



تأثير Na على الخواص الكهربائية والضوئية لـ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Influence of Na on the electro-optical properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Brian M. Keyes, Falah Hasoon, Pat Dippo, Ahmet Balcioglu, and Fuad Abulfotuh

الخلاصة

أفلام متعددة التبلور من $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ترسبت بواسطة التبخير المشترك لعناصر بكميات مختلفة من الصوديوم. في بعض الأجهزة وجد زيادة في محتوى Na من خلال إقحام طبقة رقيقة من NaF ترسبت على سطح أرضية الترسيب قبل نمو أفلام CIGS. تم دراسة تأثير Na على الخواص الكهربائية والضوئية بتقنية التلألؤ الضوئي photoluminescence (PL) وقياسات السعة. تشير النتائج لتأثير الصوديوم كدليل على زيادة الكفاءة الجهاز، وجهد الدائرة المفتوحة وشدة التلألؤ الضوئي. علاوة على ان هذه القياسات تعطي دليل على ان الصوديوم (1) يعمل على زيادة تركيز الحاملات و(2) يقلل عدد حالات الفجوات بما فيها تلك التي تعمل كمصائد لقابلية حركة الحاملات.



وجود Na في أجهزة الفوتوفولتيك المعتمدة على Cu(In,Ga)Se ترتبط مع الكثير من التغيرات في جودة المادة والأجهزة. التغيرات الملحوظة تشمل زيادة في فرق جهد الدائرة المفتوحة open-circuit voltage [1-4]، وكفاءة التحويل [3-6]، وحجم الحبيبات [2-5,7] والموصلية الكهربائية [4]، وكذلك اتجاه الحبيبات المفضل [2,7]، وتقليل حساسية الأجهزة لنسبة Cu/(In+Ga) [4-6]. في حين ان توضيحات تعتمد على إقحام الصوديوم في الشبكة البلورية لـ CIGS وجد لشرح الزيادة في تركيز الحاملات [8]، والدور الكامل للصوديوم في هذه الأجهزة غير مفهوم. علاوة على عدم وضوح أهميته لأداء الأجهزة وسبب زيادة الموصلية وزيادة جودة المواد أو كلاهما. هذه الدراسة تحاول ان توضح هذا من خلال الترابط بين الخواص الكهربائية والضوئية والأجهزة المحتوية على الصوديوم.

الطريقة العملية

سبعة مجموعات من أجهزة أفلام ZnO/CdS/CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se₂ تم ترسيبها على أرضيات من زجاج Mo/soda-lime. محتوى الصوديوم تم زيادته بقصد بواسطة إضافة طبقة NaF بسمك 180Å على سطح أرضية Mo قبل ترسيب طبقة CIGS الماصة. كل طبقات CIGS لهذه المجموعات نمت بواسطة التبخير المشترك للعناصر المركبة. التغير الوحيد في التركيب بين المجموعات المتخلفة هو تغير مستمر في نسب Cu/(In+Ga) من 0.95 تقريبا للمجموعة #1 وحتى 0.85 للمجموعة #7. قياسات للمكونات على نفس التراكيب بينت ان طبقة NaF قد استهلكت بالكامل ومقدار الفلورين المتبقي في الفيلم لا يمكن كشفه بواسطة مطياف إلكترون أوجيه Auger electron spectroscopy. استكملت الأجهزة بإضافة طبقة CdS بالترسيب في حوض كيميائي اتبعت بانتزاع طبقة ZnO. تفاصيل عملية الترسيب هذه قد نشرت من قبل [9].

الخواص الكهربائية لتلك الأجهزة تم تحديدها من خلال منحنيات الجهد والتيار (I-V) وقياسات كفاءة التحويل (η). الخواص الكهربائية لـ CIGS تم تحديدها من خلال قياسات الجهد والمواسعة الكهربائية-capacitance-voltage (C-V) والقياسات الطيفية ذات المستوى العميق المؤقتة deep-level transient spectroscopy (DLTS).



الخواص الضوئية للأجهزة النهائية تم تحديدها من خلال قياسات تحويل فورييه للتألق الضوئي عند درجة حرارة الغرفة [10]. لهذه القياسات استخدم مصدر إثارة هو دايود الليزر AlGaAs (840 nm) يعطي 7 mW من الطاقة المستمرة الساقطة على العينة. طاقة الأثرارة هذه اقل من فجوة الطاقة لـ CdS وكثافة متوسط الإثارة داخل الطبقة الماصة من CIGS كانت اقل من 10^{10} cm^{-3} .

النتائج

بيانات أداء الجهاز لكل المجموعات ملخصة في الجدول I. هذه البيانات تبين ان إضافة Na من خلال طبقة NaF تسبب زيادة في أداء الأجهزة. علاوة على ذلك هذه التحسينات تظهر بنفسها كزيادة في فرق جهد الدائرة المفتوحة. زيادة الأداء هذه تعرض تحسن اعلى من الذي يحدث بسبب انتشار الصوديوم من أرضية الترسيب الزجاجية من النوع soda-lime

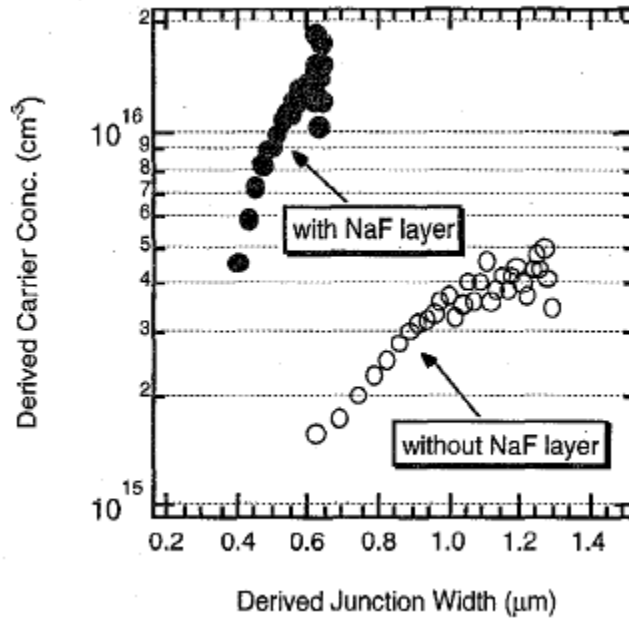
جدول I. ملخص بيانات أداء الجهاز

set #	Efficiency (%)		Voc (mV)		Jsc (mA/cm ²)	
	no NaF	w/NaF	no NaF	w/NaF	no NaF	w/NaF
1	11.2	14.2	528	621	30.3	31.0
2	10.6	13.4	510	604	30.8	30.4
3	9.3	13.2	510	602	27.4	30.0
4	10.1	13.2	515	602	29.0	29.7
5	10.0	13.1	517	599	28.6	29.8
6	10.6	12.9	518	594	30.3	29.9
7	10.2	12.1	514	589	30.0	28.4

لوحظ سابقا ان إضافة الصوديوم تسبب زيادة في الموصلية الكهربائية لأفلام CIGS [4]. من الممكن ان تكون الزيادة في V_{oc} التي شوهدت لهذه الأجهزة هو بسبب زيادة تركيز حاملات. لتحديد ذلك قياسات C-V عند درجة الحرارة أجريت عند 100 kHz وفي الظلام.

من قياسات C-V وجدنا ان إدخال الصوديوم يؤدي إلي زيادة المواسعة الكهربائية. تركيز حاملات الأكثرية في طبقة CIGS يمكن ان يشتق من إسناد هذه المواسعة لتعداد حاملات الحرة في طبقة CIGS. بيانات

تركيز الحاملات موضح في المخطط في الشكل 1 كدالة في عمق الجهاز للجهازين من المجموعة #1. مقارنة منطقة الفيلم التي تم الحصول على البيانات منها توضح ان إقحام الصوديوم يزيد تركيز الحاملات الأكثرية. الزيادة في الموصلية عند حواف منطقة الاستنزاف بمقدار 3 factor of. وهذا اقل بكثير من ذلك حيث ان التحسن الحقيقي في منطقة الاستنزاف لم يكن من السهل الحصول عليه بسبب التيار الكهربائي العالي المتولد من الانحياز الأمامي، والنقص في اتساع منطقة الاستنزاف مقارنة مع المتوقع للزيادة في تركيز الحاملات بمقدار 3 factor of.



الشكل 1. تركيز الحاملات المشتق من بيانات C-V للمجموعة #1.

الزيادة بمقدار 3-factor-of في تركيز حاملات الأكثرية عند حواف منطقة الانحياز سوف تعطي تغير في V_{oc} ، من خلال التغير في الجهد، بمقدار حوالي 30 mV. والزيادة الحقيقية في V_{oc} اكبر من هذه كل هذه الأجهزة. بالمقارنة بين البيانات لعينات مشابهة (الجدول I)، تكون الزيادة في V_{oc} في حدود 75 إلى 95 mV. ولهذا فان جزء محدد من التحسين في أداء الجهاز يمكن شرحه من خلال الزيادة في الموصلية.

من الممكن ان الصوديوم له تأثير مفيد على جودة مادة CIGS. للتحقق من هذه الإمكانية أجريت قياسات PL و DLTS.



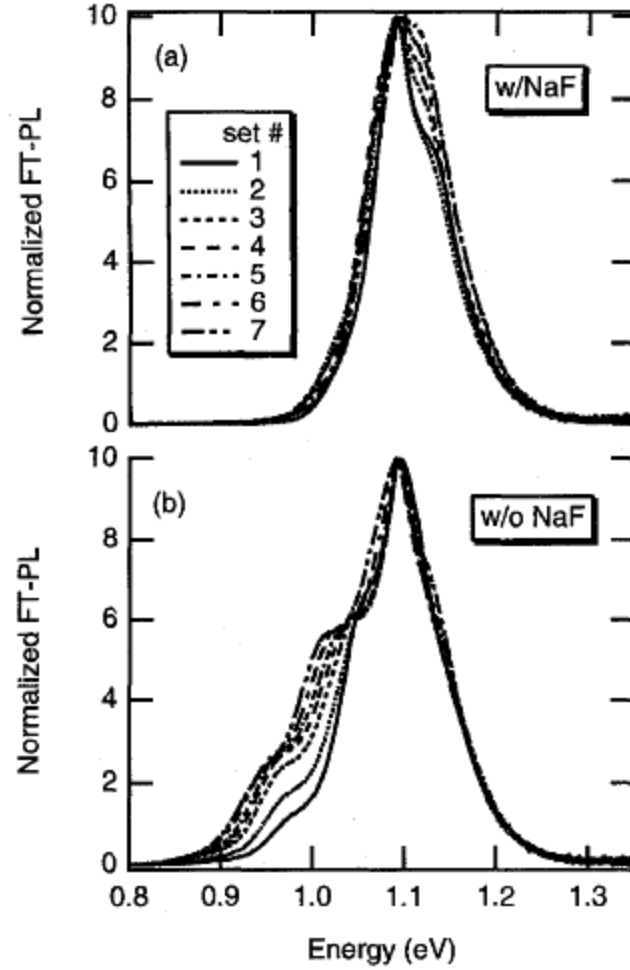
أخذت بيانات PL للحالة عند درجة حرارة الغرفة لكل الأجهزة. وجدت شدة PL المتكاملة (I_{PL}) إنها تزداد في العينات مع زيادة محتوى الصوديوم. مقدار هذه الزيادة تتغير بمقدار 4 إلى 10. هذه الزيادة يمكن يكون له علاقة مع عوامل المادة من خلال تحليل بسيط لعملية إعادة الاتحاد المشع (radiative recombination process). هنا شدة PL المتكاملة تتناسب مع معدل إعادة الاتحاد المشع داخل العينة. هذا يمكن التعبير عنه بـ

$$I_{PL} \propto \delta/\tau_{rad} \quad (1)$$

حيث δ هي كثافة الحاملات المثارة ضوئياً، و τ_{rad} هي فترة زمن الإشعاع. فترة زمن الإشعاع اقل من شروط الحقن المنخفض يتناسب عكسياً مع تركيز حاملات الأكتريية (N_{maj}). علاوة على ذلك δ يمكن التعبير عنها بـ $G \cdot \tau$ حيث G معدل التوليد لكل وحدة حجوم الناتجة عن إثارة الليزر، و τ هي فترة زمن حاملات الشحنة الأقلية. والنتيجة النهائية هي

$$I_{PL} \propto N_{maj}/\tau \quad (1)$$

وعليه فإن الزيادة الملحوظة في شدة PL المتكاملة تنتج عن الزيادة في تركيز الحاملات و/أو الزيادة في جودة مادة CIGS الماصة، كما قيست بفترة زمن الحاملات الأقلية. في حين ان الزيادة في شدة PL متوافقة مع الزيادة المقاسة في تركيز الحاملات، إلا ان تعقيد بنية الفحص تمنع تحديد دقيق لأي زيادة في فترز الزمن. الشكلين a2 و b2 يبين طيف PL الـ normalized للأجهزة التي نمت في وجود وبدون طبقة NaF، على التوالي. للأفلام التي نمت بدون طبقة NaF، الطيف معقد نسبياً مع حدوث قمم انبعاث عند أطوال موجية مختلفة. قمة التالو الرئيسية تحدث عند طاقة حوالي 1.09 eV مع دليل على وجود قمة طاقة اعلى عند 1.10 eV. كلا من هذه القمم في منطقة فجوة الطاقة 1.1 eV [11].



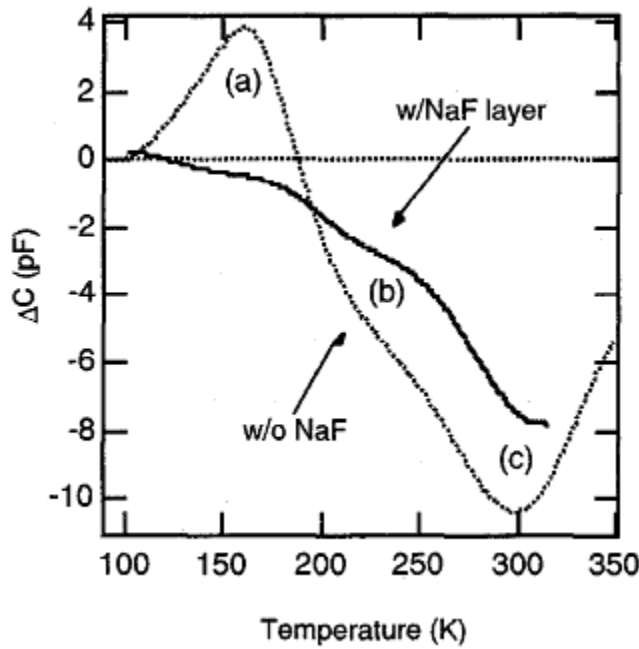
الشكل 2. طيف PL الـ Normalized عند درجة حرارة الغرفة

الجزء المتبقي من الطيف مكون من قمتين متسعيتين، وموقعها يتغير بين مجموعات العينات، وتأخذ القيم في المدى 1.05 eV إلى 1.01 eV و 0.99 eV إلى 0.96 eV. هذه الازاحات لطاقات اقل ترتبط مع النقص المتوقع في نسبة Cu/(In+Ga) من المجموعة 1# إلى 7#.

بعد الفحص والتحقق لطيف FT-PL من العينات المترسبة مع طبقة NaF، هذا دليل على ان الإشارة من قمم الطاقة المنخفضة لم يعد ملحوظا. هذه الإزالة لقمم الطاقة المنخفضة قد تكون نتيجة لنقصان عدد مستويات العيوب، أو زيادة في مشاركة حالات الطاقة العالية المشعة، أو كلاهما. عند هذه القمم التي لم تصبح مرئية

من عينات نمت فيها NaF تظهر زيادة في شدة PL بمقدار 4 factor of، وعلى الأرجح ان النقصان في قيم الأعداد يعود إلى إضافة Na.

أخيراً، بيانات DLTS أخذت لجهازين مترافقين. الشكل 3 يحتوي على معدل نافذة تحليل الطيف للجهازين في المجموعة #7. لهذه البيانات تغير موجب (سالِب) في الموسعة المقابلة لتواجد مصائد حاملات الأقلية (حاملات الأكثرية). موضع القمة في درجات K يرتبط مع معدل الإشعاع للمصيدة المشاركة. الطيف للعينه التي نمت بدون طبقة NaF تعرض مصيدة حاملات أقلية واحدة، (a)، ومصيدتين حاملات أكثرية (b) و (c).



الشكل 3. طيف DLTS للعينه المجموعة #7 بقمة حاملات أقلية واحدة (a) وقمتين حاملتين أكثرية ، و (b) و (c)

مع إضافة Na تقل مصائد حاملات الأكثرية ولكن الأكثر أهمية هو ان مصيدة حامله الأقلية لم تعد ترصد. هذه مهم بشكل خاص لأجهزة حاملات الأقلية، مثل الخلايا الشمسية. تحليلات إضافية لهذه العينات تحدد طاقات التنشيط لمصيدة حاملات الأقلية (a) والمسيطر مصيدة حاملات الأكثرية (c) لتكون 305 و 400 meV على التوالي.



المنافشة

كما هو الحال مع باحثين آخرين، وجدنا ان إضافة Na له فوائد على أداء الجهاز. بالإضافة إلى ان هذه الزيادة لوحظت لمحتوى Na اعلى من الناتج من نمو الفيلم على أرضية ترسيب من زجاج Mo/soda-lime. كما انه متوافق مع العمل السابق، بيانات C-V حددت على الأقل جزء من هذا التحسن والذي يعود للزيادة المقاسة في تركيز حاملات الشحنة التي جاءت مع زيادة محتوى Na. نقطة الاهتمام هو ان التحسن في أداء الجهاز كبير جدا ليشرح ببساطة بالزيادة في تركيز الحاملات. تحليل لشدة PL يعطي دليل على التغيرات في جودة المادة، ولكن التركيب المعقد وتركيز الحاملات الغير منتظم يمنع من إجراء قياسات دقيقة للتحسن.

من المحتمل ان التحسن في جودة المادة سوف يصاحبه نقصان في معدل إعادة الاتحاد الغير مشع. هذا التحسن سوف يظهر كنقصان في عدد حالات العيوب العاملة كمراكز إعادة اتحاد فعالة. دليل على تغيرات محددة في حالات الإلكترونات تأتي من طيف PL الـ normalized وطيف DLTS. في كلا الحالتين، البيانات توفر دليل مباشر على التخلص من حالات الفجوات الوسطى. يبين طيف PL الـ normalized ان الصوديوم يقلل بشكل كبير عدد الحالات بين 40 و 140 meV اقل من فجوة الطاقة. من الممكن ان هذه هي حالات مانحة للتعويض قد كبحت بإضافة الصوديوم. مثل هذا العمل سوف يتسبب في زيادة تركيز الحاملات بدون ان يقوم الصوديوم بدور المستقبل. والأكثر أهمية هو طيف DLTS لارتباطه المباشر مع جودة المادة. من هذه البيانات يمكن ان نرى ان إضافة الصوديوم يعمل على التخلص بالكامل من مصيدة الحاملات الأقلية القوية بطاقة تنشيط في حدود 305 meV. في حين ان المزيد من الأبحاث يجب ان تجرى على هذا، التخلص من هذه المصيدة متوقع بدقة عندما تزداد جودة المادة.

الاستنتاج

لقد تبين ان الخلايا الشمسية Cu(In,Ga)SeP يمكن ان تتحسن بإضافة Na بعد إقحام الصوديوم بالانتشار من أرضية الترسيب من مادة زجاج soda-lime. هذه الزيادة يمكن ان تشرح جزئيا بالزيادة في تركيز الحاملات كما حددت بقياسات C-V. قياسات شدة PL تعطي دليل إضافي على الزيادة في تركيز الحاملات و/أو جودة المادة. تحليل إضافي لطيف PL يكشف على نتائج إقحام Na في التخلص من مواقع الفجوات



الفرعية. أخيرا طيف DLTS يبين ان مصيدة حاملة أقلية قوية، بطاقة تنشيط 305 meV، أزيلت بإضافة
الصوديوم.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

3-12-2011

www.trgma.com