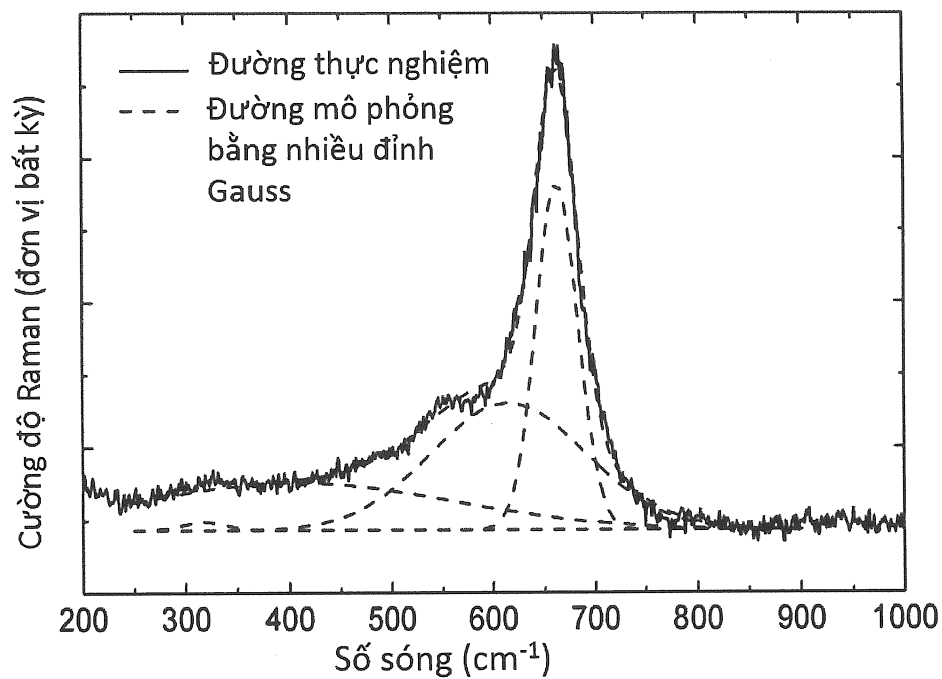


(b)

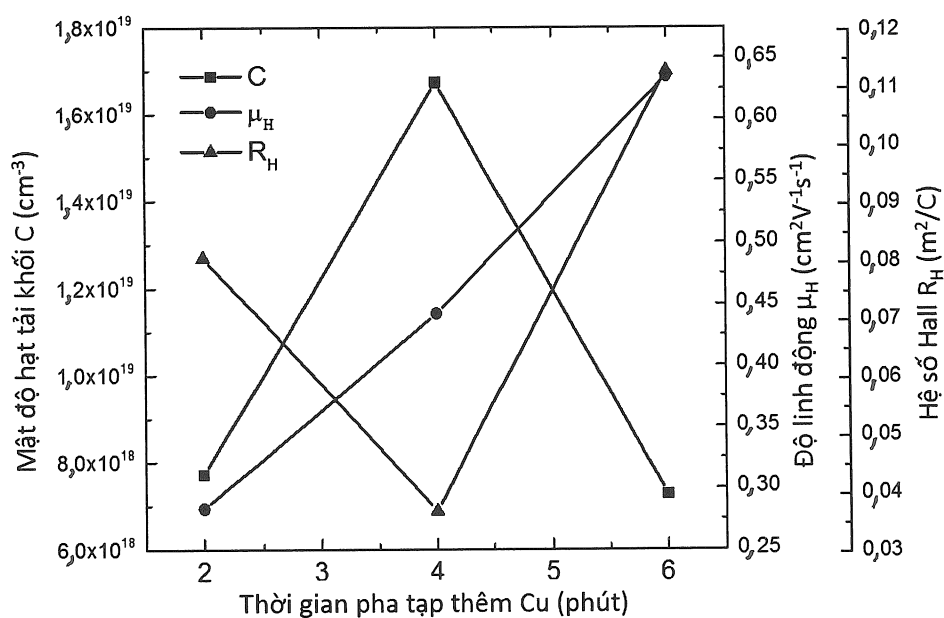
Hình 4



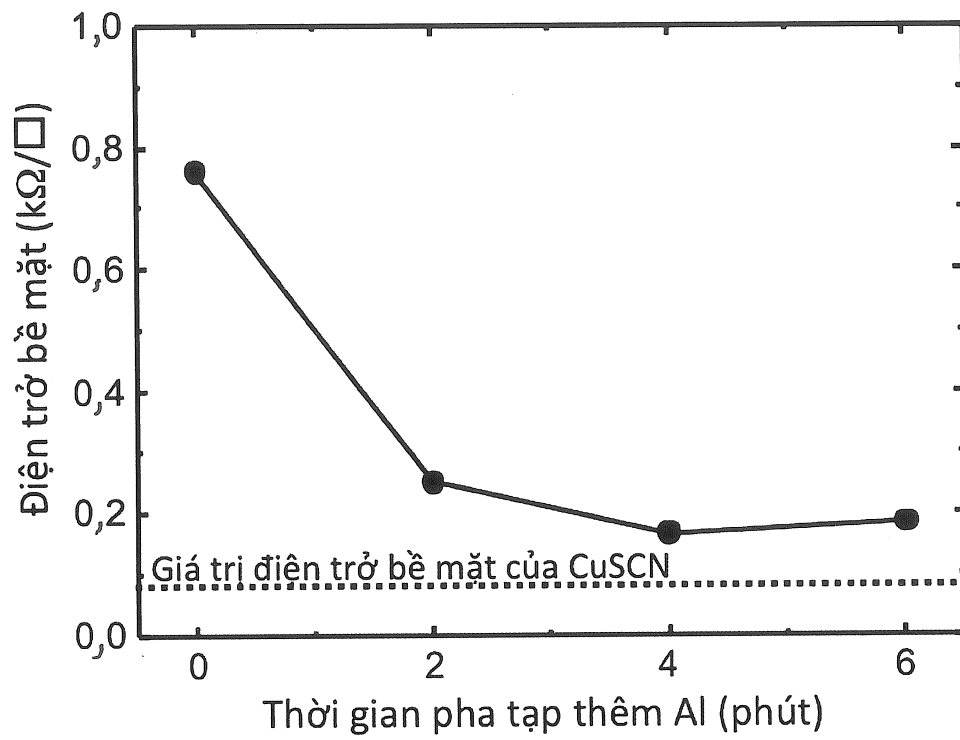
Hình 5



Hình 6



Hình 7



Hình 8