مقاله نامه ششمین کنفرانس ملّی خلأ ایران
دانشگاه شهید چمران اهواز
۱۶ و ۱۷ بهمن ماه ۱۳۹۲

بررسی اثر خلاء و شار گاز بر فرایند سلنیوم دار کردن ترکیب CIG

مرادی، مهرداد[۱]؛ قرشی، محمدباقر[۲]؛ زاهدی‌فر، مصطفی[۱،۲]؛ سعادت، محسن[۱]؛ قربانی، طیبه[۱]

[۱] پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان
[۲] دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده

در این مقاله اثر خلاء و شار گاز نیتروژن بر فرایند سلنیوم‌دار کردن لایه CIG به منظور دستیابی به ترکیب نیمرسانای CIGS با رسانش نوع p جهت استفاده در سلول خورشیدی لایه نازک بررسی شده است. پس از ساخت ترکیب CIG، فرایند سلنیوم‌دار کردن در شرایط مختلف بررسی شد. استفاده از لوله استیل در کوره استوانه‌ای با وجود خلاء و عبور شار گاز نیتروژن از درون لوله، وجود ناخالصی در نمونه‌ها را نشان داد. در نتیجه جهت حذف ناخالصی در نمونه‌ها، لوله استیل با لوله کوارتز تعویض شد و از شار گاز نیتروژن برای خارج کردن اکسیژن موجود در لوله استفاده شد که با وجود این تغییرات نمونه مجدداً اکسید شد. سپس با خلاء کردن لوله کوارتز و استفاده از شار گاز نیتروژن مشکل اکسید شدن نمونه‌ها حل شد. در نهایت ترکیب ایده‌ال لایه CIGS با رسانش نوع p با سلنیوم‌دار کردن لایه CIG در لوله کوارتز و خلاء ۲×۱۰^{-۲} میلی‌بار و به همراه عبور گاز نیتروژن با شار ۷ SCCM بدست آمد.

Investigation of the Effect of Vacuum and Gas Flow on Selenization of CIG Compound

Moradi, M[1]; Ghorashi, M, B[2]; Zahedifar, M[1,2]; Saadat, M[1]; Ghorbani, T[1]

[1] *Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan*
[2] *Photonics group, Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan*

Abstract

In this paper the effect of the vacuum conditions and nitrogen gas flow on the process of adding Selenium to CIG layer in order to achieve CIGS layer with p- type semiconductor was investigated. This work was done in order to use in thin film solar cells. First, we prepared the CIG composite, and then investigated the addition of Selenium to CIG in different conditions. Using steel tube inside the cylindrical furnace and in the presence of the vacuum conditions and the flow of nitrogen gas inside the tube demonstrated the presence of impurity in samples. In order to eliminate impurities from samples, the steel tube was replaced by a quartz tube and Nitrogen flow was used so as to remove oxygen from the tube. However, in this condition the sample was oxidized too. To solve this problem, first we vacuumed the quartz tube and then used nitrogen flow. Finally, the ideal composition for CIGS film with P- type semiconductor was achieved by adding Selenium to CIG layer inside the vacuum quartz tube (2×10^{-2} mbar) and in presence of the nitrogen gas.
PACS No.

مقدمه

$CuInGaSe_2$ (یا به اختصار CIGS) ترکیبی است که اخیراً بطور گسترده در سلول‌های خورشیدی با بازده بالا و قیمت پائین مورد توجه قرار گرفته است. امروزه پیشرفت‌های زیادی در نحوه ساخت و تولید سلول‌های خورشیدی صورت گرفته است و پژوهشگران موفق به ساخت سلول‌هایی با بازدهی بیش از ۲۰ درصد در مقیاس آزمایشگاهی [۱] و بیش از ۱۳ درصد در مقیاس صنعتی شده‌اند [۲]. این ترکیب در ساخت سلول خورشیدی لایه نازک استفاده می‌شود و به عنوان قطب P سلول عمل کرده و نقش اصلی را در جذب نور خورشید دارد. قطب n سلول را لایه‌ی کادمیم سولفید به همراه اکسید روی تشکیل می دهد.

Archive of SID
www.SID.ir

با توجه به ضرورت تعریف الکترود جلویی و پشتی، در این نوع از سلول‌ها ، ZnO:Al به عنوان الکترود جلویی و از مولیبدن به عنوان الکترود پشتی[1] یا آند استفاده می‌شود. یکی از مواردی که به منظور بهینه‌سازی بازده سلول باید رعایت شود، نسبت عناصر موجود در ترکیب مذکور می‌باشد. از جمله، نسبت‌های Cu/(In+Ga) و Se/(Cu+In+Ga) که به ترتیب باید بین ۰/۷ تا نزدیکی ۱ و حدود ۱ انتخاب شوند [۳]. بنابراین کنترل مقدار عناصر موجود در ترکیب یکی از پارامترهای مهم در فرایند ساخت است.

در این مقاله اثر خلاء و شار گازنیتروژن بر فرایند سلنیوم‌دار کردن لایه CIG به منظور دستیابی به ترکیب نیمرسانای CIGS با رسانش نوع p بررسی شده است. بدین منظور شرایط به گونه‌ای مهیا شد تا علاوه بر حذف ناخالصی از نمونه و جلوگیری از اکسید شدن آن، ترکیب CIGS رسانش نوع p به همراه داشته باشد.

بخش تجربی

پس از تهیه زیرلایه‌هایی از جنس شیشه (Soda lime glass) با ضخامت یک میلیمتر و ابعاد ۲/٦ × ۱/۲ سانتیمتر، ابتدا لایه‌ای به ضخامت ۵۰۰nm از جنس مولیبدن، به روش بیم الکترونی[2] در فشار ۵×۱۰^{-۶} میلی‌بار بر روی زیرلایه نشانده شد. سپس لایه‌های ایندیم و مس–گالیم به روش کندوپاش[3] در خلاء لایه‌نشانی شدند و در نهایت چندلایه CIG سلنیوم‌دار شد. در این کار، برای سلنیوم‌دار کردن چند لایه CIG از یک کوره استوانه‌ای استفاده شده است و اثر شرایط محیطی بر فرایند سلنیوم‌دار کردن مورد بررسی قرار گرفته است. جهت انجام فرایند سلنیوم‌دار کردن شرایط زیر مهیا شد:

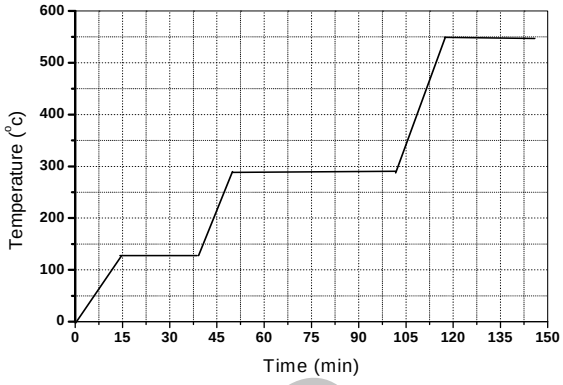
الف) برای نشاندن سلنیوم، محفظه استوانه‌ای استیل با قطر چهار سانتیمتر و طول ۷۰ سانتیمتر درون کوره قرار گرفت و محفظه به پمپ مکانیکی وصل شد تا لایه نشانی در شرایط خلاء انجام شود. ابتدا فشار درون لوله استیل تا ۸×۱۰^{-۳} mbar پایین آورده شد، سپس شار ۲۰ SCCM[4] از گاز نیتروژن داخل لوله هدایت شد که این امر موجب افزایش فشار درون لوله تا مقدار ۲×۱۰^{-۲} mbar گردید. فرستادن شار گاز نیتروژن موجب خروج مقدار اکسیژن باقیمانده درون محفظه لوله شده و با هدایت بخار سلنیم به سمت چند لایه CIG مانع از انتشار آن در تمام طول لوله می‌گردد.

ب) تعویض لوله استیل با لوله کوارتز و لایه نشانی سلنیوم در حضور گاز نیتروژن با شارهای ۵۰ SCCM و ۱۰۰ SCCM، در حالیکه محفظه درون لوله خلاء نشده بود.

ج) لوله کوارتز درون کوره قرار گرفت و سپس به پمپ مکانیکی وصل شد تا لایه نشانی در شرایط خلاء انجام شود. ابتدا فشار درون لوله تا ۸×۱۰^{-۳} mbar کاهش یافت، سپس به منظور حذف مقدار ناچیز اکسیژن موجود در محفظه لوله، شار گاز نیتروژن از درون آن عبور داده شد. به منظور بررسی اثر میزان شار گاز نیتروژن بر فرایند سلنیوم‌دار کردن، گاز نیتروژن با شارهای ۲۰SCCM و ۷ SCCM به داخل لوله هدایت شد. فشار درون لوله بعد از ورود گاز با شار ۲۰SCCM به ۸×۱۰^{-۲} mbar و با شار ۷ SCCM به ۲×۱۰^{-۲} mbar رسید. در هر سه حالت، فرآیند سلنیوم‌دار کردن مطابق نمودار دما- زمان شکل (۱) انجام گرفت. آنالیز عناصر موجود در نمونه‌ها به وسیله دستگاه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس[5] EDAX انجام شد و مقدار شار ورودی به لوله‌ها با دستگاه شارسنج جرمی[6] کنترل شد.

[1] Back Contact
[2] Electron gun
[3] Sputtering
[4] Standard Cubic Centimeter per Minute (SCCM)
[5] Energy Dispersive X-ray analysis (EDAX)
[6] Mass flow meter

Archive of SID
www.SID.ir



شکل (۱) : نمودار دما- زمان در لایه‌نشانی سلنیوم

نتایج و بحث

جدول (۱) نتیجه آنالیز EDAX نمونه‌ای را نشان می‌دهد که با شرایط (الف) سلنیوم‌دارشده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در این نمونه علاوه بر عناصر مس، گالیم، ایندیوم و سلنیوم عنصرهای گوگرد و آلومینیوم هم دیده می‌شود که پس از بررسی‌های مختلف مشخص شد که این ناخالصی‌ها به علت وجود آلودگی‌های به جا مانده از فرایندهای قبلی انجام شده درون لوله استیل است، زیرا لوله استیل دارای خلل و فرجی است که در نهایت نمی‌توان آن را به خوبی از آلودگی‌ها تمیز کرد.

در سلنیوم‌دار کردن با شرایط (ب) هنگام استفاده از گاز نیتروژن با شار SCCM ۵۰ شکل ظاهری نمونه‌ها به وضوح نشان می‌داد که مولیبدن اکسید شده است. با افزایش شار به مقدار SCCM ۱۰۰ مولیبدن مجدداً اکسید شد. این امر نشان می‌دهد که در صورت خلاء نکردن محیط حتی با استفاده از گاز نیتروژن با شار بالا، لوله از اکسیژن تخلیه نمی‌شود و اکسید شدن مولیبدن سبب قطع اتصال پشتی می‌شود. از آنجا که فرایند لایه‌نشانی سلنیوم به روش (ب) نتایج مطلوبی در بر نداشت از گزارش اعداد EDAX و مقایسه آن با دو روش دیگر صرف نظر شد.

جدول (۱) : نتیجه آنالیز EDAX نمونه سلنیوم‌دار شده تحت شرایط (الف)

عنصر	درصد اتمی
O	۲۰/۷۶
Al	۳۵/۵۰
Si	۳/۲۲
S	۷/۷۸
Cu	۸/۴۲
Ga	۰/۷۲
Se	۱۰/۸۰
In	۱۲/۸۲
Total	۱۰۰

هنگام سلنیوم‌دار کردن با شرایط (ج) و شار SCCM ۲۰ سطح مولیبدن اکسید نشد و ناخالصی هم در نمونه‌ها دیده نشد، اما از نتایج آنالیز EDAX این نمونه در جدول (۲) مشخص می‌شود که نسبت Cu/(In+Ga) برابر ۰/۹۳ و نسبت Se/(Cu+In+Ga) برابر با ۰/۵۸ است که این مقادیر با مقادیر استاندارد جهت استفاده در قطب p سلول تفاوت زیادی را نشان می‌دهد و برای لایه جاذب سلول خورشیدی مناسب نیست [۳]. در سلنیوم‌دار کردن با شرایط (ج) و شار SCCM ۷ از گاز نیتروژن علاوه بر آنکه سطح مولیبدن اکسید نشد، ناخالصی نیز در نمونه دیده نشد. جدول (۳) نتایج آنالیز EDAX این نمونه را نشان می‌دهد. در این نمونه نسبت Cu/(In+Ga) برابر ۰/۹۱ و نسبت Se/(Cu+In+Ga) برابر با ۰/۹۶ است که مقادیر بسیار خوبی جهت استفاده در قطب p سلول می باشد [۳]. ودر آزمایش p-n سنجی نیز تایید شد که این نمونه نیمرسانای نوع p شده است. بنابراین بهترین شرایط برای سلنیوم‌دار کردن استفاده از لوله کوارتز و تخلیه هوای درون آن با پمپ خلاء و سپس استفاده از گاز نیتروژن با شار SCCM ۷ است.

Archive of SID
www.SID.ir

جدول (۲) : نتیجه EDAX نمونه سلنیوم‌دار شده تحت شرایط (ج) و شار گاز ۲۰ SCCM

عنصر	درصد اتمی
Cu	۳۰/۵۲
Ga	۰
Se	۳۶/۷۲
In	۳۲/۷۶

جدول(۳) : نتیجه EDAX نمونه سلنیوم‌دار {سلنایز}شده تحت شرایط (ج) و شار گاز ۷ SCCM

عنصر	درصد اتمی
Cu	۲۴/۰۹
Ga	۰/۲۵
Se	۴۹/۰۷
In	۲۶/۲۱

نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر شرایط محیطی بر فرایند سلنیوم دار کردن لایه CIG مورد بررسی قرار گرفت. هنگام استفاده از لوله استیل در کوره استوانه‌ای برای سلنیوم‌دارکردن نمونه‌ها، در محصول نهایی ناخالصی دیده شد. استفاده نکردن از پمپ خلاء و قرار دادن لوله کوارتز درکوره استوانه‌ای، موجب از بین رفتن ناخالصی‌ها شد اما مجدداً مولیبدن اکسید شد. هنگام استفاده از لوله کوارتز وخلاء کردن درون آن و استفاده از ۲۰ SCCM شار گاز نیتروژن، آنالیز EDAX نشان داد که تمام ناخالصی‌ها از بین رفته است و همچنین اکسید مولیبدن هم دیده نشد، اما نسبت عناصر آن جهت استفاده در سلول مناسب نیست. هنگام استفاده از لوله کوارتز و خلاء کردن آن و سپس عبور ۷ SCCM شار گاز نیتروژن از درون لوله، نمونه بدون ناخالصی و بدون اکسید شدن مولیبدن و با نسبت عناصر مناسب بدست آمد. بنابراین بهترین روش برای سلنیوم‌دار کردن چند لایه CIG استفاده از لوله کوارتز درون کوره استوانه‌ای و خلاء کردن محیط و سپس عبور ۷ SCCM شار گاز نیتروژن است. در آزمایش p-n سنجی مشخص شد که نمونه CIGS بدست آمده به این روش نیمرسانای نوع p است.

مرجع‌ها

[1] I. Bouchama and K. Djessas and F. Djahli and A. Bouloufa; "Simulation Approach For Studying The Performances of Original Uperstrate CIGS Thin Films Solar Cells" *Thin Solid Films*, 519, (2011) 7280–7283.

[2] K. Kushiya; "Progress In Large-Area Cu(In-Ga)Se_2-Based Thin-Film Modules With The Efficiency of Over 13 %" *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan,* May 11–18, (2003) 319.

[3] W. N. Shafarman and L. Stolt "*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* , 2th edition, Wiley Press. (2011) 573.

Archive of SID

www.SID.ir