

بررسی تاثیر زیر لایه های انعطاف پذیر Al و PET در خواص ساختاری و اپتیکی لایه های جاذب CuInS

محمد حسین عامریون^۱
محمد ابراهیم قاضی^۲
مرتضی ایزدی فرد^۳
بهرام بهرامیان^۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۱۶

تاریخ تصویب: ۹۴/۹/۳

چکیده

لایه های جاذب بر پایه $CuInS(CIS)$ توجهات زیادی را به دلیل گاف نواری مناسب و جذب بالای اپتیکی به خود اختصاص داده اند. در کنار آن، استفاده از زیر لایه های انعطاف پذیر در ساخت سلول های خورشیدی می تواند مزیت استفاده از این لایه های جاذب

^۱ دانشیار فیزیک، دانشگاه شاهرود؛ amerioun@shahroodut.ac.ir

^۲ دانشیار فیزیک، دانشگاه شاهرود

^۳ دانشیار فیزیک، دانشگاه شاهرود

^۴ دانشیار شیمی، دانشگاه شاهرود

را مضاعف کند. سلول‌های خورشیدی بر پایه لایه جاذب CIS، در نتیجه بازده بالا، هزینه ساخت پایین و کاربری‌های گوناگون توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. این لایه‌ها می‌توانند بر روی زیرلایه‌های فلزی یا پلیمری با استفاده از روش‌های متفاوت لایه نشانی شوند. بازده نهایی قطعه به انتخاب زیرلایه و روش لایه نشانی بستگی خواهد داشت. در این تحقیق خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های جاذب CIS بر روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر آلومینیوم و پلی‌مر مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج بدست آمده، با تغییر زیرلایه از آلومینیوم به پلیمر مقدار اندازه بلورک و کرنش مربوط به لایه CIS تغییر کرده است. این تغییرات را احتمالاً بتوان با ضریب انبساط حرارتی آلومینیوم و پلیمر نسبت به لایه CIS مرتبط دانست. علاوه بر این، استفاده از زیرلایه آلومینیوم سبب کاهش مقاومت (افزایش رسانندگی) لایه جاذب CIS شده است.

واژه‌های کلیدی: سل ژل، لایه جاذب، کالکپیریت مس، سلول خورشیدی.

۱. مقدمه

لایه‌های جاذب CIS و CIGS بر روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر، مزیت‌های زیادی را در مقایسه با سلول‌های خورشیدی بر روی زیرلایه‌های صلب فراهم می‌آورند. این لایه‌ها نه تنها سبک هستند، بلکه می‌توانند بر روی سطوح ناصاف به کار گرفته شده و یا حتی زمانی که استفاده نمی‌شوند آنها را جمع کرد [۱]. سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر و سبک بر پایه CIS (CuInS₂) موقعیت‌های کاربردی بیشتری را فراهم آورده است. به این منظور، زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر متفاوتی از قبیل پلیمرها و یا فویل‌های فلزی می‌توانند مورد استفاده واقع شوند که انتخاب هر کدام از آنها در عملکرد نهایی قطعه می‌تواند تاثیرگذار

باشد. انتخاب زیرلایه در عملکرد نهایی لایه مورد نظر بسیار مهم می‌باشد. زیرلایه می‌بایست قابلیت خلاقپذیری داشته باشد، بدین معنا که در طی روند لایه نشانی (روش هایی که به محیط خلا نیاز دارند)، از کیفیت آنها کاسته نشده و از لحاظ شیمیایی نیز خنثی باشد. زیرلایه می‌بایست از لحاظ گرمایی پایدار باشد، چراکه بسیاری از روش‌های لایه نشانی مستلزم دماهای بالا در گستره ۶۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد هستند. به هر حال موادی که به عنوان زیرلایه انتخاب می‌شوند بهتر است به گونه‌ای باشد که ضریب انبساط گرمایی^۱ آنها در بازه ضریب انبساط گرمایی CIS قرار داشته باشد. در کل بین دو دسته از زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر می‌بایست تمایز قائل شد:

پلیمرها و فویل‌های فلزی

پلیمرهای مورد استفاده معمولاً پلیمرهای مقاوم در برابر حرارت می‌باشند. این نوع زیرلایه‌ها در دماهای بالایی در حدود ۵۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد مقاوم هستند. از طرف دیگر فویل‌های فلزی (همانند SS، Ti، Cu، Mo، Al) می‌توانند در دماهای بالاتر بدون هیچ تخریبی در زیرلایه به کار خود ادامه دهند که البته با مسائل دیگری روبرو خواهند شد [۲]. به هر حال اگرچه بازدهی‌های بالاتر با استفاده از زیرلایه‌های فویل فلزی به مقدار ۱۷/۵٪ بر روی SS [۳] و ۱۶/۷٪ بر روی Ti [۴] محقق شده است اما زیرلایه‌های پلیمری به دلایل روند آماده‌سازی کمتر، دارا بودن سطحی مناسب، عدم وجود ناخالصی فلزی، عایق و سبک بودن، برای تولید انبوه می‌تواند مزیت‌های زیادتری را نسبت به فویل‌های فلزی به خود اختصاص دهد. در این تحقیق، دو زیرلایه انعطاف‌پذیر PET و Al جهت بررسی تاثیر هر کدام از آنها در خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های جاذب CIS مورد استفاده قرار گرفته است. روند لایه نشانی بر پایه روش سل-ژل و با استفاده از پوشش‌دهی چرخشی انجام پذیرفته است.

^۱ Coefficient of Thermal Expansion (CTE)

۲. روند تجربی

برای تهیه لایه‌های نازک CIS_2 از استات مس تک آبه ($\text{Merck} > 99\%$)، استات ایندیوم ($\text{Aldrich}, 99.99\%$) و تیوره ($\text{LOBA Chemie} > 99\%$) با نسبت مولی به ترتیب $(1,0/8,4)$ استفاده شده است. از اتانول به عنوان حلال و از پروپیلن گلیکول به عنوان ماده چسبنده استفاده شده است. همچنین از دو پایدارساز اتانولامین و دی اتانولامین نیز در فرایند محلول‌سازی استفاده شده است. برای آماده‌سازی محلول، ابتدا 0.8mmol استات ایندیوم به مخلوط آماده شده از پروپیلن گلیکول، اتانول و اتانولامین به ترتیب با مقادیر 1ml ، 2ml و $1/2\text{ml}$ اضافه شد. سپس 1mmol استات مس تک آبه به آرامی به محلول اضافه شده تا محلول آبکی به رنگ سبز پدیدار شود. پس از آن، 0.6ml دی اتانولامین بطور سریع به محلول اضافه گردید که باعث آبی رنگ شدن محلول شد. در این مرحله 4mmol تیوره به عنوان منبع گوگرد به محلول اضافه شد. برای لایه نشانی محلول‌های مورد نظر، از روش پوشش‌دهی چرخشی با سرعت 2000r/min برای مدت 30 ثانیه استفاده گردید. سپس لایه‌ها برای مدت 5 دقیقه در کوره تیوپی در حضور هوا تا دمای 150°C جهت خشک‌سازی قرار گرفتند.

زیرلایه‌ها: آلومینیوم (Al)

یکی از مشکلات بزرگ در لایه نشانی لایه جاذب CIS بر روی زیرلایه‌های مورد آزمایش در این تحقیق، ناسازگاری بزرگ بین ضرایب انبساط حرارتی آنها و CIS می‌باشد. جدول ۱ نشانگر مقادیر متفاوت ضریب انبساط حرارتی زیرلایه‌های مورد بحث و لایه جاذب CIS به همراه چگالی هر کدام از آنها می‌باشد. این عدم تطابق بین لایه جاذب CIS و زیرلایه می‌تواند سبب شکست در لایه جاذب شود. کرنش بین لایه‌ها به دمای رشد بستگی دارد. هرچه دما بیشتر باشد، کرنش بیشتری در طول فرایند خشک‌سازی رخ داده و بنابراین دمای رشد پایین تر نتایج مطلوب تری را در پی خواهد داشت. به همین دلیل در روند تجربی از دمای پایین 150 درجه سانتی‌گراد استفاده شده است.

پلی اتیلن ترفتالات (PET)

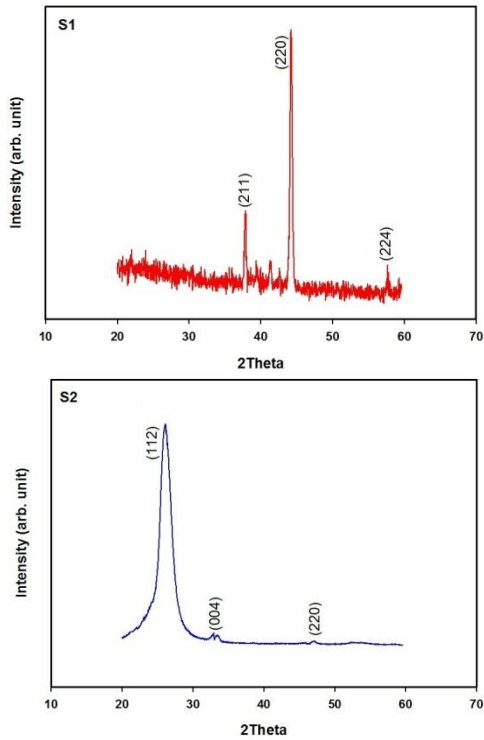
ضریب انبساط حرارتی PET در مقایسه با لایه جاذب CIS از اختلاف بیشتری نسبت به زیرلایه Al برخوردار است و در نتیجه احتمال ایجاد کرنش بیشتری در لایه جاذب وجود دارد. ^۵ نمونه های S1 و S2 به ترتیب مربوط به نمونه های CIS رشد داده شده بر روی زیرلایه های Al و PET می باشند.

جدول ۱. مقادیر ضریب انبساط حرارتی و چگالی لایه جاذب CIS2 و زیرلایه های Al و PET [۶].

Substrate & Absorber layer	CTE ($10^{-6}K^{-1}$)	Density ($g\ cm^{-3}$)
Al	۲۳/۱	۲/۷
PET	۲۴-۸۰	۱/۴
CIS	۱۱/۲-۱۱/۴	۵/۹

۳. نتایج و بحث

به منظور تعیین بلورینگی، پارامترهای شبکه، اندازه متوسط بلورکها و کرنش در نمونه های S1 و S2 طرح های پراش اشعه X توسط دستگاه XRD (D8 Advance- Bruker) ثبت گردید که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طیف‌های پراش اشعه X نمونه‌های S1 و S2.

در نمونه S1 قله‌های (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۲۲۴) مربوط به لایه جاذب CIS به ترتیب در زوایای ۳۷/۸۳، ۴۴/۲۱ و ۵۷/۶۶ و در نمونه S2 قله‌های (۱۱۲)، (۰۰۴) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای ۲۶/۰۸، ۳۲/۷۷ و ۴۷/۰۱ ظاهر شده‌اند.

جدول ۲. داده‌های مستخرج از طیف پراش اشعه X نمونه‌های S1 و S2.

Sample	Crystallite Size (nm)	Strain $\epsilon \times 10^{-3}$	Dislocation Density $\sigma \times 10^{-3}$	Lattice parameters		Tetragonal Distortion $2-c/a$
				a=b	c	
S1	۲۵	۱/۲۰۰۴	۱/۶۰۰۰	۵/۷۸۹۵	۱۰/۹۸۳۱	۰/۱۰۲۹
S2	۵/۰۶	۴/۶۳۱۵	۳۹/۱۰۰	۵/۴۶۲۵	۱۲/۷۵۱۶	-۰/۳۳۴۴

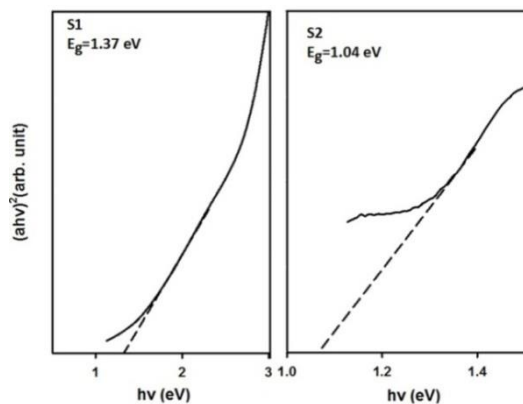
اندازه متوسط بلورکها و کرنش لایه‌های نازک از استفاده از معادله ویلیام سون هال با معادله:

$$\beta \cos \theta = (0.9\lambda/D) + 2\epsilon \sin \theta$$

محاسبه شده‌اند که در این رابطه D ، λ ، ϵ ، β و θ به ترتیب اندازه متوسط بلورک، طول موج اشعه X ، کرنش و پهنا در نیمه بیشینه شدت قله پراش می‌باشند [۷]. نتایج اندازه‌گیری در جدول ۲ آورده شده است.

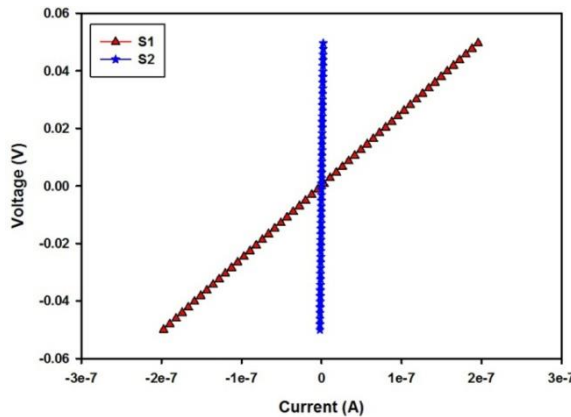
پارامترهای شبکه بدست آمده در توافق خوبی با دیگر گزارش‌ها است [۸، ۹، ۱۰]. جدول ۱ نشانگر مقادیر انبساط حرارتی زیرلایه‌ها و لایه جاذب CIS می‌باشد. عدم تطابق بین زیرلایه و لایه می‌تواند از مهمترین چالش‌ها در سنتز لایه‌ای مناسب در فرایند لایه نشانی باشد. این عدم تطابق می‌تواند منجر به ایجاد کرنش در لایه‌های مربوط به لایه جاذب در طی فرایند گرمادهی شود، و در نتیجه سبب اتصال کوتاه بین لایه‌های قطعه نهایی گردد ۱. همانطور که مشاهده می‌شود با تغییر زیرلایه از Al به PET کرنش به افزایش یافته است. این مقادیر به خوبی با مقادیر CTE و نتایج بیان‌شده از آن در جدول ۱ مطابقت دارند.

با استفاده از دستگاه Uv-Vis(Shimadzu1800) تغییرات طیف بازتابی نمونه S1 و طیف‌های عبوری، جذبی و بازتابی نمونه S2 در گستره طول موج فوتونی ۳۰۰-۱۱۰۰nm ثبت شده‌اند.



شکل ۲. نمودار محاسبه گاف انرژی نمونه‌های S1 و S2.

با استفاده از داده‌های این طیف‌ها و توسط رابطه سوآن پل ضخامت نمونه‌ها مقدار $1.2\mu\text{m}$ بدست آمد. سپس به وسیله فیت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌ها (شکل ۲) مقدار گاف انرژی هر کدام از نمونه‌های S1 و S2 محاسبه شد. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار گاف نواری از نمونه S1 به S2 (با تغییر زیرلایه از Al به PET (از 1.37eV به 1.04eV) به شدت کاهش یافته است. این کاهش شدید گاف انرژی احتمالاً به دلیل افزایش مقدار کرنش از نمونه S1 به S2 است. به منظور مشخصه‌یابی الکتریکی و مشاهده رفتار الکتریکی نمونه‌ها در ولتاژهای متفاوت از پتانسیومتر کمک گرفته شده است. با اتصال هر کدام از نمونه‌ها به دستگاه مورد نظر نمودار جریان - ولتاژ آنها رسم و مقاومت خطی آنها محاسبه گردید. همانطور که مشاهده می‌شود با تغییر زیرلایه از Al به PET، مقاومت الکتریکی به شدت افزایش یافته است. حال چنانچه مقاومت‌های بدست آمده از این طریق (شیب منحنی شکل ۳) را با داده‌های حاصل از نتایج پراش اشعه X (جدول ۲) مقایسه شود، مشخص می‌شود که با تغییر زیرلایه از Al به PET مقدار چگالی دررفتگی به شدت افزایش یافته است که احتمالاً افزایش مقاومت خطی نمونه‌ها به دلیل افزایش پراکندگی می‌باشد.



شکل ۳. نمودار جریان - ولتاژ (مقاومت الکتریکی) نمونه‌های S1 و S2.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های جاذب CIS رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های انعطاف پذیر Al و PET مورد بررسی قرار داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، با تغییر زیرلایه از Al به PET مقدار اندازه بلورک و کرنش مربوط به لایه CIS به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. افزایش کرنش را احتمالاً بتوان با اختلاف ضریب انبساط حرارتی (CTE) بیشتر PET نسبت به CIS در مقایسه با زیرلایه Al مرتبط دانست. علاوه بر این، استفاده از زیرلایه Al سبب کاهش مقاومت (افزایش رسانندگی) لایه جاذب CIS شده است که با توجه به مقادیر بدست آمده از چگالی دررفتگی برای دو زیرلایه PET و Al می‌توان توافق خوبی را بین این دو مشاهده کرد.

۵. منابع

- [1] D. Brémaud, D. Rudmann, M. Kaelin, K. Ernits, G. Bilger, M. Döbeli, H. Zogg, and A. N. Tiwari; "Flexible Cu(In,Ga)Se₂ on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition"; *Thin Solid Films* **515** (2007) 5857-5861.
- [2] P. Jackson, P.O. Grabitz, A. Strohm, G. Bilger, and H.W. Schock; *proceeding 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2004) 1936-1938.
- [3] J. Tuttle, A. Szalaj, and J. Keane; *Proceedings 28th IEEE photovoltaic Specialists Conference* (2000) 1042-1045.
- [4] C. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer; *Material research Society Symposium Proceedings* **865** (2005) 1-6.
- [5] D. Brémaud and A.N. Tiwari, "Flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and technologies", *Proceedings 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milano (2007).
- [6] F. Kessler and D. Rudmann; *Solar Energy* **77** (2004) 685-695.
- [7] Y.T. Prabhu, K.V. Rao, V.S. Sai Kumar, and B.S. Kumari; "X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation"; *World Journal of Nano Science and Engineering* **4** (2014) 21-28.

[8] G. Brandt, A. Räuber, and J. Schneider; "ESR and x-ray analysis of the ternary semiconductors CuAlS₂, CuInS₂ and AgGaS₂"; *Solid State Communications* **12** (1973) 481-483.

[9] H.W. Spiess, U. Haeberlen, G. Brandt, A. Rauber, and J. Schneider; *Phys. Stat. Sol. B* **62** (1974) 183.

[10] T. Sebastian, R. Jayakrishnan, C. Sudha Kartha, and K. P. Vijayakumar, "Characterization of Spray Pyrolysed CuInS₂" *Thin Solid Films* **6** (2009) 1-6.