

ĐẶC TRƯNG QUANG ĐIỆN TỬ CỦA PIN MẶT TRỜI TRÊN CƠ SỞ MÀNG MỎNG Ag/SnS CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ SÓNG VÔ TUYẾN TẦN SỐ CAO

Trần Hữu Toàn¹, Nguyễn Tiến Đại^{2,3*}, Vũ Thị Kim Liên², Trương Thị Hiền²,
Vũ Thị Bích^{2,4}, Nguyễn Mạnh Hùng⁵

¹ Trung tâm Sau đại học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 298 Cầu Diễn, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

² Viện nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân, 01 Phùng Chí Kiên, Hà Nội, Việt Nam

³ Khoa Khoa học Cơ bản, Đại học Duy Tân, 3 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam

⁴ Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 10 Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

⁵ Khoa Khoa học Vật liệu và Kỹ thuật, Học Viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Tiến Đại <nguyentien dai@duytan.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 16-01-2021; Ngày chấp nhận đăng: 12-06-2021)

Tóm tắt. Chúng tôi trình bày các đặc trưng về pin năng lượng mặt trời chế tạo với màng mỏng SnS/Ag/SnS được tổng hợp bằng phương pháp phun xạ sóng vô tuyến tần số cao. Cấu trúc này có khả năng tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang và độ ổn định cao của pin năng lượng mặt trời nhờ khả năng truyền hạt tải tốt dựa vào sự đồng nhất và liên tục của màng Ag/SnS, giảm dòng điện thất thoát và điện trở tiếp xúc nhỏ dựa vào tiếp xúc ohmic tốt giữa điện cực và lớp TiO₂. Linh kiện chế tạo dựa trên cấu trúc SnS/Ag/SnS cung cấp hiệu suất chuyển đổi quang học (η) là 4,83% (mật độ dòng quang điện ngắn mạch (J_{sc}) 15,1 mA/cm², hiệu điện thế hở mạch (V_{oc}) 0,5 V) tại nhiệt độ phòng. Từ kết quả nghiên cứu này, chúng tôi hướng đến khả năng kết hợp giữa một số kim loại quý với vật liệu SnS nhằm nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang điện và độ ổn định của pin năng lượng mặt trời SnS.

Từ khóa: SnS, Ag, phun xạ sóng vô tuyến tần số cao, pin năng lượng mặt trời

Photovoltaic characteristics of solar cells based on Ag/SnS thin film fabricated by the radio frequency sputtering method

Tran Huu Toan¹, Nguyen Tien Dai^{2,3*}, Vu Thi Kim Lien², Truong Thi Hien²,
Vu Thi Bich^{2,4}, Nguyen Manh Hung⁵

¹ Center for Post-Graduate Studies, Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien St., Bac Tu Liem, Hanoi, Vietnam

² Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, 01 Phung Chi Kien St., Hanoi, Vietnam

³ Faculty of Natural Science, Duy Tan University, 3 Quang Trung St., Da Nang, Vietnam

⁴ Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 10 Dao Tan St., Ba Dinh, Hanoi, Vietnam

⁵ Department of Materials Science and Engineering, Le Quy Don Technical University, 236 Hoang Quoc Viet St., Hanoi, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Tien Dai <nguyentien dai@duytan.edu.vn>

(Received: 16 January 2021; Accepted: 12 June 2021)

Abstract. We report the characteristics of solar cells manufactured with silver deposited on SnS thin film (Ag/SnS) synthesized with the radio frequency sputtering method. The Ag/SnS film significantly improves the reliable photocurrent density (J_{sc}), photoconversion efficiency, long-term stability due to high transfer carriers of Ag/SnS, suppressed leakage current, and low surface resistance based on sufficient ohmic contact. The Ag/SnS film-based solar cell obtains a power conversion efficiency (η) of 4.83% with a short circuit current density (J_{sc}) of 15.1 mA/cm² and open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.5 V at room temperature. Based on these findings, we propose a potential application of noble metals on the SnS film for enhancing the efficiency and long-term stability of SnS film-based solar cells.

Keywords: SnS, Ag, radio frequency sputtering, solar cell

1 Mở đầu

Trong những năm gần đây, việc tìm kiếm các vật liệu chế tạo pin mặt trời hiệu suất cao với giá thành cạnh tranh nhằm thay thế silic (Si) đơn tinh thể đang là vấn đề thu hút nhiều nhà khoa học trên khắp thế giới. Mặc dù công nghệ chế tạo Si đơn tinh thể hiện nay đã được tối ưu hóa, và cho hiệu suất chuyển đổi quang học theo lý thuyết cao nhất đạt 32%, nhưng giá thành vẫn còn khá cao. Các vật liệu bán dẫn nhiều thành phần có cấu trúc thấp chiều (một chiều – 1D và hai chiều – 2D) với năng lượng vùng cấm từ 1,1 đến 1,3 eV, gần với năng lượng vùng cấm của Si ($E_g = 1,1$ eV) đang được đẩy mạnh nghiên cứu và khai thác nhằm thay thế Si. Trong đó, vật liệu màng mỏng bán dẫn SnS (loại *p*), có năng lượng vùng cấm thay đổi từ 1,08 đến 1,7 eV đang được chú trọng nghiên cứu trong những năm gần đây [1-12]. Bởi vì linh kiện quang điện tử chế tạo trên nền vật liệu SnS đã và đang cho thấy những ưu điểm nổi bật như hệ số hấp thụ cao ($\alpha = 10^4\text{--}10^5$ cm⁻¹) [4, 13], hiệu suất chuyển đổi quang (η) theo lý thuyết đạt 16 đến 25,27% [6, 14], độ nhạy cao ($D^* = 3,3 \times 10^{12}$ Jones) [7], độ ổn định nhiệt cao [2, 4, 7, 8, 15-19] và thân thiện với môi trường. Bên cạnh đó, việc chế tạo thử nghiệm pin mặt trời sử dụng màng mỏng SnS đã cho thấy hiệu suất chuyển đổi quang cao ($\eta = 3,88\text{--}4,36\%$) [1, 2]. Chính vì thế, đến nay đã có nhiều phương pháp đã và đang thành công trong việc tổng hợp màng mỏng SnS nhằm ứng dụng trong các linh kiện

quang điện tử như: lắng đọng cơ kim (CVD) [7, 20], phun xạ [4, 21], thủy nhiệt [22, 23], lắng đọng lớp nguyên tử (ALD) [19], bốc bay chùm tia điện tử [24], bốc bay nhiệt [1] và phun trải [25]. Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn cho thấy hiệu suất của pin mặt trời chưa cao ($\eta < 10\%$) do một số hạn chế như: phương pháp tổng hợp, chế tạo linh kiện, hệ số hấp thụ thấp, điện trở tiếp xúc cao, độ dẫn thấp, dòng thất thoát lớn [15, 26, 27]. Mặc dù vậy, đã có nhiều nỗ lực từ các nhà nghiên cứu trên thế giới nhằm tìm kiếm và khắc phục những nhược điểm trên để nâng cao hiệu suất của pin mặt trời sử dụng SnS [1, 2, 28-30]. Trong đó, phương pháp pha tạp kim loại (Au, Ag, Pt, Cu, Zn, Fe) vào SnS [5, 31-37] nhằm tăng cường độ dẫn của màng SnS được sử dụng rộng rãi hơn cả để cải thiện hiệu suất chuyển đổi quang điện của pin. Đây là phương pháp đơn giản, dễ pha tạp, với nhiệt độ tổng hợp mẫu không cao và chi phí thấp. Trong số các kim loại đã nghiên cứu thì bạc (Ag) [5, 31, 35, 38, 39] được sử dụng nhiều hơn cả bởi vì sự tương đồng về bán kính giữa ion Ag⁺ (106 pm) và nguyên tử Sn²⁺ (118 pm) [38, 39]. Sự tương đồng giữa hai bán kính ion giúp cho việc pha tạp chúng vào nhau dễ dàng hơn, tạo ra mật độ khuyết tật thấp, dẫn đến nâng cao hiệu suất của pin. Do vậy, một số nghiên cứu cho thấy việc pha tạp Ag vào SnS làm tăng hệ số hấp thụ quang học, độ linh động và giảm điện trở nối tiếp, cũng như hệ tăng cường sự thu nhận hạt tải tại điện cực của linh kiện quang điện tử [5, 31, 35, 38, 40]. Đặc biệt, khi pha tạp Ag vào SnS, vùng năng lượng

không liên tục trong vùng dẫn của SnS có thể biến đổi được vùng năng lượng và vị trí các vùng năng lượng; điều này dẫn tới giảm các vùng dẫn âm và điều chỉnh nó đến vùng dẫn dương [5, 31, 33, 37]. Hiện tượng vật lý này tạo ra những tính chất hấp dẫn trong việc chế tạo các linh kiện quang điện tử dựa trên vật liệu SnS pha tạp với Ag. Tuy nhiên, ảnh hưởng của Ag đối với màng mỏng SnS trong việc chế tạo tế bào quang điện vẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ. Do vậy, để tiếp tục các nghiên cứu trước đây [40, 41] về ảnh hưởng của điều kiện chế tạo nhằm tăng cường hiệu suất của tế bào quang điện, chúng tôi:

- Chế tạo màng mỏng Ag (10 nm) trên SnS bằng phương pháp phún xạ sóng vô tuyến cao tần (RF),
- Khảo sát cấu trúc, hình thái học, tính chất điện và nghiên cứu các tính chất quang của màng Ag/SnS đã tổng hợp,
- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến suy giảm hiệu suất của pin mặt trời chế tạo từ SnS so sánh với lý thuyết [15, 26, 27] với thực nghiệm để giảm thiểu các yếu tố tác động đến sự suy giảm hiệu suất của linh kiện,
- Chế tạo thử nghiệm pin mặt trời và khảo sát ảnh hưởng của Ag đến tính chất của pin năng lượng mặt trời từ cấu trúc SnS/Ag/SnS đã tổng hợp.

2 Thực nghiệm

Cấu trúc của tế bào quang điện được tổng hợp trên đế thiếc oxit pha tạp indium (ITO) với độ dày 200 nm bằng phương pháp phún xạ sóng vô tuyến cao tần [40, 41] trong một buồng chân không. Trước tiên, chúng tôi lắng đọng một lớp màng mỏng SnS loại p^+ (độ dày 300 nm với nồng độ lỗ trống $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) với thời gian lắng đọng 23 phút để tạo một lớp đệm trong linh kiện. Lớp hoạt tính có cấu trúc SnS/Ag/SnS (độ dày tương ứng 1000/10/1000 nm; nồng độ hạt tải trong mỗi lớp SnS

là $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) được lắng đọng trên lớp p^+ -SnS với cùng điều kiện phún xạ với thời gian tương ứng là 70, 2 và 70 phút. Tiếp theo, một lớp SnS loại n^+ (độ dày 500 nm, nồng độ điện tử $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) được lắng đọng lên trên lớp hoạt tính. Cuối cùng là một lớp TiO_2 với độ dày 100 nm được lắng đọng lên trên để bảo vệ lớp SnS khỏi bị ôxi hóa, cũng như đóng vai trò như một lớp lọc ánh sáng đối với linh kiện. Tất cả các lớp SnS, TiO_2 và Ag đều được phún xạ với điều kiện: khoảng cách bia – đế 10 cm, công suất 30 W, áp suất làm việc $3,0 \times 10^{-3}$ torr, nhiệt độ đế 300 °C. Mẫu lắng đọng xong được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng để tiến hành khảo sát các tính chất đặc trưng. Các đặc trưng về cấu trúc, hình thái học, thành phần hóa học được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, nguồn bức xạ Cu-K α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, Rigaku), hiển vi điện tử phân giải cao (FE-SEM, Hitachi, Japan S-4800) và phổ phân tán năng lượng tia X (EDS). Các tính chất quang của mẫu được khảo sát trên một phổ kế hấp thụ UV-Vis (UV-2600) và phổ kế Raman (micro ANDOR), sử dụng bước sóng kính thích 532 nm.

Đối với chế tạo tế pin mặt trời, chúng tôi sử dụng lớp cảm quang và mặt nạ hình xương cá có độ rộng khe 5 nm để che phủ lên cấu trúc mong muốn bằng phương pháp quang khắc truyền thống. Sau khi loại bỏ lớp cảm quang, điện cực cấu trúc hình xương cá lộ ra phần không che phủ trên bề mặt TiO_2 (bằng phương pháp lift-off), phần này sẽ được lắng đọng đa lớp kim loại lên đó. Phần còn lại của TiO_2 sẽ bị lớp cảm quang che phủ và ngăn cản ánh sáng chiếu vào lớp TiO_2 . Mỗi một tế bào pin mặt trời chế tạo có diện tích làm việc là 0,5 × 0,5 cm. Sau khi tạo xong hình dạng điện cực trên TiO_2 , mẫu được rửa sạch, sấy khô và chuyển tới buồng lắng đọng chùm tia điện tử. Điện cực được phủ các lớp kim loại Pt/Ge/Au/Ti/Au với độ dày tương ứng là 5/30/15/30/250 nm bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử. Điều kiện bốc bay tương ứng như sau: áp suất làm việc 1,0 atm, công suất 50–150 W, tốc độ lắng đọng 1–3 Å/s, khoảng cách bia tới đế 85 cm, không gia nhiệt đế. Sau khi lắng đọng các lớp

kim loại, mẫu được làm lạnh xuống nhiệt độ phòng và loại bỏ chất cảm quang bằng dung dịch acetone (nồng độ 99,5%). Mẫu được rửa nhiều lần bằng cồn và nước khử ion; sau đó sấy khô bằng khí ni to (99%). Để tạo tiếp xúc tốt (giảm điện trở ohmic) giữa điện cực và TiO₂, chúng tôi tiến hành biến tính nhiệt nhanh (RTA) tại 200 °C trong một phút. Cuối cùng, chúng tôi sử dụng một hệ mô phỏng phổ

chuẩn ánh sáng mặt trời (PEC-L01, AM 1,5 G, đèn Xeon 150 mW/cm², số hiệu No. 1750163) và một nguồn dòng (Keithley 2400) để khảo sát các đặc trưng của tế bào quang điện. Thông tin chi tiết về các tham số tổng hợp, khảo sát các tính chất của màng mỏng SnS và pin mặt trời được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Tóm tắt các điều kiện tổng hợp vật liệu màng mỏng SnS, Ag/SnS, cấu trúc pin mặt trời và các tính chất đặc trưng của vật liệu, linh kiện

Mẫu		AS001	AS002	AS003	AS004
Cấu trúc		SnS/ITO	Ag/SnS/ITO	TiO ₂ /n-SnS/SnS/p-SnS/ITO	TiO ₂ /n-SnS/SnS/Ag/SnS/p-SnS/ITO
Điều kiện phún xạ sóng vô tuyến cao tần	Nhiệt độ đế (°C)	300	300	300	300
	Công suất (W)	80	80	80	80
	Áp suất phún xạ (mtorr)	30	30	30	30
	Thời gian lắng đọng (min)	70	72	136	138
	Độ dày Ag (nm)	–	10	–	10
Khảo sát các tính chất	Phổ EDS	–	x	–	–
	Đỉnh quang huỳnh quang (eV)	1,47	1,47	–	–
	Khảo sát XRD	x	x	–	–
Đặc trưng của pin mặt trời	Dòng ngắn mạch (J_{sc}) (mA/cm ²)	–	–	12,1	15,1
	Điện thế hở mạch (V_{oc}) (V)	–	–	0,48	0,50
	Hệ số điền đầy (FF)	–	–	0,62	0,64
	Hiệu suất (η) (%)	–	–	3,6	4,83

3 Kết quả và thảo luận

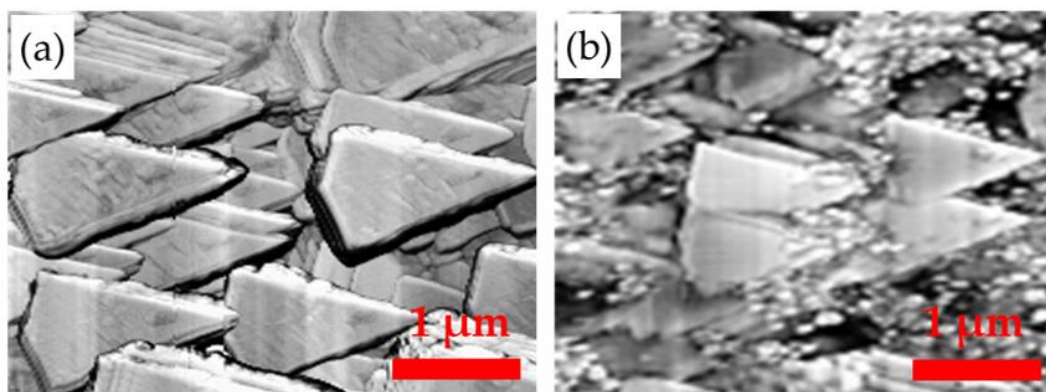
Hình 1a và 1b mô tả ảnh hiển vi điện tử phân giải cao (FE-SEM) của màng mỏng SnS và SnS được lắng đọng với 10 nm Ag (mẫu Ag/SnS). Trên bề mặt của hai mẫu đều xuất hiện cấu trúc màng mỏng hai chiều (2D) của SnS. Ảnh SEM cho thấy bề mặt của hai mẫu SnS và Ag/SnS có sự khác biệt rõ rệt. Trên Hình 1b xuất hiện các hạt nano Ag với

kích thước khoảng 2–3 nm, màu sắc sáng hơn trên các tấm 2D-SnS. Kích thước của các hạt này cũng không lớn quá và cũng không nhỏ quá, có thể xen kẽ vào các vị trí biên giữa các tấm 2D, tạo ra một cấu trúc màng mỏng liên tục và giảm độ mấp mô bề mặt của SnS.

Mật độ hạt nano bạc không quá dày và cũng không quá thưa, rất phù hợp trong việc điền đầy

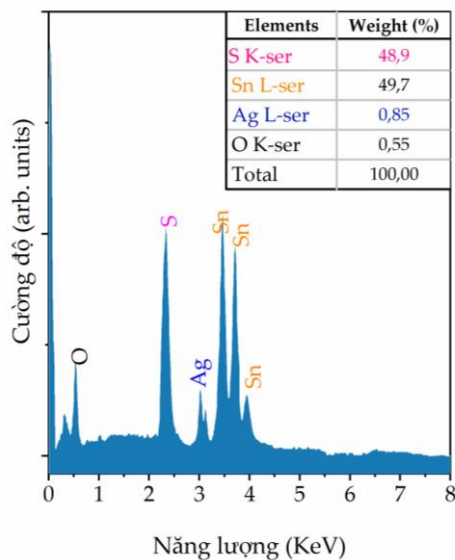
các hốc ở biên cạnh của các tấm 2D-SnS, hình thành màng mỏng liên tục giúp quá trình truyền cặp điện tử – lỗ trống được liên tục. Ngược lại, nếu tăng độ dày của lớp Ag thì kích thước hạt nano Ag trên bề mặt SnS sẽ tăng lên. Điều này dẫn đến cản trở hiệu suất hấp thụ ánh sáng tới của SnS do tán xạ, ảnh hưởng đến quá trình sinh cặp điện tử – lỗ trống của lớp SnS. Bên cạnh đó, khi lớp Ag vừa đủ mỏng, hình thái bề mặt của SnS sẽ không thay đổi; do đó, khi lắng đọng lớp SnS tiếp theo lên Ag/SnS

để tạo cấu trúc kẹp SnS/Ag/SnS, lớp Ag sẽ hỗ trợ việc truyền tải nhanh cặp điện tử – lỗ trống tạo ra ở hai phía điện cực, đồng thời tạo ra mật độ khuyết tật thấp bên trong lớp SnS. Cấu trúc này sẽ góp phần nâng cao hiệu suất chuyển đổi quang của tế bào quang điện nói chung và pin mặt trời nói riêng. Ngoài ra, để kiểm tra sự có mặt của Ag trên SnS, có thể kiểm tra bằng một số phương pháp khác với độ chính xác cao.



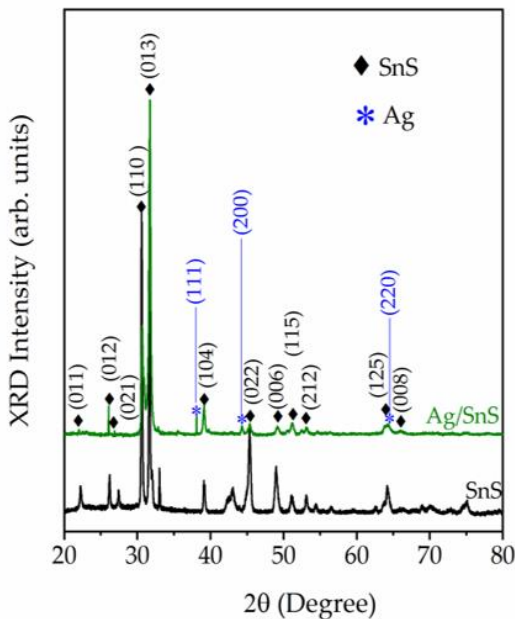
Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu màng mỏng: a) SnS (mẫu AS001); b) Màng mỏng Ag được lắng đọng lên SnS (Ag/SnS, mẫu AS002) tại nhiệt độ 300 °C

Hình 2 trình bày kết quả khảo sát phổ phân tán năng lượng tia X (EDS) của mẫu màng mỏng Ag/SnS, sử dụng chùm tia điện tử của thiết bị hiển vi điện tử quét (S4800). Kết quả cho thấy mẫu chỉ có các thành phần thiếc, lưu huỳnh và bạc với thành phần tương ứng là 49,7, 48,9 và 0,85%. Thành phần oxy (0,55%) được cho là do ô xi hấp phụ trên bề mặt mẫu trong suốt quá trình chuẩn bị mẫu, hoặc từ các oxit tự nhiên của kẽm và lưu huỳnh khi mẫu tiếp xúc với không khí hoặc bảo quản trong môi trường chân không thấp ($\sim 10^{-2}$ torr). Hiện tượng này có thể được loại bỏ khi mẫu được chuẩn bị trong điều kiện chân không sâu ($>10^{-10}$ torr), hoặc xử lý mẫu bằng phương pháp ăn mòn ion để loại bỏ lớp oxit tự nhiên mỏng trên bề mặt trước khi thực hiện khảo sát phổ phân tán năng lượng tia X.



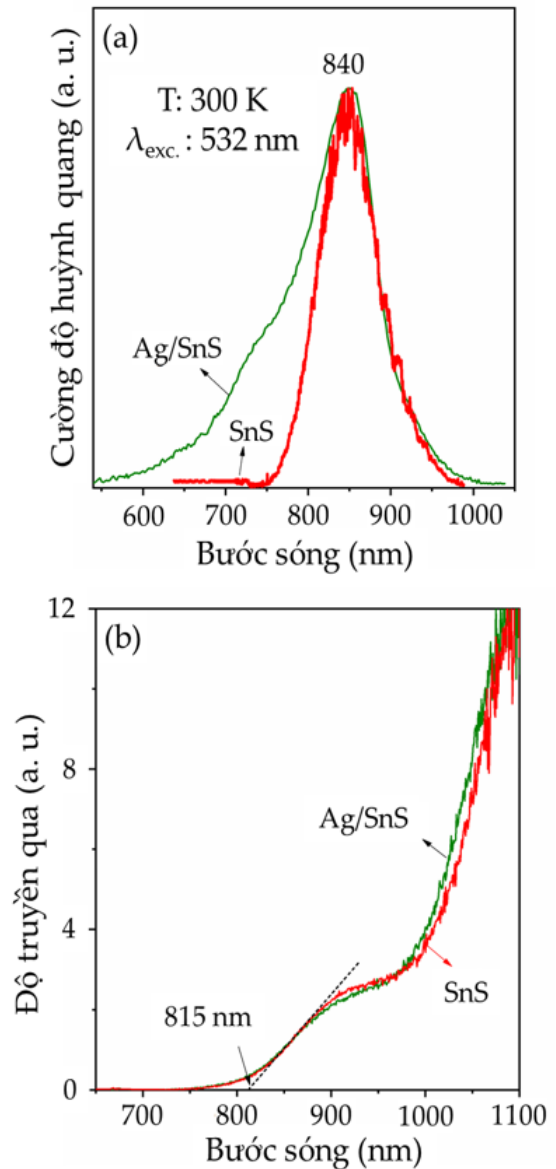
Hình 2. Phổ nhiễu xạ phân tán năng lượng tia X (EDS) của màng mỏng Ag/SnS (mẫu AS002)

Ngoài ra, chúng tôi cũng kiểm tra sự có mặt của Ag/SnS bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu màng mỏng SnS và Ag/SnS (Hình 3). Hai đỉnh nhiễu xạ rõ ràng tại 38,08 và 44,25° tương ứng với mặt tinh thể (111) và (200) và một đỉnh nhiễu xạ tại 64,41° tương ứng với mặt tinh thể (220) của Ag (theo thẻ chuẩn JCPDS No. 04-0783) [5, 16, 31, 35, 42, 43]. Còn các đỉnh nhiễu xạ tại 21,98, 26,03, 27,35, 30,48, 31,59, 39,13, 44,83, 48,69, 51,28, 53,21, 64,18 và 66,76° tương ứng là các mặt mạng tinh thể (011), (012), (021), (110), (013), (104), (022), (006), (115), (212), (125) và (008) của vật liệu SnS (theo thẻ chuẩn JCPDS No. 001-0984). Mặc dù ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu màng mỏng Ag/SnS chỉ cho thấy một lượng nhỏ hạt nano Ag và rất khó phân biệt sự khác nhau, nhưng đỉnh nhiễu xạ tia X của mẫu Ag/SnS vẫn thể hiện rõ rệt vị trí đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt (111) và (200) của Ag. Cường độ của mặt (111) lớn hơn của (200). Điều này chứng tỏ mặt (111) kết tinh trội hơn mặt (200) tại điều kiện lắng đọng và cho thấy Ag kết tinh rất tốt. Chất lượng kết tinh cao dẫn tới khả năng tăng cường sự truyền dẫn điện tích của Ag khi hạt này kết tinh trên bề mặt SnS.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu màng mỏng SnS (mẫu AS001) và Ag/SnS (mẫu AS002) tổng hợp tại 300 °C

Hình 4a là kết quả chuẩn hóa cường độ huỳnh quang của các mẫu màng mỏng SnS và Ag/SnS trong dải bước sóng từ 550 đến 1050 nm tại nhiệt độ phòng. Hai mẫu có đỉnh phát quang trùng nhau tại bước sóng 840 nm, tương ứng với năng lượng 1,47 eV. Phổ phát xạ của mẫu SnS với độ rộng bán phổ (FWHM) 160 meV là hẹp và đối xứng hơn phổ phát xạ của mẫu Ag/SnS (FWHM = 260 meV). Đây có thể là phổ phát xạ từ pha Ag-S, Sn-



Hình 4. a) Phổ quang huỳnh quang sử dụng nguồn sáng kích thích với bước sóng 532 nm tại nhiệt độ phòng; b) Phổ hấp thụ UV-Vis của hai mẫu màng mỏng SnS và Ag/SnS

Ag-S, hoặc các oxit SnO₂ [18] hình thành trong quá trình tổng hợp Ag/SnS. Còn trên phổ phát xạ của mẫu Ag/SnS xuất hiện ít nhiều hơn so với của mẫu SnS. Đây là kết quả của ảnh hưởng của hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt dưới tác động của hạt nano Ag [28, 44]. Trên cả hai mẫu đều xuất hiện một bờ phổ phát xạ xung quanh bước sóng 750 nm (1,65 eV); phổ phát xạ này được cho là phổ phát xạ từ tâm tạp Sn₂S₃ [20], hình thành trong quá trình lắng đọng SnS trên ITO hoặc từ một số cấu trúc khác của hệ Sn-S. Để hiểu tường minh cơ chế phát xạ của vị trí trên thì cần phải nghiên cứu chi tiết và tỷ mỉ hơn. Tuy nhiên, trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi chỉ đề cập đến phổ phát xạ của SnS tại nhiệt độ phòng mà không đi sâu vào tìm hiểu cơ chế phát huỳnh quang tại vị trí bước sóng 750 nm.

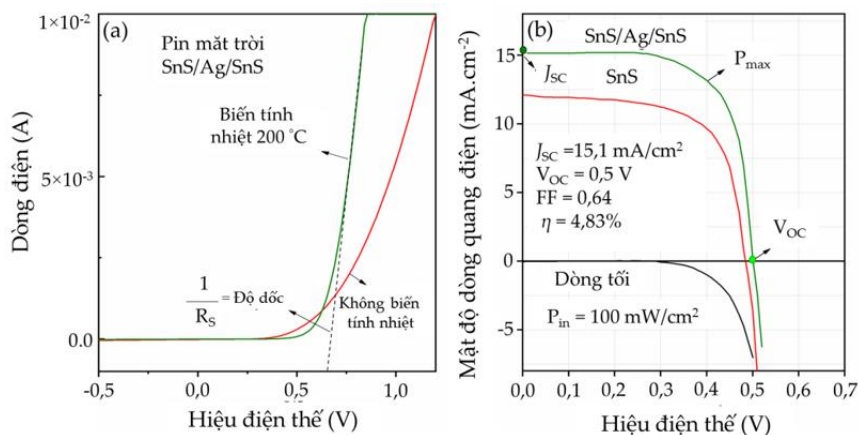
Hình 4b trình bày kết quả đo phổ truyền qua của hai mẫu màng mỏng SnS và Ag/Sn trong dải bước sóng từ 650 đến 1100 nm. Cả hai mẫu đều cho thấy một bờ hấp thụ tại bước sóng ngắn 815 nm và một bờ hấp thụ trong vùng bước sóng lớn từ 864 đến 967 nm. Tuy nhiên, mẫu Ag/SnS có độ dốc lớn hơn và ít nhiễu trong vùng bước sóng lớn từ 980 đến 1100 nm.

Hình 5a mô tả mối tương quan giữa mật độ dòng điện với điện thế cung cấp ($I - V$) khi linh kiện không được chiếu sáng dưới điều kiện biến tính nhiệt nhanh. Đặc trưng của quan hệ $I - V$ cho thấy

rằng lớp tiếp xúc giữa điện cực và TiO₂ là tiếp xúc ohmic. Khi chưa được biến tính nhiệt nhanh tại 200 °C trong một phút, điện trở ohmic là tương đối lớn so với khi linh kiện được biến tính nhiệt. Kết quả cho thấy đường $I - V$ với thể mở có khuynh hướng giảm dần về 0 V và độ dốc của đường $I - V$ tăng mạnh và gần như song song với trục dòng điện khi tăng hiệu điện thế. Từ đặc trưng $I - V$, có thể tính được điện trở nối tiếp R_s của linh kiện dựa vào độ dốc lớn nhất theo công thức (1)

$$\frac{1}{R_s} = \text{Độ dốc} \quad (1)$$

Trong công thức (1), R_s là điện trở nối tiếp và độ dốc được tính theo đoạn thẳng tuyến tính dài nhất từ đặc trưng $I - V$ cắt trục điện thế tại một giá trị. Từ công thức (1) với hệ số góc xác định từ các đường thẳng, điện trở nối tiếp đối với linh kiện trước và sau khi biến tính nhiệt tính được là 23,7 và 14,5 Ω. Giá trị điện trở này vẫn cao so với các giá trị công bố trước đây, cũng như so với các tế bào quang điện tử thương mại ($R_s = 3,1 \Omega$), do đó nó sẽ ảnh hưởng lớn đến quá trình thu nhận dòng quang điện tại mạch ngoài khi linh kiện hoạt động. Vì vậy, để giảm điện trở nối tiếp này, cần phải tiếp tục nghiên cứu và tối ưu hóa độ dày cũng như cấu trúc của lớp kim loại dùng để chế tạo điện cực và điều kiện biến tính nhiệt phù hợp. Kết quả sẽ giúp việc thu nhận dòng quang điện từ mạch ngoài của linh kiện được tăng lên, dẫn đến tăng hiệu suất của linh kiện.



Hình 5. a) Đặc trưng của pin mặt trời đo tại điều kiện không kích thích sáng; b) Dòng quang điện ($I - V$) của linh kiện khi được kích thích ánh sáng với công suất 100 mW/cm² tại nhiệt độ phòng

Hình 5b trình bày đặc trưng dòng quang điện của pin mặt trời chế tạo từ vật liệu SnS và Ag/SnS. Dòng đặc trưng quang điện của linh kiện phù hợp hoàn toàn với một loại pin mặt trời truyền thống (pin mặt trời Si tinh thể). Đối với pin mặt trời chế tạo từ màng mỏng Ag/SnS, các tham số của linh kiện nhận được tương ứng là mật độ dòng quang điện ngắn mạch, $J_{sc} = 15,1 \text{ mA/cm}^2$; thế hở mạch, $V_{oc} = 0,5 \text{ V}$; công suất, $\eta = 4,83\%$; các giá trị này là cao hơn so với pin mặt trời được chế tạo từ SnS ($J_{sc} = 12,1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,48 \text{ V}$, $\eta = 3,6\%$) trong cùng điều kiện kích thích. Giá trị hiệu suất thu được từ linh kiện của chúng tôi là cao hơn so với giá trị trong một số công bố trước (4,36–4,63%) [1, 2, 29, 45, 46] (Bảng 2). Để giải thích cho hiện tượng tăng dòng quang điện trên, cần phải hiểu về cấu trúc, điều kiện chế tạo và cơ chế truyền cặp điện tử – lỗ trống dưới tác dụng của điều kiện kích thích. Trước tiên, lớp Ag (10 nm) kẹp giữa hai lớp màng mỏng SnS (kiểu sandwich) không dày quá và cũng không mỏng quá, do đó Ag tham gia vào quá trình lấp đầy các hốc nano trên bề mặt SnS nên tạo ra một lớp dẫn điện liên tục để truyền hạt tải. Hạt tải điện tạo ra nhanh chóng truyền về hai phía điện cực của linh kiện, mà không tham gia nhiều vào quá trình tái hợp cặp điện tử – lỗ trống nhờ độ dẫn của SnS tăng lên do sự có mặt của Ag. Thứ hai, lớp mỏng TiO_2 (độ dày 100 nm) được phủ trên bề mặt SnS

giúp ngăn chặn quá trình oxi hóa bề mặt tạo ra lớp oxit vô định hình không mong muốn. Lớp oxit này tạo ra một điện trở bề mặt lớn cản trở quá trình truyền hạt tải dựa vào sự tăng điện trở ohmic. Ngoài ra, lớp TiO_2 (năng lượng vùng cấm 3,6 eV) với năng lượng cao hơn lớp SnS (1,12–1,5 eV) còn đóng vai trò như một bộ kính lọc ánh sáng khi ánh sáng mặt trời chiếu vào linh kiện và giúp tăng hiệu suất hấp thụ ánh sáng [28, 44]. Kính lọc này giúp lọc lựa vùng ánh sáng phù hợp và ngăn chặn sự thất thoát, cũng như tiêm hạt tải ngược không mong muốn trong quá trình hoạt động của pin. Cuối cùng, điện cực được chế tạo có cấu trúc Pd/Ge/Au/Ti/Au cùng với biến tính nhiệt nhanh giúp giảm điện trở bề mặt và điện trở ohmic. Kết quả là dòng quang điện được xuất hiện giữa hai điện cực tăng dựa vào sự giảm điện trở nối tiếp [30, 47]; dòng thất thoát do tái hợp trên bề mặt và ngăn cản cơ chế tiêm ngược hạt tải vào vùng hoạt tính. Tuy nhiên, dòng quang điện mà chúng tôi thu được vẫn còn thấp do điện trở nối tiếp vẫn còn cao (14,5 Ω) và dòng thất thoát giữa các lớp SnS–Ag–SnS vẫn còn lớn. Do đó, vấn đề này cần được tiếp tục nghiên cứu tỉ mỉ và chi tiết hơn để tìm ra độ dày tối ưu của lớp Ag, lớp lọc ánh sáng, lớp hoạt tính (SnS/Ag/SnS), cấu trúc đa lớp điện cực và điều kiện biến tính nhiệt phù hợp để thu được dòng quang điện ở mạch ngoài là cao nhất.

Bảng 2. So sánh đặc trưng của pin mặt trời chế tạo dựa trên SnS từ một số công bố gần đây

Cấu trúc của pin mặt trời	Đặc trưng của pin mặt trời				Tài liệu tham khảo
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	
TiO ₂ /n-SnS/SnS/Ag/SnS/p-SnS/ITO	15,1	0,50	0,64	4,83	Nghiên cứu này
Mo/SnS/SnO ₂ /n-ZnO/ITO	20,2	0,37	0,58	4,36	[2]
Si/SiO ₂ /Mo/SnS/Zn(O,S):N/ZnO/ITO/Ag	20,645	0,344	0,56	3,88	[1]
Mo/SnS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag	20,76	0,346	0,588	4,225	[48]
FTO/TiO ₂ /SnS/P3HT/Ag	7,35	0,85	0,45	2,81	[49]
p-SnS/n-CdS	9,6	0,26	0,53	1,30	[3]
n-SnS/p-SnS	29,313	0,985	0,876	25,268	[6] Mô phỏng

4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công pin mặt trời sử dụng cấu trúc màng mỏng Ag/SnS bằng phương pháp phun xạ sóng vô tuyến cao tần. Nghiên cứu sự thay đổi về cấu trúc, hình thái học và tính chất quang của màng mỏng Ag/SnS đến hiệu suất chuyển đổi quang của tế bào quang điện. Pin mặt trời chế tạo từ màng mỏng Ag/SnS có hiệu suất chuyển đổi quang 4,83% (mật độ dòng quang điện ngắn mạch 15,1 mA/cm², hiệu điện thế hở mạch 0,5 V) cao hơn pin mặt trời chế tạo chỉ có màng mỏng SnS (hiệu suất 3,6%). Từ kết quả trên, chúng tôi đề xuất một phương pháp kết hợp giữa các kim loại quý với SnS thông qua việc lắng đọng một lớp màng mỏng lên SnS bằng phương pháp phun xạ nhằm nâng cao hiệu suất của tế bào quang điện.

Thông tin tài trợ

Bài báo được thực hiện dưới sự tài trợ của Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (Nafosted) đề tài mã số 9/2020/STS02

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về trang thiết bị của Phòng Thí nghiệm Công Nghệ nano Ứng dụng (LAN), Trường Đại học Duy Tân, và Phòng thí nghiệm nghiên cứu toàn cầu về công nghệ đầu thu lượng tử (GRL-QDT), Viện nghiên cứu khoa học và tiêu chuẩn đo lường quốc gia (KRISS), Hàn Quốc.

Tài liệu tham khảo

1. Steinmann V, Jaramillo R, Hartman K, Chakraborty R, Brandt RE, Poindexter JR, et al. 3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells using Congruent Thermal Evaporation. *Advanced Materials*. 2014;26(44):7488-7492.
2. Sinsermsuksakul P, Sun L, Lee SW, Park HH, Kim SB, Yang C, et al. Overcoming efficiency limitations of SnS-Based solar cells. *Advanced Energy Materials*. 2014;4(15):1400496.
3. Ramakrishna Reddy KT, Koteswara Reddy N, Miles RW. Photovoltaic properties of SnS based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006;90(18-19):3041-3046.
4. Arepalli VK, Shin Y, Kim J. Influence of working pressure on the structural, optical, and electrical properties of RF-sputtered SnS thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2018;122:253-261.
5. Gedi S, Minnam Reddy VR, Reddy Kotte TR, Kim S-H, Jeon C-W. Chemically synthesized Ag-doped SnS films for PV applications. *Ceram. Ceramics International*. 2016;42(16):19027-19035.
6. Lin S, Li X, Pan H, Chen H, Li X, Li Y, Zhou J. Numerical analysis of SnS homojunction solar cell. *Superlattices and Microstructures*. 2016;91:375-382.
7. Zheng D, Fang H, Long M, Wu F, Wang P, Gong F, Wu X, Ho JC, Liao L, Hu W. High-Performance Near-Infrared Photodetectors Based on p-Type SnX (X = S, Se) Nanowires Grown via Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*. 2018;12(7):7239-7245.
8. Mahdi MS, Ahmed NM, Hmood A, Ibrahim K, Bououdina M. Comprehensive photoresponse study on high performance and flexible π -SnS photodetector with near-infrared response. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;100:270-274.
9. Patel M, Kumar M, Kim J, Kim YK. Photocurrent Enhancement by a Rapid Thermal Treatment of Nanodisk-Shaped SnS Photocathodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017;8(24):6099-6105.
10. Cheng W, Singh N, Elliott W, Lee J, Rassoolkhani A, Jin X, et al. Earth-Abundant Tin Sulfide-Based Photocathodes for Solar Hydrogen Production. *Advanced Science*. 2017;5(1):1700362.
11. Vequizo JJM, Yokoyama M, Ichimura M, Yamakata A. Enhancement of photoelectrochemical activity of SnS thin-film photoelectrodes using TiO₂, Nb₂O₅, and Ta₂O₅ metal oxide layers. *Applied Physics Express*. 2016;9(6):067101.
12. Gao W, Wu C, Cao M, Huang J, Wang L, Shen Y. Thickness tunable SnS nanosheets for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;688:668-674.
13. Koteswara Reddy N, Ramesh K, Ganesan R, Ramakrishna Reddy KT, Gunasekhar KR, Gopal ESR. Synthesis and characterisation of co-

- evaporated tin sulphide thin films. *Applied Physics A*. 2006;83(1):133-138.
14. Xu J, Yang Y. Study on the performances of SnS heterojunctions by numerical analysis. *Energy Conversion and Management*. 2014;78:260-265.
 15. Shockley W, Queisser HJ. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*. 1961;32(3):510-519.
 16. Burton LA, Colombara D, Abellon RD, Grozema FC, Peter LM, Savenije TJ, Dennler G, Walsh A. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂. *Chemistry of Materials*. 2013;25(24):4908-4916.
 17. Devika M, Reddy NK, Ramesh K, Ganesan R, Gunasekhar KR, Gopal ESR, Reddy KTR. Thickness Effect on the Physical Properties of Evaporated SnS Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007;154(2):H67.
 18. Ogah OE, Zoppi G, Forbes I, Miles RW. Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices. *Thin Solid Films*. 2009;517(7):2485-2488.
 19. Ham G, Shin S, Park J, Choi H, Kim J, Lee Y-A, et al. Tuning the electronic structure of tin sulfides grown by atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013;5(18):8889-8896.
 20. Kevin P, Lewis DJ, Raftery J, Azad Malik M, O'Brien P. Thin films of tin(II) sulphide (SnS) by aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) using tin(II) dithiocarbamates as single-source precursors. *Journal of Crystal Growth*. 2015;415:93-99.
 21. Hartman K, Johnson JL, Bertoni MI, Recht D, Aziz MJ, Scarpulla MA, et al. SnS thin-films by RF sputtering at room temperature. *Thin Solid Films*. 2011;519(21):7421-7424.
 22. Burgos A, Cataño F, Marí B, Schrebler R, Gómez H. Pulsed electrodeposition of tin sulfide thin films from dimethyl sulfoxide solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(9):D562-D567.
 23. Ichimura M, Takeuchi K, Ono Y, Arai E. Electrochemical deposition of SnS thin films. *Thin Solid Films*. 2000;361-362:98-101.
 24. Tanuševski A, Poelman D. Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003;80(3):297-303.
 25. Koteswara Reddy N, Ramakrishna Reddy KT. Growth of polycrystalline SnS films by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 1998 07;325(1-2):4-6.
 26. Henry CH. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics*. 1980;51(8):4494-4500.
 27. Meillaud F, Shah A, Droz C, Vallat-Sauvain E, Miazza C. Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006;90(18-19):2952-2959.
 28. Szeremeta J, Nyk M, Samoc M. Photocurrent enhancement in polythiophene doped with silver nanoparticles. *Optical Materials*. 2014;37:688-694.
 29. Son S-I, Shin D, Son YG, Son CS, Kim DR, Park JH, Kim S, Hwang D, Song P. Effect of working pressure on the properties of RF sputtered SnS thin films and photovoltaic performance of SnS-based solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831:154626.
 30. Devika M, Reddy NK, Patolsky F, Gunasekhar KR. Ohmic contacts to SnS films: Selection and estimation of thermal stability. *Journal of Applied Physics*. 2008;104(12):124503.
 31. Baby BH, Bharathi Mohan D. Structural, optical and electrical studies of DC-RF magnetron co-sputtered Cu, In & Ag doped SnS thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*. 2019;194:61-73.
 32. Kafashan H, Balak Z. Preparation and characterization of electrodeposited SnS: In thin films: Effect of in dopant. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017;184:151-162.
 33. Kafashan H, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Jamali-Sheini F, Yousefi R. Effect of Al doping on the structural and optical properties of electrodeposited SnS thin films. *Physica Status Solidi (a)*. 2016;213(5):1302-1308.
 34. Bommireddy PR, Musalikunta CS, Uppala C, Park S-H. Influence of Cu doping on physical properties of sol-gel processed SnS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017;71:139-144.
 35. Baby BH, Bharathi Mohan D. Characterization studies of heavily doped Ag-SnS thin films prepared by magnetron co-sputtering technique. *Materials Today: Proceedings*. 2020;26:108-113.
 36. Manohari AG, Dhanapandian S, Manoharan C, Kumar KS, Mahalingam T. Effect of doping concentration on the properties of bismuth doped tin sulfide thin films prepared by spray pyrolysis.

- Materials Science in Semiconductor Processing. 2014;17:138-142.
37. Patel M, Ray A. Magnetron sputtered Cu doped SnS thin films for improved photoelectrochemical and heterojunction solar cells. RSC Advances. 2014;4(74):39343-39350.
38. Jia HJ, Cheng SY, Lu PM. Effect of Anneal Time on Photoelectric Properties of SnS:Ag Thin Films. Advanced Materials Research. 2010;152-153:752-755.
39. Devika M, Reddy NK, Ramesh K, Gunasekhar KR, Gopal ESR, et al. Low resistive micrometer-thick SnS:Ag films for optoelectronic applications. Journal of The Electrochemical Society. 2006;153(8):G727.
40. Arepalli VK, Nguyen TD, Kim J. Influence of Ag thickness on the structural, optical, and electrical properties of the SnS/Ag/SnS trilayer films for solar cell application. Current Applied Physics. 2020;20(3):438-444.
41. Manh Hung N, Nguyen CV, Arepalli VK, Kim J, Duc Chinh N, Nguyen TD, et al. Defect-Induced gas-sensing properties of a flexible SnS sensor under UV illumination at room temperature. Sensors. 2020;20(19):5701.
42. Albers W, Haas C, Vink HJ, Wasscher JD. Investigations on SnS. Journal of Applied Physics. 1961;32(10):2220-2225.
43. Henry J, Mohanraj K, Kannan S, Barathan S, Sivakumar G. Structural and optical properties of SnS nanoparticles and electron-beam-evaporated SnS thin films. Journal of Experimental Nanoscience. 2013;10(2):78-85.
44. Jain P, Arun P. Localized surface plasmon resonance in SnS:Ag nano-composite films. Journal of Applied Physics. 2014;115(20):204512.
45. Minnam Reddy VR, Gedi S, Park C, Miles RW, Ramakrishna KTR. Development of sulphurized SnS thin film solar cells. Current Applied Physics. 2015;15(5):588-598.
46. Guo W, Shen Y, Wu M, Ma T. Highly efficient inorganic-organic heterojunction solar cells based on SnS-sensitized spherical TiO₂ electrodes. Chemical Communications. 2012;48(49):6133.
47. Ghosh B, Das M, Banerjee P, Das S. Characteristics of metal/p-SnS Schottky barrier with and without post-deposition annealing. Solid State Sciences. 2009;11(2):461-466.
48. Cho JY, Kim S, Nandi R, Jang J, Yun H-S, Enkhbayar E, et al. Achieving over 4% efficiency for SnS/CdS thin-film solar cells by improving the heterojunction interface quality. Journal of Materials Chemistry A. 2020;8(39):20658-20665.
49. Spalatu N, Hiie J, Kaupmees R, Volobujeva O, Krustok J, Oja Acik I, Krunks M. Postdeposition processing of SnS Thin films and solar cells: Prospective strategy to obtain large, sintered, and doped SnS grains by recrystallization in the presence of a metal halide flux. ACS Applied Materials & Interfaces. 2019;11(19):17539-17554.