



خواص الفوتوفولتيك لفيلم خلية شمسية من $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ تم تصنيعها بعملية التبخير المشترك

Photovoltaic properties of $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ thin film solar cell fabricated by coevaporation process

M.Nishitani, T.Negami, M.Ikeda, N.Kohara, M.Terauchi, T.Wada

الخلاصة

تم تصنيع أفلام خلايا شمسية رقيقة تعتمد على أفلام $Cu(In,Ga)Se_2$ ، وتم دراسة خواص الوصلة والفوتوفولتيكية. تكون في أفلام $CuInSe_2$ بواسطة عملية الطبقة الثنائية (bilayer process). تركيب الخلية كان من $glass/Mo/Cu(In,Ga)Se_2/iCdS/ZnO/ITO/(MgF_2)$. إدخال الـ Ga في أفلام $CuInSe_2$ حتى ما يقارب 20 mol% أدى إلى تحسين أداء الفوتوفولتيكية. من خلال دراسة خصائص التلاؤم الضوئي، والسعة الكهربائية-فرق الجهد والتيار-وفرقت الجهد تم التحقق من ان إدخال Ga لم يقم بتوسعة فجوة الطاقة فحسب وإنما أيضا لعب دورا مهما في تأثير تركيز الفجوات. افضل خلية مع طلاء مضاد للانعكاس من (MgF_2) عرضت كفاءة بمقدار 15.2%، و $J_{sc}=33.9mA/cm^2$ ، و $V_{oc}=0.616V$ ، و $FF=0.730$. يمكن تحسين أداء الجهاز بتطوير الفيلم بتركيز فجوات اعلى مع الحفاظ على جودة التبلور.



تعتبر مادة CuInSe_2 من اكثر المواد الواعدة لأجهزة الفوتوفولتيك بتكلفة منخفضة وكفاءة عالية. أفلام خلايا شمسية رقيقة تعتمد على هذه المادة والمركبات المرتبطة أعطت كفاءة تصل إلى 15% وأكثر [1-3].

في البداية، تم تجربة إدخال Ga في CuInSe_2 لتوسيع فجوة الطاقة اكثر لتتطابق مع الطيف الشمسي [4,5]. أدوار أخرى لـ Ga في CuInSe_2 أشير لها في بحوث أخرى، Jensen et al. [6] أفاد بوجود تحسن في التصاق للالكترود Mo الخلفي، و Walter et al. [7] بين ان Ga ضروري لتجنب النقص الكبير في تركيز الفجوات في خليط CuIn(S,Se)_2 . لتطوير خلايا بأداء اعلى، فانه من المهم دراسة التأثير الكهربى والميكانيكى للـ Ga. بالأخص انه من الصعب ولكن جهد كبير من البحوث لإيجاد الترابط بين خواص الفيلم الضوئية والكهربية وخصائص الجهاز من خلال كيمياء العيوب لـ CuInSe_2 والمركبات المرتبطة والتي هي المسيطرة على العيوب الفعلية.

حتى الآن، لازلنا مستمرين في دراسة مدى فعالية الكفاءة على أفلام الخلايا الشمسية المعتمدة على أفلام Cu(In,Ga)Se_2 ، باستخدام عملية التبخير المشترك. في هذه الورقة العلمية أفدنا بحصولنا على تطور لأفلام الخلايا الشمسية Cu(In,Ga)Se_2 مع نتائج التحليلات من التلألؤ الضوئي والقياسات الكهربائية.

التجربة العملية

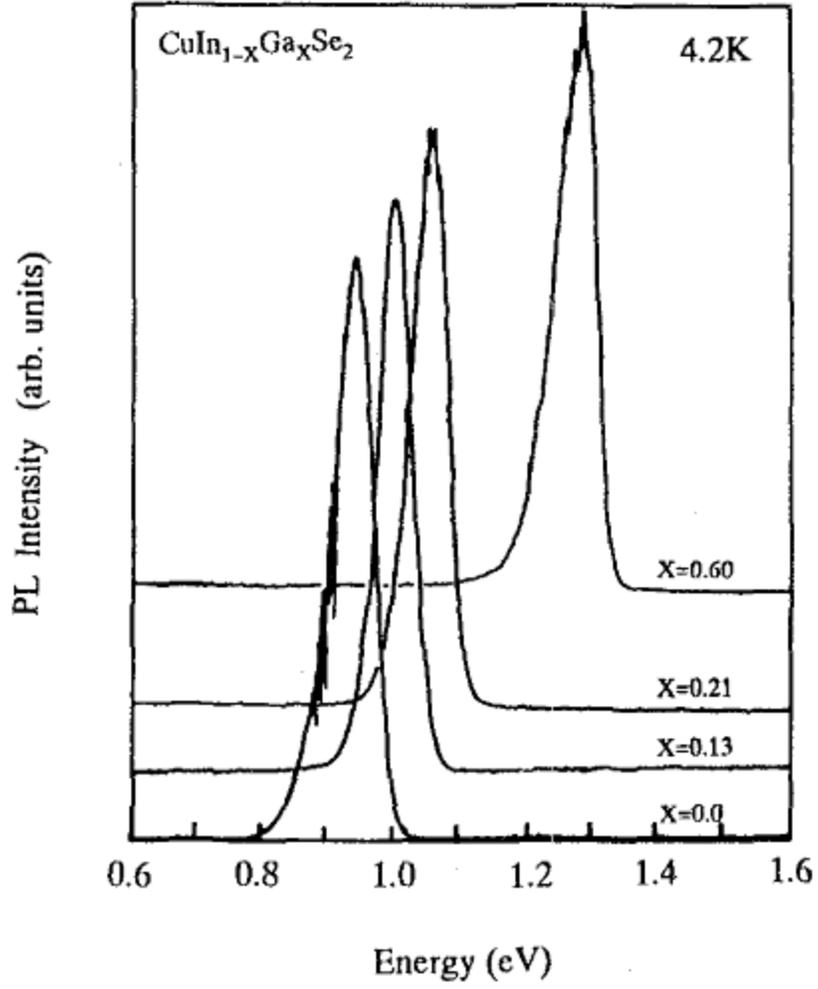
أفلام Cu(In,Ga)Se_2 المستخدمة في هذه التجربة تم تحضيرها على أرضيات زجاج سودا-لايم مغطاة بالـ Mo بالتبخير المشترك من عدة مصادر من Cu, In, Ga, Se. تم تحضير الأفلام بطريقة تعرف باسم عملية الطبقة الثنائية (bilayer process) [8] تعتمد على عملية التبخير المشترك التي قمنا بوصفها بالتفصيل في بحث سابق [9]. درجة حرارة أرضية الترسيب كانت حوالي 500°C ، وفيض من Ga تم الحفاظ عليه ثابتا خلال عملية الترسيب. السمك الكلي للفيلم كان في حدود $2.5\text{-}3.0\ \mu\text{m}$. تم إكمال وصلات الهيترو بترسيب طبقة رقيقة من CdS (CBD, 40-60 nm)، فيلم ZnO غير مطعم (بالانتزاع بأموال الراديو بسمك 0.3 μm) وفيلم ITO (بالانتزاع بأموال الراديو بسمك 0.5 μm). علاوة على طبقة AR من MgF_2 بواسطة التبخير بالشعاع الإلكتروني تم ترسيبها على افضل الأجهزة.



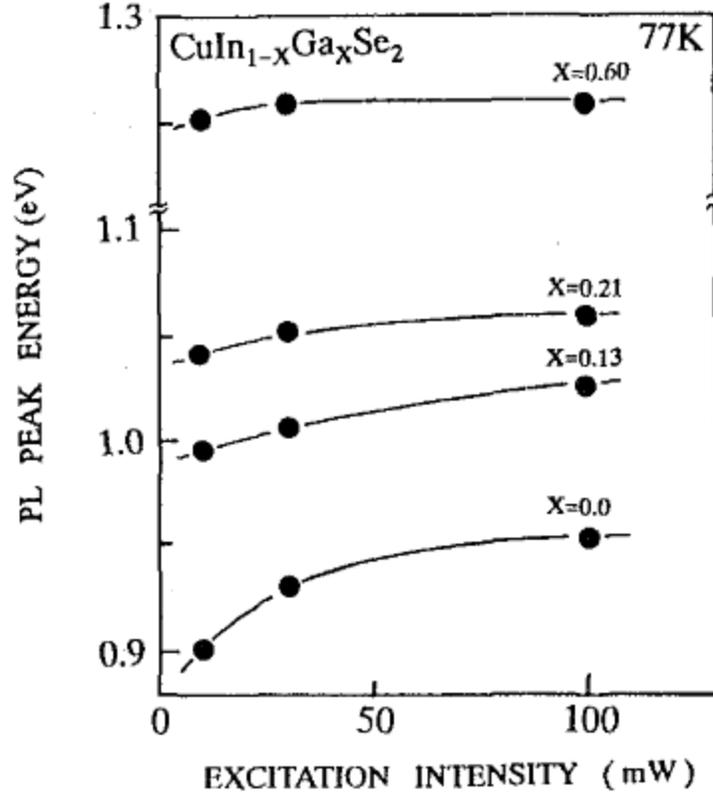
قياسات التلألؤ الضوئي (Photoluminescence) (PL) لأفلام Cu(In,Ga)Se_2 أجريت عند درجة حرارة 4.2 K و 77 K باستخدام ليزر Ar^+ على شدة إثارة مختلفة. لتقدير تركيز الفجوات استخدمت قياسات السعة-الجهد للخلايا Cu(In,Ga)Se_2 المصنعة عند تردد 1MHz. لدراسة خواص الوصلة، استخدمت طريقة التيار المستحث بالشعاع الإلكتروني (EBIC) عند جهد تعجيل يساوي 10 keV تحت شروط حقن منخفضة. قياسات الجهد-التيار أجريت أيضا في الظلام تحت إشعاع AM1.5 بقوة 100mW/cm^2 في جرة حرارة تتراوح بين 288-328 K. تم قياس الكفاءة الكوننتية لخلية المصنعة في طول موجي في المدى من 300-1400 nm.

النتائج والمناقشة

يوضح الشكل 1 طيف التلألؤ لأفلام $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($X=0.0,0.13,0.21,0.60$) تم قياسها عند درجة حرارة 4.2 K. قمة منحنى التلألؤ أزيحت نحو طاقة اعلى مع زيادة محتوى Ga، وهذا يعود بالأساس إلى اتساع فجوة الطاقة. اعتماد طيف التلألؤ على شدة الإثارة (10-100mW)، لوحظ في أفلام Cu(In,Ga)Se_2 وتبين ان كل شدة انبعاث تألؤ تميل نحو التشبع بجوار قمة طاقة الانبعاث التي لم تتراج. ولكن في طيف التلألؤ الذي تم قياسه عند درجة حرارة 77 K لوحظ انزياح ناحية اللون الأزرق لقمة انبعاث التلألؤ بزيادة شدة الإثارة حتى في المدى من 10-100mW. هذا يقترح ان الانبعاثات يمكن ان تكون بسبب انبعاثات زوج المستقبل والمانح. كل شدة انبعاث تألؤ عند 77 K كان تقريبا نفس المستوى ما عدا شدة الانبعاث من فيلم $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ ، والذي كان اضعف.



الشكل 1. طيف التلألؤ الضوئي لأفلام $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ عند درجة حرارة 4.2 K.



الشكل 2. قمة طاقة التلاؤ الضوئي لأفلام $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ عند درجة حرارة 77 K كدالة في شدة الإثارة.

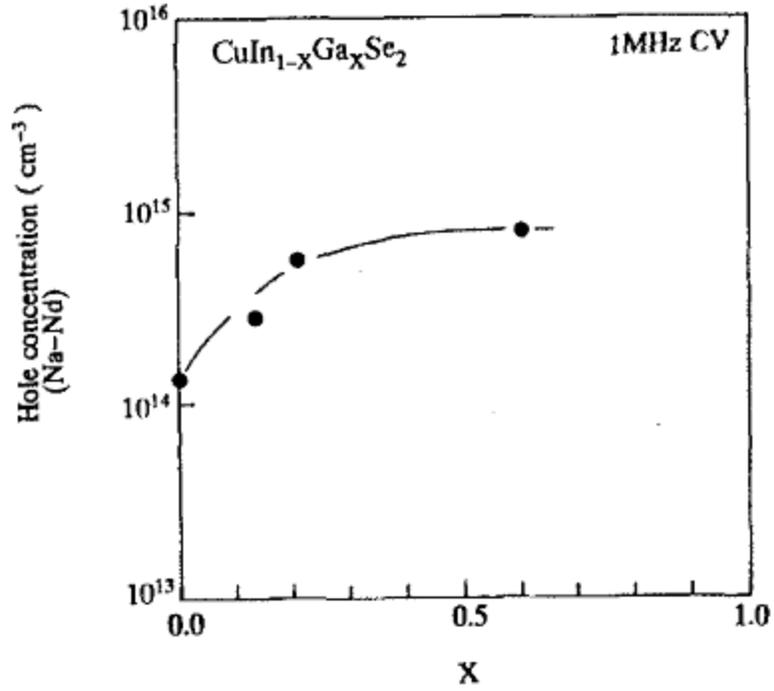
افترضنا ان فيلم $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ اقل جودة من الأفلام الأخرى، وانبعث التلاؤ اضعف بسبب إعادة الاتحاد الغير مشع بدلا من تركيز منخفض لزوج المانح والمستقبل. يوضح الشكل 2 طاقة قمة التلاؤ لأفلام $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($X=0.0, 0.13, 0.21, 0.60$) تم قياسها عند درجة حرارة 77 K كدالة في شدة الإثارة. يمكن ان نجد في الشكل 2 ان قمة الطاقة اقل اعتمادا على شدة الإثارة مع زيادة محتوى Ga. يقترح هذا الاعتماد ان Ga في CuInSe_2 لا يعمل على اتساع فجوة الطاقة فقط وإنما يلعب دورا هاما في اصل تشكل العيوب مثل نقصان تركيز المانح.

يوضح الشكل 2 قيم تركيز الفجوات أو Na (كثافة المستقبل) - Nd (كثافة المانح)، التي حصلنا عليها من قياسات السعة-الجهد لوصلات الهيترو $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ كدالة في محتوى Ga. لتقدير تركيز الفجوات (P)، افترض وجود وصلة n^+p بمستويات تطعيم ثابتة. القيم التي حصلنا عليها يجب اعتبارها كنسب لبعضها البعض وليست قيم مطلقة [7]. من النتائج، اعتبرت أفلام CuInSe_2 انها تعوض إضافة Ga بزيادة

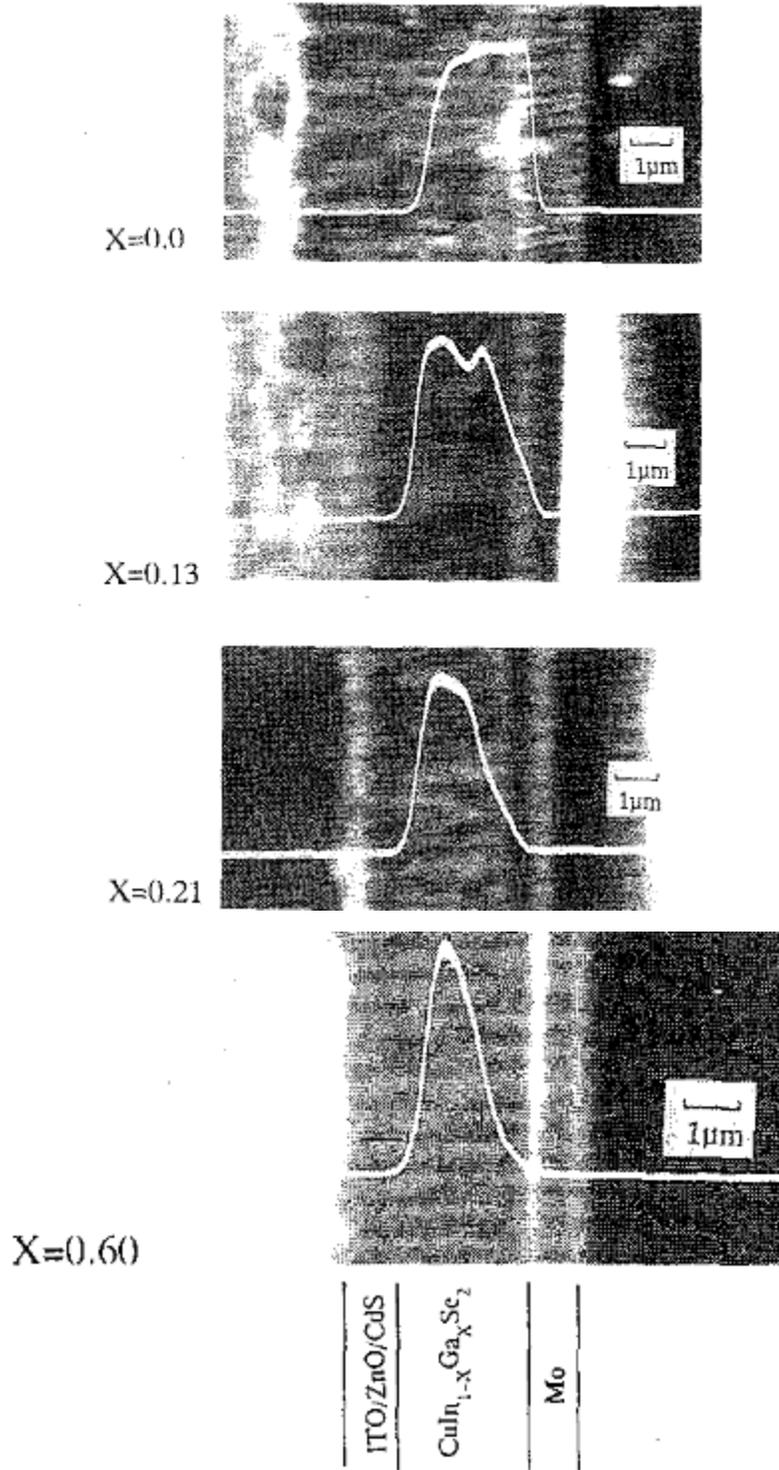


تركيز الفجوات. ولكن كمية كبيرة من Ga مثل $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ يحدث تشبع. هذه النتائج تتوافق مع النتائج التي حصلنا عليها من قياسات التلألؤ. ولهذا، كما هو في طريقة تحضيرنا لأفلام $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ، الفيلم الذي يمتلك تركيز فجوات عالي وجودة عالية يمكن ان ينتج في منطقة محتوى Ga بـ 20 mol%.

النتائج من قياسات التلألؤ والسعة-الجهد تعكس خواص وصلة أجهزة الخلية الشمسية $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. يوضح الشكل 4 شكل وصلة EBIC التي لوحظت في خلايا $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($X=0.0,0.13,0.21,0.60$). طبقا لـ Evehart et al [10]. قطر حجم التوليد (Rg) في CuInSe_2 عند جهد تعجيل 10keV حوالي $0.6\mu\text{m}$. بالإضافة إلى ان Shea et al [11] اقترح شرط ضروري وهو $Rg/4 < L$ (طول انتشار حاملات الأقلية)، لتحقيق لتقريب المصدر النقطي. بمعنى ان Rg عند 10keV في CuInSe_2 هي تقريبا بالمصدر النقطي طالما بقيت L في CuInSe_2 أطول من $0.15\mu\text{m}$. ولكن خطوط مسح منحني EBIC تتأثر بإعادة الاتحاد السطحية [12]. على نحو عادي، منطقة التجميع لتوليد الحاملات في وصلة p-n تحتوي على منطقة فراغ مشحونة ومنقطة انتشار. يبدو منحني EBIC بانه يتغير من فراغ المنطقة المشحونة إلى منطقة الانتشار بزيادة محتوى Ga. هذا التغير يقابل التغير في تركيز الفجوات على افلام $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ الموضحة في الشكل 4، لان فراغ المنطقة المشحونة تتناسب مع الجذر التربيعي لـ $1/P$ على افتراض الوصلة ذات مستوى التطعيم الثابت. علاوة على ان طول انتشار حاملات الأقلية لأفلام $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($X=0.21,0.60$) قدرت من شكل منحني EBIC باستخدام تقريب المصدر النقطي، وتم الحصول على قيم $1.5\mu\text{m}$ و $0.7\mu\text{m}$ في الأفلام $X=0.6$ و $X=0.21$ على التوالي.



الشكل 3. تركيز الفجوات لأفلام $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ كدالة في محتوى Ga، كما تم الحصول عليها من قياسات السعة-الجهد لوصلة هيترو $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$.



الشكل 4. منحنيات التيار المستحثة بواسطة الشعاع الإلكتروني لأجهزة خلايا شمسية

معتمدة على $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

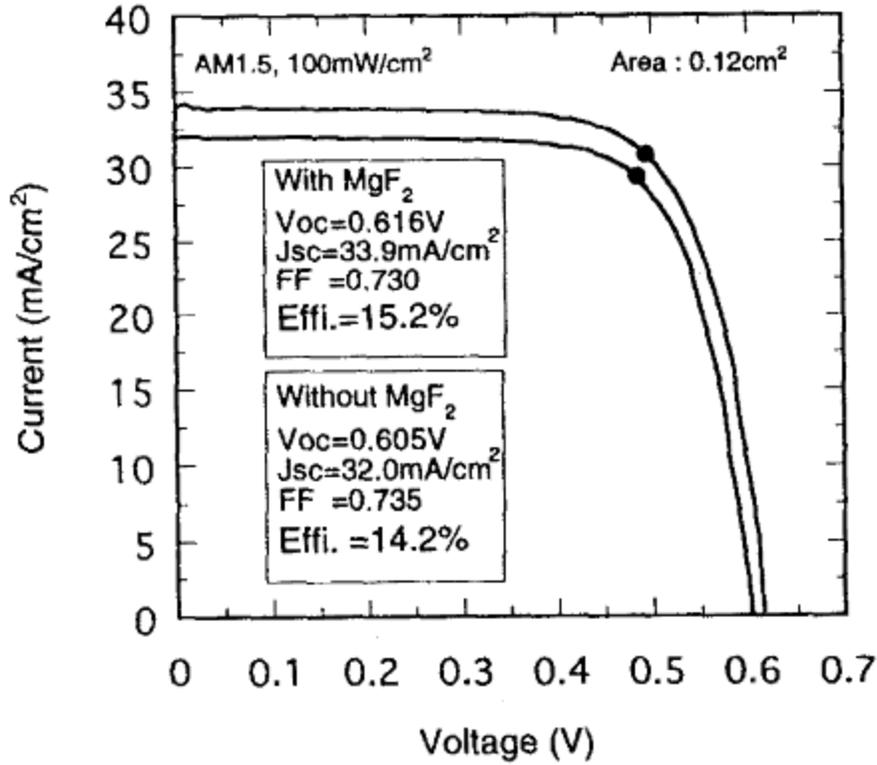


هذه القيم تحقق معيار تقريب المصدر النقطي ($Rg/4 < L$). الفرق في طول الانتشار بين الفلمين $X=0.21$ و $X=0.6$ يعكس جودة الفلمين، وهذا يفهم من قياسات التلاؤم كما سبق ذكره.

قياسات التيار-الجهد لخلايا $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ($X=0.0,0.13,0.21,0.60$) في الظلام عند درجة حرارة تراوح بين 288-328 K تبين سلوك تنشيط حراري. معامل جودة الدايمود (n) لا تعتمد على درجة الحرارة وأعطت 2 مع زيادة محتوى Ga . تم تقدير قيم طاقة التنشيط لتيار التشبع (I_0) بواسطة مخطط Arrhenius للتيار I_0 والذي لا يعتمد على محتوى Ga . كل قيمة لطاقة التنشيط مضروبة في معامل جودة الدايمود كانت قريبة من فجوة طاقة $Cu(In,Ga)Se_2$. هذا يشير إلى ان تصنيع الوصلات في هذا البحث يحدد بإعادة اتحاد Shockley-Read-Hall (SRH) في فراغ المنطقة المشحونة [7]. قياسات التيار-الجهد لخلية $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ($X=0.0,0.13,0.21,0.60$) تحت إضاءة AM1.5، بقوة $100mW/cm^2$ عند درجة حرارة في المدى من 288 إلى 328 K أعطت تناقص في V_{oc} بسبب عملية إعادة الاتحاد المنشطة حرارياً، ولكن J_{sc} لم تعتمد على درجة الحرارة. خواص الظلام والإضاءة لخلية $Cu(In,Ga)Se_2$ ملخصة في الجدول 1.

الجدول 1. خصائص التيار-الجهد في الظلام والإضاءة لخلايا $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$.

X	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Eff. (%)	J_0 (A/cm ²)	n	E_a (eV)
0.00	35.6	0.426	0.691	10.5	7.96×10^{-7}	1.63	0.602
0.13	34.2	0.494	0.705	11.9	4.29×10^{-7}	1.76	0.614
0.21	33.2	0.581	0.708	13.7	3.82×10^{-8}	1.84	0.643
0.60	23.1	0.691	0.676	10.8	6.89×10^{-9}	1.93	0.657

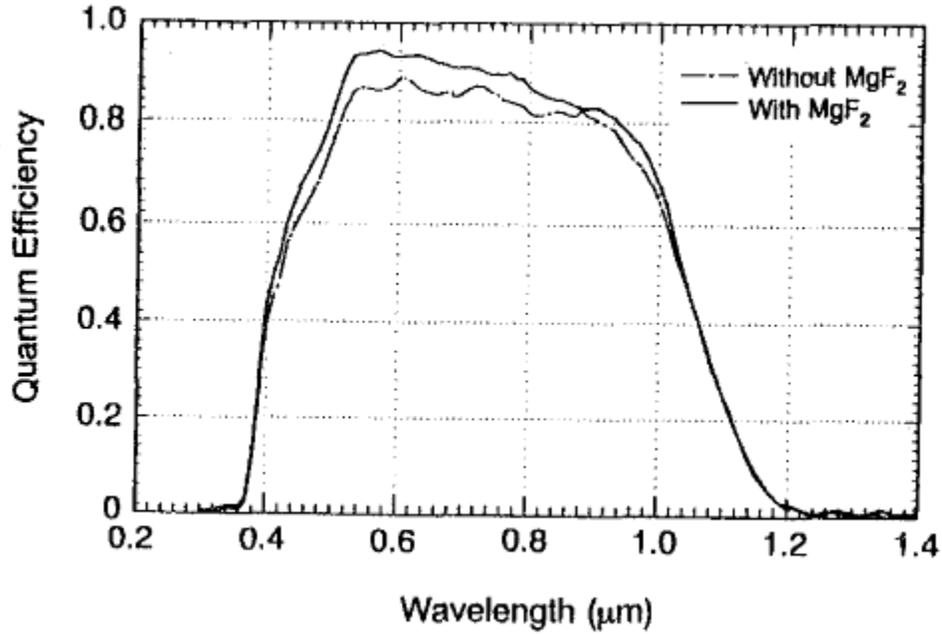


الشكل 5. خصائص التيار-الجهد لأفضل خلية $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ بطلاء AR وبدونه تحت إضاءة AM1.5 بقوة 100 mW/cm^2 .

بناء على هذه النتائج، يمكن ان تتحسن أداء الأجهزة بتطوير الفيلم بتركيز اعلى للفجوات، مع الحفاظ على جودة التبلور [7].

تم ترسيب طبقة مضادة للانعكاس (AR~ Anti-Reflection) بترسيب فيلم MgF_2 على الأجهزة وأرضيات Si بواسطة التبخير بالشعاع الإلكتروني. قيمة معامل انكسار فيلم MgF_2 كانت 1.39، تم الحصول عليها بقياسات الاليسومتري (ellipsometric) باستخدام ليزر He-Ne. من حساب الانعكاسية على تركيب MgF_2/ITO كان افضل سمك لفيلم MgF_2 هو $0.1 \mu\text{m}$. الشكل 5 يوضح خواص الفوتوفولتيك لأفضل جهاز تم الحصول عليه حتى الان، والذي تم تصنيعه باستخدام فيلم Cu(In,Ga)Se_2 بمحتوى Ga حوالي 20 mol%، مع وبدون طبقة مضادة للانعكاس (AR). كفاءة المساحة الفعالة 15.2% ($J_{sc}=33.9 \text{ mA/cm}^2$ ، $V_{oc}=0.616 \text{ V}$ ، و $FF=0.730$ ، والمساحة الفعالة تساوي 0.12 cm^2) تم الحصول

عليها في الجهاز بتركيب $\text{glass/Mo/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS/ZnO/ITO/MgF}_2$. الشكل 6 يوضح الكفاءة الكونتمية الخارجية للخلية والتي تم قياسها في مدى طول موجي من 300 إلى 1400 nm. لوحظ استعادة بنسبة بسيطة في المدى من 500-900nm باستخدام فيلم MgF_2 بسماك $0.1\mu\text{m}$ كطبقة مضادة للانعكاس.



الشكل 6. الكفاءة الكونتمية الخارجية لأفضل خلية $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ بطلاء AR وبدونه.

الاستنتاج

من تحليل قياسات PL و CV تبين ان إدخال Ga في CuInSe_2 لا يعمل على توسعة فجوة الطاقة إنما يلعب دورا مهما في كيمياء العيوب مثل تناقص تركيز المانح والذي يؤدي إلى زيادة تركيز الفجوات. هذه الخصائص تعكس بشكل جيد في أداء EBIC لأجهزة الخلايا الشمسية المعتمدة على أفلام Cu(In,Ga)Se_2 . وبالنسبة لعملية التحضير التي استخدمناها لأفلام Cu(In,Ga)Se_2 لاحظنا ان تركيز فجوات عالي وجودة عالية للأفلام تم الحصول عليها عند محتوى Ga يساوي 20 mol%.



بينت خصائص التيار – الجهد ان الوصلات المصنعة في هذا العمل هي بالتحديد هي ارتباط Shockley-Read-Hall (SRH) في منطقة فراغ الشحنة. ولهذا فان أداء الأجهزة يمكن ان يتحسن بتطوير أفلام بتركيز فجوات اعلى مع الحفاظ على جودة التبلور. افضل خلية تم تصنيعها حتى الآن بطلاء AR وكفاءة مساحة فعلية بمقدار 15.2% ($J_{sc}=33.9\text{mA/cm}^2$ ، و $V_{oc}=0.616\text{V}$ ، و $FF=0.730$ ، ومساحة فعالة تساوي 0.12cm^2).

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

15-12-2011

www.trgma.com