



► MAI THỊ KIỀU LIÊN

1. Quá trình đào tạo:

Đại học: Hệ đào tạo: Chính quy

Nơi đào tạo: Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

Ngành học: Sư phạm Vật lý

Năm tốt nghiệp: 2009

- Sau đại học

+ Thạc sĩ:

Chuyên ngành: Khoa học và Công nghệ Nano (Nhật Bản)

Nơi đào tạo: Viện Khoa học và Công nghệ tiên tiến Nhật Bản (JAIST)

Năm cấp bằng: 2012

+ Tiến sĩ:

Chuyên ngành: Khoa học và Công nghệ Nano (Nhật Bản)

Nơi đào tạo: Viện Khoa học và Công nghệ tiên tiến Nhật Bản (JAIST)

Năm cấp bằng: 2015

2. Quá trình nghiên cứu:

- 10/2015 – 3/2016: Nghiên cứu viên tại Viện Khoa học và Công nghệ tiên tiến Nhật Bản (JAIST)

- 7/2017 – 8/2018: Nghiên cứu viên tại Trường đại học kỹ thuật – Đại học Nagoya, Nhật Bản

3. Công việc hiện tại: Giảng viên tại Khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng

4. Lĩnh vực quan tâm:

- Chế tạo và khảo sát tính chất của màng mỏng ứng dụng trong các thiết bị điện tử như transistor, pin mặt trời,...

- Khoa học vật liệu và công nghệ nano

5. Điện thoại: +84 704482369

<https://scholar.google.com/citations?hl=vi&user=qWK9GqIAAAAJ>

<https://doi.org/10.15625/vap.2024.0300>

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU MỚI - BARI ĐISILIC ($BaSi_2$) - NHẪM THAY THẾ VẬT LIỆU SILIC TRUYỀN THỐNG TRONG CHẾ TẠO PIN NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI

Mai Thị Kiều Liên^{1,*}

¹ Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng
Email: mtkien@ued.udn.vn

TÓM TẮT:

Pin năng lượng mặt trời đã và đang được nghiên cứu và khai thác nhằm ứng dụng trên phạm vi toàn cầu. Tuy nhiên, khi triển khai ứng dụng cần phải chú ý đến các vấn đề về sự an toàn, rẻ, bền, và thân thiện với môi trường. Do đó, việc giảm sự tiêu hao năng lượng bằng cách tăng hiệu suất của các pin mặt trời và giảm chi phí sản xuất cần phải được nghiên cứu kỹ. Hiện tại, các pin mặt trời hầu hết đều dựa trên vật liệu truyền thống là silic (Si) vì nó an toàn, ổn định, có sẵn với số lượng lớn trong tự nhiên. Tuy nhiên, có hai nhược điểm chính khi sử dụng Si. Thứ nhất, Si là chất bán dẫn có vùng cấm xiên nên nó có hệ số hấp thụ tương đối thấp. Để hấp thụ được ánh sáng mặt trời thì màng Si chế tạo phải đủ dày, điều này dẫn đến chi phí sản xuất cao. Thứ hai, độ rộng vùng cấm của Si khá hẹp nên hạn chế hiệu suất của các pin mặt trời làm từ Si. Hiệu suất tối đa theo lý thuyết chỉ có thể đạt 30%. Hiện nay, một số nhóm nghiên cứu đã đạt được hiệu suất rất gần với giá trị lý thuyết. Như vậy, việc cải thiện hơn nữa hiệu suất của các pin mặt trời làm từ Si trở nên không đáng kể. Để cải thiện các nhược điểm của Si, các pin mặt trời màng mỏng sử dụng các vật liệu mới có vùng cấm rộng hơn đã và đang được nghiên cứu và phát triển mạnh mẽ. Các vật liệu mới này phải an toàn, ổn định, thân thiện với môi trường, và có sẵn với số lượng lớn như Si. Một vật liệu thay thế Si lý tưởng trong chế tạo pin mặt trời màng mỏng phải có hệ số hấp thụ cao, thời gian sống của hạt tải không cơ bản dài, và vùng cấm gần với giá trị lý tưởng 1,4 eV. Bari đisilic ($BaSi_2$) có đủ các tính chất trên và là vật liệu đầy hứa hẹn có thể thay thế Si trong chế tạo pin mặt trời màng mỏng.

Từ khóa: Bari đisilic, pin mặt trời, chất bán dẫn, thời gian sống, điều chỉnh để, bốc bay nhiệt.

1. GIỚI THIỆU

Bán dẫn hợp chất $BaSi_2$ gần đây nhận được nhiều sự quan tâm trong ứng dụng pin năng lượng mặt trời màng mỏng. Ưu điểm của $BaSi_2$ so với vật liệu Si tinh thể (c-Si) truyền thống bao gồm (i) độ rộng vùng cấm ~1,3 eV [1–6], cao hơn của c-Si (~1,12 eV) và gần với giá trị lý tưởng (~1,4 eV) đối với pin mặt trời tiếp xúc đơn; và (ii) hệ số hấp thụ cao (~ $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ở 1,5 eV) [1, 6, 7], cao hơn 30 lần so với c-Si. Các đặc tính đáng chú ý khác của $BaSi_2$ là các thành phần Ba và Si có sẵn dồi dào trong tự nhiên và rẻ tiền, độ dài khuếch tán và thời gian sống của hạt tải không cơ bản dài (lần lượt

~ 10 μm và ~ 14 μs) [8, 9]. BaSi_2 cấu trúc trực thoi là cấu trúc thích hợp nhất cho các ứng dụng quang điện [10] vì nó có độ lệch mạng tinh thể so với Si nhỏ, ổn định ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển.

Cho đến nay, nhiều nghiên cứu về phương pháp (PP) chế tạo màng mỏng BaSi_2 đã được tiến hành, ví dụ như epitaxy chùm phân tử (MBE) [1, 6, 8, 10–16], phún xạ [17–20], và bốc bay nhiệt [7, 21–25]. Tại Nhật Bản, nhóm nghiên cứu đứng đầu là Giáo sư Takashi Suemasu thuộc Viện Vật lý ứng dụng, Đại học Tsukuba đã có nhiều công trình khảo sát, chế tạo pin mặt trời màng mỏng từ BaSi_2 bằng PP MBE và phún xạ. Kết quả nổi bật của nhóm là đã chế tạo thành công pin mặt trời tiếp xúc dị thể n- BaSi_2 /p-Si với hiệu suất lượng tử bên trong đạt 67% ở bước sóng 870 nm, mức hiệu suất cao nhất từng đạt đối với loại pin này [26]. Trong số các PP chế tạo kể trên, bốc bay nhiệt là PP đơn giản nhất để chế tạo màng BaSi_2 trên quy mô lớn. Sử dụng PP này, các nhóm nghiên cứu tại phòng thí nghiệm của Giáo sư Noritaka Usami và Yasuyoshi Kurokawa, Đại học Nagoya đã lắng đọng màng mỏng BaSi_2 cấu trúc trực thoi trên các đế phẳng khác nhau như Si [21, 22, 25], thủy tinh [7], CaF_2 [23], và Ge [24] nhằm chế tạo pin mặt trời ứng dụng trên quy mô rộng lớn. Để đạt được màng đơn pha, nhiệt độ bề mặt phải bằng hoặc cao hơn 500 °C [7, 21, 25]. Thông thường, nhiệt độ càng cao thì chất lượng màng càng tốt. Tuy nhiên, khi nhiệt độ bề mặt cao đến 600 °C, các vết nứt xuất hiện trên màng BaSi_2 do sự chênh lệch lớn về hệ số giãn nở nhiệt giữa màng BaSi_2 và đế [7, 25]. Vì vậy, để có được chất lượng màng tốt mà không hình thành vết nứt trên màng, chúng tôi đã chọn nhiệt độ bề mặt là 500 °C và đã đề xuất một kỹ thuật xử lý bề mặt trước khi lắng đọng màng BaSi_2 , đó là kỹ thuật điều chỉnh đế. Việc thay đổi bề mặt đế cũng có tác dụng làm giảm phản xạ ánh sáng và tăng khả năng hấp thụ trong màng BaSi_2 , đây là một yếu tố then chốt trong việc cải thiện hiệu suất của thiết bị quang điện tử.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng đế Si và thử nghiệm trên đế Ge. Đồng thời, chúng tôi điều chỉnh bề mặt của chúng bằng PP ăn mòn hóa học. Việc điều chỉnh bề mặt đế trước khi lắng đọng màng BaSi_2 có tác dụng làm giảm sự phản xạ ánh sáng và tăng khả năng hấp thụ cho màng, đây là vấn đề then chốt trong việc cải thiện hiệu suất của thiết bị quang điện tử. Mục đích của nghiên cứu này là lắng đọng và xác định đặc tính của màng BaSi_2 cấu trúc trực thoi trên đế Si và đế Ge đã điều chỉnh bề mặt nhằm khảo sát tiềm năng ứng dụng của màng BaSi_2 trên hai loại đế này và tính khả thi của kỹ thuật điều chỉnh đế. Thông thường màng BaSi_2 được lắng đọng trên đế Si vì độ lệch hằng số mạng giữa chúng nhỏ, chi phí chế tạo rẻ, quy trình chế tạo đơn giản. Chúng tôi thử nghiệm trên đế Ge vì hệ số giãn nở nhiệt của Ge gần với BaSi_2 hơn là Si, điều này có thể làm giảm sự hình thành vết nứt trong màng BaSi_2 khi chế tạo ở nhiệt độ cao. Hơn nữa, pin mặt trời tiếp xúc dị tiếp BaSi_2 /Ge có thể hấp thụ ánh sáng ở dải bước sóng rộng hơn do vùng cấm của Ge ($E_g = 0,67\text{eV}$) nhỏ hơn so với Si. Ge cũng có cấu trúc kim

ương giống như Si và hằng số mạng của nó gần với Si, nghĩa là độ lệch hằng số mạng giữa Ge và BaSi_2 cấu trúc trực thoi nhỏ. Tuy nhiên, chi phí tạo đế Ge đắt hơn nhiều so với đế Si và quá trình tạo màng BaSi_2 trên đế Ge cũng phức tạp hơn nên cần được xem xét khi ứng dụng trên quy mô rộng lớn. Để thấy ưu điểm của việc điều chỉnh đế, chúng tôi so sánh các đặc tính của màng BaSi_2 được lắng đọng trên các đế đã được điều chỉnh với các đặc tính của màng BaSi_2 được lắng đọng trên các đế phẳng. Điều kiện điều chỉnh đế cũng được tối ưu hóa.

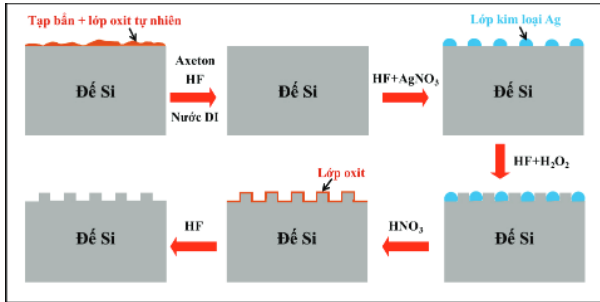
2. THÍ NGHIỆM

2.1 Chế tạo màng BaSi_2 trên đế Si

Để khảo sát chất lượng tinh thể và tính chất của màng BaSi_2 , chúng tôi sử dụng ba loại đế Si. Loại đầu tiên, p-Si (111) điện trở suất thấp ($\rho < 0,02 \Omega\cdot\text{cm}$), được sử dụng để khảo sát chất lượng tinh thể và các đặc tính quang học. Loại thứ hai, p-Si (111) điện trở suất cao ($\rho > 1000 \Omega\cdot\text{cm}$), được sử dụng để đánh giá các đặc tính điện và thời gian sống của hạt tải. Và loại cuối cùng, n-Si (111) điện trở suất thấp ($\rho < 0,02 \Omega\cdot\text{cm}$), được sử dụng để đo hiệu suất quang học.

Việc làm sạch sơ bộ bề mặt đế Si ($1,7 \times 1,7 \text{ cm}^2$) được thực hiện theo quy trình bốn bước theo trình tự axeton, nước khử ion (DI), dd HF 5% và nước DI. Sau đó, bề mặt của đế Si được điều chỉnh bằng PP ăn mòn hóa học với sự hỗ trợ của kim loại (metal-assisted chemical etching - MACE) như minh họa trong hình 1. Cần lưu ý rằng PP MACE thường được sử dụng để chế tạo dây nano Si. Trong trường hợp của chúng tôi, bằng cách giảm thời gian ăn mòn hoá học, chúng tôi chỉ điều chỉnh một chút bề mặt của đế. Bạc (Ag) được phủ trên bề mặt đế bằng dung dịch (dd) hỗn hợp gồm $\text{H}_2\text{O}:\text{HF} 46\%:\text{AgNO}_3$ (40 ml: 10 ml: 0,12 g). Tiếp theo, các đế đã phủ Ag được nhúng vào dd ăn mòn, là dd hỗn hợp $\text{HF} 46\%:\text{H}_2\text{O}_2 30\%:\text{H}_2\text{O}$ (20 ml: 1,4 ml: 80 ml). Thời gian ăn mòn hoá học rất ngắn, thay đổi từ 2 đến 10 giây. Sau khi rửa sạch bằng nước DI, dd HNO_3 loãng (70%) được dùng để loại bỏ lượng Ag còn sót lại trên bề mặt Si ở nhiệt độ phòng trong 10 phút. Sau quá trình MACE, bề mặt của đế trở nên thô ráp và hình thái của nó thay đổi từ phẳng sang dạng đồi hoặc hình dạng dây nano tùy thuộc vào thời gian ăn mòn. Cần lưu ý rằng cả ba loại đế Si được sử dụng cho các phân tích khác nhau như đã đề cập ở trên đều được đưa vào quá trình ăn mòn trong cùng một khoảng thời gian từ 2 đến 10 giây. Chúng tôi đã kiểm tra ảnh hưởng của thời gian ăn mòn đối với các loại đế Si và nhận thấy rằng hình thái bề mặt của đế Si gần như giống nhau tại cùng một thời điểm ăn mòn bất kể điện trở suất và loại pha tạp. Điều này là do thời gian ăn mòn rất ngắn (≤ 10 giây), ảnh hưởng của điện trở suất và loại pha tạp của đế Si hầu như không đáng kể. Cuối cùng, các đế Si được làm sạch trong dd HF (5%) pha loãng trong 1 phút để loại bỏ lớp oxit và trong nước DI trước khi chuyển vào buồng bốc bay. Các hạt BaSi_2 có kích thước cỡ 0,06 μm được sử

dụng làm vật liệu nguồn và được nấu chảy bằng cách nung nóng vật liệu đựng nguồn làm bằng vonfram để tạo màng dày cỡ 170 nm ở nhiệt độ nền 500 °C và áp suất nền $1,0 \times 10^{-5}$ mbar. Để so sánh, màng BaSi_2 cũng được lắng đọng trên bề mặt đế Si phẳng trong điều kiện tương tự mà không có quá trình MACE.



Hình 1. Sơ đồ minh họa quy trình điều chỉnh bề mặt đế Si bằng phương pháp MACE.

2.2 Chế tạo màng BaSi_2 trên đế Ge

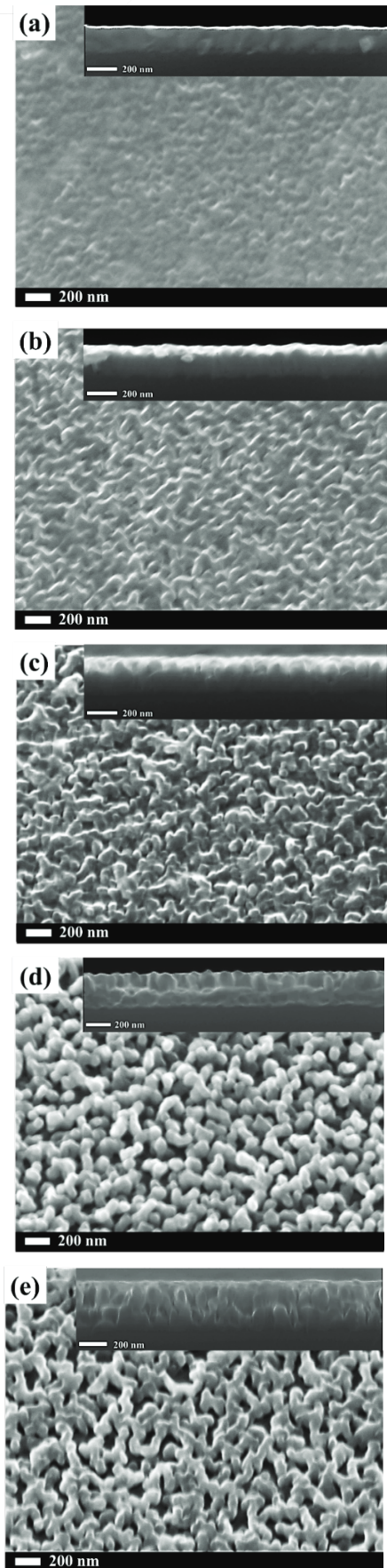
Đế Ge (100) pha tạp loại P (điện trở suất $\rho = 1-10$ $\Omega \cdot \text{cm}$), sau khi làm sạch bằng axeton và nước DI để loại bỏ các tạp chất hữu cơ, được nhúng vào dd HNO_3 (70%) để tạo thành các vòm trên bề mặt. Thời gian nhúng thay đổi từ 5 đến 20 phút. Sau đó, các đế được nhúng vào dd HF pha loãng (5%) trong 3 phút để loại bỏ lớp oxit. Cần lưu ý rằng PP điều chỉnh đế Ge sử dụng hoá chất khác so với PP điều chỉnh đế Si. Chúng tôi đã thử sử dụng PP MACE cho đế Ge nhưng không có tác dụng. Sau khi tìm hiểu về các axit có khả năng ăn mòn đế Ge kết hợp với điều kiện phòng thí nghiệm, chúng tôi sử dụng dd HNO_3 . Do tốc độ ăn mòn của dd HNO_3 trên đế Ge là khá chậm, chúng tôi đã thử thay đổi thời gian nhúng đế Ge vào dd HNO_3 từ rất nhanh như đế Si (tức là 2 s, 4 s, 8 s, 10 s) đến dài hơn (1 phút, 2 phút, 5 phút,...) và nhận thấy bề mặt đế Ge bắt đầu thay đổi hình thái khi thời gian nhúng từ 5 phút. Vì vậy, chúng tôi chọn thời gian nhúng thay đổi từ 5 đến 20 phút cho những khảo sát tiếp theo với đế Ge. Vì dùng hoá chất ăn mòn khác nên hình thái bề mặt của Ge sẽ khác so với đế Si như thể hiện ở phần 3 (Kết quả và thảo luận). Sau khi làm sạch bằng nước DI, các đế Ge được đưa vào buồng phun xạ RF để lắng đọng lớp a-Si dày 50 nm ở nhiệt độ đế 300 °C. Ar được sử dụng làm khí phun xạ. Các nghiên cứu trước đây đã báo cáo rằng thành phần hơi được tạo ra từ nguồn BaSi_2 là giàu Ba ở giai đoạn đầu [7, 21] và cần cung cấp các nguyên tử Si ở giai đoạn này để đạt được màng BaSi_2 cân bằng hoá học. Tuy nhiên, khác với đế Si, ở đây chúng tôi sử dụng đế Ge nên thiếu nguyên tử Si. Do đó, trước khi lắng đọng màng BaSi_2 bằng phương pháp bốc bay nhiệt, một lớp Si vô định hình (a-Si) được lắng đọng trên đế Ge bằng phương pháp phun xạ. Sau đó, màng BaSi_2 dày 200 nm được lắng đọng bằng phương pháp bốc bay nhiệt ở nhiệt độ nền 500 °C và áp suất cơ bản $1,0 \times 10^{-5}$ mbar. Các hạt BaSi_2 có kích thước $\sim 0,07$ g được sử dụng làm nguồn và nấu chảy bằng cách đốt nóng dụng cụ đựng làm bằng vonfram. Để so sánh, màng BaSi_2 cũng được lắng đọng trên đế Ge

phẳng trong điều kiện tương tự.

2.3 Các thiết bị sử dụng để khảo sát màng BaSi_2 trên đế Si và Ge

Chúng tôi sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM; JEOL JSM-7001-FA) với điện áp gia tốc 20 kV để quan sát hình thái bề mặt và giao diện cũng như độ dày của các màng bốc bay. Để khảo sát tính chất kết tinh của màng BaSi_2 , chúng tôi sử dụng phổ Raman (Máy đo Nanofinder của Tokyo Instruments) sử dụng laser ion Ar^+ với bước sóng kích thích 488 nm và nhiễu xạ tia X (XRD; Bruker Discover D8) với bức xạ Cu $K\alpha$. Trong phân tích phổ Raman, chúng tôi ước tính gần đúng chất lượng tinh thể từ toàn bộ chiều rộng ở nửa cực đại (FWHM) của chế độ A_1 trong tứ diện Si. Trong phép đo XRD, chúng tôi sử dụng kỹ thuật quét θ - 2θ và góc tới nhỏ (GI). Máy quang phổ JASCO Ubest V-570 với một bộ đơn sắc sử dụng đèn halogen được dùng để đo phổ phản xạ (R) và độ truyền qua (T) của các mẫu. Phổ hấp thụ (A) thu được bằng công thức $A(\omega) = 1 - R(\omega) - T(\omega)$, trong đó ω là tần số của sóng tới. Dải bước sóng cần quan tâm là từ 300 nm ($\sim 4,13$ eV) đến 1200 nm ($\sim 1,03$ eV). Các đặc tính điện bao gồm loại hạt tải điện, nồng độ hạt tải điện và độ linh động Hall được xác định tại nhiệt độ phòng bằng phép đo hiệu ứng Hall sử dụng phương pháp Van der Pauw. Điện cực vàng (Au) pha tạp Antimon (Sb) được tạo ra bằng phương pháp bốc bay nhiệt. Trong phép đo, từ trường có biên độ 0,55 T được đặt vuông góc với bề mặt mẫu.

Động học phân rã của hạt tải không cơ bản được đánh giá bằng phương pháp μ -PCD (KOBELCO LTA-1512EP). Các hạt tải được tạo ra bởi một xung laser 5 ns với bước sóng kích thích 349 nm và kích thước điểm có đường kính 2 mm. Hơn 95% ánh sáng được hấp thụ trong vòng 50 nm tính từ bề mặt của màng BaSi_2 vì hệ số hấp thụ của nó ở bước sóng 349 nm cao hơn $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [6]. Để khảo sát ảnh hưởng của mức độ tiêm hạt tải lên thời gian sống của chúng, chúng tôi sử dụng hai điều kiện mật độ photon là $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ và $1,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Sự phân rã quang dẫn được đo bằng cách sử dụng hệ số phản xạ của bức xạ vi sóng có tần số 26 GHz. Đối với phép đo hồi đáp quang học, màng BaSi_2 dày 300 nm được lắng đọng trên các đế phẳng và đế điều chỉnh. Tiếp theo, điện cực bề mặt indii-thiếc oxit (ITO) dày 80 nm với diện tích $\sim 1,6 \text{ cm}^2$ và điện cực phía sau bằng nhôm (Al) được lắng đọng bằng phương pháp phun xạ lần lượt ở 200 °C và nhiệt độ phòng (room temperature - RT). Đặc tính hồi đáp quang học được đo tại nhiệt độ phòng bằng hệ thống khảo sát sử dụng đèn xenon 450 W và halogen 400 W với bộ đơn sắc để tạo ra ánh sáng đơn sắc ở công suất không đổi $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (JASCO YQ-250BX). Các thiết bị sử dụng khảo sát trong nghiên cứu này là các thiết bị trong phòng thí nghiệm của Giáo sư Noritaka Usami và Yasuyoshi Kurokawa, Đại học Nagoya, Nhật Bản kết hợp với phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu của Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng.



Hình 2. Hình ảnh SEM nhìn từ mặt bên và mặt cắt ngang của màng bốc bay BaSi₂ lắng đọng trên (a) đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh với thời gian ăn mòn t_c khác nhau: (b) 2 giây, (c) 4 giây, (d) 8 giây, và (e) 10 giây.

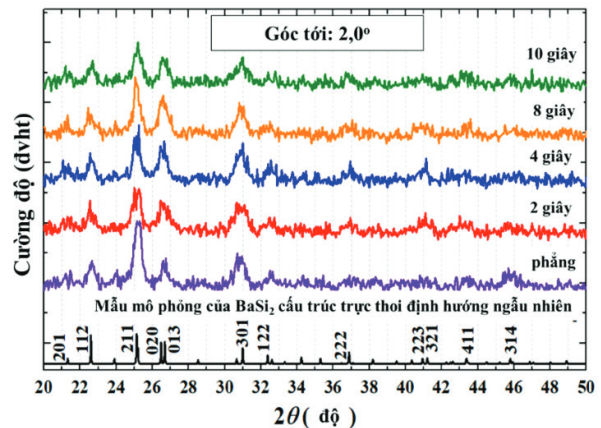
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả khảo sát màng BaSi₂ lắng đọng trên đế Si

3.1.1 Cấu trúc và tính chất kết tinh của màng BaSi₂ lắng đọng trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh

Hình 2 là hình ảnh SEM nhìn từ mặt bên và mặt cắt ngang của màng bốc bay BaSi₂ lắng đọng trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh với thời gian ăn mòn t_c khác nhau. Bề mặt của màng BaSi₂ lắng đọng trên đế Si phẳng khá mịn và không xuất hiện vết nứt như trong hình 2(a). Đối với các màng được lắng đọng trên đế Si điều chỉnh, hình thái bề mặt thay đổi từ dạng đôi [hình 2(b) và 2(c)] sang dây nano [hình 2(d) và 2(e)]. Từ các hình 2(b) và 2(c) có thể thấy rằng độ cao của các đồi tăng lên theo t_c và diện tích phủ của màng BaSi₂ trên các đế Si vẫn tốt cho đến hình 2(d). Mặt khác, tại $t_c = 10$ s [hình 2(e)], các đỉnh của dây nano được bó lại sau khi màng BaSi₂ lắng đọng, điều này cho thấy sự mất đi hình thái của từng dây nano. Những bó này cũng dẫn đến sự hình thành các khoảng trống (tức là không có BaSi₂) ở phần dưới cùng của dây nano và sự phát triển không đồng đều của màng BaSi₂.

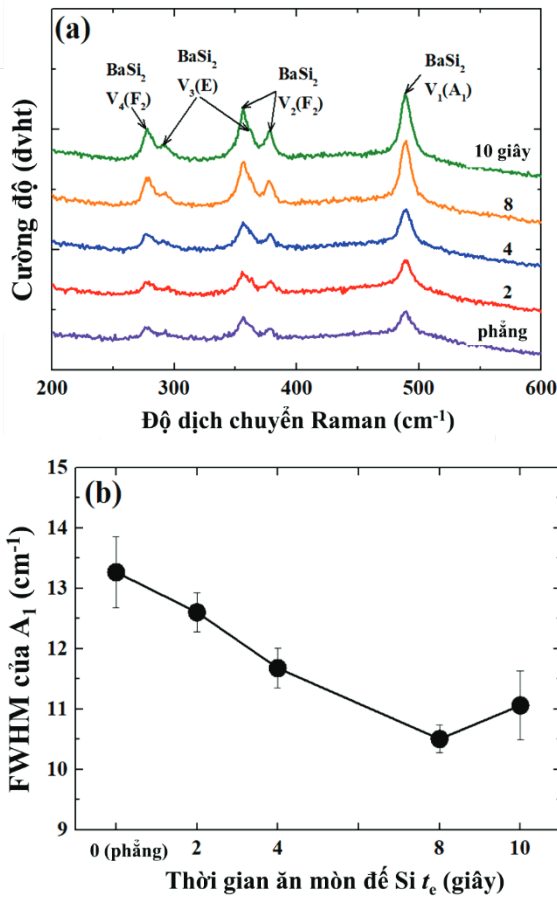
Các mẫu GI-XRD của màng BaSi₂ được lắng đọng trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh ở góc tới 2,0° được thể hiện trong hình 3. Có thể thấy rằng tất cả các đỉnh của màng BaSi₂ bốc bay đều khớp với các đỉnh từ mẫu mô phỏng. Điều này chứng tỏ màng BaSi₂ bốc bay là màng đơn pha không có tạp chất, đặc biệt là trên các đế Si điều chỉnh mặc dù các đế này đã trải qua quá trình MACE. Đối với các màng trên đế Si điều chỉnh, tất cả các đỉnh hiển thị cường độ tương đối tương tự với dạng mô phỏng, cho thấy rằng các màng BaSi₂ này được định hướng ngẫu nhiên. Quan sát kỹ, có thể thấy rằng đỉnh tinh thể (211) đối với màng lắng đọng trên đế Si điều chỉnh ở $t_c = 8$ giây cao hơn ở các t_c khác và hẹp hơn đối với màng lắng đọng trên đế Si phẳng. Điều này cho thấy rằng độ kết tinh của nó được cải thiện so với những màng khác.



Hình 3. Hình ảnh GI-XRD của màng BaSi₂ được lắng đọng trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh ở góc tới 2,0°.

Hình 4(a) và 4(b) lần lượt cho thấy các phổ Raman và giá trị FWHM của chế độ A₁ của màng BaSi₂ bốc bay trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh ở các t_c khác nhau. FWHM được xem như một trong những chỉ tiêu đánh giá

chất lượng kết tinh của các hạt BaSi_2 , FWHM càng thấp thì chất lượng kết tinh càng tốt. Các đỉnh quan sát được từ phổ tương ứng với các chế độ dao động của anion $[\text{Si}_4]^{4-}$ trong BaSi_2 cấu trúc trực thoi. FWHM của các màng trên đế Si điều chỉnh nhỏ hơn, cho thấy chất lượng kết tinh tốt hơn, so với trên đế Si phẳng như thể hiện trong hình 4(b). Điều này có thể được giải thích là do sự giảm ứng suất màng khi bốc bay trên đế Si điều chỉnh ở nhiệt độ cao nhờ vào sự gia tăng diện tích bề mặt so với màng bốc bay trên đế Si phẳng. Xem xét các màng được lắng đọng trên đế Si điều chỉnh, FWHM giảm theo t_c cho đến 8 giây, sau đó tăng nhẹ. Kết quả cho thấy rằng 8 giây là thời gian ăn mòn tối ưu cho việc điều chỉnh đế Si trong việc cải thiện chất lượng tinh thể của màng BaSi_2 bốc bay. Ở thời gian ăn mòn dài hơn (tức là $t_c = 10$ giây), do sự thay đổi hình thái và sự phát triển không đồng đều, chất lượng tinh thể của màng bắt đầu suy giảm.

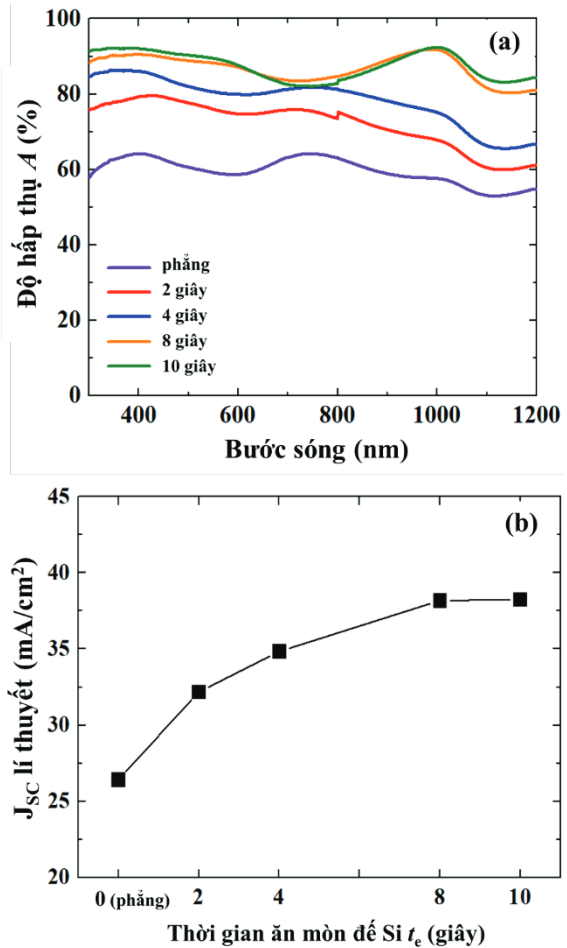


Hình 4. (a) Phổ Raman và (b) FWHM của A_1 của màng BaSi_2 bốc bay trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh ở các t_c khác nhau.

3.1.2. Các tính chất quang học của màng BaSi_2 trên đế Si

Hình 5(a) cho thấy phổ hấp thụ (A) của màng BaSi_2 bốc bay trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh ở các t_c khác nhau, được suy ra từ phổ phản xạ và truyền qua đo được (không được hiển thị). Có thể thấy rằng giá trị của màng được lắng đọng trên đế Si điều chỉnh cao hơn so với trên đế Si phẳng. Điều này cho thấy ảnh hưởng của việc điều

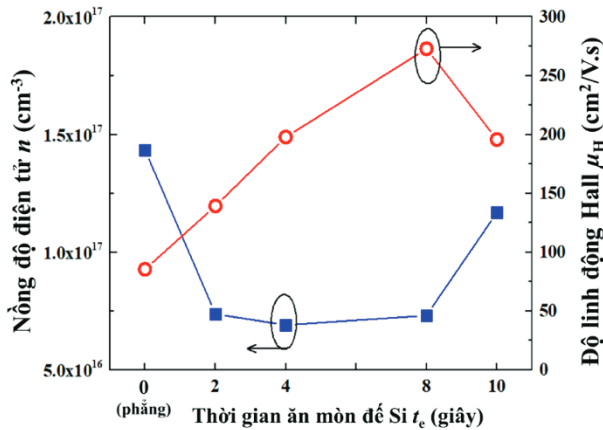
chỉnh để đối với việc cải thiện khả năng giam hãm ánh sáng. Đối với màng BaSi_2 trên đế Si điều chỉnh, A tăng theo t_c lên đến 8 giây, và sau đó gần như bão hòa ở t_c dài hơn (10 giây). Kết quả này gợi ý rằng 8 giây là thời gian ăn mòn hoá học được tối ưu hóa cho các đặc tính quang học. Từ phổ hấp thụ, chúng ta có thể xác định mật độ dòng ngắn mạch lí thuyết (J_{sc}) nhằm xác định hiệu suất thiết bị tiềm năng của vật liệu được sử dụng như thể hiện ở đồ thị hình 5(b). Từ đồ thị, ta có thể thấy giá trị J_{sc} lí thuyết của màng được lắng đọng trên đế Si điều chỉnh ($> 32 \text{ mA/cm}^2$) cao hơn của màng trên đế Si phẳng ($\sim 26 \text{ mA/cm}^2$), đạt 38 mA/cm^2 ở $t_c = 8$ giây và 10 giây. Điều này cho thấy tiềm năng rất lớn của việc điều chỉnh đế trong việc cải thiện dòng điện tối đa được cung cấp bởi pin mặt trời làm từ vật liệu BaSi_2 trên đế Si điều chỉnh.



Hình 5. (a) Phổ hấp thụ A và (b) sự phụ thuộc của J_{sc} lí thuyết vào t_c của các màng BaSi_2 được lắng đọng trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh.

Hình 6 cho thấy sự phụ thuộc vào thời gian ăn mòn hoá học t_c của nồng độ hạt tải điện n và độ linh động Hall μ_H của màng BaSi_2 được lắng đọng trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh. Tất cả các màng BaSi_2 tinh khiết đều dẫn điện loại n . μ_H của màng BaSi_2 được lắng đọng trên đế Si điều chỉnh cao hơn nhiều so với trên đế Si phẳng, điều này được cho là do chất lượng màng BaSi_2 được lắng đọng trên đế Si điều chỉnh tốt hơn. Tập trung vào các đế Si điều chỉnh, μ_H tăng theo t_c lên đến 8 giây và sau đó

giảm ở 10 giây. Kết quả này phù hợp với kết quả về chất lượng tinh thể và tính chất quang học ở trên. μ_H đạt giá trị cực đại là $273 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ tại $t_e = 8$ giây.



Hình 6. Sự phụ thuộc vào thời gian ủ mòn hoá học t_e của nồng độ hạt tải điện n và độ linh động Hall μ_H của màng BaSi_2 được lắng đọng trên đế Si phẳng và đế Si điều chỉnh

3.2 Kết quả khảo sát màng BaSi_2 lắng đọng trên đế Ge

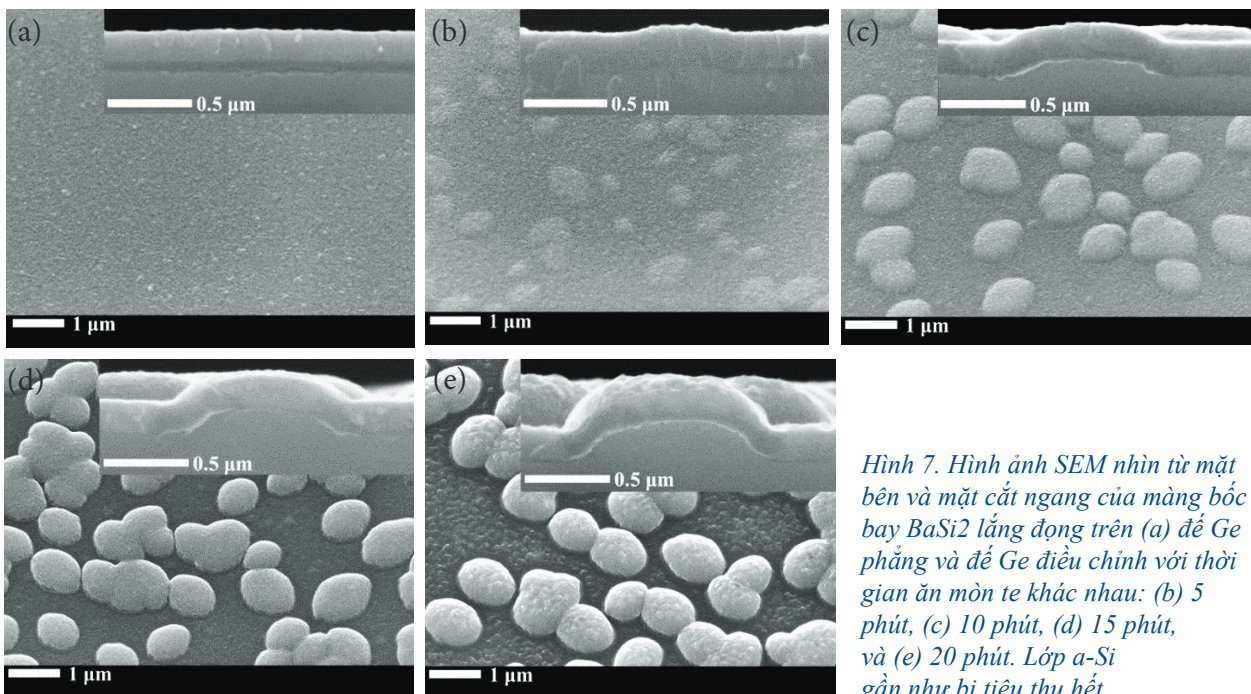
3.2.1 Cấu trúc và tính chất kết tinh của màng BaSi_2 lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh

Hình 7 là hình ảnh SEM nhìn từ mặt bên và mặt cắt ngang của màng bốc bay BaSi_2 lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh với thời gian ủ mòn t_e khác nhau. Trong hình 7(a), có thể thấy màng BaSi_2 trên đế Ge phẳng có bề mặt khá mịn và không hình thành vết nứt trên bề mặt cũng như dọc theo bề dày màng, phù hợp với các nghiên cứu trước đây. Đối với các màng được lắng đọng trên đế Ge điều chỉnh, hình thái bề mặt dạng mái vòm của đế Ge sau khi màng BaSi_2 được lắng đọng vẫn

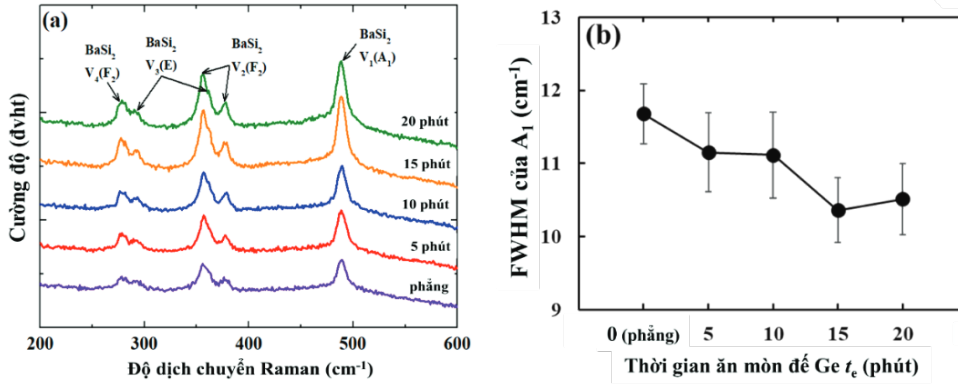
được duy trì. Lớp a-Si (có tác dụng cung cấp nguyên tử Si) gần như bị tiêu thụ hết, điều này được thể hiện ở chỗ mặt phân cách giữa BaSi_2 và đế Ge tương đối mịn và rõ ràng cho tất cả các mẫu.

Như được hiển thị ở các hình nhỏ bên trong các hình 7(b)-(e), chiều cao và đường kính của các mái vòm tăng theo t_e . Ở thời gian $t_e = 20$ phút, bề mặt màng BaSi_2 trở nên thô ráp do độ xốp tăng lên. Trong cùng một điều kiện bốc bay của màng BaSi_2 , các mái vòm càng cao và càng lớn thì diện tích mặt phân cách BaSi_2/Ge càng lớn và màng BaSi_2 càng xốp. Xu hướng xốp khi tiếp xúc lâu với dd ăn mòn là hệ quả điển hình của việc sử dụng phương pháp ăn mòn hóa học. Diện tích bề mặt lớn có thể làm giảm ứng suất tạo thành trong màng, một trong những nguyên nhân hình thành vết nứt khi bốc bay ở nhiệt độ cao nhưng lại làm tăng độ xốp (và do đó tăng khuyết tật tinh thể) của màng. Vì vậy, chúng tôi cân nhắc sự cân bằng giữa hai yếu tố này và tối ưu hóa t_e khi sử dụng đế Ge điều chỉnh.

Phổ Raman của màng BaSi_2 bốc bay trên đế Ge phẳng và điều chỉnh ở các t_e khác nhau được thể hiện trong hình 8(a). Các đỉnh quan sát được xác định là chế độ dao động của anion $[\text{Si}_4]^{4-}$ trong BaSi_2 , cho thấy rằng tất cả các màng đều là BaSi_2 cấu trúc trực thoi. Hình 8(b) cho thấy các giá trị FWHM của chế độ A_1 , được sử dụng làm thước đo chất lượng tinh thể. Có thể thấy rằng FWHM của các màng trên điều chỉnh nhỏ hơn so với trên đế phẳng, thể hiện các màng được lắng đọng trên đế Ge điều chỉnh có chất lượng tốt hơn so với trên đế Ge phẳng. Điều này có thể được giải thích bởi sự giảm ứng suất màng khi bốc bay trên đế điều chỉnh ở nhiệt độ cao do tăng diện tích bề mặt so với bốc bay trên đế phẳng. Đối với các màng được lắng đọng trên đế điều chỉnh, FWHM dường như không thay đổi cho đến $t_e = 10$ phút. Mặc dù hình thái



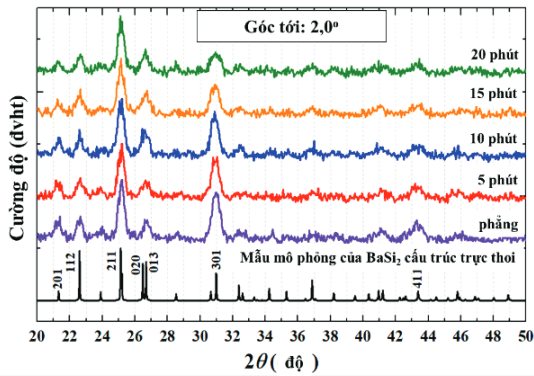
Hình 7. Hình ảnh SEM nhìn từ mặt bên và mặt cắt ngang của màng bốc bay BaSi_2 lắng đọng trên (a) đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh với thời gian ủ mòn t_e khác nhau: (b) 5 phút, (c) 10 phút, (d) 15 phút, và (e) 20 phút. Lớp a-Si gần như bị tiêu thụ hết.



Hình 8. (a) Phổ Raman và (b) FWHM của A_1 của màng $BaSi_2$ bốc bay trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh ở các t_c khác nhau.

bề mặt của màng ở $t_c = 10$ phút [hình 7(c)] khá khác so với $t_c = 5$ phút [hình 7(b)], $t_c = 10$ phút vẫn chưa phải là thời gian tối ưu để cải thiện chất lượng kết tinh. Sau đó, FWHM giảm dần theo t_c lên đến 15 phút và tăng lên sau đó. Điều này cho thấy rằng 15 phút là thời gian tối ưu cho việc điều chỉnh đế Ge trong việc cải thiện chất lượng tinh thể của màng $BaSi_2$ bốc bay. Ở thời gian ăn mòn lâu hơn (tức là $t_c = 20$ phút), do sự gia tăng độ xốp và do đó các khuyết tật tinh thể như đã đề cập ở trên, chất lượng tinh thể của màng bắt đầu giảm.

Hình 9 cho thấy các mẫu GI-XRD của màng $BaSi_2$ được lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh ở góc tới $2,0^\circ$. Nhìn vào hình có thể thấy rằng tất cả các đỉnh của màng trùng với các đỉnh từ các mẫu lý thuyết của $BaSi_2$ cấu trúc trực thoi, chứng tỏ rằng các màng là $BaSi_2$ đơn pha.



Hình 9. Phổ GI-XRD của màng $BaSi_2$ được lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh ở góc tới $2,0^\circ$. Mẫu lý thuyết của $BaSi_2$ cấu trúc trực thoi cũng được hiển thị để so sánh.

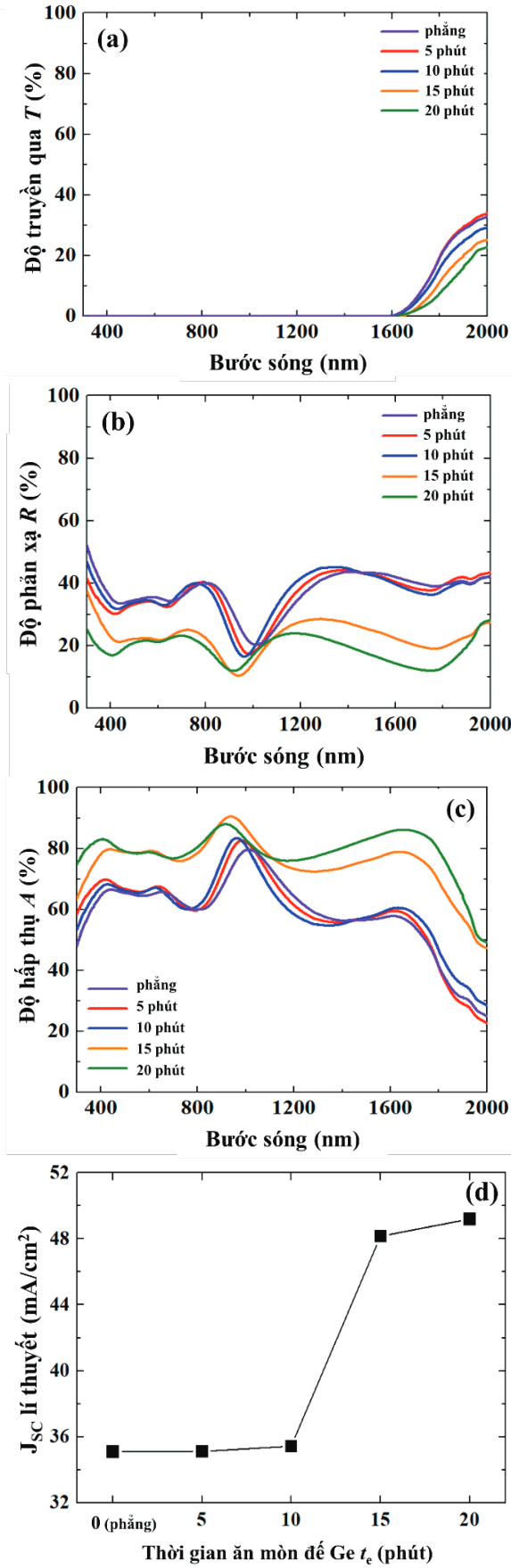
3.2.2. Các tính chất quang học của màng $BaSi_2$ trên đế Si

Hình 10 cho thấy các đặc tính quang học bao gồm các phổ (a) T , (b) R , và (c) A của màng $BaSi_2$ bay hơi trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh ở các t_c khác nhau. Có thể thấy từ hình 10(a) rằng, trong vùng bước sóng dài (> 1800 nm), khi năng lượng photon tới thấp hơn và gần với năng lượng vùng cấm của màng $BaSi_2$ và đế Ge,

photon tới có thể dễ dàng xuyên qua màng, dẫn đến độ truyền qua cao. Ngược lại, khi năng lượng của ánh sáng tới trong vùng có bước sóng ngắn hơn thì có thể so sánh được với độ rộng vùng cấm của màng $BaSi_2$ và đế Ge. Kết quả là, khả năng giam hãm ánh sáng được tăng lên đáng kể và sự truyền qua của ánh sáng tới bị triệt tiêu. Có thể nhìn thấy rõ ràng là các tính chất quang học của các màng $BaSi_2$ có $t_c = 5$ và 10 phút gần giống như các màng $BaSi_2$ lắng đọng trên đế phẳng. Điều này cho thấy rằng việc điều chỉnh đế với thời gian ăn mòn ngắn không có tác dụng làm giảm sự phản xạ ánh sáng và tăng khả năng hấp thụ của màng $BaSi_2$. Ngược lại, R và A của các màng được lắng đọng trên đế điều chỉnh với $t_c = 15$ phút và 20 phút lần lượt thấp hơn và cao hơn so với màng lắng đọng trên đế phẳng. Điều này cho thấy rằng hiệu ứng giam hãm ánh sáng hoạt động tốt khi $t_c \geq 15$ phút.

Hình 10(d) cho thấy sự phụ thuộc vào t_c của mật độ dòng ngắn mạch lý thuyết J_{sc} của màng $BaSi_2$ được lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh. J_{sc} lý thuyết của các màng $BaSi_2$ có $t_c = 5$ và 10 phút gần giống như của màng $BaSi_2$ trên đế phẳng, đạt giá trị ~ 35 mA/cm². Ngược lại, J_{sc} lý thuyết của các màng được lắng đọng trên đế Ge điều chỉnh với $t_c = 15$ và 20 phút lần lượt là ~ 48 và 49 mA/cm², cao hơn nhiều so với các màng khác. Điều này cho thấy tiềm năng to lớn của các màng $BaSi_2$ trên đế điều chỉnh với $t_c \geq 15$ phút trong việc cải thiện dòng điện cực đại của các pin mặt trời làm từ $BaSi_2$ trên đế Ge điều chỉnh.

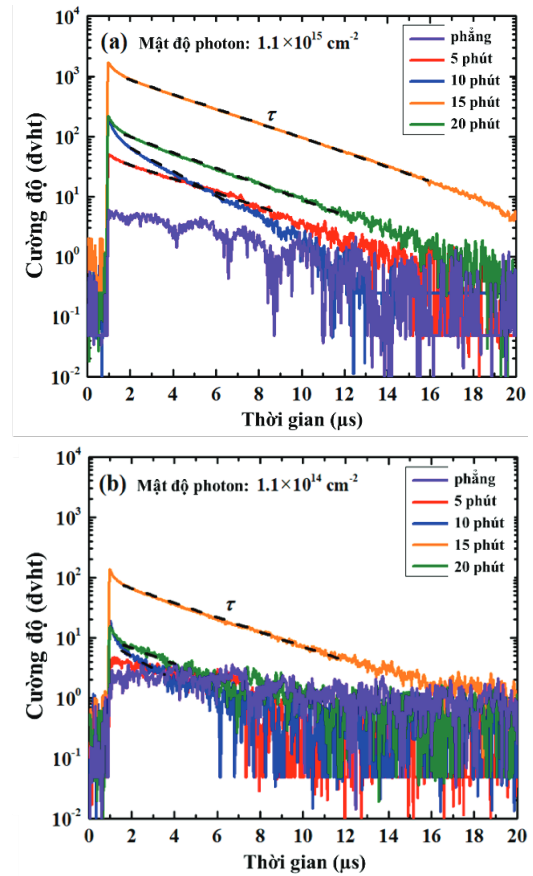
Hình 11 cho thấy các đường cong phân rã quang dẫn của màng $BaSi_2$ được lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh với các t_c khác nhau ở mật độ photon là (a) $1,1 \times 10^{15}$ cm⁻² và (b) $1,1 \times 10^{14}$ cm⁻². Thời gian sống của hạt tải không cơ bản τ được thể hiện bằng các đường đứt nét trong hình 11. Sự phụ thuộc của τ vào thời gian ăn mòn t_c ở hai mật độ photon được thể hiện trong hình 11(c). Có thể thấy rằng τ màng $BaSi_2$ trên đế Ge điều chỉnh dài hơn so với màng trên đế Ge phẳng đối với cả hai loại mật độ photon, cho thấy chất lượng tinh thể của màng $BaSi_2$ trên đế Ge điều chỉnh tốt hơn so với màng $BaSi_2$ trên đế Ge phẳng. Tập trung vào các đế Ge điều chỉnh, τ tăng lên theo t_c lên đến 15 phút và sau đó giảm ở



Hình 10. Các phổ (a) độ truyền qua T , (b) độ phản xạ R , và (c) độ hấp thụ A ; và (d) sự phụ thuộc của J_{sc} lý thuyết vào thời gian ủ mòn để Ge, t_c của màng BaSi₂ được lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh.

t_c 20 phút. Xu hướng này giống nhau đối với cả hai loại mật độ photon và phù hợp với phân tích về chất lượng màng đã được trình bày ở các phần trên.

Ở mật độ photon thấp hơn, τ ngắn hơn đối với tất cả các màng, cho thấy rằng các màng này có mật độ khuyết tật cao và sự tái tổ hợp SRH chiếm ưu thế. Vì mật độ khuyết tật là nhất định, τ tăng khi mật độ photon tăng lên. Ở $t_c = 15$ phút và mật độ photon $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, τ đạt giá trị 3,17 μs . Giá trị này là một trong những giá trị cao nhất thu được đối với màng mỏng BaSi₂ (bề dày < 300 nm) bốc bay trên các đế khác nhau. Những kết quả này cho thấy rằng sự điều chỉnh bề mặt của đế Ge có tác động tích cực và thời gian ủ mòn 15 phút là điều kiện tối ưu để thu được màng BaSi₂ với chất lượng tinh thể tốt cũng như các đặc tính quang học đáp ứng được các yêu cầu trong ứng dụng pin mặt trời màng mỏng.



Hình 11. Các đường cong phân rã quang dẫn của màng BaSi₂ được lắng đọng trên đế Ge phẳng và đế Ge điều chỉnh ở mật độ photon (a) $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ và (b) $1,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Các đường đứt nét dùng để xác định thời gian sống của hạt tải không cơ bản τ . (b) Sự phụ thuộc của τ vào thời gian ủ mòn t_c ở hai mật độ photon là $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ và $1,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

4. KẾT LUẬN

Màng BaSi₂ cấu trúc trực thoi đơn pha có bề dày ≤ 200 nm đã được lắng đọng trên các đế Si, Ge phẳng và đế Si, Ge điều chỉnh bằng phương pháp bốc bay nhiệt ở 500 °C. Chất lượng tinh thể thu được cũng như các đặc tính



quang và điện của màng BaSi₂ được lắng đọng trên các đế Si, Ge điều chỉnh tốt hơn so với chất lượng của màng trên đế Si, Ge phẳng. Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm, thời gian ăn mòn $t_e = 8$ giây được chọn làm điều kiện tối ưu cho sự điều chỉnh bề mặt của đế Si vì nó cho thấy chất lượng tinh thể, tính chất quang học, tính chất điện, thời gian sống của hạt tải điện và hồi đáp quang tốt nhất trong số các điều kiện mà chúng tôi đã khảo sát. J_{sc} lý thuyết, độ linh động Hall μ_H và thời gian sống của hạt tải điện không cơ bản τ của màng BaSi₂ tại $t_e = 8$ giây lần lượt là 38 mA/cm², 273 cm²/Vs và 2,3 μ s.

Đối với đế Ge, ở thời gian ăn mòn ngắn (dưới 15 phút), việc điều chỉnh để có tác động không đáng kể trong việc cải thiện chất lượng tinh thể và tính chất quang học của màng BaSi₂ so với việc sử dụng đế Ge phẳng. Khi $t_e = 15$ phút, chất lượng tinh thể cũng như tính chất quang học được cải thiện đáng kể. Thời gian sống của hạt tải không cơ bản thu được tại $t_e = 15$ phút là 3,17 μ s, đây là một trong những giá trị cao nhất từng được báo cáo đối với màng mỏng BaSi₂. Khi $t_e > 15$ phút, chất lượng tinh thể của màng BaSi₂ bị suy giảm mặc dù tính chất quang học của nó vẫn được cải thiện. Do đó, $t_e = 15$ phút được chọn làm điều kiện tối ưu để điều chỉnh bề mặt của đế Ge. Các kết quả thu được trong nghiên cứu này xác nhận rằng màng mỏng BaSi₂ bốc bay trên các đế Si và Ge điều chỉnh là chất hấp thụ đầy hứa hẹn cho các ứng dụng pin mặt trời màng mỏng.

Hiện nay, Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Đại học Đà Nẵng đang hợp tác với phòng thí nghiệm của Giáo sư Noritaka Usami và Yasuyoshi Kurokawa, Đại học Nagoya, Nhật Bản tiếp tục nghiên cứu về vật liệu mới BaSi₂ và các vật liệu tương tự nhằm chế tạo pin mặt trời thay thế vật liệu Si truyền thống trên quy mô công nghiệp. Tuy nhiên, để triển khai chế tạo và ứng dụng độc lập ở Việt Nam thì cần xây dựng hệ thống phòng thí nghiệm đạt chuẩn quốc tế, trang bị thêm nhiều thiết bị cần thiết để khảo sát đặc tính của vật liệu cũng như hiệu suất của thiết bị chế tạo được trước khi ứng dụng rộng rãi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] K. Morita, Y. Inomata, and T. Suemasu, "Optical and electrical properties of semiconducting BaSi₂ thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 508, pp. 363–366, 2006. Available: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.344>.

[2] J. Evers and A. Weiss, "Electrical properties of alkaline earth disilicides and digermanides," *Mater. Res. Bull.*, vol. 9, pp. 549–553, 1974. Available: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90124-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90124-X).

[3] T. Nakamura et al., "Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi₂ by optical and electrical measurements and theoretical calculations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 1032, 2002. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1498865>.

[4] L. I. Ivanenko et al., "Electronic properties of semiconducting silicides: fundamentals and recent predictions,"

Thin Solid Films, vol. 461, pp. 141, 2004. Available: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.088>.

[5] S. Kishino et al., "Electronic and optical properties of bulk crystals of semiconducting orthorhombic BaSi₂ prepared by the vertical Bridgman method," *J. Alloys Compd.*, vol. 428, pp. 22–27, 2007. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.074>.

[6] K. Toh, T. Saito and T. Suemasu, "Optical Absorption Properties of BaSi₂ Epitaxial Films Grown on a Transparent Silicon-on-Insulator Substrate Using Molecular Beam Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, pp. 68001, 2011. Available: <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.068001>.

[7] K.O. Hara, Y. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, "Realization of single-phase BaSi₂ films by vacuum evaporation with suitable optical properties and carrier lifetime for solar cell applications," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, pp. 07JE02, 2015. Available: <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.07JE02>.

[8] M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sakiguchi, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, "Investigation of grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films on Si(1 1 1) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique," *J. Cryst. Growth*, vol. 348, pp. 75, 2012. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.03.044>.

[9] K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, "Determination of Bulk Minority-Carrier Lifetime in BaSi₂ Earth-Abundant Absorber Films by Utilizing a Drastic Enhancement of Carrier Lifetime by Post-Growth Annealing," *Appl. Phys. Express*, vol. 6, pp. 112302, 2013. Available: <https://doi.org/10.7567/APEX.6.112302>.

[10] R. A. Mackee, F. J. Walker, J. R. Conner, and R. Raj, "BaSi₂ and thin film alkaline earth silicides on silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, pp. 2818, 1993. Available: <https://doi.org/10.1063/1.110297>.

[11] H. H. Weitering, "New barium-induced surface reconstructions on Si (111)," *Surf. Sci.*, vol. 355, pp. L271, 1996. Available: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)01348-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)01348-2).

[12] Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, "Epitaxial Growth of Semiconducting BaSi₂ Thin Films on Si (111) Substrates by Reactive Deposition Epitaxy," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 43, pp. 4155, 2004. Available: <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.4155>.

[13] K. Toh, K. O. Hara, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko and T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy of BaSi₂ thin films on Si(001) substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 345, pp. 16, 2012. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.01.049>.

[14] R. Takabe, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M. A. Khan, K. Toko, M. Sasase, N. Usami and T. Sueamsu, "Fabrication and characterization of BaSi₂ epitaxial films over 1 μ m in thickness on Si(111)," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 04ER04, 2014. Available: <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.04ER04>.

[15] M. Baba, K. Nakamura, W. Du, M. A. Khan, S. Koike, K. Toko, N. Usami, N. Saito, N. Yoshizawa, T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy of BaSi₂ films with grain size over 4 μ m on Si (111)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp. 098003, 2012. Available: <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.098003>.

- [16] R. Takabe, S. Yachi, D. Tsukahara, K. Toko, T. Suemasu, "Growth of BaSi₂ continuous films on Ge (111) by molecular beam epitaxy and fabrication of p-BaSi₂/n-Ge heterojunction solar cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 05DB02, 2017. Available: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.05DB02>.
- [17] Z. Yang, Z. Hao, and Q. Xie, "Effects of annealing temperature on the structure and surface feature of BaSi₂ films grown on Si (111) substrates," *Phys. Procedia*, vol. 11, pp. 118–121, 2011. Available: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.01.018>.
- [18] T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibutami, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, "Formation of polycrystalline BaSi₂ films by radio-frequency magnetron sputtering for thin-film solar cell applications," *Thin Solid Films*, vol. 534, pp. 116–119, 2013. Available: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.003>.
- [19] N. A. A. Latiff, T. Yoneyama, T. Shibutami, K. Matsumaru, K. Toko, and T. Suemasu, "Fabrication and characterization of polycrystalline BaSi₂ by RF sputtering," *Phys. Status Solidi c*, vol. 10, pp. 1759, 2013. Available: <https://doi.org/10.1002/pssc.201300333>.
- [20] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, M.C. Lopez-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, "On the deposition rates of magnetron sputtered thin films at oblique angles," *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, pp. 571–576, 2014. Available: <https://doi.org/10.1002/ppap.201300201>.
- [21] Y. Nakagawa, K. O. Hara, T. Suemasu, and N. Usami, "Fabrication of single-phase polycrystalline BaSi₂ thin films on silicon substrates by vacuum evaporation for solar cell applications," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 54, pp. 08KC03, 2015. Available: <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.08KC03>.
- [22] Y. Nakagawa, K. O. Hara, T. Suemasu, and N. Usami, "On the Mechanism of BaSi₂ Thin Film Formation on Si Substrate by Vacuum Evaporation," *Energy Proc.*, vol. 141, pp. 23, 2016. Available: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.09.219>.
- [23] K. O. Hara, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, "Structural and electrical characterizations of crack-free BaSi₂ thin films fabricated by thermal evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 595, pp. 68, 2015. Available: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.025>.
- [24] C.T. Trinh, Y. Nakagawa, K.O. Hara, Y. Kurokawa, R. Takabe, T. Suemasu, and N. Usami, "Growth of BaSi₂ film on Ge (100) by vacuum evaporation and its photoresponse properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 05DB06, 2017. Available: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.05DB06>.
- [25] C. T. Trinh, Y. Nakagawa, K.O. Hara, R. Takabe, T. Suemasu, N. Usami, "Photoresponse properties of BaSi₂ film grown on Si (100) by vacuum evaporation," *Mater. Res. Express*, vol. 3, pp. 76204, 2016. Available: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/7/076204>.
- [26] S. Aonuki, Y. Yamashita, G. Limodio, S. Narita, K. Takayanagi, A. Iwai, K. Toko, M. Zeman, O. Isabella, T. Suemasu, "Device operation of P-ion-implanted n-BaSi₂/p-Si heterojunction solar cells," *Progress in Photovoltaics*, vol. 31, issue 12, pp. 1360-1368, 2023. Available: <https://doi.org/10.1002/pip.3658>.