نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران
شمارهٔ ۲۱، صفحات ۳۳-۲۸، ۱۳۷۹

تهیهٔ لایهٔ نازک $CuInSe_2$ و مطالعه خواص الکتریکی و نوری آن

رحیم لطفی اوریمی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
ایاز بایراموف، آکادمی علوم جمهوری آذربایجان

چکیده:

این مقاله گزارشی است از چگونگی تهیهٔ لایه نازک چند بلوری $CuInSe_2$ و مطالعه و بررسی خواص نوری و الکتریکی آن به منظور دستیابی به لایهٔ نازک $CuInSe_2$ با خواص فتوولتایی مطلوب برای ساخت سلول خورشیدی با بهره‌دهی بالا. برای این منظور، ابتدا لایه‌های نازک متعدّدی به دو روش تبخیر حرارتی در خلاء (تبخیر از یک منبع و تبخیر آنی) در دستگاه Balzer موجود در مرکز پژوهشی دانشگاه تبریز تهیه گردید. نوع و چگالی حاملها (بارهای مثبت و منفی) به روشهای استفاده از دستگاه «پروب گرم[1]» و دستگاه اندازه گیری «ثابت هال» شناسایی و اندازه گیری شد. جهت سطوح بلوری با استفاده از نمودارهای پراش سنجی با پرتو X (XRD) تعیین گردید. خاصیت الکتریکی لایه با ترسیم نمودار رسانندگی‌نوری[2] برحسب طول موج، با استفاده از دستگاه «تکرنگ‌ساز» مورد بررسی قرار گرفت.

۱. مقدّمه:

ترکیب سه تایی $CuInSe_2$ نخستین بار در سال ۱۹۷۰/۱۳۴۹ شناخته شد و به علت دارا بودن مشخصه‌های الکتریکی و نوری ویژه، ابتدا نوع تک بلور آن در سال ۱۹۷۵/۱۳۵۴ و سپس نوع چند بلور آن، به صورت لایهٔ نازک در سال ۱۹۷۸/۱۳۵۷ در ساخت سلولهای خورشیدی مورد استفاده قرار گرفت[۱].

این ترکیب از خانوادهٔ کالکوپیریت[3]، با ثابتهای شبکه‌ای $a=0/5789nm$ و $c=1/162nm$ است که با داشتن تحرّک‌پذیری الکترونی قابل توجّه $(\mu = 100 \sim 1000 \frac{cm2}{V\text{-}S})$ و ضریب جذب بالا $(a = 10^4 \sim 10^5 cm^{-1})$، دارای خواص الکتریکی و نوری عالی به ویژه برای تهیّه سلّولهای خورشیدی از نوع $CuInSe_2/CdS$ می‌باشد.

با توجّه به خواص نورابرقی (اُپتوالکتریکی) استثنایی ترکیب $CuInSe_2$ روشهای متعدّدی برای تهیهٔ لایهٔ نازک آن، به منظور ساخت سلولهای خورشیدی با بهره‌دهی بالا، مورد آزمایش قرار گرفت[۳و۴].

خواص الکتریکی تک بلور $CuInSe_2$ به شدّت تحت‌تاثیر «نقصهای ذاتی[4]» مختلف ناشی از ناهنجاریها در مقادیر عنصرسنجی (استویکیومتری[5]) ترکیبات، از جمله تهیجاها و نقصهای میان شبکه‌ای است. بررسی‌های متعدّد نشان داده‌اند که رسانش الکتریکی به شرایط رشد و شیوهٔ بازپخت بلور بستگی دارد[۵]. سازوکار نقصهائی که بر مواد ساختاری تک بلور حاکمند در مواد چند بلوری نیز حضور دارند، اما در این مواد به علت وجود سدهای پتانسیل بین دانه‌های همجوار، پتانسیل اضافی نیز ظاهر می‌شود.

در این پژوهش، ضمن تهیهٔ لایهٔ نازک از ترکیب چند بلوری $CuInSe_2$ به روش تبخیر آنی، که در ساخت سلولهای خورشیدی بکار می‌رود، خواص الکتریکی و نوری آن، همچنین ارتباط این خواص با دمای زیر لایه مورد بررسی قرار گرفت.

1- hot probe
2- photoconductivity
3- chalcopyrite
4- intrinsic defect
5- stoichiometry

۲ـ تهیه لایهٔ نازک $CuInSe_2$ به روش تبخیر حرارتی

چون نقاط ذوب و تبخیر عناصر تشکیل دهندهٔ ترکیب سه تایی $CuInSe_2$ متفاوتند، برای دستیابی به یک لایهٔ نازک با خواص مطلوب فوتوولتایی و جلوگیری از گسستن پیوندهای اتمی در دماهای پایین‌تر قبل از رسیدن به دمای بهینه (که در مورد $CuInSe_2$ در محدودهٔ ۱۲۰۰-۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است) همچنین جلوگیری از پیدایش فازهای ثانوی، چگونگی عمل تبخیر نقش اساسی دارد. برای تهیهٔ لایهٔ نازک (فیلم) $CuInSe_2$، ابتدا از روش «تبخیر از یک منبع» و متعاقب آن از روش «تبخیر آنی» استفاده شده است.

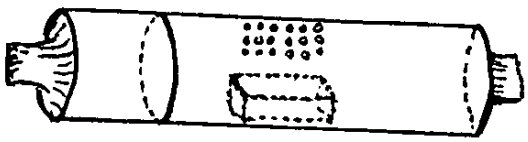
۲ـ۱ـ روش تبخیر از یک منبع حرارتی

در این روش، پس از ریختن پودر تک بلور $CuInSe_2$ درون بوته‌ای از جنس مولیبدن، دمای بوته در فشار حدود 10^{-5} میلی متر جیوه تا ۱۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد بالا برده شد. لایهٔ نازکی از $CuInSe_2$ به ضخامت حدود $1\mu m$ بر روی زیر لایهٔ شیشه‌ای (با دمای ۴۵۰°C) تشکیل گردید. برای اندازه گیری و کنترل دماهای بوته و زیر لایه از ترموکوپلهای کرومل آلومل استفاده شد. کنترل سرعت تبخیر و ضخامت لایه‌های نازک به وسیلهٔ دستگاه الکترونیکی نوسان‌کنندهٔ کوارتز صورت گرفت. برای جلوگیری از گسستن پیوندها و تشکیل فازهای ثانوی در دماهای پایین‌تر از ۱۲۰۰°C، از سه عامل زیر بهره گرفته شد:

الف ـ شکل بوته: برای جلوگیری از خروج سریع بخار سلنیوم قبل از ذوب شدن پودر $CuInSe_2$، بوته به شکل محفظهٔ استوانه‌ای شکل ساخته شده و سوراخهای ریزی برای خروج بخار روی بدنهٔ آن تعبیه شده بود(شکل ۱).

ب - ریختن خرده شیشه کوارتز به ابعاد مناسب بر روی سطح پودر $CuInSe_2$ به منظور جلوگیری از متصاعد شدن ذرات به صورت بخار قبل از ذوب و تبخیر.

ج ـ رساندن هر چه سریعتر دمای بوته به دمای مطلوب: هر چه دمای بوته سریعتر به دمای مورد نظر (حدود ۱۲۰۰°C) برسد احتمال گسستن پیوند در دماهای پایین‌تر از آن و احتمال تشکیل فازهای ثانوی کمتر است.

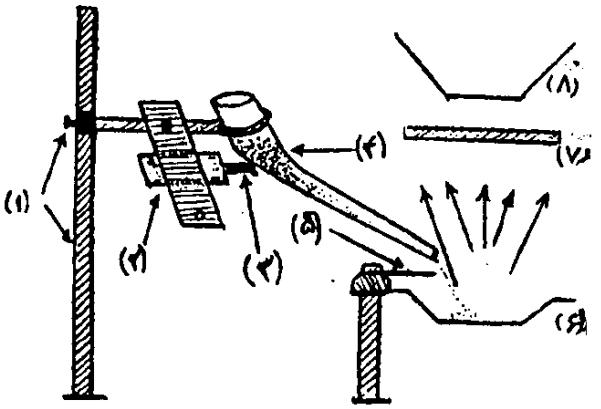


شکل ۱ - طرح بوتهٔ مولیبدنی مورد استفاده در لایه گذاری $CuInSe_2$ به روش تبخیر از یک منبع حرارتی

بدین ترتیب، لایه گذاری به مدت ۵ دقیقه با آهنگ تبخیر ۰/۲ تا ۰/۴ میکرون بر دقیقه انجام گرفت. امّا مشاهدهٔ سطح لایه‌های حاصل با میکروسکوپ، اندازه گیری حساسیت نوری و بررسی نمودار پراش لایه‌ها نشان دادند که این لایه‌ها فاقد خواصّ مطلوب فوتوولتایی برای ساخت سلّولهای خورشیدی هستند. در این روش تا رسیدن به دمای مورد نظر، گسستن پیوندها و تشکیل فازهای ثانوی غیر قابل اجتناب بود، به همین جهت «روش تبخیر آنی» برای تهیهٔ لایه نازک $CuInSe_2$ مورد استفاده قرار گرفت.

۲ـ۲ـ تهیه لایهٔ نازک $CuInSe_2$ به روش تبخیر آنی

اساس این روش پاشیدن تدریجی پودر مورد نظر به درون بوتهٔ داغ (حدود ۱۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد)، تبخیر فوری پودر و نشستن ذرات بخار بر روی زیر لایهٔ گرم است. معمولاً در مراکز تحقیقاتی و صنعتی، این کار در دستگاههای تبخیر مجهز به سیستم ارتعاشگر انجام می‌گیرد، امّا به علّت مجهز نبودن دستگاه تبخیر حرارتی Balzer موجود در مرکز پژوهشی دانشگاه تبریز به ارتعاشگر، اسبابی ابتکاری (که تمام قطعات آن با وسایل موجود در بازار طرّاحی و ساخته شد) درون دستگاه تبخیر حرارتی نصب گردید(شکل ۲).



شکل (۲) دستگاه ارتعاشگر ساخته شده برای انجام تبخیر آنی که در دستگاه Balzer نصب شد.
۱ـ پایه و گیرهٔ نگهدارنده ۲ـ آهنربای الکتریکی (با ولتاژ متناوب ۳ تا ۸ ولت و قرقره تفلونی) ۳ـ تیغهٔ ارتعاشگر ۴ـ مخزن پودر (به صورت قیفی از جنس کوارتز، عایق و مقاوم در مقابل گرما) ۵ـ سپر ضد تابش گرمایی ۶ـ بوته از جنس تانتالیوم ۷ـ زیر لایه ۸ـ گرم کن زیر لایه

جدول ۱ـ برخی از شرایط و مشخصّه‌های فیزیکی لایه‌های نازک تهیه شده به روش تبخیر آنی

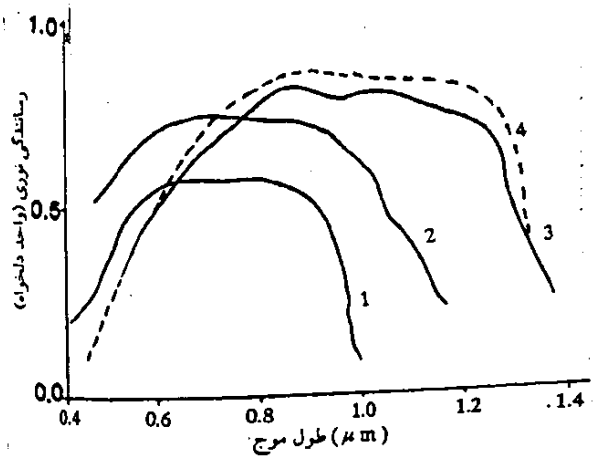
مشخصّه و یا کمیت فیزیکی	اندازه و یا نوع
فشار اتاقک تبخیر	10^{-5}mmHg
دمای بوته	> ۱۴۰۰°C
دمای زیر لایه	۴۵۰°C
نرخ تبخیر	۰/۲ $\frac{\mu m}{min}$
مدت تبخیر	۵ دقیقه
ساختار بلوری لایه	چند بلور
سمت‌گیری صفحات	(۱۱۲)
جنس زیر لایه	شیشه و CdS
جنس بوته	تانتالیوم
ضخامت نمونه	۱-۲μm
سطح نمونه	۰/۵cm^2
فاصلهٔ بوته تا زیر لایه	۱۰cm

با اجرای تمهیدات لازم که در شکل ۲ منعکس است و با توجّه به شرایط فیزیکی لایه‌گذاری بر طبق جدول (۱) و با استفاده از روش تبخیر آنی، لایه هایی به ضخامت ۱ تا ۲ میکرون بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای و شیشه با روکش CdS (کادمیوم سولفید) تهیّه شد.

بررسی سطوح لایه، اندازه گیری حساسیت نوری و نمودار پراش سنجی لایه‌های به دست آمده نشان دادند که لایه‌های نازک تهیّه شده به روش تبخیر آنی را می‌توان به عنوان لایه‌هائی با خواص مطلوب فوتوولتایی در ساخت سلّولهای خورشیدی بکار برد.

۲ـ۳ـ اثر دمای زیر لایه بر خواص لایه‌های نازک $CuInSe_2$ تهیّه شده به روش تبخیر حرارتی

یکی از عوامل مهمّ دستیابی به لایهٔ نازک $CuInSe_2$ به روش تبخیر حرارتی دمای زیر لایه است که در محدودهٔ ۴۵۰-۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، به عنوان مناسبترین محدودهٔ دمایی، انتخاب می‌شود. برای اثبات صحّت این بیان نتایج حاصل از رسانش نوری سه نمونه از لایه‌های به دست آمده در دماهای ۲۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. در واقع، این کار برای یافتن دمای بهینهٔ زیر لایه انجام گرفت. شکل ۳ نمودارهای رسانندگی نوری برحسب طول موج را برای این سه نمونه نشان می‌دهد. بطوری که ملاحظه می‌شود مرز طول موجهای بلند طیف (بلندتر از ۱/۱۵ و ۱ میکرومتر) نزدیک به گاف نوار $InSe_2$ (۱/۲eV) و گاف نوار In_2Se_2 (۱eV) قرار می‌گیرد.



شکل ۳ـ نمودارهای رسانندگی نوری برحسب طول موج نور تابشی با دمای زیر لایهٔ: (۱) در °C۲۰، (۲) در °C۳۰۰، (۳) در °C۵۰۰، (۴) نمودار رسانندگی نوری تک بلور $CuInSe_2$

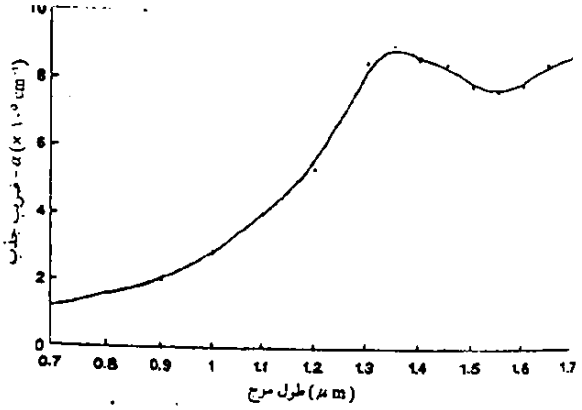
این مطلب بیانگر این واقعیت است که عناصر In و Se در پایینتر از دمای ۳۰۰°C آزاد شده و به جای تشکیل لایهٔ $CuInSe_2$، لایه‌های جداگانه‌ای از عناصر In، Se و ترکیبات $InSe_2$ و In_2Se_2 بر روی زیر لایه نهشته می‌شوند. با رسیدن دما به ۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، انرژی گرمایی لازم برای انجام واکنش بین اتمها بر روی زیر لایه فراهم آمده و ترکیب $CuInSe_2$ تشکیل می‌شود. شکل ۳ همچنین نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیر لایه، مرز طول موجهای بلند طیف افزایش می‌یابد به طوری که در مرز طول موجهای بلند، منحنی رسانش نوری لایهٔ نازک $CuInSe_2$ تهیّه شده بر روی زیر لایه در ۵۰۰°C بر منحنی رسانش نوری تک بلور $CuInSe_2$ منطبق می‌شود.

شکلهای ۴ الف و ب مشخصه‌های جذب و عبور نور از لایهٔ نازک $CuInSe_2$ نهشته شده بر روی زیر لایهٔ شیشه‌ای در دمای ۵۰۰°C را نشان می‌دهد که بیانگر شروع جذب انرژی فوتون از حدود $h\nu \geq 1eV$ (یعنی از حدود گاف انرژی $CuInSe_2$) است[۳].

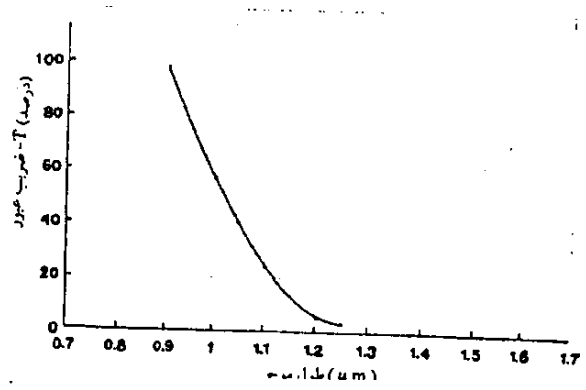
با بررسی نمودارهای پراش لایهٔ $CuInSe_2$ تهیّه شده در دمای ۵۰۰°C می‌توان به این نتیجه رسید که دمای بهینهٔ زیر لایه در محدودهٔ ۴۵۰-۵۰۰ سانتی‌گراد بوده و در دماهای پایین‌تر از آن احتمال پیدایش فازهای دیگر زیاد است.

۳ـ بررسی ساختار بلوری

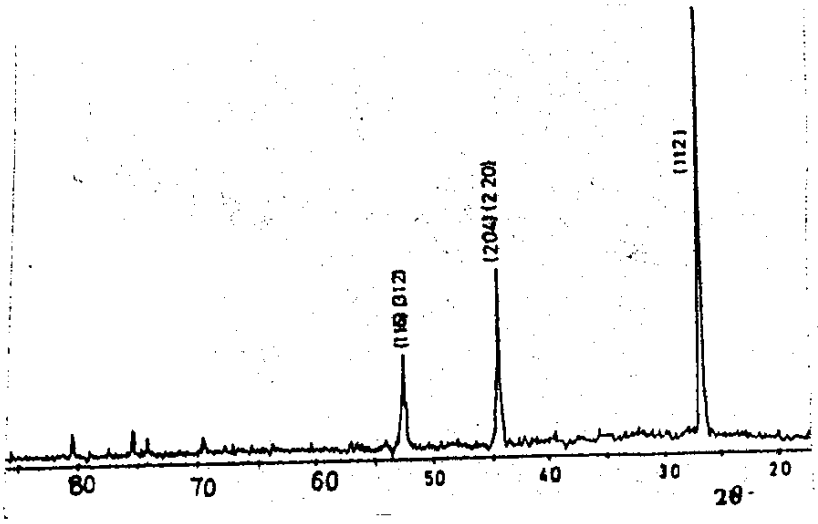
برای بررسی ساختار بلوری و تعیین جهات سطوح بلوری نیمرسانای $CuInSe_2$، نمودار پراش سنجی لایه‌های نازک آن که به روش تبخیر حرارتی آنی بر روی زیر لایه در دمای ۵۰۰°C بدست آمده‌اند تهیه شد(شکل ۵). این شکل نشان می‌دهد که بیشترین شدت را سطوح بلوری در جهت (۱۱۲) دارا هستند. چون هدف نهایی این بررسی تشکیل پیوند نامتجانس $CuInSe_2/CdS$ بوده و شرط مهم تشکیل پیوند نامتجانس داشتن حداقل عدم تطابق شبکه‌ای بین دو نیمرسانا است، نمودار پراش سنجی لایهٔ نازک CdS نیز تهیه شد(شکل ۶). این نمودار بیانگر دارا بودن بیشترین شدّت در جهت بلوری (۰۰۲) است که زوج مناسبی برای سطوح بلوری (۱۱۲) از نیمرسانای $CuInSe_2$ در تشکیل پیوند نامتجانس است و عدم تطابق شبکه‌ای در این حالت کمترین مقدار (۱/۲٪) را دارد[۶].



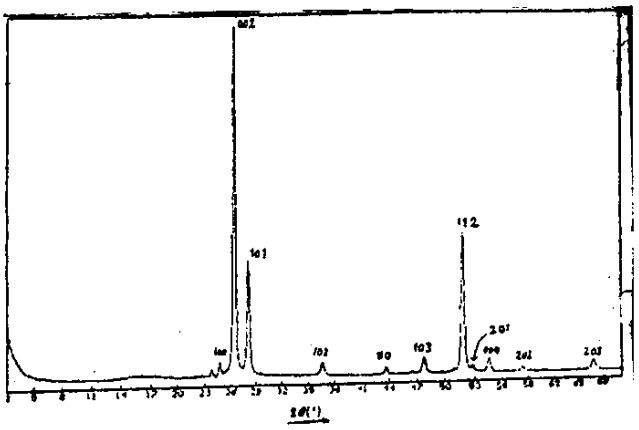
شکل ۴: الف. منحنی جذب لایهٔ نازک $CuInSe_2$ برروی زیر لایه با دمای ۵۰۰°C



ب. منحنی عبور لایه نازک $CuInSe_2$ برروی زیر لایه با دمای ۵۰۰°C



شکل ۵ نمودار پراش سنجی لایهٔ نازک $CuInSe_2$

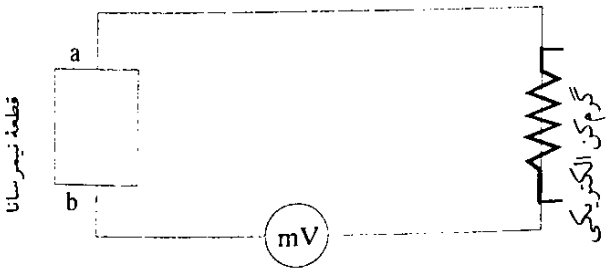


شکل ۶ نمودار پراش سنجی لایهٔ نازک CdS تهیّه شده به روش اسپری پیرولیز

۳ـ۱ـ تعیین نوع حاملها

یکی از مشخصّه‌های مهّم نیمرسانا، که باید تعیین شود، نوع حاملهای اکثریت آن است. تعیین نوع حاملهای اکثریت، هم با دستگاه اندازه گیری ثابت هال و هم با دستگاه پروب گرم انجام گرفت. مدار دستگاه پروب گرم که براساس خاصیت گرما - برقی (ترموالکتریک) کار می‌کند در شکل (۷) نمایش داده شده است. هرگاه قطعه‌ای از یک مادهٔ رسانا یا نیمرسانا که نوع حامل آن مشخص است به نقاط a و b متصّل شود باعث انحراف عقربهٔ میلی‌ولتمتر خواهد شد. با توجه به معلوم بودن جهت انحراف عقربه برحسب نوع حامل، می‌توان نوع حامل هر نیمرسانای نامشخّص را با اتصال آن به نقاط a و b و مشاهدهٔ جهت انحراف عقربه تعیین کرد.

لایه‌های نیمرسانای $CuInSe_2$ با توجّه به شرایط تهیّه و درصد مقادیر عناصر موجود در ترکیبشان ممکن است نوع n یا p باشند. بلورهای حجمی $CuInSe_2$ قبل از تبخیر به وسیلهٔ دستگاه برش ارّه الماسی به صورت ورقه هایی به ضخامت تقریباً ۱mm بریده شدند، سپس با اتصال خمیری گالیوم ایندیوم و با استفاده از دستگاه پروب گرم نوع حاملهای آنها مشخص گردید. لایه‌های نازک $CuInSe_2$ حاصل از تبخیر نیمرسانای نوع p (به روش تبخیر از یک منبع) دارای چگالی حاملهای نوع n بودند، و علت آن کاهش در اتمهای سلینوم در ترکیب بدست آمده است که می‌توان آنرا به روش لایه‌سازی مرتبط دانست. امّا در لایه‌های حاصل از تبخیر پودر نیمرسانای نوع P به روش تبخیر آنی چگالی حامل P غالب بود و این نتیجه را می‌توان یکی از عوامل برتری روش تبخیر آنی نسبت به روش تبخیر از یک منبع دانست.



شکل (۷) مدار دستگاه پروب گرم

۴ـ نتیجه گیری

به منظور دستیابی به لایهٔ نازک $CuInSe_2$ با خواص فوتوولتایی مطلوب جهت ساخت سلول خورشیدی $CdS/CuInSe_2$ با بهره‌دهی بالا، ابتدا لایه‌های متعدّدی با دو روش تبخیر حرارتی: تبخیر از یک منبع و تبخیر آنی تهیه شد. به وسیلهٔ آزمایشهای رسانش نوری و تهیهٔ نمودارهای پراش سنجی معلوم شد که لایه‌های حاصل از روش تبخیر آنی از لحاظ خواص فوتوولتایی بر لایه‌های

بدست آمده از روش تبخیر از یک منبع مزیت دارند، و این به علت تغییر کمتر (یا عدم تغییر) درصد مقادیر عناصر $CuInSe_2$ به روش تبخیر آنی در مقایسه با مقادیر عنصرسنجی (استویکیومتری) می‌باشد.

برای یافتن دمای بهینهٔ زیر لایه در هنگام لایه گذاری، لایه‌های متعدّدی در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و با انجام آزمایشهای رسانش نوری و تعیین نمودارهای پراش سنجی، دمای مطلوب زیر لایه از ۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد بدست آمد.

با بررسی نمودارهای پراش سنجی با پرتو X مشاهده شد که شدت نسبی صفحات بلوری در جهت(۱۱۲) از بقیّه جهت‌های بلوری بیشتر است. این موضوع بیانگر این مطلب است که در صورت ایجاد پیوند نامتجانس بین لایه‌های $CuInSe_2$ و CdS (که در CdS جهت‌گیری سطوح بلوری بیشتر (۰۰۲) می‌باشد) کمترین عدم تطابق شبکه‌ای بین جهت‌های بلوری (۱۱۲) و (۰۰۲) (حدود ۱/۲٪) به وجود می‌آید.

References:

[1] - L. L. Kazmerski "overwiew of the Photovoltaic Technologies" workshop on Materials Science and Physics of Non- Conventional energy Sources 11-29 September(1989).

[2] - A. Rockett, R.W. Birkmire, " $CuInSe_2$ for Photovoltaic Application", J. Appl. Phys. 70(1991).

[3]- Neelkanth G.Dheere, "Recent Development in Thin film Solar Cells" Thin Solid films, 193(1990).

[4]- S. K. Deb, current Status thin Films Solar Cells Reserch at Seri Presented at the 7th International conference on Thin Films, New Delhi, India, December 7-11 (1987).

[5]- C. Guillen and J. Herrero, Investigation of the Electrical Properties of Electrodeposited $CuInSe_2$ J. Appl. Phys. 71(1992).

[6]- M. Valera, E. Bertan, J. Steve and J. L. Morenza, grystalline Properties of Co-Evaporated $CuInSe_2$ Thin films, thin Solid films 130(1985).

Study of electrical and optical properties of physical vapor deposited CuInSe2 Thin films for solar cells application

R. Lotfi

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Facuty of Science, Tabriz univercity

A. I. Bairamov

Institute of Physics of Azerbaijan Academy of Sciences, Baku

Abstract:

This paper reports on the results of a comparative study of $CuInSe_2$ thin films depostited by single source and flash evaporation techniques. Type and density of carriers were measured using hot probe and Hall effect techniqes and the $CuInSe_2$ films orientation were studied by XRD method.The electrical and optical properties of thin films were also studied in terms of the substrate temprature.