

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider –Biskra
Faculté des Sciences et de technologie
Département : physique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الفيزياء
المرجع:

الرسالة مقدمة لنيل:

شهادة

الدكتوراه في العلوم

تخصص: علوم المادة

محاكاة رقمية لتأثير الطبقة Sb في تقليل العيوب في الخلية الشمسية CIGS

مقدمة من طرف:

بو عبدالله عبد الغني

نوقشت يوم:

امام لجنة المناقشة المكونة من:

جامعة بسكرة
جامعة بسكرة
جامعة بشار
جامعة بشار

رئيسا
مشرفا
مناقشا
مناقشا

استاذ تعليم عالي
استاذ تعليم عالي
استاذ تعليم عالي
استاذ تعليم عالي

مفتاح آفاق
سنقوقة نورالدين
بلغاشي عبد الرحمان
حلماوي عبد الرشيد



شكر وامتنان

الحمد لله الذي بفضلته تتم الصالحات والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه ومن اهتدى بهديه الى يوم الدين.

نتوجه بالشكر الجزيل الى ذي المنة والامتنان اولا وأخيرا :وهو القائل "لئن شكرتم لأزيدنكم" والحمد لله الذي وفقنا لهذا البحث وسدد خطانا.

ونتقدم بخالص الشكر والتقدير الى استاذنا الفاضل "سنقوة نورالدين" على تفضله بقبول الاشراف على هذه الرسالة وعلى ما أبداه من رأي سديد وملاحظات وتوجيهات مفيدة بآرك الله في عمله وأنار طريقه الى ما فيه خير وجعله الله هذا في ميزان حسناته.

كما نتوجه بشكر الى اساتذتنا لجنة المناقشة، على تفضلهم بقبول مناقشة هذه الرسالة وإعطائنا الملاحظات والتوجيهات السديدة جزاهم الله عنا كل خير.

نتوجه بجزيل الشكر للمشرفين على مخبر الفيزياء لعلوم المادة لجامعة محمد خيضر ببسكرة.

كما نتقدم بالشكر والتقدير الى كل من غرس فينا بذرة العلم وعلّمونا مكارم الاخلاق والى اساتذة قسم "علوم المادة".

وفي الأخير اتقدم بشكر الى الوالدين العزيزين والزوجة الكريمة والى كل من ساعدني من قريب او بعيد.

المخلص:

في هذه الأطروحة تم تقديم دراسة شاملة حول إضافة طبقة من الأنتيمون (Sb) أعلى طبقة Mo في الخلية الشمسية CIGS المنخفضة التكلفة. وقد وجد أن إضافة طبقة Sb حسّنت من كفاءة الخلية الشمسية ويعزى ذلك إلى تقليل العيوب في الواجهة ما بين CdS / CIGS. لتوضيح هذه الظاهرة، يتم استخدام المحاكاة الرقمية لتقييم مزايا الخلية الشمسية CIGS ذات الأغشية الرقيقة بدون ومع إضافة الطبقة Sb. يتم تقييم أداء الخلية عن طريق إدخال العيوب في واجهة CdS / CIGS. تم تحقيق تحسن في كفاءة التحويل من 12,08 إلى 13,6%. تحسنت كثافة تيار الدائرة القصيرة J_{SC} من 25.74 إلى 26,46 مللي أمبير سم⁻²، يتم تقليل جهد الدائرة المفتوحة V_{OC} من 0,674 إلى 0,670 فولت وعامل الملاء FF من 69,57 إلى 77,13%. القيم المحسوبة تتوافق والنتائج المذكورة تجريبيا.

الكلمات مفتاحية: CuInGaSe₂، الخلية الشمسية، محاكاة رقمية، المصادم الآخذة، الطبقة Sb.

Abstract:

A comprehensive study of adding an antimony (Sb) layer on top of the Mo layer in a low cost CIGS solar cell is presented. It was found that adding Sb layer improves the solar cell efficiency which was attributed to the reduction of defects at the CdS/CIGS interface. To elucidate this phenomenon, numerical simulation is used to evaluate a CIGS thin film solar cell figures of merits with and without an Sb layer. The cell performance is evaluated by introducing defects at the interface CdS/CIGS. An improvement of the conversion efficiency from 12,08 to 13,6% is reached. The short circuit current density J_{sc} improved from 25,74 to 26,46 mAcm⁻², the open circuit voltage V_{OC} is reduced from 0.674 to 0.670 V and the fill factor FF increases from 69.57 to 77.13%. The calculated figures of merit are in good agreement with the measurement.

Keywords: CuInGaSe₂, Solar cell, Numerical simulation, Trap acceptor, Sb layer.

Résumé :

Une étude complète sur l'ajout d'une couche d'antimoine (Sb) au-dessus de la couche de Mo dans une cellule solaire à faible coût CIGS est présentée. Il a été constaté que l'ajout de couche de Sb avait amélioré l'efficacité des cellules solaires et était attribué à la réduction des défauts à l'interface CdS / CIGS. Pour élucider ce phénomène, la simulation numérique est utilisée pour évaluer les avantages d'une cellule solaire à couche mince CIGS avec et sans couche de Sb. Les performances de la cellule sont évaluées en introduisant des défauts au niveau de l'interface CdS / CIGS. Une amélioration de l'efficacité de conversion de 12.08 à 13,6% est obtenue. La densité de courant de court-circuit est J_{SC} passée de 25.74 à 26.46 mAcm⁻², la tension de circuit ouvert V_{OC} a été réduite de 0.674 à 0.670 V et le facteur de remplissage FF de 69.57 à 77.13%. Les chiffres de mérite calculés sont en bon accord avec l'expérimental.

Mots-clés : CuInGaSe₂, cellule photovoltaïque, Simulation numérique, piège accepteur, Couche Sb.

الفهرس

1.....	المقدمة العامة	
الفصل الأول: نظرة عامة حول الخلايا الشمسية		
5.....	مقدمة:	1-1
6.....	الإشعاع الشمسي	2-1
6.....	الشمس:	1-2-1
6.....	طيف الإشعاع الشمسي:	2-2-1
8.....	كتلة الهواء:	3-2-1
10.....	توليد حاملات الشحنات المثارة من قبل الضوء:	3-1
11.....	إعادة ارتباط شوكلي-ريد-هول:	4-1
12.....	إعادة الارتباط الإشعاعي:	5-1
13.....	عودة ارتباط أوجي:	6-1
14.....	إعادة الارتباط السطحي:	7-1
14.....	مبدأ عمل الخلية الشمسية:	8-1
15.....	خصائص التيار الكهربائي والمخطط المكافئ لخلية شمسية:	9-1
17.....	قيم الخلية الشمسية:	10-1
18.....	تيار الدارة القصيرة، I_{cc} :	1-10-1
18.....	جهد الدارة المفتوحة:	2-10-1
18.....	عامل الشكل:	3-10-1
18.....	مردود التحويل η :	4-10-1
19.....	الاستجابة الطيفية للخلية الكهروضوئية:	5-10-1
20.....	الوصلة غير المتجانسة ومخطط نطاق الطاقة:	11-1
22.....	الخلايا الشمسية القائمة على (CIGS)	12-1
22.....	بنية الخلية الشمسية (CIGS)	1-12-1
23.....	مخطط نطاق الطاقة للخلية الشمسية (CIGS):	1-12-1
25.....	ملخص:	13-1
26.....	المراجع	

الفصل الثاني: خصائص مواد الخلية الشمسية CIGS

29.....	مقدمة:	1-II
29.....	خصائص CIGS:	2-II
29.....	البنية البلورية:	1-2-II
33.....	مخطط الطور لـ $CuInSe_2$:	2-2-II
34.....	الخصائص الضوئية:	3-2-II
37.....	التطعيم:	4-2-II
37.....	خصائص كبريتيد الكاديوم CdS:	3-II
37.....	بنية CdS:	1-3-II
38.....	الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكاديوم:	2-3-II
39.....	الخصائص الكهربائية:	3-3-II
39.....	الخصائص الضوئية:	4-3-II
40.....	خصائص أكسيد الزنك ZnO:	4-II
40.....	الخصائص البنيوية:	1-4-II
40.....	الخصائص الكهربائية:	2-4-II
41.....	المقاومة:	3-4-II
42.....	الخصائص الضوئية:	4-4-II
43.....	دراسات سابقة حول تأثير الأنتيمون (Sb) على أفلام CIGS:	5-II
43.....	الدراسة الأولى:	1-5-II
46.....	الدراسة الثانية:	2-5-II
47.....	الدراسة الثالثة:	3-5-II
49.....	الدراسة الرابعة:	4-5-II
50.....	الخلاصة:	5-II
51.....	المراجع:	

الفصل الثالث: التعريف ببرنامج TCAD-SILVACO

54.....	مقدمة:	1-III
54.....	عرض البرنامج TCAD-SILVACO:	2-III
54.....	البرنامج ATHENA:	1-2-III
57.....	برنامج المحاكاة ATLAS:	2-2-III
58.....	منطق البرمجة:	3-III
66.....	القواعد الفيزيائية لمبدأ تشغيل المحاكى TCAD-SILVAC:	4-III

67:الخلاصة:	5-III
68:المراجع	
الفصل الرابع: مناقشة و تحليل النتائج		
69:المقدمة:	1-IV
69:بنية الخلية الشمسية CIGS:	2-IV
70:النماذج الفيزيائية وثوابت الإدخال:	3-IV
71:النموذجة:	4-IV
72:تحليل مناقشة النتائج:	5-IV
73:الحالة الأولى:	1.
76:الحالة الثانية:	2.
77:الحالة الثالثة:	3.
79:الحالة الرابعة:	4.
81:الحالة الخانسة:	5.
83:الحالة السادسة:	6.
85:الحالة السابعة:	7.
87:الحالة الثامنة:	8.
89:الحالة التاسعة:	9.
91:الحلة العاشرة:	10.
93:الحالة الحادي العشر:	11.
95:الحالة الثاني عشر:	12.
97:الحالة الثالث عشر:	13.
99:الحالة الرابع عشر:	14.
101:الحالة الخامس عشر:	15.
104:الخلاصة:	6-IV
105:المراجع	
108:الخلاصة العامة	

قائمة الأشكال:

- الشكل 1-1: الطيف الكهرومغناطيسي 7
- الشكل 1-2: الطيف الكهرومغناطيسي للشمس 8
- الشكل 1-3: تعريف كتلة الهواء 9
- الشكل 1-4: الانتقالات العنصرية لتوليد-إعادة الارتباط شوكلي-ريد-هول 11
- الشكل 1-5: إعادة ارتباط إشعاعي لإلكترون من نطاق التوصيل مع ثقب من نطاق التكافؤ 13
- الشكل 1-6: مثال لعودة ارتباط أوجي 13
- الشكل 1-7: هيكل (اليسار) ومخطط نطاق الطاقة (اليمن) للخلية الشمسية 15
- الشكل 1-8: خصائص التيار الكهربائي في حالة الظلام وفي حالة الضوء لخلية كهروضوئي 16
- الشكل 1-9: مخطط كهربائي حقيقي لخلية كهروضوئية 17
- الشكل 1-10: خصائص $I(V)$ و $P(V)$ للخلية الشمسية 19
- الشكل 1-11: مخطط الطاقة لوصلة غير متجانسة $\text{InGaP (N)/GaAs (P)}$ 21
- الشكل 1-12: (a) مقطع لبنية خلية شمسية، (b): صورة بواسطة الماسح المجهر الإلكتروني 23
- الشكل 1-13: مخطط نطاق الطاقة للخلية الشمسية CIGS/CdS/ZnO [..... 24
- الشكل II-1: (a): بنية الشبكة العنصرية لزنكليند (ZnS) ، (b): بنية الشبكة العنصرية للكالكوبيريت (CuInSe) 30
- الشكل II-2: مقارنة الشبكات العنصرية للبنيات البلورية: Si ، CdT و CIGS 31
- الشكل II-3: تغير قيم ثوابت الشبكة a و c ، والنسبة c/a بدلالة النسبة $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ للمركب: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 32
- الشكل II-4: مخطط يبين تغير عرض نطاق الطاقة الممنوع E_g بدلالة ثابت الشبكة للبيكة الرباعية $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S})$ 33
- الشكل II-5: مخطط الطور الثنائي $(\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3)$ 34
- الشكل II-6: معامل الامتصاص للمواد: CuInSe_2 ، CdTe ، GaAs ، H : a-Si ، mono- 35
- الشكل III-7: قرينة الانكسار المركبة ل CuInSe_2 و $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ من أجل $x=0$ et $x=0.2$ 36
- الشكل II-8: (a) بنية بلاند ل CdS ، (b) بنية وارتزايت ل CdS 38
- الشكل III-9: البنية البلورية ل ZnO : Zn (بالون الأصفر)، O (بالون الرمادي) 40
- الشكل III-10: المقاومة الكهربائية لأفلام ZnO: Al بدلالة تركيز التطعيم ل Al 41
- الشكل III-11: النفاذية الضوئية للأفلام الرقيقة ل ZnO: Al تحت درجة حرارة تليدين 500°C 42
- الشكل II-12: البنية البلورية ل ZnO : Zn (بالون الأصفر)، O (بالون الرمادي) 43
- الشكل II-13: تغيرات شدة أشعة x المحادة بدلالة زاوية براق 44

- الشكل II-14 : تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتونات للعينات الحضرة.....45
- الشكل II-15 : تغيرات قيمة نطاق الطاقة بدلالة نسبة التطعيم.....45
- الشكل II-16 : صورة بواسطة الجهر الماسح الضوئي الالكتروني لمقطع من أفلام CIGS المطعمة ب Sb.....46
- الشكل II-17 : تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد للخلية الشمسية CIGS.....47
- الشكل II-18 : صورة بواسطة المجهر الماسح الالكتروني لفلمي CIGS المحضرين.....48
- الشكل II-19 : تغير كفاءة التيار بديلية الجهد للخلية الشمسية CIGS.....48
- الشكل II-20 : منحنى الاستجابة الطيفية بدلالة طول الموجة ومعامل كفاءة الكم الخارجية.....49
- الشكل III-1 : الرسم التخطيطي للوحدات المستخدمة في المحاكاة ل:TCAD-SILVACO.....55
- الشكل III-2 : المحرر DECKBUILD لبرنامج TCAD-SILVACO.....56
- الشكل III-3 : مدخلات ومخرجات ATLAS.....58
- الشكل III-4 : ترتيب مجموعات الأوامر الأساسية في برنامج Atlas.....59
- الشكل III-5 : شبكة لبنية بواسطة برنامج Atlas.....60
- الشكل III-6 : تعريف مناطق المواد بواسطة برنامج ATLAS.....61
- الشكل III-7 : تعريف الأقطاب الكهربائية بواسطة برنامج ATLAS.....62
- الشكل III-8 : توزيع التطعيم في البنية بواسطة برنامج ATLAS.....63
- الشكل III-9 : المنحنى I(V) لخلية شمسية تم الحصول عليه بواسطة TONYPLOT من برنامج ATLAS.....66
- الشكل IV-1 : بنية الخلية الشمسية ذات الطبقة الرقيقة المستخدمة في المحاكاة (ليس لها سلم).....70
- الشكل IV-2 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....73
- الشكل IV-3 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt74
- الشكل IV-4 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....76
- الشكل IV-5 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt77
- الشكل IV-6 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....78
- الشكل IV-7 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt79
- الشكل IV-8 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....80
- الشكل IV-9 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt81
- الشكل IV-10 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....82
- الشكل IV-11 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt83
- الشكل IV-12 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....84
- الشكل IV-13 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt85
- الشكل IV-14 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....86
- الشكل IV-15 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt87
- الشكل IV-16 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....88
- الشكل IV-17 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة σp89
- الشكل IV-18 : منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).....90
- الشكل IV-19 : منحنى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة σp91

- الشكل 20-IV: منحى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V). 92.....
- الشكل 21-IV: منحى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة σp . 93.....
- الشكل 22-IV: منحى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V). 94.....
- الشكل 23-IV: منحى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة σp . 95.....
- الشكل 24-IV: منحى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V). 96.....
- الشكل 25-IV: منحى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة σp . 97.....
- الشكل 26-IV: منحى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V). 98.....
- الشكل 27-IV: منحى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt . 99.....
- الشكل 28-IV: منحى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V). 100.....
- الشكل 29-IV: منحى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة Nt . 101.....
- الشكل 30-IV: منحى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V). 102.....
- الشكل 31-IV: منحى تغيرات قيم باقي η ، VOC ، FF و JSC بدلالة σp . 103.....

قائمة الجداول:

- جدول 1-I: طول الموجات التقريبي لمختلف الألوان في الفراغ. 7.....
- جدول 2-I: مختلف قيم كتلة الهواء مع تغير موضع الشمس. 10.....
- جدول 1-II: الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكادميوم عند $T=300\text{ K}$ [13]. 38.....
- جدول 1-I: بعض الخصائص الإلكترونية ل ZnO . 41.....
- جدول 3-I: بعض الخصائص الضوئية ل ZnO . 42.....
- جدول 4-I: قيم مختلفة لثوابت الخلية الشمسية $CIGS$. 50.....
- جدول 1-IV: ثوابت المواد ل: ZnO ، CdS و $CIGS$ المستعملة في محاكاة الخلية الشمسية. 70.....
- جدول 2IV: مقارنة بين نتائج المحاكاة والنتائج التجريبية. 103.....

قائمة الرموز:

المعنى	الرمز
ثابت بلانك	h
تدفق الضوء	I
معامل الامتصاص	α
معامل الانعكاس	R
معدل توليد الشحنات	$G(x)$
التركيز الذاتي	n_i
تركيز الإلكترونات	n
تركيز الثقوب	p
المستوى الطاقوي للمصيدة	E_t
مستوى فارمي الذاتي	E_{Fi}
مدة حياة الإلكترونات	τ_n
مدة حياة الثقوب	τ_p
معامل عودة الارتباط الإشعاعي	B_0
معامل ارتباط اوجي للإلكترونات	C_n
معامل ارتباط اوجي لثقوب	C_p
عودة الارتباط في السطح الإلكترونات	S_n
عودة الارتباط في السطح الثقوب	S_p
التيار الكهروضوئي	I_{ph}
تيار الإظلام	I_{obc}
تيار الإشباع	I_s

تيار الدارة القصيرة	I_{cc}
جهد الدارة المفتوحة	V_{co}
معامل الشكل	FF
مردود التحويل الطاقوي	η
الاستجابة الطيفية	RS
المردود الكمي الخارجي	EQE
الكتلة الفعالة للإلكترون	m_e^*
الكتلة الفعالة للثقب	m_h^*
ثابت العزل الكهربائي	ϵ
النفذية	T
السلك	d
نطاق الطاقة	E_g
السماحية النسبية	ϵ_r
الألفة الإلكترونية	χ
حركية الإلكترون	μ_n
حركية الثقب	μ_p
كثافة الحالات الفعالة للإلكترون	N_c
كثافة الحالات الفعالة للثقب	N_v
القيمة الإجمالية لشحنة المصايد	Q_T
كثافة المانحات المؤينة	N_{tD}^+
كثافة الآخذات المؤينة	N_{tA}^-
المقطع الفعال لالتقاط الإلكترونات	σ_n
المقطع الفعال لالتقاط الثقوب	σ_p
مستوى طاقة المصيدة	E_t
معامل انحلال مركز المصيدة	G
كثافة المصيدة الآخذة	N_t

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

ان استهلاك الطاقة في العالم وفي الوقت الحالي في تزايد مستمر، وذلك بسبب تزايد عدد السكان وحدث ثورة في التنمية الصناعية. حالياً، يعتمد إنتاج الطاقة وبشكل أساسي على الوقود الأحفوري (النفط والفحم والغاز الطبيعي....) وهو غير قابل للتجديد، كما أنه مورد محدود التوفر، أيضاً استهلاكه يعتبر مصدر العديد من المشاكل البيئية مثل التلوث وحدث ظاهرة الاحتباس الحراري.

لذلك من المهم جداً تطوير مصادر بديلة جديدة للطاقة يمكنها تلبية الطلب المتزايد، ضمان التنمية المستدامة والحفاظ على البيئة. الطاقة الشمسية هي من أهم المصادر المرشحة لكي تكون مصدر طاقة المستقبل. لأنها مصدر طاقة لا ينضب ونظيف. كما تعتبر مصدر طاقة متزايد يمكن ان يغطي احتياجات الكهرباء العالمية. في الواقع، يمكن تحويل الإشعاع الشمسي إلى كهرباء من خلال المركبات التي تسمى الخلايا الشمسية. الخلايا الشمسية الكهروضوئية (PV) تملك العديد من المزايا، إنها انيقة المظهر، غير ملوثة للبيئة، صامتة لا ضجيج فيها.

توليد الطاقة الكهروضوئية في تزايد مستمر منذ العقود الماضية والى يومنا هذا. مع مراعاة خفض تكاليف التصنيع والزيادة في كفاءة التحويل. من اجل هذا يبذل الباحثون جهوداً كبيرة من اجل التمكن في مجال تكنولوجيا ترسب الطبقات الرقيقة.

مواد انصاف النواقل ذات الطبقات الرقيقة الداخلة في تصنيع الخلايا الشمسية هي محل بحث من طرف العديد من العلماء. حتى الآن، يعتبر السيليكون هو أكثر المواد شيوعاً للاستخدام في تصنيع الخلايا الكهروضوئية، أكثر من 80% من الإنتاج العالمي [1]. بسبب طريقة إنتاجه المكلفة جداً، ظهرت مواد أخرى منافسة لسيلكون، والتي من بينها انصاف النواقل ذات البنية الكالكوبريتية، القائمة على CIS $(\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{Se,S})_2)$ ، في الواقع هذه المركبات لها عرض نطاق طاقة ما بين 1 eV (CuInSe_2) و 3 eV (CuAlS_2) مما يتيح لها استيعاب معظم الأشعة الشمسية. بالإضافة إلى ذلك، ان هذه المواد ذات الطبقات الرقيقة يمكن الوصول بها الى أعلى كفاءة في التحويل كهروضوئي [2]. خصوصاً مركب $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ الذي يعتبر الأكثر فعالية على الإطلاق بالنسبة للمركبات المشتقة من CIS [3].

متعددة البلورات سيلينيد نحاس إنديوم غالسيوم $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) هي واحدة من أكثر المواد الواعدة المستخدمة في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة المنخفضة التكلفة و العالية الكفاءة. وذلك بسبب امتلاكها نطاق طاقة ممنوع قابل للتعديل [4] ، استقرار ممتاز في الهواء الطلق [5] ، مقاومة عالية للإشعاع [6] ، ويمكن أن تنتج طاقة تصل إلى 919 واط / كغ [7] ، وهي الأعلى في جميع الخلايا

الشمسية ذات الطبقات الرقيقة. في الآونة الأخيرة، أعطت خلية شمسية ذات الطبقة الرقيقة (CIGS) لمساحة سطح نشط (0.5 سم^2) أعلى مردود يقدر ب: 20.3 % [8، 9]

من أجل خفض تكاليف تصنيع الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)، يتم استخدام ركائز بوليمر مرنة بدلاً من الزجاج الصلب. لأن هذه الركائز تتطلب درجة حرارة امتصاص أقل أثناء عملية الترسيب، إلا أنه يمكن عرقلة نمو بلورات طبقة الامتصاص مما يؤدي إلى انخفاض في أداء الخلية. لكن يمكن تعويض جزئي لهذه الخسارة في الكفاءة من خلال نمو جيد البلورات مع وجود Sb. حيث أن إضافة طبقة من Sb فوق طبقة Mo من شأنه أن يعزز نمو بلورات الطبقة الماصة CIGS [11-10]. كما يمكن أن يغير ذلك من ناقلية CIGS [12]. تشير المراجع [13-14] إلى أن العيب السطحي السائد ذو النوع الأخذ يمكن أن يشد الذرة Sb على الموقع S (Sbs) وبالتالي التأثير على الخواص الإلكترونية ل CIGS. كما أن المرجع [15] أشار إلى أن إضافة طبقة من Sb سمكها 7 nm من شأنه أن يرفع مردود الخلية الشمسية CIGS من القيمة 12.1 إلى القيمة 13.6% ويخفض قليلاً من جهد الدارة المفتوحة من القيمة 641 إلى القيمة 637 mV .

المحاكاة العددية هي أداة قوية حيث يمكن تغيير العديد من الثوابت لنموذجه الظواهر الملاحظة تجريبياً. كما يمكن لها أيضاً أن تقدم التفسير الفيزيائي للظواهر التي لوحظت لأنها تتيح حساب الثوابت مثل معدل إعادة الارتباط وكثافة حاملات الشحنة الحرة.

في عملنا هذا استخدمنا المحاكى Atlas لبرنامج Tcad-Silvaco في تصميم ودراسة الخلية الشمسية CIGS. تتيح لنا الأداة Atlas تصميم وكذا التنبؤ بأداء مركبات أنصاف النواقل والخلايا الشمسية. سوف يسهم هذا العمل في فهم وتحليل أفضل للخلايا الشمسية CIGS. الهدف من دراستنا هذه هو استكشاف سبب ارتفاع المردود عند إضافة طبقة Sb ومقارنة هذه النتائج النظرية مع النتائج التجريبية التي أجريت على خلية شمسية مماثلة.

هذه الرسالة مبنية على النحو التالي: في الفصل الأول سوف نقدم الخصائص الفيزيائية لأنصاف النواقل CIGS، CdS و ZnO التي تشكل الخلية الشمسية. في الفصل الثاني، سنقدم دراسة عن الخلايا الشمسية بشكل عام والخلايا الشمسية ل CIGS بشكل خاص. سنصف مبدأ أداء وخصائص هذه الخلايا الشمسية. في الفصل الثالث، سنقدم برنامج Silvaco المستخدم لمحاكاة الخلية الشمسية. في الفصل الرابع سوف ندرس خليةنا الشمسية بواسطة المحاكى Silvaco-Atlas من أجل تحديد خصائصها الكهربائية وثوابتها الكهروضوئية. كما سيتم مناقشة وتفسير النتائج المتوصل إليها. وأخيراً نختم العمل مع استنتاج بشأن جميع النتائج التي تم الحصول عليها وكذا احتمالات هذا العمل.

- [1] G. Masson, M. Latour, M. Rekinge, I. T. Theologitis and M. Papoutsis, « Global Market Outlook for photovoltaics », Technical report, EPIA, 2013.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, « Solar cell efficiency tables (version 41) », *Prog. Photovolt.*, Vol.21, 2013.
- [3] S. Saji, Ik-Ho Choi and Chi-Woo Lee, « Progress in electrodeposited absorber layer for $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) solar cells », Associate Editor Takhir Razykov, 2011.
- [4] Huang CH. Effects of Ga content on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells studied by numerical modeling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008;**69** 330–334.
- [5] Ullal H S, Zweibel K, Roedern B V. Current status of polycrystalline thin-film PV technologies. *Proceedings of the 26th IEEE Specialists Conference IEEE*. New York; 1997, p. 301.
- [6] Yamaguchi M. Radiation resistance of compound semiconductor solar cells. *J Appl Phys* 1995; **78**:1476-1480.
- [7] Ishizuka S, Yamada A, Fons P, Niki S. Flexible CIGS solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material. *Journal of Renewable Sustainable Energy* 2009; 1, 013102.
- [8] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M. New world record efficiency for CIGS thin-film solar cells beyond 20%. *Prog Photovolt Res Appl* 2011;**19**:894- 897.
- [9] Repins I, Contreras M, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins C, To B, Noufi R. 19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog Photovolt Res Appl* 2008;**16**:235–239.

- [10] Yuan M, Mitzi D B, Liu W, Kellock A J, Chey S J and Deline V R 2009 Optimization of CIGS-based PV device through antimony doping *Chem. Mater.* **22** 285–7
- [11] Zhang S, Wu L, Yue R, Yan Z, Zhan H and Xiang Y 2013 Effects of Sb-doping on the grain growth of Cu(In, Ga)Se₂ thin films fabricated by means of single-target sputtering *Thin Solid Films* **527** 137–40
- [12] Ben Rabeh M, Chaglabou N and Kanzari M 2009 Structural, optical and electrical properties of annealed Sb-doped CuInS₂ thin films grown by thermal evaporation method *Chalcog. Lett.* **6** 83-9.
- [13] Ben Rabeh M, Chaglabou N and Kanzari M 2010 Effect of antimony incorporation on structural properties of CuInS₂ crystals *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268** 273–6
- [14] Komaki H, Yoshino K, Akaki Y, Yoneta M and Ikari T 2000, Characterization of Sb-doped CuInS₂ crystals *Phys. Status Solidi C* **0** 759–62
- [15] Van Puyvelde L. *et al.*, “Electronic defect study on low temperature processed Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells and the influence of an Sb layer,” *J. Phys. D. Appl. Phys*, 48, 175104, 2015.

الفصل الأول

نظرة عامة حول الخلايا الشمسية القائمة على

CIGS

I نظرة عامة حول الخلايا الشمسية القائمة على (CIGS):

1-1 مقدمة:

الطاقة الكهروضوئية هي ناتج تحويل أشعة الشمس إلى طاقة كهربائية، كما أن المواد النصف ناقلة هي أنسب المواد لإنتاج هاته الطاقة، إذ أن تعريض هاته المادة إلى اشعة الشمس يولد الأزواج (ثقب – إلكترون)، والتي بدوها تكون المسؤولة عن توليد التيار الكهربائي.

إن أول من اكتشف ظاهرة تحويل الضوء إلى كهرباء هو العالم الفرنسي (Edmonde Becherel) عام 1839 [2،1]، وذلك عند تسليط الضوء على أقطاب من البلاتين المغطاة بكلوريد الفضة والمغموسة في محلول حمضي.

وفي عام 1876، لاحظ العالمان (Adam) و (Day) ولأول مرة الفعل الكهروضوئي في المادة الصلبة [3]، حيث أثبتنا انه يمكن توليد تيار كهربائي بعد تسليط الضوء على شريط من السيلينيوم متصل مع البلاتين، وفي عام 1883 [5،4] توصل العالم (Fritts) إلى أول خلية شمسية قائمة على السيلينيوم، بعدها استغرق الأمر عدة سنوات قبل التوصل الى تقدم ملحوظ في تطوير الأداء الكهروضوئي، وفي عام 1954 توصلت مخابر (Bell في الولايات المتحدة الامريكية) إلى تطوير خلية شمسية قائمة على السيلينيوم بمردود يقدر ب 6% [6]. وفي نفس العام توصلت (مخابر سلاح الجو الأمريكي) الى نفس المردود لكن لخلية شمسية قائمة على (Cu₂S / CdS) [7]

وفي السنوات الأخيرة ظهرت في السوق نماذج لخلايا شمسية قائمة على مواد أخرى مثل: سيلينييد نحاس إنديوم (CdTe)، حيث بلغ حالياً مردود هاته الخلايا إلى 20% بالنسبة ل: (CIGS)، و 16.5% بالنسبة ل: (CdTe)

إن التوجه نحو تطوير تصنيع هذا النوع من الخلايا من شأنه ان يساهم وبشكل كبير في تخفيض تكاليف إنتاج الكهرباء الكهروضوئية، وذلك من خلال الجمع بين تكنولوجيا الطبقات الرقيقة (الاقتصاد في استهلاك المادة عن طريق تجنب استخدام السمك الكبير، أي بعض الميكرو مترات فقط، درجة حرارة التصنيع اقل من 600 درجة مئوية) والمردود العالي.

في هذا الفصل سنبدأ بتبيين خصائص الإشعاع الشمسي، ووصف التحويل الكهروضوئي أثناء دراسة الظواهر الفيزيائية مثل: توليد حاملات الشحنة وإعادة ارتباطها في المواد النصف ناقلة، ثم نتطرق إلى شرح مبدأ عمل الخلايا الكهروضوئية وخصائصها بشكل عام وكذا الخلايا الشمسية القائمة على (CIGS) بشكل خاص.

2-1- الإشعاع الشمسي

1-2-1 الشمس:

تعتبر الشمس نجم بعيد من بين العديد من النجوم الأخرى، يبلغ قطرها: 13900000 كلم، أي حوالي 50 مرة مقارنة مع قطر الأرض، وهي تتكون من 80 % من الهيدروجين، 19 % من الهيليوم و 1 % خليط من 100 عنصر آخر، وهي مليئة بالغازات الحارقة التي تمثل أكثر من 99.8 % من الكتلة الكلية في النظام الشمسي، وتبلغ درجة الحرارة حوالي 10 آلاف درجة فهرنهايت (5500 درجة مئوية) على السطح وأكثر من 28 مليون درجة فهرنهايت (15.5 مليون درجة مئوية) في مركز الشمس، حيث يحدث في مركز الشمس تفاعلات الاندماج النووي، التي تعمل على تحويل الهيدروجين إلى الهليوم، الذي يولد الطاقة، وتحمل جسيمات الضوء التي تدعى الفوتونات هذه الطاقة من خلال الغلاف الكروي للشمس، إلى الطبقة العليا من الجزء الداخلي للطاقة الشمسية، وهي منطقة الحمل الحراري، وهناك تنقل الطاقة إلى السطح، وفي كل ثانية تضيئ الشمس ما يقدر ب: 4 ملايين طن موزعة في شكل اشعاع، وتبلغ سرعة الضوء 3000000 كلم/ثا، حيث يستغرق وصوله إلى الأرض حوالي 8 دقائق.

2-2-1 طيف الإشعاع الشمسي:

الشمس تنبعث منها أشعة كهرومغناطيسية وتحللها إلى أطوال موجية مختلفة يعطي ما يسمى: بالطيف الكهرومغناطيسي

حيث انه يتكون من جميع الإشعاعات ذات الألوان المختلفة، والتي تتميز بمجال الطول الموجي كما أن تواتر الضوء يحدد لونه.

الفوتونات، حبيبات الضوء التي تشكل هذا الإشعاع هي حاملات للطاقة، والتي ترتبط مع التواتر (طول الموجة) بالعلاقة التالية:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (I-1)$$

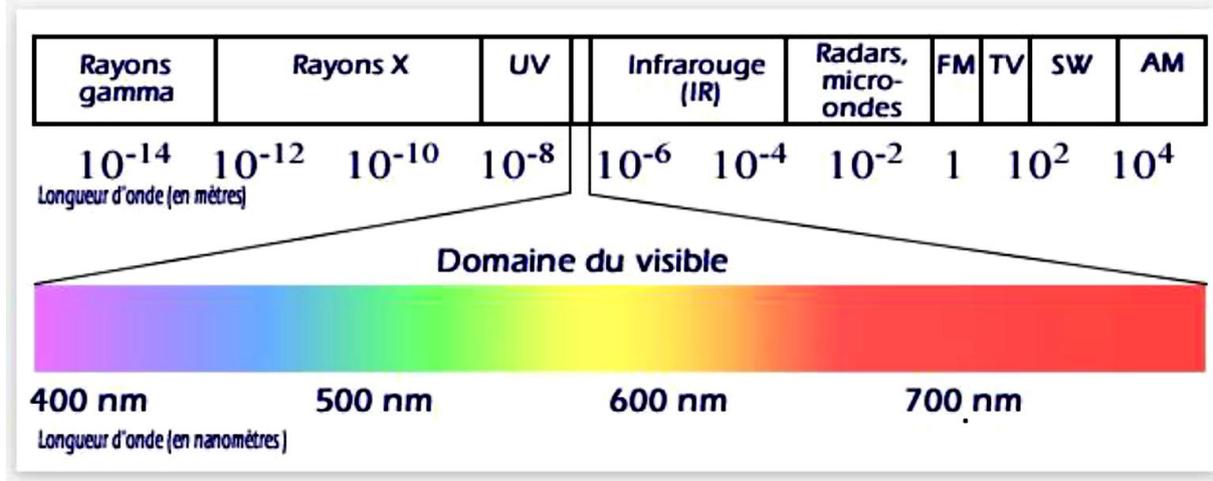
h : ثابت بلانك ($h = 6,62.10^{-34}$ J.s)

ν : التواتر

C : سرعة الضوء ($C = 3.10^8$ m/s) ، λ : طول الموجة (m)

هاته العلاقة تم صياغتها من طرف العالم (Broglie) عام 1924 والذي اعتبر ان الضوء عبارة عن جسيمات (فوتونات) تنتشر بشكل موجي يميزه تواتر، اهتزاز، وطول موجة. الشكل (I-1) يوضح الجزء

المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، حيث يتراوح مجال طول الأطوال الموجية ما بين 390 نانومتر (البنفسجي) و780 نانومتر (أحمر). الجدول (1-1) يبين مجال الاطوال الموجية التقريبي للألوان المرئية [8].



الشكل 1-1: الطيف الكهرومغناطيسي.

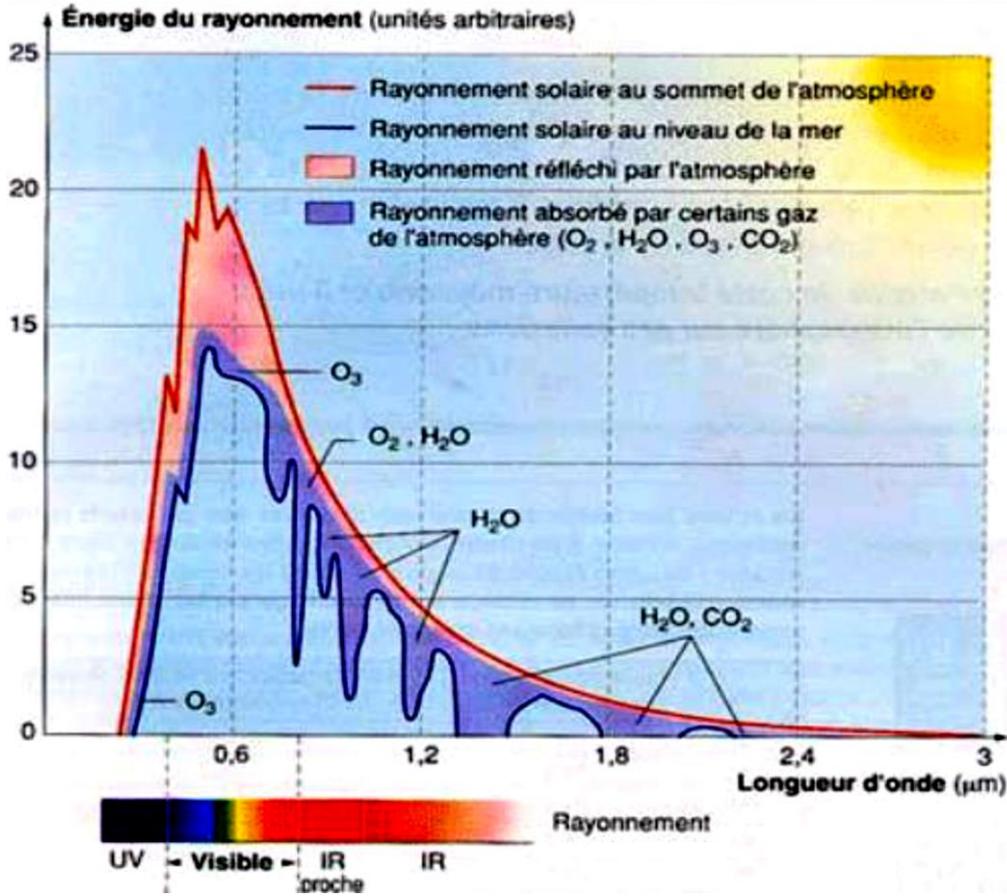
طيف الضوء المرئي	
اللون	طول الموجة (nm)
أحمر	622-780
برتقالي	597-622
أصفر	577-597
أخضر	492-577
ازرق	455-492
بنفسجي	390-455

جدول 1-1: طول الموجات التقريبي لمختلف الألوان في الفراغ.

تنبعث من الشمس الأشعة فوق بنفسجية، والأشعة تحت الحمراء والذي يتخللهما المجال الضوئي المرئي. أكبر سعة للإشعاع الشمسي توافق طول موجات الضوء المرئي، وقيمتها توافق طول موجات الضوء الأزرق -الأخضر [8].

ا-2-3 كتلة الهواء:

ان مجال الطيف الكهرومغناطيسي للشمس يتكون من العديد من اطوال الموجات المختلفة، ابتداء من الموجات اللاسلكية (موجات الراديو) ووصولاً الى موجات الأشعة السينية، كما أن هذا المجال الموجي يوافق مجال طيف إشعاع الجسم الأسود في درجة حرارة حوالي 6000 كلفن، الشكل (1-2) يوضح مجال الطيف الكهرومغناطيسي للشمس [9].

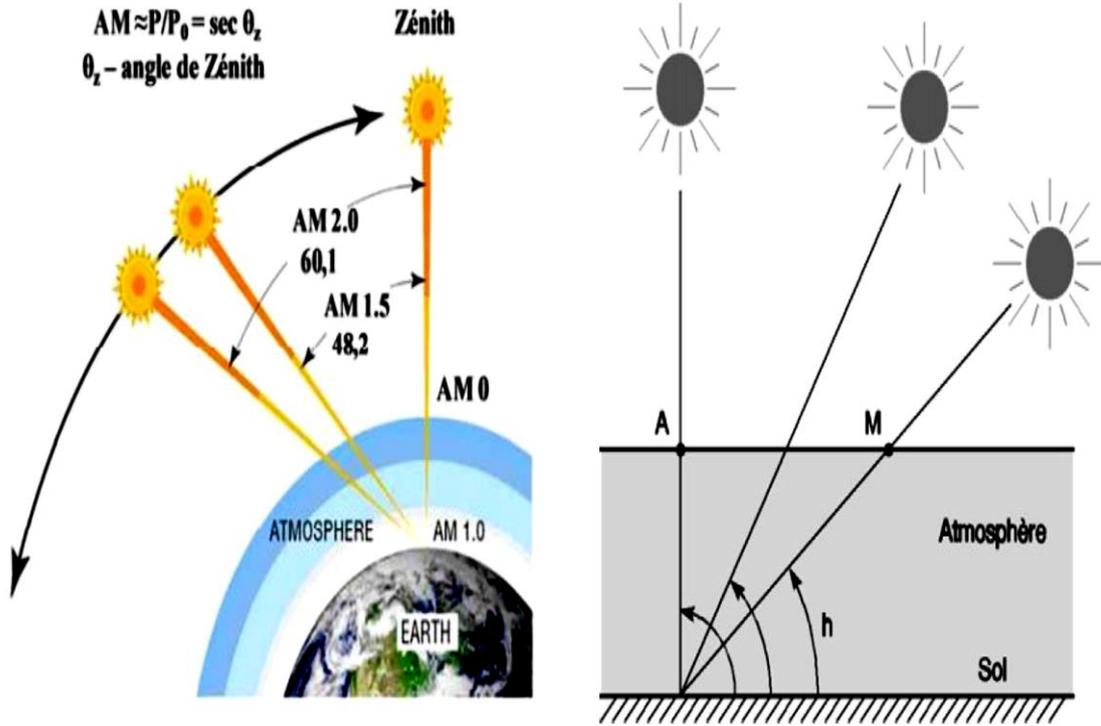


الشكل 1-2: الطيف الكهرومغناطيسي للشمس

إن كثافة أشعة الشمس الساقطة عادة على سطح الأرض تسمى بالثابت الشمسي، هذا الثابت يقدر تقريبا ب 1,4 كيلواط/م² قبل المرور بالغلاف الجوي، أما بعده فينخفض الى 1 كيلواط/م²، وذلك بسبب الانعكاسات والإمتصاصات التي يلاقيها هذا الإشعاع مع غازات طبقة الغلاف الجوي، هذا الضياع في الكثافة يسمى كتلة الهواء (AMx) [10].

إن تموضع الشمس في الأفق له علاقة بسماكة الغلاف الجوي الذي يجتازه الشعاع الشمسي، إذ انه كلما مالت الشمس عن وضع التعامد مع سطح الأرض كلما زادت سماكة الغلاف الجوي. يعرف معامل كتلة

الهواء بأنه النسبة بين سمك الغلاف الجوي في حالة ميل الشمس عن وضع التعامد وسمك الغلاف الجوي في حالة التعامد مع سطح الأرض [11].



الشكل I-3: تعريف كتلة الهواء

بالنسبة لنقطة مع مستوى سطح البحر (O) تكون كتلة الهواء كالتالي:

$$OM = \frac{OA}{\sin h} \quad (I-2)$$

إذن معامل كتلة الهواء هو:

$$\frac{OM}{OA} = \frac{1}{\sin h} \quad (I-3)$$

ومنه عبارة كتلة الهواء بدلالة معامل كتلة الهواء:

OM1 : عندما تكون الشمس عمودية على سطح الأرض (زاوية زينيث)

OM2 : زاوية الشمس 30°

OM1.5 : زاوية الشمس 45°

OM0 : اشعة الشمس خارج مجال الغلاف الجوي

كتلة الهواء	الثابت الشمسي (W /m ²)	وضع الشمس	وضع الأشعة الشمسية
OM0	1367	-	خارج مجال الغلاف الجوي
OM1	925	90°	داخل مجال الغلاف الجوي
OM1.5	693	45°	داخل مجال الغلاف الجوي
OM2	691	30°	داخل مجال الغلاف الجوي

جدول I-2: مختلف قيم كتلة الهواء مع تغير موضع الشمس.

I-3 توليد حاملات الشحنات المثارة من قبل الضوء:

نظريات الجسيمات الضوئية (معادلات ماكسويل) تسمح لنا بتفسير السلوك الفيزيائي المتبادل للضوء مع المادة. وحسب نظرية الجسيم فإن كمات الطاقة المتعلقة بالإشعاع المنبعث تسمى الفوتونات، ووفقا لمبادئ الميكانيك الكونتي فإن طاقة الفوتون المصاحبة لإشعاع معين ترتبط بطول موجته عبر العلاقة:

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda} \quad (I-4)$$

h : ثابت بلانك ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) ، ν : التواتر الإشعاع، C : سرعة الضوء ($C = 3 \cdot 10^8$ m/s) ، λ : طول الموجة الإشعاع (m) ، E_p : طاقة الفوتون.

عندما يصطدم شعاع ضوئي بنصف ناقل فإنه يتم امتصاصه وفقا لقانون (Lambert-Bouguer):

$$I(x) = I(1 - R)exp(-\alpha \cdot x) = I_0exp(-\alpha \cdot x) \quad (I-5)$$

حيث: I تدفق الضوء ($cm^{-2} s^{-1}$) ، x : عمق امتصاص الأشعة الضوئية في المادة لمساحة مقطع من نصف ناقل.

R : معامل الانعكاس ويمثل جزء من طاقة الأشعة الساقطة والتي تم انعكاسها على سطح المادة ، α : معامل الامتصاص ويمثل احتمال امتصاص فوتون واحد لكل وحدة طول.

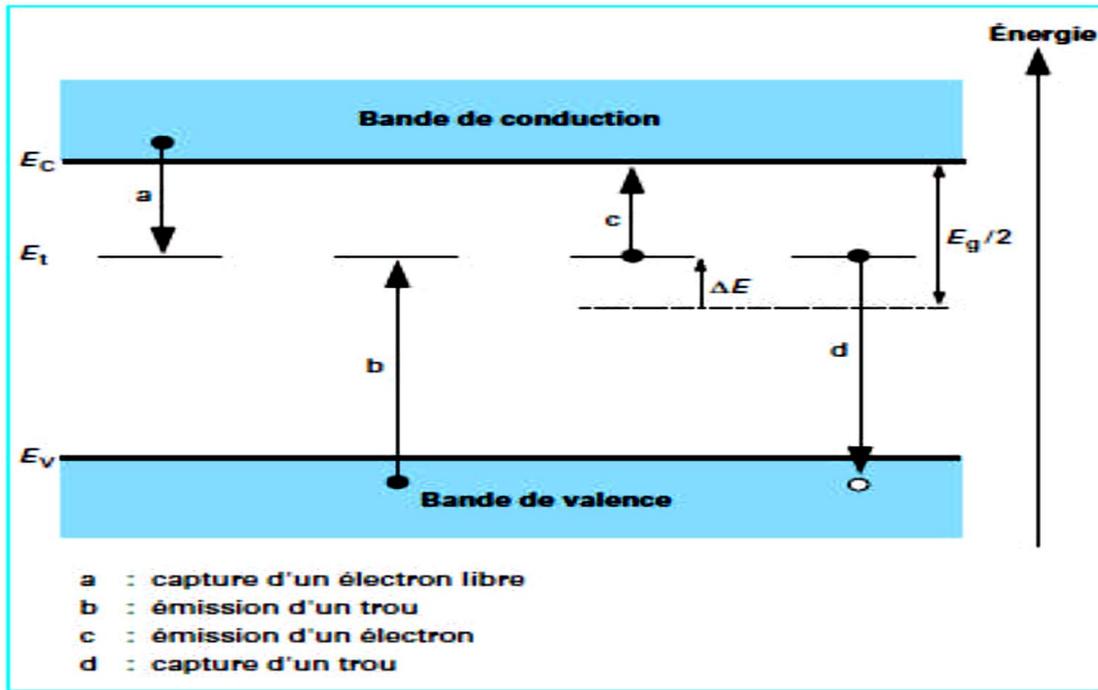
عندما تملك الفوتونات طاقة كافية لإثارة إلكترونات نطاق التكافؤ وانتقالها الى نطاق التوصيل، يتم في هذه الحالة توليد الأزواج (إلكترون-ثقب). هذه الظاهرة يبنى عليها مبدأ عمل الخلايا الشمسية.

يتم حساب معدل توليد الأزواج (إلكترون-ثغرة) والذي يرمز له: $G(x)$ ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) بالعلاقة التالية :

$$G(X) = \alpha \cdot (1 - R)I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad \text{I-6}$$

4-1 إعادة ارتباط شوكلي-ريد-هول:

في بلورات حقيقية، توجد أنواع كثيرة من العيوب والشوائب (بخلاف التطعيم)، ليست كل العيوب البلورية سيئة، بل قد يكون مرغوب فيها من أجل تحسين ناقلية المادة، إذ يمكن أن تكون كمراكز نشطة للتوليد وإعادة الارتباط غير مباشر، كما يوضحه الشكل (4-1) التالي:



الشكل 4-1: الانتقالات العنصرية لتوليد-إعادة الارتباط شوكلي-ريد-هول

هذه المركز النشطة للعيوب البلورية ستنشئ مستويات طاقة فرعية تقع في نطاق الطاقة الممنوع، تجعل التوليد وإعادة الارتباط لحاملات الشحنة يحدث عدة مرات.

وفي أبسط الحالات:

- توليد زوج (إلكترون-ثقب) يكون نتيجة لالتقاط إلكترون موجود في نطاق التكافؤ من طرف مركز نشط يملك سوية طاقة فرعية (انبعاث ثقب)، بحيث يكون مسبق بانتقال إلكترون من سوية طاقة فرعية الى نطاق التوصيل (انبعاث إلكترون حر) (الشكل 4-1، $b + c$).

- إعادة الارتباط هي العملية العكسية بحيث يتم التقاط إلكترون حر من طرف مركز نشط مسبق بعودة إلكترون من سوية طاقة فرعية الى نطاق التكافؤ وارتباطه بثقب (التقاط حفرة) (الشكل I-4، (a + d).

ان حمل هاته المراكز لشحنات خلال انتقالها يكون مؤقت، وبالتالي فهي تلعب دور عيوب مانحة واخرى آخذة مثل ما هو الحال في ذرات التطعيم. إذا افترضنا ان هاته المراكز لها مستوى طاقي واحد [12] فإن عبارة المعدل الإجمالي لإعادة الارتباط تكون:

$$U_{RSH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_n(p + p_1) + \tau_p(n + n_1)} \quad (I-7)$$

حيث n_i التركيز الذاتي، n و p هما تركيز الإلكترونات والثقوب الحرة على التوالي، حيث ان شروط الانبعاث تتمثل في العلاقة التالية:

$$n_1 = n_i \exp \frac{E_t - E_{Fi}}{K.T}, p_1 = n_i \exp \frac{-(E_t - E_{Fi})}{K.T} \quad (I-8)$$

E_t : تمثل المستوى الطاقي للمصيدة القريب من منتصف النطاق الممنوع، E_{Fi} : مستوى فارمي الذاتي، τ_n و τ_p : مدة حياة الإلكترونات والثقوب على التوالي.

الحد من مدة الحياة يتناسب عكسيا مع تركيز مراكز إعادة الارتباط ومقطع الالتقاط لثقوب من جهة وللإلكترونات من جهة اخرى.

إذا كانت هناك عدة أنواع من المراكز تتشارك في عملية إعادة الارتباط، وهذا ما يحدث في كثير من الاحيان، فإن عبارة معدل إعادة الارتباط يعطى بالمجموع التالي:

$$U_{RSH} = \sum_i U_{RSH,i} \quad (I-9)$$

كل (i) تعبر عن مصيدة لمستوى طاقي في النطاق الممنوع .

5-1 إعادة الارتباط الإشعاعي:

حاملات الشحنات المثارة تعود مباشرة من نطاق التوصيل الى نطاق التكافؤ مع فقد لطاقتها عن طريق اصدار فوتونات كما يوضحه الشكل (I-5):



الشكل I-5: إعادة ارتباط إشعاعي لإلكترون من نطاق التوصيل مع ثقب من نطاق التكافؤ.

هذه العملية هامة بالنسبة للمواد ذات النطاق الممنوع المباشر، وقليلة الأهمية بالنسبة للمواد ذات النطاق الممنوع غير مباشر

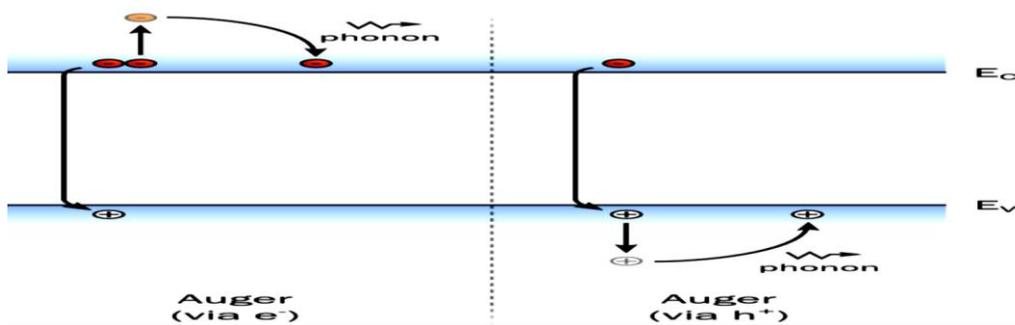
المعدل الإجمالي لإعادة الارتباط يعطى بالعلاقة التالية [13]:

$$U = B_0(n.p - ni^2) \quad (I-10)$$

حيث B_0 (cm^3/s) يمثل معامل عودة الارتباط الإشعاعي.

6-1 عودة ارتباط أوجي:

في حالة وجود تركيز عالي جدا لحاملات الشحنة هناك آلية أخرى تحدث لعودة الارتباط ليس على طريقة شوكل-ريد-هول، بحيث يحدث عودة ارتباط مباشر لإلكترون-ثقب، وطاقة الانتقال تحول في شكل حركي الى حامل شحنة آخر ثقب او إلكترون، كما يوضحه الشكل (6-1):



الشكل I-6: مثال لعودة ارتباط أوجي.

معدل اجمالي عودة الارتباط يعطى بالعلاقة [9]:

$$U = C_n n + C_p p)(np - n_i^2) \quad (I-11)$$

C_n , C_p هما معامل ارتباط اوجي لثقوب والإلكترونات على التوالي.

7- إعادة الارتباط السطحي:

في سطح المادة توجد عدة عيوب ذاتية، ناشئة مثلا عن: تحطم الروابط ما بين الذرات، وجود خلل في دورية الشبكة، وجود ذرات أجنبية، هاته العيوب تشكل مستويات طاقة تقع في النطاق الممنوع، كما أن هاته العيوب يمكن ان تلعب دور مراكز لإعادة الارتباط، والتي يحدث العديد منها في سطح مادة نصف ناقلة، معدل عودة الارتباط في السطح لشوكلي-ريد-هول يعطى بالعلاقة التالية [13]:

$$U_s = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{(n_s + n_1)}{S_p} + \frac{(p_s + p_1)}{S_n}} \quad (I-12)$$

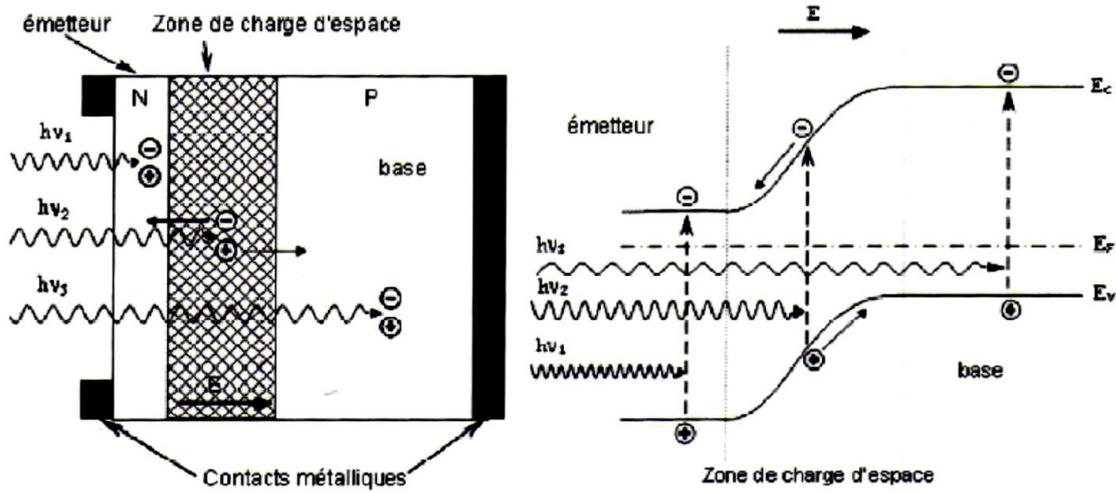
وحدة معدل عودة الارتباط السطحي هي: $(cm^{-2}.s^{-1})$ ، S_n و S_p (cm/s) هما على التوالي سرعة عودة الارتباط في السطح لكل من الإلكترونات والثقوب في السطح، n_s و p_s هما على التوالي: تركيز حاملات الشحنة في السطح.

8- مبدأ عمل الخلية الشمسية:

الخلية الشمسية هي صمام ثنائي ضوئي لوصلة PN ذات مساحة كبيرة، والتي تولد إشارة ضوئية دون مساعدة مصدر طاقي إضافي. عندما تسقط الفوتونات الضوئية على الخلية فإن جزء منها ينعكس والآخر يمتص، الفوتونات الممتصة تشارك في الفعل الكهروضوئي، التحويل الكهروضوئي يرتبط بحدوث ثلاثة طواهر فيزيائية وهي:

- امتصاص المادة لضوء
- تحويل طاقة الإلكترونات الى شحنات كهربائية
- تجميع الشحنات

من الواضح ان المواد المكونة للخلية الشمسية يجب ان تمتلك خصائص ضوئية وكهربائية تأهلها لهذا التحويل الكهروضوئي. ان الحقل الكهربائي الناشئ في الوصلة PN يؤدي الى تفريق الأزواج المولدة (ثقب-إلكترون)، الإلكترونات في جهة والثقوب في جهة أخرى كما يوضحه الشكل (7-1):



الشكل 7-1: هيكل (اليسار) ومخطط نطاق الطاقة (اليمن) للخلية الشمسية.

الفوتونات الساقطة تولد الأزواج ثقب-إلكترون في المنطقتين P وN، وكذلك في المنطقة المفرغة، وتوجه هاته الأزواج سيكون مختلف حسب كل منطقة:

- في المنطقتين P وN حاملات الشحنة الأقلية سوف تنتشر وعندما تصل إلى المنطقة المفرغة يتم دفعها من طرف الحقل الكهربائي نحو المنطقة P بالنسبة لثقوب، ونحو المنطقة N بالنسبة للإلكترونات، هذا الانتقال يولد تيار كهروضوئي.
- الأزواج المولدة في المنطقة المفرغة يحدث لها نفس الشيء، مما يولد تيار كهروضوئي آخر.

مجموع التيارين يعطي تيار فوتوني يرمز له : I_{ph} وهو تيار حاملات الشحنات الأقلية حيث يتناسب مع شدة الإضاءة.

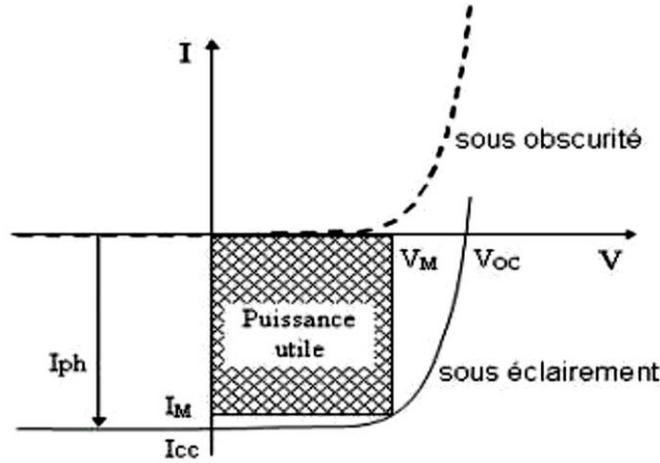
9-1 خصائص التيار الكهربائي والمخطط المكافئ لخلية شمسية:

في خلية شمسية موصولة بمقاومة كهربائية وخاضعة لضوء الشمس، ينشأ تيار يتوزع عبر المقاومة والبنية الداخلية للصمام الثنائي، التيار الإجمالي $I(V)$ هو: حاصل طرح التيار الكهربائي للصمام في الظلام من التيار الكهروضوئي، ويعطى بالعلاقة التالية:

$$I(V) = I_{obc}(V) - I_{ph} = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{KT} - 1\right) - I_{ph} \right) \quad (I-13)$$

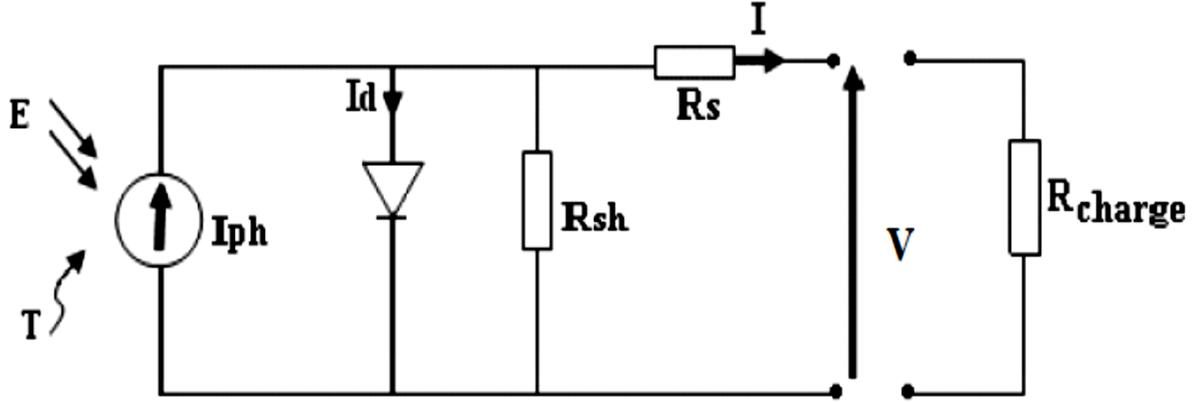
I_{ph} : هو التيار الكهروضوئي، I_{obc} هو تيار الإظلام، I_s : تيار الإشباع لصمام، q : الشحنة الكهربائية العنصرية، K : ثابت بولتزمان، T : درجة الحرارة

إن خاصية الخلية في الظلام مطابقة لخاصية الصمام الثنائي. لدينا كما هو موضح في الشكل (I-8) ، الخاصتين تيار-جهد للخلية الشمسية في حالة الظلام ممثل بالخط المتقطع وفي حالة الإضاءة ممثلة بالخط المستمر، نلاحظ ان منحنى تحت الإضاءة يقطع محور الترتيب في النقطة I_{cc} ، هذه القيمة تفسر على أنها توليد ثابت لتيار من طرف الضوء والتي تدعى تيار الدارة القصيرة، هذا التيار يتولد والخلية الشمسية مضاءة وتحت فرق جهد معدوم، أما القيمة V_{oc} فالعكس حيث تمثل فرق جهد الدارة المفتوحة، كما أن منحنى الإضاءة يمثل مجمل التيارين، التيار المتولد في حالة الضوء والتيار في حالة الظلام.



الشكل I-8: خصائص التيار الكهربائي في حالة الظلام وفي حالة الضوء لخلية كهروضوئية.

المخطط المكافئ للخلية الشمسية يمثل صمام ثنائي مثالي متصل بالتوازي مع مصدر لتيار كهربائي (الشكل I-9)، سلسلة المقاومات R_s و R_{sh} تمثل الضياع الناتج عن مقاومة الطبقات ووجود تيارات التسرب.



الشكل I-9: مخطط كهربائي حقيقي لخلية كهروضوئية.

عبارة I تكتب :

$$I = I_{ph} - I_d - I_p \quad (I-14)$$

ووفقا للمخطط المكافئ للخلية الشمسية:

$$I = I_{ph} - I_d - \left(\frac{V + I R_s}{R_{sh}} \right) \quad (I-15)$$

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{V + R_s \cdot I}{A \cdot U_T} - 1 \right) \right] - \left(\frac{V + R_s \cdot I}{R_{sh}} \right) \quad (I-16)$$

حيث A : معامل الجودة ، و $U_T = \frac{K \cdot T}{q}$

I-10 قيم الخلية الشمسية:

أهم القيم الأساسية المميزة للخلية الشمسية هي:

- تيار الدارة القصيرة: I_{CC} .
- جهد الدارة المفتوحة: V_{CO} .
- معامل الشكل: FF .
- مردود التحويل الطاقوي: η .

- الاستجابة الطيفية: RS .

1-10-1 تيار الدارة القصيرة، I_{cc} :

تتحصل على هذا التيار لما يكون الجهد بين طرفي الدارة معدوم، حيث يزداد خطياً مع شدة الإضاءة، ويتعلق بالسطح المضاء، طول موجة الإشعاع، ودرجة الحرارة.

1-10-2 جهد الدارة المفتوحة:

يتم الحصول على جهد الدارة المفتوحة عندما يكون التيار المتدفق عبر الخلية معدوم.

1-10-3 عامل الشكل:

الاستطاعة المصروفة في الدارة الخارجية من طرف الخلية الكهروضوئية المضاءة تتعلق بمقاومة الحمولة (المقاومة المربوطة بين طرفي الخلية، هاته الاستطاعة تكون أعظمية (P_{max}) من أجل نقطة تشغيل (I_{max}, V_{max}) في منحنى تيار-جهد (الشكل 1-8).

عامل الشكل يعرف بالعلاقة التالية:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (I-17)$$

1-10-4 مردود التحويل η :

المردود η يشير إلى مردود تحويل الاستطاعة، ويعرف، بأنه النسبة بين الاستطاعة العظمى المصروفة واستطاعة الضوء الساقط P_{in} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \frac{V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{in}} \quad (I-18)$$

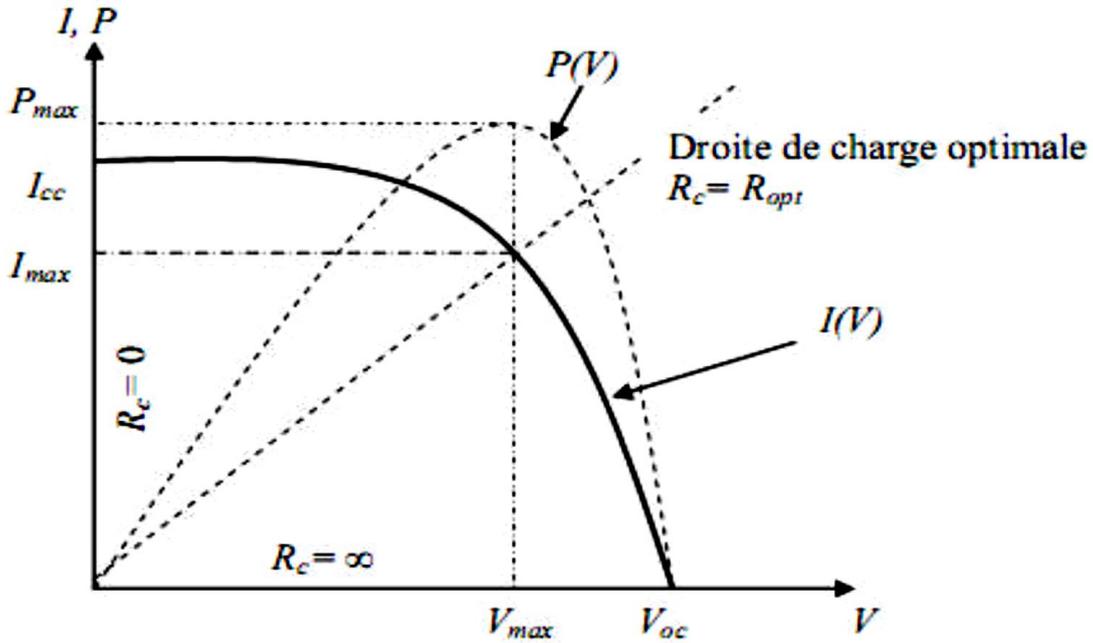
P_{in} : استطاعة الضوء الساقط وتساوي استطاعة الشمس ($P_{solaire} = 100 \text{ mW/cm}^2$).

يمكن تحسين هذا المردود عن طريق زيادة عامل الشكل، تيار الدارة القصيرة، وجهد الدارة المفتوحة.

عند درجة حرارة (T) وتحت إضاءة ثابتة، يتعلق مردود الخلية بحمولة الدارة الكهربائية حيث انه في الدارة المفتوحة.

وفي الدارة القصيرة ($R_c = \infty, I = 0, V = V_{oc}$) لا يوجد هناك تحويل لطاقة الى الخارج.

بين الحاتين السابقتين توجد قيمة مثلى لمقاومة الحمولة (R_c)، والتي تكون فيها الاستطاعة المصروفة من قبل الخلية عظمى (P_{max})، كما يوضحه الشكل (10-1).



الشكل 10-1: خصائص $I(V)$ و $P(V)$ للخلية الشمسية.

5-10-1 الاستجابة الطيفية للخلية الكهروضوئية:

الاستجابة الطيفية (RS) للخلية الشمسية هي النسبة بين تيار الدارة القصيرة المولد من طرف الخلية، واستطاعة الضوء الساقط، بدلالة مختلف الأطوال الموجية المكونة لهذا الإشعاع، ويعطى بالعلاقة التالية:

$$RS(\lambda) = \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \quad (I-19)$$

المردود الكمي الخارجي EQE للخلية هو النسبة بين عدد حاملات الشحنة المولدة وعدد الفوتونات الضوئية الساقطة لكل طول موجة ويرتبط مع الاستجابة الطيفية بالعلاقة:

$$EQE(\lambda) = RS(\lambda) \frac{hc}{\lambda q} \quad \text{I-20}$$

المردود الكمي الداخلي للخلية هو النسبة بين عدد حاملات الشحنة المولدة وعدد الفوتونات التي تخترق المادة، ويرتبط بالمردود الكمي الخارجي بالعلاقة التالية:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad \text{(I-21)}$$

معامل الانعكاس يعطى:

$$R(\lambda) = \left(\frac{n_2(\lambda) - n_1(\lambda)}{n_2(\lambda) + n_1(\lambda)} \right)^2$$

باعتبار ان المواد المتصلة تملك معامل انكسار: n_1 و n_2 .

11-1 الوصلة غير المتجانسة ومخطط نطاق الطاقة:

الوصلة غير متجانسة هي وصلة (PN) لنصفي ناقلين مختلفين أحدهما له تطعيم (N) والآخر (P)، البنية المثيرة للاهتمام في مجال الإلكترونيات هي التي تحتوي على انصاف نواقل لها نطاق طاقة ودورية شبكة متقاربين جدا.

سندرس وصلة غير متجانسة لنصفي ناقلين، نطاق الطاقة لكل منهما مبين في الشكل (11-1) [14]

يمكن إنشاء مخطط نطاق الطاقة الخاص بالوصلة غير المتجانسة وفقاً للنموذج (أندرسون) الذي يستند إلى استمرارية مستوى الفراغ، وكذلك استمرارية مستوى فيرمي عند منطقة تقابل سطحي وجهي نصفي الناقلين. نقتصر على حالة مبسطة لوصلة غير متجانسة مثالية حيث لا توجد هناك شحنات في منطقة تقابل سطحي الوجهين، بسبب وجود المصائد المرتبطة بوجود اختلاف في دورية الشبكة، وكذلك تراكم الشوائب في هاته المنطقة بسبب النمو الفوقي للوصلة غير متجانس، الشكل (11-1.a) يبين ان الوصلة تتكون من مادتين، مادة تملك فجوة طاقة كبيرة (تطعيم N)، والأخرى تملك فجوة طاقة صغيرة (تطعيم p)، نطاق الطاقة لنصفي الناقلين معا مفصول بشكل خفي بواسطة فراغ متناهي في الصغر، ومع ذلك لا نفترض استقلالية مستويات فارمي، وفي المقابل مستوى الفراغ الذي يتخلل منطقة الفصل هو مستمر، لأنه يوافق بحكم التعريف طاقة إلكترون منزوع من أحد نصفي الناقلين.

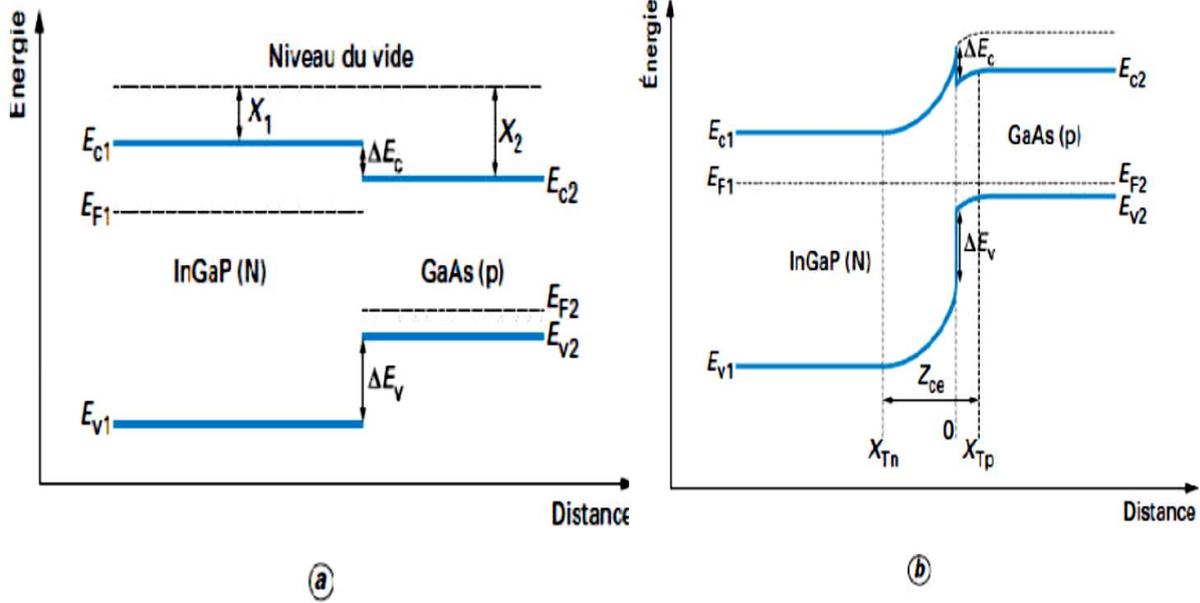
جميع مستويات الطاقة هي:

E_0 : مستوى الفراغ

E_{C1} و E_{C2} : مستوى نطاق النقل

F_1 و F_2 : مستوى طاقة فارمي

E_{V1} و E_{V2} : المستوى العلوي في نطاق التكافؤ



الشكل 11-1 مخطط الطاقة لوصلة غير متجانسة: مثال لوصلة غير متجانسة

.InGaP (N)/GaAs (P)

الألفة الإلكترونية هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من أسفل نطاق التوصيل ونعبر عنها ب:

$$X_1 = E_0 - E_{C1} \quad (I-22)$$

$$X_2 = E_0 - E_{C2} \quad (I-23)$$

نطاق الطاقة الممنوع لكلا الناقلين هو:

$$E_{G1} = E_{C1} - E_{V1} \quad (I-24)$$

$$E_{G2} = E_{C2} - E_{V2} \quad (I-25)$$

الشكل (b.11-1) يبين نطاق الطاقة بعد اتصال نصفي الناقلين مكونين وصلة غير متجانسة. حاملات الشحنة هي الآن حرة يعاد توزيعها بين نصفي الناقلين، كما أنه يتشكل مستوى فارمي موحد ثابت باعتباره في حالة توازن تارموديناميكي:

$$(E_F = E_{F1} - E_{F2})$$

بما أن مستوى الفراغ مستمر، فإن أسفل نطاق التوصيل يقدم على أنه هو نفسه الانقطاع في الألفة الإلكترونية

$$\Delta E_C = X_1 - X_2 \quad (I-26)$$

كما أن أعلى نطاق التكافؤ هو:

$$\Delta E_V = \Delta E_G - \Delta E_C \quad (I-27)$$

ΔE_V و ΔE_C قد تكون موجبة وقد تكون سالبة تبعا للمواد المختارة، حيث تتعلق بعرض نطاقي الطاقة الممنوع لكل من نصفي الناقلين، وكذلك ألفتيهما الإلكترونية (X)

في وصلة متجانسة وفي حالة توازن تارموديناميكي، جهد الانتشار يعطى بالعلاقة التالية [15]:

$$V_d = \frac{1}{q} (E_G - (E_C - E_F) - (E_F - E_V)) \quad (I-28)$$

ومن أجل وصلة غير متجانسة تصبح العلاقة السابقة:

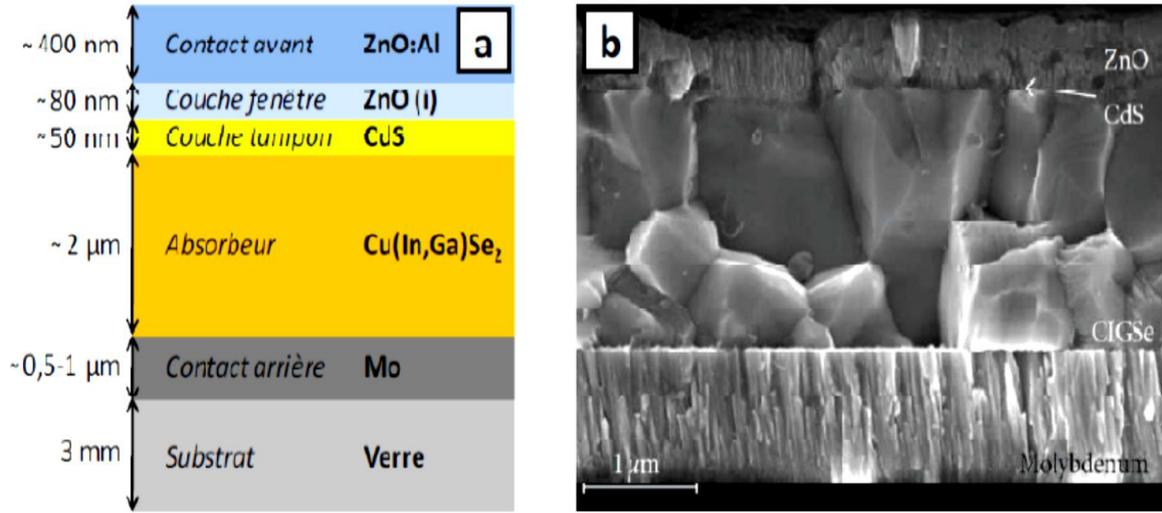
$$V_d = V_{d1} + V_{d2} = \frac{1}{q} (E_{G2} + \Delta E_V - (E_{C2} - E_F) - (E_F - E_{V1})) \quad (I-29)$$

هو الفرق بين مستوى فارمي ونطاق التوصيل وكذا نطاق التكافؤ للجهتين N و p من الوصلة.

I-12-1 الخلايا الشمسية القائمة على (CIGS)

I-12-1-1 بنية الخلية الشمسية (CIGS)

بخلاف الخلايا الشمسية لسليكون، الخلايا الشمسية (CIGS) ذات الوصلة غير متجانسة، بمعنى تملك منطقتين N و p لمادتين مختلفتين، الشكل (I-12) يبين مقطع عرضي، ومقطع مشاهد بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني.

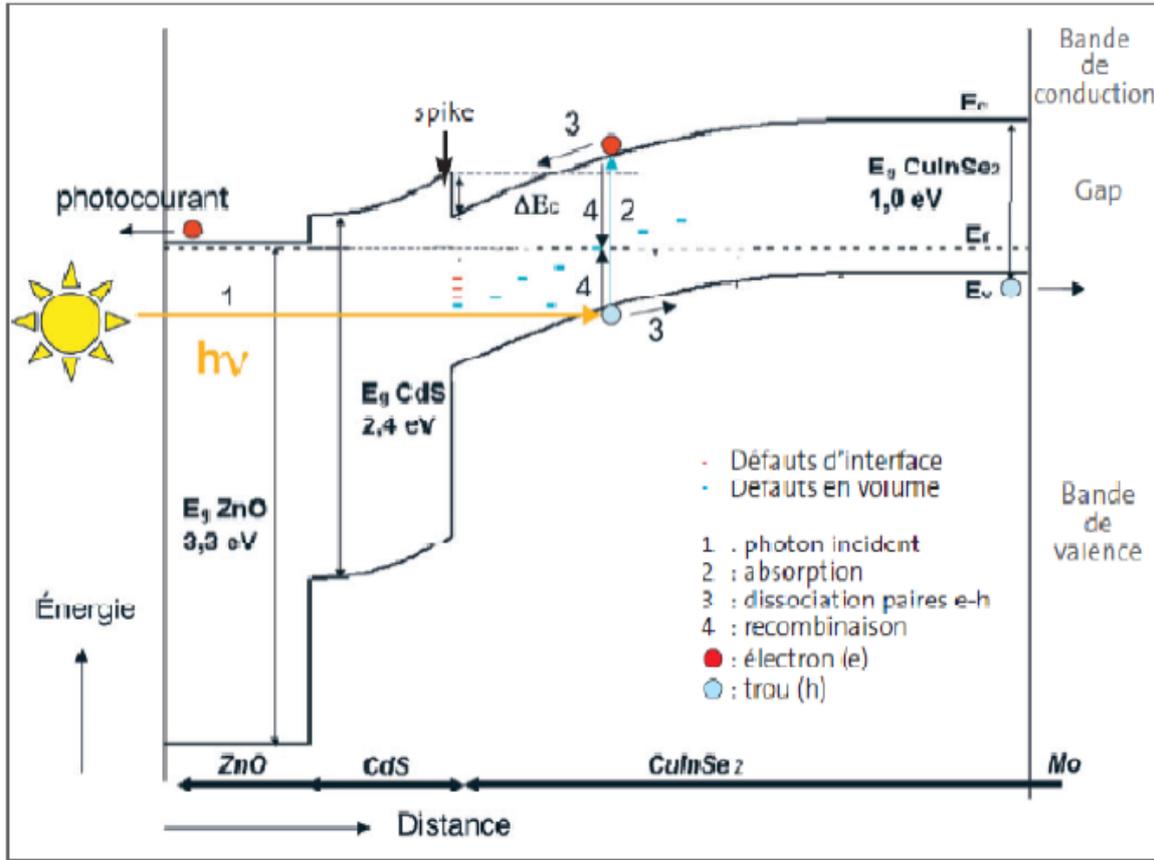


الشكل I-12: (A) مقطع لبنية خلية شمسية، (B): صورة بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني [16]

الخلية تتكون من ست طبقات رقيقة، الجزء الخلفي للوصلة عبارة عن ركيزة من الزجاج (3 mm)، فوقها طبقة رقيقة من المولبدينيوم (0.5-1 μm) حيث يشكل الاتصال الأومي الخلفي لجمع الثقوب، والطبقة الثالثة هي طبقة (CIGS) والتي تدعى طبقة الامتصاص، سمكها حوالي 2 ميكرون، والرابعة تسمى الطبقة العازلة وهي طبقة رقيقة جدا حوالي (50nm) موضوعة على سطح طبقة (CIGS) وتتكون من كبريتيد الكاديوم (CdS) (نوع n)، متبوعة بطبقة أصيلة من (ZnO) (80nm)، ثم طبقة أخرى من (ZnO) مشوبة أو مطعمة ب (Al) سمكها يتراوح ما بين (0.4 الى 1 μm) يرمز لها (ZnO:Al) وهي من النوع (n) ذات تركيز تطعيم (10^{20} cm^{-3})، مما يسمح للوصول إلى ناقلية عالية (في جوار 10^4 S.cm^{-1}). تعتبر الطبقة (CdS) ضرورية لضمان أداء جيد للخلية الشمسية حيث تسهل عملية انتقال الشحنات بين الطبقتين (CIGS) و (ZnO)، وأيضا تعمل على الحد من آلية إعادة الارتباط في واجهة منطقة الاتصال بين الطبقتين.

I-11-1 مخطط نطاق الطاقة للخلية الشمسية CIGS:

الشكل (I-13) يمثل مخطط نطاق الطاقة للخلية الشمسية (CIGS)، الوصلة الكهربائية تتكون من الطبقة (CIGS) (نوع p)، والطبقة CdS/ZnO (نوع n) [17].



الشكل I-13: مخطط نطاق الطاقة للخلاية الشمسية CIGS/CdS/ZnO [17].

بجوار واجهة تقابل سطحي CIGS/CdS، يوجد انحناء في مخطط الطاقة بسبب تغير الكمون الكهروستاتيكي الذي يتخلل الوصلة p-n، الواجهة بين طبقة CIGS والطبقة العازلة تمثل وجود انقطاع في الطاقة موجب في مستوى نطاق التوصيل لـ CIGS، هذا الانقطاع يجب ان يملك ارتفاع أمثل من أجل أداء جيد للخلاية حيث أنه إذا كان الارتفاع كبير جداً فإن ذلك يؤدي الى عرقلة مرور الإلكترونات المولدة ضوئياً، وبالتالي انخفاض شدة التيار الكهروضوئي. وإذا كان الارتفاع صغير جداً، فإنه يزداد تيار الظلام ويزداد معه الضياع عن طريق آلية إعادة الارتباط. الطبقة ZnO غير المشابهة تكمل الطبقة العازلة على المخطط الكهربائي، وذلك لتجنب الاتصال مع الطبقة (ZnO: Al) حتى لا يحدث تدهور كهربائي.

نطاق الطاقة الممنوع العالي لكل من الطبقة ZnO والطبقة العازلة يسمح بمرور الضوء المرئي (ولذلك تسمى بالطبقات النافذة) والذي يتم امتصاصه من طرف الطبقة CIGS. إذن خصائص الخلية تعتمد أساساً على الطبقات الفردية وتقابل أوجه أسطحها (الأسطح البينية)، فمثلاً الزيادة في عرض نطاق الطاقة الممنوع لـ CIGS يصاحبه ذلك زيادة في جهد الدارة المفتوحة على حساب التيار الكهروضوئي.

إيجابيات الوصلة غير متجانسة هو الحد من ضياع الطاقة الضوئية في المنطقة (n) على خلاف الوصلة المتجانسة الكلاسيكية.

12- ملخص:

في هذا الفصل قدمنا أهم المبادئ الأساسية لفهم الخلايا الشمسية، حيث تطرقنا الى بعض المفاهيم حول الإشعاع الشمسي، وعلاقته بميدان الخلايا الشمسية، ثم بعد ذلك شرحنا مبدأ عمل الخلية الكهروضوئية وخصائصها الأساسية، أيضا أهم المقادير التي لها علاقة بهذه الخصائص، وفي الأخير تطرقنا الى بعض النقاط حول الخلايا الشمسية القائمة على (CIGS).

مراجع الفصل الأول:

- [1] E. Becquerel, Compte rendu de l'Académie des Sciences, 1839, **9**, 145
- [2] E. Becquerel, Compte rendu de l'Académie des Sciences, 1839, **9**, 561
- [3] W. G. Adams and R. E. Day, Proceedings of the Royal Society of London, 1876, **25**, 113
- [4] C. E. Fritts, American Association for the Advancement of Science Proceedings. 1883, **3**, 97
- [5] C. E. Fritts, American Journal of Science. 1883, **26**, 465
- [6] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, Journal of Applied Physics, 1954, **25**, 676
- [7] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, Physical Review, 1954, **96**, 33
- [8] Y. Marouf, "Modélisation des cellules solaires en In GaN en utilisant Atlas Silvaco", Mémoire magistère, Université Mohamed kheider-Biskra, 2013.
- [9] R. Roshanak, "Réalisation des caractéristiques des cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones", Thèse Doctorat, Université de Limogès, 2008.
- [10] B. Brousse, "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques obtenus par dépôt physique", Thèse Doctorat, Université de Limogès, 2004.
- [11] F. Abdo, "Croissance de couche mince de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïques", Thèse de Doctorat à l'institut national des sciences appliqués de Lyon-France, 2007.
- [12] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 2^{ème} Edition, Masson, 1990.

[13] Y. Sayade, "Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière", thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 2009.

[14] Christian et Hélène Ngô. "Introduction à la physique des semiconducteurs". Dunod, Paris, 1998.

[15] M. Orgeret, F. D'allest."les piles solaires, le composant et ses applications", Masson, Paris New York Barcelone Milan Mexico Sao Paulo, 1985.

[16] Aurelien Duchatelet, "Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium", thèse de doctorat, (2012),
Université LILLE 1.

[17] www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2007/03/refdp_5.pdf

الفصل الثاني

الخصائص الفيزيائية لمواد الخلية الشمسية القائمة
على CIGS

II- الخصائص الفيزيائية لمواد الخلية الشمسية القائمة على CIGS:

II-1 مقدمة:

لمدة ما يقارب الأربعين عاما، والجهود تبذل في دراسة العديد من المواد، من أجل الوصول إلى خلايا كهروضوئية ذات الطبقات الرقيقة والتي تتمتع بكفاءة تحويل جيدة مع تكلفة إنتاج منخفضة. تمت دراسة مادتين بشكل خاص كما تم تصنيعهما: السليكون غير متبلور المهدرج (a-Si: H)، وتيلورايد الكادميوم (CdTe).

السليكون غير متبلور المهدرج (a-Si: H) لا يعمر طويلا بسبب عدم استقرار الهيدروجين في بنيته، كما أن وجود الكادميوم الذي يعتبر من المعادن الثقيلة والسامة، يجعل تيلورايد الكادميوم (CdTe) غير مرغوب فيه عند استعماله لمساحات واسعة. في السنوات الأخيرة تم إحراز تقدم ملحوظ في نوع آخر من المواد ذات البنية: الكالكوبيريت والتي يمكن ان نذكر من بينها: سيلينيد نحاس إنديوم $CuInSe_2$ ويرمز له CIS، ومن مركباته سيلينيد نحاس إنديوم غالسيوم $Cu(In,Ga)Se_2$ ويرمز له CIGS. CIGS و مع بنيته الكالكوبيريت يملك خصائص إلكترونية، كهربائية وضوئية مثيرة للاهتمام. نطاق طاقته الممنوع ذو طبيعة مباشرة، ومعامل الامتصاص عال جدا في مجال طيف الإشعاع الشمسي. المركب CIGS يعتبر مادة نصف ناقلة مهمة جدا في تطبيقات الخلايا الشمسية. تعتمد كفاءة الخلية الشمسية القائمة على CIGS اعتمادًا كبيرًا على خواص المواد التي تشكلها، والفهم الجيد لخواص هذه المواد ضروري من أجل تحسين مردود هذه الخلية. تتكون الخلية الشمسية القائمة على CIGS من عدة مواد ذات طبقات رقيقة تترسب على مسند. في هذا الفصل سنتطرق الى الخصائص الفيزيائية للمواد: CIGS، CdS، و ZnO والتي تشكل هذه الخلية.

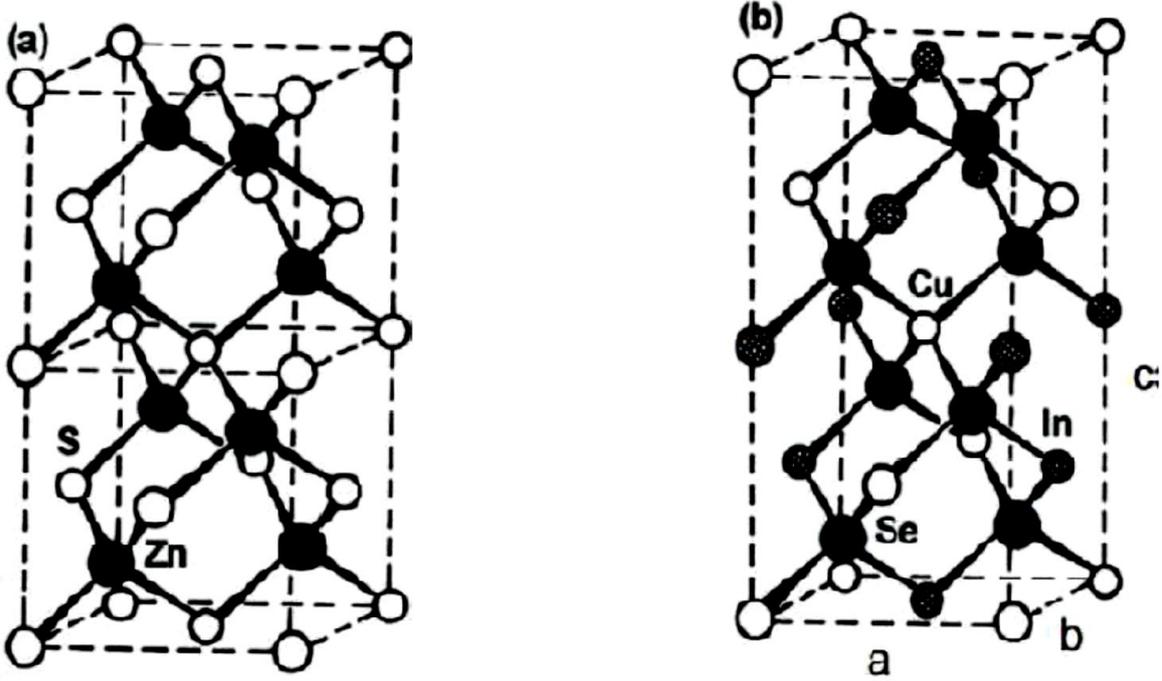
II-2 خصائص CIGS:

II-2-1 البنية البلورية:

المادة CIGS والمادة CIS ($CuInSe_2$)، هي من المواد النصف ناقلة ($I-III-VI_2$) والتي تمتلك بنية رباعية السطوح (tétragonale) المشابهة لبنية الكالكوبيريت، والتي توافق تراكب فوقي لبينيتين من نوع زنكليند (zinc-blende) للمواد (II-VI) مثل (ZnS) (الشكل I-1- a).

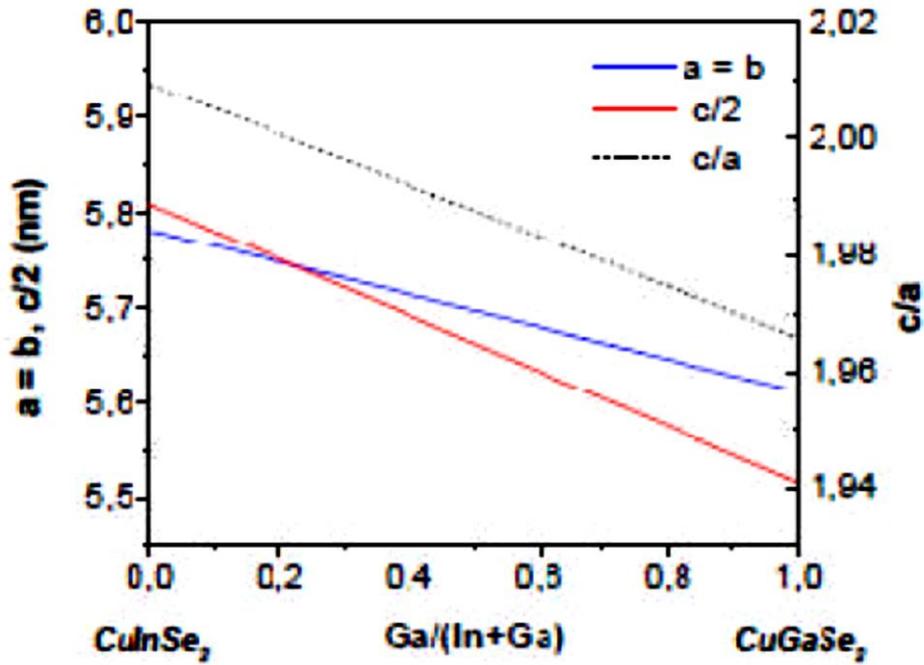
وحدة خليته ممركرة الوجوه ذات الثوابت: $a = 5.785 \text{ \AA}$ ، $c = 11.612 \text{ \AA}$ و $c/a = 2.006$ [1]. بنية الكالكوبيريت رباعية السطوح تتميز بتناوب الذرات Cu و In حيث كل ذرة من Se ترتبط مع ذرتين من Cu و In مشكلة رباعي وجوه، بينما تحاط كل ذرة من Cu او In بأربع ذرات من Se. طول الرابطة

Cu-Se هو 2.43 Å، والرابطة In-Se هو 2.57 Å، مما يعطي تشويها لرباعي السطوح بنسبة 0.3% [1]. الشكل (b-2-1) يبين البنية الجزيئية لـ CIS.



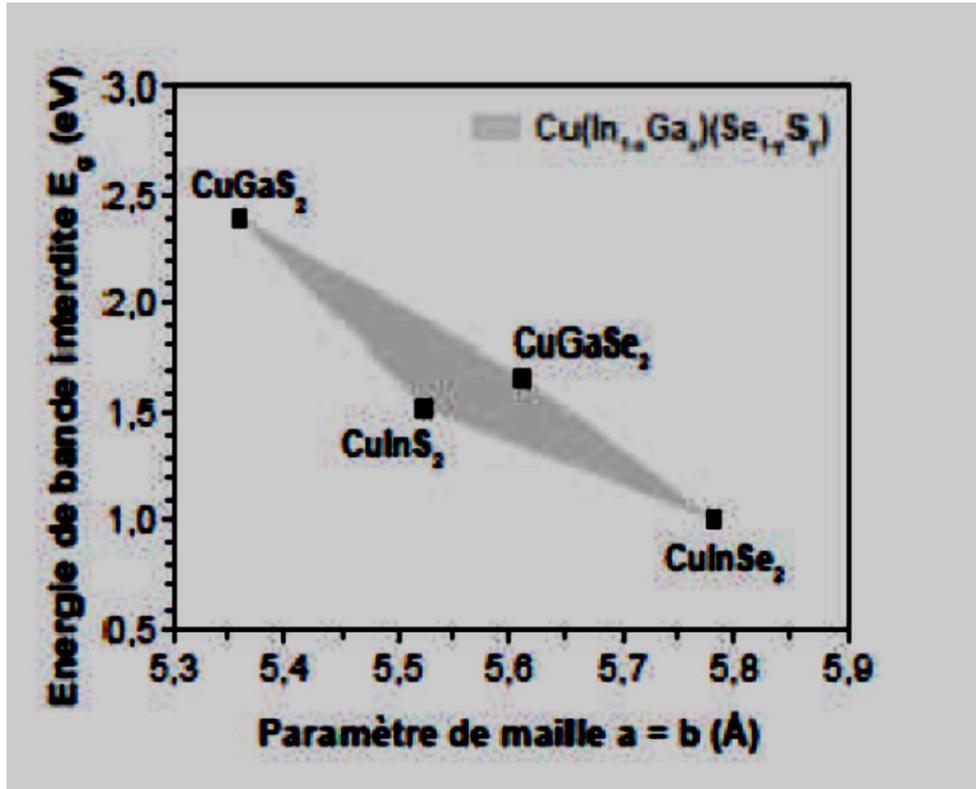
الشكل 1-1: (a): بنية الشبكة العنصرية لزنكليند (ZnS) ، (b): بنية الشبكة العنصرية للكالكوبيريت (CuInSe).

في حالة CIGS، فإن مواقع ذرات المجموعة الثالثة تشغلها الذرات In أو Ga، بنسب تتعلق بتركيب السبيكة، وتحت شروط أخرى CIGS هو عبارة عن محلول صلب للمادتين CuInSe₂ و CuGaSe₂. الشكل (3-1) يبين الفرق في البنية البلورية لثلاثة انصاف نواقل مستعملة في الخلايا الكهروضوئية.



الشكل 3-1: تغير قيم ثوابت الشبكة a و c ، والنسبة c/a بدلالة النسبة $Ga/(Ga+In)$ للمركب: $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ [6].

المخطط المبين في الشكل (5-1) يبين تغير عرض نطاق الطاقة الممنوع بدلالة ثوابت الشبكة للمركبات $CuGaSe_2$ ، $CuInSe_2$ ، $CuGaSe_2$ ، $CuInSe_2$. هذا المخطط يبين تغير عرض نطاق الطاقة الممنوع بين القيمتين 1 و $1.67eV$ للمركبين $CuInSe_2$ و $CuGaSe_2$ على التوالي، مع تغير التركيبة x للغاليوم داخل الشبكة $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$.



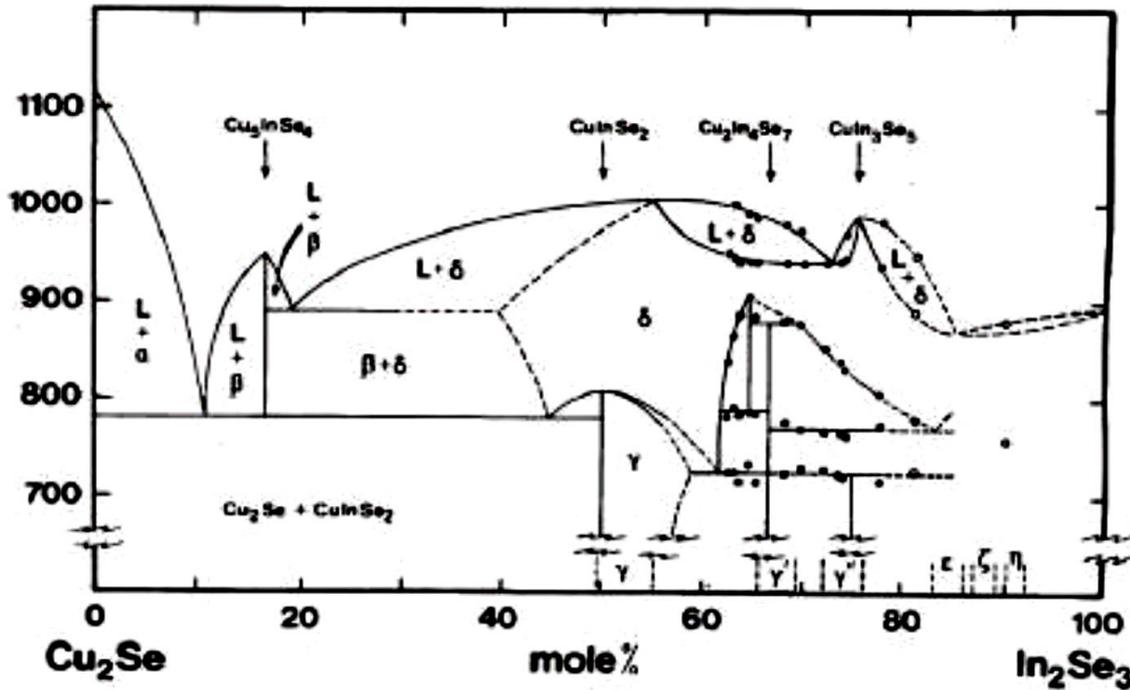
الشكل 4-1: مخطط يبين تغير عرض نطاق الطاقة الممنوع E_g بدلالة ثابت الشبكة للسبيكة الرباعية



2-2-II مخطط الطور لـ CuInSe_2 :

مخطط الطور لزوج $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ من أجل درجة حرارة تتراوح ما بين 600 و 1200°C مبين في الشكل (6-1).

مخططات الطور لنظام الثلاثي تمت دراستها من طرف العديد من المؤلفين لكن تم توجيه الاهتمام نحو مخطط طور المركبات الثنائية Cu_2Se و In_2Se_3 والتي طورت من طرف (Fearheiley) [7]، حيث أنه هناك اهتمام خاص بالأطوار الموجودة في درجة الحرارة الغرفة على طول الخط المرفق لـ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. نقطة انصهار CIS عند درجة حرارة 987°C مع وجود انتقال في الطور من الحالة سفالريت (sphalérite) فوق درجة حرارة 810°C الى الحالة كالكوبيريت أدنى درجة حرارة 810°C . الشكل (7-1) يبين مخطط الطور الثنائي للمركب CuInSe_2 .

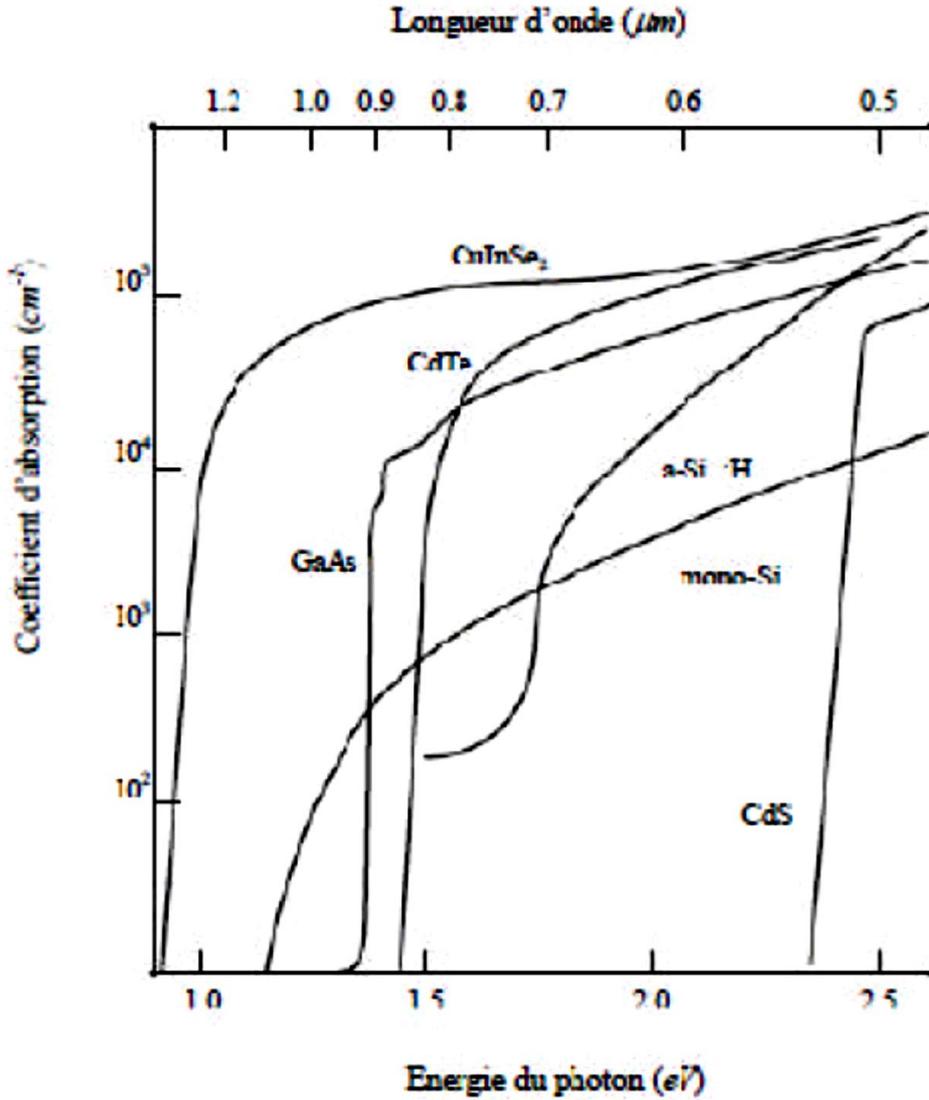


الشكل 5-1: مخطط الطور الثنائي (Cu₂Se-In₂Se₃) [8].

في معظم الحالات الأطوار الثانوية الغنية بـ Cu و In تظهر عيوب نشطة كهربائياً مبدية فجوة في الطبقة، والتي تؤثر على أداء المركب الإلكتروني القائم على النصف ناقل. يبين مخطط الطور أن الأطوار الثلاثية التالية: Cu₂In₄Se₇، Cu₃In₅Se₉، CuIn₃Se₅، Cu₅InSe₄ و CuIn₅Se₈ من المرجح ان يتم إنتاجها. الأطوار γ، γ'، γ'' مرتبطة على التوالي ب: CuInSe₂، Cu₂In₄Se₇ و CuIn₃Se₅، كما أن الطور CuInSe₂ تحت بنية الكالكوبيريت يمتد لتركيبية متكافئة من InSe₃ (50 mol %) الى تركيبية غنية من الأنديوم (55 mol %) تقريباً In₂Se₃، النسبة الذرية (Cu/In) الموافقة لهذا الطور الأحادي هي بين 0.82 و 1، وفي حالة النسبة الذرية (Cu/In) أكبر من 1، يمكن للمادة ان تحتوي على طور ثانوي من النوع Cu₂Se، وفي حالة هاته النسبة الذرية اقل من 0.82 يمكن للمادة ان تحتوي على طور ثانوي من النوع Cu₂In₄Se₇ و CuIn₃Se₅ [8].

3-2-II الخصائص الضوئية:

معامل الامتصاص لـ CuInSe₂ عال جداً حيث انه أكبر من 10⁵ cm⁻¹ في مجال الطيف المرئي والقريب من الأشعة تحت الحمراء (الشكل 8-1).



الشكل 6-1 : معامل الامتصاص للمواد: CuInSe_2 ، CdTe ، GaAs ، a-Si : H ، mono-Si و CdS [9].

بينت العديد من الدراسات بأن معامل الامتصاص α بدلالة نطاق الطاقة الضوئية E_g يكتب بالعلاقة التالية [10]:

$$\alpha = A((E - E_g)^{\frac{1}{2}})/E \quad (I-1)$$

حيث A هو ثابت التناسب ، المتعلق بكثافة الحالات المرتبطة بامتصاص الفوتون وطاقة الإشعاع .

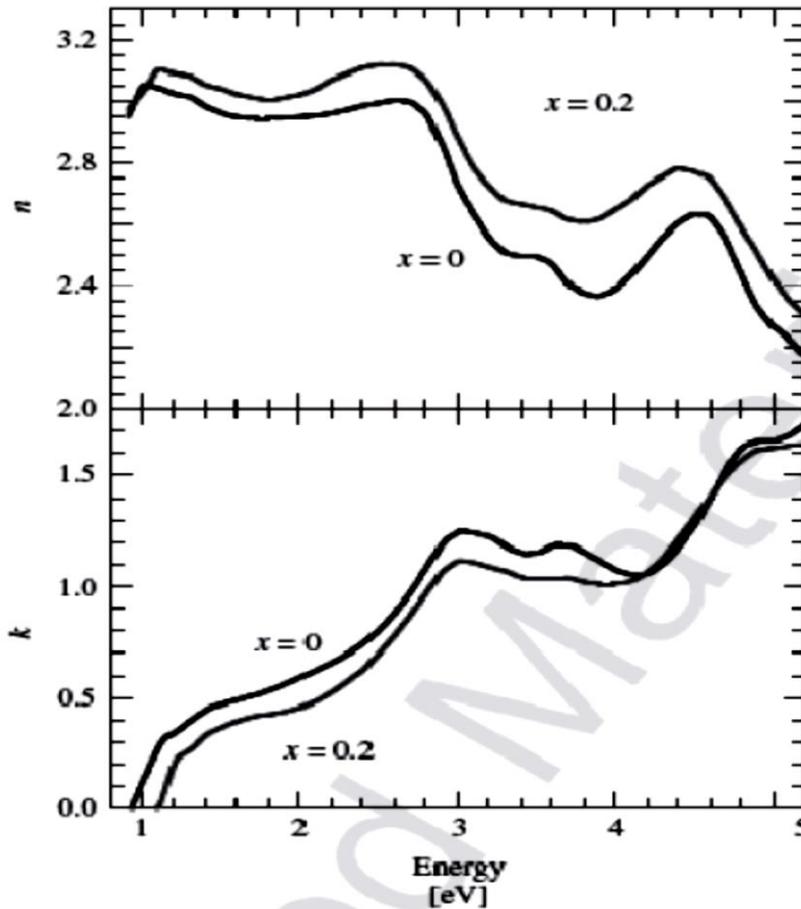
نطاق الطاقة الضوئية ل CuInSe_2 يتغير بدرجة الحرارة بواسطة العلاقة التالية:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{b+T} \quad (I-2)$$

حيث α و b ثابت. في العموم dE_g/dT من درجة -2×10^{-4} eV/K.

أجريت دراسات على $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ لمختلف تركيباته بدلالة $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ ما بين 0 و 0.1. منحنيات الشكل (9-1) تصف قرينة الانكسار المركبة $n+ik$ من أجل $x=0$ و 0.2. يمكن استعمال قرينة الانكسار من أجل حساب ثابت ضوئية اخرى مثل معامل الامتصاص α .

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (I-3)$$



الشكل 7-1: قرينة الانكسار المركبة ل CuInSe_2 و $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ من أجل $x=0$ et

[10] $x=0.2$

عرض نطاق الطاقة الممنوع ل $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ يتغير بدلالة x بين قيمتي نطاق الطاقة لكل من CuGaSe_2 و CuInSe_2 بواسطة العلاقة التالية [11]:

$$E_g = 1.035 + 0.65x - 0.264x(1 - x) \quad (I-4)$$

وبالتالي فإن CIGS عبارة عن مادة يمكن ضبط E_g فيها بين القيمتين 1.035 eV و 1.68 eV بدلالة معدل الغاليوم x .

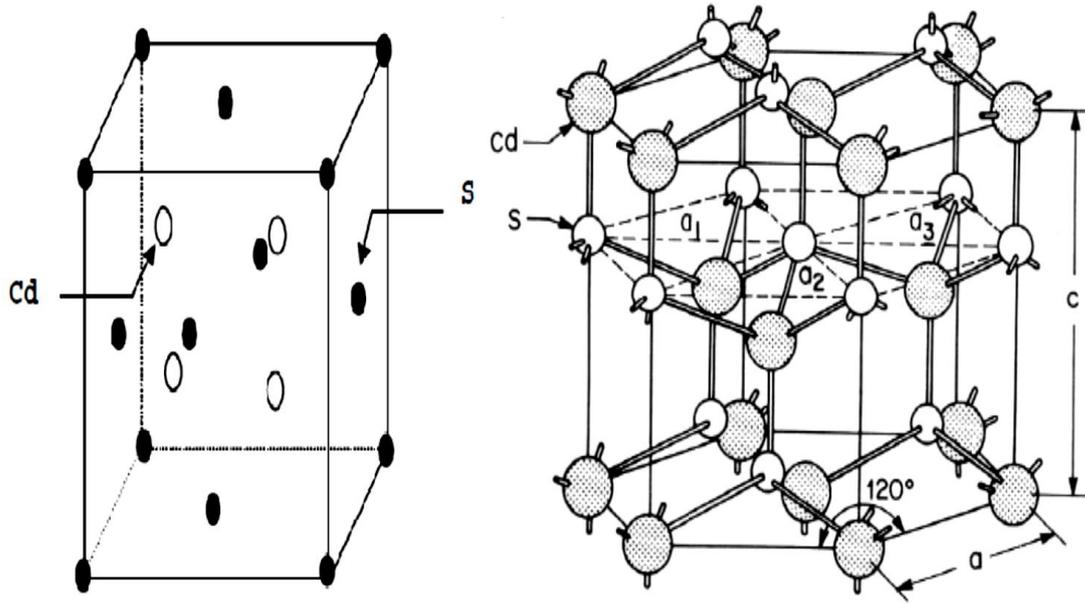
II-4-2-4 التطعيم:

إن CIGS المستخدم في الخلايا الشمسية هو من النوع p . هذا النوع من التطعيم راجع إلى العيوب البلورية المولدة لحالات آخذة (تطعيم ذاتي). مستويات الطاقة النظرية الموافقة للعيوب البلورية الرئيسية الموجودة في CIGS تتغير بدلالة معدل الغاليوم. الحالات الآخذة ترجع أساساً إلى ثغرات النحاس والاندسيوم، وإيضاً استبدال الانديوم بالنحاس. ومع ذلك فإن التطعيم p لـ CIGS راجع أساساً إلى ثغرات النحاس. لذلك فإن كثرة هذا العيب الأخير في النحاس هو أصل منشأ التطعيم p .

II-3-3 خصائص كبريتيد الكاديوم CdS:

II-3-3-1 بنية CdS:

كبريتيد الكاديوم CdS هو مادة نصف ناقلة (II-VI) يتشكل من ترابط ذرات العمود II (Cd) مع ذرات العمود VI (S) من الجدول الدوري للعناصر الكيميائية. وهو ذو بنيتين: البنية المكعبة زانك بلاند (zinc blende) لسفالريت (sphalérite) الشكل (I-10-a) والبنية السداسية وارتزيت (wurtzite) الشكل (I-11-b). كلا البنيتين يتميز بترتيب رباعي السطوح للذرات. البنية من نوع بلاند هي بنية مكعبة ممركة الوجوه (CFC) والتي شبكتها الأولية تحتوي على أربع موجبات من (Cd^{2+}) وأربع سالبات من (S^{2-}) [12]. بحيث أنه كل ذرة من أحد النوعين محاطة بأربع ذرات من النوع الآخر وبمسافة متساوية. والجميع يشكل رباعي وجوه منتظم وراسه تشغله ذرة من أحد النوعين. بنية CdS لها ثابت شبكة $a = 4.135 \text{ \AA}$ و $c = 6.74 \text{ \AA}$ ، ومن أجل الطور وارتزيت لها الثوابت الشبكية $a = 4.135 \text{ \AA}$ و $c = 6.74 \text{ \AA}$.



الشكل 8-1 : (a) بنية بلانند ل CdS، (b) بنية وارتزيت ل CdS.

II-3-2 الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكاديوم:

تم إعطاء اهتمام كبير لكبريتيد الكاديوم ذو الطبقة الرقيقة وذلك لخصائصه المثيرة في مجال التحويل الكهروضوئي الذي يلعب دور نافذة ضوئية للطبقة الماصة CdTe، كما يعتبر طبقة عازلة ل CIS/CIGS لأن ثابت شبكته يقارب ثابت شبكة CuInSe_2 ، الجدول (2-1) التالي يبين مجمل الخصائص الفيزيائية ل CdS.

بنية CdS		الخصائص
زنك-بلانند	وارتزيت	
$a_0 = 0.582$	$a_0 = 0.4135$ $c_0 = 0.664$	ثوابت الشبكة (nm)
4.87	4.82	الكتلة الحجمية (g.cm^{-3})
2.50	2.50	نطاق الطاقة E_g (eV)
	1750	درجة الانصهار ($^\circ\text{C}$)
	2.506, 2.529	قرينة الانكسار
9.3		ثابت العزل الكهربائي $\epsilon(0)$

6.3	ثابت العزل الضوئي $\epsilon(\infty)$
$0.19 m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترون m_e^*
$0.8 m_0$	الكتلة الفعالة للثقب m_h^*
3	قطر بور (Bohr) (nm)

جدول I-1: الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكاديوم عند $T=300\text{ K}$ [13]

II-3-3 الخصائص الكهربائية:

كبريتيد الكاديوم هو مادة نصف ناقلة من النوع n [14]، المقاومة المناسبة للاستعمال الكهروضوئي هي ما بين (1 و 100 أوم. سم) وذلك من أجل طبقات رقيقة يتراوح سمكها ما بين 1 و 4 ($\mu\text{ m}$) يمكن الحصول عليها فقط بعد التطعيم أو بعد تليدين حراري كاف. الخصائص الكهربائية ل CdS ذو الطبقات الرقيقة ترتبط بثوابت إعداده في المختبر [15] كمأن مقاومة الأفلام الرقيقة ل CdS التي يتم إعدادها في المختبر بطريقة التبخير من أجل درجة حرارة معينة تتعلق بسمكها. في حالة الطبقات الرقيقة ل CdS التي يتم إعدادها بطريقة (CBD)، المقاومة الكهربائية عموماً كبيرة جداً بسبب الصغر الكبير في سمك الطبقات المعدة، يمكن أن تصل إلى قيم تتجاوز ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) [16,17] وتنخفض إلى 10^{-1} و 10^3 ($\Omega \cdot \text{cm}$) [18] بعد المعالجة الحرارية.

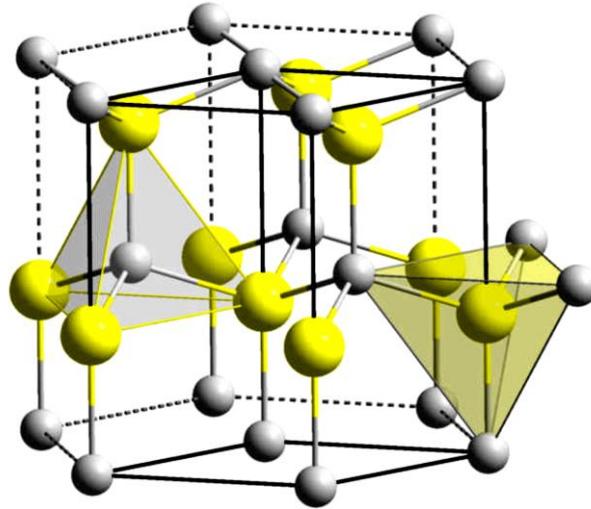
II-3-4 الخصائص الضوئية:

أفلام CdS تملك معدل نفاذية ما بين 50 و 70 % في المجال المرئي من الطيف الشمسي (520-850 nm)، مما يسمح باستخدامها كطبقات نافذة في الخلايا الشمسية. النفاذية لها علاقة بسمك، نطاق الطاقة وبنية الفيلم. الطبقة الرقيقة ل CdS هي مادة ذات نطاق طاقة مباشر، حيث أن قيمتها تتغير ما بين (2.33 و 2.56 eV) [19] أو ما بين (2.1 و 2.4 eV) [20] لدرجات حرارة مختلفة. انحياز نطاق الطاقة نحو المنطقة الزرقاء من الطول الموجي مع انخفاض درجة الحرارة تمت دراسته في المرجع [21]. نطاق الطاقة في أغلب الحالات المدروسة وفي درجة حرارة الغرفة هو (2.45 eV) [22]. قرينة الانكسار ل CdS ذو الطبقة الرقيقة هو 2.5 [23].

4-II خصائص أكسيد الزنك ZnO:

1-4-II الخصائص البنيوية:

أكسيد الزنك ZnO هو مادة نصف ناقلة ثنائية من النوع II-VI غير سامة مقارنة مع CdS. يتم تبلور أكسيد الزنك تحت النظام السداسي للبنية وارتزاييت (wurtzite). حيث كل أربع ذرات من الاوكسجين تقع في رؤوس رباعي سطوح وتحيط بكل ذرة من الزنك والعكس صحيح بالنسبة لكل ذرة من الاوكسجين الشكل (12-1).



الشكل 9-1 : البنية البلورية ل ZnO : Zn (بالون الأصفر)، O (بالون الرمادي)

2-4-II الخصائص الكهربائية:

النصف الناقل ZnO له نطاق طاقة مباشر. عرض نطاق الطاقة الممنوع يتغير حسب طريقة التحضير ومعدل التطعيم، حيث يقع بين القيمتين (3.3 و 3.4 eV) [23،24]. الخصائص الكهربائية لبلورات ZnO تعتمد وبشكل أساسي على الطريقة والظروف الديناميكية الحرارية المستخدمة لنمو هاته الأخيرة. الجدول (3-1) التالي يلخص بعض الخصائص الكهربائية ل ZnO.

مباشر	طبيعة نطاق الطاقة الممنوع
3.4 ± 0.02	عرض نطاق الطاقة الممنوع عند 300 كلفن
0.28 m0	الكتلة الفعالة للإلكترونات
0.6 m0	الكتلة الفعالة لثقوب

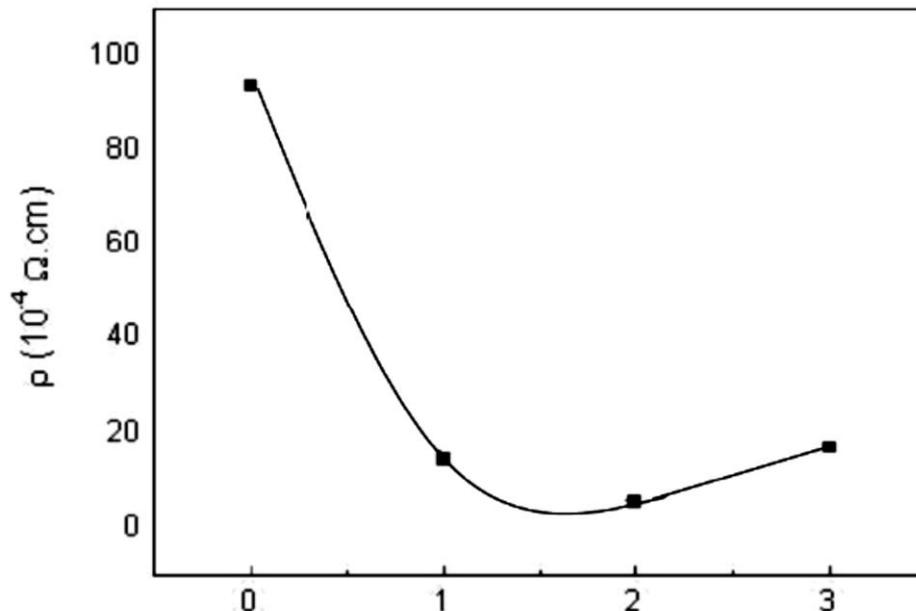
$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	كثافة الحالات لحزمة التوصيل
$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	كثافة الحالات لحزمة التكافؤ
$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	المقاومة العظمى
$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$	المقاومة الصغرى

جدول I-2: بعض الخصائص الإلكترونية ل ZnO [26]

هناك نوعان من العيوب داخل الشبكة البلورية ل ZnO، والمسؤولة عن النقل لنوع n داخل المادة. العيب الأول ذاتي (ذرة Zn في موقع بيني وثغرة الأكسجين)، والعيب الثاني مقصود.

II-3-4 المقاومة:

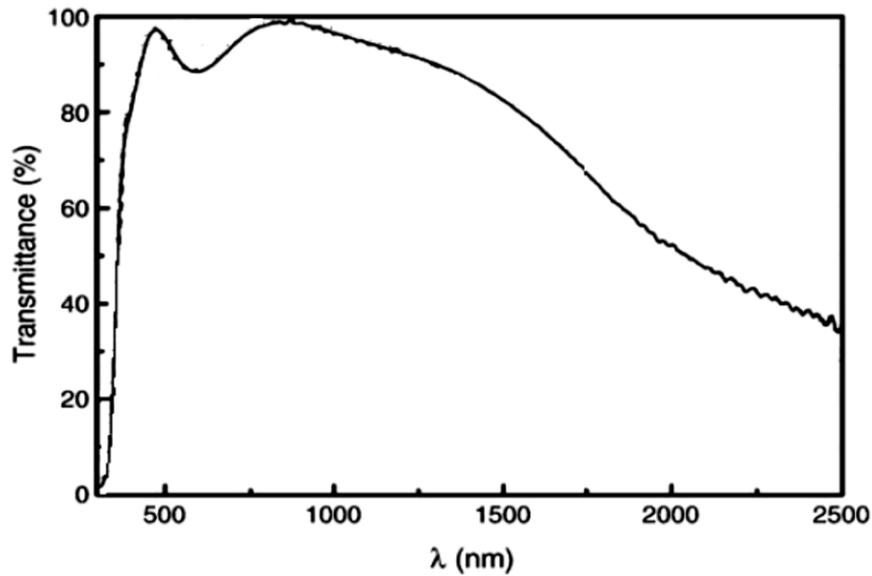
في المواد النصف ناقلة تتأثر المقاومة بعدة عوامل، مثل درجة حرارة التلدين للعيبة وايضا معدل التطعيم. (M. Sahal) [27] قام بدراسة تغير المقاومة لأفلام ZnO:Al بدلالة تركيز التطعيم ب Al الشكل (I-13). حيث لاحظ مقاومة العينات تنقص مع زيادة تركيز التطعيم ب Al الى ان تصل الى قيمة صغرى وهي $9 \Omega \cdot \text{cm}$ مع تركيز قدره 2% للألومينيوم. ثم ترجع الى الازدياد مرة اخرى.



الشكل I-10: المقاومة الكهربائية لأفلام ZnO: Al بدلالة تركيز التطعيم ل Al [26].

II-4-4 الخصائص الضوئية:

في مجال الطيف المرئي يعتبر ZnO مادة شفافة، حيث يمتلك خصائص مثيرة للاهتمام مثل عرض نطاق الطاقة الممنوع مما يسمح بمرور الأشعة من الطيف المرئي الى غاية الأشعة فوق بنفسجية. ومن جانب آخر نطاق طاقته المباشر يحفز على إعادة الارتباط الإشعاعي الجذ فعال [28]. الشكل (I-14) التالي يوضح النفاذية الضوئية ل ZnO: Al ذو الطبقات الرقيقة لدرجة حرارة تليدين 500°C.



الشكل I-11: النفاذية الضوئية للأفلام الرقيقة ZnO: Al تحت درجة حرارة تليدين 500 °C [26].

الجدول (I-3) التالي يبين بعض الخصائص الضوئية ل ZnO [29].

10 ⁴	معامل الامتصاص α (cm ⁻¹)
1.8 - 1.9	معامل الانكسار n الى 560 nm
8.7	ثابت العزل الكهربائي ϵ
80% - 90%	النفاذية T (المجال المرئي)

الجدول I-3: بعض الخصائص الضوئية ل ZnO [29].

5-II دراسات سابقة حول تأثير الأنتيمون (Sb) على أفلام Cu(In,Ga)Se_2 :

أعطى الباحثون اهتماما كبيرا لدراسة ظاهرة تأثير Sb على جودة أفلام CIGS المستخدمة في صناعة الخلايا الشمسية والتي نذكر منها:

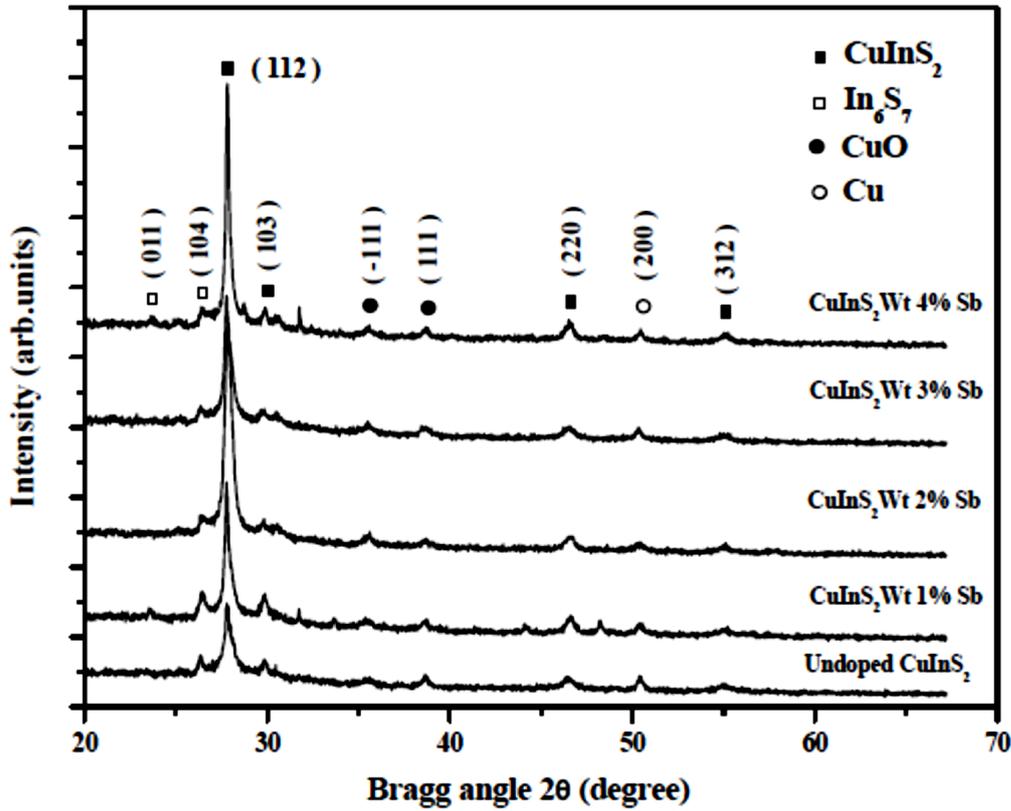
1-5-II الدراسة الأولى : الخصائص البنيوية، الضوئية، والكهربائية لأفلام CuInS_2

المطعمة بالأنتمون والمحضرة بطريقة التبخير الحراري.

في هذه الدراسة تم تحضير أفلام CIS عن طريق تطعيمها بمسحوق Sb وبنسب مختلفة من الوزن الجزيئي، ثم ترسيبها تحت درجة حرارة 400°C ولمدة ساعتين.

1-1-5-II الخصائص البنيوية :

تم تسليط أشعة X على هاته العينات فأعطت المنحنى المبين في الشكل 12-II التالي:



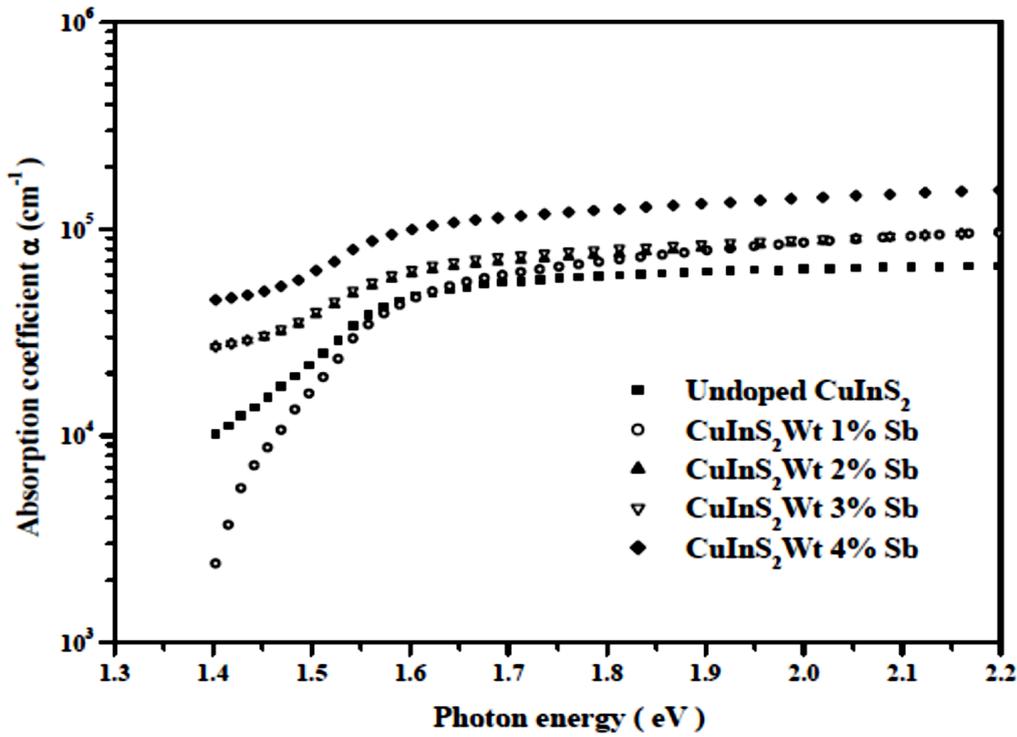
الشكل 12-II: تغيرات شدة أشعة X المحادة بدلالة زاوية براق [30].

يبين هذا المنحنى ازدياد شدة اشعة X المحادة مع زيادة نسبة التطعيم ب Sb لدى المستويات (112) الخاصة ب CuInS_2 وهذا يدل على تحسن جودة الأفلام بعد التطعيم.

كما تم حساب حجم البلورات النامية بواسطة علاقة ديبياي شيرر، ووجد ان حجم هاته الأخيرة قد تحسن من 20nm الى 50nm [30].

II-5-1-2 الخصائص الضوئية:

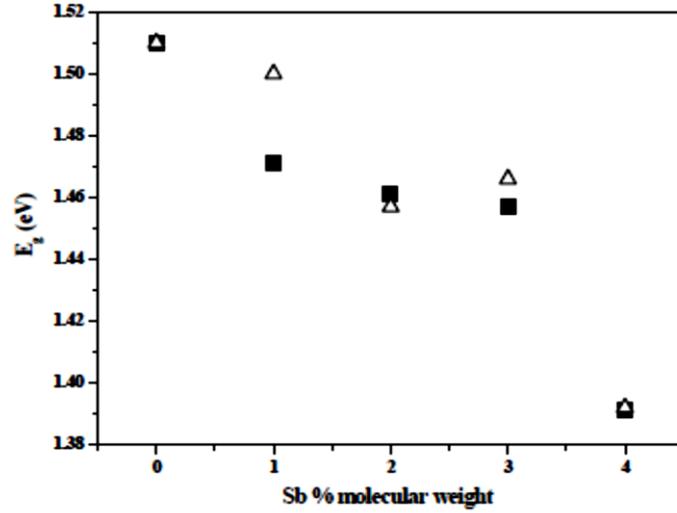
المنحنى المبين في الشكل II-13 بين تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتونات.



الشكل II-13: تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون للعينات المحضرة [30].

المنحنى يبين وجود تحسن في معاملات الامتصاص لدى العينات المطعمة خاصة في مجال الطيف المرئي، حيث ارتفع معامل الامتصاص من القيمة $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ الى القيمة 10^5 cm^{-1} [30].

كما وجد انخفاض في قيمة نطاق الطاقة كلما زادت نسبة التطعيم، والمنحنى التالي يبين ذلك.

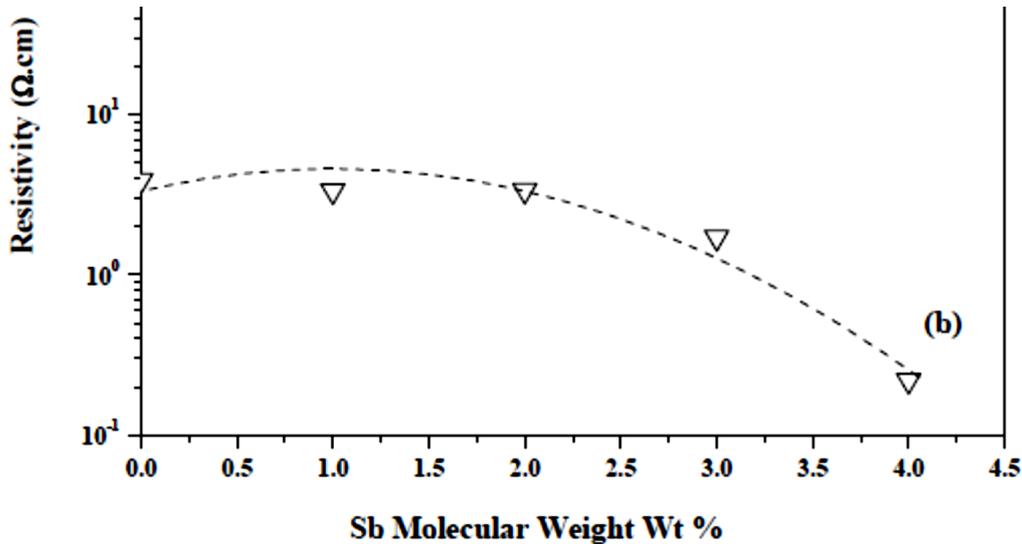


الشكل II-14: تغيرات قيمة نطاق الطاقة بدلالة نسبة التطعيم [30].

حيث وجد ان نطاق الطاقة للعينات ينخفض من القيمة 1,51ev الى القيمة 1,39 ev [30].

II-5-1-3 الخصائص الكهربائية :

المنحنى المبين في الشكل II-12 التالي يبين تناقص المقاومة للعينات المحضرة مع ازدياد نسبة التطعيم.

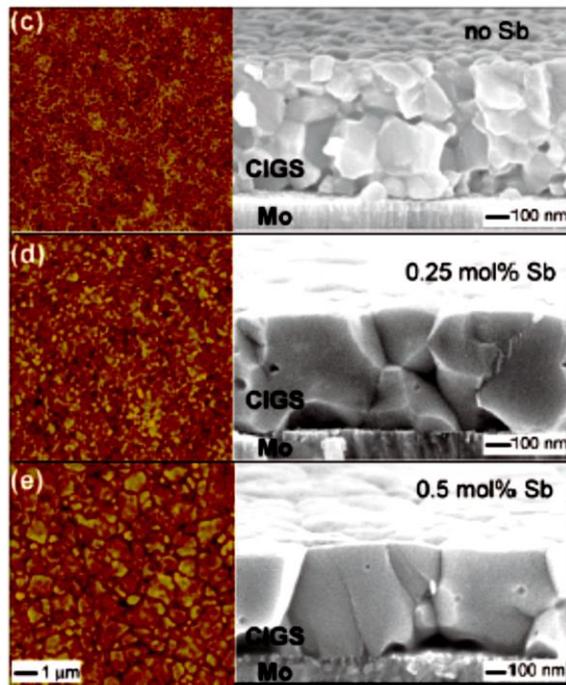


الشكل II-15: تغيرات المقاومة للعينات المحضرة بدلالة الوزن الجزيئي ل Sb [30].

حيث وجد هناك تناقص في قيمة المقاومة على مستوى العينات المطعمة من القيمة $3,9 \Omega \cdot \text{cm}$ إلى القيمة $0,22 \Omega \cdot \text{cm}$ [30].

II-5-2 الدراسة الثانية : تحسين أداء خلية شمسية قائمة على $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ من خلال التطعيم ب Sb.

في هذه الدراسة تم تطعيم أفلام CIGS بنسب مولية مختلفة من Sb، ثم ترسيبها تحت مرجة حرارة 400°C ولمدة 20 دقيقة. تم الكشف عن هاته الأفلام باستعمال المجهر الماسح الإلكتروني فأعطت الصورة المبينة في الشكل II-16 التالية:

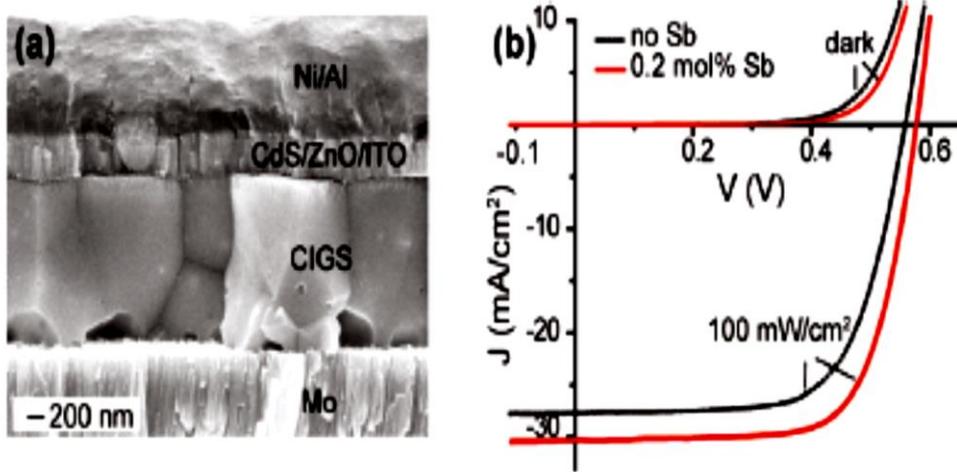


الشكل II-16: صورة بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني لمقطع من أفلام CIGS المطعمة ب Sb

[31].

حيث وجد ان حجم البلورات قد تحسن بعد التطعيم بشكل واضح.

استعمل فيلم CIGS المطعم ب 0.5 mol % في صناعة خلية شمسية فأدى ذلك الى تحسن كفاءة الخلية كما يوضحه المنحنى المبين في الشكل II-17 التالي:



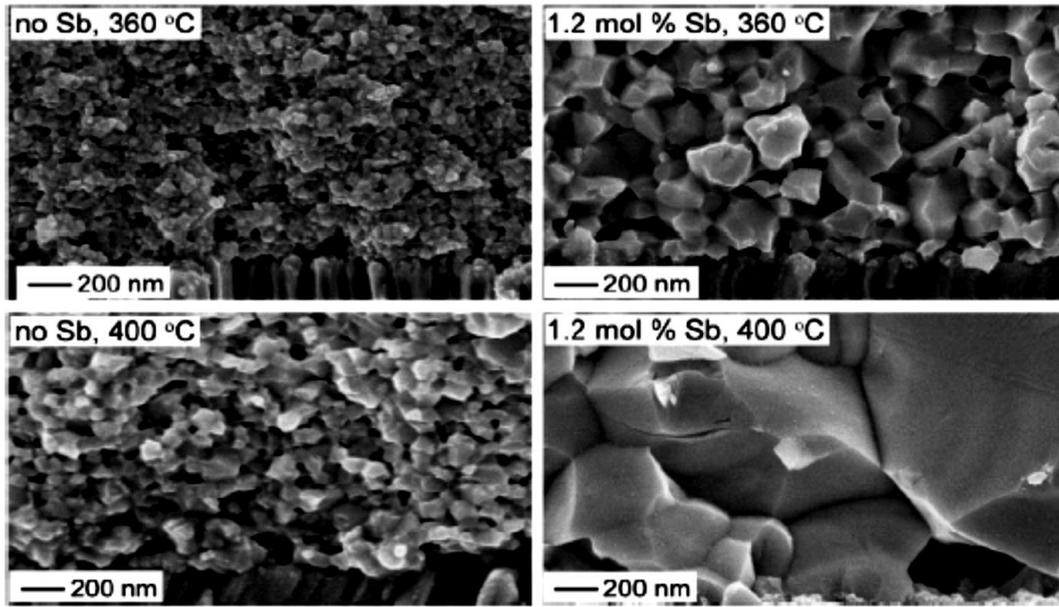
الشكل II-17: (a) صورة بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني لمقطع من الخلية الشمسية CIGS. (b) تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد للخلية الشمسية CIGS [31].

وجد ان قيمة كثافة تيار الدارة القصيرة J_{sc} قد تحسنت من 27.7 mA/cm^2 الى 30.3 mA/cm^2 ، حيث تحسن معها المرود من القيمة η 10.3% الى 12.3% [31] وقد أرجع ذلك الى ان نمو البلورات بشكل جيد بوجود Sb أدى الى النقص في كثافة الحدود الواقعة ما بين البلورات، والتي تعتبر كمراكز لإعادة ارتباط حاملات الشحنة.

II-5-3 الدراسة الثالثة : انتاج خلايا شمسية قائمة على $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ تحت درجات حرارة منخفضة و بمساعدة Sb.

في هذه الدراسة تم تحضير فلمين ل CIGS مطعمين ب Sb بنسبة 1.2 mol % وتم ترسيبهما تحت درجة حرارة منخفضة ومختلفة. الأول تحت درجة حرارة 360°C والثاني تحت درجة حرارة 400°C ، فكانت جودة الافلام كما يوضحه الشكل II-18 التالي:

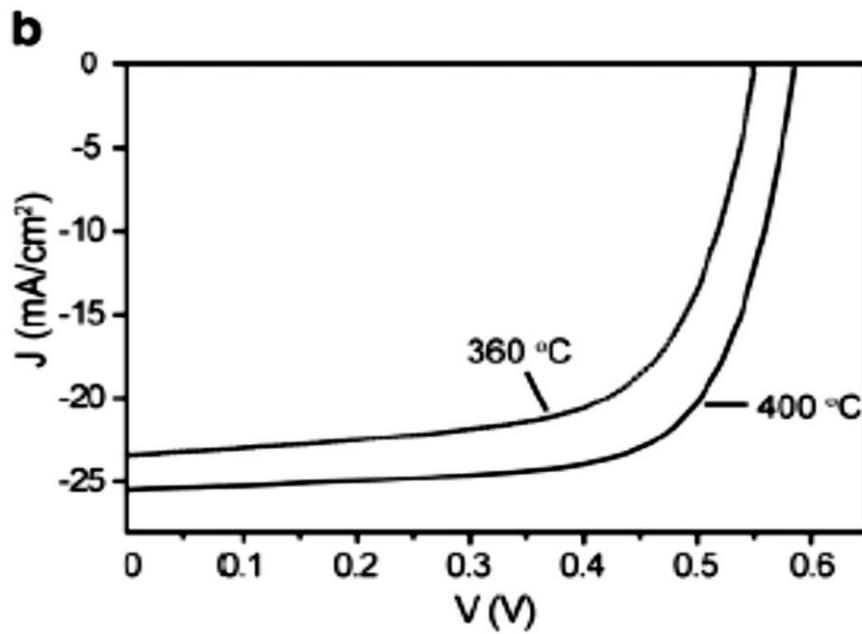
M. Yuan et al / Thin Solid Films 519 (2010) 852–856



الشكل II-18: صورة بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني لفلمي CIGS المحضرين [32].

حيث لوحظ تحسن في نمو بلورات كلا الفلمين.

استعملا هذين الفلمين في إنتاج خلايا شمسية فكان المردود كما يبينه الشكل II-19 التالي:



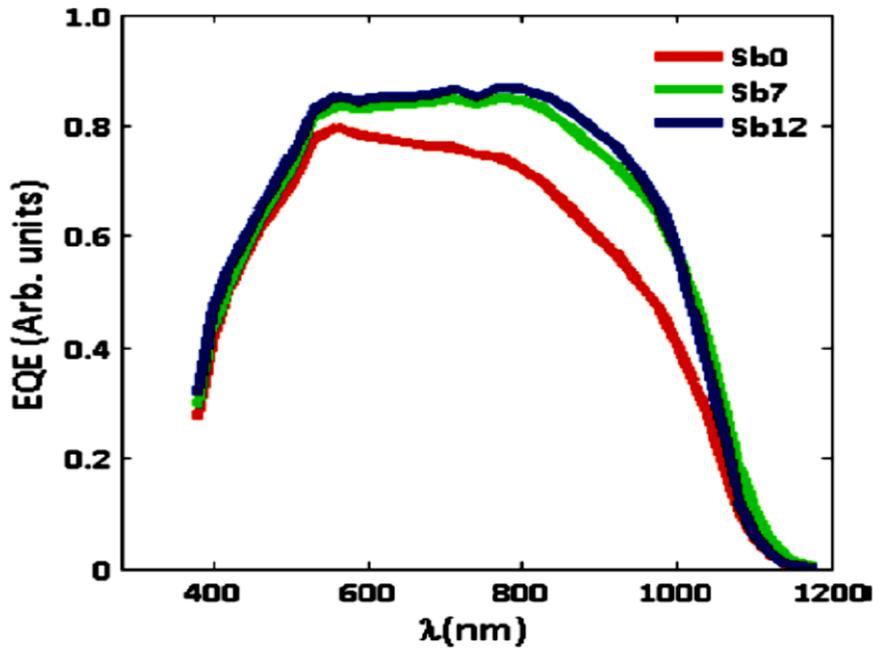
الشكل II-19: تغير كثافة التيار بدلالة الجهد للخليتين الشمسيتين [32].

مردود الخلية الشمسية المستعمل فيها طبقة من CIGS المحضرة تحت درجة 360°C قدر ب 8.4% والأخرى قدرت ب 10.5% [32].

إذن يمكن إنتاج خلايا شمسية قائمة على CIGS ذات مردود لا بأس به وتحت درجات حرارة منخفضة، وهذا بدوره يخفض من تكلفة الناتج، كما يسمح باستخدام ركائز بديلة عن الزجاج كركائز البولمر والتي من شأنها ان تكسب الخلايا الشمسية المصنوعة الخفة والمرونة.

II-5-4 الدراسة الرابعة : دراسة عيوب إلكترونية على الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة Cu(In,Ga)Se_2 وتأثير الطبقة Sb.

هذه الدراسة تم اعتمادها في بحثنا هذا من حيث مقارنة النتائج التجريبية بالنتائج النظرية المحصل عليها. حيث تم تحضير خليتين شمسيين باستعمال طبقة رقيقة من Sb وضعت بين الموليبدان Mo وطبقة الامتصاص CIGS، الأولى سمكها 7nm والثانية سمكها 12nm ومقارنتهما بالخلية الشمسية غير مستعمل فيها طبقة من Sb، فكانت النتائج المبينة في الشكل II-20 التالي:



الشكل II-20: منحنى الاستجابة الطيفية بدلالة طول الموجة الضوئية ومعامل كفاءة الكم الخارجية [33].

وجد هناك تحسن ملحوظ في الاستجابة الطيفية للخليتين المستعمل فيهما طبقة من Sb. وهذا ما أدى الى تحسن ثوابت الخلية الشمسية كما يبينه الجدول II-4 التالي:

Table 1. PV parameters of the different solar cells

Sample	$\eta(\%)$	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)
Sb0	12.1	641	28.8	65.7
Sb7	13.6	637	31.2	68.4
Sb12	13.5	646	31.8	65.9

الجدول II-4: قيم مختلفة لثوابت الخلية الشمسية CIGS [33].

حيث وجد تحسن في المردود من 12,1% الى 13,6% [33]. وعليه فإن أحسن سمك لطبقة Sb المضافة والتي تحسن من مردود الخلية الشمسية CIGS بشكل أفضل هو 7nm [33]. إذن وعلى ضوء الدراسات السابقة يمكن القول ان لل Sb آفاق مستقبلية واسعة في تطوير وصناعة الخلايا الشمسية CIGS.

II-6 الخلاصة :

الخلية الشمسية CIGS تتكون من عدة مواد ذات طبقة رقيقة موضوعة بالتوالي على ركيزة. في هذا الفصل قمنا بتقديم الخصائص العامة للمواد النصف الناقلة CIGS، CdS و ZnO والمكونة للخلية الشمسية CIGS. وهذه الخصائص تتمثل في الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الكهربائية والضوئية. كما بينا دور ال Sb في تحسين مردود هذا النوع من الخلايا الشمسية. الفهم الجيد لهذه الخصائص ضروري بغرض تحسين أداء الخلية الشمسية القائمة على CIGS.

مراجع الفصل الثاني:

- [1] J.E. Jaffe, A. Zunger, J. Phys. Chem. Sol. 64 (2003) 1547.
- [2] Charles Roger, "Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques", Thèse de doctorat, université de Grenoble, 2013
- [3] D. K. Suri, K. C. Nagpal, and G. K. Chadha, Journal of Applied Crystallography, vol. 22, no. 6, pp. 578–583, Dec. 1989.
- [4] B. Tell, J. Shay, H. Kasper, and R. Barns, Phys. Rev. B, vol. 10, no. 4, pp. 1748–1750, 1974.
- [5] K. Zeaiter, Y. Llinares, and C. Llinares, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 61, no. 3, pp. 313–329, Mar. 2000.
- [6] Aurelien Duchatelet, "Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium", thèse de doctorat, Université LILLE 1, 2012.
- [7] M.L. Fearheiley, Sol. Cells 16 (1986) 91.
- [8] Satour Fatima Zohra, "Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne⁺ et de Xe⁺ dans CuInSe₂", Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2012
- [9] Assia Bouraiou, "Elaboration et Caractérisation des Couches Mincees CuInSe₂ par Électrodéposition", thèse de doctorat, Université de Constantine, 2009
- [10] Antonio Luque, Steven Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [11] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. Journal of Applied Physics, 94(2):879, 2003.
- [12] I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; Optics and Spectroscopy 95 2 413 (2001).

- [13] Harieche Barkahoum, "Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semiconducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂", Mémoire de magister, Université de Constantine, 2006
- [14] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1-5.
- [15] J. I. B. Wilson, J. Woods, J. Phys. Chem. Sol. 34 (1973) 173.
- [16] M. Nagao and S. Wantanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 684.
- [17] K. L. Chopre and S. R. Das, Thin films solar cells, Plenum Press, New York, (1983) 295.
- [18] J. Dresner, F. V. Shalcross, J. Phys.34 (1963) 2390.
- [19] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1-5.
- [20] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crystal Growth. 285 (2005) 41-48.
- [21] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, J. Appl. Phys. 75 (3) (1994) 1557.
- [22] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York, 2002.
- [23] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films. 515 (2006) 1688-1693.
- [24] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3ème Edition JCPOS (1973).
- [25] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC.New York (1960) 19.
- [26] Chelouche Salim, "Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS", mémoire de magister, université de Sétif, 2012.

- [27] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science* 02(3)(2006)245-254 ISSN 1813-548X.
- [28] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, *Applied Surface Science* 255 (2009) 3959–3964.
- [29] Lekiket Hichem, "Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS", mémoire de magister, université de Constantine, 2008.
- [30] Ben Rabeh M, Chaglabou N and Kanzari M 2009 Structural, optical and electrical properties of annealed Sb-doped CuInS₂ thin films grown by thermal evaporation method *Chalcogenide Lett.* **6** 83–9
- [31] Yuan M, Mitzi D B, Liu W, Kellock A J, Chey S J and Deline V R 2009 Optimization of CIGS-based PV device through antimony doping *Chem. Mater.* **22** 285–7
- [32] Yuan M, Mitzi D B, Gunawan O, Kellock A J, Chey S J and Delin V R 2010 Antimony assisted low temperature processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y solar cells *Thin Solid Films* **519** 852–6.
- [33] Van Puyvelde L. *et al.*, "Electronic defect study on low temperature processed Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells and the influence of an Sb layer," *J. Phys. D. Appl. Phys*, 48, 175104, 2015.

الفصل الثالث

التعريف ببرنامج

TICAD - SILVACO

III التعريف ببرنامج TCAD-SILVACO: III-1 مقدمة:

برنامج (TCAD) (التصميم التكنولوجي بمساعدة الكمبيوتر) – SILVACO (شركة وادي السليكون) يسمح بنموذجة السلوك الفيزيائي والكهربائي للمكون الإلكتروني، بهدف توفير الوقت والاقتصاد في تكلفة الإنتاج والتطوير، أيضا القدرة على النظر في الحلول ثم اختيار الحل الأمثل من اجل رفع كفاءة أداء المركبة. في هذا الفصل سوف نقدم برنامج المحاكاة، مبدأ تشغيله، ووحدات محاكاته: ATHENA لمحاكاة التطبيقات التكنولوجية [1]، و ATLAS لمحاكاة السلوك الكهربائي للمركبة [2]. أيضا سنقوم بإعطاء مختلف الأوامر (التعليمات) والقواعد الفيزيائية لمبدأ تشغيل المحاكى ATLAS.

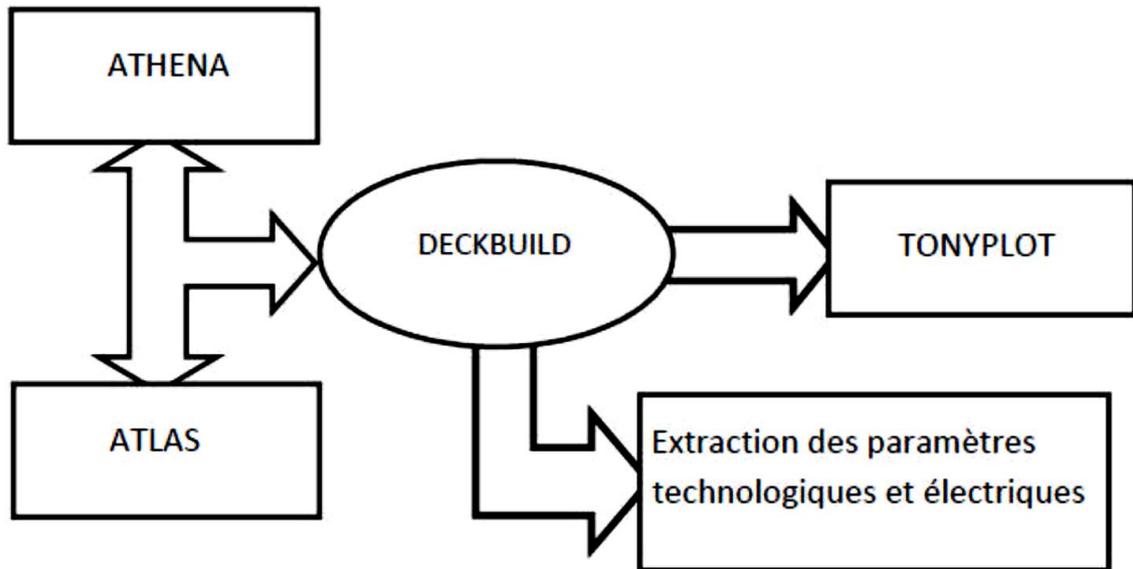
III-2 عرض البرنامج TCAD-SILVACO:

برنامج TCAD-SILVACO عبارة عن مجموعة من الأدوات التي تسمح بالمحاكاة الفيزيائية للمركبات والأنظمة الإلكترونية. أداة الحساب للبرنامج تحل المعادلات التفاضلية المتعلقة بفيزياء المركب مثل تلك المتعلقة بالانتشار أو النقل في حالة عدم وجود استمرارية هندسية. هناك أداتين رئيسيتين من أدوات المحاكاة وهما: الأولى محاكاة طريقة التصنيع ATHINA والثانية محاكاة المكون الإلكتروني ATLAS. حيث ان الأولى تسمح بمحاكاة خطوات زرع الايونات، الترسيب، الحفر، التلدين والأكسدة، والثانية تسمح بمحاكاة سلوك المكون الكهربائي المصنع مثل الصمام الثنائي أو الترانزستور. المكون الإلكتروني يمكن تمثيله من خلال بنية يتم تقسيمها الى عدة نقاط بحيث كل نقطة ترتبط بخصائصها مثل: نوع المادة، تركيز التطعيم وغيرها. أيضا كل نقطة تتميز بتركيز معين لحاملات الشحنة، الحقل الكهربائي، فرق الجهد، والتيار الكهربائي والتي يمكن حسابها.

III-2-1 البرنامج ATHENA:

يوفر برنامج محاكاة ATHENA من TCAD-SILVACO إمكانيات عامة لمحاكاة الطرق المستخدمة في صناعة أشباه الموصلات مثل: الانتشار، الأكسدة، زرع الأيونات، الحفر، وطرق الترسيب. كما يسمح بإجراء عمليات محاكاة سريعة ودقيقة لجميع خطوات التصنيع المستخدمة في التكنولوجيا CMOS، ثنائي القطب، SOI، MEMS، وإلكترونيك البصرييات، كما يوفر معلومات هامة عن تصميم وتحسين الطرق التكنولوجية مثل: تركيز حاملات الشحنة، عمق الوصلة وغيرها.

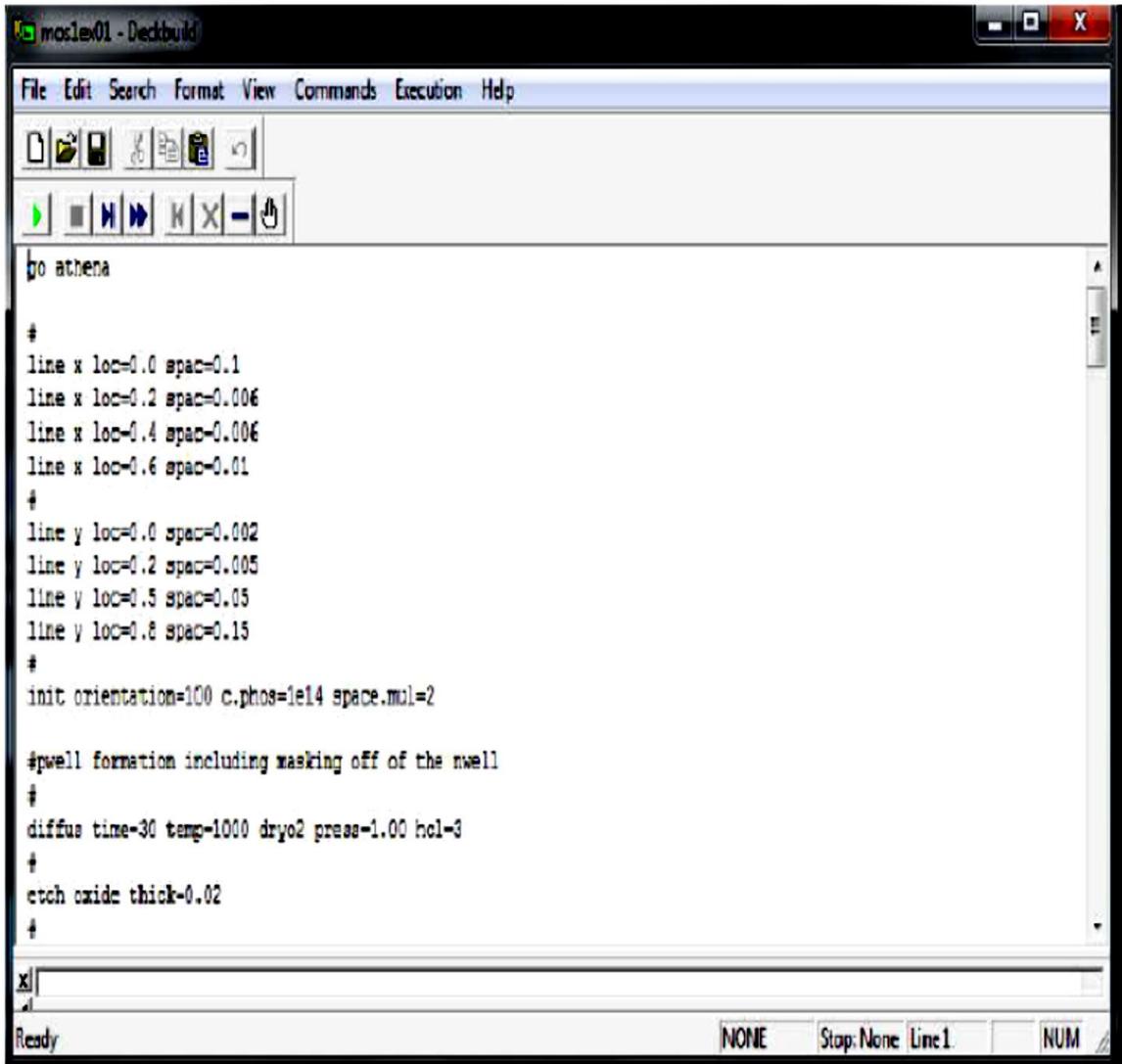
كتابة برنامج المحاكاة لمختلف المراحل التكنولوجية والظواهر الفيزيائية يتم عبر الوحدة DECKBUILD من TCAD-SILVACO، اما مشاهدة البنية المخرجة فيتم مع الوحدة TONYPLOT [1] (الشكل III-1):



الشكل III-1: الرسم التخطيطي للوحدات المستخدمة في المحاكاة ل: TCAD-SILVACO

• DECKBUILD :

ويمثل البيئة التي يتم فيها تحديد برنامج المحاكاة من خلال أوامر محددة، يمكن استخدام محاكاة متعددة تعتبر كمدخلات مع ATHENA:DECKBUILD، ATLAS، SSUPREM3، إلخ. عرض نتائج المحاكاة مثل الثوابت التكنولوجية (عمق الوصلة، تركيز حاملات الشحنة) وحتى الثوابت الكهربائية (عتبة الجهد، التيار، إلخ) يتم بمساعدة نافذة المعلومات (output Windows)، (الشكل III-2).



الشكل III-2: المحرر DECKBUILD لبرنامج TCAD-SILVACO

• TONYPLOT :

ويمثل البيئة التي يتم فيها تصور نتائج المحاكاة. حيث يعطي احتمالات كاملة لتصور وتحليل خصائص المخرجات (بنية المكون الإلكتروني، التطعيم، والخصائص الإلكترونية)، كما يمكن ل TONYPLOT ان يعطي خصائص المخرجات في بعد واحد (1D)، بعدين (2D)، أو ثلاثة أبعاد.

2-2-III برنامج المحاكاة ATLAS:

برنامج المحاكاة ATLAS هو المحاكاة لنموذجة ثنائية الأبعاد للمركبات، والتي يمكنها التنبؤ بالخصائص الكهربائية لمعظم المركبات النصف الناقلية في حالة نظام مستمر، متغير، او متكرر، بالإضافة الى السلوك الكهربائي (الخارجي)، حيث يوفر معلومات عن التوزيع الداخلي للمتغيرات مثل تركيز حاملات الشحنة، خطوط التيار، الحقل الكهربائي والجهد الخ، وكذا جميع المعطيات المهمة من اجل تحسين وتطوير الطرق التكنولوجية. ويتحقق ذلك عن طريق حل معادلة بواسون رقميا ومعادلات استمرارية الإلكترونات والثقوب لبعدين في عدد محدود من النقاط المشكلة لشبكة البنية [2].

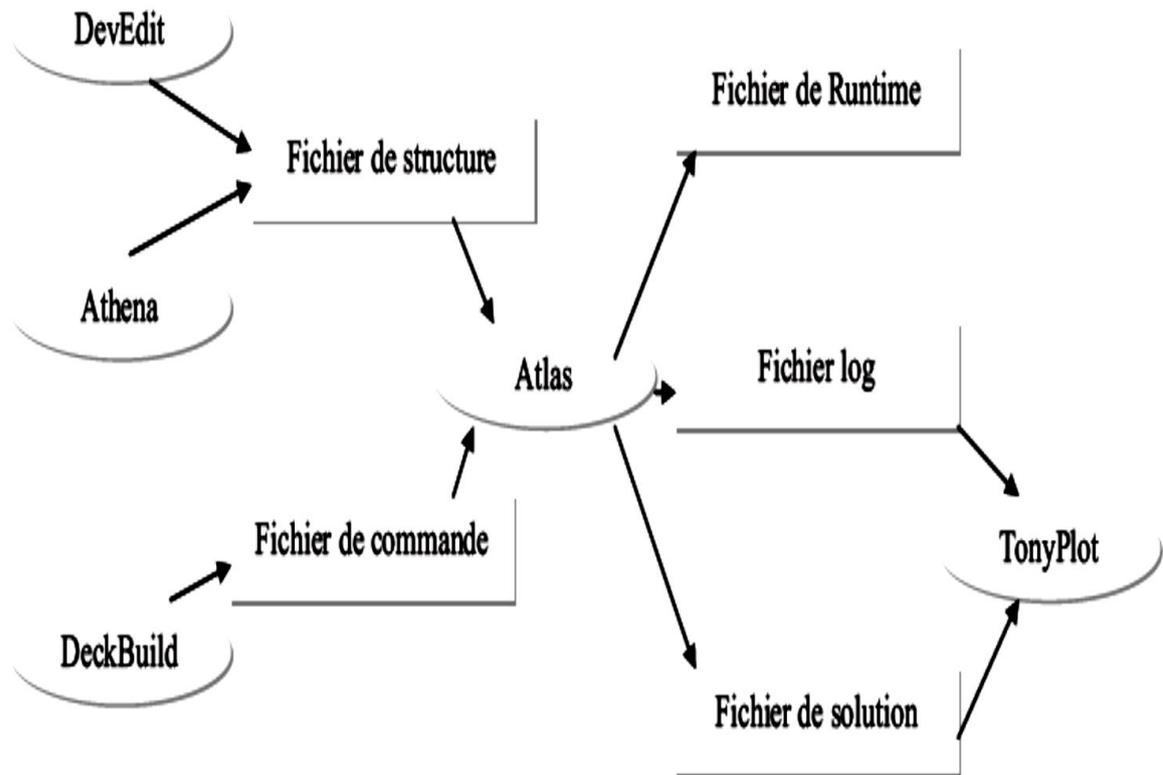
يتكون هذا المحاكي من جزأين:

- جزأ المعالجة الرقمية (طريقة التكامل، عدم الاستمرارية).
- جزأ مكون من النماذج الفيزيائية لأحدث مركبات انصاف النواقل: نماذج إعادة الارتباط، التأين من خلال التأثير، الحركية بدلالة درجة الحرارة وإحصاءات فارمي-ديراك وبولتزمان على وجه الخصوص.

هناك أدوات اخرى تتشارك مع ATLAS في الاستخدام وهي:

- **DEVEDIT** : ويمثل البيئة التي يتم فيها رسم البنية (البعد ، التطعيم ،...) والشبكة.
- **DECKBUILD** : ويمثل البيئة التي يتم فيها تحديد برنامج المحاكاة. البنية والشبكة يمكن تعريفهما أيضا في Deckbuild.
- **TONYPLOT** : ويمثل البيئة التي يتم فيها تصور نتائج المحاكاة (بنية المركب ، الخصائص الكهربائية...).
- **MASKVIEW** : محرر التخطيط.
- **OPTIMIZER** : يحسن ثوابت البنية حتى نتحصل في الاخير على قيمة الثوابت المحددة مسبقا.

يوضح الشكل (3-III) أنواع المعلومات التي تتدفق إلى داخل وخارج ATLAS.



الشكل III-3: مدخلات ومخرجات ATLAS.

III-3 منطق البرمجة:

بعد عرض البرنامج TCAD-SILVACO، تكوينه الداخلي وتشغيل ATHENA و ATLAS، سوف نقدم الآن ترتيب أوامر خاصة بمنطق برمجة ATLAS. يوجد خمس مجموعات من هاته الأوامر والتي يجب ان ترتب ترتيبا صحيحا كما في الشكل (III-4). إذا كان هذا الترتيب غير محترم تظهر لنا رسالة تشير الى وجود خطأ، كما ان البرنامج لا يعمل بشكل صحيح. على سبيل المثال إذا كانت ثوابت او نماذج المواد ليست في ترتيبها الصحيح فإن البرنامج لا يأخذها بعين الاعتبار [2].

<i>Group</i>		<i>Statements</i>
1. Structure Specification	—————	MESH REGION ELECTRODE DCPING
2. Material Models Specification	—————	MATERIAL MODELS CONTACT INTERFACE
3. Numerical Method Selection	—————	METHOD
4. Solution Specification	—————	LOG SOLVE LOAD SAVE
5. Results Analysis	—————	EXTRACT TCNPLOT

الشكل III-4: ترتيب مجموعات الأوامر الأساسية في برنامج ATLAS.

الأوامر الأساسية هي:

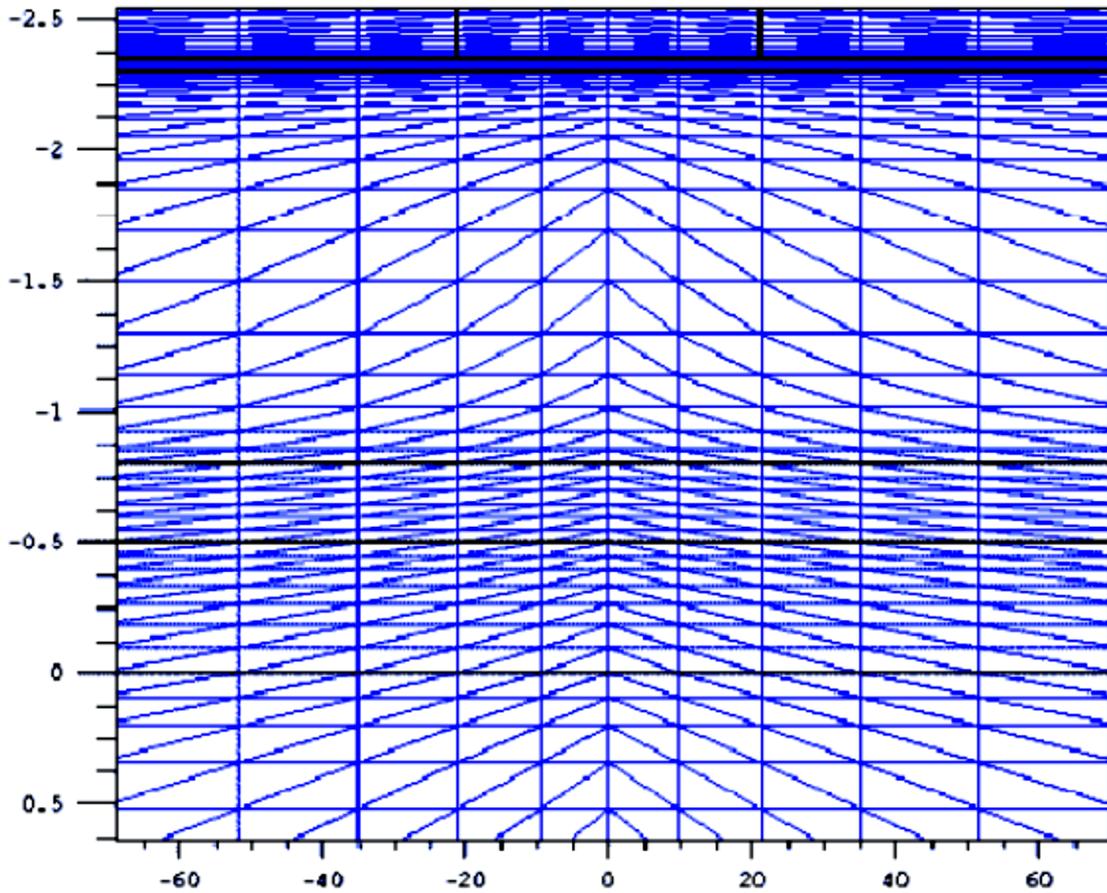
• **MESH** : يستخدم هذا الأمر لإنشاء شبكة البنية من اجل دراستها.

التنسيق العام لتعريف الشبكة هو:

X.MESH LOCATION = <VALUE> SPACING = <VALUE>

Y.MESH LOCATION = <VALUE> SPACING = <VALUE>

الشكل (III-5) مثال يوضح شبكة البنية بواسطة برنامج ATLAS.



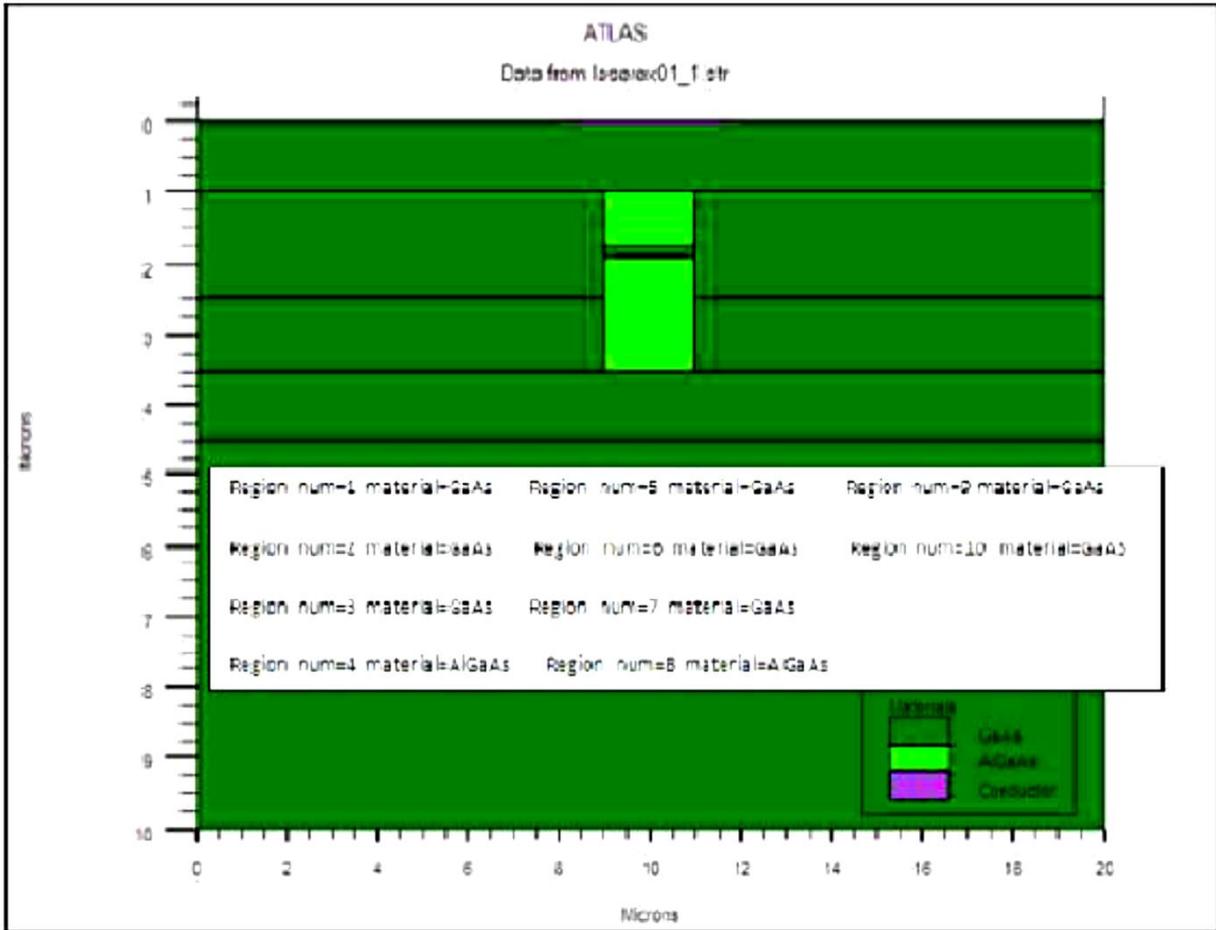
الشكل III-5: شبكة لبنية بواسطة برنامج ATLAS.

تعتمد دقة المحاكاة على حالة الشبكة. شبكة متباعدة العقد تنتج محاكاة سريعة، ولكن النتائج أقل دقة. شبكة متقاربة العقد تنتج محاكاة بطيئة، لكن نتائج أكثر دقة.

• **REGION** : بعد تعريف الشبكة، من الضروري تعريف المناطق والتي يكون تعريفها على النحو التالي :

REGION nombre = <integer><material_type>< position des paramètres >

يوضح الشكل (III-6) كيفية تحديد المواد لكل منطقة. حيث يشير رمز اللون إلى نوع المادة. المناطق لديها خطوط عمودية وأفقية تبين حدودها.

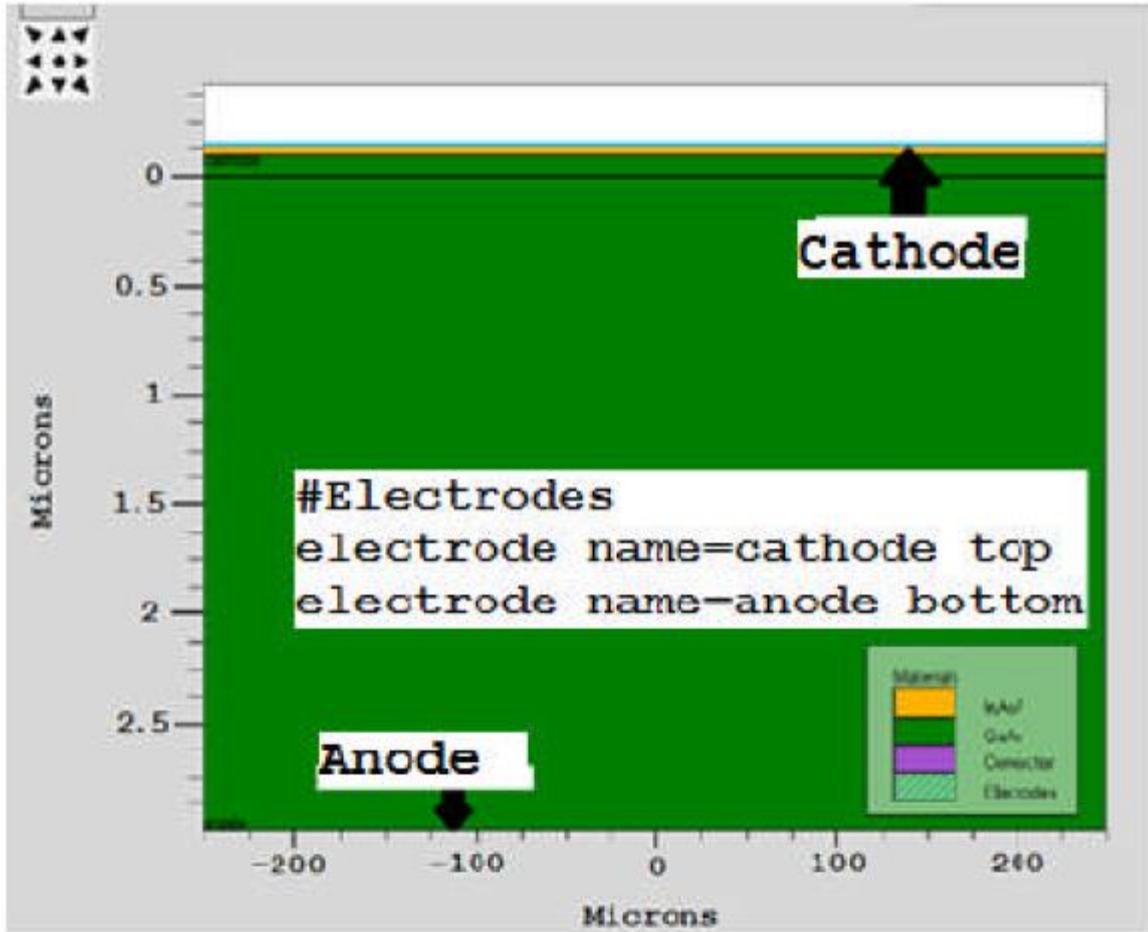


الشكل III-6: تعريف مناطق المواد بواسطة برنامج ATLAS.

• **ELECTRODE** : Atlas له 50 قطب كهربائي يمكن تعريفها على النحو التالي :

ELECTRODE NAME = < nom de l'électrode >< position des paramètres >

يوضح الشكل (III-7) موضع الأنود والكاثود في البنية.



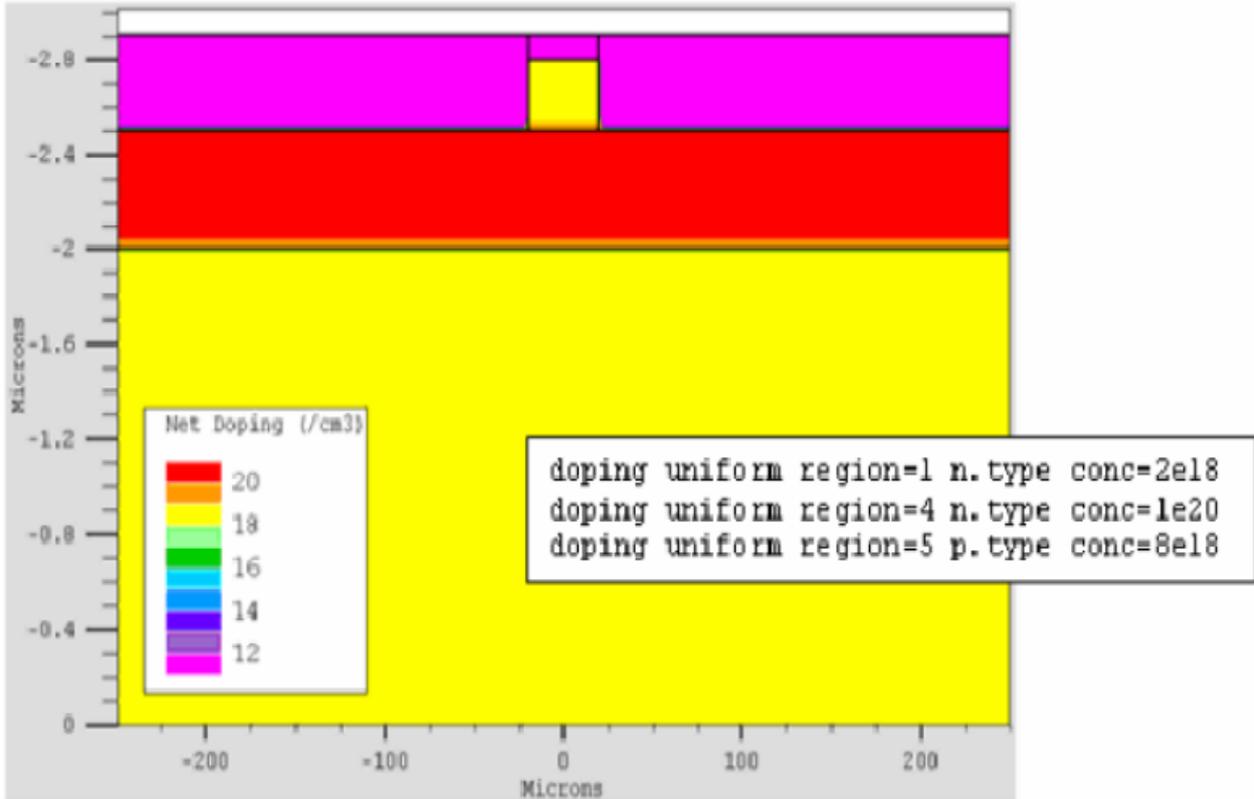
الشكل III-7: تعريف الأقطاب الكهربائية بواسطة برنامج ATLAS.

• **DOPING** : تستخدم لتحديد نوع التطعيم في المناطق.

تعريف التطعيم يكون على النحو التالي:

DOPING < type de distribution > < type de dopant > < position des paramètres >

في الشكل III-8، يتم تعريف أنواع التوزيع والتطعيم وكذلك المناطق. يمكن أن يكون التطعيم من النوع N أو P، ويمكن أن يكون نوع التوزيع موحدًا أو غوسيًا (gaussien).



الشكل III-8: توزيع التطعيم في البنية بواسطة برنامج ATLAS.

• **MATERIAL**: يتم تعريف المواد على النحو التالي :

MATERIAL < localisation >< définition du matériau >

مثال:

MATERIAL MATERIAL=CdS EG300=2.4 PERMITTIVITY=10 \

AFFINITY=3.75 MUN=10 MUP=1 NC300=2.2e18 NV300=1.8e19.

يمكن تعريف عدة ثوابت أخرى بواسطة MATERIAL، مثل: نطاق الطاقة (EG300)، السماحية (PERMITTIVITY)، الألفة الإلكترونية، (AFFINITY)، حركة الإلكترونات (MUN)، حركة الثقوب (MUP)،

كثافة الحالات لحزمة التوصيل E_c (NC300) وكثافة الحالات لحزمة التكافؤ E_v (NC300).

• **MODELS** : يحدد النماذج الفيزيائية المستخدمة في المحاكاة ويتم تعريفها على النحو التالي :

MODEL < paramètres générales > < paramètres du modèle >

يعتمد اختيار النموذج على المواد المختارة للمحاكاة.

مثال: SRH FLDMOB CONMOB

SRH هو نموذج Shockley-Read-Hall. CONMOB هو نموذج الحركية المتعلق بتركيز التظعيم. FLDMOB هو نموذج الحركية المتعلق بالحقل الكهربائي.

• **CONTACT** : تحدد مهام الأقطاب الكهربائية. ويتم تعريفها على النحو التالي:

CONTACT NAME = < name >

مثال:

CONTACT NAME = anode current

• **INTERFACE** : تحدد حدود انصاف النواقل أو العوازل. ويتم تعريفها على النحو التالي:

INTERFACE <parameters>

• **BEAM** : الضوء يتمذج في برنامج ATLAS بالتعريف التالي :

BEAM <parameters>

يتم تعريف أصل شعاع الضوء بواسطة ثوابت ونصرح بها بالتعريف: X.ORIGIN و Y.ORIGIN ، الثابت ANGLE يحدد اتجاه انتشار شعاع بالنسبة إلى المحور X بينما يصف ANGLE = 90 أن الإضاءة عمودية على السطح العلوي للخلية الشمسية.

• **METHOD** : تحدد الطريقة الرقمية المتبعة في حل المعادلات، حيث هناك ثلاثة تقنيات

: مستخدمة في برنامج SILVACO-ATLAS

طريقة: GUMMEL

طريقة: NEWTON

طريقة: blocs

يتم تعريف الطريقة وفقا للمثال التالي:

METHOD NEWTON

في هذا المثال، يتم حل المعادلات بواسطة طريقة NEWTON.

• **LOG** : تستخدم لحفظ البيانات في ملف.

المثال التالي يبين طريقة استعمال التعليمة LOG

LOG OUTFILE = myoutputfile.log

يوضح المثال تسجيل البيانات في ملف myoutputfile.log.

• **SOLVE** : هاته التعليمة تتبع التعليمة LOG. حيث تجعل حلا لنقطة أو عدة نقاط استقطاب. يتم

تعريف هاته التعليمة حسب المثال التالي:

SOLVE V2 = 0.8

SOLVE V2 = 0.9

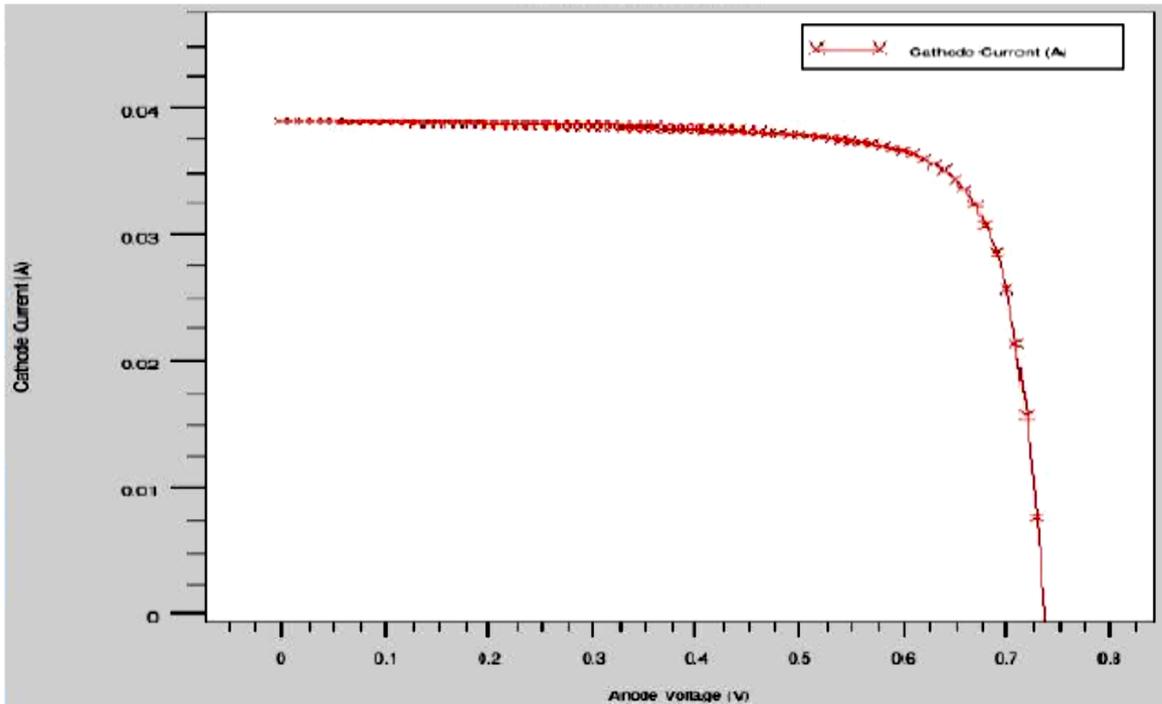
• **LOAD** : هاته التعليمة تسمح باستخراج المعطيات انطلاقا من ملف موجود.

• **SAVE** : تسمح تعليمة SAVE بتسجيل جميع المعلومات التي تم الحصول عليها في ملف.

• **EXTRACT** : هاته التعليمة تستخدم لاستخراج قيم ثوابت جد محددة لملف log و ملف الحل.

• **TONYPLOT** : النتائج والمعلومات التي تم الحصول عليها من المحاكاة يمكن عرضها بيانيا

مع TONYPLOT (الشكل III-9) :



الشكل III-9: المنحنى I(V) لخلية شمسية تم الحصول عليه بواسطة TONYPLOT من برنامج .ATLAS

III-4 القواعد الفيزيائية لمبدأ تشغيل المحاكى TCAD-SILVACO:

يعتمد جهاز المحاكاة هذا على الحلول المتزامنة لمعادلة بواسون (Poisson) ومعادلات الاستمرارية للإلكترونات والثقوب. حيث يحسب في كل لحظة ولجميع نقاط الفضاء سلسلة من العناصر المحدودة. تركيز الإلكترونات والثقوب وقيمة الجهد الكهربائي.

معادلة بواسون تبين العلاقة بين الجهد وحاملات الشحنة [2]:

$$\Delta V = -\frac{q}{\epsilon} [p - n + N_D^+ + N_A^-] \quad (\text{III-31})$$

حيث: V الجهد، q الشحنة العنصرية للإلكترونات، N_D^+ و N_A^- تركيز التطعيم للأخذات و المانحات المؤينة، n و p كثافة الإلكترونات و الثقوب.

معادلات الاستمرارية للإلكترونات والثقوب تعطى بالعلاقة:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = +\frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (\text{III-32})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (\text{III-33})$$

حيث \vec{J}_p و \vec{J}_n كثافة تيار الإلكترونات و الثقوب، G_n و G_p معامل توليد الإلكترونات و الثقوب، R_n و R_p معامل إعادة الارتباط للإلكترونات و الثقوب.

الاشتقاقات تعتمد على نظرية النقل لبولتزمان حيث ان كثافة التيارات في معادلات الاستمرارية يمكن ان تعرف بواسطة نموذج انجراف الانتشار (d'entrainment diffusion). كثافة التيارات يعبر عنها في معادلتين. الأولى توافق انجراف الشحنات بواسطة الحقل الكهربائي، والثانية توافق انتشار حاملات الشحنة [2].

$$\vec{J}_n = qn\mu_n \vec{E} + qD_n \overrightarrow{\text{grad}n} \quad (\text{III-34})$$

$$\vec{J}_p = qn\mu_p \vec{E} + qD_p \overrightarrow{\text{grad}p} \quad (\text{III-35})$$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} \quad (\text{III-36})$$

حيث : D_p و D_n معاملات الإنتشار والتي تتعلق مباشرة بحركية حاملات الشحنة بواسطة علاقة أنشتين التالية:

$$D_n = \frac{KT}{q} \mu_n \quad (\text{III-37})$$

$$D_p = \frac{KT}{q} \mu_p \quad (\text{III-38})$$

III-4 الخلاصة:

في هذا الفصل، قدمنا برنامج المحاكاة TCAD-SILVACO، طريقة تشغيله و وحدات محاكاته ATHENA و ATLAS المستخدمة لمحاكاة العمليات التكنولوجية والسلوك الكهربائي للمركبات الإلكترونية. كما قدمنا الأوامر المختلفة (التعليمات) والقواعد الفيزيائية لمبدأ تشغيل جهاز المحاكاة TCAD-SILVACO.

مراجع الفصل الثالث:

[1] Athena User's Manual, Silvaco International, 2013.

[2] S. M. Sze, Phgysics of Semiconductor Devices, 2nd edition (1982), John Wiley and Sons (New York).

الفصل الرابع

مناقشة وتحليل النتائج

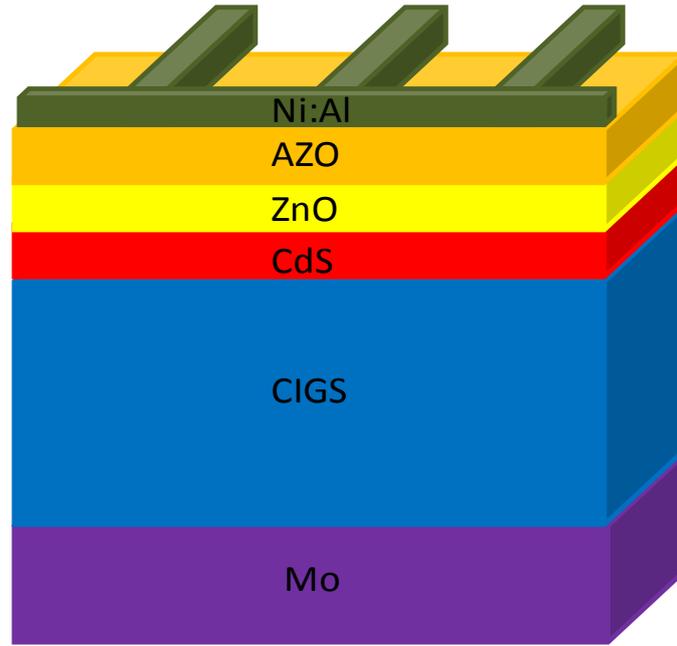
IV مناقشة وتحليل النتائج: 1-IV المقدمة:

متعددة البلورات سيلينيد نحاس إنديوم غالسيوم (CIGS) $(\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2)$ هي واحدة من أكثر المواد الواعدة المستخدمة للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة المنخفضة التكلفة والعالية الكفاءة. وذلك بسبب امتلاكها نطاق طاقة ممنوع قابل للتعديل [1]، استقرار ممتاز في الهواء الطلق [2]، مقاومة عالية للإشعاع [3]، ويمكن أن تنتج طاقة تصل إلى 919 واط / كغ [4]، وهي الأعلى لجميع الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة. في الأونة الأخيرة، أعطت خلية شمسية ذات الطبقة الرقيقة (CIGS) لمساحة سطح نشط (0.5 سم^2) أعلى مردود يقدر ب: 20.3 % [5، 6]. بذلت محاولة للحصول على مركبات عالية الكفاءة، مع عمليات الترسيب التي جرت تحت درجات الحرارة المنخفضة، عن طريق إضافة طبقة من Sb على الطبقة Mo والتي يمكن أن تزيد من حجم نمو البلورات [7-8]. كما أن إضافة الطبقة Sb يمكن أن يغير من ناقلية CIGS [9].

في هذا الفصل قمنا بمحاكاة خلية شمسية لـ CIGS بواسطة Silvaco. الهدف هو استكشاف سبب ارتفاع المردود عند إضافة طبقة Sb ومقارنة هذه النتائج النظرية مع النتائج التجريبية التي أجريت على خلية شمسية مماثلة.

2-IV بنية الخلية الشمسية CIGS:

بنية الخلية الشمسية التي قمنا بمحاكاتها والتي تتوافق مع العمل التجريبي [10] كانت كالآتي: زجاج الصودا-الجير (1 ملم)، رشاش الموليبيدان (Mo) (1000 nm)، طبقة عازلة من CdS (50 nm) وضعت في حمام كيميائي، رشاش ZnO (400 nm) غير مطعم، رشاش ZnO (80 nm) المطعم بالألمنيوم وأخيرا شبكة من النيكل / الألومنيوم. تم إنتاج خلية شمسية لـ CIGS ذات مردود قدره 13.6% بتركيبية $(\text{Ga} / (\text{Ga} + \text{In}) = 0.38)$ ، مع نطاق طاقة ممنوع قدره 1.2 eV. يظهر الشكل (1-IV) عرضًا تخطيطيًا للخلية الشمسية CIGS التي تمت محاكاتها.



الشكل IV-1: بنية الخلية الشمسية ذات الطبقة الرقيقة المستخدمة في المحاكاة (ليس لها سلم)

3-IV النماذج الفيزيائية وثوابت الإدخال:

تستخدم معظم برامج المحاكاة العددية نموذج Shockley-Read-Hall (SRH) لوصف ظواهر إعادة ارتباط حاملات الشحنة. نعتبر وجود توزيعان للعيوب على شكل غوسي (gaussienne) للحالات العميقة الآخذة و المانحة لكل من CdS و CIGS. موضع حالات العيب المركب يكون في توزيع ضيق بالقرب من منتصف النطاق الممنوع. إعادة الارتباط السطحي في واجهة CdS / CIGS يتم بفعالية لحاملات الشحنة الأقلية، والتي تصل الى الواجهة. يتم تعريف معاملات الامتصاص الخاصة بـ ZnO ومتعدد البلورات CdS و CIGS في قاعدة بيانات Silvaco. صممنا نموذج الخلية الشمسية لـ CIGS مع الثوابت المحددة في الجدول (1-IV). تجدر الإشارة ان هاته الثوابت معترف بها. ماعدا الحركية التي تتعلق بشروط التصنيع. ومع ذلك فهي قيمة عامة ومعمول بها [11]. كان الهدف هو معرفة ما إذا كان من الممكن الحصول على محاكاة معقولة، والتي يمكن مقارنتها بالنتائج التجريبية.

الرمز	الثوابت	CdS	CIGS	ZnO
d	السُمْك (nm)	50	2000	80
E_g	طاقة النطاق (eV)	2.4	1.2	3.3
ϵ_r	السماحية النسبية	10	13.6	9
χ	الألفة الإلكترونية (eV)	4.5	4.8	4.7

50	50	50	μ_n	حركية الإلكترون ($cm^2/V/S$)
25	25	25	μ_p	حركية الثقب ($cm^2/V/S$)
2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	N_C	كثافة الحالات الفعالة (cm^{-3}) للإلكترون
1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	N_V	كثافة الحالات الفعالة (cm^{-3}) للثقب
1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	τ_n	مدة حياة الإلكترون (S)
1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	τ_p	مدة حياة الثقب (S)

الجدول 1-IV: ثوابت المواد ل: ZnO، CdS و CIGS المستعملة في محاكاة الخلية الشمسية.

4-IV النمذجة:

مواد أنصاف النواقل لها عيوب بلورية قد تكون ناجمة عن الروابط المتعدية في الواجهات أو بسبب وجود شوائب في السند. يمكن أن يؤثر وجود هذه العيوب في أنصاف النواقل على الخصائص الكهربائية للمركب. تقوم مراكز المصيدة، التي تقع طاقتها المرتبطة بها في النطاق الممنوع، بتبادل الشحنة مع عصابة التوصيل وعصابة التكافؤ بواسطة انبعاث الإلكترون والتقاطه وبالتالي التأثير على كثافة الشحنة وإحصائيات إعادة الارتباط. يتم تعريف القيمة الإجمالية لشحنة المصايد بالعلاقة [11، 12]:

$$Q_T = q(N_{tD}^+ - N_{tA}^-) \quad (IV-1)$$

هي كثافة المانحات المؤينة - المتشابهة وكثافة الآخذة المؤينة - المتشابهة للمصايد على التوالي. N_{tA}^- و N_{tD}^+ تتعلق الكثافة المتأينة بكثافة المصائد، N_t ، واحتمال التأين، f_{tD} ، f_{tA} ، للمصايد المانحة - المتشابهة والآخذة - المتشابهة على التوالي. كثافة التأين تعطى بالعلاقة التالية [13]:

$$N_{tD}^+ = N_t \times f_{tD} \quad (IV-2)$$

$$N_{tA}^- = N_t \times (1 - f_{tA}) \quad (IV-3)$$

في حالة المصايد المتعددة، يصبح إجمالي شحنة المصايد:

$$N_{tD}^+ = \sum_{\alpha=1}^K N_{tD\alpha}^+, N_{tA}^- = \sum_{\beta=1}^m N_{tA\beta}^- \quad (IV-4)$$

حيث k هو عدد المصايد المانحة-المتشابهة و m هو عدد المصايد الآخذة-المتشابهة. يتم إعطاء احتمال التأين للمصايد المانحة والآخذة-المتشابهة بالمعادلات التالية:

$$f_{tA} = \frac{v_n \sigma_n n + e_{pA}}{v_n \sigma_n n + v_p \sigma_p p + e_{nA} + e_{pA}} \quad (IV-5)$$

$$f_{tD} = \frac{\sigma_p p + e_{nD}}{v_n \sigma_n n + v_p \sigma_p p + e_{nD} + e_{pD}} \quad (IV-6)$$

حيث σ_p و σ_n هما المقطع الفعال لالتقاط الإلكترونات والثقوب على التوالي. v_p و v_n هما السرعة الحرارية للإلكترونات والثقوب على التوالي. من أجل المصائد المانحة-المتشابهة، معدل إنبعاث الإلكترون والثقب e_{nD} و e_{pD} يعرف بالعلاقة التالية:

$$e_{nD} = \frac{1}{G} v_n \sigma_n n_i \exp \frac{E_t - E_i}{KT_L} \quad (IV-7)$$

$$e_{pD} = G v_p \sigma_p p_i \exp \frac{E_i - E_t}{KT_L} \quad (IV-8)$$

حيث E_i هو موضع مستوى فارمي الذاتي. E_t هي مستوى طاقة المصيدة. G هو معامل انحلال مركز المصيدة. K ثابت بولتزمان و T_L هي درجة حرارة الشبكة. معادلة محاكات المصائد الآخذة هي النحو التالي:

$$e_{nA} = G v_n \sigma_n n_i \exp \frac{E_t - E_i}{KT_L} \quad (IV-9)$$

$$e_{pA} = \frac{1}{G} v_p \sigma_p p_i \exp \frac{E_i - E_t}{KT_L} \quad (IV-10)$$

5-IV تحليل مناقشة النتائج:

في المقال [10] يذكر أن التحسن في مردود الخلية الشمسية المنخفضة التكلفة بعد إضافة طبقة من Sb يرجع الى التقليل او الخفض من الآخذ العميق (the deep acceptor) لفلم CIGS. في الحالة الابتدائية للمركب الإلكتروني (بدون طبقة Sb) يوجد مستوى عميق عند 0.18 eV فوق نطاق التكافؤ، لكن بعد إضافة الطبقة Sb للخلية الشمسية أصبح هذا المستوى الأخير غائبا وظهر بدله مستوى سطحي جديد (shallow level) عند 0.04 eV والذي تم الكشف عنه [10]. لذلك ركزنا على دراسة تأثير المصيدة الآخذة (trap acceptor). في البداية قمنا بتعديل قيم مختلفة لمكونات مختلفة للخلية الشمسية CIGS لتحقيق كفاءة قدرها $\eta = 12.08$ ، وجهد دارة مفتوحة $V_{OC} = 674 \text{ mV}$ والتي تتوافق مع القيم التجريبية المذكورة في المقال [10]. ثم قمنا بتغيير ثوابت المصيدة الآخذة كالتالي: الكثافة (N_t) على المجال 1×10^{11} الى $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ، المقطع الفعال لالتقاط إلكترون (σ_n) على المجال :

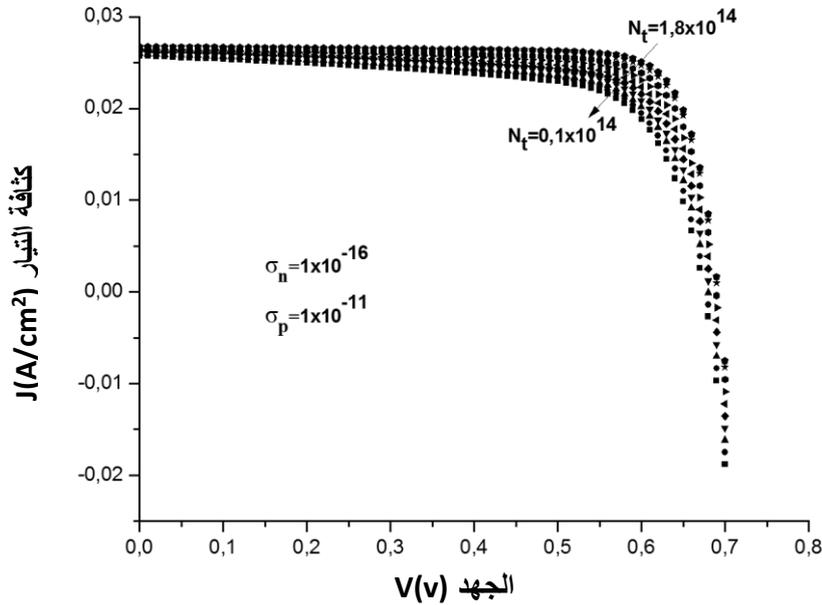
1×10^{-11} الى $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ، المقطع الفعال لانتقاط ثقب (σ_p) في المجال: 1×10^{-16} الى $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$. على الرغم من أننا قمنا بمحاكاة العديد من قيم الثوابت المذكورة أعلاه من أجل الحصول على توافق جيد بين قيم المحاكاة والقيم المقاسة تجريبيا ل: η و V_{OC} (تجريبيا إضافة طبقة من Sb سمكها 7 nm من شأنه ان يرفع المردود من القيمة 12.1 الى القيمة 13.6% ويخفض قليلا من جهد الدارة المفتوحة من القيمة 641 الى القيمة 637 mV). إلا اننا سنقتصر على عدد من الحالات فقط لتوضيح النتائج.

1. الحالة الأولى:

$$N_t \text{ متغيرة على طول المجال من } 1,8 \times 10^{14} \text{ الى } 0,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_p = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

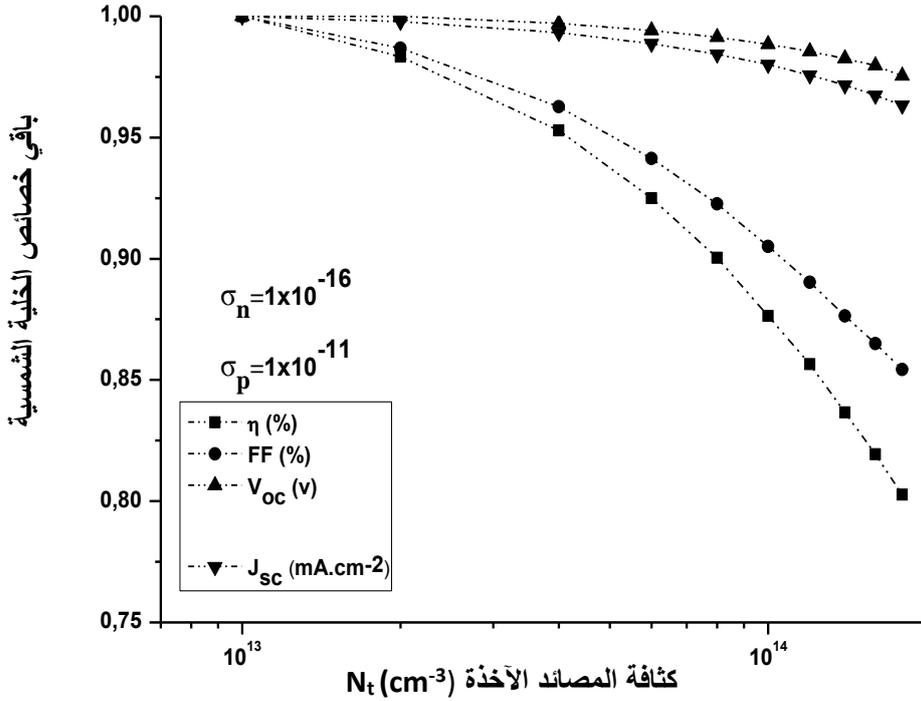
المنحنى في الشكل IV-2 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد من أجل قيم مختلفة لتركيز العيوب.



الشكل IV-2: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن عام في هذه الخصائص وخاصة في شكلها عند تناقص تركيز العيوب.

من أجل تفصيل التغيرات في مختلف وسائط الخلية الشمسية بدلالة تركيز العيوب، استخرجت هاته الأخيرة من خصائص التيار بدلالة الجهد. الوسائط المستخرجة مبينة في الشكل IV-3.



الشكل IV-3: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF ، و J_{sc} بدلالة N_t

يتناقص تيار الدارة القصيرة (J_{sc}) مع زيادة المقطع الفعال لانتقاط الثقوب للمصيدة الآخذة (σ_p)، كثافتها (N_t) و مقطعا الفعال لانتقاط الإلكترونات (σ_n). من المعروف جيداً أن الخلايا الشمسية تتأثر بشكل كبير بالمصائد (تقلل من أدائها) [14-15] وتعطى هذه العلاقة بدلالة طول الانتشار [16] كما يلي:

$$J_{sc} = q \frac{\phi}{A} \left(1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha \sqrt{L}} \right) \quad (IV-11)$$

حيث ϕ هو تدفق الفوتون، q هي الشحنة الإلكترونية، A هي مساحة الخلية الشمسية، $L = \sqrt{D\tau}$ ، α هي معامل الامتصاص للضوء، W عرض المنطقة المفرغة من الشحنة تحت استقطاب معدوم، L طول الانتشار، D معامل انتشار ناقلات الأقلية و τ مدة حياتهم. تتأثر مدة حياة ناقلات الأقلية بوجود العيب من خلال:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_D^{-1} \quad (IV-12)$$

حيث τ_0^{-1} مدة الحياة الابتدائية. مدة الحياة τ_D^{-1} تتعلق بكثافة العيوب من خلال العلاقة:

$$\tau_D^{-1} = N_T \sigma v \quad (IV-13)$$

حيث σ و N_T هي المقطع الفعال للالتقاط وكثافة العيوب على التوالي و v السرعة الحرارية.

ولذلك عندما كثافة العيوب (او المقطع الفعال للالتقاط حاملات الشحنة الحرة) يزداد، مدة حياة حاملات الشحنة تنقص حسب العلاقة (3). سيؤدي هذا بدوره إلى إنقاص طول الانتشار، مما يقلل في نهاية المطاف من تيار الدائرة القصيرة وفقاً لـ (1).

يرتبط جهد الدائرة المفتوحة مع كثافة تيار الدارة القصيرة بالعلاقة المعروفة:

$$V_{OC} = \frac{KT_B}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} - 1 \right) \quad (IV-14)$$

J_0 هي كثافة تيار الوصلة في حالة التشبع، والتي تتعلق أيضاً بمدة حياة حاملات الشحنة الأقلية. لذا يجب أن ينخفض جهد الدارة المفتوحة بنفس الطريقة التي ينخفض بها تيار الدارة القصيرة في حالة ما إذا لم تتأثر J_0 بالعيوب على الإطلاق. ومع ذلك J_0 تتعلق أيضاً بالعيوب من خلال تأثير هذه الأخيرة على مدة حياة حاملات الشحنة الأقلية وتعطى بالعلاقة [17] التالية:

$$W_{n(p)} \gg L_{p(n)} \text{ من أجل } J_0 = n_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right) \quad (15-IV)$$

$$W_{n(p)} \ll L_{p(n)} \text{ من أجل } n_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A W_n} + \frac{D_p}{N_D W_p} \right) \quad (16-IV)$$

$(N_D)N_A$ هي كثافة التطعيم للأخذات (المانحات) و $W_{n(p)}$ عرض المنطقة $N(P)$. إذا قل العيب العميق من مدة حياة حاملات الشحنة بحيث يكون الانتشار أكبر من عرض المنطقة، فسيؤثر J_0 بوجود العيوب. وفي المقابل سيؤثر V_{OC} ب J_{sc} و J_0 . يبدو ان هذا هو الحال لأن V_{OC} لا يتأثر بنفس القدر ل J_{sc} .

من الواضح أن عامل الشكل يتأثر بالعيوب العميق لأن هذا الأخير له تأثير ملحوظ على الكثافة الأعظمية لتيار. قد يكون هذا راجع الى ان المستوي العميق ينتج مقاومة تسلسلية او مقاومة موازية [18، 19] وهو عامل خسارة معروف في الخلايا الشمسية [20].

المردود ينخفض لأن الثوابت الأخرى تنخفض على النحو التالي:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (IV-17)$$

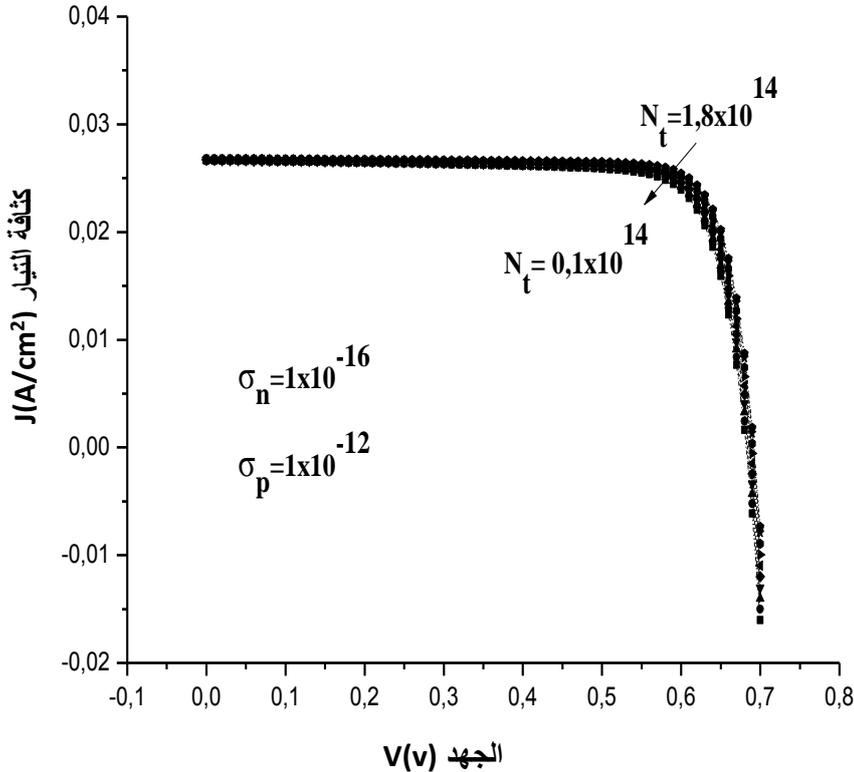
نلاحظ في الحالة الأولى ومن منحنى تغيرات باقي وسائط الخلية الشمسية ان قيمة المردود تتغير من 12,08 الى 15,08%. حيث انه لما يأخذ المردود القيمة 13,55 فإن V_{oc} يأخذ القيمة 685 (mv)، إذ لا يوجد تراجع في قيمته مقارنة بالقيمة الابتدائية $V_{oc} = 674 mV$. وهذا لا يتوافق والنتائج المقاسة تجريبيا والتي تبين وجود تراجع طفيف في قيمة V_{oc} .

2. الحالة الثانية:

$$N_t \text{ متغيرة على طول المجال من } 1,8 \times 10^{14} \text{ الى } 0,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_p = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

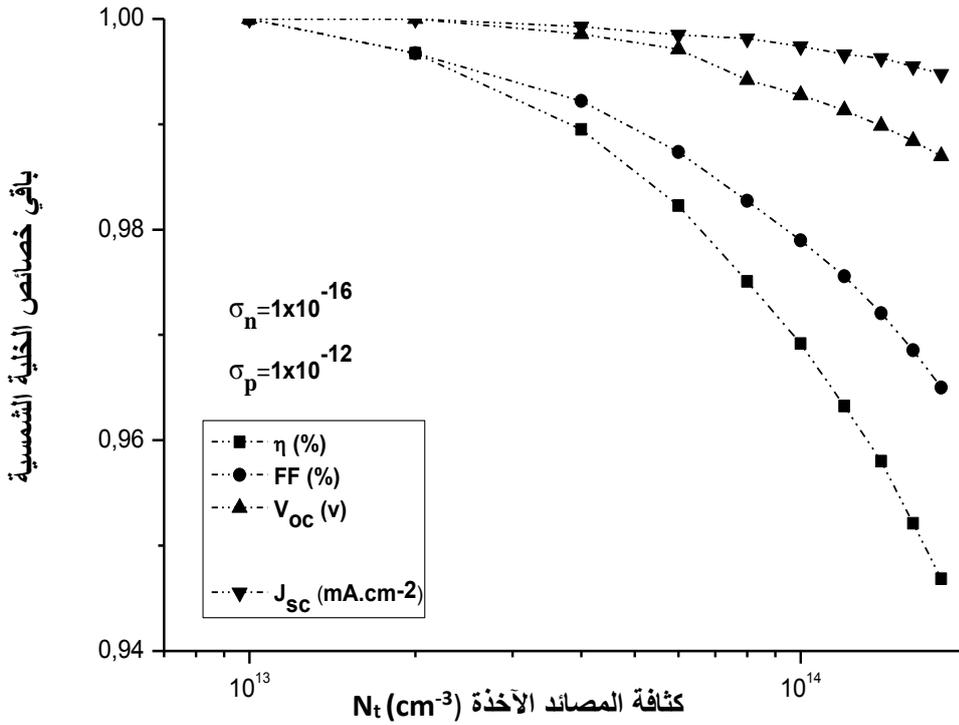
المنحنى مبين في الشكل IV-4 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-4: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن طفيف في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 26,63 الى القيمة $26,77 \text{ mA.cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل 5-IV يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة N_t .



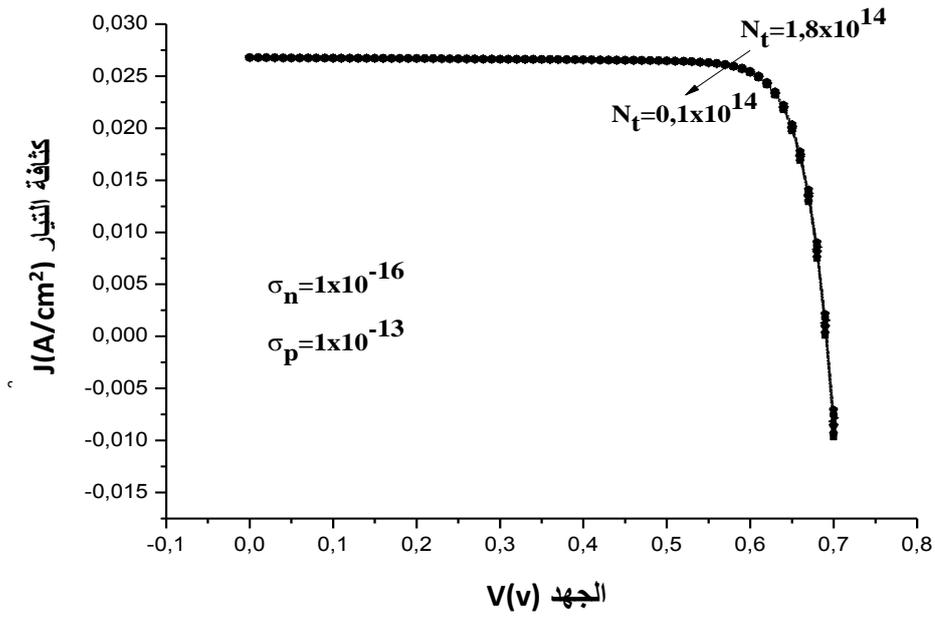
الشكل 5-IV: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة N_t .

نلاحظ ان قيمة المرودود تتغير من 14,43 الى 15,24%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المرودود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

3. الحالة الثالثة:

N_t متغيرة على طول المجال من $1,8 \times 10^{14}$ الى $0,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ،
 $\sigma_p = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ و $\sigma_n = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$

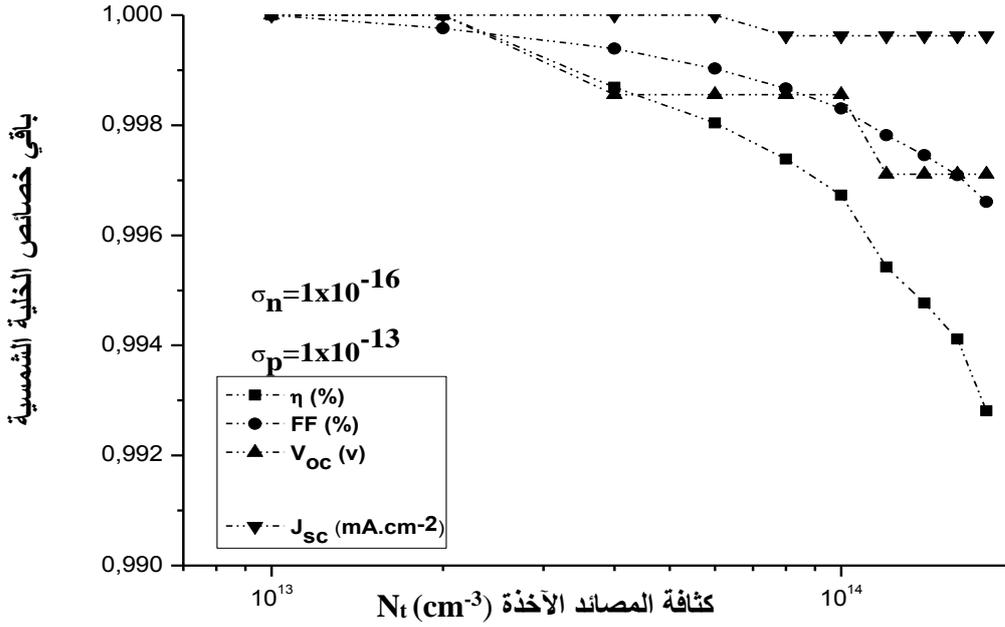
المنحنى في الشكل 6-IV يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-6: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ ان قيمة الكثافة الأعظمية لتيار ثابتة لا تتغير وتساوي $26,78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-7 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة N_t .



الشكل IV-7: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF، و J_{sc} بدلالة N_t

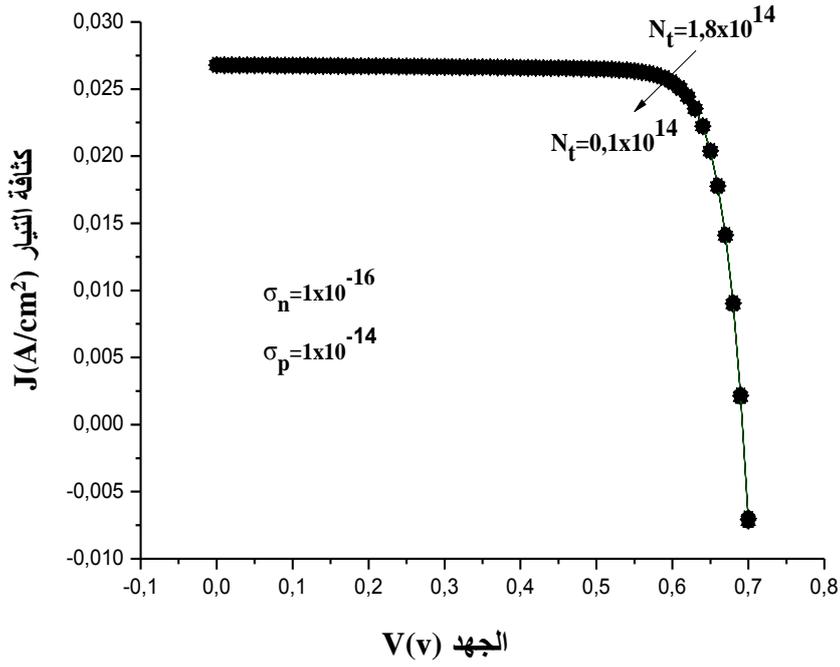
نلاحظ ان قيمة المرود تتغير من 15,18 الى 15,29%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المرود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

4. الحالة الرابعة:

N_t متغيرة على طول المجال من $1,8 \times 10^{14}$ الى $0,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ،

$$\sigma_p = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

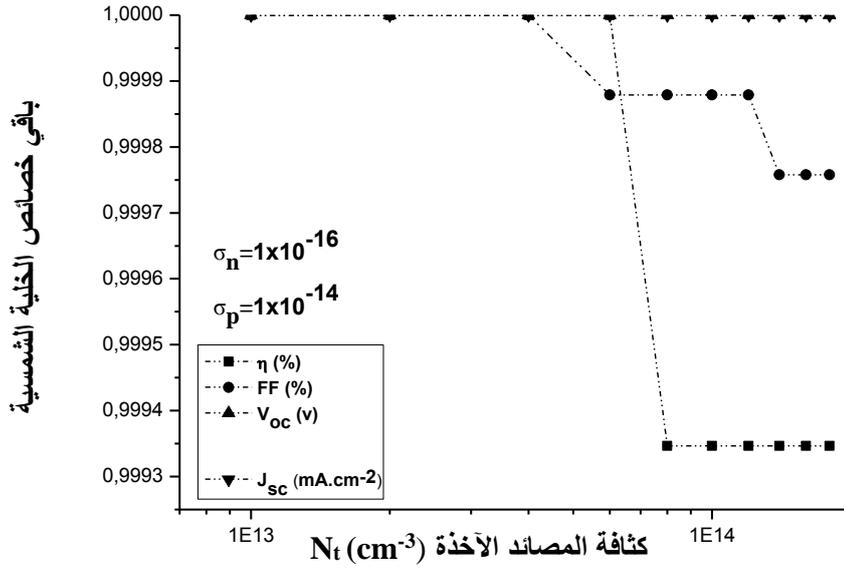
المنحنى المبين في الشكل IV-8 التالي يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-8: منحنى تغيرات قيم كثافة التيار (J) بدلالة الجهود (V).

نلاحظ ان قيمة الكثافة الأعظمية للتيار ثابتة أيضا لا تتغير وتساوي $26,78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-9 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF ، و J_{sc} بدلالة N_t .



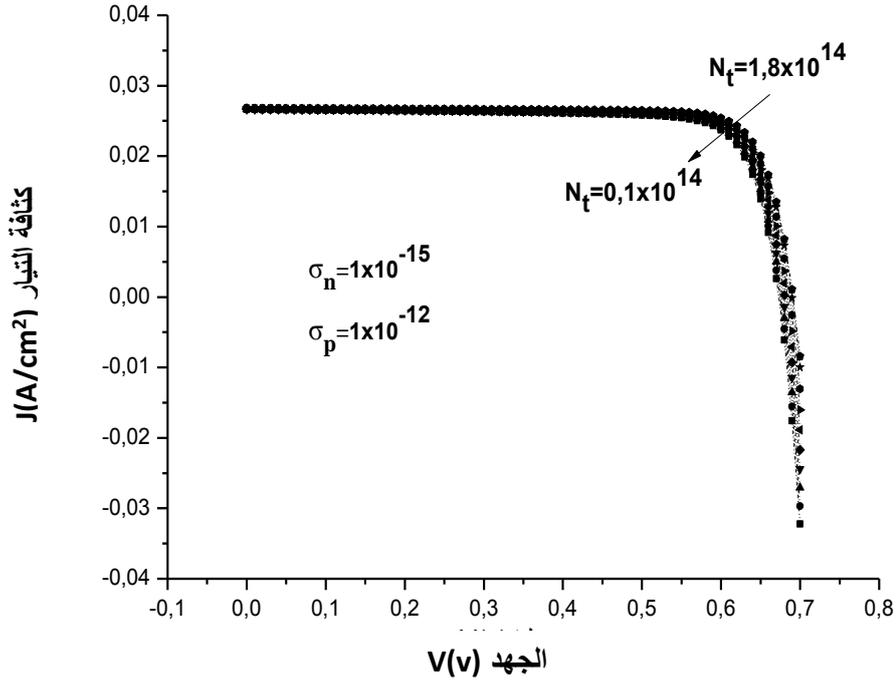
الشكل IV-9: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF ، و J_{sc} بدلالة N_t .

نلاحظ ان قيمة المردود ثابتة لا تتغير وتساوي 15,3%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المردود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

5. الحالة الخامسة:

N_t متغيرة على طول المجال من $1,8 \times 10^{14}$ الى $0,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ،
 $\sigma_p = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ و $\sigma_n = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$

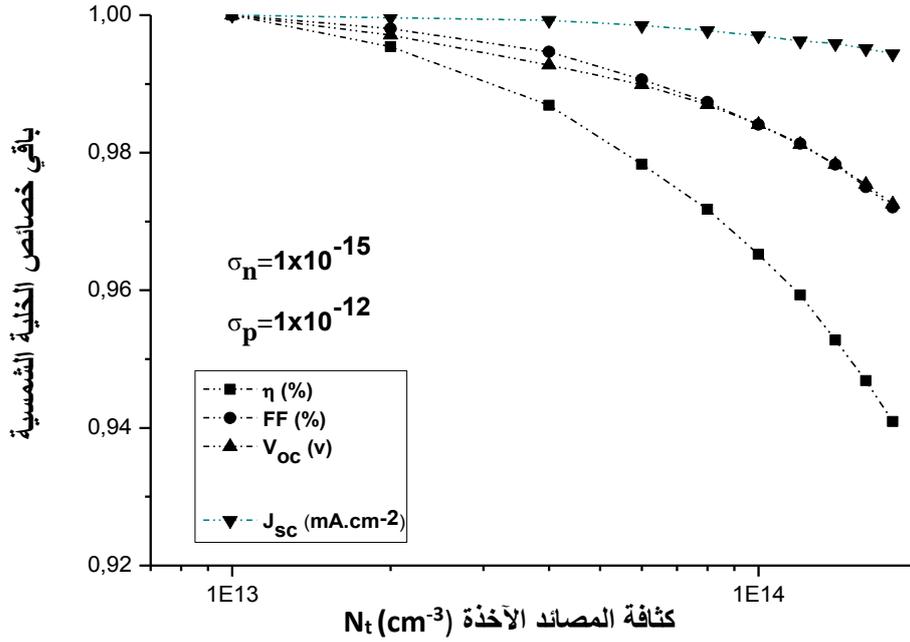
المحنى في الشكل IV-10 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-10: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن طفيف في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 26,62 الى القيمة $26,77 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-11 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة N_t .



الشكل IV-11: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة N_t .

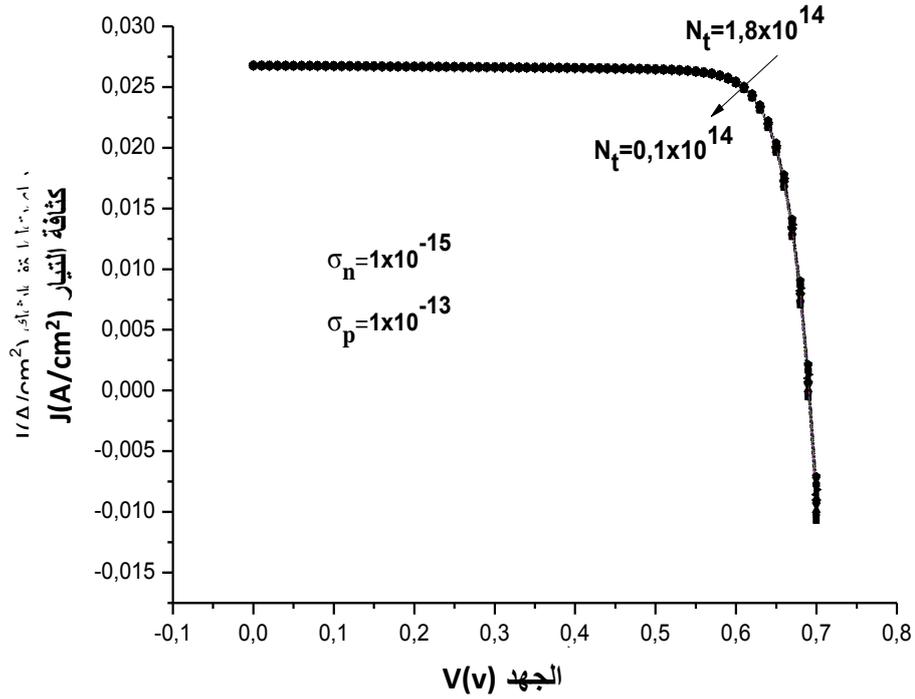
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 14,34 الى 15,24%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المردود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

6. الحالة السادسة:

N_t متغيرة على طول المجال من $1,8 \times 10^{14}$ الى $0,1 \times 10^{14} cm^{-3}$ ،

$$\sigma_p = 1 \times 10^{-13} cm^2 \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-15} cm^2$$

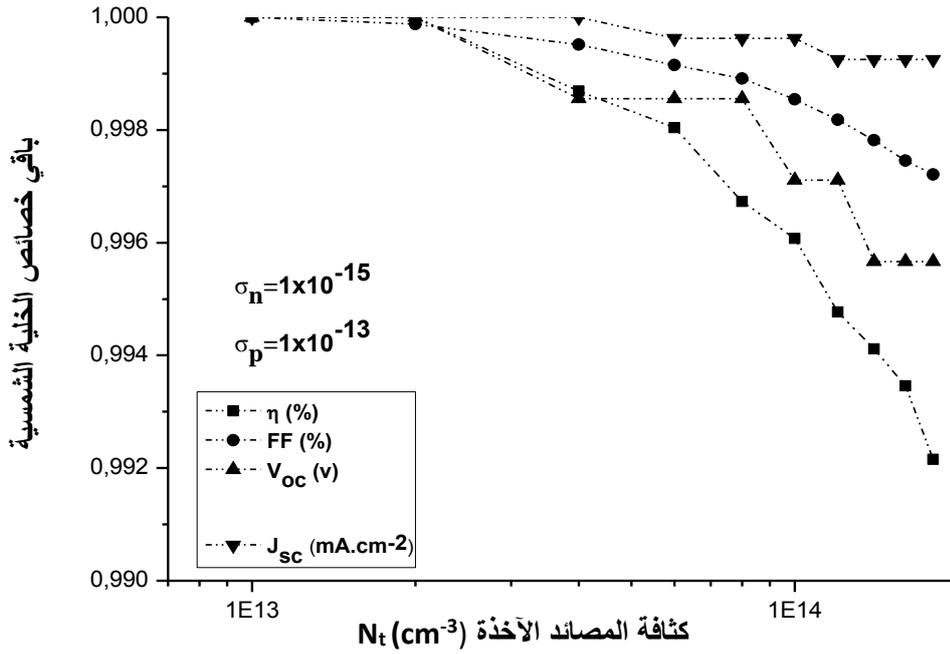
المحنى في الشكل IV-12 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-12: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ عدم وجود تحسن ملحوظ في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار، إذ تكاد تكون قيمتها ثابتة حيث تتغير من القيمة 26,76 الى القيمة 26,78 $mA \cdot cm^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-13 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة N_t .



الشكل IV-13: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF، و J_{sc} بدلالة N_t .

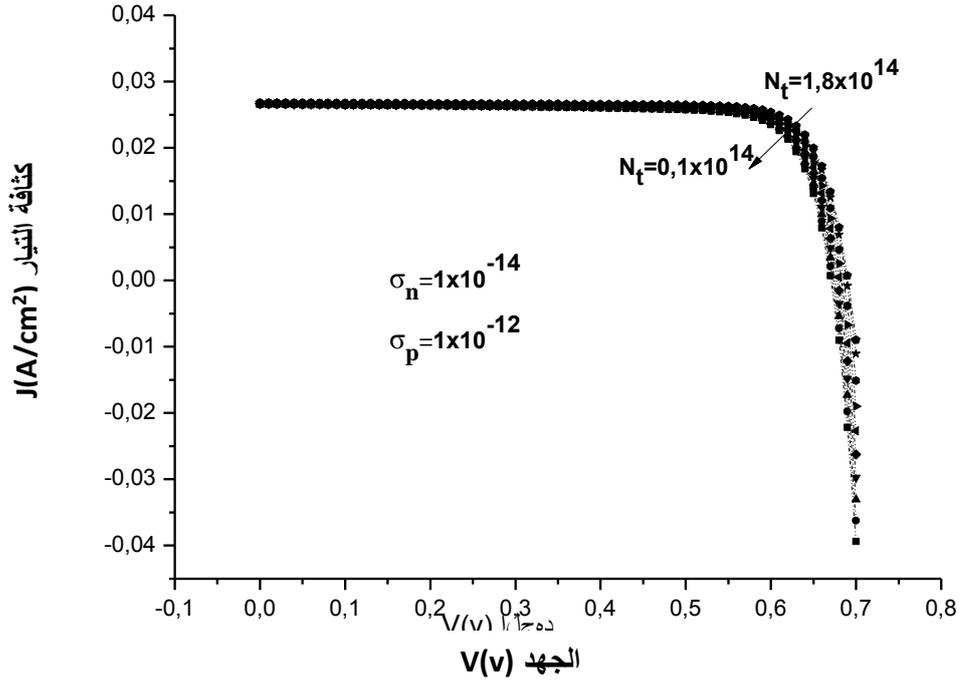
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 15,17 الى 15,29%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المردود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

7. الحالة السابعة:

N_t متغيرة على طول المجال من $1,8 \times 10^{14}$ الى $0,1 \times 10^{14} cm^{-3}$ ،

$$\sigma_p = 1 \times 10^{-12} cm^2 \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-14} cm^2$$

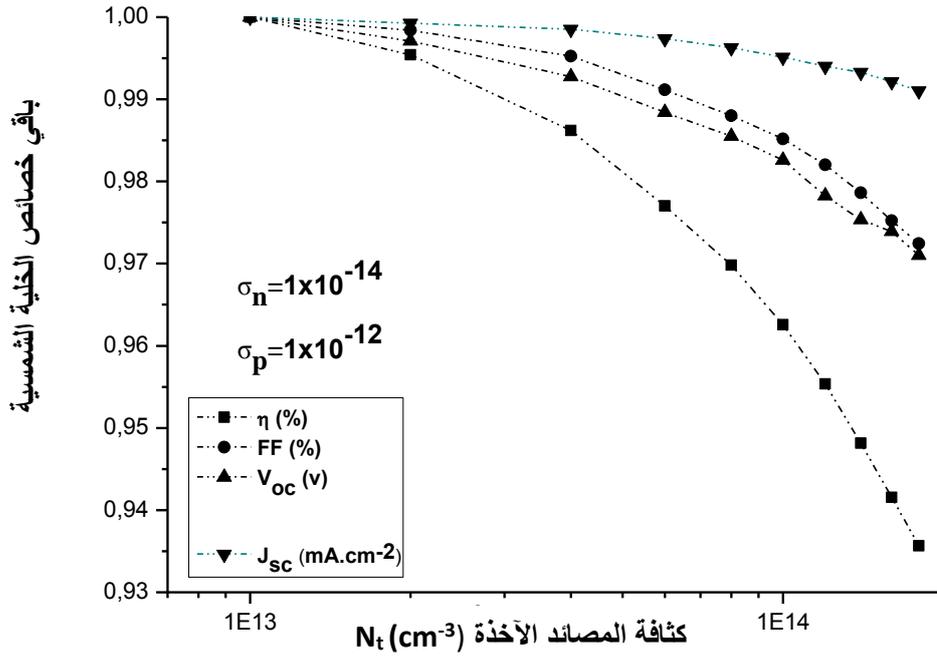
المحنى في الشكل IV-14 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-14: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن طفيف في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 26,53 الى القيمة $26,77 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-15 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة N_t .



الشكل IV-15: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة N_t .

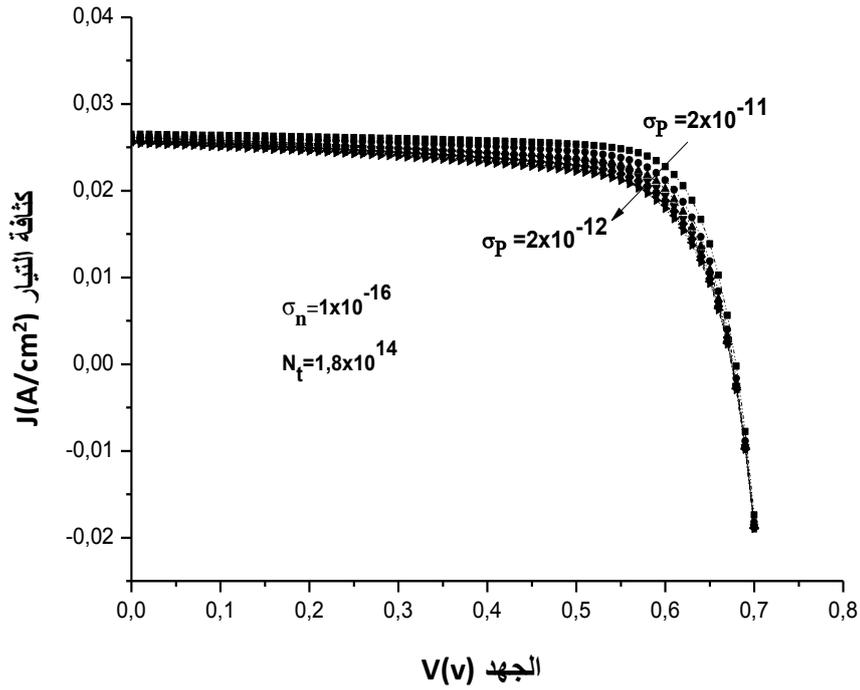
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 14,25 الى 15,23%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المردود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

8. الحالة الثامنة:

σ_p متغيرة على طول المجال من 2×10^{-12} الى $2 \times 10^{-11} cm^2$ ،

$N_t = 1,8 \times 10^{14} cm^{-3}$ و $\sigma_n = 1 \times 10^{-16} cm^2$

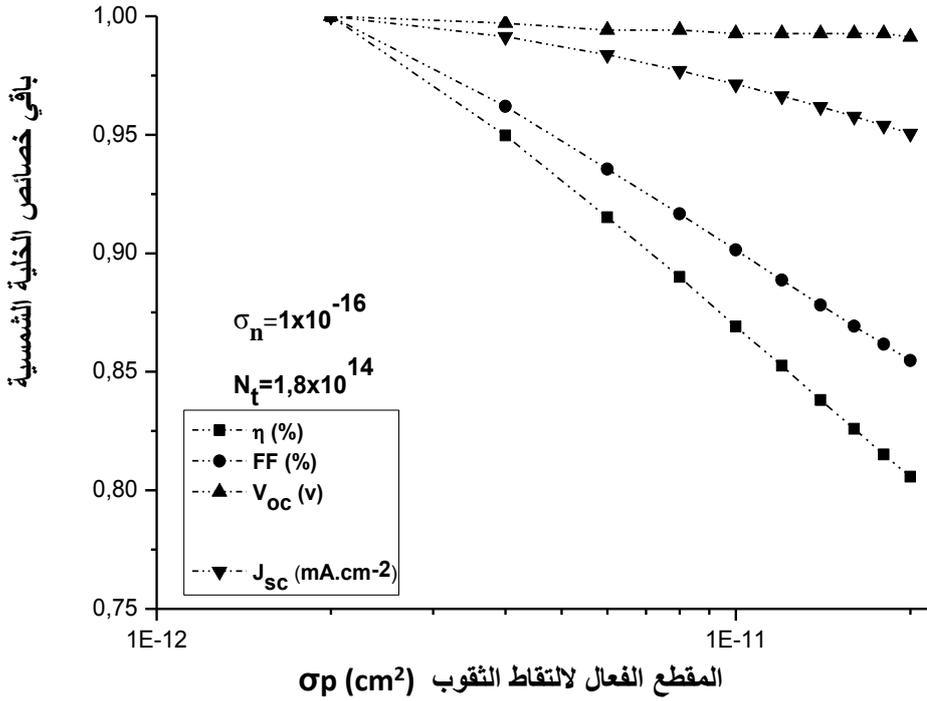
المحنى في الشكل IV-16 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-16: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن ملحوظ في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 19,25 الى القيمة
 $26,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-17 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة σ_p .



الشكل IV-17: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة σ_p .

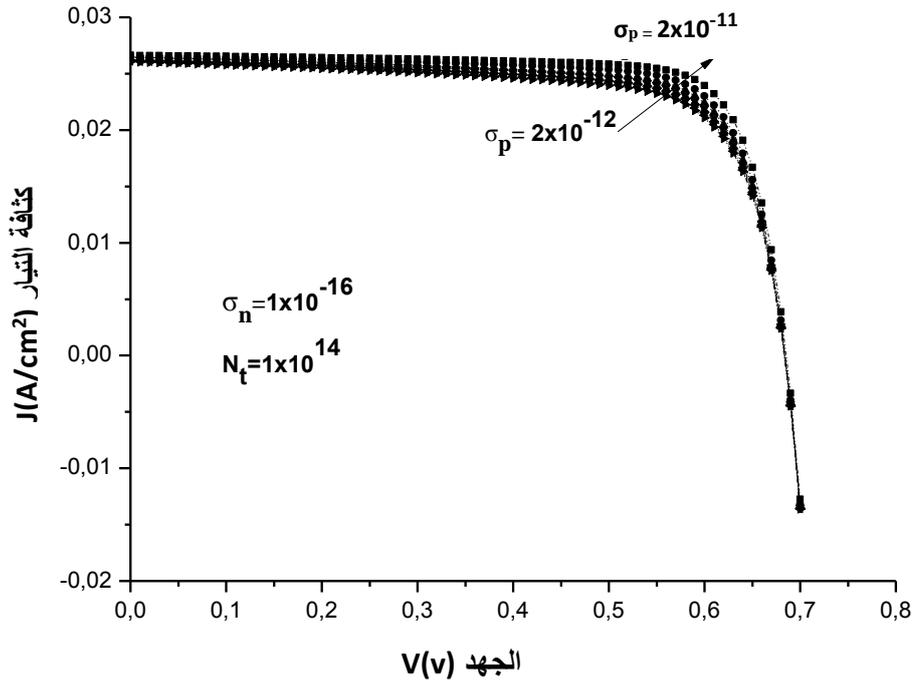
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 11,2 الى 13,9%. حيث انه لما يأخذ المردود القيمة 13,9% فإن V_{oc} يأخذ القيمة 679 mv، حيث لا يوجد تراجع في قيمته مقارنة مع التراجع الطفيف المسجل في النتائج التجريبية.

9. الحالة التاسعة:

$$\sigma_p \text{ متغيرة على طول المجال من } 2 \times 10^{-12} \text{ الى } 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$$

$$N_t = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

المحنى في الشكل IV-18 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.

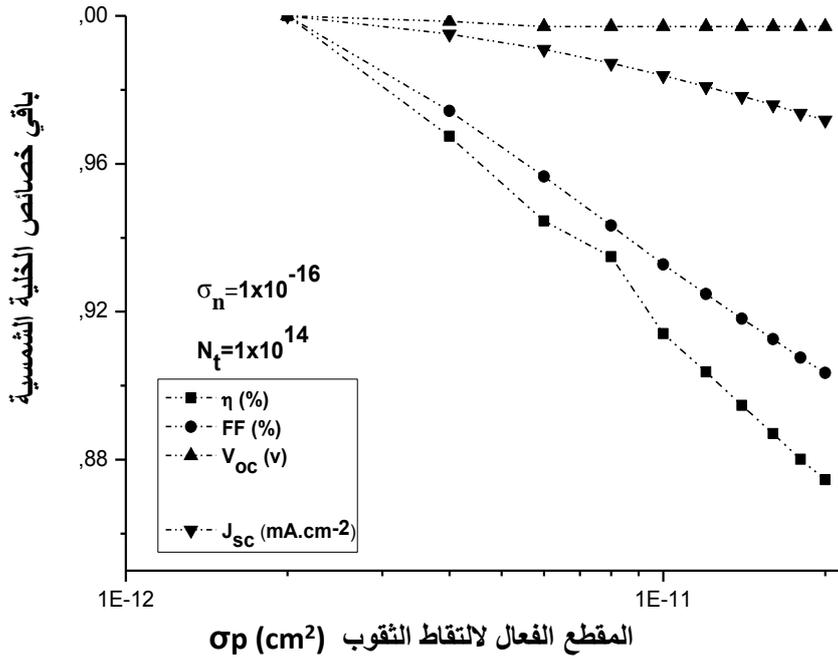


الشكل IV-18: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن ملحوظ في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 25,87 الى القيمة

$$26,62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

المنحنى في الشكل IV-19 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF ، و J_{sc} بدلالة σ_p .



الشكل IV-19: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة σ_p .

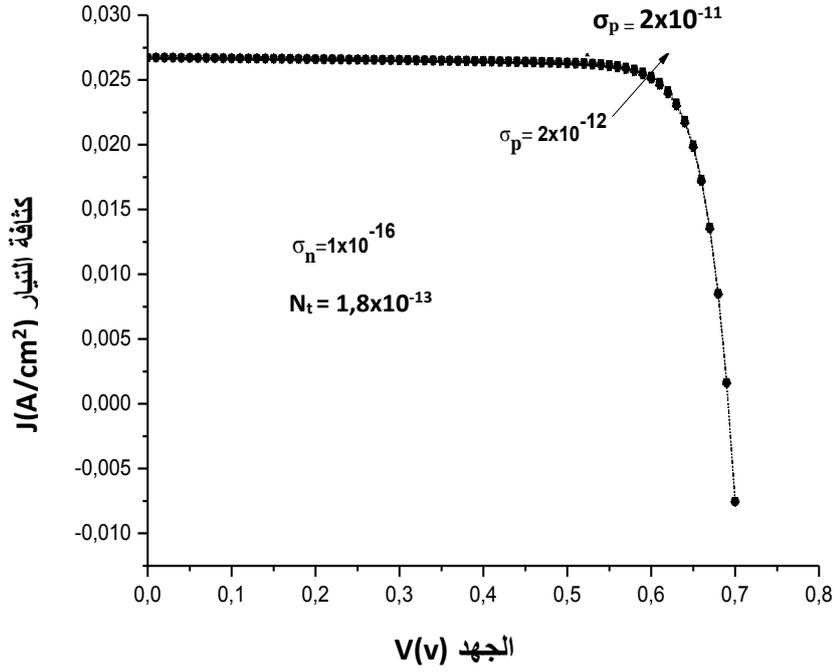
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 12,62 الى 14,43%. حيث انه لما يأخذ المردود القيمة 13,63% فإن V_{oc} يأخذ القيمة 683 mv، حيث لا يوجد تراجع في قيمته مقارنة مع التراجع الطفيف المسجل في النتائج التجريبية.

10. الحالة العاشرة:

σ_p متغيرة على طول المجال من 2×10^{-12} الى 2×10^{-11} cm²

$$N_t = 1,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

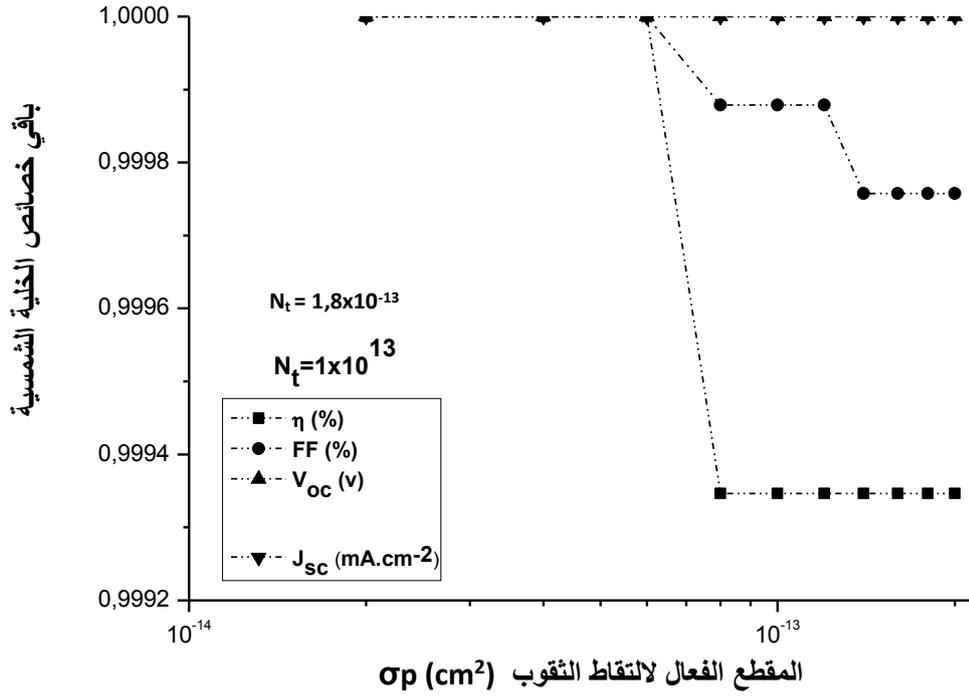
المحنى في الشكل IV-20 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-20: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ ان قيمة الكثافة الأعظمية لتيار ثابتة وتقدر ب $26,78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-21 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF ، و J_{SC} بدلالة σ_p .



الشكل IV-21: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة σ_p .

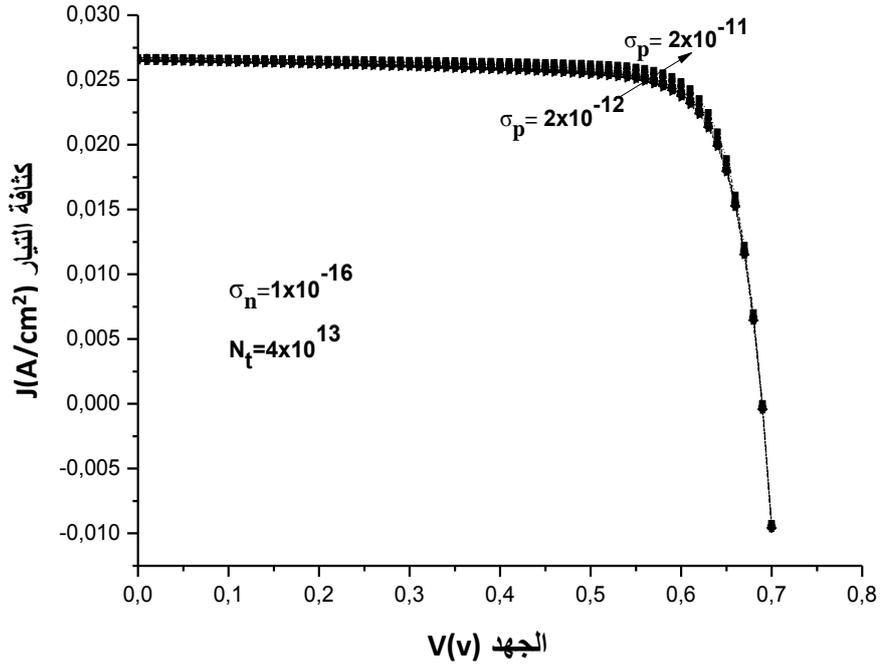
نلاحظ ان قيمة المردود ثابتة وتقدر ب 15,3%. كما ان هاته القيمة بعيدة عن القيمة المسجلة في النتائج التجريبية وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

11. الحالة الحادي العشر:

σ_p متغيرة على طول المجال من 2×10^{-12} الى 2×10^{-11} cm²

$\sigma_n = 1 \times 10^{-16}$ cm² و $N_t = 4 \times 10^{13}$ cm⁻³

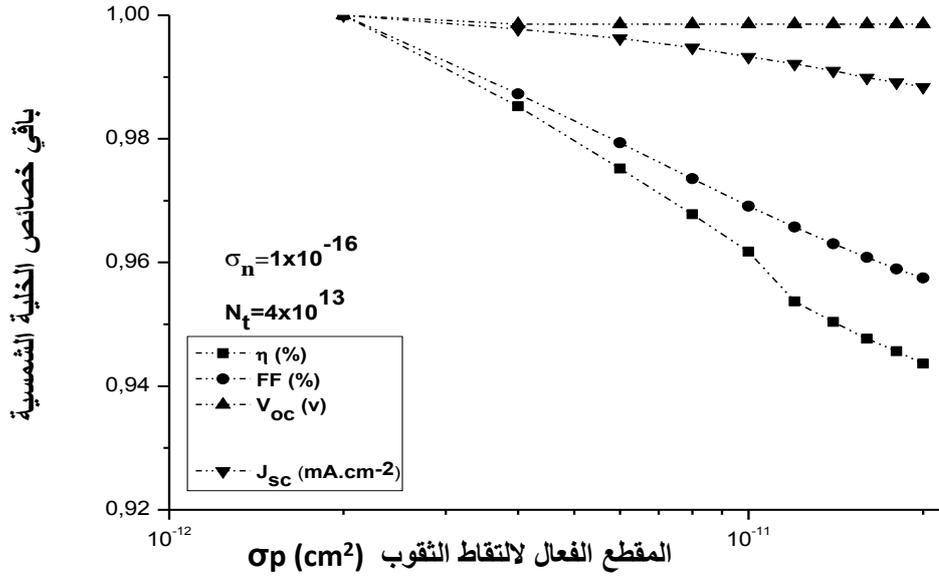
المحنى في الشكل IV-22 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-22: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن طفيف في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 26,41 الى القيمة $26,72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

المنحنى في الشكل IV-23 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF ، و J_{SC} بدلالة σ_p .



الشكل IV-23: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة σ_p .

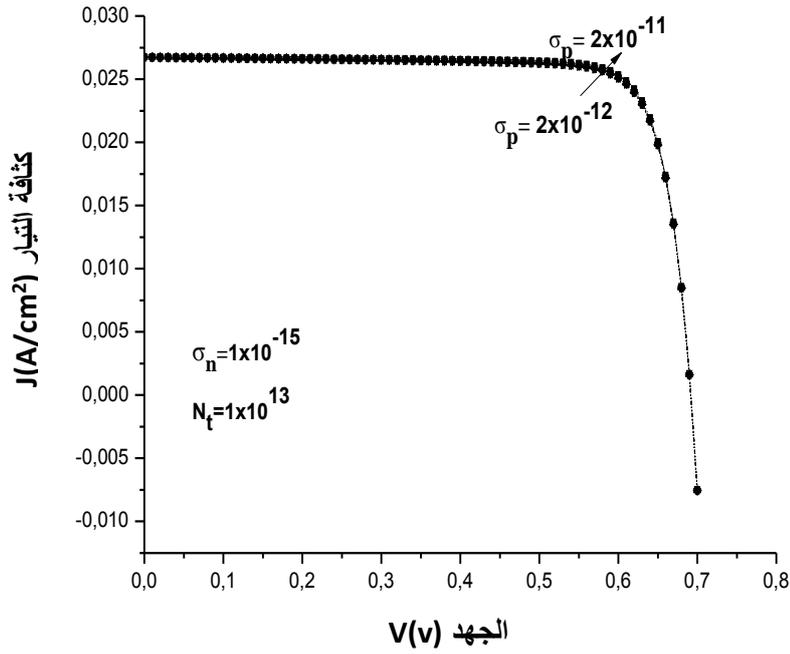
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 14,07 الى 14,91%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المردود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

12. الحالة الثاني عشر:

σ_p متغيرة على طول المجال من 2×10^{-12} الى 2×10^{-11} cm²

$$\sigma_n = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ و } N_t = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

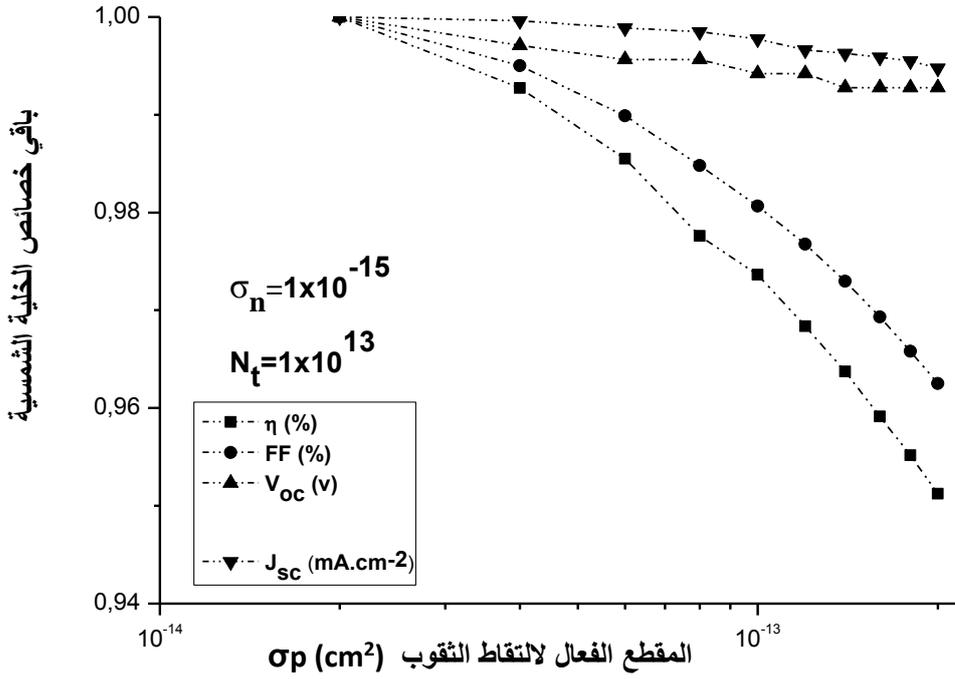
المحنى في الشكل IV-24 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-24: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن طفيف في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 26,62 الى القيمة 26,76 $mA \cdot cm^{-2}$.

المنحنى في الشكل IV-25 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة σ_p .



الشكل IV-25: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة σ_p .

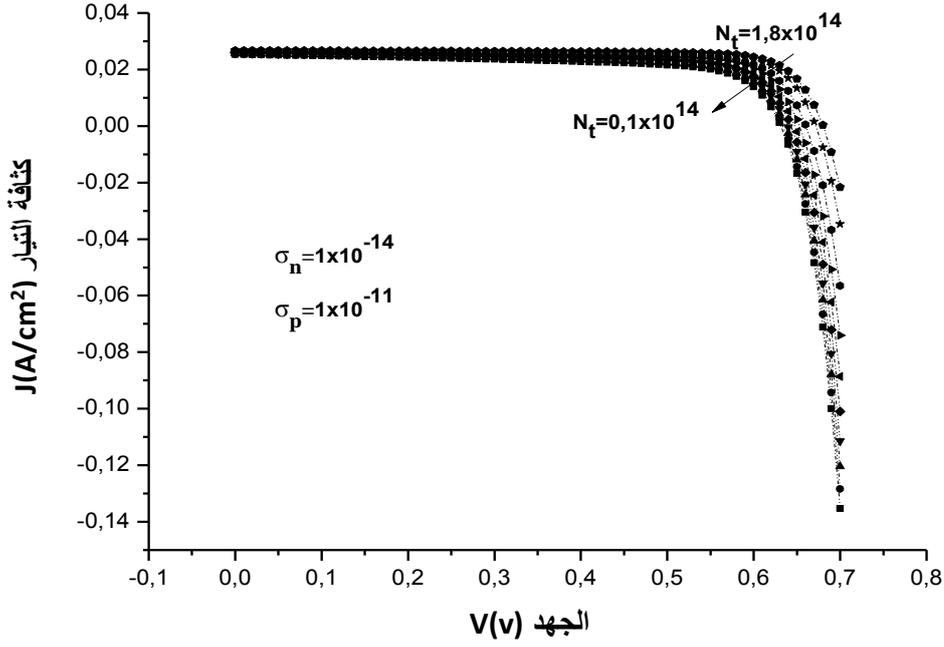
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 14,43 الى 15,17%. وهي قيم بعيدة عن قيمة المردود المسجلة تجريبيا، وبالتالي هذه الحالة غير متوافقة مع النتائج التجريبية المسجلة.

13. الحالة الثالث عشر:

N_t متغيرة على طول المجال من $1,8 \times 10^{14}$ الى $0,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ،

$$\sigma_p = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

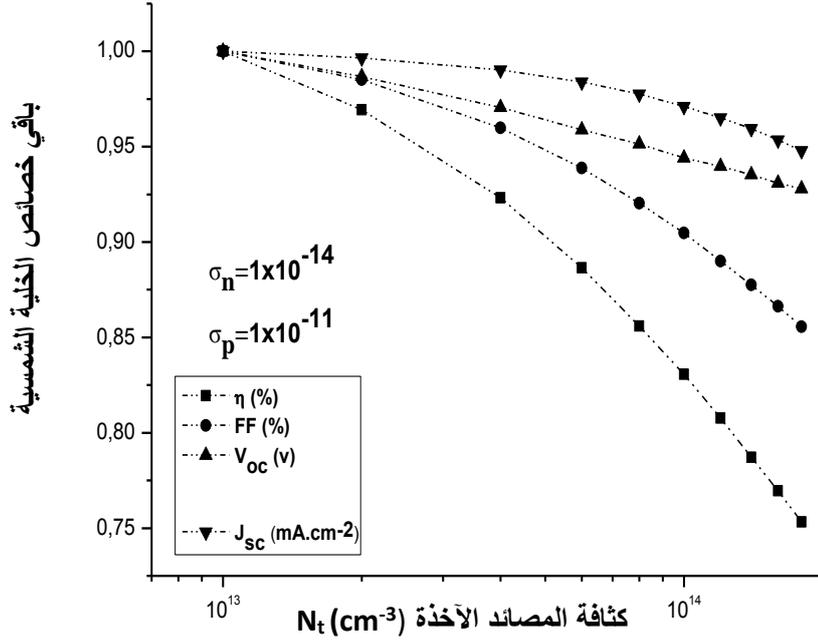
المحنى في الشكل IV-26 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-26: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ انه هناك تحسن في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار من القيمة 25,3 الى القيمة 26,69 $mA \cdot cm^{-2}$.

المنحنى في الشكل IV-27 يبين تغيرات قيم η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة N_t .



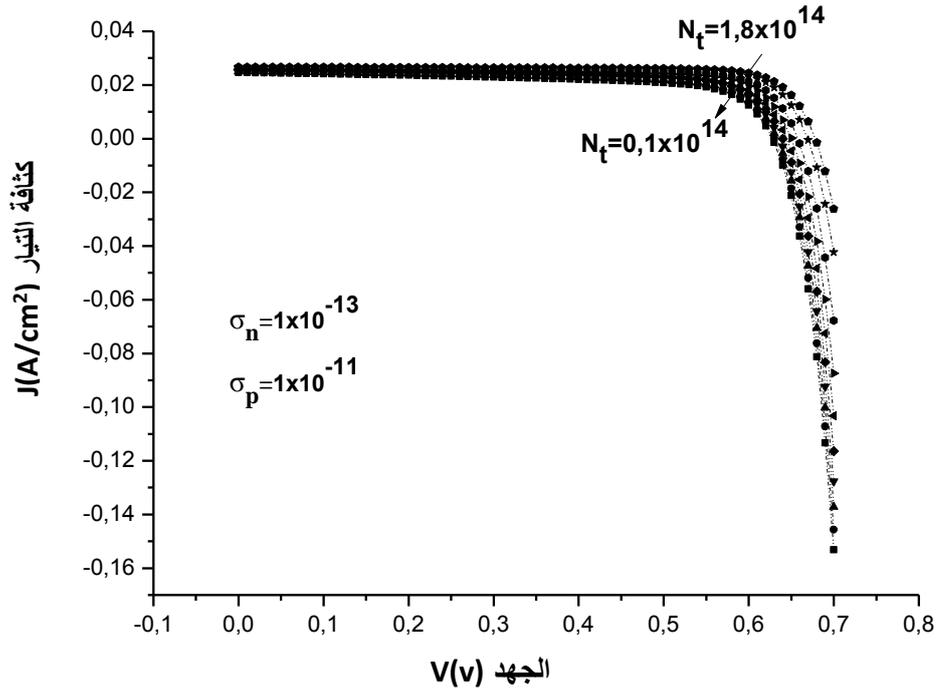
الشكل IV-27: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة N_t .

نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 11,08 الى 14,71%. حيث انه لما يأخذ المردود القيمة 13,58 فإن V_{OC} يأخذ القيمة 660 mv، حيث يوجد تراجع كبير نسبيا في قيمة V_{OC} مقارنة مع التراجع الطفيف المسجل في النتائج التجريبية.

14. الحالة الرابع عشر:

N_t متغيرة على طول المجال من $1,8 \times 10^{14}$ الى $0,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ،
 $\sigma_p = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ و $\sigma_n = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$

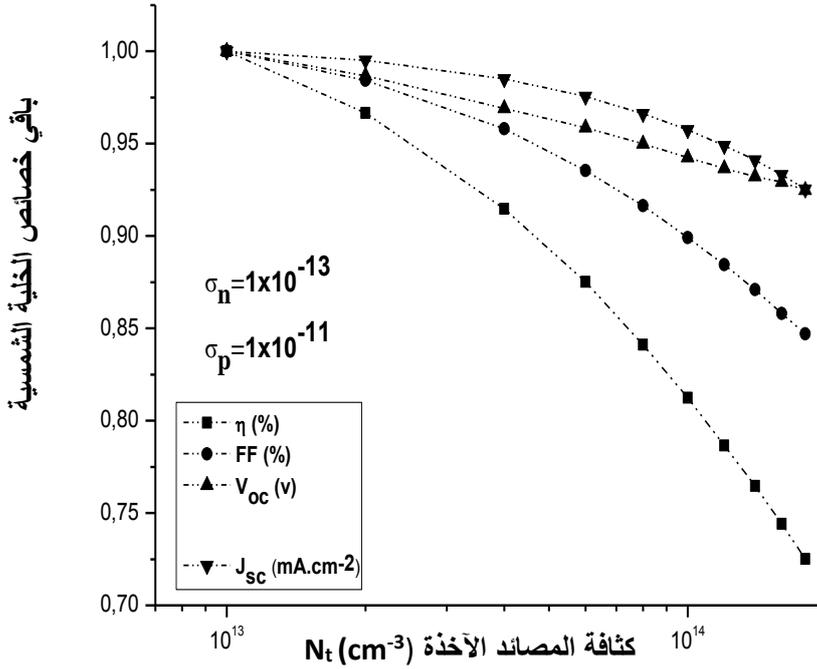
المحنى في الشكل IV-28 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-28: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن ملحوظ في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار والتي ازدادت من القيمة 24,65 الى القيمة
 $26,64 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-29 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{OC} ، FF و J_{SC} بدلالة N_t .



الشكل IV-29: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة N_t .

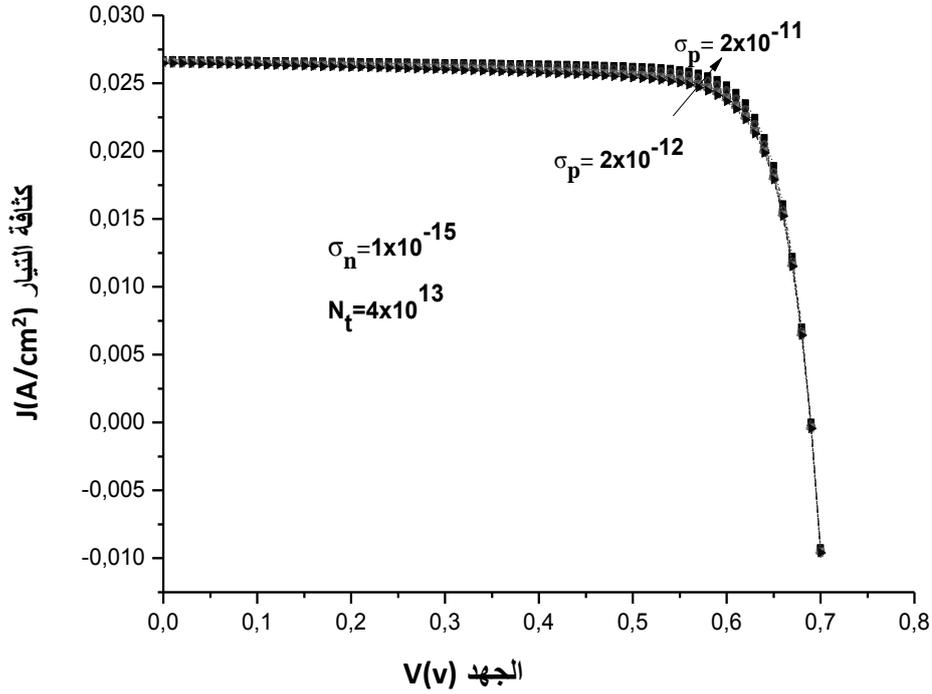
نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من 10,63 الى 14,66%. حيث انه لما يأخذ المردود القيمة 13,41 فإن V_{oc} يأخذ القيمة 657mv، حيث يوجد تراجع كبير في قيمته مقارنة مع التراجع الطفيف المسجل في النتائج التجريبية، كمان قيمة المردود ازدادت لكن ليس بشكل الكافي والمسجل في النتائج التجريبية.

15. الحالة الخامسة عشر:

σ_p متغيرة على طول المجال من 2×10^{-12} الى $2 \times 10^{-11} cm^2$

$$N_t = 4 \times 10^{13} cm^{-3} \text{ و } \sigma_n = 1 \times 10^{-15} cm^2$$

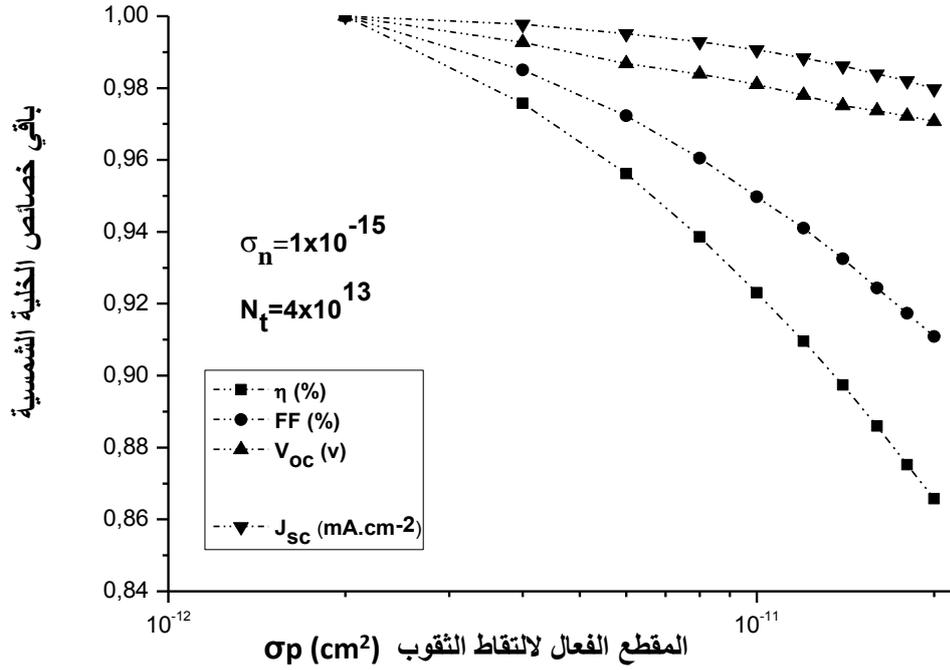
المحنى في الشكل IV-30 يبين تغيرات كثافة التيار بدلالة الجهد.



الشكل IV-30: منحنى تغيرات كثافة التيار (J) بدلالة الجهد (V).

نلاحظ وجود تحسن في قيمة الكثافة الأعظمية لتيار حيث تزداد من القيمة 26,17 الى القيمة $26,71 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

المنحنى في الشكل IV-31 يبين تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة σ_p .



الشكل 31-IV: منحنى تغيرات قيم باقي η ، V_{oc} ، FF و J_{sc} بدلالة σ_p .

نلاحظ ان قيمة المردود تتغير من القيمة 12,83 الى القيمة 14,82%. حيث انه لما يأخذ المردود القيمة 13,68% فإن V_{oc} يأخذ القيمة 670 mv، حيث يوجد تراجع طفيف في قيمته مقارنة مع التراجع الطفيف المسجل في النتائج التجريبية. كمان قيمة إزياد المردود تتوافق وقيمة إزياد المردود المسجلة تجريبيا وعليه فهذه الحالة تتوافق والنتائج التجريبية المسجلة.

المقارنة مع النتائج التجريبية موضحة في الجدول 2-IV التالي:

EQE	FF (%)	J_{sc} ($mA \cdot cm^{-2}$)	V_{oc} (mV)	η (%)	N_t (cm^{-3})	
0.83	69.57	25.74	674	12.08	1.8×10^{14}	المحاكاة
0.80	65.70	28.80	641	12.10	Sb بدون	المقاسة
0.86	77.13	26.46	670	13.68	4×10^{13}	المحاكاة
0.90	68.40	31.20	637	13.68	Sb مع	المقاسة

الجدول 2-IV: مقارنة بين نتائج المحاكاة والنتائج التجريبية.

6-IV الخلاصة:

تم إجراء دراسة معمقة باستخدام المحاكاة العددية بواسطة برنامج SILVACO- TCAD لتوضيح تحسن كفاءة الخلية الشمسية عن طريق إضافة طبقة عازلة من الأنتيمون (Sb) بين الاتصال الخلفي ل (Mo) والطبقة النشطة ل (CIGS). تجريبيا إضافة طبقة من Sb سمكها 7 nm من شأنه ان يرفع المرودود من القيمة 12.1 الى القيمة 13.6% ويخفض قليلا من جهد الدارة المفتوحة من القيمة 641 الى القيمة 637 mV . ويرجع ذلك الى التخفيض في الأخذ العميق في فيلم CIGS بالقرب من الطبقة Sb. في المحاكاة قيم عديدة استعملت للكثافة، المقطع الفعال للالتقاط للمستوى العميق من أجل الوصول الى توافق مع النتائج التجريبية. وقد وجد ان هناك قيمة للكثافة والمقطع الفعال للإلكترونات والثقوب أعطت أفضل مرودود قابل للمقارنة. كما وجد أيضا قيمة لجهد الدارة المفتوحة قابلة للمقارنة. تيار الدارة القصيرة وعامل التعبئة مختلفين بعض الشيء على الرغم من أن لديهم نفس الاتجاه بين المحاكاة والقياسات؛ أي يتم تحسينهما عند إضافة الطبقة العازلة Sb.

مراجع الفصل الرابع:

- [1] Huang CH. Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells studied by numerical modeling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008;**69** 330–334.
- [2] Ullal H S, Zweibel K, Roedern B V. Current status of polycrystalline thin-film PV technologies. *Proceedings of the 26th IEEE Specialists Conference IEEE*. New York; 1997, p. 301.
- [3] Yamaguchi M. Radiation resistance of compound semiconductor solar cells. *J Appl Phys* 1995; **78**:1476-1480.
- [4] Ishizuka S, Yamada A, Fons P, Niki S. Flexible CIGS solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material. *Journal of Renewable Sustainable Energy* 2009; 1, 013102.
- [5] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M. New world record efficiency for CIGS thin-film solar cells beyond 20%. *Prog Photovolt Res Appl* 2011;**19**:894- 897.
- [6] Repins I, Contreras M, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins C, To B, Noufi R. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog Photovolt Res Appl* 2008;**16**:235–239.
- [7] Yuan M, Mitzi D B, Liu W, Kellock A J, Chey S J and Deline V R 2009 Optimization of CIGS-based PV device through antimony doping *Chem. Mater.* **22** 285–7
- [8] Zhang S, Wu L, Yue R, Yan Z, Zhan H and Xiang Y 2013 Effects of Sb-doping on the grain growth of Cu(In, Ga)Se₂ thin films fabricated by means of single-target sputtering *Thin Solid Films* **527** 137–40

- [9] Ben Rabeh M, Chaglabou N and Kanzari M 2009 Structural, optical and electrical properties of annealed Sb-dopedCuInS₂ thin films grown by thermal evaporation method *Chalcog. Lett.* **6** 83-9.
- [10] Van Puyvelde L. *et al.*, "Electronic defect study on low temperature processed Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells and the influence of an Sb layer," *J. Phys. D. Appl. Phys*, 48, 175104, 2015.
- [11] Niemegeers A., Burgelman M., Herberholz R., Rau U., Hariskos D. and Schock H.W., Model for Electronic Transport in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **6**, 407-421 (1998)
- [11] Jaeger, R.C and F. H. Gaensslen, "Simulation of Impurity Freezeout through Numerical Solution of Poisson's Equations and Application to MOS Device Behavior", *IEEE Trans. Electron Devices* Vol. 27 (1980): 914-920.
- [12] Roblin, P., A. Samman, and S. Bibyk, "Simulation of Hot-Electron Trapping and Aging of n-MOSFET's", *IEEE Trans. Electron Devices* Vol. 35 (1988): 2229.
- [13] Simmons, J.G., and G.W. Taylor , *Phys. Rev. B*, 4 (1971): 502.
- [14] Dabbabi S., Ben Nasr T. and Kamoun Turki N. "CIGS Solar Cells for Space Applications: Numerical Simulation of the Effect of Traps Created by High-Energy Electron and Proton Irradiation on the Performance of Solar Cells" *JOM* (2018) <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2748-9>
- [15] Needleman D. B, Wagner H, Altermatt P, Xiong Z, Verlinden P J., Buonassisi T "Dislocation-limited performance of advanced solar cells determined by TCAD modeling" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 158(2016) 29–36.

[16] de Angelis N, Bourgoïn JC, Takamoto T, Khan A, Yamaguchi M. Solar cell degradation by electron irradiation. Comparison between Si, GaAs and GaInP cells. Sol Energy Mater Sol Cells 2001;66:495–500.

[17] Sze, S.M., Lee, M.K.: Semiconductor Devices Physics and Technology. 3rd edition, John Wiley & Sons Ltd, New York (2012)

[18] Lee D.W., Cho S.E., Jeong J.H., Cho H.Y., Behavior of deep level defects on voltage-induced stress of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, Thin Solid Films 582 (2015) 375–378.

[19] Slamberger J., Schwark M., Van Aken B. B., Virti ., Comparison of potential-induced degradation (PID) of n-type and ptype silicon solar cells, Energy 161 (2018) 266-276.

[20] Wang A. and Xuan Y. A detailed study on loss processes in solar cells Energy 144 (2018) 490-500.

الخلاصة العامة:

في هذا العمل أجرينا نمودجة ومحاكاة رقمية للخلية الشمسية ذات الأغشية الرقيقة والوصلة غير المتجانسة ZnO / CdS / CIGS / Mo باستخدام البرنامج Silvaco Atlas-2D. لمحاكاة الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية بواسطة أطلس ، نبدأ بتعريف هيكل الخلية عن طريق تحديد الشبكة ، المناطق ، الأقطاب الكهربائية والتطعيم. بعد ذلك تأتي مرحلة تعريف النماذج الفيزيائية التي تصف مبدأ عمل الخلية الشمسية. المحاكاة الرقمية سمحت لنا بحساب أهم القيم الأساسية المميزة لعمل الخلية الشمسية. والتي تتمثل في كثافة التيار الكهربائي، جهد الدارة المفتوحة، معامل الشكل ومردود التحويل. الهدف هو استكشاف سبب ارتفاع المردود عند إضافة طبقة Sb ومقارنة هذه النتائج النظرية مع النتائج التجريبية التي أجريت على خلية شمسية مماثلة.

بنية الخلية الشمسية التي قمنا بمحاكاتها والتي تتوافق مع العمل التجريبي [10] كانت كالآتي: زجاج الصودا-الجير (1 مم)، رشاش الموليبيدان (Mo) (1000 nm)، CIGS (2 µm)، طبقة عازلة من CdS (50 nm) وضعت في حمام كيميائي، رشاش ZnO (400 nm) غير مطعم ، رشاش ZnO (80 nm) المطعم بالألمنيوم وأخيرا شبكة من النيكل / الألومنيوم. تم إنتاج خلية شمسية لـ CIGS ذات مردود قدره 13.6% بتركيبية $(Ga / (Ga + In) = 0.38)$ ، مع نطاق طاقة ممنوع قدره 1.2 eV.

تستخدم معظم برامج المحاكاة العددية نموذج Shockley-Read-Hall (SRH) لوصف ظواهر إعادة ارتباط حاملات الشحنة. نعتبر وجود توزيعان للعيوب على شكل غوصي (gaussienne) للحالات الآخذة العميقة و المانحة لكل من CdS و CIGS. موضع حالات العيب المركب يكون في توزيع ضيق بالقرب من منتصف النطاق الممنوع. إعادة الارتباط السطحي في واجهة CdS / CIGS يتم بفعالية لحاملات الشحنة الأقلية، والتي تصل الى الواجهة. يتم تعريف معاملات الامتصاص الخاصة بـ ZnO ومتعدد البلورات CdS و CIGS في قاعدة بيانات Silvaco. صممنا نموذج الخلية الشمسية لـ CIGS مع ثوابت معترف بها. ماعدا الحركية التي تتعلق بشروط التصنيع. ومع ذلك فهي قيمة عامة ومعمول بها. كان الهدف هو معرفة ما إذا كان من الممكن الحصول على محاكاة معقولة، والتي يمكن مقارنتها بالنتائج التجريبية.

في المقال [10] يذكر أن التحسن في مردود الخلية الشمسية المنخفضة التكلفة بعد إضافة طبقة من Sb يرجع الى التقليل او الخفض من الآخذ العميق (the deep acceptor) لفلم CIGS. في الحالة الابتدائية للمركب الإلكتروني (بدون طبقة Sb) يوجد مستوى عميق عند $0.18 eV$ فوق نطاق التكافؤ،

الخلاصة العامة

لكن بعد إضافة الطبقة Sb للخلية الشمسية أصبح هذا المستوى الأخير غائبا وظهر بدله مستوى سطحي جديد (shallow level) عند 0.04 eV والذي تم الكشف عنه [10]. لذلك ركزنا على دراسة تأثير المصيدة الآخذة (trap acceptor). في البداية قمنا بتعديل قيم مختلفة لمكونات مختلفة للخلية الشمسية CIGS لتحقيق كفاءة قدرها $\eta = 12.08$ ، وجهد دائرة مفتوحة $V_{oc} = 674 \text{ mV}$ والتي تتوافق مع القيم التجريبية المذكورة في المقال [10]. ثم قمنا بتغيير ثوابت المصيدة الآخذة كالتالي: الكثافة (N_t) في المجال 1×10^{11} الى $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ، المقطع الفعال لالتقاط إلكترون (σ_n) في المجال : 1×10^{-11} الى $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ، المقطع الفعال لالتقاط ثقب (σ_p) في المجال : 1×10^{-16} الى $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$. على الرغم من أننا قمنا بمحاكاة العديد من قيم الثوابت المذكورة أعلاه من أجل الحصول على توافق جيد بين قيم المحاكاة والقيم المقاسة تجريبيا ل: η و V_{oc} . إلا أننا اقتصرنا على عدد من الحالات فقط لتوضيح النتائج.

وقد وجد ان هناك قيمة للكثافة والمقطع الفعال للإلكترونات والثقوب أعطت أفضل مردود قابل للمقارنة. كما وجد أيضا قيمة لجهد الدارة المفتوحة قابلة للمقارنة. تيار الدارة القصيرة وعامل التعبئة مختلفين بعض الشيء على الرغم من أن لديهم نفس الاتجاه بين المحاكاة والقياسات، أي يتم تحسينهما عند إضافة الطبقة العازلة Sb. كما يوضحه الجدول:

EQE	FF (%)	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	η (%)	N_t (cm^{-3})	
0.83	69.57	25.74	674	12.08	1.8×10^{14}	المحاكاة
0.80	65.70	28.80	641	12.10	Sb بدون	المقاسة
0.86	77.13	26.46	670	13.68	4×10^{13}	المحاكاة
0.90	68.40	31.20	637	13.68	Sb مع	المقاسة

الجدول 3-IV: مقارنة بين نتائج المحاكاة والنتائج التجريبية.

اذن نستطيع القول ان تحسن كفاءة الخلية الشمسية عن طريق إضافة طبقة عازلة من الأنتيمون (Sb) بين الاتصال الخلفي ل (Mo) والطبقة النشطة ل (CIGS) يرجع الى التخفيض في كثافة المصائد الآخذة (trap acceptor) في فيلم CIGS بالقرب من الطبقة Sb.

Numerical Simulation of the Influence of an Sb layer on a Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Performance

Abdelghani Bouabdallah and Nouredine Sengouga*

LMSM, Univerité de Biskra, Biskra, Algeria

*Corresponding author email id: n.sengouga@univ-biskra.dz

Received: 10-04-2019; Accepted: 27-10-2019

ABSTRACT

A comprehensive study of adding an antimony (Sb) layer on top of the Mo layer in a low cost CIGS solar cell is presented. It was found that adding Sb layer improves the solar cell efficiency which was attributed to the reduction of defects at the CdS/CIGS interface [L. Van Puyvelde et al., J. Phys. D. Appl. Phys., 48, p. 175104, 2015]. To elucidate this phenomenon, numerical simulation is used to evaluate a CIGS thin film solar cell figures of merits with and without an Sb layer. The cell performance is evaluated by introducing defects at the interface CdS/CIGS. An improvement of the conversion efficiency from 12.08 to 13.6% is reached. The short circuit current density J_{sc} improved from 25.74 to 26.46 mA/cm², the open circuit voltage V_{oc} is reduced from 0.674 to 0.670 V and the fill factor FF increases from 69.57 to 77.13%. The calculated figures of merit are in good agreement with the measurement.

Keywords: CuInGaSe₂, Solar cell, Numerical simulation, Trap acceptor, Sb layer

INTRODUCTION

The polycrystalline Copper indium gallium diselenide Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS) is one of the most promising materials used for low cost, high efficiency thin-film solar cells. It exhibits a tunable band gap [1], excellent outdoor stability [2], radiation hardness [3] and it can produce a power up to 919 W/Kg [4], the highest for any thin film solar cell. Recently, (CIGS) thin film solar cell with an active area of 0.5 cm² gave the highest efficiency of ~20.3% [5,6]. An attempt was made to get high efficiency devices, despite low temperature deposition processes, by adding an Sb layer on top of the Mo layer since it can enhance grain size [7-8]. It is also reported that incorporation of Sb can alter the CIGS conductivity [9]. In this work, we simulated a CIGS solar cell by Silvaco. The goal is to investigate the reason for the high yield when adding the Sb layer and compare these theoretical results with measurements made on a similar solar cell.

CIGS Solar Cell Structure

A solar cell structure used in an experimental work [10] was simulated. In this experimental work [10], the cell structure was as follows: soda-lime glass (1 mm), sputtered molybdenum (1000 nm), CIGS (2 μm), chemical bath deposited CdS buffer layer (50 nm), sputtered undoped ZnO (400 nm), sputtered aluminum doped ZnO (80 nm) and nickel/aluminum-grid. CIGS solar cells with an efficiency of 13.6% were produced with a composition ($Ga / Ga + In = 0.38$), corresponding to a band gap energy of 1.2 eV. A schematic view of the simulated CIGS solar cell is shown in Figure 1.

Physical Models and Input Parameters

Most numerical simulators use the Shockley-Read-Hall (SRH) model to describe carrier recombination phenomena. We considered two Gaussian deep acceptor and donor defect distributions for the CdS and CIGS.

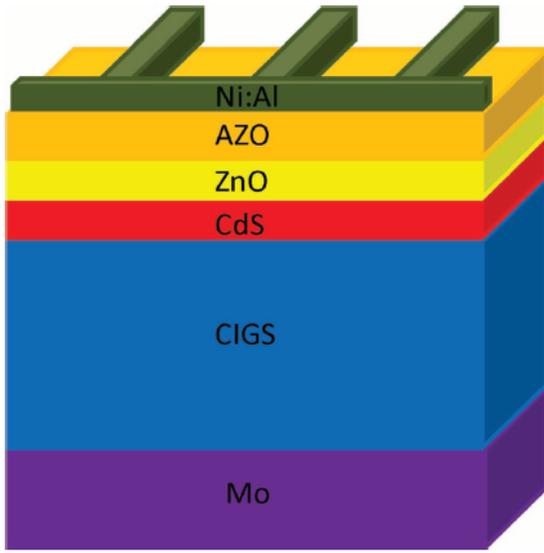


Figure 1: The Structure of the CIGS Thin Film Solar Cell Used in the Simulation (not to scale)

The position of the combinative defect states is in a narrow distribution close to the middle of the band gap. A surface recombination at the CdS/CIGS interface, which effectively recombines minority carriers, is considered. Absorption coefficients of ZnO, polycrystalline CdS and CIGS are defined in Silvaco database. We modeled CIGS solar cell with the parameters defined in Table 1. It has to be mentioned that these parameters are well established except the mobilities which depend on the fabrication conditions.

Table 1: The Solar Cell Parameters Used in the Simulation

Parameter	Symbole	ZnO	CdS	CIGS
Thickness (nm)	d	80	50	2000
Energy gap(eV)	E_g	1.2	2.4	3.3
Relative permittivity	ϵ_r	13.6	10	9
Affinity (eV)	χ	4.8	4.5	4.7
Electron mobility	μ_n	50	50	50
Hole mobility	μ_p	25	25	25
Electron effective density of states (cm ⁻³)	N_C	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
Hole effective density of states (cm ⁻³)	N_V	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Electron lifetime (s)	τ_n	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}
Hole lifetime (s)	τ_p	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-7}

Therefore, a standard value is considered ^[11]. The purpose was to see if it is possible to obtain a reasonable simulation, which could be compared to experimental results.

Modeling

Semiconductor materials exhibit crystal defects, which can be caused by dangling bonds at interfaces or by the presence of impurities in the bulk. The presence of these defects may influence the electrical characteristics of the device. Trap centers, whose associated energy lies in a forbidden gap, exchange charge with the conduction and valence bands through the emission and capture of electrons and hence influence the density of space charge and the recombination statistics. The net trapped charge value is defined by ^[11,12].

$$Q_T = q(N_{ID}^+ - N_{IA}^-) \quad \dots (1)$$

Where N_{ID}^+ and N_{IA}^- are the densities of ionized donor-like and acceptor-like traps respectively. The ionized density depends upon the trap density, N_t , and its probability of ionization, f_{ID} and f_{IA} . For donor-like and acceptor-like traps respectively, the ionized densities are given by ^[13]:

$$N_{ID}^+ = N_t \times f_{ID} \quad \dots (2)$$

$$N_{IA}^- = N_t \times (1 - f_{IA}) \quad \dots (3)$$

In the case of multiple traps, the net trapped charge becomes:

$$N_{tD}^+ = \sum_{\alpha=1}^k N_{tD\alpha}^+, N_{tA}^- = \sum_{\beta=1}^m N_{tA\beta}^- \quad \dots (4)$$

Where k is the number of donor-like traps and m is the number of acceptor-like traps.

The probability of ionization is given by the following equations for acceptor and donor-like traps.

$$f_{tA} = \frac{v_n \sigma_n n + e_{pA}}{v_n \sigma_n n + v_p \sigma_p p + e_{nA} + e_{pA}} \quad \dots (5)$$

$$f_{tD} = \frac{\sigma_p p + e_{nD}}{v_n \sigma_n n + v_p \sigma_p p + e_{nD} + e_{pD}} \quad \dots (6)$$

Where σ_n and σ_p are the carrier capture cross sections for electrons and holes respectively, v_n and v_p are the thermal velocities for electrons and holes. For donor like traps, the electron and hole emission rates, e_{nD} and e_{pD} , are defined by:

$$e_{nD(A)} = \frac{1}{G} v_{n(p)} \sigma_{n(p)} n_i \exp \frac{E_t - E_i}{KT_L} \quad \dots (7)$$

$$e_{pD} = G v_{n(p)} \sigma_{n(p)} n_i \exp \frac{E_i - E_t}{KT_L} \quad \dots (8)$$

Where, E_i is the intrinsic Fermi level position, E_t is the trap energy level, G is the degeneracy factor of the trap center, K is the Boltzmann constant and T_L is the lattice temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

In [10] the improvement in the efficiency of the low cost solar cell after an Sb layer was added is attributed to a suppression or a reduction of the deep acceptor at the CdS/CIGS interface. A deep level at 0.18 eV above the valence band is characterized in the initial device (without the Sb buffer layer). The density of this deep level is reduced when an Sb buffer layer is added to the solar cell [10]. Therefore, we focused on the study of the effect of the trap acceptor. First, we adjusted different values for the different constituents of the solar cell to achieve an efficiency $\eta = 12.08$, an open circuit voltage $V_{oc} = 674 \text{ mV}$ which corresponds to the experimental values of [10]. Then we varied the acceptor trap

parameters as follows: density (N_t) in the range: 1×10^{13} to $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, capture cross section for electrons (σ_n) in the range: 1×10^{-11} to $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, capture cross section for holes (σ_p) in the range: 1×10^{-16} to $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$. Although we have simulated several values of the above mentioned parameters in order to obtain a good agreement between simulation and measured s and V_{oc} , and to illustrate the results in a simple way we presented just those corresponding to the densities of the acceptor trap 1×10^{13} , 4×10^{13} and $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and its capture cross section for electrons of 1×10^{-14} , 1×10^{-15} and $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. In Figure 2 the effect the capture cross section for holes (σ_p) on the solar cell efficiency for the above mentioned densities and capture cross section for electrons is presented.

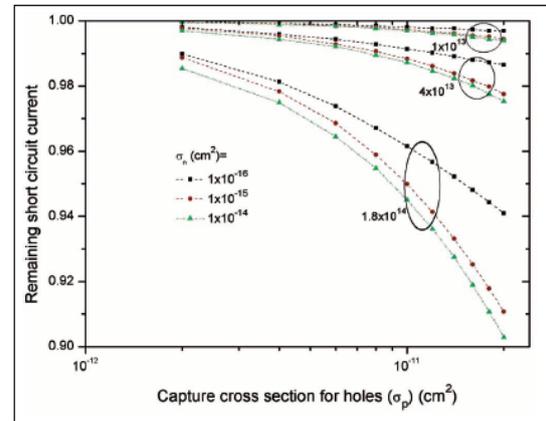


Figure 2: Dependence of the short circuit current (remaining) on the capture cross section of the acceptor trap for holes (σ_p) for different trap densities ($N_t = 1 \times 10^{13}$, 4×10^{13} and $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ as shown) and capture cross section of the acceptor trap for electrons (σ_n)

The remaining short circuit current (J_{sc}) decreases with increasing capture cross section of the acceptor trap for holes (σ_p), its density (N_t) and capture cross section for electrons (σ_n). It is well known that solar cells are greatly influenced by traps (decreasing its performance) [14-15] and this relation is given a function the diffusion length by [16]:

$$J_{sc} = q \frac{\Phi}{A} \left(1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha \sqrt{L}} \right) \quad \dots (9)$$

Where ϕ is the photon flux, q is the electronic charge, A is the solar cell area, $L = \sqrt{D\tau}$, α is the absorption coefficient of the light, W the width of the space charge region under zero bias, L the diffusion length, D the diffusion coefficient of the minority carriers and τ their lifetime. The minority carrier lifetime is affected by the presence of defect through:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_D^{-1} \quad \dots (10)$$

Where, τ_0^{-1} the initial lifetime and the lifetime τ_D^{-1} corresponds to the defect density through:

$$\tau_D^{-1} = N_T \sigma v \quad \dots (11)$$

(σ and N_T is the capture cross section and the defect density respectively and v the thermal velocity)

Therefore, when the defect density (or its capture cross section for the free carriers) increases, the carriers lifetime decreases according to (11). This in turn will reduce the diffusion length which eventually will reduce the short circuit current according to (9).

For the open circuit voltage (V_{OC}), it is shown in Figure 3.

The open circuit voltage depends on the short circuit current density by the well-known relation:

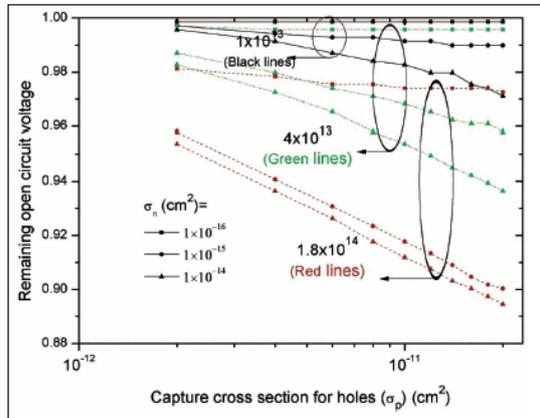


Figure 3: Dependence of the open circuit voltage (remaining) on the capture cross section of the acceptor trap for holes (σ_p) for different trap densities ($N_t = 1 \times 10^{13}$, 4×10^{13} and $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ as shown) and capture cross section of the acceptor trap for electrons (σ_n).

$$V_{OC} = \frac{KT_B}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} - 1 \right) \quad \dots (12)$$

J_0 is the saturation junction current density which also depends on the minority carriers lifetime. So the open circuit voltage should decrease in the same way as does the short circuit if J_0 is not at all affected by the defects. However, J_0 also depends on the defects through the minority carriers lifetime and this relation is given by^[17]:

$$J_0 = n_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right) \text{ for } W_{n(p)} \gg L_{p(n)} \text{ or } n_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A W_n} + \frac{D_p}{N_D W_p} \right) \text{ for } W_{n(p)} \ll L_{p(n)} \quad (13)$$

$N_A(N_D)$ is the acceptor (donor) doping density and $W_{n(p)}$ is the N(P) region width. If the deep defect reduces the carriers lifetime so that the diffusion is larger than the region width than J_0 will be affected by the presence of defects. Hence V_{OC} is affected by both J_{SC} and J_0 . This seems to be the case since V_{OC} is not affected as much as J_{SC} .

The fill factor (remaining) is presented in Figure 4. It is clear that the deep defect has a remarkable effect for the larger density. This may be due to the fact the deep

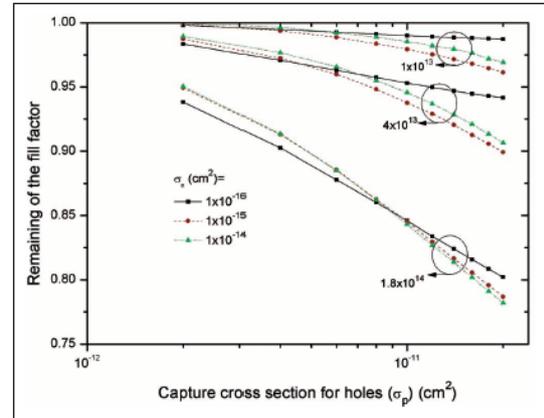


Figure 4: Dependence of the fill factor (remaining) on the capture cross section of the acceptor trap for holes (σ_p) for different trap densities ($N_t = 1 \times 10^{13}$, 4×10^{13} and $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ as shown) and capture cross section of the acceptor trap for electrons (σ_n).

Table 2: Solar Cell Figures of Merits Compared Between Simulation and Measurements ^[10]

	N_t (cm ⁻³)	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA. cm ⁻²)	FF (%)	EQE
Simulation	1.8×10^{14}	12.08	674	25.74	69.57	0.83
Measurement	Without Sb layer	12.10	641	28.80	65.70	0.80
Simulation	4×10^{13}	13.68	671	26.46	77.13	0.86
Measurement	Adding an Sb layer	13.60	637	31.20	68.40	0.90

level induces either a series or a shunt resistance ^[18, 19] and this is a well-known loss factor in solar cells ^[20].

The efficiency (η) is presented in Figure 5. η decreases since the other parameters decrease as:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad \dots (14)$$

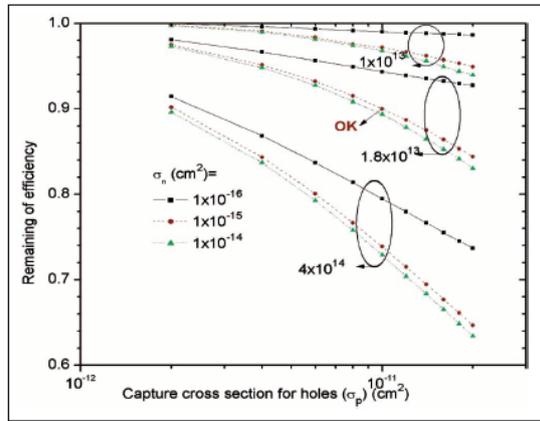


Figure 5: Dependence of the cell efficiency (η) remaining on the capture cross section of the acceptor trap for holes (σ_p) for different trap densities (N_t) and capture cross section of the acceptor trap for electrons (σ_n).

From σ and V_{oc} curves and considering several possibilities for acceptor trap density and its capture cross sections for holes and electrons; the best values to give comparable results are: $N_T = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_p = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ and $\sigma_n = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. These values presented in Table 2.

CONCLUSION

A thorough investigation is carried out using numerical simulation by TCAD of SILVACO to clarify the

improvement of the solar cell efficiency by adding an Antimony (Sb) buffer layer between the rear contact (Mo) and the active layer (CIGS). Experimentally a 7 nm thick Sb layer is added which lead to an increase of the efficiency from 12.1 to value 13.6% and the open circuit voltage is slightly reduced from 641 to 637 mV. It was attributed to a suppression/reduction of the deep acceptor in the CIGS film near the Sb layer. In the simulation several values of the density; capture cross sections of the deep level were used to reproduce the experimental values. It was found a density of and capture cross sections for holes and electrons gave the best comparable efficiencies. The open circuit voltage was also found to be comparable. The short circuit current and the fill factor were slightly different although they had the same trend between simulation and measurements; that is they are improved when adding an Sb buffer layer.

REFERENCES

- [1] Huang CH. Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells studied by numerical modeling studied by numerical modeling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008; 69(2-3): 330–334.
- [2] Ullal HS, Zweibel K, Von Roedern B. Current status of polycrystalline thin-film PV technologies. *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. (Anaheim, CA, USA); 1997; 301.
- [3] Yamaguchi M. Radiation resistance of compound semiconductor solar cells. *Journal of Applied Physics*, 1995; 78(3): 1476–1480.
- [4] Ishizuka S, Yamada A, Fons P, Niki S. Flexible CIGS solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material. *Journal of Renewable Sustainable Energy*, 2009; 1(1): 013102.

- [5] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M. New world record efficiency for CIGS thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 19(7): 894–897.
- [6] Repins I, Contreras M, Egaas B, De Hart C, Scharf J, Perkins C, To B, Noufi R. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 2008; 16(3): 235–239.
- [7] Yuan M, Mitzi DB, Liu W, Kellock AJ, Chey SJ, Deline VR. Optimization of CIGS-based PV device through antimony doping. *Chemistry of Materials*, 2009; 22(2): 285–7.
- [8] Zhang S, Wu L, Yue R, Yan Z, Zhan H, Xiang Y. Effects of Sb-doping on the grain growth of Cu(In, Ga)Se₂ Thin films fabricated by means of single-target sputtering. *Thin Solid Films*, 2013; 527: 137–40
- [9] Ben Rabeah M, Chaglabou N, Kanzari M. Structural, optical and electrical properties of annealed Sb-dopedCuInS₂ thin films grown by thermal evaporation method. *Chalcogenide Letters*, 2009; 6(2): 83–9.
- [10] Van Puyvelde L, Lauwaert J, Tempez A, Devulder W, Nishiwaki S, Pianezzi F, Detavernier C, Tiwari AN, Vrielinck H. Electronic defect study on low temperature processed Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells and the influence of an Sb layer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015; 48(17): 175104.
- [11] Niemegeers A, Burgelman M, Herberholz R, Rau U, Hariskos D, Schock HW. Model for Electronic Transport in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 1998; 6(6): 407–421.
- [11] Jaeger RC, Gaensslen FH. Simulation of Impurity Freezeout through Numerical Solution of Poisson's Equations and Application to MOS Device Behavior. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1980; 2(5): 914–920.
- [12] Roblin P, Samman A, Bibyk S. Simulation of Hot-Electron Trapping and Aging of n-MOSFETs. *IEEE IEEE Transactions on Electron Devices*, 1988; 35(12): 2229.
- [13] Simmons JG, Taylor GW. Nonequilibrium Steady-State Statistics and Associated Effects for Insulators and Semiconductors Containing an Arbitrary Distribution of Traps. *Physical Review B*, 1971; 4(2): 502–511.
- [14] Dabbabi S, Ben Nasr T, Kamoun Turki N. CIGS Solar Cells for Space Applications: Numerical Simulation of the Effect of Traps Created by High-Energy Electron and Proton Irradiation on the Performance of Solar Cells. *JOM The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 2018; 71(2): 602–607.
- [15] Needleman DB, Wagner H, Altermatt P, Xiong Z, Verlinden PJ, Buonassisi T. Dislocation-limited performance of advanced solar cells determined by TCAD modeling. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016; 158(1): 29–36.
- [16] de Angelis N, Bourgoin JC, Takamoto T, Khan A and Yamaguchi M. Solar cell degradation by electron irradiation. Comparison between Si, GaAs and GaInP cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001; 66(1-4): 495–500.
- [17] Sze SM and Lee MK. *Semiconductor Devices Physics and Technology*. 3rd edition, John Wiley & Sons Ltd, New York; 2012.
- [18] Lee DW, Cho SE, Jeong JH, Cho HY. Behavior of deep level defects on voltage-induced stress of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 2015; 58: 375–378.
- [19] Slamberger J, Schwark M, Van Aken BB, Virtic P. Comparison of potential-induced degradation (PID) of n-type and p type silicon solar cells. *Energy*, 2018; 161: 266-276.
- [20] Wang A, Xuan Y. A detailed study on loss processes in solar cells, *Energy*, 2018; 144: 490–500.

How to cite this article: Bouabdallah A, Sengouga N. Numerical Simulation of the Influence of an Sb layer on a Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Performance. *Invertis Journal of Renewable Energy*, 2019; 9(4): 181-186.