[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٣٢٨
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/٠٩/٠٢هـ
الموافق: ٢٠٠٦/٠٩/٢٥م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: راجو ان. بهاتشاريا، فلاح حسون، هولم ويسنير، جيمس كياني، كانان راماناتثان، روميل نوفي

[73] مالك البراءة: ديفيس، جوزيف و نيجلي
عنوانه: ٣٩٠٥ لاجونا، فيستاكوف، ايوستين، تيكساس ٧٨٧٤٦، الولايات المتحدة الامريكية

[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار

[21] رقم الطلب: ٩٨١٩٠٣٧٣

[22] تاريخ الإيداع: ١٤١٩/٠٤/١٠ هـ
الموافق: ١٩٩٨/٠٨/٠٢ م

[30] بيانات الأسبقية:
١٩٩٧/٠٦/٠٥م امريكا [US] ٠٨/٨٧٠٠٨١

[51] التصنيف الدولي[7]:
Int. Cl.[7]:C23C 28/02

[56] المراجع:

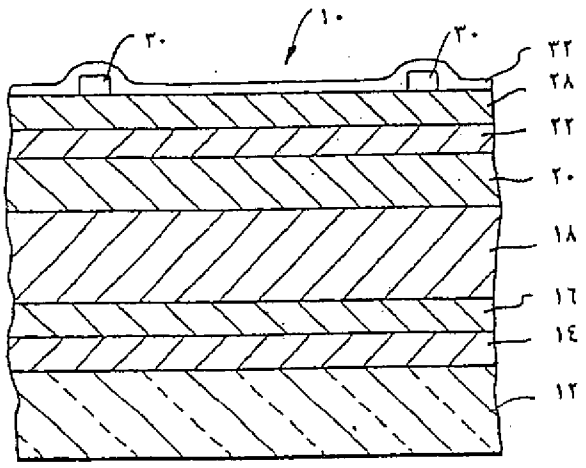
براءة امريكية	٣٥٣٠٠٥٣	١٩٧٠/٠٩/٢٢م
براءة امريكية	٤٢٥٦٥٤٤	١٩٨١/٠٣/١٧م
براءة امريكية	٤٣٣٥٢٦٦	١٩٨٢/٠٦/١٥م

اسم الفاحص: سعد بن عبدالرحمن الشهري

[54] اسم الاختراع: إعداد أغشية مادة أولية منتجة لثنائي سلنيد diselenide – النحاس copper– إنديوم indium – جاليوم gallium بالترسيب الكهربائي لتصنيع خلايا شمسية عالية الفعالية

[57] الملخص: يتعلق الاختراع بخلية كهرو ضوئية تتميز بفعالية تحويل كلية من ١٣,٦٪ تعد من غشاء رقيق من مادة منتجة لثنائي سلنيد diselenide – نحاس copper – إنديوم indium – جاليوم copper- indium-gallium-diselenide . يصنع الغشاء أولاً بترسيب كهربائي للنحاس copper و الإنديوم indium و جاليوم gallium و سلنيوم selenium في آن واحد على ركيزة من زجاج/ موليبدنيوم molybdenum (١٤/١٢). جهد الترسيب الكهربائي هو جهاز تيار متردد عالي التردد مركباً على جهد تيار مستمر لتحسين شكل ومعدل نمو الغشاء . ويتبع عملية الترسيب الكهربائي ترسيب بخار فيزيائياً لتعديل نسب العناصر النهائية المتعلقة بالحسابات الكيميائية للغشاء الرقيق لتكون $Cu (In_{1-n}Ga_x) Se_2$ تقريباً، النسبة Ga / (In + Ga) هي ٠,٣٩ تقريباً .

عدد عناصر الحماية (٦)، عدد الأشكال(٩)



الشكل (١)

إعداد أغشية مادة أولية منتجة لثنائي سلنيد diselenide – النحاس copper –إنديوم indium – جاليوم gallium بالترسيب الكهربائي لتصنيع خلايا شمسية عالية الفعالية

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق مجال الاختراع الراهن بإعداد أدوات أشباه موصلات من غشاء رقيق . وبشكل محدد أكثر ، يتعلق الاختراع الراهن بترسيب كهربائي لأغشية (رقيقة) من ثنائي سلنيد – نحاس– إنديوم – جاليوم copper-indium-gallium-diselenide بالنسبة لخلايا شمسية .

ولقد أصبحت أغشية رقيقة الثلاثية من بيريت النحاس copper-indium والمؤلفة من ثنائي سلنيد – نحاس– إنديوم copper-indium-gallium-diselenide (Cu In Se_2) و ثاني سلنيد نحاس– إنديوم– جاليوم copper-indium-gallium-diselenide (Cu In_{1-X} Ga_x Se_2) كلاهما يرجعان بشكل عام إلى Cu (In, Ga) Se_2 أو GIGS أو ببساطة CIS أ أصبحت موضوعاً ذا أهمية كبيرة ويتطلب المزيد من الدراسة بالنسبة لأجهزة أشباه موصلات في السنوات الأخيرة . يمكن أن يحل الكبريت sulphur أيضاً ، وأحياناً يحل محل السلنيوم selenium ، هكذا فإن المركب يرجع أحياناً كذلك بشكل عام حتى إلى ما هو أكثر إلى (Cu In_{1-x} Ga_x Se_2), حتى يحيط كل هذه التوليفات الممكنة . ترجع هذه الأجهزة أيضاً إلى أجهزة III – I_2 – CI_2 لمجموعاتها العنصرية المكونة .

تعد هذه الأجهزة من أهمية خاصة بالنسبة لجهاز كهروضوئي أو بالنسبة لتطبيقات امتصاص خلية شمسية . بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية ، يتم دمج طبقة GIGS التي تمثل النوع p-type أ مع طبقة CdS من نوع CdS/CIGS . تؤدي فرجة الطاقة المباشرة من GIGS إلى عامل لتشكل اقتراباً غير متجانس P-n من أداة امتصاص ضوء ضخم ، الذي يسمح تباعاً

(على التعاقب) استخدام طبقات رقيقة على نسق من ١ إلى ٢ ميكرو متر . ثمة ميـزة إضـافية لأجهزة GIGS تتمثل في ثباتها لأمد طويل .

وقد ذكرت طرائق مختلفة بالنسبة لتصنيع أغشية رقيقة من GIGS . تضمنت بعض التقنيات السابقة تسخين نحاس copper و إنديوم indium على ركيزة بوجود غاز يحتوي على سـلنيوم selenium ، بما في ذلك H_2Se . يعرف تسخين أغشية نحاس copper وإنديوم indium بوجود غاز يحتوي على سلنيوم selenium باسم عملية (إدخال السلنيوم selenium) . إن ما ينقص في عملية إدخال السلنيوم selenium باستخدام H_2Se هي أن الغاز H_2Se سام جداً إلى حـد بعيـد ، وهكذا يجلب مخاطر شديدة على البشر بمقدار كبير من بيئات إنتاج أعلى نطاق واسع .

في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥،٤٥٤،٠٩ يكشف Eberspacher وآخرون عن ترسـيب أغشية نحاس copper وإنديوم indium بالرش المجنتروني magnetron sputtering وترسـيب غشاء سلنيوم selenium بالتبخير الحراري thermal evaporation ، يلي ذلك بالتسخين في وجود غازات مختلفة . ثمة طرائق أخرى لإنتاج أغشية GIS تضمنت (اللفـوقي البللـوري) لحزمـة جزيئية Molecular Beam Epitaxy وترسـيباً كهربائيـاً electrodeposition سـواء فراديـة أو بخطوات متعددة وترسيب بخار vapor depositio في بللورة crystal فرادية أغشية متعددة التبلر polycrystalline films .

بالرغم من أن تقنيات بخار قد استخدمت لإنتاج خلايا شمسية بفعاليات عالية تصل إلى ١٧٪ فإن ترسيب بخار يعد باهظاً . بناء على ذلك ، فقد من حصر إنتاج خلايا شمسية بترسيب بخار بشكل عام أجهزة أدوات بالنسبة لتجريب في مختبر وليست مناسبة لإنتاج بمقدار كبير . ومـن جهة أخرى ، فإن خلايا شمسة عملت من غشاء رقيق ترسيب كهربائية ، هي بشكل عام ، أقـل نفقة على أية حال ، الخلايا الشمسية المنتجة بواسطة الترسيب الكهربائي تعـاني عمومـاً مـن فعاليات متدنية . مـن ذلـك مـثلاً فـي Solar Cells with Improved Efficiency Based on 5

Electrodeposited Copper Indium Diseleide Thin Fikms, ADVANCED MATERIALS, Vol. 6 No. 5 (1994) ، ذكر Guillemoles وآخرون خلايا ، أعدت بترسيب كهربائي بفعاليات على نسب من ٥,٦٪ .

وصف عام للاختراع

بناء على ما تقدم يهدف الاختراع الراهن بوجه عام إلى توفير عملية محسنة لتصنيع غشاء رقيق ذي جودة عالية من $Cu(In, Ga)Se_2$ لعمل خلايا شمسية solar cells .

ويهدف الاختراع هذا أيضاً إلى توفير خلايا شمسية solar cells من غشاء رقيق ذي جودة عالية بنفقة منخفضة وهي ذات فعاليات عالية .

ويهدف الاختراع هذا كذلك إلى توفير عملية لإنتاج أغشية رقيقة من Cu- In و Cu- Se و Cu- In- Se و Cu- In- Ga- Se لها تطبيقات في خلايا شمسية solar cells وغير شمسية non- solar cells .

ويهدف الاختراع هذا علامة إلى ذلك توفير عملية ترسيب كهربائي لمادة أولية منتجة لخلية شمسية في غشاء رقيق تحتوي على جاليوم gallium .

لتحقيق الأهداف الأنفة وأهداف أخرى ومميزات طبقاً لغرض الاختراع الراهن ، كما جسدت ووصفت على نطاق واسع ها هنا ، تحتوي عملية الاختراع الراهن على ترسيب كهربائي لطبقة من $Cu_x In_y Ga_z Se_n$ (x = صفر - ٢ ، y = صفر - ٢ ، z = صفر - ٢ ، n = صفر - ٣) ، ويفضل استخدام تيار مستمر بالاشتراك مع تيار عالي التواتر . ثمة أحواض ترسيب كهربائية تحتوي على إيونات نحاس copper ions (M) بتركيز من ٠,١ إلى ٠,٢ مولار و إيونات إنديوم indium ions (M) بتركيز من ٠,٠٥ إلى ٠,١٥ مولار حصل عليها من كلوريد إنديوم indium chloride و إيونات جاليوم gallium ions بتركيز من ٠,٠١ إلى ٠,٠٣

مولار و كلوريد ليثيوم lithium chloride ٠,٣ مولار على الأقل وجدت لإنتاج راسب كهربائي تآزري simultaneous co-electrodeposition بأن واحد من النحاس copper وإنديوم indium و سيلنوم selenium وكميات يمكن إدراكها من جاليوم gallium بشكل جيد ، عندما يستخدم جهد ترسيب كهربائي electrodeposition potential ذو تيار متردد عالي التواتر مركب على تيار مستمر. وبعد ترسيب كهربائي تآزري متزامن ، رسبت مادة إضافية بالبخار لضبط التركيب النهائي من الغشاء المترسب ليكون قريباً جداً من :

. $u(In_{1-x}\ Ga_x)Se_2$

إن العملية الفريدة من نوعها هذه في ترسيب غشاء في خطوتين تنتج أن ترسب أغشية معدنية من مادة أولية منتجة ترسيباً كهربائياً رخيصاً ثم تعدل باستخدام تقنية ترسيب بخار فيزيائي (PVD) الأكثر نفقة لكنها أكثر إحكاماً لجلب الغشاء النهائي إلى النطاق المنشود من الحسابات الكيميائية . ويمكن بعد ذلك أن تستكمل الخلايا الشمسية ، بالترسيب مثلاً في حمام كيميائي (CBD) لـ Cds يلي ذلك رش Zno ، وإضافة تلامسات معدنية ثنائية الطبقة إلى جانب طلاء غير عاكس اختيارياً .

إن خلية شمسية معمولة طبقاً للعملية التي كشف عنها ها هنا أنجزت فعالية تحويل جهاز ١٣,٦٪ . وهذا يمثل تحسيناً فوق الـ ٩,٤٪ في فعالية تحويل جهاز كشف عنه في طلب براءة الاختراع الأمريكية رقم ٠٨/٥٧١١٥٠ مودع في ١٢ ديسمبر (كانون أول) ١٩٩٥ ، والآن براءة الاختراع الأمريكية ٥٧٣٠٨٨٢ حيث يعد هذا الطلب امتداداً جزئياً لها .

يحتوي الاختراع الراهن أيضاً على محاليلي ترسيب كهربائي معالم عملية يمكن الجاليوم gallium بها أن يرسب كهربائياً تآزرياً بكميات يمكن إدراكها بالإضافة إلى نحاس copper وإنديوم indium و سيلنيوم selenium ، في حين يظل حصول غشاء ذي شكل منتظم مغلفاً بشكل كثيف مناسباً في تصنيع خلية كهرو ضوئية .

إن الترسيب الكهربائي التآزري للجاليوم gallium هذا كذلك مقدار التعديل في الحسابات الكيميائية ينبغي أن يعمل بالخطوة PVD الأخيرة .

وسيتوضح في بعد من الوصف بعد الأهداف ومميزات إضافية معالم جديدة من الاختراع الراهن وسيغدو واضحاً إلى حد ما ذوي الخبرة في هذا المجال عند معاينة الوصف والرسومات الآتية .

شرح مختصر للرسومات :

شكل (١) : منظر قطعي عرضي لجهاز كهرو ضوئي GIGS أعد طبقاً للاختراع الراهن .

شكل (٢) : منظر مقطعي عرضي لطبقة توصيل من أكسيد الخارصين zinc oxide (٢٨) مبينة في شكل (١).

شكل (٣) : هو مجهر الكتروني مسحاً لصورة ضوئية من غشاء المادة الأولية المنتجة المترسبة كهربائياً من مثال (١) للاختراع الراهن .

شكل (٤) : رسم بياني لتحليل Auger الطيفي الإلكتروني بالنسبة للخلية من مثال (١) .

شكل (٥) : رسم بياني لتحليل Auger الطيفي الإلكتروني بالنسبة للخلية من مثال (٢) .

شكل (٦) : رسم بياني لتحليل Auger الطيفي الإلكتروني بالنسبة للخلية من مثال (٣) .

شكل (٧) : هو نتائج تحليل الأشعة السينية بالنسبة للغشاء المترسب كهربائياً ، بالنسبة للأغشية المنتهية من الأمثلة ١-٣ .

شكل (٨) : رسم بياني لفعالية الكم النسبي مقابل طول الموجة بالنسبة للخلايا من الأمثلة ١-٣ .

شكل (٩) : رسم بياني بين التيار مقابل خصائص جهد الخلايا من الأمثلة ١-٣ .

الوصف التفصيلي

يتضمن الاختراع الراهن عملية جوهرية بخطوتين لتصنيع أجهزة أشباه موصلات CIGS في غشاء رقيق منخفض النفقة ، عالي الجودة بحيث خصائص كهرو ضوئية هي مهيأة بشكل خاص للاستخدامات خلية شمسية . في الخطوة الأولى ، يرسب كهربائياً غشاء مادة منتجة لـ $Cu_x\ In_y\ Ga_z\ Se_n$ (x = صفر – ٢ ، y = صفر– ٢ ، z = صفر –٢ ، n = صفر –٣) ، على ركيزة مثل زجاج لموليبدنيوم molybdenum . يمكن أن تتضمن الخطوة الأولى هذه عملية فريدة من نوعها ومغطس ترسيب كهربائي بالنسبة لترسيب جاليوم gallium كهربائياً بالوقت نفسه مع عناصر أخرى بالإضافة إلى استخدام فرّيد لتيار متناوب بالاقتران مع تيار مستمر .

الخطوة الثانية هي ترسيب بخار فيزيائي من نحاس copper وإنديوم indium وجاليوم gallium و/أو سلنيوم selenium . يضبط في الخطوة الثانية هذه بحرص تركيب الغشاء الكلي بحيث يكون الغشاء الناتج قريباً جداً من $Cu\ (In_{1-x} - Ga_x)Se_2$. ويمكن أن تجرى كل من هاتين الخطوتين على ركائز لها مساحات سطحية كبيرة . وبناءً على ذلك ، تتيح عملية الاختراع الراهن أن تنتج وبشكل اقتصادي خلايا شمسية بمساحة كبيرة وفعالية عالية .

بالرجوع الآن إلى شكل (١) ، يتضمن الجهاز الكهرو ضوئي Cds/ CIGS (١٠) ركيزة (١٢) يمكن أن تكون ، مثلاً ، زجاج سيليكا جير الصودا soda-lime silica glass أو زجاجاً أو رقياً 7059 amorphous 7059 glass ، تتضمن الركيزة (١٢) أيضاً طبقة تماس خلفية (١٤) من موليبدنيوم molybdenum ، سمكها نحو ١ إلى ٢ ميكرو متر . يمكن أن ترسب موليبدنيوم molybdenum باستخدام رش DC من ترس مجنترون أسطواني دورا rotating cylindrical magnetron target (CMAG) . ولتحسين الالتصاق بين طبقة الـ Mo (١٤) وغشاء المادة المنتجة ما ينبغي أن يرسب ، يمكن أن يرسب طبقة التصاق إضافية . (١٦) من نحاس copper كذلك وذلك بالترسيب الكهربائي . بعد أن ترسب طبقة Mo (١٤) وطبقة التصاق النحاس

copper الاختيارية (١٦) ، يقتضى أن يزال الشحم بالبروبانول propanol مثلاً وأن تجفف بغاز نيتروجين متدفق .

يرسب بعد ذلك غشاء (١٨) من مادة أولية معدنية منتجة عن طريق ترسيب كهربائي . يتضمن غشاء المادة الأولية المنتجة عنصراً واحداً أو أكثر من نحاس copper وإنديوم indium وجاليوم gallium وسلنيوم selenium . تعد طريقة الترسيب الكهربائي ، عموماً ، أقل (نفقة) غلاء من ترسيب هذه المعادن بترسيب البخار . على أية حال ، ليس ممكناً أن يتحكم في نسب المعادن المرسبة أثناء الترسيب الكهربائي بشكل محكم كما هو منشود . وبناء على ذلك ، فإنه قبل أن ترسب طبقات GIS بشكل كامل عن طريق الترسيب الكهربائي يؤدي إلى فعاليا تحويل منخفضة تتكامل خطوة الترسيب الكهربائي ، في الاختراع الراهن مع خطوة ترسيب بخار تلى ذلك . وهذا يسمح أن يرسب المعدن مادة أولية منتج بكمية كبيرة باستخدام خطوة ترسيب كهربائية اقتصادية ، يليها خطوة ترسيب بخار للتحكم بحرص في نسب المعدن النهائية . ويؤدي هذا إلى إنتاج اقتصادي وكذلك فعاليات عالية للخلية الناتجة . وعلى العموم يرمز لتركيب غشاء المادة الأولية المنتجة للمعدن (١٨) بالصيغة $Cu_x In_y Ga_z Se_n$ (x = صفر – ٢ ، y = صفر – ٢ ، z = صفر –٢ ، n = صفر –٣) ، ويقتضي ذلك أن يرسب غشاء المادة الأولية المنتجة للمعدن (١٨) بسمك حوالي ١ إلى ٣ ميكرو متر ، بحيث يتحكم بالسمك بقياسات كمية التيار الكهربي .

وقد وجد أن ترسيباً كهربائياً للأغشية باستخدام جهد تيار متواتر بالإضافة إلى جهد تيار مستمر يعطي نتائج محسنة . فجهد تيار متواتر يحسن شكل الغشاء . ويعتقد أيضاً أن جهد التيار المتواتر يحسن من عملية ازدياد (نوي) الغشاء الرقيق بإتاحة إيجاد مراكز إضافية لعملية نمو نوي بالنسبة لمحلول طلاء كهربائي مائي كلي ، فإن جهد التيار المستمر القابل لتطبيق يتراوح من ١ إلى ٥ فولت تيار مستمر تقريباً ، وبجهد مفضل من ٣ فولت تيار مستمر تقريباً . يمكن أن يحصل على نتائج محسنة بتركيب جهد تيار متردد يتراوح من ٠,٢ إلى ٥ فولت تيار متردد عند

تردد يتراوح من ١ إلى ١٠٠ كيلو هرتز KHz ، وبمقادير مفضلة تقريباً ٣,٥ فولت تيار متردد عند تردد يتراوح من ١٠ إلى ٣٠ كيلو هرتز KHz . يعدل محلول الطلاء الكهربي ليكون PH في حدود ١ إلى ٤ تقريباً ، والأفضل من حوالي ١,٤ إلى ٢,٤ تقريباً . ويفضل أن يكون محلول الطلاء الكهربائي عند درجة حرارة تتراوح من ١٠ م إلى ٨٠ م وأفضل الأفضل عند حوالي ٢٤ م . إن إضافة إلكتروليت electrolyte معزز لحوض الطلاء الكهربائي يمكن من زيادة توصيل محلول الطلاء بشكل إضافي ، مما يتيح إلى زيادة أخرى في معدل الترسيب الكهربائي . وقد وجد أن أملاحاً مثل NaCl أو LiCl أو $Na_2 SO_4$ هي مناسبة على إلكتروليتات electrolytes معززة للاستخدام مع نماذج معينة طبقاً للاختراع الحالي .

في محاليل مائية كاملة ، يبدأ التحليل الكهربائي لجزئيات الماء ليحدث في مدى غير منشود عند مستويات جهد كهربائي عالية جداً . تتحد الأيونات ions الناتجة O^{2+} و OH^{+} مع أيونات مع أيونات معدن ترسيب أو معدن مترسب لتشكيل أكاسيد وهيدروكسيدات معدنية metal oxides and hydroxides غير مرادة على غشاء المادة الأولية المنتجة (١٨) . وللتغلب على هذه المعضلة ، يمكن أن يحل مذيب عضوي واحداً أو أكثر محل الماء في محلول الطلاء الكهربائي جزئياً أو كلياً من مثل ثنائي متيل سولف أكسيد dimethyl sulfoxide oxide (DMSO) . إن ازدياد محتوى المذيب العضوي لمحلول الترسيب الكهربائي يتيح أن يزداد جهد المهبطي cathodic potential دون زيادات غير مقبولة في معدلات تكوين أكسيد و هيدروكسيد معدني oxide and hydroxide . يزيد الجهد المهبطي cathodic potential المتزايد من معدل ترسيب أغشية المادة الأولية المنتجة . ثمة مميزات إضافية هي أن ازدياد الجهد المهبطي cathodic potential يزيد من معدل ترسيب الجاليوم gallium بالنسبة إلى معدلات ترسيب المعدن المترسبة الأخرى . وبالتالي ، فإن استخدام محمول يحتوي على مذيب عضوي واحد أو أكثر يتيح أن يختار الجهد المهبطي cathodic potential من نطاق أوسع لتحقيق حسابات كيميائية منشودة أكثر بالنسبة للغشاء المادة الأولية المنتجة المترسبة (١٨) . فإن استخدام مذيب عضوي فإن الجهد المهبطي cathodic

potential المفضل هو من ٣ إلى ١٠ فولت تيار مستمر بالتقريب ومن ٠,٢ إلى ٥ فولت تيار متواتر تقريباً وعند تواتر من ١ إلى ١٠٠ كيلو هرتز KHz . وقد وجد أن مقداراً من ٥ فولت تيار مستمر و٠,٤٥ فولت تيار متردد تقريباً عند تواتر ١٨,١ كيلو هرتز KHz يحقق نتائج جيدة.

وفي اللحظة التي يزيد فيها عدد العناصر المترسبة كهربائياً في الوقت نفسه تزداد المشكلات. إن حصول ترسب كهربائي في نفس الوقت لأربعة عناصر بنسب محددة سلفاً بشكل جيد ، مثلاً يمكن أن يكون مهمة بالغة الصعوبة . تتضمن المعالم التي ينبغي أن تعدل بالوقت نفسه ، ولكن ليس على سبيل الحصر ، أن تتضمن المولارية محلول إجمالي ومولاريات مكونات نسبية ، مكونات للحصول على عناصر المكونات المنشودة و PH ودرجة حرارة وجهد كهربائي وخصائص مميزة للشكل الموجي ومائع إلكتروليتي . وبسبب التعقيدات المصاحبة للترسيب الكهربائي التآزري بآن واحد ، يعتقد أن الجاليوم gallium لم يرسب كهربائياً تآزرياً بنجاح قط من قبل مع النحاس copper والإنديوم indium والسلنيوم selenium لإنتاج جهاز كهرو ضوئي . يتضمن الاختراع الراهن محاليلي ومعالم عملية يمكن أن يترسب بها الجاليوم gallium كهربائياً تآزرياً بكميات يمكن إدراكها إلى جانب العناصر الثلاثة المكونة الأخرى لـ CIGS .

بحسب الرغبة يمكن أن يستخدم محلول طلاء كهربائي ثان لتعديل ما تتطلبه الحسابات الكيميائية المتعلقة بالغشاء المترسب كهربائياً قبل طور ترسيب البخار . على سبيل المثال ، يمكن أن تنتج خطوة ترسيب كهربائي أولى غشاء مادة أولية منتجة لـ CIGS بجاليوم gallium أقل من المستوى الملائم المنشود . ومع أن محتوى الجاليوم gallium يمكن أن يزاد أثناء طور ترسيب البخار فإنه يمكن أن يكون أقل غلاء لترسيب كمية معينة من جاليوم gallium باستخدام محلول ترسيب كهربائي ثان وذلك لجعل تعديل حسابات كيميائية خشنة قبل إكمال لتعديل دقيق في حسابات كيميائية عند خطوة ترسيب البخار . ثمة باعث آخر محتمل بالنسبة لاستخدام محلول ترسيب كهربائي ثانٍ لتحقيق زيادة تركيب في الغشاء المترسب ، كما اقترحته براءة اختراع

أمريكية رقم ٤٣٣٥٢٦٦ الصادرة باسم Michelsen وآخرين حيث يدرج هنا في مرجع بالنسبة لما ذكر فيها من وصف لأغشية CHGS مصنفة تركيبات خلية وتطبيقات أخرى . وثمة طريقة أخرى لتحقيق عملية تصنيف تركيب أثناء ترسيب كهربائي هي تغيير معالم العملية مثل الجهد المهبطي cathodic potential أو تركيزات أيونية أو PH أو درجة حرارة طالما أن ترسيباً كهربائياً يستمر .

ثمة أمثلة عدة تعرض من أغشية مادة منتجة مرسبة كهربائياً وقد صنعت طبقاً للاختراع الراهن . تتضمن هذه الأمثلة أغشية أولية منتجة لـ Cu- In- Ga- Se و In- Se و Cu- Se و Cu- In- Se يتضمن المحلول بالنسبة للترسيب التآزري لكل العناصر الأربعة أيونات من كل عنصر من نحاس copper وإنديوم indium وجاليوم gallium وسلنيوم selenium . ويمكن أن تمول (تمد) الأيونات ions المعدنية في صورة أملاح معدنية مذابة . وبالنسبة لأغشية المادة الأولية المنتجة التي لا تحتوي جاليوم gallium ، فينبغي أن يضاف الجاليوم gallium لرفع فرجة الطاقة .

لقد عبر ، في المناقشة ، وفي عناصر الحماية الآتية ، عن جهد ترسيب كهربائي بعبارة جهد بدون تحديد ما إذا كان هذا الجهد موجباً أو سالباً .

وما ينبغي أن يدرك أن الركيزة أو المسرى الفاعل الذي يرسب الغشاء الرقيق عليه ، يقتضي أن يربط وكأنه مهبط ترسيب كهربائي مع كون المسرى المقابل مرتبطاً بالمصعد ، وبناء على ذلك فإن جهد الترسيب الكهربائي التي نوقشت ها هنا ، ينبغي أن تفهم على أنها جهود سالبة. وطبقاً لهذا العرف ، حيث يعبر عن جهود ترسيب كهربائي بالمصطلح "على الأقل ١ فولت" مثلاً وهذا يدل على أن جهد ترسيب كهربائي سالب يبلغ -١ فولت على الأقل مع مراعاة أن القطب المقابل يطبق على الركيزة . إن مناقشة جهود الترسيب الكهربائي على أنها جهود

بدون إشارة يقتضي أن يفهم على أنه مجرد طريقة مختصرة للرجوع إلى الرفق المطلق الكامن بيم المسريين .

وبعد أن يكون غشاء المادة الأولية المنتجة (١٨) قد تسرب كهربائياً ، لابد من أن ينظف . ثمة طريقة مناسبة هي شطف غشاء المادة الأولية المنتجة (١٨) بماء منزوع الأيونات ions وتجفيفها في غاز نيتروجين متدفق . وبعد أن ينظف غشاء المادة الأولية المنتجة (١٨) يرسب طبقة إذافية من نحاس copper وإنديوم indium وجاليوم gallium و/أو سلنيوم selenium عليها بترسيب بخار فيزيائياً لتعديل تركيب الغشاء والنهائي ما يقابل النسب على وجه التقريب Cu = ١ - ١,٢ ؛ (In, Ga) = ١ - ١,٢ ؛ Se= ٢ - ٢,٥ ، وأفضل الأفضل على وجه التقريب ١: ١: ٢ . بمعنى أن تركيب الغشاء النهائي عدل ليقارب $Cu_1 (In, Ga)_1 Se_2$ تقريباً وهو ما يعبر عنه بـ $Cu_1 (In_{1-x} Ga_x) Se_2$ حيث x هي ضمن المجال من صفر إلى ١ بما فيه ويمكن أن تعدل فرجة الطاقة بين طبقات Gds و CHGS إلى مقدار مثالي أو قريباً من المثالي عن طريق ضبط نسبة Ga In . إن فرجة الطاقة من ١,٤٥ إلكترون فولت تقريباً تعد مثلى بالنسبة للطاقة الشمسية الأرضية ، تحقق بنسبة In إلى Ga تبلغ ٣: ١ تقريباً . بالنسبة للخلايا المعدة طبقاً للطريقة المبينة هنا ، تفضل نسبة ذرية Ga (In + Ga) ٠,٣٤ إلى ٠,٥ ، وبنسبة ٠,٣٩ معطية أقصى فعالية لوحظت . وينبغي أن تتراوح درجة حرارة الركيزة (غشاء المادة الأولية المنتجة) من ٣٠٠ °م إلى ٦٠٠ °م أثناء PVD ويفضل حوالي ٥٥٠ °م.

وبعد PVD ينبغي أن تلدن الأغشية ، فالتلدين يحسن تجانس وجودة الأغشية فغشاء CIGS عالي الجودة هو مما لا يظهر فيه كمية مفرطة من عجيرات نحاس copper وفجوات أو تجاويف ، حيث أنها تختزل (تخفض) فعاليات التحويل . وقد وجد أن تلدن الأغشية عند ٢٥٠ °م إلى ٥٠٠ °م في الخواء ، يليه تبريد بطئ بمعدل ٣ °م/ دقيقة تقريباً لتجنب الصدمة الحرارية ، وجد أن ذلك يعطي نتائج . ذلك لأن السلنيوم selenium ذا ضغط بخار أعلى بكثير مما للنحاس copper أو الإنديوم indium أو الجاليوم gallium ، فإنه يمكن أن يفقد السلينوم من الغشاء

أثناء خطوات درجة الحرارة العالية بخصوص ترسيب البخار والتلدن . ولتعويض ذلك ، يمكن أن يتضمن الجو المحيط أثناء هذه الخطوات ضغطاً زائداً معتدلاً للسلنيوم selenium . وفي النموذج المفضل ، يعامل الغشاء بالسلنيوم selenium بمعدل من ٥ إلى ١٠٠ أنجستروم Å في الثانية أثناء التبريد من درجة حرارة PVD إلى درجة حرارة التلدن .

وبمجرد أن الطبقات CHGS (١٨) و(٢٠) ترسب بشكل مجمع وتلدن ، يترسب طبقة رقيقة (٢٢) شبه موصلة من النوع -n تشتمل على كبريتيد الكادميوم cadmium sulfide بعد ذلك . ويفضل أن ترسب طبقة Cds (٢٢) بترسيب حمام مغطس كيميائي (CBD) إلى سماكة من ٢٠٠ إلى ١٠٠٠ أنجستروم Å تقريباً . ويمكن أن يعد الحمام المغطس CBD من ٠,٠٨ جم $CdSO_4$ و٢,٥ جم يويوريا thiourea و٢٧,٥ جم NH_4 OH مذابة في ٢٠٠ مل ماء . وينبغي أن تكون درجة حرارة الترسيب ٤٠ – ٨٠ م تقريباً .

ومن ثم ترسب طبقة (٢٨) توصيل من مواد شبه موصلة لنوع -n ذات فجوة نطاقية واسعة. وفي النموذج المفضل ، تتألف الطبقة (٢٨) من طبقتي أكسيد خارصين zinc oxide (٢٤) و(٢٦) كما هو مبين في شكل (٢) . ترسب طبقة أكسيد الخارصين zinc oxide الأولى (٢٤) مع الرش المهبطي RF (بتردد راديوي RF) عند ٠,٦٢ وات/ سم٢ تقريباً في بلازما أرجونية argon plasma تحت ضغط ١٠ ملي تور . أما طبقة أكسيد خارصين zinc oxide الثانية فتتألف من 1-5٪ . Al_2O_3 معجون أكسيد oxide وتعد أيضاً باستخدام الرش المهبطي (بتردد راديوي RF) عند ١,٤٥ وات/ سم٢ تقريباً في بلازما أرجونية argon plasma تحت ضغط ١٠ ملي تور . وفي نموذج مثالي كانت قدرة مقاومة الطبقة الأولى ما بين ٥ إلى ٢٠٠ أوم/ سم٢ وقدرة مقاومة الطبقة الثانية ما بين ١٥ إلى ٢٠ أوم/سم٢ . أما القدرة على النقل للطبقة الكلية من ZnO فكانت ٨٠– ٨٥٪ .

ويمكن أن تعد تماسات معدنية ثنائية الطبقة (٣٠) بنظام حزمة إلكترونات أو تقنيات أخرى . ففي نموذج مثالي كانت ثمة طبقة تماس معدنية أولى من Ni سمكها ٥٠٠- ١٠٠٠ أنجستروم Å. وكانت طبقة التماس المعدنية الثانية لـ Al سمكها من ١ إلى ٣ ميكرو متر . وستوضع تماسات معدنية (٣٠) في خطوط شبكية دقيقة عبر السطح التجميعي من الجهاز وتوصل بمسرى تجميع تيار مناسب (غير موضح) . ويمكن كذلك أن تزاد فعالية الجهاز الناتج بإضافة طلاء غير عاكس (٣٢) مثل طبقة من ٦٠٠- ١٠٠٠ أنجستروم Å من MgF_2 بواسطة حزمة إلكترونات . يظهر جهاز معد طبقاً للمثال (٣) فيما يلي فعالية تحويل تبلغ ١٣,٦٪ .

مثال (١) :

لقد رسب غشاء رقيق يتضمن نحاس copper أ وإنديوم indium وجاليوم gallium وسلنيوم selenium على طبقة ركيزة زجاجية مطلية بـ Mo بسمك ٥٠٠ أنجستروم Å ، ونمو داخل خلية كهرو ضوئية . فحصل على الغشاء الرقيق لدى إعداد محلول يحتوي على إيونات نحاس copper ions وإنديوم indium وسلنيوم selenium ويتضمن أيضاً إيونات جاليوم gallium ions بتركيز لا يقل عن ٠,٠٥ مولار و LiCl بتركيز لا يقل عن ٠,٣ مولار . وبالتحديد تكون (حمام) مغطس الترسيب الكهربائي من ٢,١٢٨٦ جم $Cu(NO_3)_2 , H_2O$ جم $InCl_3$ و١,٣٩٢٩ H_2SeO_3 ٩,٢٠٦٣ جم $Ga(NO_3)_3$ و١٤,٠٨ جم LiCl مذابة في ٤٥٠ مل ماء . يشمل المغطس الناتج تقريباً إيونات نحاس copper ions بتركيز ٠,٠١٤ مولار وإنديوم indium ٠,٠٨ مولار وجاليوم gallium بتركيز ٠,٠٨ مولار وسلنيوم selenium بتركيز ٠,٠٢٣ مولار . وقد عدل PH فكان ١- ٢ . وقد أجرى الترسيب عند درجة ٢٤°م .

لقد استخدمت الركيزة مسرى فاعلاً واستخدم نسيج من بلاتين مسرى مقابلاً في نظام ذي مسريين . واشتمل جهد الترسيب الكهربائي مكوناً لتيار مستمر من ٠,٥ فولت ، على الأقل . وبالتحديد فقد اشتمل جهد الترسيب الكهربائي جهد تيار مستمر من ١ فولت ، على الأقل وجهد

تيار متردد من ٠,٥ فولت على الأقل بتردد ١ كيلو هرتز KHz ، على الأقل ، متراكباً عليه . وبتحديد أكثر فأكثر ، اشتمل جهد الترسيب الكهربائي على مكون تيار مستمر من ٣ فولت ومكون تيار متردد من ٣,٥ فولت بنبض ٢٠ كيلو هرتز KHz مركباً عليه . قد زود الجهد بمصدر قدرة حصل عليه من :

Team Specialty products Corporation of Albuqucrqe, N.M وكان المكون للتيار AC المتردد موجة مربعة شكلياً . على أية حال فإنه نتيجة للمقومات الظاهرية المركبة للتيار المتردد من مصدر القدرة وباقي أجهزة الترسيب الكهربي التي تعمل عند ٢٠ كيلو هرتز KHz ، كان إلزاماً أن يفهم أن الجهد كما قيس عند الركيزة لن يكون موجة مربعة تماماً . وهكذا يوصف الجهد المستخدم بدقة أكثر باستخدام التعبير الأشمل من "نبضات" تيار متردد بدلاً من التعبير الضيق "موجة مربعة" . ولسوف يحتفظ بهذا العرف على امتداد الكشف هذا ، في عناصر الحماية . وكان طبقة المادة الأولية المترسبة الناتجة تركيب من $Cu_1\ In_{0.34}\ Ga_{0.02}\ Se_{0.91}$. وشكل (٣) هو صورة ضوئية لغشاء مترسب بهذه الطريقة مسحت بمجهر إلكتروني . تبين الصورة الضوئية الغشاء متماسكاً ومغلفاً بطبقة غليظة ومنتظمة .

بعد الترسيب الكهربائي ، أضيف أيضاً إلى الغشاء In و Ga Cu و/أو Se إلى ذلك بالتبخير الفيزيائي لتعديل التركيب النهائي لـ $Cu\ In_{1-x}\ Ga_x\ Se_2$ بنسبة Ga إلى (In + Ga) تساوي ٠,١٦ تركت الأغشية تتبلور عند درجة ٥٥٠ °م لمدة ٥ دقائق . وكانت درجة حرارة الركيزة (غشاء المادة الأولية المنتجة) أثناء خطوة التبخير الفيزيائي ٥٥٠ °م أيضاً . عومل الغشاء بعدئذ بالسلنيوم selenium وذلك بعرضه لبخار سلنيوم selenium أثناء وقت التبريد المتدرج بالتبريد ٢٠ °م أيضاً في كل دقيقة .

وشكل (٧) هو نتائج التحليل للأشعة السينية للغشاء المترسب كهربائياً للأغشية النهائية من الأمثلة ١- ٣ . يشيرا لتحليل بالأشعة السينية لغشاء المادة الأولية المنتجة المترسبة بهذه الطريقة

إلى وجود كل من طور CIGS وطور Cu_2 Se . ويبين التحليل بالأشعة السينية للغشاء بعد تعديل نهائي لتركيب الغشاء طور CIGS فقط . الزحزحات في مقادير 2-theta هي بسبب فرق تركيزات الجاليوم gallium في الطبقات الماصة .

وقد استكملت الأجهزة الكهرو ضوئية بالترسيب في مغطس كيميائي قريباً من ٥٠٠ أنجستروم Cds Å يلي ذلك رش بتردد راديو من ٥٠٠ أنجستروم Å في داخل ZnO و٣٥٠٠ أنجستروم Å من AL_2O_3- clped ZnO . وقد رسبت طريقة مزدوجة من AL/ Ni نتيجة تماسات علوية باستخدام نظام حزمة إلكترونية . استخدمت طبقة طلاء مضادة للانعكاس من ١٠٠ نانو متر من MgF_2 على أنها الخطوة النهائية .

لقد قوم الجهاز عند إضاءة AM1.5 (١٠٠٠ وات/ م٢ ، ٢٥ °م ، ASTM E892 شامل) . وميز الجهاز أيضاً بمطيافية إلكترونية Auger (AES) . شكل (٤) هو نتائج التحليل AES بالنسبة لخلية كهرو ضوئية نهائية تبين التوزيع الذري للغشاء عند أعماق مختلفة ضمن الغشاء . يبين شكل (٨) فعالية الكمية النسبية للخلية ، على أنها دالة طول الموجة . يبين شكل (٩) للتيار مقابل الجهد بمميزات الخلية النهائية . وتظهر الخلية فعالية كلية من ١٢,٤٪ . وقد أثبتت معالم أداء أخرى بالنسبة لهذه الخلية في جدول (١) الآتي .

مثال (٢) :

لقد أعدت خلية طبقاً للمثال (١) ، إلا أن خطوة PVD أجريت لتعديل النسبة النهائية لـ (IN+ Ga) لتكون ٠,٢٦ بدلاً من ٠,١٦ وبذلك حسنت فعالية الجهاز من ١٢,٤٪ إلى ١٣,١٪ . ويبين التحليل AES في شكل (٥) . أما فعالية الكم النسبية فتبين في شكل (٨) ويبين أداء التيار مقابل الجهد في شكل (٩) .

مثال (٣) :

لقد أعدت خلية طبقاً للمثال (١) ، إلا أن خطوة PVD أجريت لتعديل النسبة النهائية لـ (IN+ Ga) لتكون ٠,٣٩ وبذلك حسنت فعالية الجهاز الكلية إلى ١٣,٦٪. ويبين التحليل AES في شكل (٦) . أما فعالية الكم النسبية فتبين في شكل (٨) ويبين أداء التيار مقابل الجهد في شكل (٩) . وقد أثبتت معالم الأداء بالنسبة لخلايا الأمثلة ١-٣ في جدول (١) الآتي :

مثال	Ga (In+ Ga)	المساحة (سم٢)	VCo (ملي فولت)	Jsc (ملي أمبير)	عامل الملء (٪)	فعالية المساحة الإجمالية
١	٠,١٦	٠,٤١٣	٥٢١	٣٤,٩	٦٨,٢	١٢,٤
٢	٠,٢٦	٠,٤٢٠	٦٠٢	٣١,٧	٦٩,٤	١٣,٢
٣	٠,٣٩	٠,٤١٩	٦٨٩	٢٧,٦	٧١,٦	١٣,٦

مثال ٤ :

لقد أعد مغطس يتضمن تقريباً $Cu(No_3)_2\ H_2O_3$ ٠,١٦ مول و $InCl_3$ ٠,٠٨مول و $H_2\ SeO_3$ ٠,٠٨ مول و $Ga(No_3)_3$ ٠,٠٢٤ مول (بنسب تقريباً من ١و ٥ و ٥ و ١,٥ على التوالي) أعد PH ١,٦ . وأستمر الترسيب الكهربائي عند جهاز تيار مستمر ٢,٠ فولت على الأقل و ٢,٠ فولت على الأقل عند جهد تيار متردد وعند تردد ١ كيلو هرتز KHz على الأقل مركباً عليه . وبالتمديد استمر الترسيب الكهربائي عند ٣ فولت تيار مستمر مع جهد متردد نبضي من ٣,٥ فولت عند تردد ٢٠ كيلو هرتز KHz مركباً عليه . يظهر تحليل تركيبي ICP تركيبات الغشاء الآتية قبل أن انتهى غشاء المادة الأولية المنتجة :

AS – مترسب $Cu_{1.00}\ In_{0.36}\ Ga_{0.03}\ Se_{1.00}$

وبعد تعديل PVD : $Cu_{1.00}\ In_{0.04}\ Ga_{0.18}\ Se_{2.22}$

يلاحظ أن الغشاء المترسب بهذه الطريقة يتضمن أقصى محتوى جاليوم gallium من أي من الأمثلة الممثلة ها هنا .

لقد أستكمل جهاز الكهرو ضوئي كما سبق ، بالنسبة النهائية المعدلة Ga / (In+ Ga) إلى ٠,٣ تقريباً . وكانت الفعالية النهائية للجهاز ١٢,٣٪ .

مثال ٥ :

لقد أعد مغطس ترسيب كهربائي بإذابة ١,٩٩٥٦ جم من $Cu(No_3)_2$ H_2O و ٩,٩٥٣١ جم $InCl_3$ و ١,٧٤١١ جم H_2SeO_3 و ١٢,٠٨٣٢ جم $Ga\ (No_3)_3$ ١٥ جم LiCl في ٤٥٠ مل ماء (إيونات نحاس copper ions ٠,١٨ مول وإيونات إنديوم indium ions ٠,١ مول وإيونات جاليوم gallium ions ٠,١٠٥ مول وأيونات سلينيوم selenium ions ٠,٢٩ مول) . واستمر الترسيب الكهربائي عند جهد من ٣ فولت تيار مستمر VCD و٣,٥٣ فولت تيار متردد VAC مركباً عليه . وكان تركيب الطبقة الأولية المنتجة المترسبة بهذه الطريقة والمعبر عنها بـ ١٠ ^{١٦} ذرة/ سم٢ : $Cu_{1.00}\ In_{0.466}\ Ga_{0.01}\ Se_{1.16}$. وقد أكتملت الطبقة الأولية بـ PVD . وأظهر الجهاز النهائي فعالية تحويل من ١٢,٣٪ .

مثال ٦ :

لقد رسب كهربائياً غشاء مادة أولية منتجة من In_{1-2} Se_{1-3} على ركيزات زجاجية مطلية بطبقة Mo أو Mo/ Cu بسمك ٥٠٠ أنجستروم Å تقريباً . وقد رسبت غشاء المادة المنتجة باستخدام محلول ترسيب كهربائي يتضمن ٢,٢٥ جم $InCl_3$ و ٠,٤١ جم H_2SeO_3 مذابة في ٢٠٠ مل ماء . عدل PH لمحلول ما بين ١,٤ و ٢,٤ باستخدام HCL مخفف (١٠٪ بالحجم) . لقد رسبت الأغشية باستخدام ٢ إلى ٥ فولت تيار مستمر بالاشتراك مع جهد تيار متردد من ٠,٤٥ بتردد ١٨,١ كيلو هرتز KHz . وقد كان سمك الأغشية من ١- ٣ ميكرو متر وألصقت بالركيزة .

مثال ٧ :

لقد رسب كهربائياً غشاء معدني من مادة منتجة من $Cu_{1-2}\ Se_{1-3}$ على ركيـزات باسـتخدام محلول ترسيب كهربائي يتضمن ٦,٢١ جم $Cu\ (No_3)_2\ 6H_2O$ و ١,١٦ جم H_2SeO_3 مذابة فـي ٣٠٠ مل ماء . وقد عدل PH لمحلول ما بين ١,٤ و ٢,٤ باستخدام HCL مخفف (١٠٪ بالحجم) ورسبت الأغشية باستعمال ٢ إلى ٥ فولت تيار مستمر بالاشتراك مع جهد تيار متردد من ٠,٤٥ بتردد ١٨,١ كيلو هرتز KHz . فكان الطبقات ١- ٣ ميكرو متر ولصقت بالركيزة .

مثال ٨ :

لقد رسب كهربائياً غشاء معدني من مادة منتجة من $Cu_{1-2}\ In_{1-2}\ Se_{1-3}$ على ركيزة باستخدام محلول ترسيب كهربائي يتضمن ٤,٤٧ جم $Cu\ Cl_2$ و ٥,٦٧ جم $In\ cl_3$ و ٣,٣٩ جم $H_2\ SeSO_3$ مذابة في ١٠٥٠ مل ماء . وعدل PH لمحلول ما بين ١,٤ و ٢,٤ باستخدام HCL مخفف (١٠٪ بالحجم) ورسبت الأغشية باستعمال ٢ إلى ٥ فولت تيار مستمر بالاشتراك مع جهد تيار متـردد من ٠,٤٥ بتردد ١٨,١ كيلو هرتز KHz . فكان الطبقات ١- ٣ ميكرو متر ولصقت بـالركيزة وكان الغشاء المترسب كهربائياً فقيد الإنديوم indium بشكل طفيف وقد أضيف الإنديوم indium indium بعد ذلك بترسيب بخار لتعديل المحتوى النهائي بالنسبة لـ $Cu\ In\ Se_2$ تقريباً. وبعد ذلك أضيف Cds و ZnO لاستكمال الخلية الشمسية . عرضت الخلية الضوئية الناتجة لطيف إشـعاع قياسي من نوع ASTM E892- 87 شامل (١٠٠٠ وات م$^{-٢}$) عند درجة ٢٥ م . قد قيست معالم أداء بالنسبة للخلية الشمسية النهائية بمساحة من ٠,٤٢٨٥ سم^{٢} ، كالأتي :

Voc = ٠,٤١٣٨ فولت	Vp_{max} = ٠,٣١٢١ فولت
Jsc = ١٥,٤ ملي أمبير	Ip_{max} = ١٢,٩٦ ملي أمبير
Jsc = ٣٥,٩٤ملي أمبير سم $^{-٢}$	p_{max} = 4.045 ملي أمبير
عامل الملء = ٦٣,٤٧٪	الفعالية = ٩,٤٤٪

وأحتوى الجهاز فقط على Cu- In- Se بدون أي جاليوم gallium . وأظهر الجهاز فعاليـــة من ٨,٧٦٪ بدون طبقة طلاء ضد الانعكاس وأضيف ٩,٤٤٪ بعد طلاء بطبقة مضادة للانعكاس.

مثال ٩ :

رسب كهربائياً غشاء من مادة منتجة من $Cu_{1-2}\ In_{1-2}\ Ga_{0\ 01-1}\ Se_{1-3}$ باستخدام محلول يتضمن ١,١٢ جم من $Cu\ (NO_3)_2\ 6H_2O$ و ١٢ جم $InCl_3$ و ٤,٦ جم $Ga\ (NO_3)_3\ xH_2O$ و ١,٨ جـــم $H_2\ SeO_3$ مذابة في ٤٥٠ مل ماء . وهذا يكافئ قرابة ٢,٤٩ جم/ لتـــر $Ga\ (NO_3)_3\ 6H_2O$ و ٢٦,٧ جم/لتر $InCl_3$ و ١٠,٢ جم/لتر $Ga\ (NO_3)_3.\ xH_2O$ و ٤ جم/لتر H_2SeO_3 وقرابة ٠,٠٠٨٤ و ٠,٢٨ مولار من إيونات نحاس copper ions وإنديوم indium وجاليوم gallium وســـلنيوم selenium على التوالي لقد عدل PH لمحلول ما بين ١,٤ و ٢,٤ باستخدام HCL مخفف (١٠٪ بالحجم) وقد رسبت الأغشية باستعمال ٢ إلى ٥ فولت تيار مستمر بالاشتراك مع جهد تيار متردد مـــن ٠,٤٥ بتردد ١٨,١ كيلو هرتز KHz . وقد كان الطبقات ١- ٣ ميكرومتر ولصقت بالركيزة .

مثال (١٠) :

رسب كهربائياً غشاء من مادة منتجة من $Cu_{1-2}\ In_{1-2}\ Ga_{0.01-1}\ Se_{1-3}$ باستخدام محلول يتضمن ١,٤٩٦ جم من $Cu\ (NO_3)\ 5H_2O$ و ١٤,٩٢٩ جم $InCl_3$ و ١,٥٢٣ جم $H_2\ SeO_3$ و ٧,١٩٢ جـــم $Ga\ (NO_3)_3$ مذابة في ٤٥٠ مل ماء من DMSO . وقد رسبت الأغشية عند درجة ٢٥ °م وكذلك عند ٥٠ °م واستعمال جهد من ٥ فولت تيار مستمر VDC.

مثال (١١) :

رسب كهربائياً غشاء من مادة منتجة من $Cu_{1-2}\ In_{1-2}\ Ga_{0\ 01-1}\ Se_{1-3}$ باستخدام محلول يتضمن ١,٤٩٦ جم من $Cu\ (NO_3)\ 5H_2O$ و ١٤,٩٢٩ جم $InCl_3$ و ١,٥٢٣ جم $H_2\ SeO_3$ و ٧,١٩٢ جـــم

$Ga(NO_3)_3$ مذابة في مزيج من ٤٠٠ مل DMSO و ٥٠ مل ماء . وقد رسبت الأغشية عند درجة ٢٥ °م وكذلك عند ٥٠ °م واستعمال جهد من ٥ فولت تيار مستمر 5VDC.

مثال (١٢) :

رسب كهربائياً غشاء من مادة منتجة من $Cu_{1-2}\ In_{1-2}\ Ga_{0.01-1}\ Se_{1-3}$ باستخدام محلول يتضمن ١,٤٩٦ جم من $Cu(NO_3)\ 5H_2O$ و ١٤,٩٢٩ جم $InCl_3$ و ١,٥٢٣ جم H_2SeO_3 و ٧,١٩٢ جم $Ga(NO_3)_3$ و ١٠ جرام Na_2SO_4 و ٢٠ جرام من LiCl مذابة في ٤٠٠ مل من DMSO و ٥٠ مل ماء . وقد رسبت الأغشية عند درجة ٢٥ °م وكذلك عند ٥٠ °م واستعمال جيداً من ٥ فولت تيار مستمر 5VDC .

يمكن أن يضمن الاختراع الراهن ذكر آنفاً في ضرب (نوع) من التطبيقات من مثل تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية بالنسبة لتوليد الطاقة الأساسية . ثمة تطبيقات أخرى تتضمن أجهزة مثل الآلات الحاسبة التي تعمل بالطاقة الشمسية وأجهزة شحن البطارية مثل تلك المستخدمة مع أجهزة الاستدعاء في حالات الطوارئ في الطرق العامة والعيون الكهرو ضوئية ومنشطات أضواء التأمين الليلية وأجهزة قياس الضوء المستخدمة في التصوير وفي أغراض أخرى ، وما شابه ذلك .

برغم أن الاختراع الراهن قد وصف بالتفصيل بالنسبة للنماذج المفضلة والرسومات والأمثلة الخاصة به ، فإنه سيتضح لذوي الخبرة في هذا المجال أنه يمكن عمل موائمات وتعديلات في الاختراع الراهن دون البعد عن روح ومجال الاختراع . وبناء على ذلك ، يقتضي أن يفهم أن الوصف التفصيلي والرسومات المشفوعة كما بين آنفاً في هذه الوثيقة لا يقصد بها حصر مجال الاختراع الراهن حيث يلزم أن يستدل فقط من عناصر الحماية الآتية ومكافآتها القانونية المفسرة بشكل ملائم .

عناصر الحماية

١ – عملية لإعداد غشاء من ثنائي سلنيد نحاس copper ، إنديوم indium ، جاليوم gallium ، وتشتمل العملية الخطوات الآتية :

– توفير ركيزة ؛

– توفير مغطس ترسيب كهربائي يتضمن إيونات نحاس copper ions وإنديوم indium وسلنيوم selenium ، ويحتوي المغطس أيضاً على إيونات جاليوم gallium ions بتركيز من ٠,٠٥ مولار على الأقل ؛

– إدخال الركيزة المذكورة في حمام مغطس ترسيب كهربائي المذكور ؛

– تشكيل شبكة شبه موصلة بترسيب كهربائي لغشاء يشمل نحاساً copper وإنديوم indium وسلنيوم selenium وجاليوم gallium في وقت واحد من مغطس الترسيب الكهربائي المذكور على الركيزة المذكورة ، وقد طبق استمرار الترسيب الكهربائي عند جهد ترسيب كهربائي من ٠,٥ فولت على الأقل ، و

– ترسيب مادة إضافية اختيرت من المجموعة المكونة من نحاس copper وإنديوم indium وجاليوم gallium وسلنيوم selenium بطريقة ترسيب بخار فيزيائياً على الطبقة شبه الموصلة المذكورة لبلوغ نسب عناصر نهائية تحقق حسابات كيميائية بالنسبة للطبقة شبه الموصلة المذكورة ، وتتحد المادة الإضافية المذكورة ، قريباً من $Cu_1 (In_{1-x} - Ga_x) Se_2$ حيث تكون x هي ضمن المجال من صفر إلى واحد بما فيه.

٢– العملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، بحيث x هي أكبر من ٠,٣٤ تقريباً .

٣– العملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، بحيث يحصل على أيونات الجاليوم gallium ions المذكورة من نيترات الجاليوم gallium nitrate.

٤- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، بحيث يشتمل مغطس الترسيب الكهربائي المذكور على كلوريد ليثيوم lithium chloride أيضاً بتركيز ٠,٣ مولار على الأقل.

٥- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، بحيث يحصل على أيونات الإنديوم indium ions المذكورة من كلوريد الإنديوم indium chloride.

٦- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، بحيث يشتمل جهد الترسيب الكهربائي المذكور على جهد تيار مستمر من ١ فولت على الأقل وجهد تيار متردد من ٠,٥ فولت على الأقل بتردد ١ كيلو هرتز KHz على الأقل مركباً على جهد التيار المستمر .

٧- العملية طبقاً لعنصر الحماية (٦) ، بحيث يتكون جهد التيار المتردد المذكور من جهد نبضي pulsed voltage .

٨- العملية طبقاً لعنصر الحماية (٧) ، بحيث تردد جهد التيار المتردد هو ١٠ كيلو هرتز KHz على الأقل .

٩- العملية طبقاً لعنصر الحماية (٨) ، بحيث بحيث يكون جهد التيار المستمر المذكور ٢ فولت على الأقل جهد التيار المذكور ٢ فولت على الأقل .

١٠- عملية لإعداد غشاء ومادة منتجة تحتوي على جاليوم gallium كجهاز كهرو ضوئي وتشتمل العملية على الخطوات الآتية :

- توفير ركيزة substrate ؛

- توفير مغطس ترسيب كهربائي يتضمن إيونات نحاس copper ions وإنديوم indium وسلنيوم selenium وجاليوم gallium بنسب تقريبية من ١و٥ و ١,٥ و٥ على التوالي .

- إدخال الركيزة المذكورة في مغطس الترسيب الكهربائي المذكور ، و

- تشكيل طبقة غشاء رقيق بترسيب كهربائي نحاس copper وإنديوم indium وسلنيوم selenium وجاليوم gallium في وقت واحد من مغطس الترسيب الكهربائي المذكور على الركيزة المذكورة .

١١- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١٠) ، تشتمل أيضاً على الخطوة الآتية :

- ترسيب مادة إضافية عن طريقا ترسيب بخار فيزيائياً ، يختار من المجموعة المكونة من نحاس copper وإنديوم indium وجاليوم gallium وسلنيوم selenium على طبقة الغشاء الرقيقة المذكورة لبلوغ نسب عناصر نهائية تحقق الحسابات الكيميائية بالنسبة لطبقة الغشاء الرقيق المذكورة ، وتتحد المادة الإضافية المذكورة قريباً من $Cu_1 (In_{1-x} - Ga_x) Se_2$ حيث تكون x ضمن المجال من صفر إلى واحد بما فيه شامل .

١٢- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١٠) ، بحيث يستمر الترسيب الكهربائي المذكور عند جهد ترسيب كهربائي يشتمل على مكون تيار مستمر ٠,٥ فولت على الأقل .

١٣- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١٢) ، بحيث يستمر الترسيب الكهربائي المذكور أيضاً على مكون تيار متردد من ١ فولت على الأقل بتردد ١ كيلو هرتز KHz على الأقل . عند جهد ترسيب كهربائي يشتمل على مكون تيار مستمر ٠,٥ فولت على الأقل .

١٤- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١٢) ، بحيث يتضمن جهد الترسيب الكهربائي المذكور أيضاً على مكون تيار متردد من ٠,٥ فولت على الأقل .

١٥- عملية لإعداد غشاء مادة منتجة تتضمن جاليوم gallium جهازاً كهرو ضوئي ، وتشتمل العملية على الخطوات الآتية :

- توفير ركيزة substrate ؛

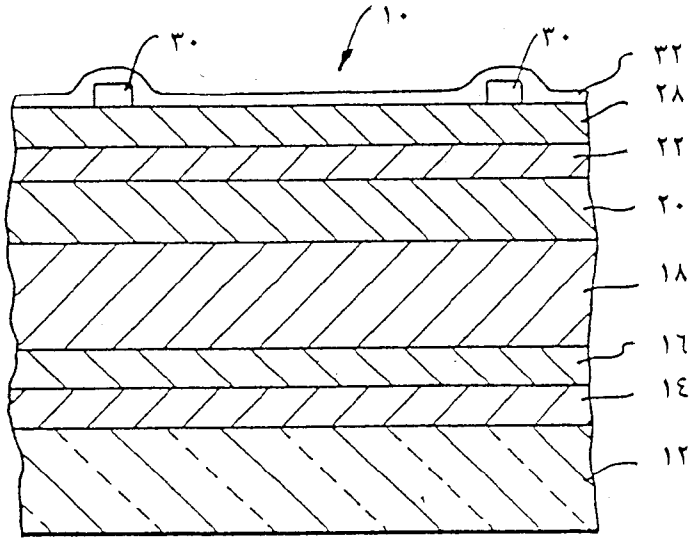
- توفير مغطس ترسيب كهربائي يشتمل إيونات نحاس copper ions بتركيز من ٠,٠١ إلى ٠,٠٢ M مول تقريباً وإيونات إنديوم indium ions بتركيز ٠,٠٥ إلى ٠,١٥ M وإيونات جاليوم gallium ions بتركيز ٠,٠٥ إلى ٠,١٥ مول وأيونات سلنيوم selenium بتركيز من ٠,٠١ إلى ٠,٠٣ M ،

- إدخال الركيزة substrate المذكورة في مغطس الترسيب الكهربائي المذكور ، و

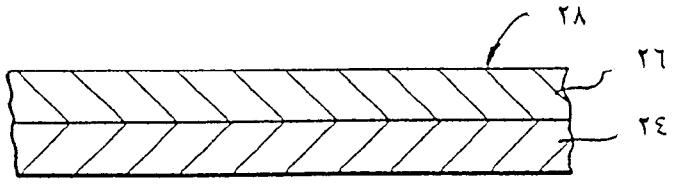
- تشكيل غشاء يتضمن معدناً بترسيب كهربائي لثلاثة عناصر على الأقل في وقت واحد من مغطس الترسيب الكهربائي المذكور على الركيزة المذكورة ؛ و

- ترسيب مادة إضافية عن طريق ترسيب بخار فيزيائياً تختار من المجموعة المكونة من نحاس copper وإنديوم indium وجاليوم gallium وسلنيوم selenium على الغشاء المذكور المتضمن معدناً لبلوغ نسب عناصر نهائية تحقق الحسابات الكيميائية بالنسبة للغشاء المذكور المتضمن معدناً وتتحد المادة الإضافية المذكورة من $Cu_1 (In_{1-x} - Ga_x) Se_2$ بحيث تقع x ضمن المجال من ٠,٣٤ إلى ٠,٥ تقريباً .

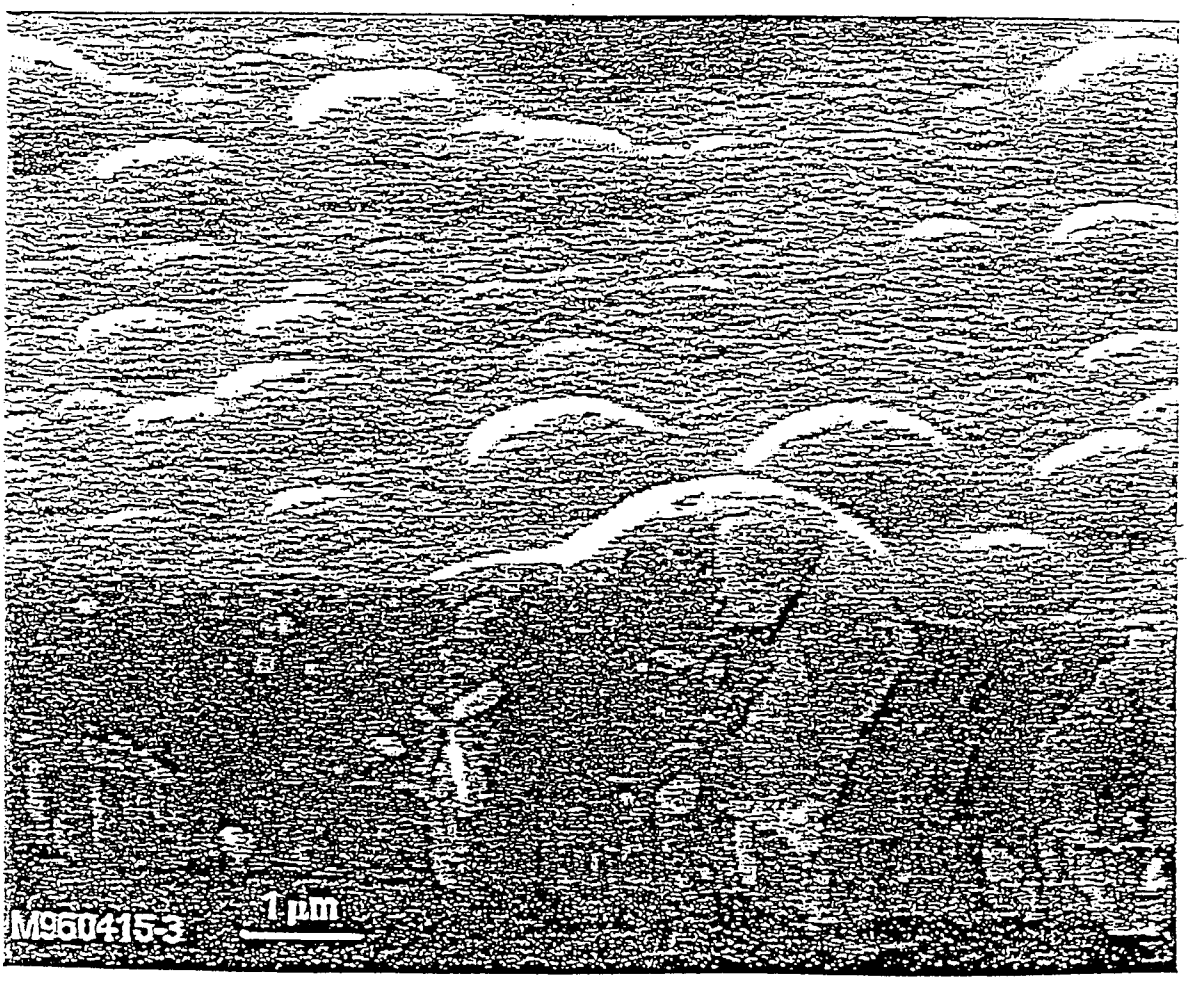
١٦- العملية طبقاً لعنصر الحماية (١٥) بحيث يشتمل مغطس التحليل الكهربائي المذكور أيضاً على كلوريد ليثيوم lithium chloride بتركيز ٠,٣ مول على الأقل .



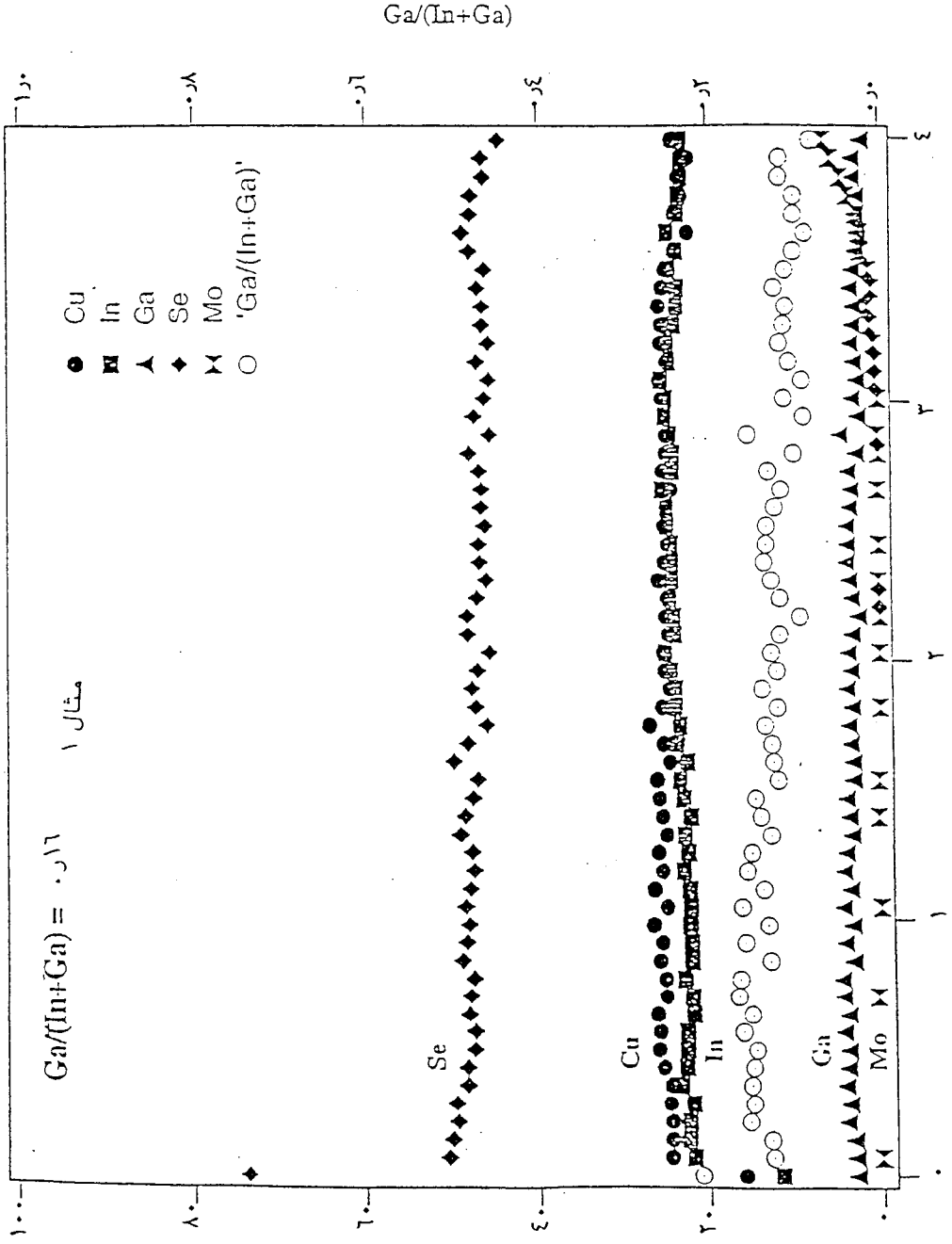
شكـــل ١



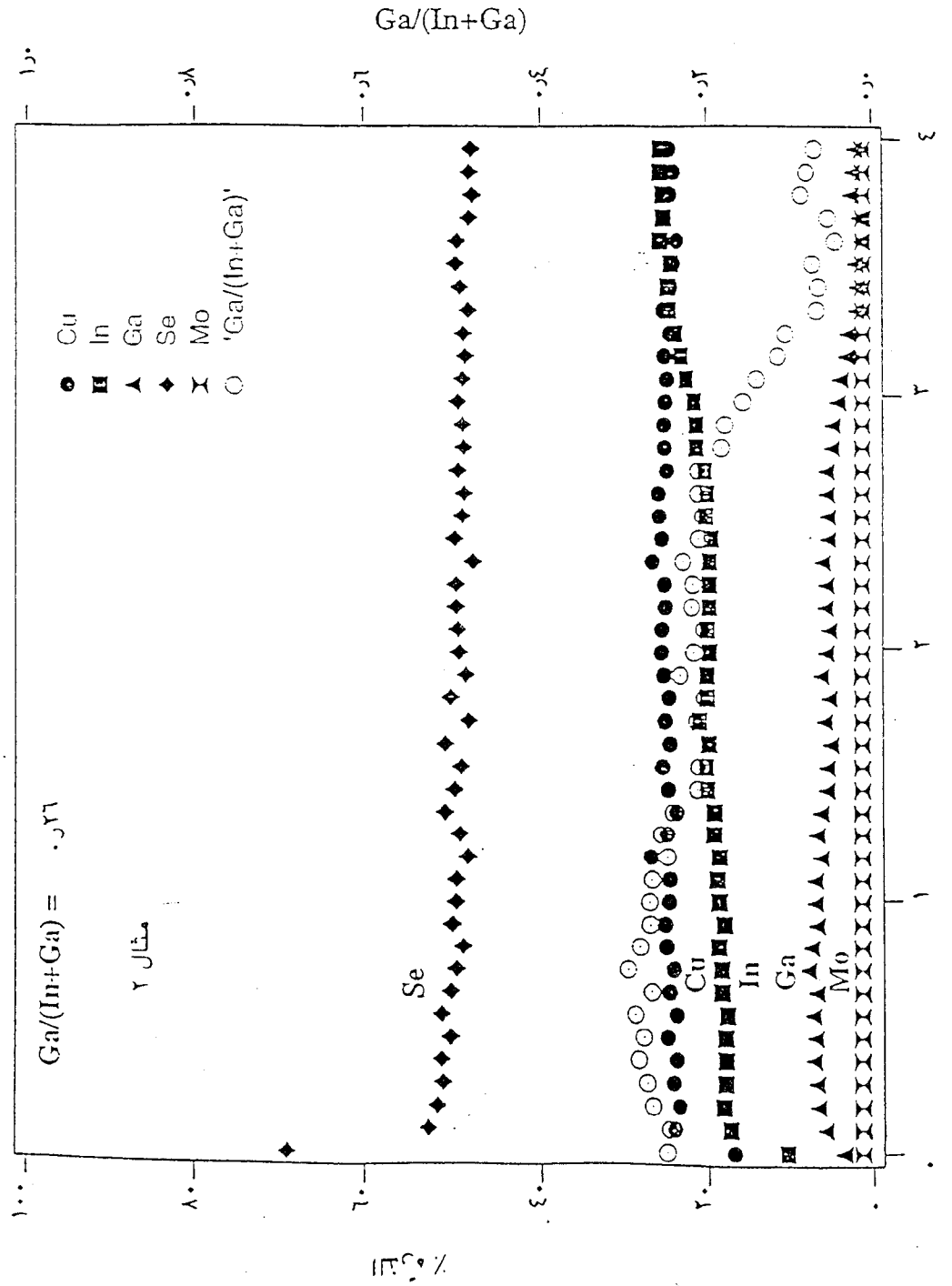
شكـــل ٢



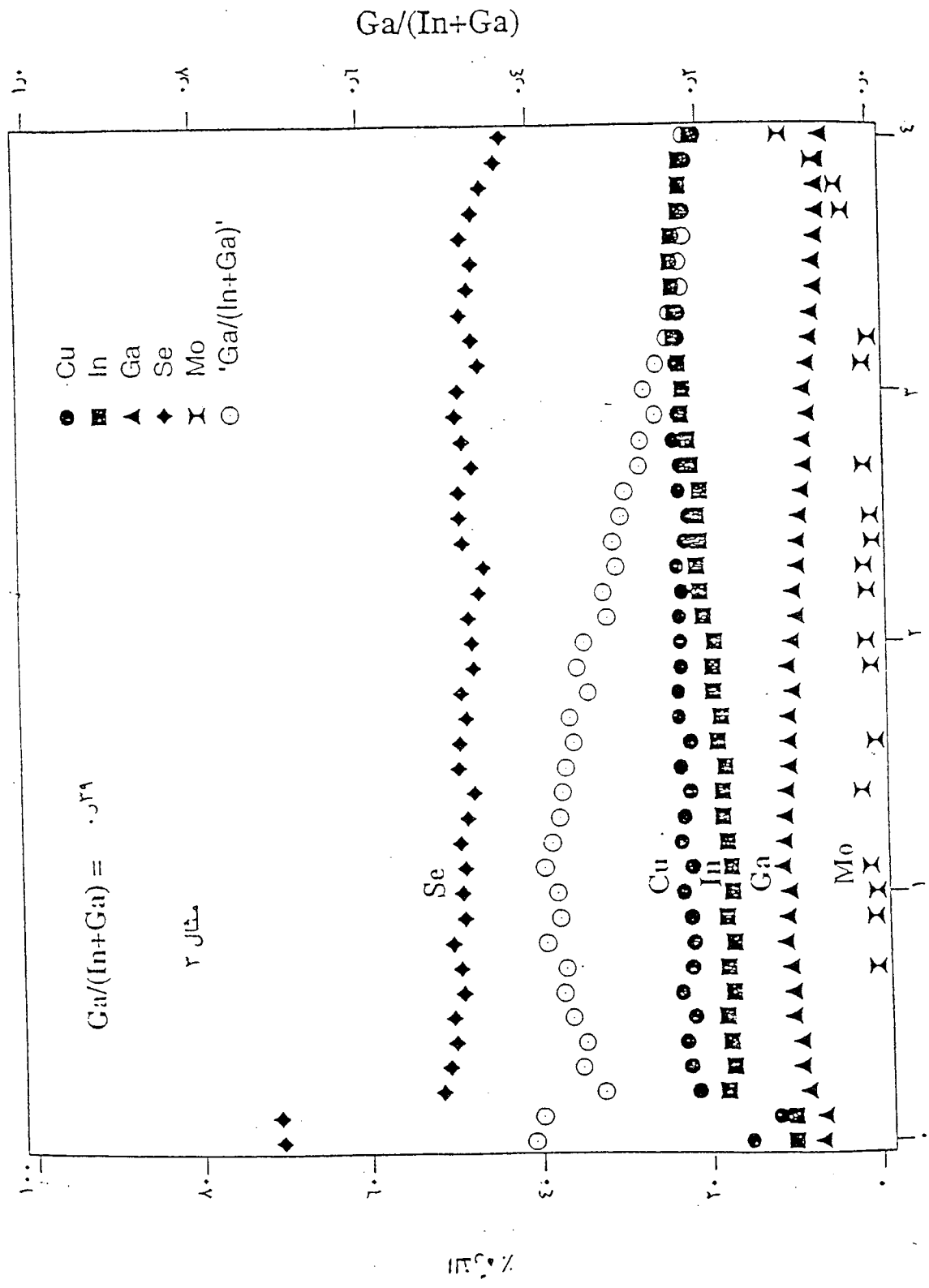
شکـــــل ۳


Ga/(In+Ga)
Ga/(In+Ga) = ٠٫١٦
مثال ١
Cu
In
Ga
Se
Mo
'Ga/(In+Ga)'
Se
Cu
In
Ga
Mo
سمك الطبقة الرقيقة (ميكرو متر)

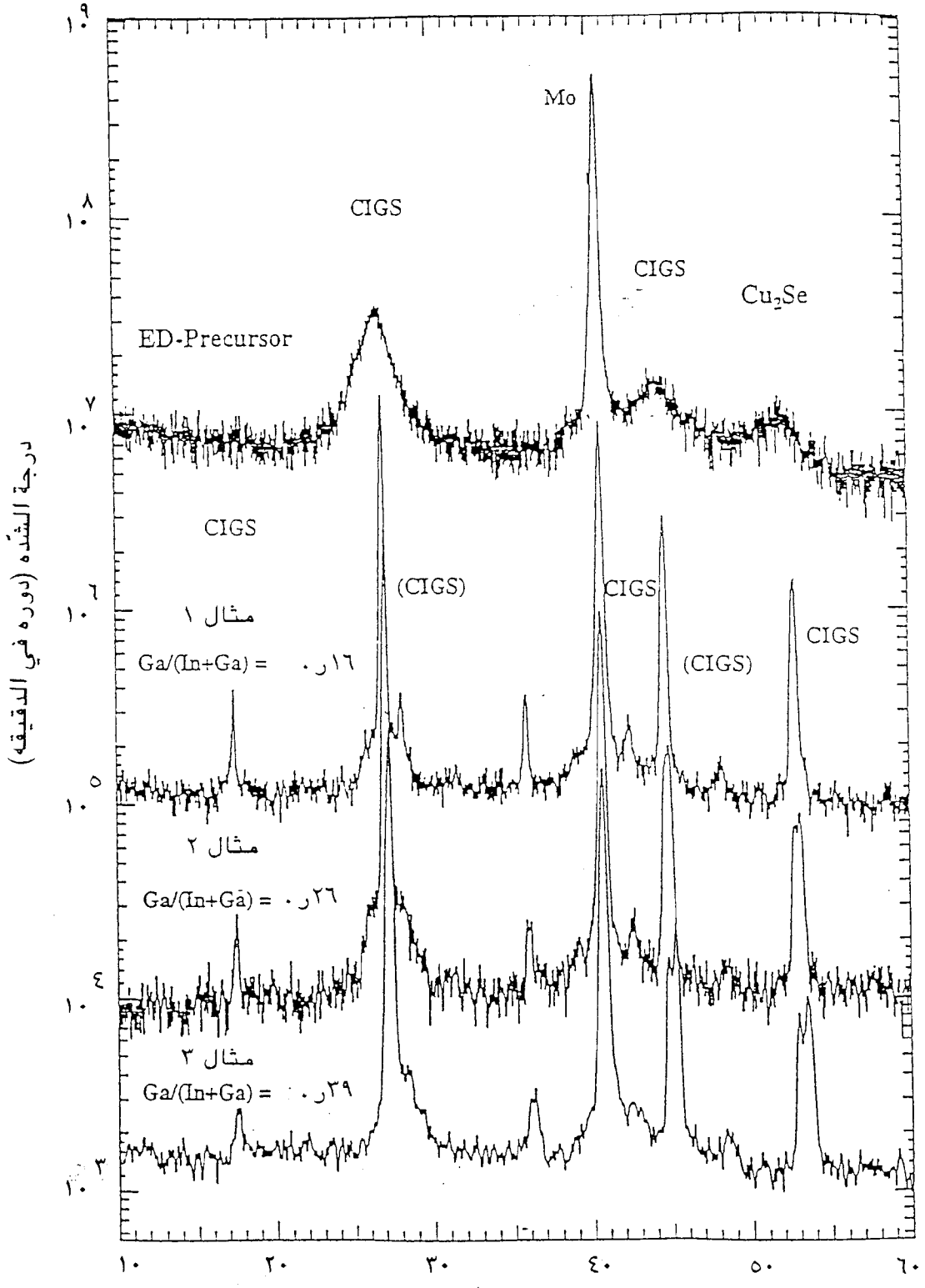
شكل ٤


Ga/(In+Ga)
Cu
In
Ga
Se
Mo
'Ga/(In+Ga)'
Ga/(In+Ga) = ٠٫٢٦
مثال ٢
Se
Cu
In
Ga
Mo
٪ وزنية
سمك الطبقة الرقيقة (ميكرو متر)

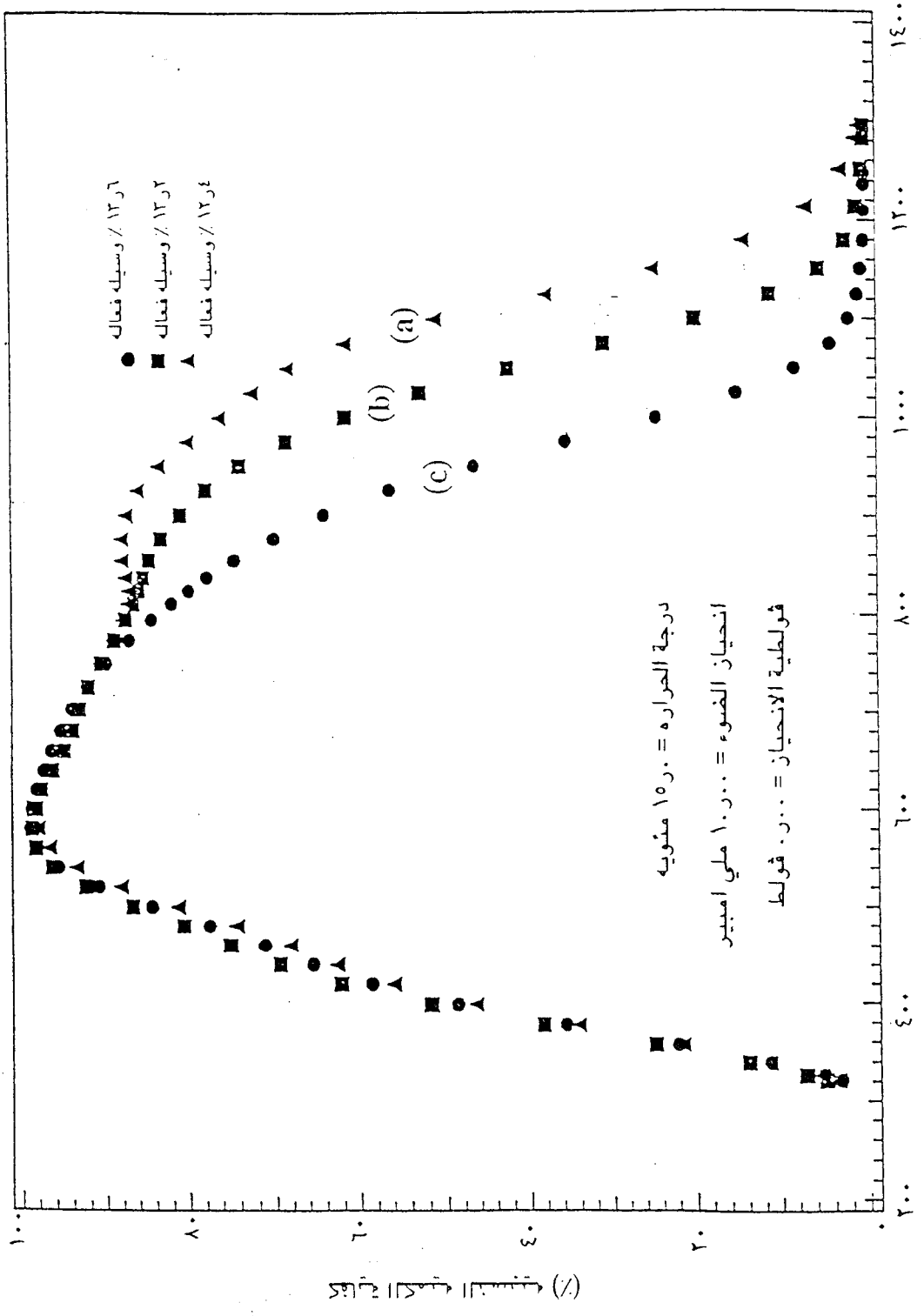
شكل ٥


Ga/(In+Ga)
١٫٠٠
٠٫٨٠
٠٫٦٠
٠٫٤٠
٠٫٢٠
٠٫٠٠
Cu
In
Ga
Se
Mo
'Ga/(In+Ga)'
Ga/(In+Ga) = ٠٫٣٩
مثال ٢
Se
Cu
In
Ga
Mo
١٠٠
٨٠
٦٠
٤٠
٢٠
٠
٠
١
٢
٣
٤
سمك الطبقة الرقيقة (ميكرو متر)
% الذرات

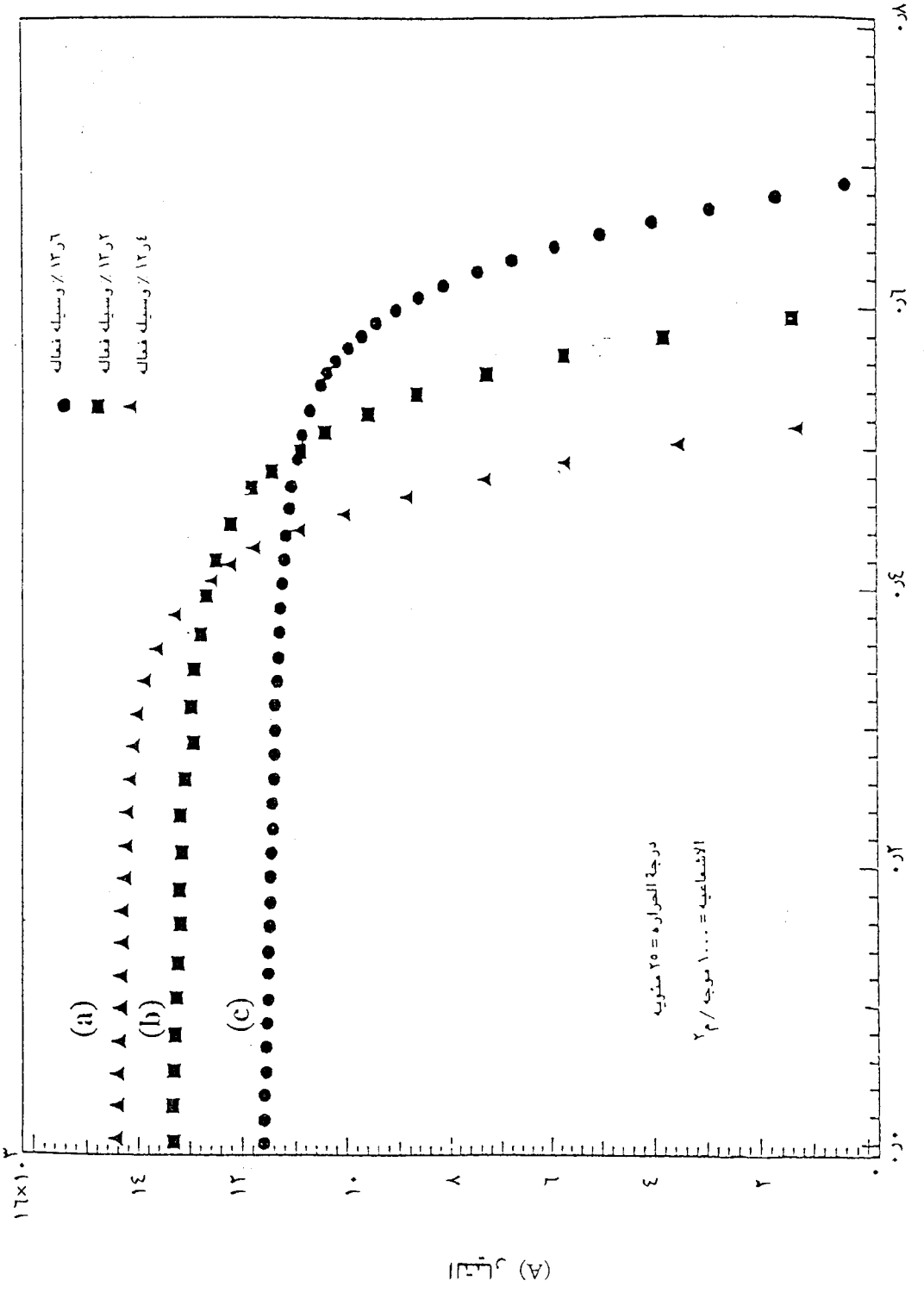
شكل٦


Mo
CIGS
CIGS
Cu2Se
ED-Precursor
CIGS
(CIGS)
CIGS
(CIGS)
CIGS
مثال ١
Ga/(In+Ga) = ٠ر١٦
مثال ٢
Ga/(In+Ga) = ٠ر٢٦
مثال ٣
Ga/(In+Ga) = ٠ر٣٩
درجة الشده (دوره في الدقيقه)
١٠٩
١٠٨
١٠٧
١٠٦
١٠٥
١٠٤
١٠٣
١٠
٢٠
٣٠
٤٠
٥٠
٦٠
٢ ثيتا (درجات)

شكل ٧


٦ ر ١٣ ٪ وسيط فعال
٢ ر ١٣ ٪ وسيط فعال
٤ ر ١٢ ٪ وسيط فعال
(a)
(b)
(c)
درجة الحراره = ٠ر١٥ مئويه
انحياز الضوء = ٠٠ر١٠ ملي امبير
فولطية الانحياز = ٠٠ر٠ فولط
(٪)
٠
٢٠
٤٠
٦٠
٨٠
١٠٠
٢٠٠
٤٠٠
٦٠٠
٨٠٠
١٠٠٠
١٢٠٠
١٤٠٠
طول الموجه (نانومتر)

شكل ٨


٦ر١٢ ٪ وسيط فعال
٢ر١٢ ٪ وسيط فعال
٤ر١٢ ٪ وسيط فعال
(a)
(b)
(c)
درجة الحرارة = ٢٥ مئوية
الاشعاعية = ١٠٠٠ موجه / م٢
(A) شدة التيار
١٦×١٠^٣
١٤
١٢
١٠
٨
٦
٤
٢
٠
٠ر٠
٠ر٢
٠ر٤
٠ر٦
٠ر٨
الفولطية (فولط)

شكل ٩