



تحسين البنية التركيبية لكفاءة عالية للخلايا الشمسية CIGS

Structure optimization for a high efficiency CIGS solar cell

S. H. Song K. Nagaich, E. S. Aydil, R. Feise, R. Halel, and S. A. Campbell

الخلاصة

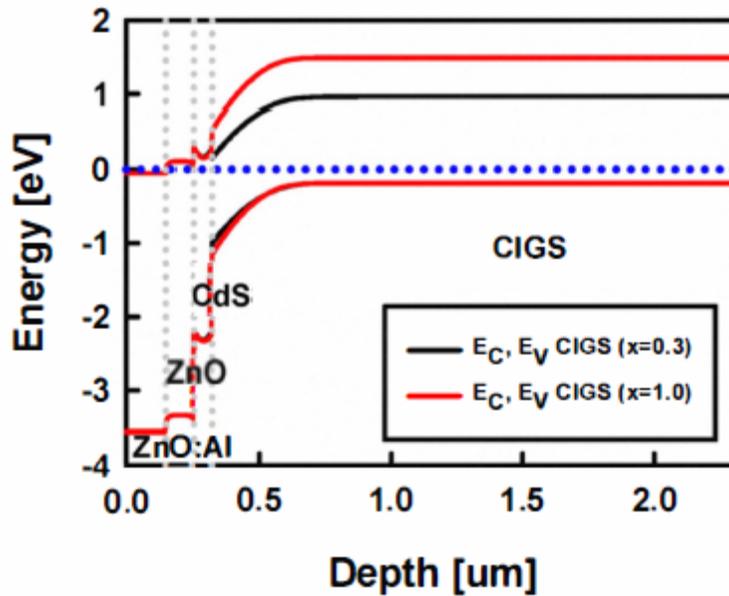
يستخدم هذا البحث العلمي محاكاة عددية لدراسة تأثير تركيز Ga على أداء الخلية الشمسية $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS)، كذلك تأثير عيوب antisite من نوع المستقبل Cu الذي يعتمد تركيزه على تركيب Ga. هذه العيوب تشكل مصائد عميقة في مواد CIGS. التركيز والتوزيع المكاني لهذه المصائد تؤثر على أداء الخلية الشمسية. نموذج لكثافة المصائد استخدم في هذا البحث معتمدا على تقارير التجارب العملية المنشورة في المجالات العلمية. تركيز المصائد هو $4.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ لـ CIS ($x=0$) وتتناقص إلى $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ عندما يصل الجزء المولي x من Ga لقيمة 0.24. يزداد تركيز المصائد بدالة أسية عندما تزيد قيمة x عن 0.30. بتطبيق هذا النموذج على الخلايا الشمسية ذات طبقة ماصة منتظمة التركيب تتوقع ان كفاءة التحويل تصل لقيمة عظمى 14.6%، عندما تكون $x=0.24$ وتتناقص مع زيادة محتوى Ga اكبر من $x=0.30$ ، وهذا متفق بشكل جيد مع النتائج العملية. عندما استخدم هذا النموذج لمحاكاة الخلية الشمسية حيث تركيب Ga متدرج الطبقة الماصة يؤدي إلى تحسين الكفاءة لأنه يقلل معدل إعادة الاتحاد. ولكن تراكيب يكون فيها x اعلى من 0.45 يؤدي إلى انخفاض في الأداء بسبب زيادة كثافة المصيدة ونقصان فترة العمر. تم دراسة كلا التدرجين من الفاصل CdS/CIGS (التدرج الأمامي)، والتدرج العكسي حيث يتزايد تركيز Ga من الوصلة إلى داخل فيلم CIGS. في التدرج الأمامي تم التوصل للكفاءة العظمى عندما كان تركيز Ga متدرج بحيث تتناقص x من 0.35 عند السطح وحتى 0.24 عند $0.4 \mu\text{m}$ داخل فيلم CIGS. في التدرج العكسي تم التوصل للكفاءة العظمى عندما تزايدت x من 0.45 عند السطح إلى 0.5 عند $0.4 \mu\text{m}$ في داخل فيلم CIGS.



تعتبر مواد CIGS من اكثر المواد التي لها مستقبل واعد في الخلايا الشمسية الفوتوفولتية كمواص ماصة لأنها تمتلك فجوة طاقة مباشرة (Eg) بمعامل امتصاص عالي. علاوة على انه يمكن تعديل قيمة فجوة الطاقة في حدد (1.0 إلى 1.68 eV) بتغير تركيز Ga في الفيلم [1]. طبقا لحسابات حدود التوازن التفصيلية، فان اعلى كفاءة لوصلة أحادية من خلية CIGS فوتوفولتية يمكن الحصول عليها عندما تكون فجوة الطاقة بالقرب من 1.4 eV، وهذه تقابل جزء مولي من Ga يعادل 0.60 تقريبا. ولكن قيمة اعلى كفاءة تم الحصول عليها في خلايا CIGS هي عندما يكون تركيب Ga في حدود 0.3، وهذا يقابل فجوة طاقة Eg تعادل 1.1 eV [2]. الكفاءة التي تم الحصول عليها عمليا لخلايا CIGS لا تزيد مع زيادة تركيز Ga اعلى من 0.3. هذا التناقض بين الأجهزة الحقيقية والسلوك المتوقع للكفاءة مع زيادة تركيز Ga موضح باعتماد كثافة المصايد على تركيز Ga [3]. المصيدة الأعمق في CIGS هي المعروفة بعيب موقع antisite Cu والذي موقع طاقته هو ~ 0.3 eV فوق حزمة التكافؤ. تركيز هذه المصايد يصل لأدنى قيمة عند $x \sim 0.30$ وهذا يتوافق مع تركيز Ga في اعلى كفاءة للخلايا الشمسية. لسوء الحظ، يزداد تركيز المصايد بدالة أسية عندما قيمة اعلى من 0.30 وهذا يوقف أي زيادة متوقعة في الكفاءة بسبب الزيادة في فجوة الطاقة [3].

من مزايا فجوة الطاقة القابلة للتعديل هو ان بنية حزمة الطاقة للمادة الماصة يمكن ان تصمم لتحسين خواص النقل لحاملات الشحنة المتولدة بتأثير ضوئي. من بين عمليات نمو CIGS، هو عملية NREL عملية المراحل الثلاثة التي تعطي كفاءة عالية بصورة خاصة. تشمل هذه العملية على إعادة نمو أفلام CIGS بترسيب عند درجة حرارة عالية ($500-600^{\circ}\text{C}$) لـ Cu_xSe على فيلم $(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. هذه العملية لا تعمل فقط على زيادة حجم الحبيبات ولكن أيضا تشكل تدرج للـ Ga خلال الفيلم. يتسبب هذا التدرج في Ga في إحداث مجالات كهربائية في منطقة الشحنة المتعادلة والتي تعمل على تحسين ناقلية حاملات الشحنة. ولكن، حتى الان درست النماذج تأثير الانتقال بدون الأخذ بعين الاعتبار تأثير زيادة تركيز المصايد بسبب زيادة تركيز Ga [4]. هذا البحث العلمي يقدم دراسة حول تأثير تدرج تركيز Ga بالقرب من الوصلة وكذلك عرض تأثير Ga على كثافة المصايد وإيجاد افضل نسبة Ga [5]. تم اعتبار عيوب antisite Cu فقط في هذا البحث لأنها تعتبر المصيدة الأساسية في كتلة CIGS الماصة.

تحتوي خلية CIGS الفوتوفولتية المستخدمة في المحاكاة على 150nm سمك من ZnO:Al نوع n، و 100nm سمك من ZnO نوع n، و 70nm سمك من CdS نوع n كلها على 2µm من CIGS النوع p. تغيير تركيز Ga في الفيلم كدالة في الموقع بتغيير x في $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. على سبيل المثال، مخطط حزم الطاقة للخلايا الشمسية مع فيلم CIGS حيث $x=1.0$ و $x=0.3$ (CGS) موضحة في الشكل 1 عند الاتزان الحراري.



الشكل 1 مخطط حزم الطاقة لخلايا $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ فوتوفولتية غير متدرجة

المعاملات الفيزيائية المستخدمة في المحاكاة موضحة في الجدول 1. ونظرا لقلّة البيانات المتوفرة على اعتماد بعض المعاملات على التركيب، فقد تتم افتراض ان ثابت العزل الكهربائي والألفة الإلكترونية (electron affinity) تتغير خطيا مع مكونات Ca وافترض ان قابلية الحركة وتركيز التطعيم لا يعتمد على مكونات Ga. معامل الامتصاص كدالة في مكونات Ga تم الحصول عليها من عمل Paulson [5].



	CIGS	CdS	ZnO	ZnO:Al
Dielectric constant [6]	x=0: 15.1 x=1: 10.1	8.28	7.8	7.8
Electron affinity [eV] [7]	x=0: 4.57 x=1: 3.98	4.24	4.25	4.25
Lifetime [μ s] [8]	0.03	3	3	3
Mobility [$\text{cm}^2/\text{V-s}$] [6]	150	100	45	45
Doping [cm^{-3}] [3]	p-type 1×10^{16}	n-type 5×10^{15}	n-type 1×10^{17}	n-type 5×10^{19}

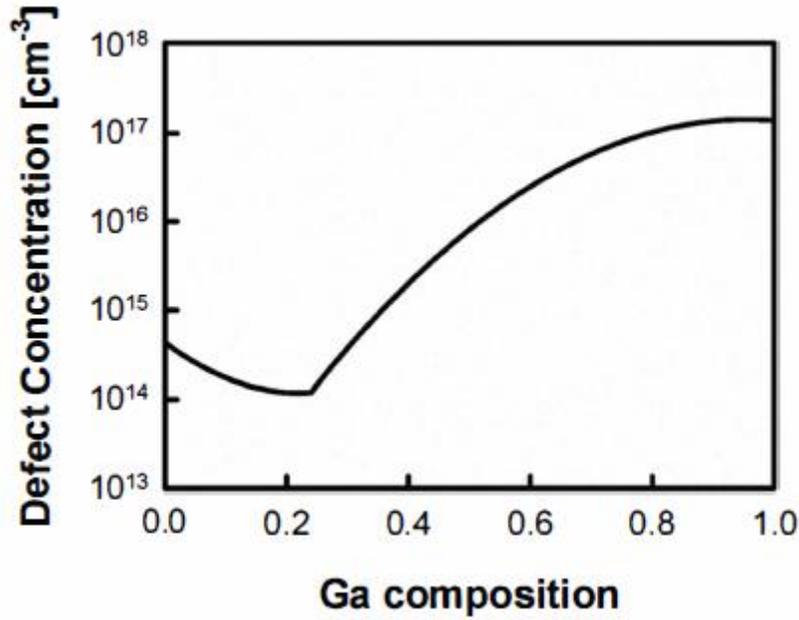
الجدول 1 المعاملات الفيزيائية المستخدمة للمحاكاة

DESSIS بـ 20 انزياح هيدروديناميكي وانتشار استخدمت للمحاكاة العددية. تم ربط DESSIS بـ OPTIK، حزمة برمجية تحاكي امتصاص الضوء وتوليد حاملات الشحنة كاستجابة لتشعيع AM1.5.

النتائج والمناقشة

نموذج المصيدة والخلايا بمكونات منتظمة

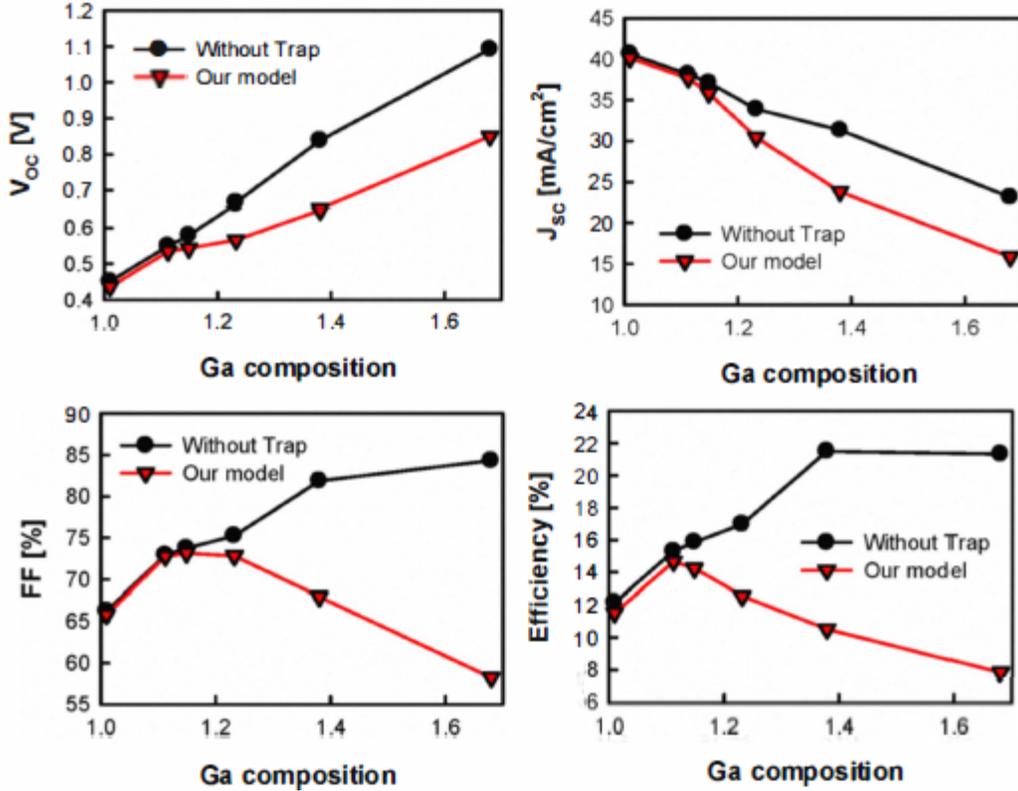
في البحوث المنشورة حول CIGS، هناك مصيدتين متميزتين تمت الإشارة لهما على انهما مصائد عميقة أساسية وهما: عيوب antisite Cu (شبيه بالمستقبل) و interstitial Cu أو antisite In (شبيه المانح). الـ antisite Cu بالخاص مهم لان له طاقة تنشيط عالية (~ 0.3 eV) ويعتمد على تركيز Ga. لان المصيدة الشبيه بالمستقبل في CIGS النوع p هي المصيدة المسيطرة في حالة المادة الصلبة. ولهذا من المناسب ان نهتم فقط بها العيب فقط عند دراسة التدرج في المادة الصلبة. بالاعتماد على ابحاث Hanna et al موضع في الشكل 2 نموذج تركيز المصيدة كما تم بناؤه [3].



الشكل 2 تغير تركيز العيوب مع مكونات Ga (x) المستخدمة في النموذج واعتماد هذه المتغيرات في أفلام .CIGS

في هذا النموذج، تركيز المصيدة هو $4.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ عند $x=0$ ويتناقص إلى $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ عند $x=0.24$. عند x اعلى من 0.3، فان تركيز المصايد يزداد بشكل حاد، ويصل إلى $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ عند $x=1$. معظم بحث Hanna اعتمد على نمو مرحلة واحدة وبالتالي فان كثافة المصيدة اعلى من تلك التي تم التوصل لها بعملية NREL ثلاثية المراحل، وبالأخص عند ادنى قيمة ($x=0.3$). قيم كثافة المصيدة للأفلام التي نمت بواسطة عملية NREL عند $x=0.3$ استخدمت في هذا البحث، ولكن القيم المقابلة لنتائج Hanna عند $x=1$ تم الاحتفاظ بها. طاقة التنشيط للمصايد هي 0.3 eV فوق حزمة التكافؤ وثابتة لكل مكونات Ga.

يوضح الشكل 3 مقارنة بين مزايا خلايا فوتوفولتيك غير متدرجة وبدون مصايد حيث تعتمد المصايد على تركيز Ga كما هو موضح في الشكل 2.



الشكل 3 مقارنة بين مزايا الفوتوفولتيك لخلية CIGS خالية من المصايد و خلايا شمسية بمصايد تركيزها موضحة في الشكل 2.

بدون مصايد، تمتلك الخلايا CIGS الشمسية كفاءة عظمى عند $x=0.66$. عند هذه القيمة تكون $E_g=1.38$ eV، وهذا متوافق بشكل جيد مع القيم المتوقعة من حسابات التوازن Shockley-Queisser. مع المصايد تزداد الكفاءة مع E_g حتى $x=0.3$ ، ولكن تتناقص بعد ذلك إلى 7.8% عند $x=1$. عند تراكيز Ga عالية، كثافة المصايد المتزايدة تتسبب في نقصان تيار الدائرة المغلقة (J_{sc}) بشكل حاد. وهذا يقلل من كفاءة التحويل. تتغير آلية تدفق التيار من drift-diffusion إلى إعادة اتحاد Shockley-Reed-Hall عند تراكيز Ga ومصايد عالية. عند $x=1.0$ ، فرق جهد الدائرة المفتوحة (V_{oc}) هو 0.85 eV. كل هذه التوقعات متوافقة بصورة جيدة مع القياسات في [9]. النموذج المتحقق يمكن الآن ان يستخدم للكشف عن كيف تدرج تركيز Ga بجوار الوصلة سوف يؤثر على خواص الخلايا الشمسية.

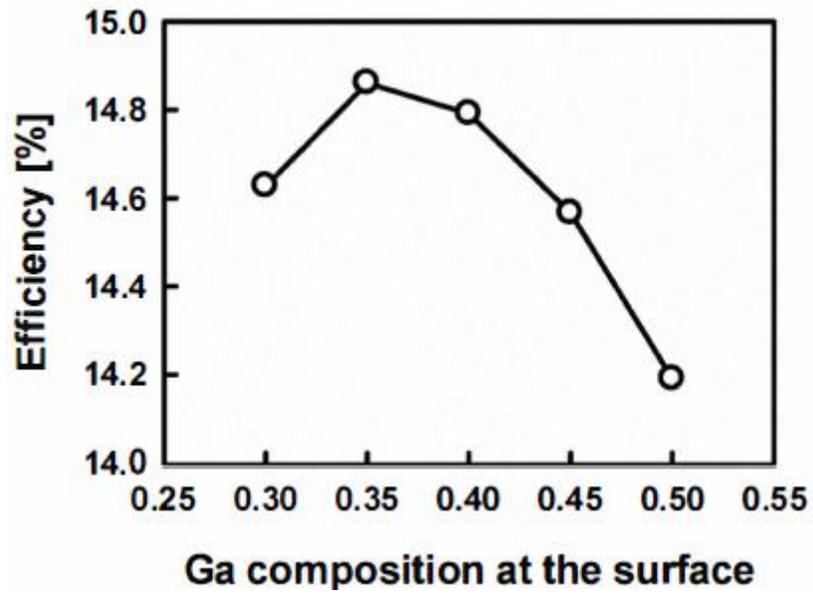
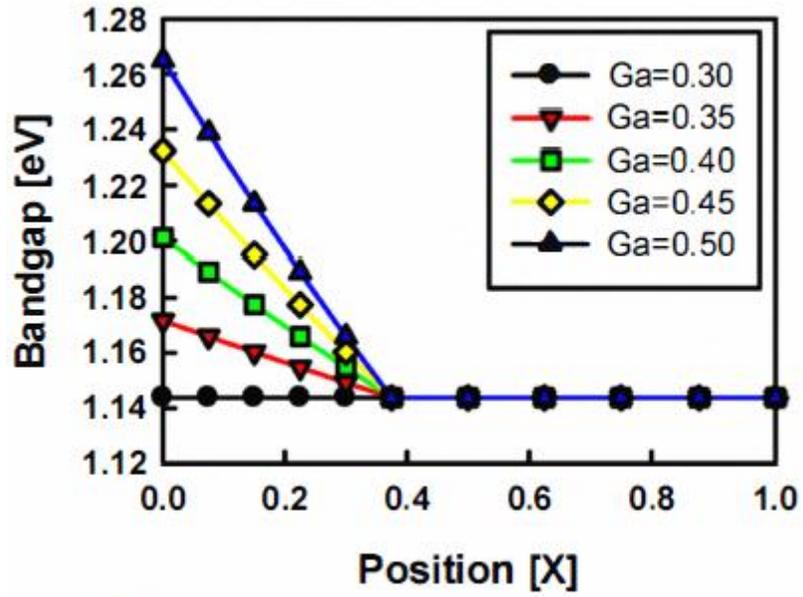


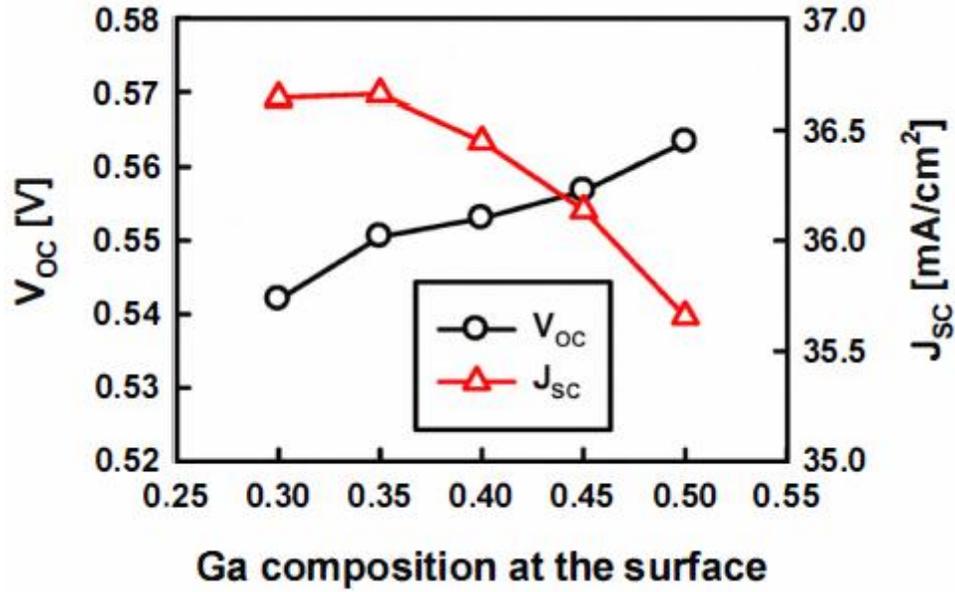
التدرج الأمامي Forward grading

اعمل نمذجة سابقة اقترحت ان التدرج الأمامي لـ Ga هو الطريقة الأكثر فعالية لزيادة كلا من V_{oc} ومعامل الملء (FF) [4]. هذا يعني ان زيادة فجوة الطاقة عند الفاصل CIGS/CdS يسيطر على تأثير زيادة كثافة المصايد. ولكن البيانات العملية لا تعرض تحسن بالتدرج الأمامي. هذا بالمقارنة مع التحسن بالتدرج العكسي، والذي كان واضحا. كيف يكون التدرج في Ga بجوار الوصلة ليس واضحا بسبب التأثيرات المتنافسة لزيادة فجوة الطاقة وزيادة كثافة المصايد عند الفاصل مع زيادة Ga. ولهذا فان تأثير Ga في التدرج الأمامي يجب ان يدرس بعناية.

يحدث التدرج الأمامي مجال كهربي يضاد انتقال الإلكترونات. ولهذا يجب حصر التدرج في منطقة فراغ الشحنة (space charge region (SCR)) حيث ان المجال الناتج بواسطة الوصلة يمكن ان يتغلب على المجال الناتج عن التدرج. هذا يسمح لأزواج الإلكترونات والفجوات المتولدة تحت تأثير ضوئي ان تنفصل بدون إعادة اتحاد. وطبقا لمحاكاة DESSIS فان اتساع SCR على جانب CGIS للوصلة هو $0.38\mu m$. واتساع التدرج الأمامي يعتبر على هذا الأساس مساويا لـ $0.38\mu m$.

موضح في اعلى الشكل 4 ستة تراكيب مختلفة. الأشكال في الوسط وفي الأسفل توضح أداء هذه الأجهزة. تصل الكفاءة لأعلى قيمة لها عندما يكون يصل تركيز Ga عند الوصلة لـ $x=0.35$ ومن ثم يتناقص مع زيادة Ga. الكفاءة الابتدائية تزداد بشكل أساسي بسبب زيادة Eg وبناء عليه يحدث زيادة في V_{oc} وكذلك أيضا بسبب الزيادة الصغيرة في J_{sc} . يتوقع ان السبب في الزيادة في J_{sc} يعود إلى النقص في إزاحة حزمة التوصيل عند الحد الفاصل بين أفلام CIGS و CdS. كما هو موضح في الشكل 1، يوجد حاجز حزمة التوصيل عند الحد الفاصل بين CdS و CIGS لـ $x=0.3$. هذا الحاجز يمكنه ان يمنع انتقال الإلكترونات المتولدة بالتأثير الضوئي. انزياح حزمة التوصيل تقل بسبب التغير في فجوة الطاقة التي تعمل على تقليل الألفة الإلكترونية (electron affinity) (أي ان حزمة التكافؤ تبقى تقريبا ثابتة) مع زيادة Eg يقل هذا الحاجز وهذا يقلل الفقد في الإلكترونات عند الحد الفاصل. عند X اكبر من 0.4، تتناقص J_{sc} بسبب تأثير المصايد. هذا التناقص يعادل الزيادة في V_{oc} ويقلل الكفاءة الكلية.

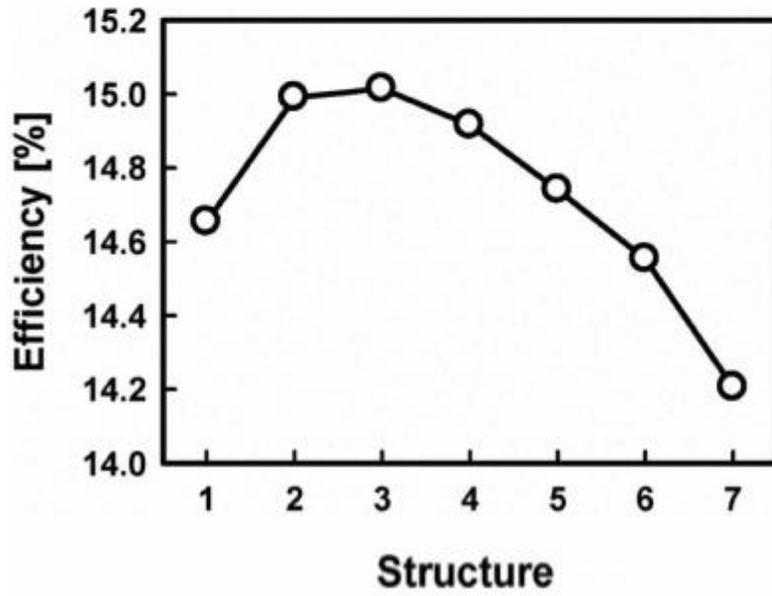
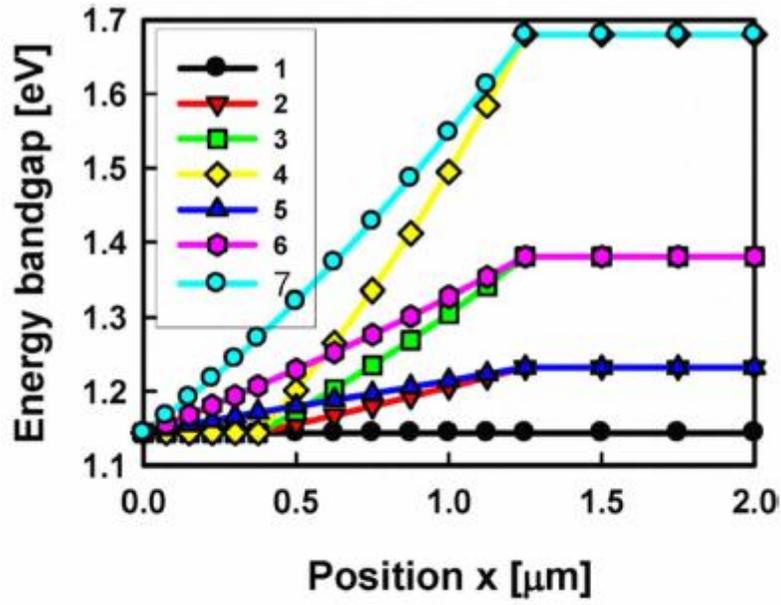


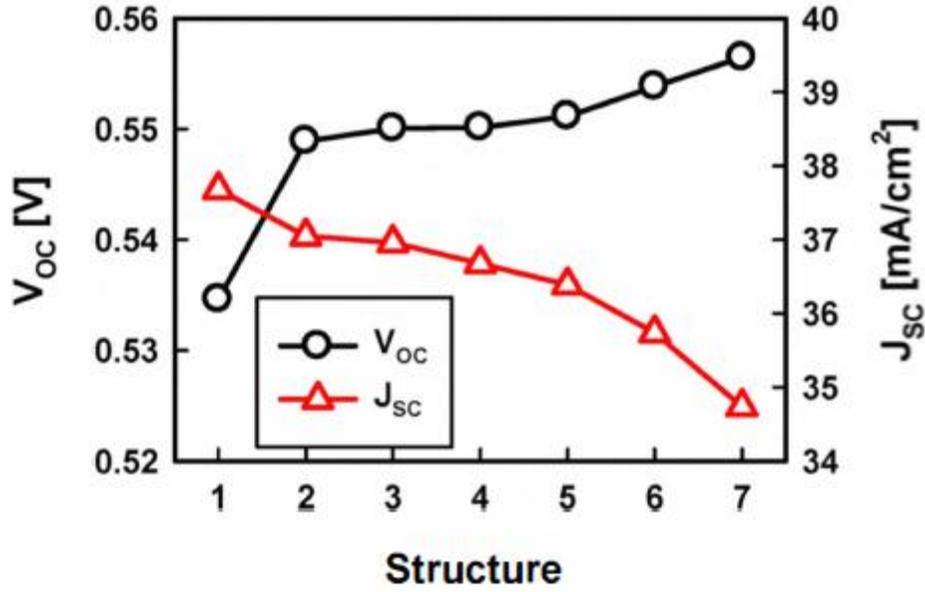


الشكل 4 مخطط حزم الطاقة لـ 6 تراكيب مختلفة من الخلايا الشمسية ذات التدرج الأمامي (الأعلى) وأداء الفوتوفولتية (الوسط والأسفل)

التدرج العكسي Back grading

الآلية التي يحسن فيها التدرج العكسي كفاءة الخلية الشمسية معروفة ومفهومة في غياب المصايد. التدرج العكسي يعمل على زيادة المجال الكهربائي خارج SCR، وهذا المجال الكهربائي المستحث يساعد على فصل وانتقال الفجوات المتولدة بالتأثير الضوئي، ويحسن كلا من J_{sc} وكفاءة تحويل الطاقة الكلية. إذا كان امتصاص الضوء يفوق اتساع SCR، فإنه أيضا يساعد على تجميع الإلكترونات التي ارتدت إلى الخلف في SCR ومن خلال CdS.



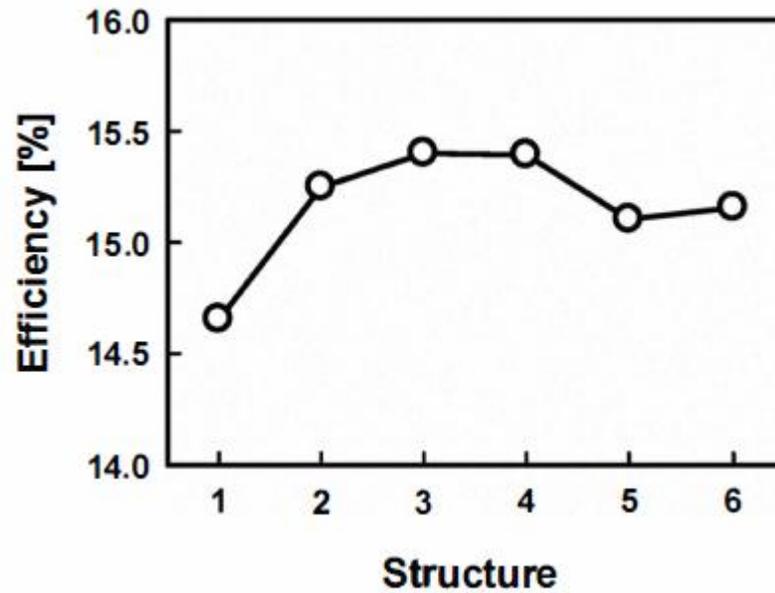
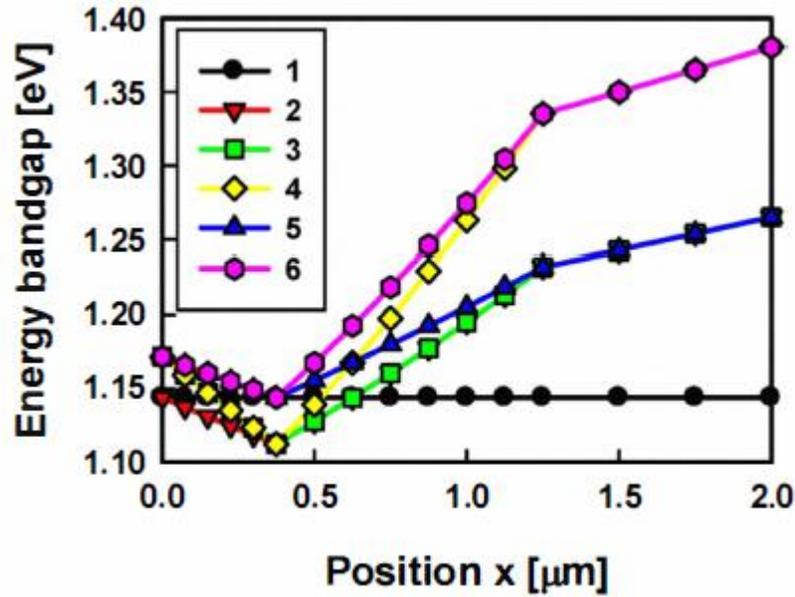


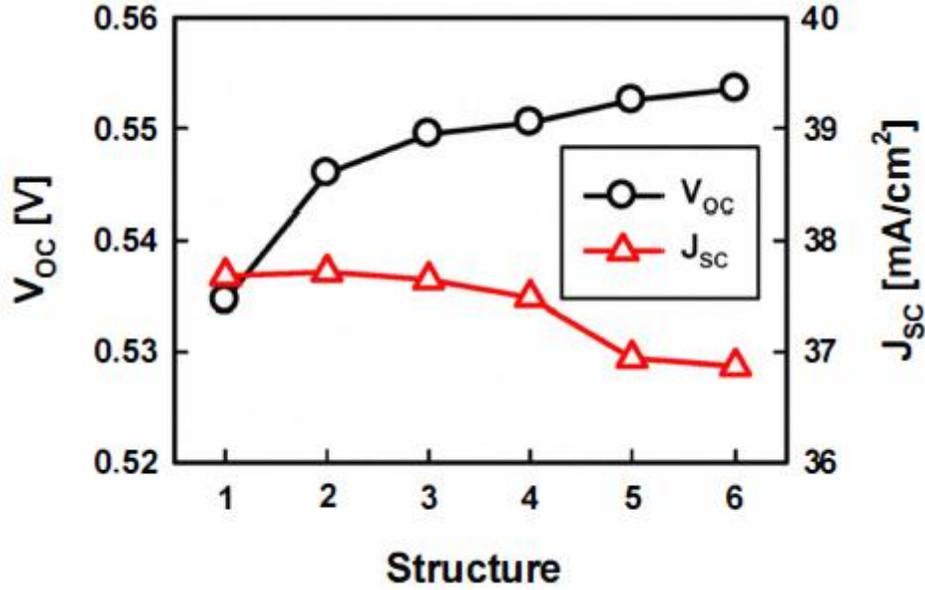
الشكل 5 مخطط حزم الطاقة لسبعة تراكيب خلايا شمسية متدرجة عكسيا (الأعلى) ونتائج أداء الفوتوفولتية (الوسط والأسفل). عند تركيز ثابت في SCR يعطي افضل أداء.

ولكن مكونات Ga أعلى من 0.24 يمكن أن تؤدي إلى إعادة اتحاد في SCR والتي تقلل من الكفاءة. يوضح الشكل 5 مخطط حزم الطاقة لتراكيب مختلفة لدراسة تأثير استراتيجيات تدرج عكسي مختلفة. نوعين من تراكيب التدرج العكسي تمت دراستهما، المجموعة الأولى امتلكت تركيب منتظم ($x=0.3$) في منطقة فراغ الشحنة وازداد تركيز Ga خطياً من نهاية SCR عند $0.4 \mu\text{m}$ إلى $1.25 \mu\text{m}$ (التراكيب 2 و 3 و 4). المجموعة الثانية من التراكيب امتلكت زيادة خطية لتركيز Ga من السطح $1.25 \mu\text{m}$ إلى داخل فيلم CIGS (التراكيب 6 و 7 و 8). تركيب منتظمة من $1.25 \mu\text{m}$ إلى أسفل نقطة التوصيل هذا ما افترض في كل التراكيب. مكونات التراكيب 5 و 6 و 7 ازدادت من $x=0.3$ عند السطح إلى 0.45 و 0.66 و 1.0 عند $1.25 \mu\text{m}$ على التوالي. التركيب 1 يمثل مكونات منتظمة كمرجع. النتائج لهاتين المجموعتين توضح تباين قوي. الكفاءات للخلايا الشمسية بمكونات منتظمة في SCR تبين تحسن من 0.25% إلى 0.36%. بالمقابل التراكيب بتدرج خطي من السطح وحتى $1.25 \mu\text{m}$ في الفيلم لا تعرض تحسن في الكفاءة ما عدا التركيب 5. كما هو موضح في الشكل 5، زيادة V_{oc} هو العامل المسيطر لتحسن الكفاءة. تناقص J_{sc} في كل التراكيب مع



تدرج Ga. يولد التدرج العكسي مجال كهربائي والذي يجب ان يعمل على زيادة سرعة الانجراف ويقلل من إعادة الاتحاد. ولكن بوضوح هذا التأثير يعوض عن نقصان الكفاءة الملحوظة في الشكل 5 الناتج عن الكثافة العالية للمصاييد.





الشكل 6 مخطط حزم الطاقة لتراكيب خلايا شمسية مع نوعين من التدرج (الأعلى) ونتائج أداء الفوتوفولتيك للخلية (الأسفل)

بالمقارنة مع التدرج الأمامي، التدرج العكسي يمتلك نافذة عملية أكبر في تدرج المكونات. هذا المجال الأوسع للمكونات (التراكيب 2 و 3 و 4) يعطي أداءً متشابهًا. علاوة على أن التدرج العكسي يعطي تحسنًا أفضل بكثير للأداء. هذه النتائج يمكن أن تشرح الصعوبة في ملاحظة تأثيرات التدرج الأمامي بالمقارنة مع التدرج العكسي.

التدرج المزدوج على كلا الجانبين

تبين الدراسة الموضحة أعلاه أن لمدى التراكيز، كلا من التدرج الأمامي والعكسي يمكن أن يحسن كفاءة خلايا الفوتوفولتيك. على هذا الأساس، فإن أفضل تراكيب بكلتا النوعين متحدين تمت دراستهم. الشكل 6 يبين مخطط حزم الطاقة للتراكيب مع تدرج Ga غير منتظم. التركيب 1 يمثل تركيبًا منتظمًا كمرجع والتركيب 2 يحاكي شكل تركيز Ga في خلايا شمسية CCIGS بكفاءة 19.2% من NREL [10]. التركيب 3 و 4 تمتلك تدرجًا أماميًا بـ 0.35 إلى 0.24، والتركيب 5 و 6 تمتلك تدرجًا أماميًا بـ 0.35 إلى 0.30. التركيب 2



و3 تمتلك تدرج عكسي بـ 0.24 إلى 0.45 والتراكيب 4 و5 و6 تمتلك تدرج عكسي بـ 0.24 إلى 0.66 و0.30 إلى 0.45 و0.3 إلى 0.66 على التوالي. التراكيب بـ $x=0.24$ عند نهاية SCR تظهر كفاءة جيدة. حصيلة V_{oc} لهذه التراكيب اقل من الأخرى بـ $x=0.3$ لنقصان فجوة الطاقة، ولكن، الفقدان في J_{sc} يصبح مهمل بسبب انخفاض كثافة المصايد. التركيب 3 يمتلك افضل كفاءة، %15.4. بالمقارنة بتركيب NREL، المحتوي على Ga على السطح بتركيز عالي يمكن ان يحسن الكفاءة بشكل قليل. للتدرج العكسي، تغير مكونات القاع ليس له تأثير كبير على الكفاءة في المدى من 0.45 إلى 0.66.

الاستنتاج

تم دراسة تأثير تركيز Ga منتظم وتدرج Ga في خلايا CIGS الشمسية باستخدام نموذج يشمل على تغيرات كثافة المصايد كدالة في مكونات Ga. نموذج المصيدة يعتمد على نتائج عملية نشرت في بحوث علمية. لخلية بسيطة غير متدرجة فان افضل كفاءة وجدت بجوار تركيز Ga عند 0.66. عند هذه القيمة تكون قيمة E_g هي 1.38 eV، وهذا متفق بشكل جيد مع حسابات التوازن لـ Shockley-Queisser. بالأخذ بعين الاعتبار تأثير المصايد وافضل تركيز للـ Ga وهو 0.30 متوافقة بشكل جيد مع نتائج البحوث العلمية لأجهزة CIGS. وجد ان تركيز Ga المتدرج يزداد من وصلة هيترو (heterojunction) في فيلم CGSI يعمل على زيادة V_{oc} ، ولكن عند مكونات اعلى من تلك في عملية NREL الثلاثية المراحل، فان ازدياد الجهد يصبح على حساب نقصان J_{sc} . زيادة المجال بسبب نقصان تركيز Ga في SCR قد يزيد من J_{sc} . تبدأ J_{sc} بالنقصان عندما يفوق تركيز Ga على السطح عن 0.35.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

25-12-2011

www.trgma.com