



الخواص الضوئية والبنية التركيبية لـ CdS/Cu(In,Ga)Se₂ المشع بالكترونات ذات طاقة عالية

Structural and optical properties of CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterostructures irradiated by high-energy electrons

A. V. Karotki, A. V. Mudryi, M. V. Yakushev,^b F. Luckert,^b and R. Martin^b

الخلاصة

تم ترسيب أفلام Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) بنسبة Ga/(Ga+In) تساوي 0.27~ وهذه تقابل التركيب القياسي لتحويلات الطاقة الشمسية، ترسبت الأفلام على أرضيات من الزجاج مغطاة بـ Mo، بطريقة التبخير المشترك من مصادر مختلفة لـ Cu, In, Ga, Se. تم استخدام طيف النفاذية (T) والتلألؤ الضوئي (PL) وإثارة التلألؤ الضوئي (PLE) عند درجة حرارة 4.2 K لدراسة الخواص الإلكترونية للأفلام بعد الترسيب مباشرة وكذلك بعد تشيعها بالإلكترونات. تم قياس فجوة الطاقة (E_g) لأفلام CIGS باستخدام طيف النفاذية وPLE وقد وجد ان فجوة الطاقة تساوي 1.28 eV عند درجة حرارة 4.2 K. الحزمتين العميقتين في طيف التلألؤ للأفلام المشععة، تم رصد كلا من P₁ 0.91 eV~ و P₂ 0.77 eV~. هاتين الحزمتين ترتبطان بذرات النحاس المستبدلة للاندنيوم (CuIn) وشواغر الانديوم V_{In} على التوالي، حيث تسبب التشيع في حدوث عيوب.



1. مقدمة

تصنيع خلايا شمسية تعتمد على أفلام أشباه الموصلات Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) هي عملية حرجة ومعقدة من الناحية العلمية وتواجه بعض المشاكل التقنية في مجال الطاقة الشمسية [1, 2]. تطوير وتحسين تكنولوجيا تحضير خلايا شمسية باستخدام مكونات CIGS مع تركيب chalcopyrite مكنت العلماء من الحصول على كفاءة (~19.9%) [1]. التشغيل المستقر للخلايا الشمسية المعتمدة على مكونات CIGS المستخدمة تحت ظروف أرضية وبالأخص تلك المعرضة لإشعاع (من الكترونات أو بروتونات بطاقة عالية) في مجال قريب من مدارات الكرة الأرضية قد استحث الكثير من التطورات التقنية والعلمية تجاه خلايا فوتوفولتيك شمسية معتمدة على أشباه الموصلات من هذه المواد [1-5]. مثل هذه التطورات الواعدة دفعت الدراسات البحثية لتحديد معيار مقاومة الإشعاع لمكونات أشباه الموصلات CIGS والخلايا الشمسية المعتمدة عليها في حالة تعرضها لجسيمات بطاقة عالية وتحديد مستوى العيوب المستحدثة إشعاعيا على مستوى ذري [3-6]. معرفة جديدة حول فيزياء العيوب الناتجة بالإشعاع في مواد CIGS سوف تدعم بدون شك فهم التركيب الهندسي والإلكتروني ليس فقط للعيوب المستحدثة بالإشعاع ولكن أيضا عيوب النمو المتكونة خلال ترسيب أفلام CIGS التي تحدد كمال التركيب البلوري لهذه المواد. في هذا الموضوع قمنا بوصف التجارب العملية لتحديد طبيعة عيوب المستحدثة بالإشعاع في تراكيب الهيترو (heterostructures) من $\text{CdS/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$ ، التي تعتمد عليها كفاءة الخلايا الشمسية %12-14 ~ [4, 7, 8].

الخطوات العملية

الأفلام التي تم دراستها في هذا البحث تم تحضيرها بالانتزاع على أرضيات ترسيب من الزجاج المغطى بطبقة رقيقة من Mo مع ترسيب بالتبخير المشترك لـ Cu, In, Ga, Se باستخدام تكنولوجيا معروفة جيدا [4, 7-9]. طبقات من CdS (بسمك ~50nm) تم ترسيبها بواسطة الترسيب الكيميائي المعروفة في المحاليل المقابلة. التراكيب CdS/CIGS/Mo/glass التي تم دراستها تحتوي على طبقة فاصلة من CdS (بسمك ~50nm)، وأفلام CIGS (بسمك ~1.5 μm)، وطبقة توصيل من Mo (بسمك ~0.8 μm)، وأرضية الزجاج (بسمك 2mm). مكونات العناصر للأفلام تم تحديده بتقنية تشتت طاقة أشعة اكس (XA) (energy dispersive x-ray analysis) ومطياف الكترون-اوجير الماسح (SAES) (-scanning Auger).



(electron spectroscopy). المعايير المستخدمة للنفوذ الضوئي كانت لأفلام CIGS التي نمت مباشرة على أرضيات من الزجاج.

الجدول 1. مكونات العناصر (%) لأفلام CIGS من SAES وXA

| Sample | Analytical method | Substrate type | Cu | In | Ga | Se | Ga/(Ga + In) ratio |
|--------|-------------------|----------------|------|------|-----|------|--------------------|
| 1 | SAES | Mo/glass | 25.1 | 18.6 | 6.8 | 49.5 | 0.268 |
| 1 | XA | Mo/glass | 24.1 | 18.8 | 7.2 | 49.5 | 0.277 |
| 2 | SAES | glass | 23.0 | 19.9 | 7.1 | 50.0 | 0.263 |
| 2 | XA | glass | 23.0 | 19.9 | 7.4 | 50.0 | 0.271 |

تراكيب الأفلام وطور مكوناتها تم تحديده بواسطة حيود أشعة اكس باستخدام إشعاع $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5409\text{\AA}$). واستخدم الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) لتحليل مورفولوجي السطح. تم تشييع أفلام CIGS بالكترونات بطاقة 5MeV بجرعات 10^{16} – $2\cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ بفيض الكتروني 10^{12} cm^{-2} عند درجات حرارة 50°C . تم تسجيل طيف النفاذية والانعكاسية في المدى الطيفي 200-3000 nm s^{-1} عند درجة حرارة 300 K و 4.2 K باستخدام جهاز مطياف من النوع Cary 500 UV-Vis-NIR dual-beam spectrophotometer أو بواسطة جهاز MDR 23U monochromator بمراة ببعد بوري $f\sim 60\text{cm}$ ومحزوزة حيود بـ 600 lines/mm. تم قياس التلألؤ الضوئي (PL) (Photoluminescence) عند درجة حرارة 4.2 K باستخدام ليزر الارجون عند 488 nm و $\lambda \sim 488 \text{ nm}$ وبطاقة $\leq 200 \text{ mW}$. الكاشف الضوئي كان InGaAs p-i-n-photodiodes أو PbS photoresist تم تبريده عند درجة حرارة النيتروجين السائل (Hamamatsu, Japan). تم تسجيل طيف اثاره التلألؤ (Luminescence) باستخدام MDR-12 monochromator مع مرآة ببعد بوري $f\sim 30 \text{ cm}$ ومصباح هالوجين-تنتنجستون (400W). مزايا إضافية للطريقة تم نشرها في مكان اخر [10].



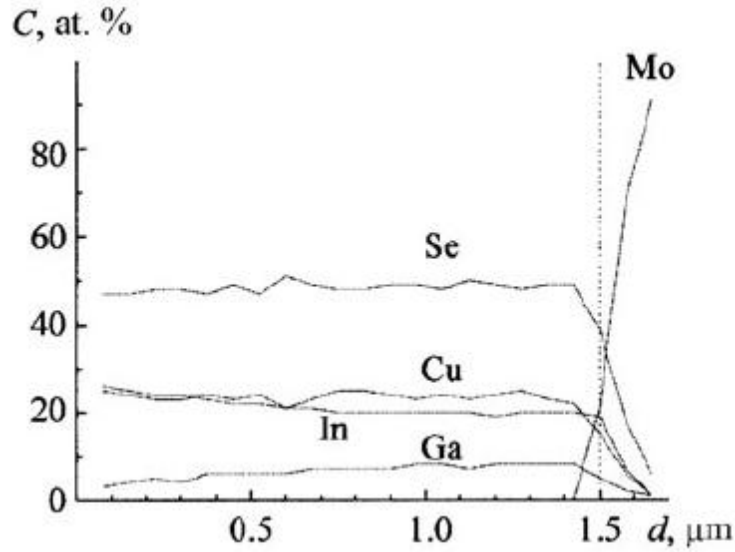
يعرض الجدول 1 متوسط تراكيز Cu, In, Ga, Se في أفلام CIGS التي ترسبت مباشرة على أرضيات من الزجاج (glass) أو أرضيات من الزجاج مغطاة مسبقا بطبقة من Mo (Mo/glass) التي تم قياسها بواسطة SAES أو XA. تم اخذ متوسط نتائج XA عند مواقع مختلفة على سطح العينة، قياسات التركيز بواسطة SAES عند كل مرحلة من مراحل إزالة الطبقات عن الفيلم (20 قيمة). يبين الشكل 1 مثال على توزيع العناصر على امتداد سمك فيلم CIGS (العينة 1) قيست بواسطة SAES. نلاحظ ان Cu و Se موزعين بالمثل مع السمك وتركيزهما يتناقص بحدّة بالقرب من حدود مع طبقة Mo. تركيز Ga يزداد قليلا في حين يتناقص In مع الاقتراب من الحدود مع طبقة Mo. لوحظ أيضا توزيع منتظم للعناصر على سمك الفيلم وهذا ما لوحظ في أفلام CIGS المترسبة على أرضيات من الزجاج (العينة 2). يوضح الشكل 2 مورفولوجي السطح ومقطع عرضي لتكوين الهيترو CdS/CIGS/Mo/glass (heterostructure) بواسطة SEM. نلاحظ ان الحجم البلوري هو $0.3-1.2 \mu m$ وفي بعض الحالات هذا مقارن مع سمك طبقة CIGS (الشكل b2). توضح صور SEM حجم حبيبات كبير ومكدسة بكثافة مع مسامية قليلة ولهذا فان طبقة CIGS ملتصقة بقوة مع طبقة Mo أو الزجاج.

دراسات حيود أشعة اكس تبين ان أفلام CIGS تتشكل على الزجاج أو طبقة Mo بتكوين chalcopyrite من طور أحادي. يوضح الشكل 3 مثال على نماذج حيود أشعة اكس عن تركيب هيترو CdS/CIGS/Mo/glass (العينة 1). ومن الجدير ملاحظته ان الانعكاسات عن الشبكة البلورية لطبقة CdS لم تلاحظ بسبب سمكها القليل جدا ($\sim 50nm$). خطوط الحيود الأساسية كانت (112)، و(204)/(220)، و(312)/(116) من طور CuInSe₂ chalcopyrite. الاتجاه المفضل للعينة 1 الذي تم تقديره من نسبة الشدة لانعكاسات In₁₁₂/In_{204,220} كان ~ 3.1 ، والذي يشير إلى ان الحبيبات تأخذ اتجاه أساسي على امتداد الاتجاه $\langle 112 \rangle$. الانعكاسات بالقرب من الزاوية $41^\circ \sim 2\theta$ و $74^\circ \sim 2\theta$ كانت بسبب الانعكاسات عن فيلم Mo أو أرضية الزجاج.

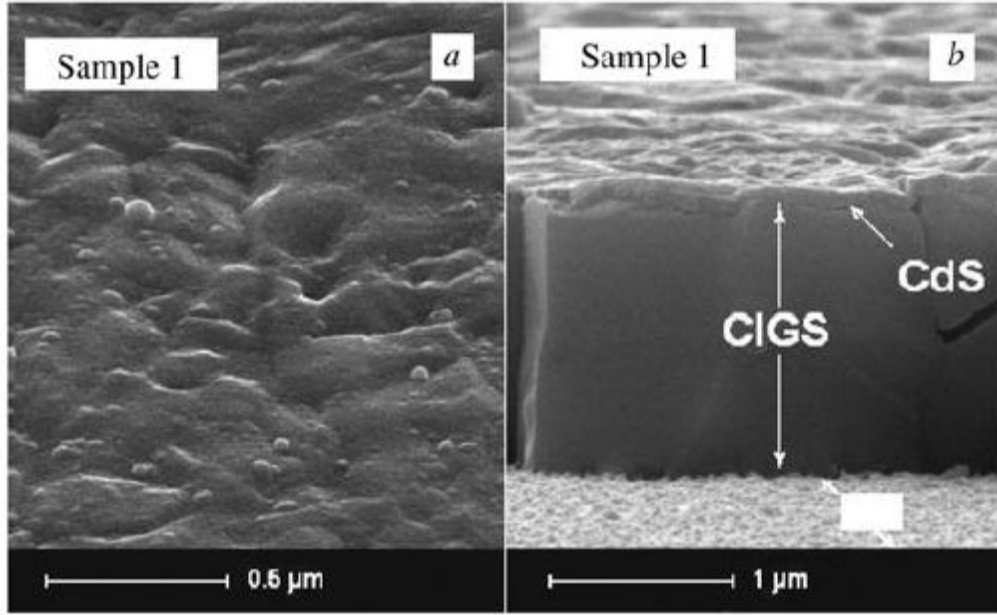
الخواص الضوئية لأفلام CIGS القياسية على أرضيات الزجاج تم تحديدها بواسطة قياسات معامل النفاذ (T) ومعامل الانعكاس (R). يوضح طيف النفاذ (الشكل a4) ان العينة 2 تمتلك نفاذية عالية نسبيا ($\sim 70\%$) في منطقة قريبة من الأشعة تحت الحمراء وتعرف بوضوح تداخل التركيب والذي يعتبر خاصية لأفلام CIGS ذات الجودة العالية. حافة الامتصاص الأساسية الحادة نسبيا لفيلم CIGS كانت مرئية في مربع

معامل الامتصاص كدالة في طيف طاقة الفوتون (الشكل b4). نتائج التجارب هذه تؤكد ان أفلام CIGS ترسبت على الزجاج بجودة عالية. معامل الانعكاس لأفلام CIGS متعددة التبلور تم قياسه في المدى ~0.8-1.4 eV كانت ~0.18 للعينة 2. تم حساب معامل امتصاص الفيلم باستخدام العلاقة التالية [11]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^2}{2T}, \quad (1)$$



الشكل 1. شكل توزيع العناصر مع العمق في فيلم CIGS للعينة 1.



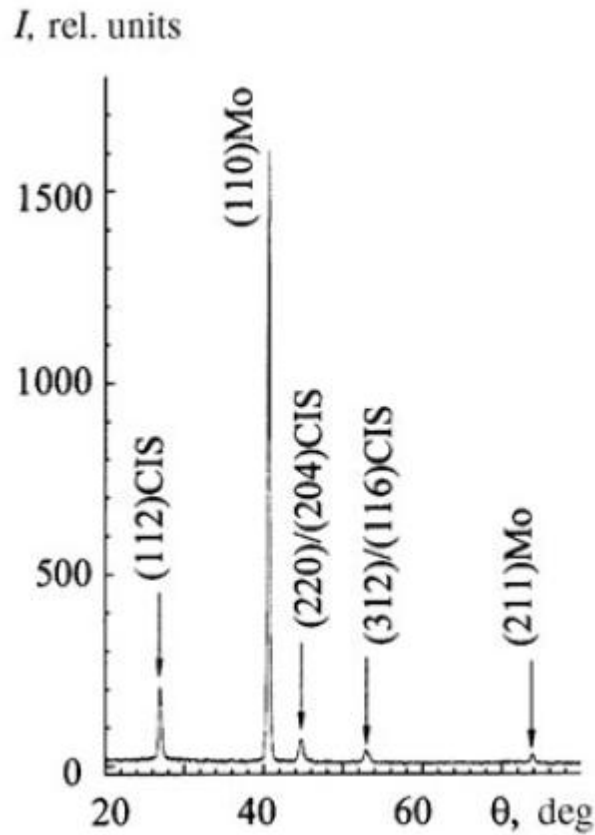
الشكل 2. مورفولوجي السطح (a) مقطع عرضي في الفيلم (b) لتركيب هيترو CdS/CIGS/Mo/glass

حيث d سمك الفيلم. تم تحديد معامل الامتصاص للانتقالات المباشرة كدالة في الطيف من خلال المعادلة [12]:

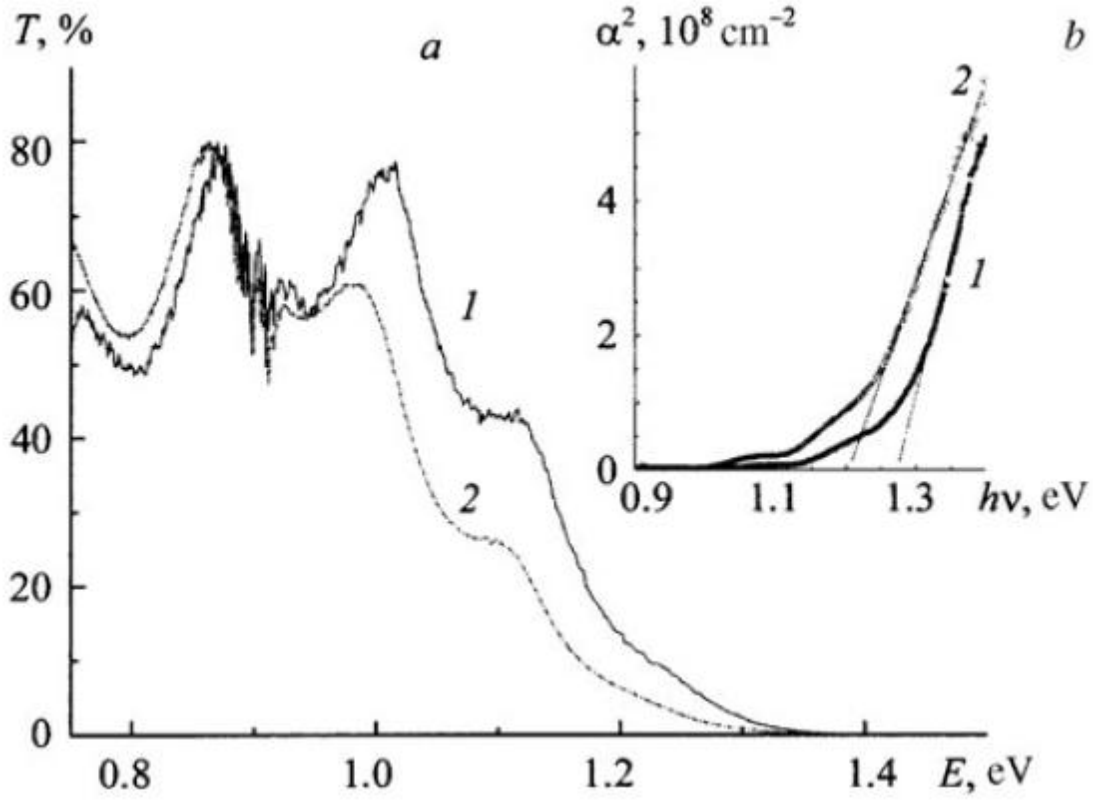
$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

حيث A ثابت و E_g اتساع فجوة الطاقة. يمكن تعيين اتساع فجوة الطاقة لأفلام CIGS بالاستقراء للجزء الخطي من المنحنى $\alpha^2=f(h\nu)$ بالنسبة لمحور طاقة الفوتون عند 300 و 4.2K وهذا يعطي $E_g=1.22$ eV و 1.28 eV (الشكل 4b). قيم E_g هذه تتفق مع النتائج العملية لأبحاث أخرى لأفلام CIGS بنفس التركيب الكيميائي [13,14]. لان طبقة التوصيل (Mo) معتمدة لذا لم يمكن اخذ قياسات النفاذ للتركيب CdS/CIGS/Mo/glass، وتم تعيين اتساع فجوة الطاقة بقياس طيف إثارة التلألؤ الضوئي (PLE). يوضح الشكل 5a طيف التلألؤ الضوئي (PL) وطيف (PLE) المقاسة عند 4.2K لتركيب CdS/CIGS/Mo/glass (العينة 1) قبل التشعيع (الطيف 1) وبعد التشعيع بالكترونات بجرعة $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (الطيف 2-4). طيف مشابه تم الحصول عليه للعينة 2، والتي تشكلت مباشرة على أرضية من الزجاج. موقع قمة طيف PLE يتطابق مع الطاقات 1.26-1.30 eV، وهذا قريب من قيمة E_g التي وجدت

من قياسات الامتصاص للعينة 2 والتي لها نفس التركيب الكيميائي للعينة 1 (الجدول 1). نلاحظ ان طيف PLE التي رصدت بجوار اعلى قيم لحزم التلألؤ (E_{rec}): الناتجة عن الانتقالات الضوئي للحزمة الناتجة عن نوع المانح المستقبل ((D-A)donor-acceptor) عند 1.052 eV والحزم P_1 عند 0.91 eV و P_2 عند 0.77 eV بسبب اعادة الاتحاد لحاملات الشحنة في حالة عدم الاتزان من خلال مستويات الطاقة العميقة للعيوب المشعة. الشكل 5 والشكل 6 توضح طيف التلألؤ لأفلام CIGS الغير مشعة عند 4.2 K والتي تحتوي على حزمة مفردة عند 1.052 eV باتساع عند المنتصف بمقدار 55 meV .



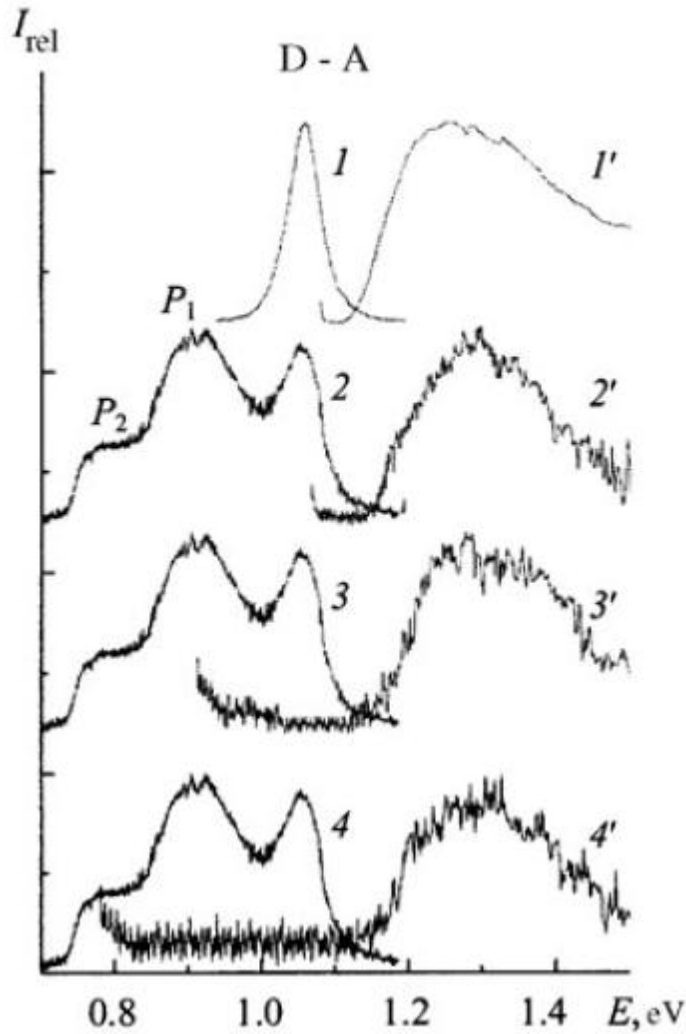
الشكل 3 نماذج حيود أشعة اكس لتركيب هيترو CdS/CIGS/Mo/glass



الشكل 4. طيف النفاذ (a) وطيف الامتصاص (b) للعينة 2 عند 4.2 K (1) و 300 K (2).

هذا الانزياح في الحزمة لطاقت أعلى بقيمة 12 meV وتغير الشدة بمقدار (انزياح j) عندما يزداد مستوى الإثارة من 0.006 إلى 2 W/cm^2 . شكل طيف الحزمة D-A بالأخص لم يتغير خلال هذا (الشكل 6). انزياح الطيف الكبير نسبياً للحزمة عند 1.052 eV من فجوة طاقة باتساع $E_g \sim 1.28 \text{ eV}$ بمقدار كلي $\sim 0.23 \text{ eV}$ ، وانزياح الطاقة العالية لهذه الحزمة كدالة في مستوى الإثارة متوافق مع إعادة الاتحاد لـ D-A مع تأثير كبير لاهتزازات الجهد [15]. حزم D-A متماثلة عملية تناظر شكل الطيف بجوار 1.00 و 1.04 eV باتساع عند المنتصف بمقدار 76 و 85 meV على التوالي، تم ملاحظته 2K في طيف التلألؤ لأفلام CIGS مع Ga/(Ga+In) بنسبة تركيز ~ 0.25 [16]. حزم D-A المتماثلة، كانت القمة متمركزة عند 1.03-1.05 eV واتساع المنتصف تغير في حدود 50-80 meV مع مسح شعاع الكتروني لسطح بلورات منفصلة، تم ملاحظته عند 15 K في طيف تلالؤ الكاثود لأفلام CIGS المتعددة التبلور [17]. من الجدير

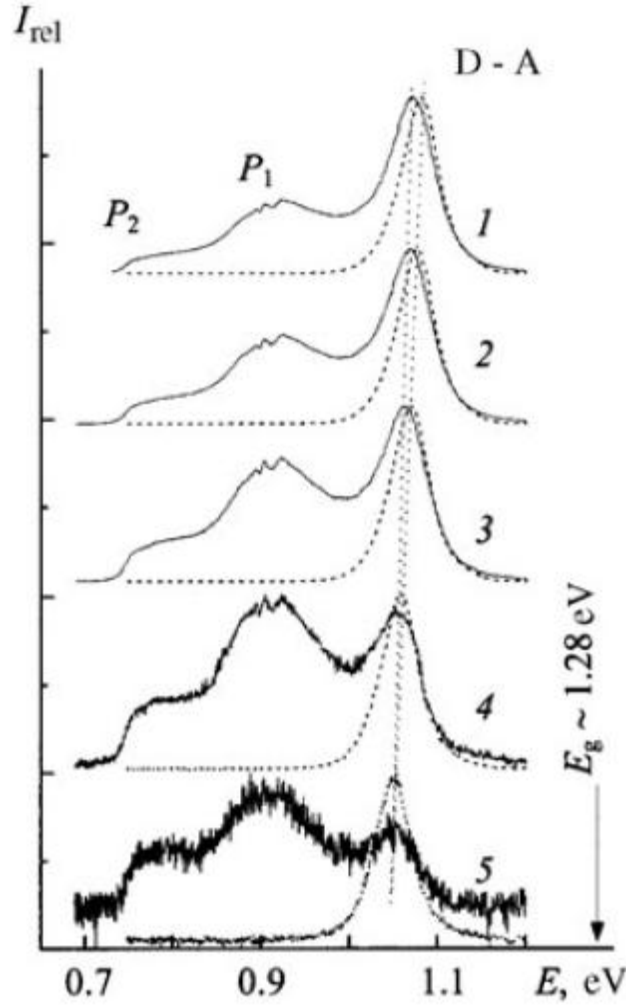
ملاحظته ان شكل الطيف للحزمة D-A المتسعة كان بالأخص ثابتا عند مستويات إثارة منخفضة نسبيا. معظم حزم D-A متماثلة في هذا البحث وكذلك في [18, 19]. في رأينا حزم D-A في طيف التلاؤ لأفلام CIGS كانت غير متماثلة بسبب احتمالية تفاعل الإلكترونات مع فونونات LO (~28 meV) خلال الانتقالات الضوئية D-A والذي انخفض بشكل ملحوظ لوجود تغيرات في الجهد في مصفوفة البلورة.



الشكل 5 طيف التلاؤ الضوئي (1-4) وإثارة التلاؤ الضوئي (1'-4') عند 4.2K لتركيب

CdS/CIGS/Mo/glass قبل (1) وبعد (4-2) التشيع

$E_{rec} \sim 1.06$ (1', 2'), 0.91 (3'), and 0.78 eV (4').



الشكل 6 طيف التلاؤ الضوئي لتركييب CdS/CIGS/Mo/glass عند 4.2 K كدالة في مستوى الإثارة
 (4), 2.0 (5) 0.006 (1), 0.028 (2), 0.26 (3), 0.78 (W/cm^2)
 الخطوط المتصلة بعد التشعيع والخطوط المتقطعة بعد التشعيع

ولهذا فان احتمالية انتقالات اقل للفونونات لا تتغير. افترض ان إعادة اتحاد حزم D-A ترتبط مع إعادة الاتحاد عند شواغر Cu (V_{Cu}) كمستقبلات وشواغر Se (V_{Se}) أو ذرات In المستبدلة لـ Cu (In_{Cu}) كمانحات طبقا للحسابات النظرية لمواقع مستويات الطاقة لهذه العيوب في فجوة الطاقة والنتائج العملية التي تم الحصول عليها من CuInSe_2 باستخدام طرق فيزيائية متنوعة [20, 21]. حزمة D-A بقيمة عظمى



1.05 eV ~ تم تحديدها أيضا لهذه الأنواع من العيوب النقطية في الترسيب (المانحات والمستقبلات) في دراسات سابقة [16, 17].

التجارب على تشعيع أفلام CIGS بإلكترونات ذات طاقة عالية (~5 MeV) بينت ان انزياح الأطوال الموجية القصيرة لحزمة 1.052 eV كدالة في مستوى الإثارة يتناقص حتى 8 meV بمقدار order of magnitude للتغير في شدة الإثارة لجرعة الإشعاعية $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. في رأينا التناقص في الانزياح من 12 إلى 8 meV كان بسبب نقصان في اتساع تذبذبات الجهد في الشبكة البلورية لأفلام CIGS المشععة [15]. هذا النقصان يمكن ان يرتبط مع تفاعل الإشعاع المستحث للعيوب. كنتيجة لذلك يحدث إصلاح لعيوب محددة بواسطة تشكل العيوب النقطية خلال التشعيع الإلكتروني، أي ان التركيز الكلي للعيوب ومستوى التعويض للمانحات والمستقبلات في الحبيبات المنفصلة والفواصل الحدية بينهم في طبقة CIGS المتعددة التبلور تناقصت [15]. من المهم ان نلاحظ ان عوامل العناصر الشمسية المعتمدة على أفلام CIGS وجدت بانها تتحسن بعد التشعيع بإلكترونات 1 MeV عند جرعات $10^{16} \text{ cm}^{-2} \geq$ [22]. نتائجا تعرض أيضا تأثيرات إيجابية للتشعيع الإلكتروني عند جرعات $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} <$ وهذا مثبت في ترتيب التركيب البلوري لأفلام CIGS بسبب إصلاح عيوب النمو. علاوة على ان الشدة الكلية لحزم D-A عند 1.052 eV ازدادت بمعدل 2-4 مرات عند زيادة جرعة التشعيع الإلكتروني من 10^{16} إلى 10^{17} cm^{-2} . وهذا بسبب الزيادة في فترة عمر حاملات الشحنة في حالة عدم الاتزان الناتج عن إصلاح العيوب بالإشعاع لقنوات إعادة الاتحاد الغير مشع، أي عيوب النمو. ومن المهم ان نلاحظ ان تأثيرات مشابهة لطيف التلألؤ الضوئي تمت ملاحظته عند تشعيع أفلام CIGS بالديترونات والبروتونات [15, 23, 24].

بالإضافة لهذا فان تشعيع أفلام CIGS انتج حزميتين عميقتين إضافيتين P_1 عند 0.91 eV ~ و P_2 عند 0.77 eV ~ في طيف التلألؤ (الشكل 5 والشكل 6). جرعات تشعيع عالية ($5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} \geq$) أدت لتناقص شدة حزمة D-A في حين ان الحزميتين P_1 و P_2 ، واللاتي نتجتا بالإشعاع المستحث للعيوب، يستمر في الزيادة. هذه الحزمة لم تنزاح كدالة في مستوى الإثارة وتتطابق مع الانتقالات الضوئية في مستويات الطاقة للعيوب العميقة عند 0.37 ~ و 0.51 eV في فجوة طاقة CIGS. في رأينا ان العيوب المستحثة بالإشعاع الإلكتروني هي عيوب نقطية بسيطة، ذرات Cu تستبدل Cu_{In} In (الحزمة P_1) وشواغر V_{In} In (الحزمة P_2) [20].



تم تحديد فجوة طاقة أفلام CIGS بنسب Ga/(Ga+In) تعادل 0.27~ ووجدت إنها تساوي $E_g \sim 1.28$ eV عند 4.2K بالاعتماد على الخواص الضوئية (طيف النفاذ والانعكاس والتألق الضوئي وإثارة التألق الضوئي). ووجد ان تشعيع أفلام CIGS بواسطة الكترونات ذات طاقة عالية (~ 5 MeV) عند جرعات 10^{16} – $2 \cdot 10^{18}$ cm⁻² تنتج عيوب تعمل كقنوات فعالة لإعادة الاتحاد الغير مشع بمستويات طاقة عميقة V_{In} In و 0.37 ~ و 0.51 eV في فجوة الطاقة لمادة. افترض ان ذرات Cu تستبدل Cu_{In} In وشواغر V_{In} In مسؤولة عن ظهور مستويات عند 0.37 و 0.51 eV. تصحيح عيوب النمو بالتشعيع أدى إلى تناقص تذبذبات الجهد في أفلام CIGS. وهذا كان دليل في تناقص انزياح حزمة إعادة الاتحاد D-A عند 1.052 eV~ بمقدار 1.5 مرة (من 8 إلى 12 meV) عند تغير مستوى الإثارة بمقدار order of magnitude. كذلك الشدة الكلية لهذه الحزمة ازداد بجرعات التشعيع $\leq 10^{17}$ cm⁻². التأثيرات هذه حسنت تركيب وجودة أفلام CIGS. هذا يقترح ان تشعيع الإلكترونات بجرعات منخفضة ($5 \cdot 10^{17}$ cm⁻²) سوف يحسن معاملات الخلايا الشمسية المعتمدة على CIGS ذات التركيب chalcopyrite

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

27-12-2011

www.trgma.com