



توليف ودراسة الخواص الفيزيائية للجسيمات النانوية من  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  وأفلام  $\text{CuGaSe}_2$  لتطبيقات الخلايا الشمسية متعدد الوصلات

## Synthesis and physical properties of $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ nanoparticles and $\text{CuGaSe}_2$ thin-films for tandem cell photovoltaic applications

A. R. Jeong, R. H. Shin, W. Jo<sup>1</sup>, M. Song, S. Yoon

### الخلاصة

لتطبيقات الخلية الفوتوفولتية المتعددة الوصلات، تم دراسة الجسيمات النانوية من  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) وأفلام  $\text{CuGaSe}_2$  (CGS). كما تم دراسة تراكيب بديلة مع معدن Mo وطبقة أكسيد موصلة شفافة (TCO) كأطراف توصيل خلفية.

تم توليف جسيمات CIGS النانوية بواسطة تقنية الانتزاع بالليزر النبضي (pulsed laser ablation) (PLA) وتم معالجتها حرارياً في Se بعد الترسيب. نتائج التحليل السطحية والضوئية وتحليل أخرى كشفت عن مورفولوجي فريد، وانزياح في فجوة الطاقة ومعامل امتصاص عالي. الخواص الكهربائية لتكوين وصلة p-n بينت خواص فوتوفولتية بـ  $J_{sc}$  بمقدار  $31.7 \text{ nA/cm}^2$  و  $V_{oc}$  بمقدار  $0.17 \text{ V}$  في حالة الجسيمات النانوية.

تم ترسيب أفلام CGS من خلال خطوة واحدة بالتبخير المشترك (co-evaporation). عمليات تحضير متعددة لأفلام CGS مثل طبقة ثنائية وعمليات من ثلاثة مراحل [3, 4]. وبالرغم من العملية ذات الثلاثة مراحل أعطت أفضل نتائج للكفاءة حتى الآن إلا أننا قمنا بتحضير أفلام رقيقة من CGS بعملية من مرحلة



واحدة ضمنمت إعادة الإنتاج (reproducibility). ولكي يتم استخدام فيلم CGS كطبقة علوية على أجهزة الخلايا الشمسية متعددة الوصلات، قمنا بدراسة فجوة الطاقة الضوئية والخواص الفوتوفولتية. خواص أفلام CGS على TCO سوف تقارن مع أفلام على Mo.

## المقدمة

مواد  $CuInSe_2$  (CIS) من النوع Chalcopyrite هي المواد الأكثر احتمالاً لأفلام الخلايا الفوتوفولتية بسبب معامل امتصاصها العالي، وإمكانية التحكم في فجوة الطاقة بتغيير محتوى Ga، والكفاءة الأعلى من أفلام الخلايا الشمسية الأخرى [1, 2]. بالرغم من ان الدراسات التي أجريت لتحسين الأداء وتقليل تكلفة الإنتاج على الخلايا الشمسية المعتمدة على مواد CIS قد حققت تقدماً، إلا ان الفهم الأساسي لعمل هذه المواد بالأخص على المقياس النانوي ليست كافية. لتحسين تكنولوجيا الخلايا الشمسية في الجيل القادم، فانه لا غنى عن دراسة الآليات الفيزيائية على المقياس النانوي. علاوة على إننا بحثنا عن إمكانية استخدام الجسيمات النانوية لتطبيقات الخلايا الشمسية متعددة الوصلات لان فجوة الطاقة تتغير بصفة عامة في المقياس النانوي.

أفلام CGS الرقيقة تعتبر واحدة من المركبات المثالية بفجوة طاقة 1.7 eV. فان العديد من العمليات لتحضير أفلام CIS قد أجريت كطريقة الطبقة الثنائية وعمليات المراحل الثلاثة [3, 4]. وبالرغم من ان طريقة المراحل الثلاثة قد أعطت افضل النتائج من حيث الكفاءة حتى الآن، إلا إننا قمنا بتحضير أفلام CGS بطريقة العملية الواحدة وهذا ضمن لإعادة الإنتاج (reproducibility).

## الطريقة العملية

لقد قمنا بدراسة جسيمات CIGS النانوية المتكونة بالانتزاع بالليزر النبضي ودراسة خواصها لمعرفة سلوكها. تفاصيل التصنيع موضحة بالتفصيل في تقرير سابق [5]. بينما أفلام CGS الرقيقة تم تكوينها بطريقة التبخير المشترك.



في حالة الجسيمات النانوية، كانت هناك قلة في ذرات Se بزيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية. ولتحسين هذا العيب تم إجراء المعالجة الحرارية في وجود جو من الـ Se وتعرف بعملية selenization. بينما أفلام CGS الرقيقة تم تبخير ثلاثة عناصر هي Cu و Ga و Se في نفس الوقت بواسطة الشعاع الإلكتروني أو بواسطة الطاقة الحرارية وكانت درجة حرارة أرضية الترسيب  $530^{\circ}\text{C}$ .

فحصت العينات المحضرة بواسطة حيود أشعة اكس XRD باستخدام شعاع  $\text{CuK}\alpha$ ، وميكروسكوب القوة الذرية AFM، وميكروسكوب الإلكترون الماسح بمجال الإشعاع FE-SEM، وتشتت طاقة أشعة اكس EDS.

تم دراسة الخواص الكهربائية لتركييب وصلة pn المحتوية على طبقة CdS نوع n من خلال الترسيب في الحوض الكيميائي CBD وأجريت عملية الترسيب في الحوض الكيميائي باستخدام محلول مائي من  $\text{CdSO}_4$  (0.015 M) و thiourea (1.5 M) و  $\text{NH}_4\text{OH}$  عند درجة حرارة  $75^{\circ}\text{C}$  لمدة 15 دقيقة.

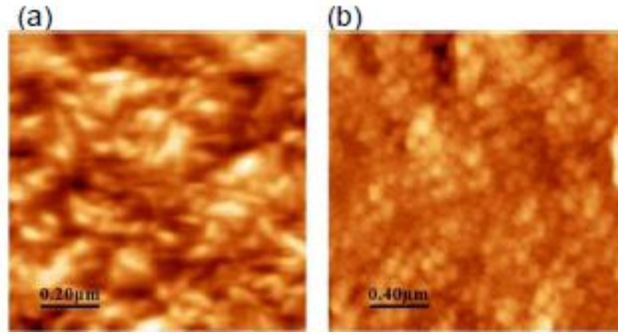
الجسيمات النانوية والأفلام الرقيقة تم توليفها وتكوينها على ITO indium tin oxide وكذلك على أرضيات Mo لفحص ودراسة إمكانية استخدامها في تطبيقات الخلية الشمسية متعددة الوصلات. الخواص الفوتوفولتية و J-V درست في الظلام أو في إشعاع ضوء ابيض.

## النتائج والمناقشة

كشفت تحليلات قياسات EDS ان الجسيمات تمتلك مركبات كيميائية مختلفة كلما تغيرت عملية المعالجة الحرارية. من بين هذه المعالجات عندما تمت معالجة الجسيمات النانوية عند درجات حرارة عالية لوحظ نقص في ذرات Se، وهذا يعني نقصان حجم الجسيم النانوي الناتج عن النقصان. عملية إضافة المزيد من ذرات Se باستخدام عملية selenization لتعديل التركييب الكيميائي حتى عند درجات حرارة عالية. وطبقا لدراسة XRD كل الجسيمات النانوية بعد إضافة Se امتلكت بنية تركيبية مشابهة لـ chalcopyrite. نتائج EDS كشفت استعادة ذرات Se.

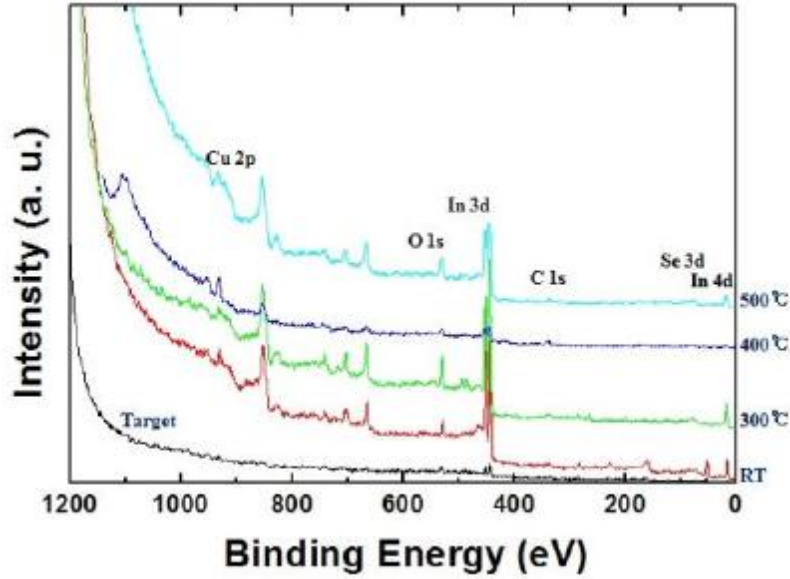
الأشكال 1 (a) و (b) توضح صور AFM لجسيمات CIGS نانوية تمت معالجتها عند  $400^{\circ}\text{C}$  وأفلام CGS نمت عند درجة حرارة  $530^{\circ}\text{C}$  على التوالي. الجسيمات المكدسة على Mo في شكل مجموعات في

حين ان حبيبات أفلام CGS أطول وليست خشنة بشكل خاص. متوسط الخشونة هو 8.00 nm و 11.05 nm على أرضية Mo قبل الترسيب على CdS. بعد ترسيب CdS مقدار الخشونة على أفلام CGS تناقص قليلا ولكن ازداد في جسيمات CIGS النانوية. وهذا قد يكون بسبب ترسيب طبقة CdS على الجسيمات النانوية بالانتزاع بالليزر النبضي.



**الشكل 1** صور AFM لـ (a) فيلم CGS و (b) للجسيمات CIGS النانوية قبل ترسيب CdS

التحليل الكيميائي السطحي للجسيمات النانوية تم بواسطة كما هو موضح في الشكل 2 للحصول على تفاصيل عن التركيب بشكل دقيق. بعيدا عن القمة C1s والقمة O1s، فان قمم Cu و In و Se تم التعرف عليها في الطيف. قمة Ga حجت لاحتوائها على محتوى منخفض من الجسيمات. قمم C و O وجدت على سطح الجسيمات النانوية لان الشدة اختفت بعد عملية الانتزاع (sputtering).



الشكل 2 مسح طيف XPS للجسيمات النانوية

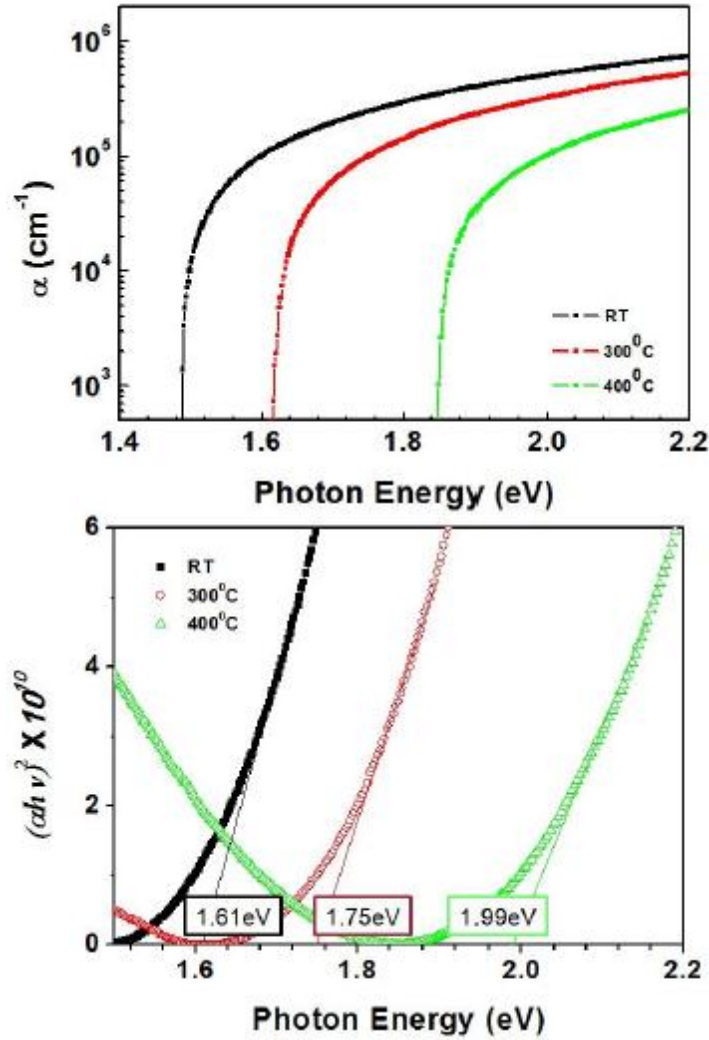
الخواص الضوئية الناتجة من بيانات الانعكاس والنفاذ من خلال المعادلة 1 تشير إلى خواص مختلفة قليلاً عن الجسيمات النانوية

$$ch\nu = [B(h\nu - E_g)]^{1/2} \quad (1)$$

حيث B ثابت، و  $E_g$  فجوة الطاقة.

الشكل 3 (a) يوضح معامل امتصاص كبير اعلى من  $10^5$  وفجوة طاقة ضوئية اعلى من الأفلام الرقيقة. ومع زيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية أظهرت فجوة الطاقة زيادة كما هو موضح في الشكل 3(b).

عندما تم تحليل بيانات الانعكاس والنفاذ لأفلام CGS الرقيقة بنفس الطريقة، حصلنا على فجوة طاقة بمقدار 1.7 eV. طبقاً لنتائج لنا سابقة فان فجوة الطاقة أزيحت بزيادة محتوى Ga مثل 1.1 eV لـ CIS و 1.24 eV لـ CIGS ( $Ga/(Ga+In) = 0.3$ ) و 1.7 eV لـ CGS. هذه القيم متوافقة مع قيم فجوة الطاقة كما هو مدرج في مكان اخر [6].



الشكل 3 (a) معامل امتصاص كبير لجسيمات CIGS النانوية و (b) فجوة الطاقة الضوئية لجسيمات CIGS النانوية عند درجات حرارة مختلفة للمعالجة الحرارية.

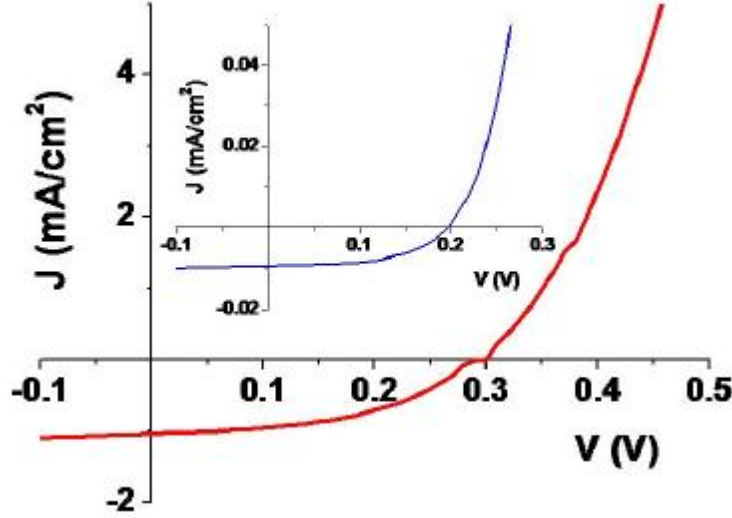
كل الخلايا بما فيه الجسيمات النانوية التي أجريت عليها عملية selenization وأفلام CGS الرقيقة أظهرت خواص فوتوفولتية عندما اسقط عليها أشعة ضوء ابيض. في حالة الجسيمات على أرضية Mo، كشفت الخلية على كثافة تيار دائرة مغلقة ( $J_{sc}$ ) بمقدار  $72.69 \mu A/cm^2$  وفرق جهد دائرة مفتوحة ( $V_{oc}$ ) بمقدار  $0.3 V$  عند تعريضها لضوء ابيض بقوة  $8 mW/cm^2$ . بينما  $J_{sc}$  و  $V_{oc}$  لأفلام CGS الرقيقة كانت  $1.06 mA/cm^2$  و  $3.55 mV$ ، كما هو موضح في الشكل 4. عندما اسقط ضوء في المدى  $500-600 nm$  من



مصباح Xe،  $V_{oc}$  و  $J_{sc}$  تناقص بمقدار 0.2 V و  $9.4 \mu A$ . وهذا يعود الى الضعف الشديد في شدة الضوء الساقط الذي متوسط طاقته  $20 \mu W/cm^2$  وذو مدى محدود من الطول الموجي. هذا متوافق بشكل جيد مع الخواص العامة للخلايا الشمسية، مما يعني امكانية استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية بتركيب CdS/CGS فقط. بالرغم من ان CdS/CGS كافية لعمل وصلة pn. فان الكترودات من النوع n مطلوبة لتشكيل وصلات اكثر استقرار. الجدول 1 يبين خواص فوتوفولتية ببنية تركيبية CdS/CGS من ناحية اعتباراتنا العملية. الخواص الفوتوفولتية لها على ITO واضحة ولكنها منخفضة بعض الشيء.

الجدول 1. الخواص الكهربائية لأفلام CdS/CGS الرقيقة المضاءة بطاقة مقدارها  $8 mW/cm^2$ .

	Mo substrate	ITO substrate
$V_{oc}$ (V)	0.3	0.36
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.06	0.56
<i>FF</i>	0.47	0.47
$\eta$ (%)	1.9	1.2



الشكل 4 خصائص J-V لأفلام CdS/CGS الرقيقة على أرضية Mo مع ضوء طاقته  $8 \text{ mW/cm}^2$  (الدليل التوضيحي: طاقة ساقطة مقدارها  $20 \mu\text{A/cm}^2$  وطول موجي 500-600 nm)

#### الاستنتاج

جسيمات CIGS النانوية وأفلام CGS الرقيقة كطبقات ماصة لتطبيقات الخلايا الشمسية متعددة الوصلات المستخدمة في أجهزة الفوتوفولتيك تم تحضيرها بواسطة الانتزاع بالليزر النبضي والتبخير المشترك على التوالي. لتحسين خواص الجسيمات النانوية تم إضافة ذرات Se. نتائج XRD و EDS كشفت عن البنية التركيبية والتركيبي الكيميائي الذي تغير بسبب تغير في عملية التحضير والمعالجة الحرارية والمعالجة الحرارية في Se. نتائج تحليل كيمياء السطح أكد أن جسيمات CIGS النانوية قد حضرت بشكل جيد بواسطة الانتزاع بالليزر النبضي.

ازدادت فجوة الطاقة الضوئية للجسيمات النانوية عندما تم ترسيبها على درجات حرارة عالية. وعلى الجانب الأخر أفلام CGS الرقيقة كانت  $1.7 \text{ eV}$  بسبب محتوى Ga العالي.

لفهم الخواص الكهربائية قمنا بفحص التطبيقات الخلية الشمسية متعددة الوصلات، الخلايا التي شملت على جسيمات CIGS النانوية أو أفلام CGS الرقيقة تم تصنيعها. من الخلايا وجد أن الخواص الكهربائية والفوتوفولتية بقياس خواص JV تحت الإشعاع الضوئي في الظلام، والتي كشفت عن  $J_{sc}$  بمقدار 72.69





CGS النانوية وأفلام CIGS لجسيمات  $1.06 \text{ mA/cm}^2$  و  $0.3 \text{ V}$  و  $3.55 \text{ mV}$  بمقدار  $V_{oc}$  و  $\mu\text{A/cm}^2$  الرقيقة على أرضية Mo على التوالي. تركيب فيلم CdS/CGS يشير أيضا لخواص كافية لتطبيقات الخلية الشمسية متعددة الوصلات. والخلاصة من هذه النتائج نستنتج ان جسيمات CIGS النانوية وأفلام CGS الرقيقة لها إمكانية ان تكون كطبقة علوية لتطبيقات الخلايا الشمسية متعددة الوصلات.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

7-12-2011

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