



## إدخال ذرات قلوية في محلول تجهيز طبقات بريكرسر CIGS

### Alkali incorporation into solution processed CIGS precursor layers

C. J. Hibberd, H. M. Upadhyaya, D. J. Scurr and A. N. Tiwari

#### الخلاصة

محلول يعتمد على تفاعلات التبادل الأيوني يقدم طريقة بسيطة لا تتطلب الفراغ لإضافة Cu في طبقات بريكرسر In-Ga-Se كخطوة في عملية تحضير  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  منخفضة التكاليف للخلايا الشمسية. المعالجة الكيميائية لطبقات البريكرسر يمكن ان تتحول في CIGS بالمعالجة الحرارية في وجود بخار Se. بينت البنية التركيبية وخواص المكونات ان الطبقات المتحولة تمتلك تركيب جيد، وبنية ميكروية ومحتوى بلوري. وبالرغم من ذلك فان الخلايا الفوتوفولتية المحضرة من هذه الطبقات فشلت في انتاج كفاءات تحويل اعلى من 4% تحت شروط الفحص القياسية. الحوض الكيميائي المستخدم لإدخال Cu في طبقات البريكرسر تشمل complexant للاستقرار وهذه complexant تحتوي على ذرات فلز قلوي (alkali)، والتي يعرف عنها انها تؤثر بقوة على خواص CIGS. محتوى فلزات قلوية منخفضة مفضلة في طبقات CIGS ولكن إدخال كثير قد يكون ضار. هذا البحث العلمي يعرض نتائج دراسة تأثير إدخال ذرات فلز قلوي بكمية كبيرة من المحلول في طبقات البريكرسر. في حين لا يوجد دليل على إدخال الفلزات القلوية يمكن الكشف عنه بتحليل تشتت طاقة أشعة اكس، دليل واضح لوحظ في قياسات مطياف زمن تحليق كتلة الأيون الثانوي time-of-flight secondary ion mass spectroscopy. هذه الطريقة نوقشت بدلالة التأثيرات على أداء الأجهزة.



أفلام خلايا شمسية من CIGS متعددة التبلور صنعت بواسطة التبخير في الفراغ وصلت كفاءتها إلى 20% [1]، على كل حال أجهزة صنعت في فراغ جزئي تعتبر مهمة بالرغم من كفاءتها المنخفضة لتكلفتها المنخفضة [2]. طريقة تحضير بريكرسر CIGS بدون الحاجة للفراغ تعتبر بسيطة تعتمد على تقنية التبادل الأيوني. لقد بينت سابقا ان Cu يمكن ان يدخل في طبقات الانديوم والجاليوم والسيلينييد (IGS) من محلول يحدث من خلاله عملية التبادل الأيوني والنتيجة تركيب بريكرسر يمكن ان يتحول إلى CIGS بتركيب chalcopyrite بالمعالجة الحرارية [3, 4].

بالرغم من كثافتها، وتركيبها المايكروني خالي من الفراغات وذات طبيعة أحادية الطور، كما تبين من دراسات الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)، وحيود أشعة اكس (XRD)، وطيف رامان، عندما هذه الطبقات الماصة تصنع لخلايا شمسية بكفاءات تحويل الطاقة اعلى من 4.5% لم يتم الوصول لها، وهذا يقترح ان هناك مشكلة في خواصها الإلكترونية.

هذا البحث يعرض قياسات إدخال الشوائب في طبقات IGS خلال التبادل الأيوني لإدخال Cu. قياسات مطياف زمن تحليق كتلة الأيون الثانوي كشفت عن ان أيونات فلووية تدخل مع أيونات Cu ولكن الأكسجين والكلور والكربون لا.

### الخطوات العملية

تم تحضير طبقات انيدوم جاليوم سيلينييد على أرضيات ترسيب من زجاج الصودا لايم مغطاة بـ Mo كما وصفت الطريقة مسبقا [4]. كل القياسات المشار لها هنا قد أجريت على أرضية واحدة  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  أخذت بالقرب من خط المنتصف لحجرة الترسيب، حيث السمك والمكونات التركيبية لطبقات IGS كانت تقريبا متجانسة. هذه الأرضية قسمت إلى أربعة أقسام وجهزت طبقا للجدول 1. تم تجهيز المحلول عند درجة حرارة  $160^\circ\text{C} (\pm 3^\circ\text{C})$  لمدة 20 دقيقة.



Sample	Solvent	Solute
1	Ethylene glycol	None
2	Ethylene glycol	0.6M CuCl + 1M NaCl
3	Ethylene glycol	0.6M CuCl + 1M KCl
4	Control, no solution processing	

**الجدول 1:** شروط معالجة العينة، كل العينات تم قطعها من IGS/Mo/Glass substrate واحدة

استخدم مطياف زمن تحليق كتلة الأيون الثانوي (ToF-SIMS) لقياس شكل عمق المكونات التركيبية للطبقات. استخدمت أيونات  $Cs^+$  لانتزاع الهدف واستخدمت أيونات  $Bi_3^+$  للقياسات. إشارات الأيونات المفردة والإشارات من التجمعات الجزيئية من الشكل (X+Cs) تم تحليلها. حيث X هي أي عنصر آخر. تم رصد الأيونات الموجبة فقط، وحددت الحساسية فقط لقياسات أيونات O, Cl, Se، ولكن من المتوقع الكشف عن وجود تجمعات الأيونات الموجبة من الشكل (X+Cs) مع هذه العناصر. بعد عملية الانتزاع تم استخدام جهاز stylus profilometry لقياس سمك الطبقة وعمق الانتزاع في الهدف. استخدمت هاتين القيمتين لإسناد الأعماق لشكل العمق، بافتراض انها مختلفة ولكنها بمعدل انتزاع منتظم في أشباه الموصلات وطبقات التوصيل الخلفية. معدل الانتزاع الفعلي في طبقة شبه الموصل من المحتمل انها تتغير مع تركيز Cu، ولكن لم يكن من الممكن التصحيح لهذا التأثير وبالتالي فان مقياس عمق الانتزاع يجب ان يعتبر تقريبا. قياسات تحليل طاقة تشتت أشعة اكس (EDX) باستخدام فتيلة تنجستين لـ SEM باستخدام الكترونات بطاقة 20keV.

## النتائج

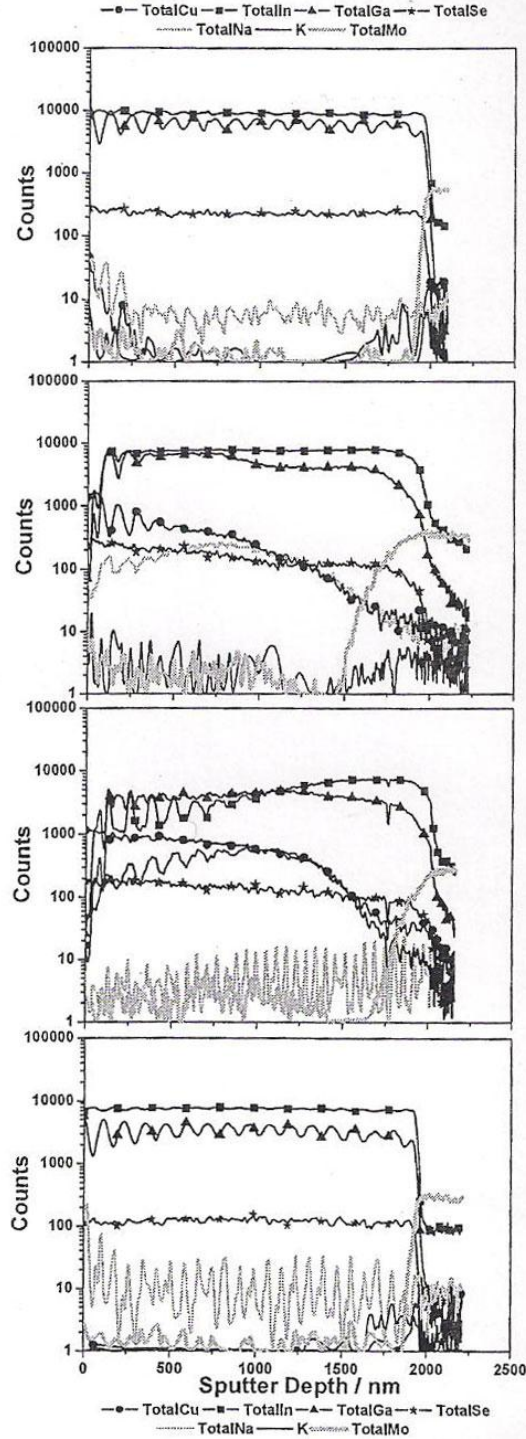
شدة قراءات ToF-SIMS كدالة في العمق لمصفوفة عناصر CIGS، والشوائب القلوية وتوصيل Mo الخلفي موضحة في الشكل 2. لم يلاحظ اختلاف جوهري في إشارة أي من الأيونات المفردة و أيونات التجمعات لعنصر محدد وبهذا فان الإشارات الكلية رسمت معا لزيادة نسبة الإشارة الى التشويش. اشتقت



الإشارات الكلية من جميع كل إشارات الأيون لعنصر محدد على سبيل المثال تحتوي إشارة Ga على  $^{69}\text{Ga}$  و  $^{71}\text{Ga}$  و  $^{202}(\text{Ga}+\text{Cs})$ .

الإشارات المقاسة للعينات 1 و 4 متوافقة مع بعضها البعض ومع القياسات السابقة على العينات المحضرة بهذه الطريقة، التذبذبات الملحوظة في نسبة  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$  مشروحة من خلال هندسة المصدر [4]. هناك بعض الاختلافات بين إشارات Na في العينتين، مع أن متوسط الإشارة متشابه جدا وبالتالي فإن الاختلاف يعزى إلى التشويش العالي المسجل في العينة 4.

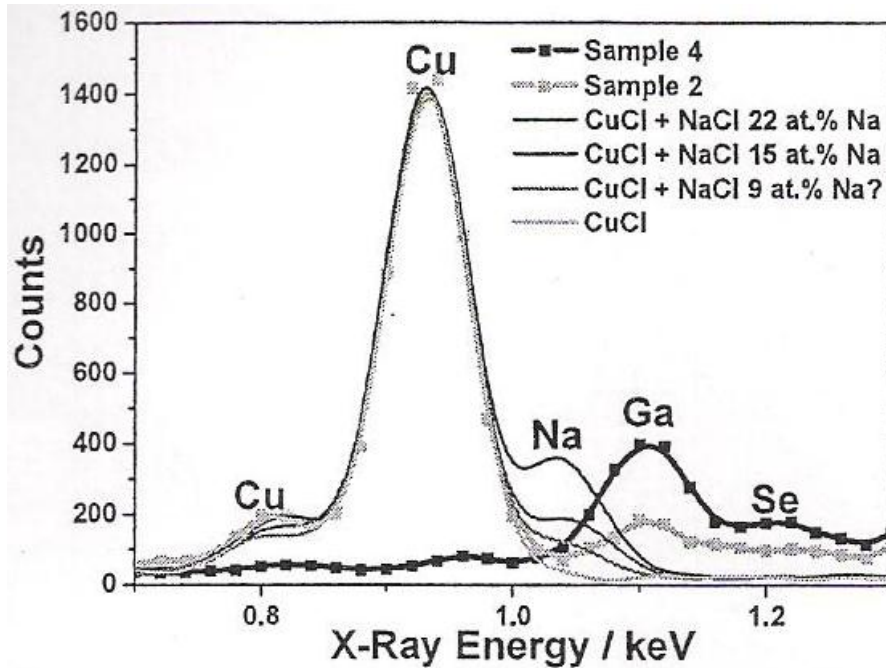
العينات التي تمت معالجتها في محاليل Cu أعطت إشارات Cu باقوى قمة لها عند السطح وتضمحل في عمق الطبقة. في كلا الحالتين تناقصت إشارتي In و Ga عند السطح واتجهت ناحية قيمها الأصلية في عمق الطبقة. تمتلك أيونات Cu قابلية حركة في CIGS وتتأثر بسرعة وبقوة لتأثيرات عملية الانتزاع الامامية، ولهذا فإنه من الصعب عادة أن نعرف أين تنتهي إشارة Cu الحقيقية والإشارة الناتجة من أيونات الانتزاع الامامية التي تبدأ بالسيطرة. ولكن نسبة  $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  تزودنا ببعض المعلومات الإضافية كدليل على أن هذه الحالة تشارك في تفاعل التبادلي بسرعة أكبر من Ga وبالتالي فإن  $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  سوف تزداد في وجود Cu [4].



الشكل 1. شدة ايون ToF-SIMS كدالة في العمق توضح طبقة توصيل Mo الخلفية وعناصر مصفوفة CIGS والشوائب القلوية. تم معالجة العينات في محاليل تحتوي على مركبات قلوية توضح تعزيز لاشارات الشوائب القلوية في الطبقات.

وبناء على ذلك، لوحظ ان تفاعل الاتبادل يتطور اكثر في العينة 3 من العينة 2، وهذه الملاحظة متوافقة مع اشارة EDX المقاسة من هذه العينات. كلا العينتين 2 و3 تظهر تعزيز قوي للاشارة المقابلة لاصناف القويات المستخدمة في حوض التبادل الايوني، مما يشير إلى ان هذه الايونات تبدأ في التساقط عند نفس الموقع لاشارة Cu، ولكن قمتها تكون قبل هذه المنطقة بدلا من السطح كما هو في حالة اشارة Cu.

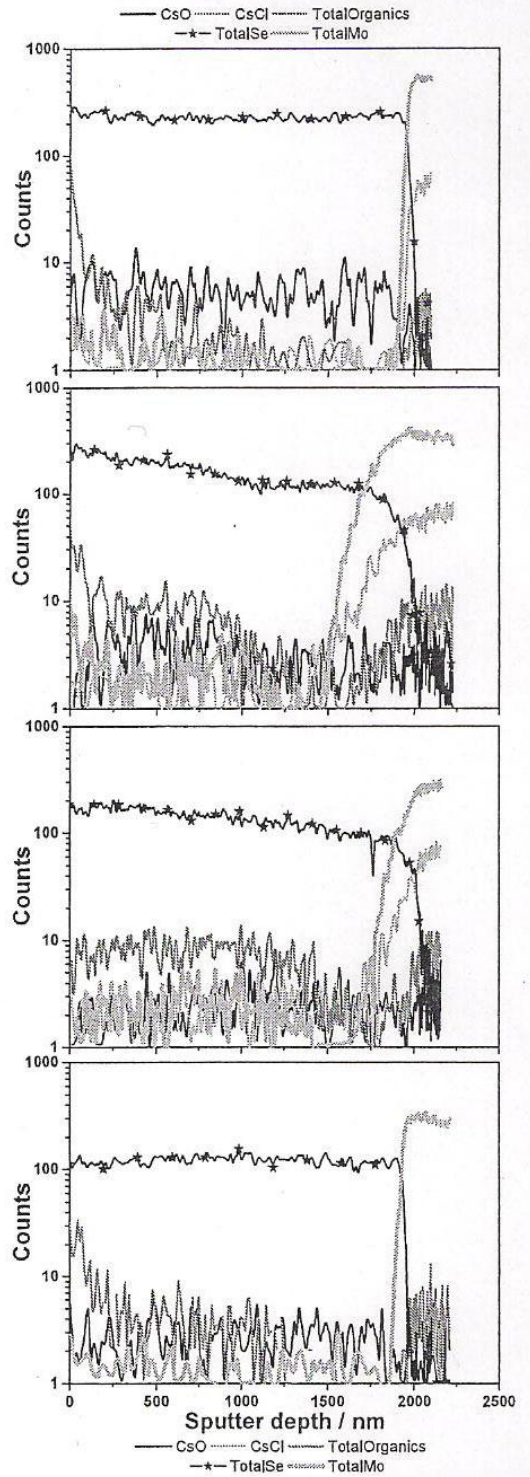
اجريت قياسات EDX لاجاد حدود على مستوى الايونات القلوية الداخلة في طبقات البريكوسر. ونتيجة لتدرج شكل عمق المكونات للبريكوسر فان قياسات كمية دقيقة للمكونات لم يكن ممكنا بواسطة EDX لان الجزء العلوي فقط لكل طبقة يدرس بالتفاعل الحجمي للالكترتون والمركب يكون غير متجانس خلال عمق هذا الحجم. يوضح الشكل 2 مقطع من طيف EDX المقاس من العينة 2 و4 متمركزة بالقرب من الموقع المتوقع لقمة NaK. للمقارنة، اربعة اطيف تم قياسها من الخليط المكون من مسحوق CuCl و NaCl، وقد تم عمل normalization لهم ليكونوا بنفس قياس CuL كما في القياسات على العينة 2.



**الشكل 2:** قياس طيف EDX من العينة 2 و4 ومن خليط CuCl و NaCl. لا يوجد دليل على إدخال Na في طيف EDX للعينة 2.



مسحوق NaCl كان اكثر خشونة من مسحوق CuCl ولها كان ممكنا ان نغير كمية NaCl الداخلة في القياس بضبط منطقة القياس. مع نقصان كمية NaCl الداخلة في القياس تناقصت مساحة قمة Na. بالوقت طريقة التكميم تشير إلى 9 at.% من Na في القياسات، بقي جزء صغير من قمة CuL ظاهرا، وعلى كل حال إزالة Na من المقدار العنصري لا يسبب أي فرق حسب الدقة المستخدمة في الحسابات. ولهذا، يمكن ان نستنتج ان الغوريثم التكميم غير مناسب عندما يكون التركيز اقل من 10 qt.% من Na لخليط المسحوق. هذه الحالة أصبحت اكثر تعقيدا بوجود قمة GaL على جانب الطاقة العالية من قمة NaK ولهذا وبالرغم من قياسات EDX تمتلك حساسية ودقة حول 1 at.%، إلا انه من المحتمل انه لم يكن قادرا على اكتشاف بضعة at.% من Na في هذه العينات. لقياسات العينة 2، لا يوجد هناك دليل على وجود قمة صغيرة على جانب قمة CuL حيث يتوقع ان تكون قمة NaK، مما يقترح ان إدخال Na كان اقل بكثير من 10 at.%.



**الشكل 3:** شدة ايون ToF-SIMS كدالة في العمق للشوائب المحتملة ان تكون دخلت في الطبقة خلال تحضير المحلول. اشارات Se وطبقة توصيل Mo الخلفية موضحة لتدل على موقع اشارات الشوائب بالنسبة لطبقة البريكوسر.

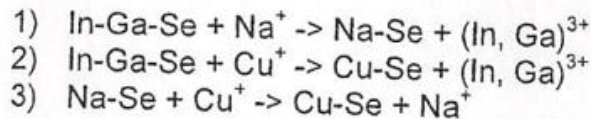




يوضح الشكل 3 شدة الايون كدالة في العمق للشوائب التي من المحتمل ان تكون دخلت في الطبقة خلال تجهيز المحلول. تشمل الاشارة العضوية الكلية على مدى مركبات C-H كذلك على (C+Cs) وقمها عند السطح بسبب التلوث خلال التعامل مع العينة. اشارات الاكسجين والاشارات العضوية متقاربة مع مستوى التشويش على القياسات وتبقى بدون تغير عبر حدود IGS-Mo، مما يشير إلى ان لا يوجد هناك اكسجين او تلوث C في الطبقة. اشارة (Cl+Cs) ايضا متقاربة مع مستوى التشويش ولكن تتناقص في تناقص اشارة Mo بجوار الفاصل. هذا يعود الى تداخل الكتل بين (Cl+Cs) و (Mo+X)، حيث الكتلة  $X \perp m$  هي  $68 \leq X \leq 76$ ، ولهذا فانه من غير الواضح أي ايون او مجموعة ايونية قد تكون.

### المناقشة

المواد الكيميائية المحدودة والبيانات الفيزيائية على مركبات السيلينييد القلوي متوفرة ودمجت مع الشك في طور التركيب لبريكسر IGS، هذا يجعل من تعريف طريقة مسار المركبات القلوية صعب. طريقتين من الممكن ان تستخدم. الأولى، الأيونات القلوية يمكن ان تنتشر في الشواغر في طبقة IGS، مثل هذه الشواغر متوقعة بسبب الطبيعة الغير منتظمة للطبقات ذات الطور المختلط وتركيب بعيب wutzite لأي طور  $In_2Se_3$  موجود. على كل حال هذا يتطلب ان الأيونات تتناقص عند بعض النقاط لتجنب تراكم الشحنة على طبقة البريكسر. ثانيا، الأيونات القلوية قد تساهم في تفاعل التبادل الأيوني بنفس طريقة أيونات Cu. لان قمة تركيزها لوحظت تقع في منتصف الطريق خلال الطبقة بدلا من وجودها عند السطح بعد ثلاثة (غير متزنة) تفاعلات اقترحت انها تحدث على التوازي، وما يحدث بعد ذلك اكثر ببطأ من التفاعلين السابقين:



نموذجيا، أجهزة الفوتوفولتيك المصنعة من هذه البريكسر تعرض  $V_{oc}$  منخفضة جدا وقيم مقاومة توازي منخفضة أيضا وبالرغم من انه مورفولوجي السطح خشنة وهذا قد يشرح بعض الفقد في هذه القيم بالمقارنة مع الأجهزة عالية الكفاءة، وقد اعتبر انه ليس من المحتمل ان تكون السبب في كل هذا. بينما تكميم إدخال Na لم يكن ممكننا مع القياسات المنجزة هنا، إلا ان بحث سابق أشار إلى ان أي زيادة في إدخال Na اعلى من هذا سوف ينتشر من أرضية زجاج الصودا لايم بدرجة تعتمد على جودة الخلية [5, 6]. ولهذا كشف القلويات



الداخلة يوفر شرح وافى للأداء السيء للأجهزة حيث إنها قد تحتوي على زيادة من Na المتوقع ان تنتشر في الطبقات من الزجاج خلال المعالجة الحرارية عند درجات حرارة عالية. لقد اقترح ان مثل هذه الزيادة في Na قد يؤدي إلى وجود أطوار ثانوية من  $\text{NaInSe}_2$  كذلك منع تشكل طور  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  على السطح الذي هو مفضل لتكوين وصلات الهيترو [7] وقياسات الخلية الناتجة عن زيادة في Na تبين نقصان كبير في  $V_{oc}$  [6, 8]، وهذا متفق مع الأجهزة المحضرة بهذه البريكسر. الفقد في  $V_{oc}$  قد يكون بسبب تشكل مستويات مصايد عميقة بكثافة عالية [9].

المركبات المطلوبة في حوض التبادل الأيوني للحفاظ على الاستقرار والجزئيات المساعدة مثل ethanalamines قد تكون مناسبة كبديل للأحماض القلوية المستخدمة حتى الآن ولكنها لم تفحص بعد.

## الاستنتاج

تم تقديم تفسير ممكن للأداء المتدني لأجهزة CIGS المحتوية على طبقات بريكرسر تبادل أيوني وهو إدخال زيادة من الذرات القلوية خلال تحضير الكيمياء. يتطلب إجراء المزيد من الأبحاث والتجارب لفحص هذه الفرضية بضبط كيمياء حوض التبادل الأيوني لتجنب استخدام ذرات قلوية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

31-12-2011

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)