



تحسين البنية التركيبية الدقيقة لـ CIGS وتأثيرها على كفاءة التحويل لخلايا CIGS الشمسية

Improvement of CIGS microstructure and its effect on the conversion efficiency of CIGS solar cells

Ki Hwan Kim, Min Sik Kim, Byung Tae Ahn, Jae Ho Yun, Kyung Hoon Yoon

الخلاصة

تم ترسيب فيلم Cu(In,Ga)Se_2 (CGIS) على زجاج صودا لايم مغطى بـ Mo، تم الترسيب بطريقة التبخير المشترك ذو الثلاثة مراحل لمصادر عناصر In, Cu, Ga, Se. كان لفيض Se أثناء التبخير المشترك تأثير كبير على البنية التركيبية الدقيقة لطبقة CIGS. أظهرت منطقة السطح لفيلم CIGS مسامات عندما كان فيض Se كبيراً. وجدت ان كفاءة التحويل للخلايا الشمسية CdS/CIGS تعتمد على مورفولوجي سطح CIGS. افضل خلية شمسية تم الحصول عليها عند $15\text{\AA}/\text{s}$ من ضغط بخار Se وكان لها فوتوفولتيك بالعوامل التالية: كفاءة التحويل 19.59% و $J_{sc} = 36.48 \text{ mA}/\text{cm}^2$ و $V_{oc} = 0.655 \text{ V}$ و $FF = 73.5\%$ في مساحة فعالة بمقدار 0.421 cm^2 .



1. مقدمة

مركبات Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ومركبات chalcopyrite تكتسب اهتماما واسعا لأجهزة الفوتوفولتيك لمعامل امتصاصها العالي وسهولة ضبط فجوة الطاقة للحصول على أفلام خلايا شمسية بتكلفة معقولة. وكفاءات عالية جدا تصل لـ 19.5% تم الحصول عليها بواسطة مجموعة NREL باستخدام عملية الثلاثة مراحل [1].

في هذا البحث العلمي تم دراسة تأثير فيض Se خلال المرحلة الثالثة من التبخير المشترك على البنية التركيبية لفيلم CIGS. صنعت أفلام CIGS باستخدام عملية الثلاثة مراحل بمراقبة حية للمكونات أثناء الترسيب عن طريق رصد درجة حرارة أرضية الترسيب [2]. لكي تتحسن مورفولوجي سطح أفلام CIGS، قمنا بالتحكم بفيض Se بتنظيم درجة حرارة خلية الانتشار. من المعروف ان فيض عالي من Se مطلوب للحصول على كفاءة تحويل عالية [3]. على كل حال، وجدنا ان التحكم الدقيق في فيض Se مهم جدا للحصول على كفاءة تحويل عالية وتحقيق إعادة الإنتاج (reproducible).

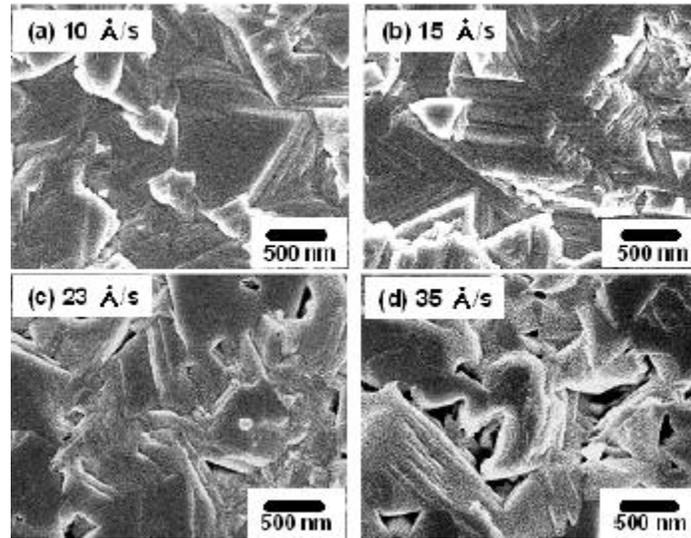
التجربة العملية

تم ترسيب Mo كنقاط توصيل خلفية سمكها $1.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ على أرضية من زجاج صودا لايم بواسطة تقنية الانتزاع بمجنترون التيار المستمر (DC magnetron sputtering). طبقة CIGS الماصة ترسبت بطريقة المراحل الثلاثة شملت تبخير مشترك لـ In, Ga, Cu, Se. في المرحلة الأولى تم ترسيب طبقة $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ بسمك $1 \mu\text{m}$ بالتبخير المشترك لعناصر In, Ga, Se على أرضية الزجاج/Mo عند درجة حرارة 350°C . في المرحلة الثانية تشكل فيلم CIGS بتبخير Cu و Se على طبقة $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ عند درجة حرارة 590°C . نهاية المرحلة الثانية تم رصدها بقياس انخفاض درجة حرارة الأرضية [2]. بعد المرحلة الثانية وجد ان التركيب النهائية غني بـ Cu. ولان في المرحلة الثانية تم إضافة Cu و Se خلالها فان منطقة السطح تحتوي على كميات قليلة من Cu_{2-x}Se [4~8]. في المرحلة الثالثة تم تبخير عناصر In, Ga, Se على طبقة CIGS لكي نحول فيلم CIGS الفقير بالنحاس. التركيب النهائي تم تعديله ليصبح $\text{Cu}_{0.9}(\text{In}_{0.7},\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_{2.1}$ ، حيث ان تركيب الكاتيونات تم تحديدها بواسطة قياسات EDS وتركيب Se هو قيمة توازن كاتيونات التكافؤ.

للتحقق من دور فيض Se أثناء ترسيب CIGS، تم تنظيم فيض Se بالتحكم في درجة حرارة خلية الانتشار من 250 إلى 285°C. القيم التي تم اختيارها لفيض Se هي 10 و 15 و 23 و 35 Å/s. تم تثبيت فيض كلا من Ga و In و Cu على المعدل 4.2 و 0.7 و 0.9 Å/s على التوالي.

النتائج والمناقشة

يوضح الشكل 1 صور SEM لفيلم CISG بعد المرحلة الثالثة لفيض Se بمعدل من 15 Å/s و 35 Å/s. بعد المرحلة الثانية لم نلاحظ أي فرق في مورفولوجي السطح عن السطح الذي له شكل نتوء (facet). على كل حال وجد ان افلام CIGS تظهر مورفولوجي مختلف بالنسبة لفيض Se بعد المرحلة الثالثة. عندما يكون فيض Se اقل من 15 Å/s، فان اسطح الفيلم تعرض تركيب مشدود متصل وشكل نتوء. الشكل 1(c,d) يوضح مورفولوجي السطح لفيلم CIGS بانه يحتوي على شقوق وقطع صغيرة على سطح ناعم مع شكل نتوء عندما تكون قيمة الفيض 23 Å/s أو اكثر.

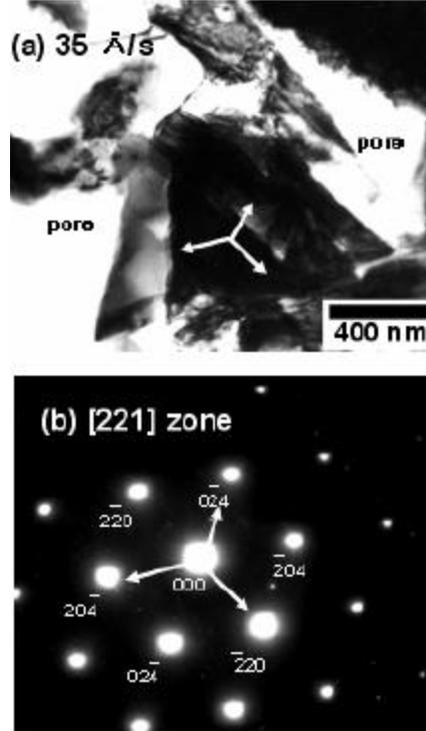


الشكل 1. صور SEM لفيلم CIGS مع ضغط بخار Se في المدى من 10 إلى 35 Å/s أثناء الترسيب



اتجاه الأسطح الصغيرة الحبيبية الموضحة في الشكل d1 واتجاه النمو تعتبر معلومات مفيدة. يوضح الشكل 2 (a) ان صور TEM و(b) نماذج أشكال للحيود عن مناطق مختارة (SADP) للأسطح الصغيرة لـ CIGS مع المسامات. تم الحصول على SADP من حبيبات ذات الشكل المثلاثي وتبين ان اتجاه الحبيبات هو مستوى (112)، والتي تكافئ مستوى (111) في ZnS المكعبي الشكل ويحتوي على ثلاثة حواف تحتوي على (220) و(204).

اصل الحبيبات البارزة والمسامات موضع في الشكل 2. ويمكن ان تفسر بالاعتماد على تكون السائل على سطح CIGS. بعد المرحلة الثانية التركيب النهائي كان غني بالنحاس وبالأخص من الطور $Cu_{2-x}Se$ على سطح CIGS. أفاد Kessler et al. ان فصل الطور الثنائي $Cu_{2-x}Se$ يلعب دورا مهما في تشكل المسامات في حدود حبيبات CIGS [9]. على كل حال وجد في هذه الدراسة ان فيض Se له أهمية عظيمة على تشكل المسامات من فيلم CIGS الغني بالنحاس. وهذا متوقع لان Cu وSe تبخرا معا خلال المرحلة الثانية. عندما يكون فيض Se قليلا فانه من المتوقع ان كمية السائل ستكون قليلة. ذرات Ga وIn تم إضافتهما في نفس الوقت خلال المرحلة الثالثة واستهلك السائل بالكامل ليشكل (112) CIGS. عندما يكون فيض Se كبيرا فان مقدار السائل سوف يكون من المتوقع كبيرا. بالإضافة إلى نمو CGIS من التبخير المشترك لـ Ga وIn فان CIGS سوف ينمو من خلال انحلال كلا من Ga وIn من الحبيبات المجاورة وتترسب المحتويات المذابة على الحبيبات الكبيرة من خلال انتشار على مدى طويل. هذه تنتج في حبيبات كبيرة وتكون مسامات في سطح CIGS. تتكون المسامات في اغلب الأحيان على امتداد حدود الحبيبات، وهذا بسبب درجة الذوبان العالية في هذه المناطق.

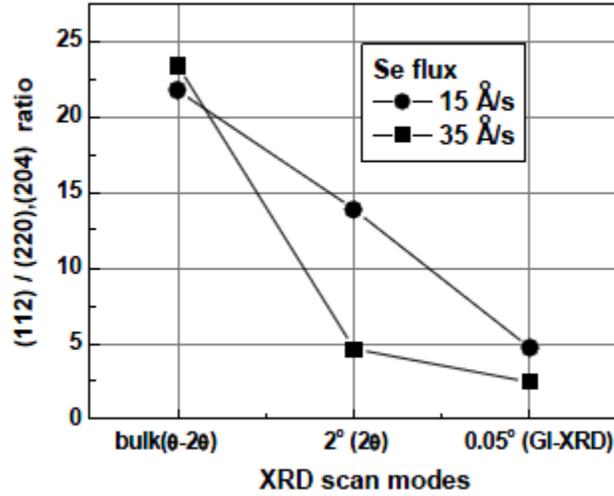


الشكل 2. صور TEM (a) و SADP الخاصة بها (b) لفيلم CIGS مع فيض Se بمقدار 15 Å/s. البنية التركيبية ذات الأسطح الصغيرة مع المسامات موضحة في (a).

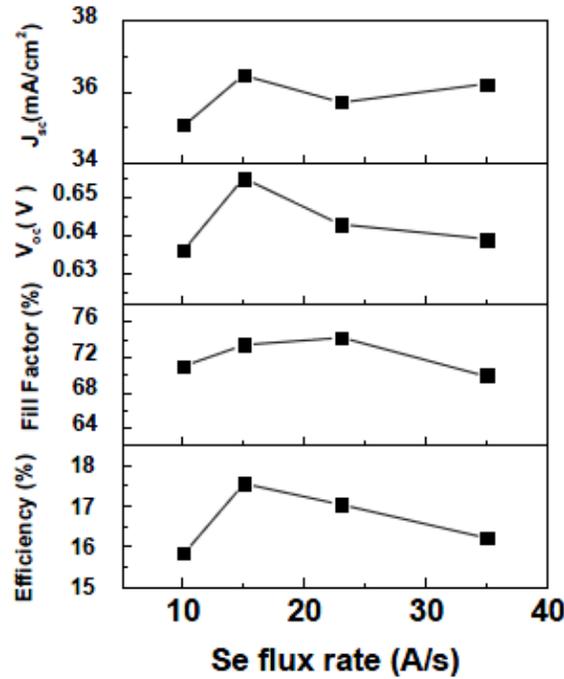
يوضح الشكل 3 نسبة قمة شدة المستويات (112)/(220)(204) مع زوايا سقوط مختلفة لفيلم CIGS بعد المرحلة الثالثة. شروط شعاع اكس الساقط هي (مسح شامل (bulk) $\theta-2\theta$ ، ومسح 2θ بزواوية 2° ، وزاوية 0.05° GI-XRD). في حالة المسح الشامل (bulk) نسبة الشدة لفيلم CIGS في المدى من 22 إلى 25، وهذا يشير إلى ان كامل فيلم CIGS يمتلك اتجاه مفضل (112) قوي جدا. القيمة مشابهة تماما بعد المرحلة الثانية. ويمكن اعتبار ان بنية التركيب الدقيق لا تتغير كثيرا بعد المرحلة الثالثة.

في المسح 2° نسبة الشدة لفيض Se بمقدار 35 Å/s هو 5، في حين انه لفيض Se بمقدار 15 Å/s يكون 14. وهذا يشير إلى ان فيلم CIGS عند فيض اقل من 35 Å/s يفقد اتجاهه (112) المفضل من سطح على

عمق اكبر. في حالة المسح 0.05° النسبة لفيض Se بمقدار 35 \AA/s هي 2.4، في حين انه للفيض 15 \AA/s يكون 5. هذه النتائج تبين ان الاتجاه المفضل يفقد بالكامل على سطح فيلم CIGS لكلا الشرطين.



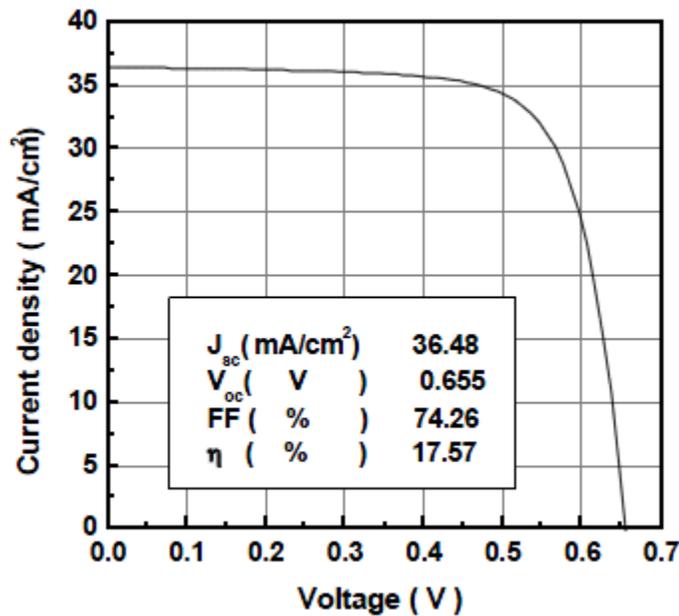
الشكل 3. نسبة شدة (112)/(220)(204) في أفلام CIGS أخذت عند زوايا سقوط أشعة اكس مختلفة: bulk ($\theta-2\theta$ scan), 2° (2θ scan), and 0.05° (GI-XRD)



الشكل 4. عوامل الفوتوفولتيك لخلية CIGS شمسية كدالة في فيض Se تحت إضاءة AM1.5.

يوضح الشكل 4 عوامل الفوتوفولتيك كدالة في فيض Se. لفيض Se بمقدار 35 \AA/s ، لوحظ انخفاض جهد الدائرة المفتوحة ومعامل الملء. ولقد اعتبر ان السبب المميز هو تشكل مسامات على السطح. بعد ترسيب طبقة فاصلة من CdS، وجد ان هناك مناطق فقيرة بـ CdS/CIGS لان المسامات على سطح CIGS عميقة جدا ليسمح بترسيب منتظم لطبقة الفاصل CdS. ولهذا فان خلية CIGS الشمسية بفيض Se عند 35 \AA/s تعطي معامل جودة دايود فقيرة بمقدار $2.01 \sim$ ومقاومة توالي بمقدار $0.51 \sim \Omega \text{cm}^2$. حتى الآن فان تكون (204)/(220) قوي هو عامل أساسي للحصول على كفاءة عالية [1]. على كل حال في دراستنا فان نمو مستويات (204)/(220) في فيلم CIGS (112) تصنع مسامات على السطح وتعطي معامل دايود ضعيف، وخواص فوتوفولتيك ضعيفة. وهذا يعني ان نمو جزئي من مستويات (204)/(220) بين مستويات (112) لا يساعد على تحسين الكفاءة العالية للخلايا الشمسية من CIGS. عندما يصبح فيض Se اقل من 15 \AA/s بيانات الخلية تظهر أيضا أداء إجمالي منخفض. ويعتبر هذا فيض غير كافي من Se خلال ترسيب CIGS يتسبب في تراجع جودة الفيلم. بالأخص تظهر الخلية مقاومة شنتينج (shunting resistance) ضعيفة تصل لـ $470 \sim \Omega \text{cm}^2$. وبناء على ذلك فيض Se خلال ترسيب CIGS حرج جدا لأنه يتحكم في هذا السلوك على خواص الفوتوفولتيك. لفيض Se بمقدار 15 \AA/s تظهر الخلايا الشمسية من CIGS افضل أداء واقوى اتجاه

(112)



الشكل 5. منحنى J-V لخلية شمسية عند فيض Se بمقدار 15 \AA/s



يوضح الشكل 5 منحنى J-V لا فضل خلية، تمتلك كفاءة تحويل 17.57% مع $J_{sc} = 36.48 \text{ mA/cm}^2$ ، $V_{oc} = 0.655 \text{ V}$, $FF = 73.52\%$ في مساحة فعالة 0.421 cm^2 . عامل جودة الدايمود ومقاومة التوالي كانت 1.62 و $0.26 \Omega\text{cm}^2$ على التوالي.

الاستنتاج

تم ترسيب فيلم CIGS بعملية على ثلاثة مراحل بالتبخير المشترك وتم دراسة تأثير فيض Se على خلية CIGS الشمسية. لفيض Se تأثير كبير على البنية التركيبية الدقيقة والمورفولوجي لطبقة CIGS أثناء المرحلة الثالثة. تطورت مسامات على سطح CIGS عند استخدام فيض Se بمقدار 35 \AA/s وقد عزي تكون المسامات إلى الانتشار طويل المدى خلال طور السائل لـ Cu_{2-x}Se خلال المرحلة الثالثة. علاوة على أطوار (204)/(220) بجانب المستوى (112) ظهرت بجوار سطح CIGS. ولكن مع فيض Se بمقدار 15 \AA/s ، ظهرت اسطح CIGS بتركيب متصل بقوة وأزيلت المسامات عن السطح. عند هذه الشروط، كانت افضل خلية CIGS شمسية أعطت كفاءة تحويل بمقدار 17.57% مع $J_{sc}=36.48 \text{ mA/cm}^2$ ، و $V_{oc}=0.655 \text{ V}$ ، و $FF=73.52\%$ في مساحة فعالة بمقدار 0.421 cm^2 . تعديل فيض Se كان معامل أساسيا للحصول على بيئة تركيبية دقيقة وخواص فوتوفولتيك. تفاصيل اكثر متوفرة في المرجع [10].

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

20-12-2011

www.trgma.com