

تخمین نمایه عمقی عناصر در نمونه CIGS با آنالیز RBS

وحید جاویدپناه^۱، محمد ترکیهای اصفهانی^{۱*} و مهرداد مرادی^۲

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

^۲پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

*اصفهان، کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، کد پستی: ۸۷۳۱۷۵۳۱۵۳.

پست الکترونیکی: torkiha@kashanu.ac.ir

چکیده

ساخت یک سلول خورشیدی لایه نازک CIGS با بازدهی بالا مستلزم دانش کافی از نحوه لایه نشانی، ضخامت، درصد عناصر و کیفیت نمونه‌های ساخته شده است. در این تحقیق با آنالیز غیرمخرب پس پراکندگی رادرفورد نمایه عمقی عناصر مختلف در یک لایه جاذب ساخته شده آزمایشگاهی به دست آمد. برای ساخت لایه جاذب از دستگاه‌های لایه‌نشانی اسپاترینگ و تبخیر حرارتی استفاده شد. برای اندازه‌گیری عناصر از پرتو پروتون با انرژی ۱۳۵۰ keV استفاده شد. نتایج آنالیز و شبیه‌سازی طیف به دست آمده با دقت قابل قبولی ترتیب لایه‌ها، ضخامت لایه‌ها و درصد عناصر در هر لایه را اندازه‌گیری کرد. این تحقیق تأکید می‌کند که می‌توان با هزینه کمتری نسبت به سایر آنالیزها درصد عناصر در ترکیبات را تعیین کرد. همچنین به خاطر عمق نفوذ پروتون به راحتی می‌توان برای اندازه‌گیری عناصر در ترکیبات چندلایه که هر لایه نیز از عناصر مختلفی تشکیل شده است از این آنالیز استفاده کرد. نتایج به دست آمده نشان داد که لایه‌های نازکی بین لایه‌های اصلی نمونه تشکیل شده که نشان از نفوذ عناصر بین لایه‌ها است. مقداری تفاوت از استوکيومتری در نظر گرفته شده برای نمونه هم مشاهده شده است.

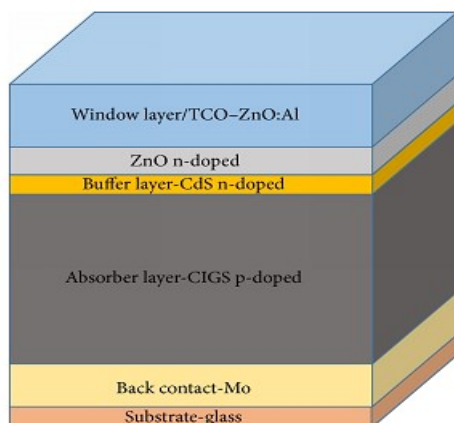
کلیدواژگان: سلول خورشیدی لایه نازک، آنالیز با باریکه یونی، نمایه عمقی عناصر، CIGS.

۱. مقدمه

استفاده از روش‌های آنالیز با باریکه یونی در اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های نازک در حد چند صد نانومتر تا چند میکرومتر یکی از دقیق‌ترین روش‌ها است [۱، ۲]. شتابدهنده‌های ذرات همانند واندوگراف یکی از دستگاه‌های آنالیز با باریکه یونی است. این روش‌ها در عین حال که غیر مخرب هستند، امکان آنالیز عنصری با دقت قابل قبولی را هم فراهم می‌کنند. از سوی دیگر با توجه به نیاز بشر به انرژی پاک، سلول‌های خورشیدی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. قلب یک سلول خورشیدی لایه جاذب آن است که در میان لایه‌های جاذب، لایه CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) یکی از گزینه‌های منحصر به فرد است [۳].

ساخت یک سلول خورشیدی لایه نازک CIGS با بازدهی بالا مستلزم دانش کافی از نحوه لایه نشانی، ضخامت، درصد عناصر و کیفیت نمونه‌های ساخته شده است. به منظور بهبود بازدهی سلول خورشیدی مبتنی بر لایه نازک CIGS، شرایط لایه‌نشانی پیش‌ماده‌ها به ویژه فرایند سلینیوم‌دار کردن پیش‌ماده‌ها

ضخامتی در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر است [۸،۷]. شکل ۱ طرحواره‌ای از یک سلول خورشیدی را نشان می‌دهد.



شکل (۱): طرحواره‌ای از ترتیب لایه‌نشانی سلول خورشیدی CIGS.

همان‌گونه که از اسم این نوع سلول‌های خورشیدی مشخص است، لایه‌نازک CIGS اصلی‌ترین لایه یک سلول خورشیدی لایه‌نازک است که فرمول گسترده آن را می‌توانیم به شکل $\text{Cu In}_x \text{Ga}_{(1-x)} \text{Se}_2$ نمایش دهیم که مقدار x در آن نسبت $(\text{Ga})/(\text{Ga}+\text{In})$ است [۱۰،۹].

برای لایه‌نشانی از لام‌های شیشه‌ای به $1 \times 26 \times 13$ میلیمتر با زبری حدود ۱۰ نانومتر به‌عنوان بستر استفاده شد. لایه‌نشانی مولیبدن به‌عنوان اتصال پشتی بر روی لام‌های شیشه‌ای با استفاده از دستگاه کندوپاش با توان کندوپاش ۳۰۰ وات انجام شد. در مرحله بعد لایه‌نشانی ماده‌های Cu ، In و Ga ، به‌وسیله دستگاه تبخیر حرارتی در فشار کاری 5×10^{-5} میلی‌بار انجام شد. جهت رشد بهتر و یکنواختی لایه‌ها، دمای بستر به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد؛ چرا که افزایش دمای بستر باعث چسبندگی بهتر پیش‌ماده‌های فلزی به سطح بستر می‌شود. فاصله بوته‌ها تا سطح بستر ۱۵ سانتی‌متر قرار داده شد. لایه‌نشانی پیش‌ماده‌های فلزی با استفاده از سه بوته جداگانه برای هر پیش‌ماده، با ترتیب لایه‌نشانی Cu ، In و Ga به‌صورت متوالی در دستگاه تبخیر حرارتی در یک مرحله انجام شد و پس از آن

و تکمیل لایه جاذب تأثیر مهمی بر رشد ساختار بلوری لایه‌نازک CIGS دارد. به زبان ساده بازدهی سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک به‌شدت به چگونگی قرارگرفتن لایه‌ها در کنار یکدیگر و درصد مواد تشکیل‌دهنده وابسته است [۴]. از بررسی لایه‌نازک سلول خورشیدی به‌روش آنالیز با باریکه یونی گزارش‌هایی وجود دارد [۵].

در تحقیقات با توجه به نمونه‌ها و روش‌های ساخت آن‌ها انتخاب پرتو و انرژی آن متفاوت بوده است. محدودیت انرژی در دستگاه‌های شتاب‌دهنده متناظر محدودیت عمق پراکندگی ذرات و در نهایت محدودیت آنالیز نمایه عمقی عناصر می‌گردد. البته با افزایش انرژی هم مشکلات مربوط به وجود آمدن پراکندگی‌های غیر رادرفوردی تحلیل آنالیز را دشوار می‌کند. البته در صورت وجود حالت‌های تشدید در سطح مقطع پراکندگی غیر رادرفوردی باز امکان جدیدی برای آنالیز در عمق ایجاد می‌گردد. در این تحقیق از باریکه پروتون به‌دلیل نفوذ بیشتر و از انرژی ۱۳۵۰ keV برای جلوگیری از پراکندگی غیر رادرفوردی استفاده شد [۶].

۲. روش آزمایش

در این تحقیق لایه جاذب یک سلول خورشیدی ساخته شده با استفاده از دستگاه‌های کندوپاش و تبخیر حرارتی به‌وسیله آنالیز غیرمخرب پس‌پراکندگی رادرفورد مورد آنالیز قرار گرفت. یک سلول خورشیدی لایه‌نازک (CIGS) متشکل از چندلایه است که دارای یک فلز (Mo) به‌عنوان الکترود پشتی با ضخامت بین ۱-۲ میکرومتر، یک لایه جاذب CIGS از نوع p ، با ضخامت بین ۲/۵-۱ میکرومتر، و یک لایه بافر از نوع n ، معمولاً کادمیوم سولفید با ضخامتی در حدود ۷۰-۱۵۰ نانومتر، یک لایه نیم‌رسانای ذاتی ZnO، با ضخامت بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر و در انتها هم یک لایه شفاف ZnO:Al به‌عنوان اتصال جلویی با

تحلیل SEM، نتایج EDX با نتایج PIXE در جدول ۲ مقایسه شده‌اند.

جدول (۱). غلظت عناصر در طیف PIXE.

نماد	شمارش سطح	بهره $\mu\text{C/ppm}$	غلظت ppm	حد آشکارسازی (ppm)
Al K	۹۰۹۸۱	۱۷۰۴	۴۹۴۰۵	۱۵۳
Si K	۱۸۸۸۱	۱۷۰۹	۸۶۴۳	۱۹۵
Ca K	۸۳۳۶	۶۵۶	۱۱۹۶	۸۱
Sc K	۳۰۴۹	۵۲۲	۴۰۰	۳۸
Fe K	۱۱۸۴	۲۰۳	۱۹۹	۱۲
Cu K	۸۶۵۸۹	۹۳	۲۸۳۴۶	۱۹
Zn K	۲۰۹۷۸	۷۱	۸۷۸۰۹	۶۷
Ga K	۱۸۰۳۹	۵۲	۱۰۱۴۳	۸۲
Se K	۶۷۱۰۱	۲۱	۹۱۲۰۳	۹۹
Mo K	۳۰۵۶۵	۲/۳	۳۶۳۶۱۲	۴۷۹
Cd K	۱۶۰	۰/۴۷	۹۶۴۱	۱۱۰۰
In K	۵۴۷	۰/۳۷	۳۵۹۱۷	۱۴۷۴
Cs L_1	۱۴۲۵	۱۸۱	۴۸۰	۵۲
W L_1	۳۷۷۵	۳۴	۳۲۹۱	۱۵۲۷

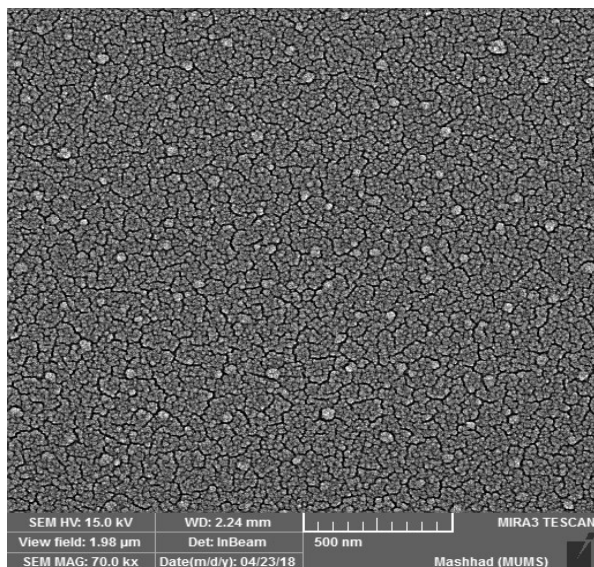
نمونه‌ها در کوره افقی مجهز به لوله کوارتز جهت تکمیل فرآیند ساخت لایه جاذب CIGS سلینیوم‌دار شدند. مقدار سلینیوم استفاده شده ۰/۵ گرم و از شار گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد.

برای آنالیز با باریکه یونی از باریکه پروتون با انرژی ۱۳۵۰ کیلو الکترون‌ولت و سطح مقطع 0.25 mm^2 و واگرایی کمتر از ۰/۴ درجه با جریان ۴ nA استفاده شد. هندسه پراکندگی یک هندسه معمول بود. زاویه فرودی عمود و زاویه پراکندگی ۱۶۵ درجه قرار گرفت. آشکارسازی ذرات پراکنده شده توسط آشکارساز سد سطحی سیلیسیومی انجام شد. در این آزمایش همچنین از آشکارساز نیمه‌رسانای Si(Li) تحت زاویه ۱۳۵ درجه برای آشکارسازی پرتوهای ایکس ساطع شده از نمونه استفاده شده است.

۳. تحلیل داده‌های آزمایش

برای تحلیل نمایه عمقی عناصر موجود در یک نمونه با بیش از یک‌لایه و تعداد عناصر مختلف تنها با آنالیز RBS امکان تحلیل نتایج دقیق وجود ندارد. برای این منظور نتایج آنالیز PIXE می‌تواند کمک‌کننده باشد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

غلظت عناصر مستخرج از طیف PIXE برای تعیین غلظت عناصر در طیف RBS مورد استفاده قرار گرفته است. برای تحلیل بهتر نتایج در شبیه‌سازی RBS یک آنالیز SEM هم از سطح نمونه انجام شده است. این آنالیز ضمن برآورد غلظت عناصر به تعیین میزان زبری سطح در شبیه‌سازی RBS کمک کرده است. در شکل ۲ عکس SEM انجام شده از سطح نمونه آورده شده است. البته این عکس از الکتروود رویی نمونه است که برای بررسی دقیق‌تر باید در حین ساخت نمونه در صورت امکان از تک تک لایه‌ها SEM انجام شود تا زبری هر لایه مشخص گردد. در این شکل دیده می‌شود که لایه رویی دارای زبری کمی است که کمتر از ۵۰ نانومتر می‌شود در نظر گرفت. در کنار

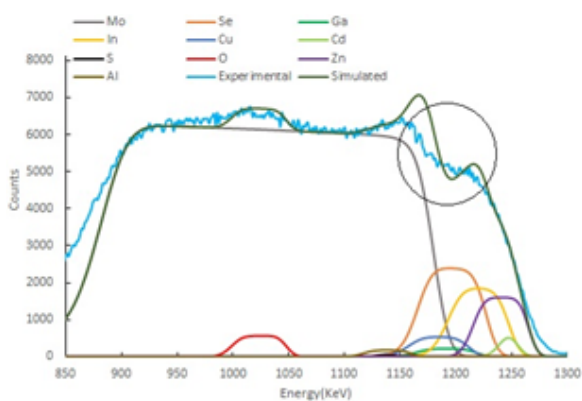


شکل (۲). تصویر SEM الکتروود رویی.

جدول (۲). مقایسه درصد اتمی عناصر الکتروود رویی حاصل از PIXE و EDX.

نوع آنالیز	O (at. %)	Zn (at. %)	Al (at. %)
PIXE	۶۰	۲۵/۵	۱۴/۵
EDX	۷۳/۵۲	۲۳/۳۵	۱۳/۳

تا 1050 keV و انرژی حدود 1170 keV تا 1225 keV به ترتیب آشکار شده‌اند که این مقادیر مربوط به توزیع عنصر اکسیژن در عمق و عنصر سلنیوم در لایه‌های زیرین است. توجه به این نکته مهم است که در شبیه‌سازی نمونه را به تعدادی لایه تقسیم شد و در هر لایه عناصر مد نظر قرار داده شد. سپس با توجه به نتیجه و تفاوت با مقدار طیف اصلی سعی شد مقادیر ضخامت لایه‌ها و یا غلظت عناصر تغییر داده شود. در نهایت ضخامت و عناصر لایه‌ها به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. برای تعیین ضخامت لایه‌ها بر حسب نانومتر نیاز داریم چگالی لایه‌ها را بدانیم. مقدار چگالی برای لایه جاذب CIGS برابر 5.7 g/cm^3 و برای الکترود رویی (ZnO:Al) ترکیب دو آلایز Al_2O_3 (اکسید الومینا) با ZnO (اکسید روی) به نسبت یک به دو با چگالی‌های 3.99 g/cm^3 و 5.6 g/cm^3 قرار داده شد. نتایج آنالیز نشان داد که وجود اکسیژن در لایه رویی بیشتر از ترکیب در نظر گرفته شده است که بیشتر به دلیل تمایل جذب رطوبت است. برای لایه MoSe_2 نیز مقدار چگالی را برابر 6.5 g/cm^3 در نظر گرفته شد.

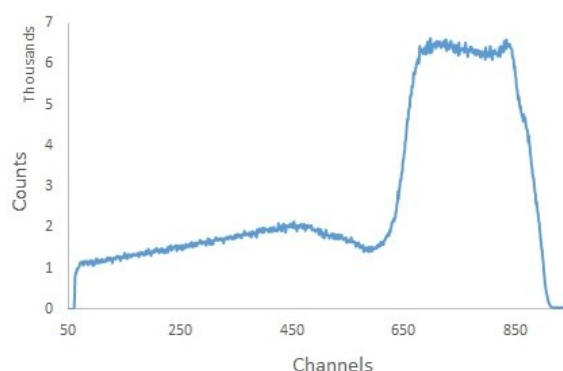


شکل (۴). شبیه‌سازی طیف RBS نمونه.

در شکل ۴، مقادیر ضخامت لایه‌ها و همچنین نفوذ عناصر در لایه‌ها نشان داده شده است. مقادیر غلظت نسبی عناصر در هر لایه نیز نشان داده شده است. قسمت مشخص شده در دایره‌گه تفاوت آشکاری بین شبیه‌سازی و آزمایش دارد، نشان‌دهنده وجود زبری در لایه‌ها است. با اضافه کردن زبری در شبیه‌سازی مدت

جدول ۲ صرفاً برای مقایسه آورده شده است. طیف EDX حاصل از SEM هم از لحاظ میزان نفوذ الکترون در نمونه و هم از لحاظ میزان بالای زمینه از دقت کافی برخوردار نیست؛ بنابراین برای رسیدن به نتایج قابل قبول برای آنالیز RBS از نتایج PIXE استفاده شده است.

در شکل ۳، طیف RBS نمونه نشان داده شده است. وجود لبه‌های نرم در طیف نشان‌دهنده وجود زبری در زیرلایه و یا نفوذ عناصر از یک لایه به لایه دیگر است. با شبیه‌سازی طیف پراکندگی می‌توان نمایه عمقی عناصر را به دست آورد. برای این منظور ضخامت لایه‌ها و عناصر لایه‌ها با توجه به نحوه ساخت به صورت تقریبی در ورودی شبیه‌سازی استفاده شد. برای تطبیق بیشتر مقادیر ضخامت لایه‌ها و غلظت عناصر تغییر داده شد تا بهترین تطبیق صورت گرفت. اضافه کردن زبری در سطح و زیرلایه هم به بهبود شبیه‌سازی کمک کرد. برای این منظور از نرم افزار SIMNRA استفاده شد [۱۱]. معمولاً نرم‌شدگی در لبه‌های طیف به واسطه نفوذ عناصر از یک لایه به لایه دیگر یا زبری‌های شدید است. با توجه به وجود زیرلایه شیشه و مشخص بودن آن در طیف، شبیه‌سازی بر کانال‌های انرژی ۶۰۰ تا ۹۰۰ متمرکز شد.



شکل (۳). طیف RBS نمونه لایه نشانی شده.

در شکل ۴، نمایه عمقی به دست آمده در شبیه‌سازی به تفکیک عناصر مختلف ارائه شده است. به عنوان دو نمونه ذرات پراکنده شده از عنصر اکسیژن و سلنیوم با انرژی حدود 1000 keV

و در نهایت ZnO و الکتروود رویی قرار دارد. وجود لایه‌ای ترکیبی از مولیبدن و سلنیوم تقویت ترکیب در بین دولایه را نشان می‌دهد. همچنین ترکیب آلومینیوم و روی با اکسیژن در لایه رویی باید بررسی دقیق‌تری گردد. نشانه‌های عدم وجود ترکیب دقیق بیان شده در مقالات برای نسبت استوکیومتری دقیق لایه‌ها کاملاً مشهود است و نیاز به بررسی‌های دقیق‌تر را تأکید می‌کند.

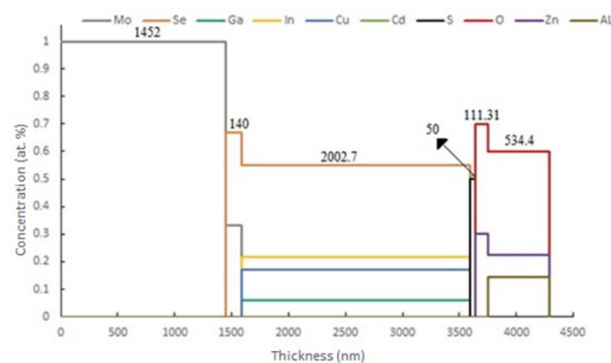
۴. نتیجه‌گیری

اضافه کردن لایه‌های واسطه بین لایه‌ها توانسته مقادیر شبیه‌سازی را با نتایج طیف به‌دست‌آمده نزدیک کند. این لایه‌های واسطه هرچند ضخامت‌های زیر ۱۰ نانومتر دارند ولی نقش اساسی در بازدهی سلول خورشیدی ایفا می‌کنند و بررسی دقیق‌تر این لایه‌ها می‌تواند راه‌بگشای خوبی برای رسیدن به بازدهی بالاتر باشد. این روش توانسته است با دقت خوبی ترتیب، ضخامت لایه‌ها و درصد عناصر موجود در هر لایه را با دقت قابل قبولی پیش‌بینی کند. پیشنهاد می‌شود برای بررسی دقیق‌تر از روش‌های آنالیز در انرژی‌های رزونانسی برای روند تغییرات عناصری خاص در ضخامت‌های بین لایه‌ها صورت پذیرد تا به‌صورت دقیق‌تر نمایه عمقی آن عناصر به‌دست آید.

۴. تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه کاشان و سازمان انرژی اتمی ایران برای فراهم کردن شرایط انجام این پژوهش اعلام می‌دارد.

زمان انجام شبیه‌سازی به‌شدت بالا می‌رود. شکل ۵ ضخامت لایه مولیبدن را ۱۴۵۲ نانومتر پیش‌بینی می‌کند و مقدار غلظت نسبی آن برابر یک است. یک لایه اضافی ۱۴۰ نانومتری توسط شبیه‌سازی پیش‌بینی شده است که دارای ۶۸ درصد سلنیوم و ۳۱ درصد مولیبدن است که نشانده نفوذ سلنیوم در داخل لایه مولیبدن و تشکیل لایه MoSe_2 است. در ادامه، لایه ۲۰۰۲/۷ نانومتری CIGS مشاهده می‌شود که شامل ۵۷ درصد سلنیوم، ۲۰ درصد ایندیم، ۱۷ درصد مس و ۶ درصد گالیوم است که با درصد عناصر ساختار $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) همخوانی نسبی خوبی دارد. در یک نمونه استاندارد به‌شرط که مقدار x را ۰/۵ در نظر بگیریم مقدار سلنیوم، گالیوم، ایندیم و مس به ترتیب ۵۰، ۵۰، ۱۲/۵، ۱۲/۵ و ۲۵ درصد است. شکل ۵، یک لایه ۵۰ نانومتری کادمیوم سولفید (CdS) را نشان می‌دهد و در انتها هم یک لایه ۶۴۵/۷ نانومتری متشکل از لایه نازک ۱۱۱/۳ نانومتری ZnO و لایه ۵۳۴/۴ نانومتری اکسید نیم‌رسانای شفاف ZnO:Al را نشان می‌دهد. مقدار آلومینیوم را ۱۵ درصد پیش‌بینی کرده است.



شکل (۵): پروفایل غلظت عناصر در عمق نمونه.

در نمونه‌های CIGS معمولاً لایه‌ها به‌صورت بستر (اغلب شیشه) و سپس مولیبدن و بر روی آن CIGS و سپس لایه CdS

۵. مراجع

1. G. W. Grime, O. B. Zeldin, M. E. Snell, E. D. Lowe, J. F. Hunt, G. T. Montelione, L. Tong, E. H. Snell, E. F. Garman. High-throughput PIXE

as an essential quantitative assay for accurate metalloprotein structural analysis: Development

- and Application. *J. Am. Chem. Soc.* 142 (1) (2020) 185–197.
2. M. Montazer Zohouri, M. Torkiha, H Taheri. Archaeological/archaeometric study by using PIXE-Analyses on the provenance and production of the Ir wares from the underground complex of tappeh ghaleh, Khomein, Iran. *J. Archaeological Studies* 12 (2) (2020) 205-224.
 3. B. Talebi, M. Moradi. Role of MoS₂ and MoSe₂ thin films in performance of new-generation CMTSe solar cells fabricated by a quasi-co-evaporation method. *Solar Energy* 292 (2025) 13449.
 4. M. Saadat, M. Moradi, M. Zahedifar, CIGS absorber layer with double grading Ga profile for highly efficient solar cells. *Superlattices and Microstructures* 92 (2016) 303-307.
 5. A.G. Karydas, I. Bogdanovic Radovic, C. Streeck, C. Kaufmann, R. Caballero, T. Rissom, B. Kanngießer, B. Beckhoff, M. Jaksic, N.P. Barradas. In-depth elemental characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells by means of RBS and PIXE technique. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B* 331 (2014) 93-95.
 6. S. Lindner, W. Bohne, A. Jager-Waldau, M.Ch. Lux-Steiner, J. Rohrich, G. Vogl. Investigations of atomic diffusion at CIGSSe/ZnSe interfaces with heavy ion elastic recoil detection analysis (HI-ERDA). *Thin Solid Films* 403 (2002) 432-437.
 7. S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd ed., Wiley Interscience, Hoboken, 2007.
 8. J. Ramanujam, U. P. Singh. Copper indium gallium selenide based solar cells – Review. *Energy Environ. Sci.* 10 (6) (2017) 1306-1319.
 9. D. Albin, J. Tuttle, G. Mooney, J. Carapella, A. Duda, A. Mason, R. Noufi, A study on the optical and microstructural characteristics of quaternary Cu (In,Ga) Se₂ polycrystalline thin films. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 21st, Kissimmee, FL, May 21-25, 1990, Conference Record. Vol. 1 (A91-41876 17-44). New York, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 1990, p. 562-569.
 10. O. Lundberg, M. Bodegard, J. Malmström, L. Stolt, Influence of the Cu (In, Ga) Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance. *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* 11 (2003) 77-88.
 11. M. Mayar. Improved physics in SIMNRA 7. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B* 332 (2014) 176-180.