الخواص الضوئية والبنية التركيبية لمركبات شبه الموصلة $CdS/Cu(In,Ga)Se_2$

Structural and optical properties of thin films of $Cu(In,Ga)Se_2$ semiconductor compounds

A. V. Mudryi, V. F. Gremenok, A. V. Karotki, V. B. Zalesski, M. V. Yakushev, F. Luckert, and R. Martinc

الخلاصة

تم تحليل المكونات الكيميائية لـ $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) شبه الموصل بواسطة التحليل الدقيق لطيف أشعة اكس الموضعي وبمطياف الكترون اوجير الماسح. كشفت دراسات حيود أشعة اكس عن اختلاف في الاتجاهات المفضلة لأفلام CIGS المعتمدة على شروط تكنولوجية للترسيب. وجد ان التركيب الكيميائي يمتلك تأثير قوي على انزياح حافة الامتصاص الذاتية لمكونات CIGS. ولقد تبين ان هذا التغير في الجزء النسبي لـ Ga وIn في مكونات CIGS يؤدي إلى تغير في فجوة الطاقة E_g لهذه المادة في المدى الطيفي 1.05-1.72 eV عند 4.2 K.

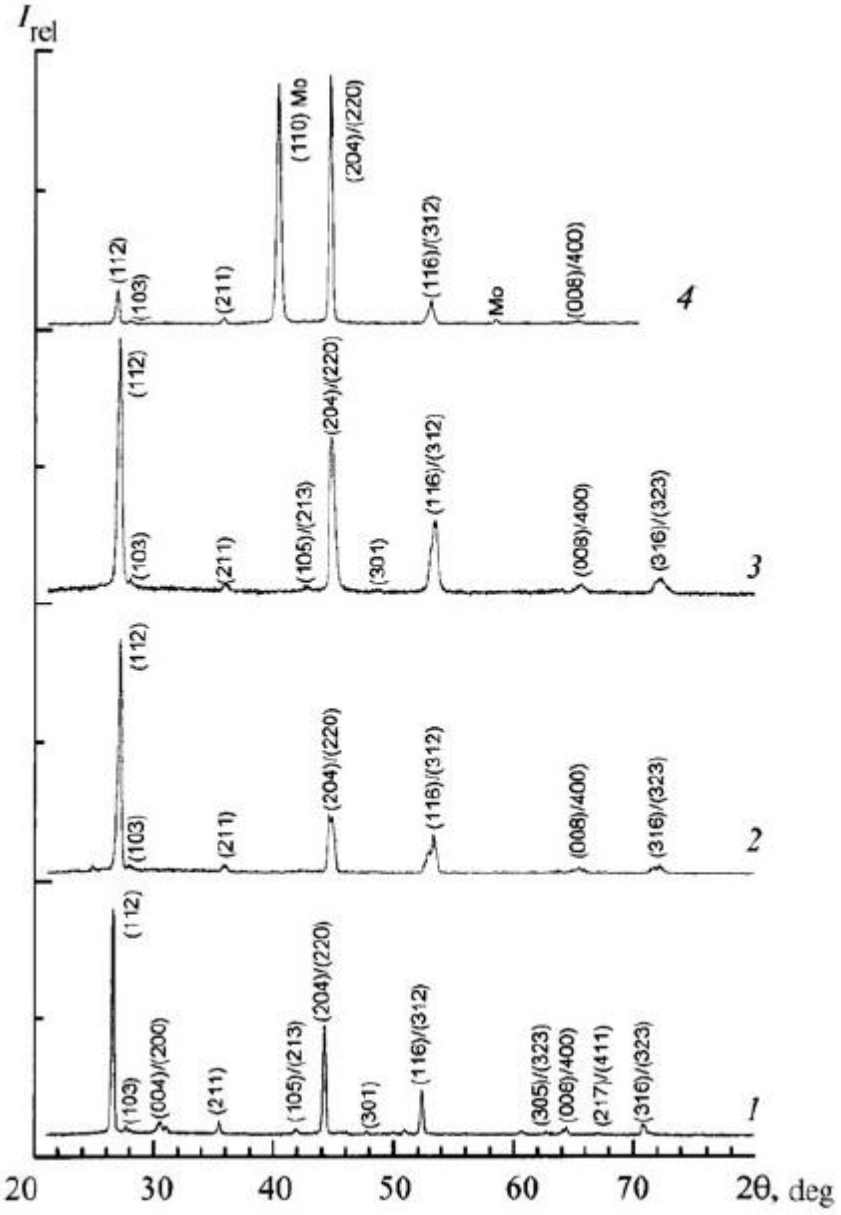
مقدمة

تطورات حديثة في مجال محولات الخلايا الشمسية تعتمد على أربعة مكونات من أشباه الموصلات $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) بتركيب chalcopyrite قد جذبت العديد من الباحثين لأحداث المزيد من التطورات التكنولوجية لترسيب تراكيب أفلام رقيقة بكفاءة اعلى ومواصفات افضل [1-4]. أفلام خلايا شمسية من CIGS بمساحة تصل إلى $0.42\ cm^2$ مع كفاءة 19.9%~ تم التوصل لها في المختبر وهذا هو رقم قياسي حتى الأن في مجال مواد أشباه الموصلات [1]. أجريت دراسات عديدة اثبت تان افضل تركيز لذرات الجاليوم المستبدلة لذرات الانديوم في المكونات الأربعة من مركب CIGS هو في المدى من 3-10 (%). لقد وجد ان طاقة التحول الضوئي في خلايا CIGS الشمسية تكون افضل ما يمكن للنسبة Ga/(Ga+In) ~0.2-0.4 [1, 2]. تحسينات في تكنولوجيا تصنيع خلايا شمسية تجري في العديد من المراكز البحثية، قد أدت على الحصول على تراكيب هيترو ZnO/GdS/CIGS/Mo/glass بكفاءات مستقرة 14-19%. ومن المتوقع ان يستمر التطور والتحسين في التركيب الكيميائي لمكونات CIGS بتركيب chalcopyrite مع نقصان في تركيز نمو العيوب المتسببة في انحراف التركيب عن النسبة الكيميائية (stoichiometry) المثالية وهذا سوف يسهل إجراء المزيد من التحسينات على معاملات الخلايا الشمسية بما فيها الكفاءة. دراسة البنية التركيبة لـ CIGS وخواصها الإلكترونية تعتبر ضرورية وهامة لفهم طبيعة نمو العيوب على المستوى الذري، وبصفة عامة مفيدة لزيادة معرفتنا في التراكيب البلورية الحقيقية للمكونات المتعددة والمعقدة، والتي بدون شك سوف تساعدنا على تحسين تكنولوجيا تصنيع خلايا شمسية من هذه المواد. ولهذا فان الهدف الأساسي لهذا البحث هو فهم كيفية سلوك تركيب حزمة الطاقة في منطقة الانتقالات المسموحة المباشرة كدالة في التركيب الكيميائي لمركبات CIGS، أي نسبة عنصر Ga وIn على مدى واسع من التراكيز.

الخطوات العملية

عملية الحصول على تراكيب أفلام متقنة من خلال افضل المركبات باستخدام تقنيات ترسيب أفلام أشباه الموصلات من مركبات CIGS على أرضيات من الزجاج بالاعتماد على التبخير الحراري للعناصر Cu, In, Ga, Se [5-7]. أو بالترسيب بالمجنترون لطبقات معدنية من Ga, Cu, In تبعتها مرحلتين لإضافة السلينيوم عند درجات حرارة $300–580^oC$ [8]. لهذا الهدف تم ترسيب أفلام CIGS تحت العديد من

شروط الترسيب على أرضيات من الزجاج وكذلك على أرضيات من الزجاج المغطى بطبقة من الموليبدنيم للوصلات الكهربية مع الخلايا الشمسية.



الشكل 1. طيف حيود أشعة اكس لأفلام مركبات أشباه موصلات ترسبت على أرضيات من الزجاج $CuInSe_2$(1)، (2، 3) $Cu(In,Ga)Se_2$ العينة 5 والعينة 6، (4) $Cu(In,Ga)Se_2/Mo$

سمك طبقة CIGS الأساسية كان 1.0–1.5 μm. التركيب الكيميائي لأفلام CIGS تم تعينه بواسطة طيف الكترون اوجير الماسح بطريقة انتزاع طبقة طبقة وتحليل توزيع العناصر على عمق الفيلم، كذلك بواسطة التحليل الدقيق لطيف أشعة اكس الموضعية (XSA). تحليل التركيب بواسطة أشعة اكس لأفلام CIGS تم بواسطة جهاز DRON-3M x-ray diffractometer بإشعاع CuKα. تم المسح بأشعة اكس بشكل متصل على زوايا $2\theta \sim 20–80^{o}$.

طيف النفاذ والانعكاس عند أطوال موجية 0.2–3.0 μm تم الحصول عليها باستخدام جهاز مطياف Carey-500 Scan UVVis-NIR (Varian, USA) spectrophotometer، وكذلك باستخدام MDR-3U diffraction grating monochromator بمرآة بعدها البؤري $f = 0.6$ m ومحزوزة حيود بـ 600 lines/mm. الكواشف الضوئية هي خلايا حساسة ضوئية من PbS تعمل بالتبريد بواسطة النيتروجين السائل أو فوتودايود *p-i-n* InGaAs (Hamamatsu, Japan). الإشارات من الكواشف تم معالجتها بمكبر ذو نطاق ضيق وتم تحويلها إلى إشارة تيار مستمر باستخدام كشف متزامن تبعها تحويل من إشارة تناظرية إلى إشارة رقمية. المصدر الضوئي المستخدم لقياس طيف النفاذ والانعكاس كان مصباح هالوجين تنجستن 100 W. تم تصحيح الطيف الضوئي للحساسية الطيفية للكواشف، ولجهاز قياس الطيف، وللخواص الطيفية لمصباح التنجستن. تم تسجيل طيف النفاذ عند درجات حرارة منخفضة بغمر العينات مباشرة في محلول النيتروجين السائل (~78 K) أو الهيليوم السائل (4.2 K). مزايا أخرى للتقنية موضحة في مكان اخر [9].

المناقشة

كمثال، الشكل 1، يوضح طيف حيود أشعة اكس مع الخطوط الرئيسية التي تحدد الأطوار للأفلام الأربعة. الطيف 1 في الشكل 1 هو طيف حيود أشعة اكس لثلاثة مركبات chalcopyrite $CuInSe_2$ (CIS). ترسب فيلم CIS مباشرة على أرضية من الزجاج، وقد استخدم كمقياس لإجراء المقارنة التحليل لجودة البنية التركيبية للمواد مع مركبات اكثر، أفلام تحتوي على أربعة مكونات CIGS تم ترسيبها بنفس التقنيات [8]. تطابق الانعكاسات الرئيسية طور chalcopyrite لمركب CIS. من المهم ان نلاحظ ان نسبة الأشعة للانعكاسات الرئيسية $I(112)/I(204,220)$, هي 2~ وقريبة من النسبة المميزة لمسحوق CIS الموجه عشوائيا [10]. إننا نعتقد ان هذه تشير إلى أفلام CIS بجودة عالية، هذا أيضا مؤكد من طيف التلألؤ، وإثارة التلألؤ والامتصاص في الخطوط الضيقة لأكسيتونات حرة (free excitons) A وB عند 4.2 K [11].

طيف حيود أشعة اكس 2-4 يحتوي على انعكاسات ضيقة لطور CIS في أفلام CIGS المترسبة مباشرة على أرضيات الزجاج (الطيف 2 و3) وبالإضافة إلى طور CIS هناك انعكاسات من فيلم الموليبدنم على الزجاج (الطيف 4). الشكل العام لطيف حيود أشعة اكس، والشدة العالية للانعكاسات وغياب الانعكاسات من الأطوار الأخرى وكذلك الاتساع عند المنتصف القليل لانعكاسات الرئيسية هي دليل على جودة الأفلام التي ترسبت بالمركبات الأربعة لمركب CIGS شبه الموصل وهذا مؤكد من وجود الشبكة البلورية بتركيب chalcopyrite في الأفلام المترسبة. علاوة على ان التركيب يعتمد على شروط الترسيب التقنية كما هو موضح في الشكل 1. ولهذا على سبيل المثال، لفيلم ترسب على طبقة من الموليبدنم وجد تركيب مسيطر وقوي للانعكاسات (220)/(204) مع نسبة شدة 0.13 ~ $I(204,220)/I(112)$ للانعكاسات الرئيسية. لأفلام CIGS المترسبة على الزجاج، نسبة شدة الانعكاسات هي 1.62~ (الطيف 3) و3.9 (الطيف 2). ولهذا رأينا درجات مختلفة من التراكيب المسيطرة في أفلام CIGS المتعددة التبلور تحت ظروف ترسيب مختلفة، كما لوحظ ذلك أيضا في تجارب أخرى [7, 12-14].

تبين [14] ان الخلايا الشمسية الاكثر كفاءة (بكفاءة 19.5%~) على افلام CIGS كانت تمتلك اتجاه مسيطر في الاتجاه <204/220> مع نسبة شدة 1.94 ~ $I(204,220)/I(112)$ [15] او 15.4 [14] للانعكاسات. هنا التركيب المسيطر خلال ترسيب افلام CIGS يمكن الحصول عليه باستخدام زيادة (بمستوى يعادل 3-4 مرات) طغط من بخار السيلينيوم اعلى من ابخرة المعادن الاخرى [7]. نتائجنا تبين ان التركيب المسيطر بنسبة شدة 8 ~ $I(204,220)/I(112)$ للانعكاسات يمكن ملاحظته خلال ترسيب أفلام CIGS مع ضغط سلينيوم يزيد عن المعادن الأخرى بمقدار 2 فقط عندما تم الحصول على التصاق عالي لطبقة الموليبدنم على أرضية الزجاج. تقليل الضغط الحرج لبخار السيلينيوم عن ضغط المعادن الأخرى مهم من وجهة نظر تكنولوجية لمزيد من التحسين على تقنيات ترسيب طبقات CIGS ومن ثم الحصول على خلايا شمسية معتمدة على هذه الأفلام مع كفاءة تحويل ضوئية عالية.

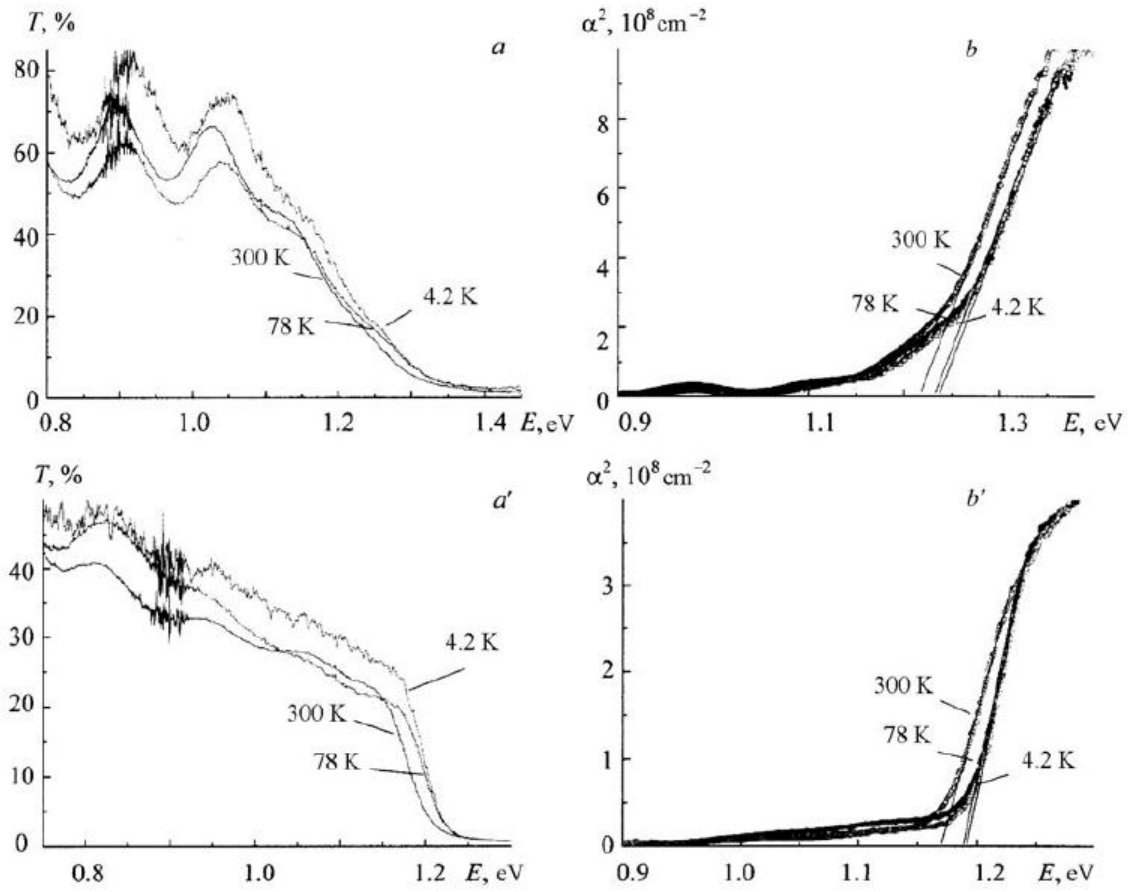
على سبيل المثال، الشكل 2 يوضح طيف النفاذ لمركب CIGS (انظر الجدول 1) المسجل بدقة طيفية تحليلية ~0.2 meV عند درجات حرارة 300 K , 78 , 4.2. العينة رقم 6 تمتلك نفاذية عالية نسبيا، 50-70% عند اطول موجية كبيرة وميل متوسط لحافة النفاذية عند 1.05-1.35 eV مع سمك فيلم CIGS 1.5 µm~. انعكاسية الفيلم عند 0.8-1.7 µm كانت R~0.15. وعند تقليل درجة الحرارة لوحظ انزياح لحافة الامتصاص ناحية الطاقات العالية، كما هو معروف لحزمة CIGS المباشرة. تم حساب معامل الامتصاص الضوئي $\alpha(h\nu)$ باستخدام الصيغة [16].

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

حيث R هي معامل الانعكاسية وT هي معامل النفاذية، وd هو سمك الفيلم. لأشباه الموصلات بتركيب حزمة مباشرة يكون معامل الامتصاص له هذا الاعتماد على الطيف [17]:

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

حيث A هو ثابت وE_g هي فجوة الطاقة. الشكل b2 يبين اعتماد مربع معامل النفاذية المحسوب باستخدام المعادلتين (1) و(2) على الطيف للعينة 6 عند درجات حرارة مختلفة. تم تحديد فجوة الطاقة E_g باستقراء الميل لمنحنى $\alpha^2(h\nu)$ للمحور x، لدرجات الحرارة 4.2 و78 و300 K كانت تساوي 1.235 و1230 و1.214 eV على التوالي. ومن الجدير ان نلاحظ انه هذه القيم لدرجة الحرارة المسببة لانزياح في حافة الامتصاص الأساسية لفيلم CIGS بمقدار 25 meV~، وهذا متوافق بشكل جيد مع البيانات على درجة الحرارة المسببة انزياح امتصاص الاكسيتون وحافة التلألؤ لـ CuInSe2 [18, 19]. يوضح الشكل a'2 طيف النفاذ الضوئي للعينة رقم 5 عند درجات حرارة 4.2 و78 و300 K. لهذه العينة، النفاذية عند طول موجي كبير هي منخفضة بعض الشيء، 40-50%، وحافة الامتصاص الأساسية اكثر انحدارا من العينة رقم 6. الاختلاف في مربع معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون، المحسوبة باستخدام المعادلة (1) والمعادلة (2)، موضحة في الشكل 2'.

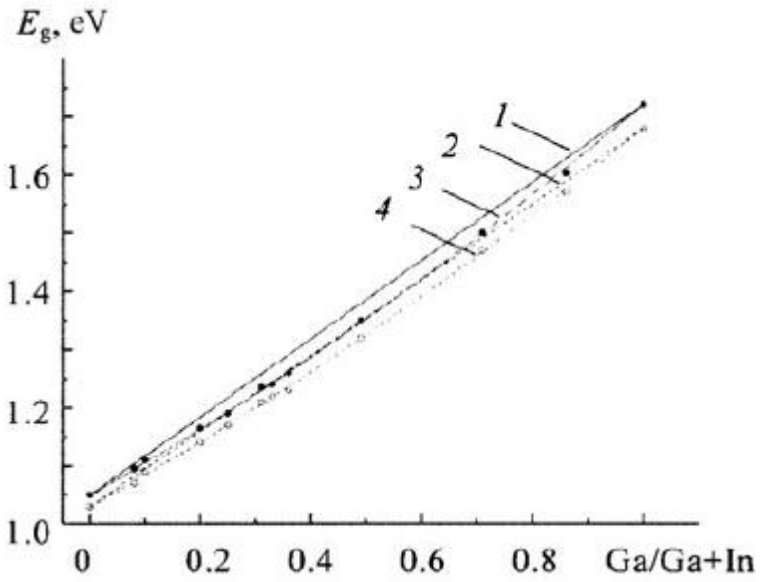


الشكل 2 اختلافات طيف النفاذ (a, a′) والطيف المحسوب لمربع معامل الامتصاص (b, b′) عند درجات حرارة مختلفة لأفلام CIGS: العينة 6 (a, b) والعينة (5) (a′, b′).

استقراء ميل $\alpha^2(h\nu)$ إلى محور الطاقة للعينة 5 ينتج E_g = 1.191, 1.187, 1.169 eV عند درجات الحرارة 4.2, 78, 300 K على التوالي. هنا الانزياح النسبي لحافة الامتصاص الأساسية لأفلام CIGS على درجات الحرارة 4.2-300 K هو 21 meV~، وهذا ايضا يتفق مع الانزياح النسبي للامتصاص الأساسي وحافة تلألؤ الاكسيتون لمركبات شبه الموصلة المعتمدة على CuInSe2. تم قياس طيف النفاذ أيضا لعدد من العينات الأخرى بنسب عناصر مختلفة من Cu, In, Ga, Se. النتائج الأساسية لهذه القياسات موضحة في الجدول 1. تم تحديد تراكيز Cu, In, Ga, Se باستخدام طيف الكترون اوجير الماسح (SAES) ثم اخذ المتوسط على كل مراحل الانتزاع طبقة بطبقة (20 طبقة تقريبا)، كذلك بواسطة XSA

عند ثلاثة نقاط على سطح العينة، وتم اخذ المتوسط للقيم. لاحظ ان نتائج قياسات XSA وقياسات SAES تقريبا متشابهة.

كما في الشكل 2 والجدول 1 يوضح تغير نسب محتوى ذرات الشوائب In وGa في أفلام CIGS والذي يتسبب في تغير ملحوظ في فجوة الطاقة، القيم العددية التي تحدد كفاءة الخلية الشمسية نتجت باستخدام هذا المركب بافضل تركيب Ga/Ga+In ~ 0.3 [1]. بينت التجارب انه حتى تحت ظروف متماثلة لتكوين طبقات CIGS للخلايا الشمسية (معدل الترسيب للمركبات المعادن (precursors) ذرات النحاس والانديوم والجاليوم والسيلينوم، ودرجة حرارة أرضية الترسيب، وضغط بخار السيلينيوم الخ) تحت الظروف الفعلية نتج تغير ملحوظ في فجوة الطاقة E_g للمادة، مع تغير في انحدار حافة الامتصاص، وكذلك في معاملات الامتصاص والنفاذ. هذا يتطلب مراقبة مناسبة لـ E_g لضمان استقرار عملية الترسيب ولتوفير تقدير مناسب لانحدار حافة الامتصاص، والتي تحدد الاعتماد الطيفي للتيار الضوئي لاستجابة الخلية الشمسية في المدى تحت الأحمر من الطيف.



الشكل 3. فجوة الطاقة E_g كدالة في تركيب مكونات CIGS (نسبة Ga/Ga+In) عند 4.2 K (1و 3) و300 K (2و 4). نقاط البيانات العملية (1، 2) التقريب الخطي $Eg^{CIGS} = Eg^{CIS} + ax$، و3 و4 التقريب التربيعي $Eg^{CIGS} = Eg^{CGS}x + Eg^{CIS}(1-x) - bx(1-x)$.

الجدول 1. تركيب العناصر (5) طبقا لبيانات مطياف الكترون اوجير الماسح وفجوة الطاقة E_g (eV) لأفلام CIGS على أرضيات الزجاج عند درجات حرارة مختلفة.

Sample No.	Cu	In	Ga	Se	Ratio Ga/Ga + In	E_g	
						300 K	4.2 K
1	25.2	24.9	0	49.9	0	1.03	1.050
2	24.8	23.8	2.1	49.4	0.08	1.07	1.095
3	25.3	22.1	2.4	50.2	0.10	1.09	1.110
4	25.0	19.9	5.1	50.0	0.20	1.14	1.165
5	25.5	18.1	6.2	50.2	0.25	1.17	1.191
6	25.2	16.4	7.4	51.0	0.31	1.21	1.235
7	23.9	16.1	7.9	52.1	0.33	1.22	1.240
8	25.7	16.1	9.1	49.1	0.36	1.23	1.260
9	24.8	12.8	12.3	50.1	0.49	1.32	1.350
10	25.3	7.8	19.1	47.8	0.71	1.47	1.500
11	24.9	3.7	23.2	48.2	0.86	1.57	1.602
12	25.1	0	24.8	50.1	1.00	1.68	1.722

يشرح الشكل 3 اعتماد التغيرات في فجوة طاقة افلام CIGS على نسبة تركيز العناصر الرئيسية Ga وIn التي تم الحصول عليها من بيانات الامتصاص الضوئي عند درجة حرارة 4.2 و300K. البيانات العملية يمكن ملائمتها بدالة قطع مكافئ

$$E_g^{CIGS} = E_g^{CGS} x + E_g^{CIS} (1 - x) - bx (1 - x), \qquad (3)$$

حيث ان $E_g^{CIS} \approx 1.050$ eV, $E_g^{CGS} \approx 1.722$ eV, $b \approx 0.13$ eV (b هي معامل الانحراف) لدرجة الحرارة 4.2 K و $E_g^{CIS} \approx 1.03$ eV, $E_g^{CGS} \approx 1.68$ eV, and $b \approx 0.12$ eV لدرجة الحرارة 300 K. للمقارنة، يحتوي الشكل 3 على تقريب خطي لفجوة الطاقة لمركبات CIGS المطابقة للصيغة E_g CIGS $= E_g^{CIS} + 0.672x$ عند درجة حرارة 4.2 K و$E_g^{CIGS} = E_g^{CIS} + 0.65x$ عند درجة حرارة 300 K. الاعتماد الغير خطي لـ E_g على محتوى Ga وIn في CIGS يمكن ان يتسبب في توزيع غير مرتب لمكونات المركبات على نقاط المتطابقة مع الشبكة البلورية الفرعية. من الجدير ملاحظته ان معامل الانحراف $b \approx$ 0.13 eV عند 4.2 K هي ادنى قيم معروفة للأفلام والبلورات الأحادية لـ CIGS، وهذا يشير إلى نمو أفلام

بجودة عالية بحيث ان التأثيرات للتوزيع المشوش لمكونات المركب ظهرت بقوة لا تزيد عن بحوث سابقة [20, 23].

الاستنتاج

استخدم كلا من التحليل الطيفي الدقيق بأشعة اكس الموضعية ومطياف الكترون اوجير الماسح لتحليل التركيب الكيميائي لأفلام $Cu(In,Ga)Se_2$. بينت تحليل حيود أشعة اكس ان أفلام $Cu(In,Ga)Se_2$ تمتلك تركيب chalcopyrite أحادي الطور. عندما تم ترسيب أفلام $Cu(In,Ga)Se_2$ على فيلم موليبدنم، احتوت طيف الحيود على انعكاسات من طور الموليبدنم. نسبة شدة الانعكاسات الرئيسية لأفلام $CuInSe_2$ القياسية التي ترسبت على أرضية زجاجة كانت $I(112)/I(204,220) \sim 2.0$، وهي قريبة من نسبة في مسحوق $CuInSe_2$ المتعدد التبلور. درجة التركيب لأفلام $Cu(In,Ga)Se_2$ وجدت انها تعتمد على شروط الترسيب التقنية.

تم تحديد معامل الامتصاص في منطقة حزمة الامتصاص الرئيسية لمركبات $Cu(In,Ga)Se_2$ شبه الموصلة التي ترسبت على أرضيات من الزجاج من قياسات النفاذ والانعكاس الضوئي. التركيب الكيميائي (النسبة Ga/Ga+In) وجدت انه لها تأثير قوي على شكل الاعتماد الطيفي لمعامل الانكسار في منطقة حافة الامتصاص الرئيسية. البيانات العملية على الإزاحة في الحافة لحافة الامتصاص الرئيسية مع تغيرات في تركيب مكونات $Cu(In,Ga)Se_2$ يمكن ان توصف باعتماد قطع مكافئ مع معامل الانحراف $b \sim 0.13$ eV عند 4.2K، وهذا دليل على درجة العشوائية المنخفضة لتوزيع المكونات في المركب.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

30-12-2011

www.trgma.com