



خواص فيلم CuInGaSe المحضر بطريقة الرش بالرداذ الحراري الكيميائي

Properties of CuInGaSe Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis

B. J. Babu, S. Velumani, Arturo Morales-Acevedo, R. Asomoza

الخلاصة

أفلام متعددة التبلور من الخليط الرباعي من $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ الشبه موصلة (CIGS)، تعتبر واحدة من المواد الواعدة لتطبيقات الفوتوفولتيك، وقد تم تحضيرها بواسطة الرش بالرداذ الحراري الكيميائي (CSP) chemical spray pyrolysis. استخدم الانديوم والجاليوم والكلوريد المعدني والسيلينوريا (Selenourea) لتحضير محلول الرش. أفلام CIGS أحادية الطور مع تركيب كالكوبايرايت (chalcopyrite) تم ترسيبها بنجاح على أرضية ترسيب من الزجاج عند درجة حرارة 350°C . تم دراسة خواص الأفلام بواسطة حيود أشعة اكس XRD وبواسطة الميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM، ومطياف رامان والامتصاص الضوئي بدلالة زمن الترسيب من 5 إلى 25 دقيقة. أجريت دراسات هول (Hall) لتحديد المقاومة النوعية، وقابلية الحركة وتركيز حاملات الشحنة في الفيلم. كل الأفلام المرسبة متعددة البلورة وتظهر طور أحادي بتركيب كالكوبايرايت باتجاه مفضل (112). متوسط حجم الحبيبات هو 12.8 nm كما حسبت من XED وهذا يشير إلى أن الأفلام تمتلك تركيب بلوري نانوي. المركبات الكيميائية الموجودة في أفلام CIGS المرسبة تم تحديدها باستخدام تحليل طاقة أشعة اكس المبددة energy (EDX) dispersive X-ray analysis. القمة المميزة في طيف رامان بجوار 170 cm^{-1} تشير إلى وجود CIGS. كل الأفلام تعرض فجوة طاقة مباشرة وقيم فجوة الطاقة هي 1.40 إلى 1.64 eV. معاملات الامتصاص الضوئية للأفلام وجدت اعلى من 10^7 cm^{-1} . والمقاومة النوعية للأفلام تغيرت من 0.4 Ohm-cm إلى $4 \times 10^{-2}\text{ Ohm-cm}$ مع زيادة سمك الأفلام.



I. مقدمة

أشبه الموصلات من كالكوبيرايت الثلاثية المكونة من مجموعة I-III-VI₂ جذبت انتباه الكثير من الباحثين على مدار العقدين الماضيين لتطبيقاتها المهمة في الأجهزة الالكتروضوئية، وجزئيا في الخلايا الشمسية. باحثون من شتوتغارت [1] توصلوا حديثا لكفاءة 20.1% باستخدام طبقة ماصة من فيلم رقيق من CIGS. من بين العديد من المواد في هذه المجموعة، اثبت CuInSe₂ و CuGaSe₂ فعاليتها لمواد مستقرة ماصة للضوء لتصنيع خلايا شمسية ذات وصلة هيترو [2]. ولكن فجوة طاقة CuInSe₂ تساوي 1.04 eV اقل بكثير من القيمة الأنسب لتحويل الطاقة بكفاءة. الخلط مع Ga [3] أو S [4] أو Al [5] يعمل على زيادة فجوة طاقة CuInSe₂ مما يجعلها مناسبة اكثر لأجهزة وصلات متعددة ووصلات مفردة بكفاءة عالية [2]. إقام الجاليوم في CuInSe₂ يعمل على إزاحة فجوة الطاقة إلى تقارب افضل مع طيف الطاقة الشمسية الساقطة مما يؤدي إلى كفاءة تحويل أعلى [3]. بالرغم من ان أفلام CIGS الرقيقة يمكن ان ترسب بواسطة العديد من التقنيات، إلا ان تقنية التبخير من مصادر لعناصر متعددة يعطي افضل كفاءة بالمقارنة مع الأجهزة المحضرة بتقنيات الترسيب الأخرى [6]. ولكن هذه الطريقة غير مناسبة لإنتاج كميات كبيرة من طبقات CIGS لأنها مكلفة اقتصاديا وخصوصا عندما تكون على مساحات كبيرة بسبب تعارض المتطلبات المصاحبة لترسيب العناصر المختلفة في نفس الوقت. ولهذا هناك حاجة لتطوير تقنية جديدة لنمو أفلام CIGS بجودة عالية وبتكاليف منخفضة ومناسبة للإنتاج بمساحات كبيرة [6]. تقنية الرش لتثيت وترسيب محلول المواد الكيميائية هي تقنية مناسبة جدا لترسيب على اسطح بمساحات واسعة وبانتظام [6]. وبالرغم من ان تقنية الرش بالرذاذ الحراري هي واحدة من افضل تقنيات الترسيب بدون الحاجة للفراغ (بالأخص لترسيب CuInSe₂)، إلا ان عدد قليل من التقارير متوفرة عن أفلام CIGS [7,8]. تعتمد تقنية الترسيب بالرش على تحليل وتفاعل المواد الكيميائية المخلوطة مسبقا (مثل N، و N-dimethyl selenourea أو selenourea) على أرضية ترسيب عند درجة حرارة من 300 إلى 400°C [6]. مع ذلك هناك تقارير [6,7] على ترسيب أفلام CIGS بواسطة هذه التقنية، إلا ان هذه الدراسة الأولى على تحضير هذه الطبقات باسمك مختلفة بواسطة التحكم بزمن الترسيب، والذي يلعب دورا هاما في تحديد كفاءة أجهزة الفوتوفولتيك. في الدراسة الحالية، تم تحضير أفلام CIGS باسمك مختلفة بواسطة تقنية الرش بالرذاذ الحراري مع عرض لبعض نتائج الخواص الفيزيائية.



II. الطريقة

حضرت أفلام CIGS باسمك مختلفة باستخدام الرش بالرداذ الحراري الكيميائي باستخدام محلول مائي 20 vol.% يحتوي على كلوريد النحاس (CuCl₂.2H₂O)، و gallium trichloride (GaCl₃) و indium trichloride (InCl₃) و selenourea (كلها من Aldrich في USA) كمحاليل بداية. النسبة الذرية لـ Cu:(Ga+In):Se في المحلول كانت 1:1:3.5. والكمية الإضافية من selenourea التي أخذت في البداية لكي يتم التعويض عن فقدان الـ selenourea أثناء عملية الترسيب بسبب ضغط بخارها المرتفع. تركيز CuCl₂ و GaCl₃/InCl₃ كانت عند 0.0015 M في حين ان تركيز selenourea كان 0.0055 M. مدة الترسيب تغيرت من 5 دقائق إلى 25 دقيقة بفترات فاصلة مدتها 5 دقائق. تم رش المحاليل على ارضيات ترسيب من الزجاج عند درجة حرارة 350°C بدقة ± 5°C قيست باستخدام جهاز تحكم في درجة الحرارة Eurotherm موديل 840. تم رش المحلول بمعدل تدفق 5 ml min⁻¹. استخدم النيتروجين كغاز حامل عند معدل تدفق 1 min⁻¹. المسافة بين المصدر وأرضية الترسيب كانت ثابتة عند 25 cm. كامل عملية الترسيب تمت في وعاء معتم وفي غياب الضوء الكهربائي داخل غرفة الترسيب لتجنب تحلل selenourea إلى selenium. تم تحليل تركيب الأفلام المرسبة باستخدام حيود أشعة اكس بواسطة جهاز PANalytical X-Ray Diffractometer بإشعاع CuKα (λ=1.5406Å). تم تسجيل XRD في المدى من 20° - 80°. تم فحص مورفولوجي السطح بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني الماسح JEOL JSM-6360 LV والتركيب الكيميائي للفيلم درس بواسطة تقنية (EDAX) Energy Dispersive Analysis of X-rays المتصلة مع جهاز الميكروسكوب الإلكتروني الماسح. تحليل رaman باستخدام HoRiBa jobin (Microscopy Olympus Bx41) مع ليزر He-Ne عند طول موجي 632 nm. تم الحصول على طيف النفاذ باستخدام مقياس الطيف ذو الشعاع المزدوج SHIMADZU UV-VIS في مدى طول موجي من 300 nm إلى 1100 nm. تم قياس سمك الأفلام بواسطة KLA Tencor P15، مع عمل خدش عند حافة العينة لتشكل نقطة مرجعية. أجريت قياسات هول بواسطة طريقة فان در باو باستخدام معدات Walker scientific HV-4H.



III النتائج والمناقشة

كشفت الملاحظات الفيزيائية ان الأفلام المرسبة لم تحتوي على أي فجوات ولها شكل بني محمر داكن. سمك الفيلم بالنسبة لمدة الترسيب وقيم مقاومة الشريحة والمقاومة النوعية تم حسابها من الصيغة (1) كما هي مدرجة في الجدول I.

$$\rho = R_s \times d. \quad (1)$$

حيث ρ هي المقاومة النوعية للفيلم بوحدة Ohm-cm، R_s هي مقاومة الشريحة بوحدة Ohm-sq⁻¹ و d سمك العينة.

A البنية التركيبية: توضح XRD في الشكل 1 ان كل أفلام CIGS هي ذات تبلور متعدد مع ذروة انعكاس (reflection peak) على امتداد اتجاه (1 1 2)، ولكن انعكاسات أخرى تقابل (2 2 0) و (2 0 4)، و (3 1 2) و (2 0 4) في CIGS، وهذا يدل على وجود تركيب chalcopyrite [7,8]. لترسيب لفترات زمنية صغيرة يمكننا ان نلاحظ أيضا طور امورفس

الجدول I

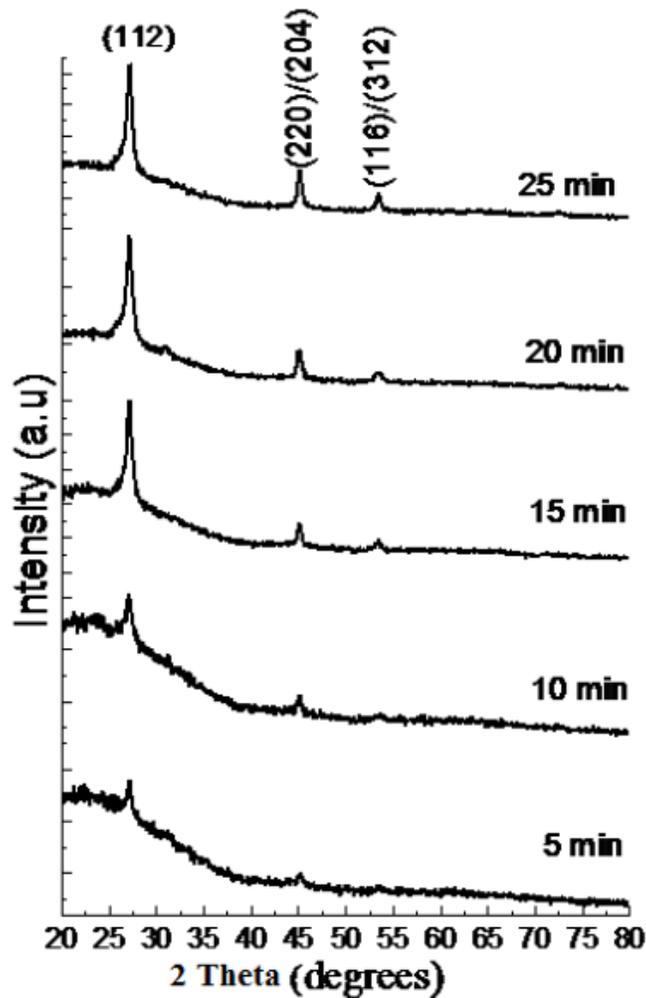
تغير السمك ومقاومة الشريحة والمقاومة النوعية بالنسبة لمدة الترسيب.

Deposition time (minutes)	Thickness, d (μm)	Sheet Resistance, Rs (KΩ-Sq ⁻¹)	Resistivity, ρ (Ohm-cm)
10	0.12	110	1.32
15	0.17	32	0.55
20	0.22	18	0.41
25	0.34	10	0.34

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية $a=5.65 \text{ \AA}$ ، و $c=11.35 \text{ \AA}$ و $c/a=2$ لأفلام رسبت لمدة 25 دقيقة باستخدام الخطوط (2 2 0) و (1 1 2). هذه القيم مشابهة للقيم القياسية المعطاة في لجنة Joint على حيود المسحوق القياسي (JCPDS) رقم 40-1488. التغير في a' و c' مع مدة الترسيب للأفلام التي رسبت في

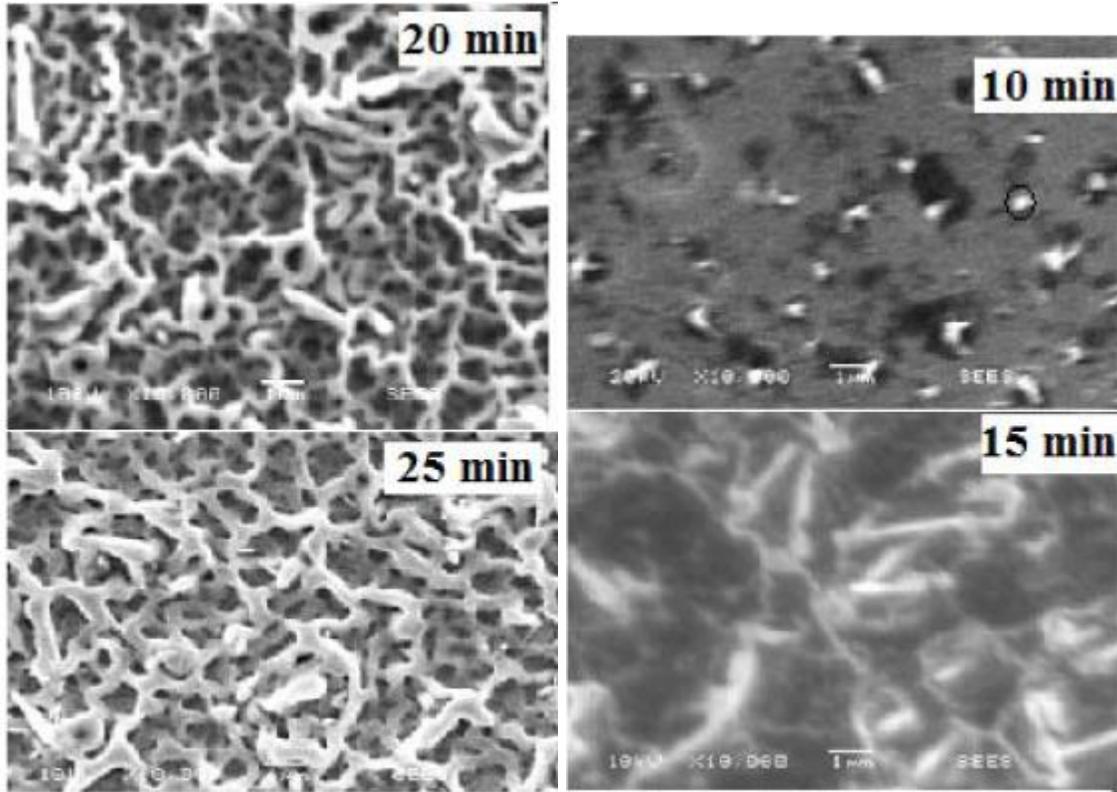
هذه الدراسة خطية تقريبا وتتبع سلوك Vegard الطبيعي [7,8]. قيم c/a تحيد قليلا بالنسبة للبيانات المعروفة بسبب التغير في طريقة الترسيب [7]. من الشكل 1 نلاحظ بوضوح ان طور الامورفس (النتوء) يتناقص ويزداد التبلور مع زيادة سمك الفيلم.

B. مورفولوجي السطح والتركيب: الشكل 2 يوضح مورفولوجي السطح للأفلام المرسبة. الأفلام التي رسبت لمدة 10 دقائق، وجد ان السطح ناعم جدا ولا يوجد أي حبيبات بالمقارنة مع الأفلام الأخرى. مسح لمساحة محددة من السطح لفيلم رسب لمدة 10 دقائق وهي المساحة المحددة بدائرة سوداء هي غنية بالنحاس والـ Selenium.



الشكل 1. نماذج حيود أشعة اكس XRD لأفلام CIGS المرسبة لمدة زمنية مختلفة.

البقع البيضاء في الفيلم هي من المحتمل تشكل طور γ -CuSe في المرحلة الابتدائية للتفاعل بسبب قلة زمن الترسيب وعدم اكتمال عملية التفاعل. تفاصيل توضيحية اكثر على نمو المركبات الثلاثية والرباعية موضحة في مكان اخر [9]. الجدول II فيه التراكيب الذرية للعناصر الموجودة في فيلم CIGS.



الشكل 2. صور SEM لأفلام CIGS المرسبة لمدة زمنية مختلفة

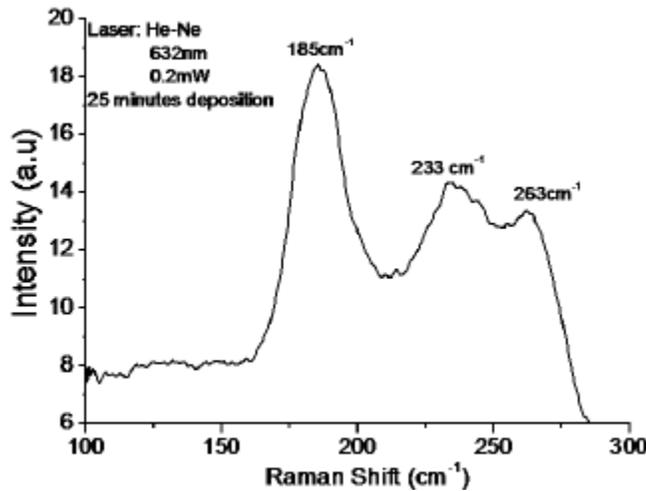
الجدول II

تغير محتوى Cu, IN, Ga, Se مع مدة الترسيب

Deposition time (minutes)	Cu (at. %)	In (at. %)	Ga (at. %)	Se (at. %)	Molecular Formula	Cu/(In+Ga)
10	12.4	13.6	14.4	59.6	$Cu_{0.42}(In_{0.49}Ga_{0.51})_{0.94}Se_2$	0.44
15	13.7	10.5	15.4	60.2	$Cu_{0.45}(In_{0.41}Ga_{0.59})_{0.86}Se_2$	0.52
20	12.8	11.7	16.7	58.5	$Cu_{0.43}(In_{0.42}Ga_{0.58})_{0.97}Se_2$	0.44
25	12.3	11.4	18.0	58.2	$Cu_{0.42}(In_{0.39}Ga_{0.61})_{1.00}Se_2$	0.42

اختلاف الصيغة الجزيئية عن التركيب المتوقع $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ في الفيلم هو بسبب التفاعل الكيميائي خلال الترسيب. لاحظ ان كل الأفلام تعاني من نقص شديد في النحاس، في حين ان النسبة $(\text{In}+\text{Ga})/\text{Se}$ تقريبا تساوي 1/2 كما يجب ان تكون. تجارب إضافية سوف تجرى مع زيادة Cu في المحلول حتى نحصل على تركيب بمحتوى Cu عالي في الفيلم.

C. تحليل رامان: أجريت قياسات رامان لدراسة طور التركيب والتركيب الدقيق الذي لا يمكن ان نحصل عليه بواسطة قياسات حيود أشعة اكس. الشكل 3 يوضح طيف رامان لفيلم CIGS مرسب لمدة 25 دقيقة. الذروة المميزة تقابل خصائص نمط الفونون A1 بجوار 185 cm^{-1} وهذا يشير إلى وجود أفلام CIGS غنية بالجالسيوم [8]، وهذا متفق مع الجدول II. طيف رامان في المدى 233 إلى 263 cm^{-1} جدير بالاهتمام. هاتين الذروتين هي بسبب النمط $\text{B}_2(\text{TO})-\text{E}(\text{TO})$ عند 233 cm^{-1} والنمط $\text{B}_2(\text{LO})-\text{E}(\text{LO})$ عند 263 cm^{-1} . عادة لـ $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ لا يوجد أي ذرة في هذا المدى ولكن للأفلام الغنية بالجالسيوم، ذرة رامان سوف تظهر عند 263 cm^{-1} [10,11]. هذه الذرة تؤكد وجود المركب الثنائي Cu_{2-x}Se ، والذي يمتلك مقاومة منخفضة وتدهور في أداء CIGS عند استخدامها في الخلايا الشمسية [10].



الشكل 3. طيف رامان لأفلام CIGS مرسبة لمدة 25 دقيقة



D. الخواص الضوئية: الشكل 4 يوضح مخطط للعلاقة بين $(\alpha hv)^2$ مقابل hv واستقراء الجزء البياني للإحداثي x يعطي فجوة الطاقة للفيلم المرسب. معامل الامتصاص $\alpha = 107 \text{ cm}^{-1}$ للأفلام المرسبة لمدة 25 دقيقة قدرت من طيف النفاذ الضوئي باستخدام العلاقة

$$\alpha = 2.303 \log (100/T)/t \quad (2)$$

حيث T هي النفاذية (بـ %) و t سمك الفيلم. كل المنحنيات تحقق شرط الانتقال المباشر في عملية الإثارة والتي هي

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

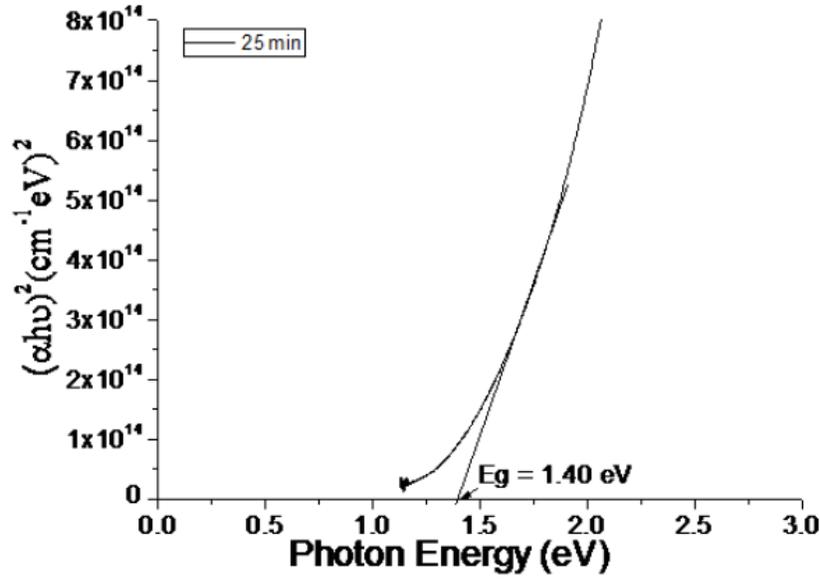
حيث A هي ثابت يعتمد على الطاقة، و E_g فجوة الطاقة للمادة، و hv طاقة الفوتون. كل الأفلام تعرض بنية فجوة طاقة مباشرة [12]. فجوة الطاقة لكل الأفلام محددة ومدرجة في الجدول III. للمقارنة قمنا بحساب فجوة الطاقة بالمعادلتين (4) و(5). فجوات الطاقة الضوئية للتركيب الكيميائي $\text{CuIn}_{1-x}\text{GaxSe}_2$ أقل ويعرض سلوك منحنى يتبع العلاقة التالية:

$$E_g = 1.011 + 0.664x + 0.249x(x - 1) \quad (4)$$

بالمقارنة، الأفلام الفقيرة للنحاس تعرض تغير خطي بدون انحناء كما هو معطى في [13]

$$E_g = 1.0032 + 0.71369(1-x) \quad (5)$$

حيث x هي تركيب خليط الجاليوم



الشكل 4 طيف مربع معامل الامتصاص لفيلم CIGS المرسب لمدة 25 دقيقة

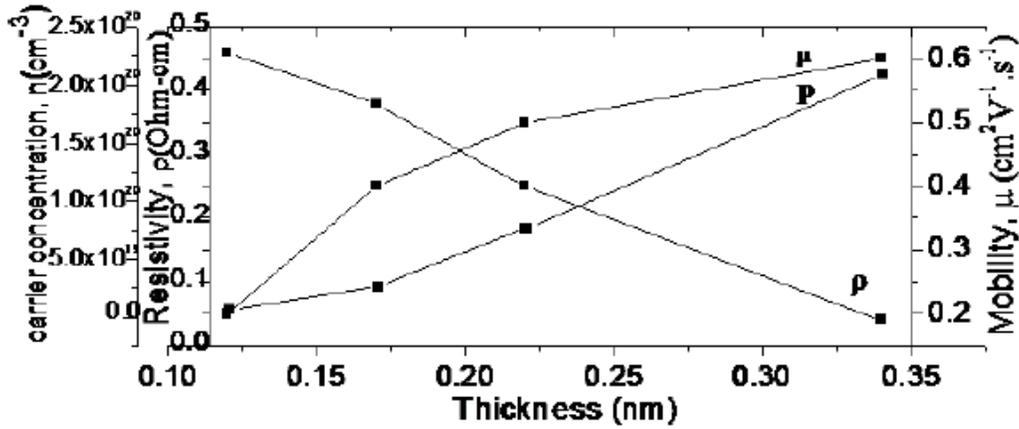
الجدول III

الخواص الضوئية لأفلام CIGS

Deposition Time (minutes)	Band gap, Eg (eV)	
	(from optical data)	(from equation 4)
10	1.64	1.34
15	1.57	1.29
20	1.50	1.30
25	1.40	1.27

E. الخواص الكهربائية: أجريت قياسات تأثير هول باستخدام طريقة فان در باو. الشكل 5 يوضح المقاومة النوعية وقابلية الحركة وتركيز حاملات الشحنة لأفلام CIGS كدالة في سمك الفيلم. وكلما زاد سمك الفيلم كلما قلت المقاومة النوعية بسبب زيادة تركيز حاملات الشحنة. ولكن قابلية الحركة للأفلام منخفضة جداً، لأن الأفلام لم تكن كثيفة كما نرى في صور SEM. المقاومة النوعية لأنظمة CIGS تعتمد على نسبة Cu/(In +Ga).

تم بنجاح ترسيب أفلام متعددة التبلور من Cu(In, Ga)Se_2 بواسطة الرش بالرداذ الحراري الكيميائي على أرضية من الزجاج عند درجة حرارة 350°C باستخدام محاليل مائية لكلوريدات معدنية ومركبات chalcogen وتم دراسة الخواص الكهربائية والضوئية لها. النتائج المهمة التي حصلنا عليها في هذه الدراسة هي على النحو التالي (i) تحكم جيد في السمك، (ii) كل الأفلام تعرض بنية تركيبية chalcopyrite وثابت الشبكة البلورية a و c تخضع لقانون Vegard، (iii) التغير في فجوة الطاقة من 1.40 إلى 1.64 eV مع تركيب الخليط، (iv) نمط فونون A1 يعرض سلوك نمط أحادي وتردد الفونون من 230 إلى 265 cm^{-1} يكشف عن أفلام CIGS غنية بالجاليوم. هذه النتائج والمناقشات دعنا لان نستنتج ان أفلام Cu(In,Ga)Se_2 التي صنعت بواسطة تقنية الرش بالرداذ الحراري الكيميائي يمكن ان تكون مفيدة في تطبيقات الخلايا الشمسية بسبب سهولة التقنية. نقوم الآن بإجراء المزيد من التجارب مثل المعالجة الحرارية للأفلام للوصول إلى افضل أداء لهذه الأفلام كطبقة ماصة في الخلايا الشمسية المعتمدة على CIGS.



الشكل 5 المعاملات الكهربائية لأفلام CIGS

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

3-12-2011

www.trgma.com