



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



ساخت سلول خورشیدی فیلم نازک نانوساختار مس ایندیوم سولفید با روشهای بسیار ارزان و قابل پرینت

مهدی دهقانی^۱، عباس بهجت^۱، فریبا تاج آبادی^۲، نیما تقوی‌نیا^{۳،۴}

^۱ دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

^۳ دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^۴ پژوهشکده‌ی نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده - سلولهای خورشیدی فیلم نازک CIGS بعلت پایداری بالا و گاف انرژی متغیر یکی از گزینه‌های مهم برای جانشینی سلولهای سیلیکونی است. در این مقاله نحوه‌ی ساخت یک سلول خورشیدی بر اساس ساختار رولایه گزارش می‌شود. با استفاده از روش اسپری لایه دی اکسید تیتانیوم بعنوان لایه‌ی سد کننده اتصال کوتاه، لایه‌ی ایندیوم سولفید به عنوان لایه‌ی بافر و لایه‌ی جاذب مس ایندیوم سولفید همه به روش اسپری ساخته می‌شوند. از چسب کربنی نیز برای اتصال پشتی استفاده شده است. با استفاده از طیف عبور و جذب گاف انرژی لایه‌ها بدست آمده است. در آخر با رسم نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ، بازده ۰/۴۷ درصد با این روش بدست آمده است.

کلید واژه - لایه‌ی جاذب، سلول خورشیدی، فیلم نازک .

Very low cost and printable Fabrication methods for CuInS₂ thin film solar cell

Mehdi dehghani¹, Abbas Behjat¹, Fariba Tajabadi², Nima Taghavinia^{3,4}

¹Physics department, Yazd University

²Materials & Energy Research Center, Karaj

³Faculty of physics Sharif University of technology, Tehran

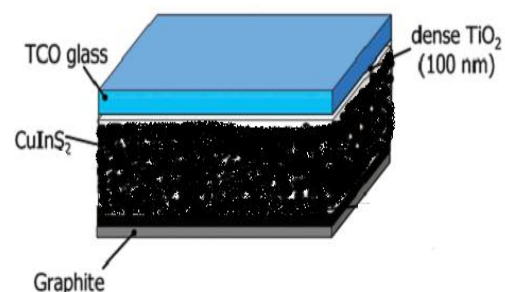
⁴ Nano Research Center Sharif University of technology, Tehran

Abstract- CIGS thin film solar cells owing to their long stability and variable band gap are a promising replacement for silicon solar cell. In this work, we report the fabrication of superstrate CIGS solar cell. TiO₂ blocking layer, In₂S₃ buffer layer and CuInS₂ absorber layer are deposited by spray pyrolysis. In addition, carbon paste is used to make back contact. We indicate the layers band gap according to transmission and absorption UV-visible spectrum. Finally, 0.47% efficiency is obtained from J-V characterization plot.

Keywords: Absorber layer, Thin film, Solar cell

۱- مقدمه

علاوه بر سلولهای خورشیدی سیلیکونی که به تولید انبوه رسیده‌اند، محققان تحقیقات خود را بر روی چندین جانشین مطمئن که مزیت‌های بیشتری نسبت به سلولهای خورشیدی سیلیکونی دارند، متمرکز کرده‌اند. بعنوان یک جانشین مطمئن می‌توان سلولهای خورشیدی $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ یا مس ایندیم گالیوم سلیکاید یا سولفید را نام برد. نیم‌رسانای CIGS از خانواده‌ی I-III-VI₂ بوده و ساختار کریستالی کالکوپریت تتراگونال دارد [۱]. این ترکیب دارای گاف انرژی مستقیم است و بسته به درصد حضور گالیوم و سولفور گاف انرژی آنها از ۱/۰۲ تا ۲/۴ تغییر می‌کند [۲]. ضخامت لایه‌ی جاذب در این سلولها حداکثر به ۲ میکرومتر می‌رسد که در مقایسه با ضخامت لایه‌ی جاذب سلول سیلیکونی (۱۲۰ میکرومتر) بسیار ناچیز است. دوساختار سلولی رو لایه و زیر لایه برای این سلول وجود دارد. در ساختار زیرلایه، لایه‌ی جاذب CIGS که نیم‌رسانای نوع P است بر روی مولیبدنی به ضخامت ۵۰۰-۱۰۰۰ نانومتر که روی شیشه قرار دارد لایه‌نشانی می‌شود. سپس لایه بافر CdS روی آن قرار می‌گیرد. لایه‌ی n این سلول، روی اکسید با ضخامت ۳۰۰ نانومتر و لایه‌ی بعدی یک لایه‌ی پانصد نانومتری از AZO (روی اکسید با ۲ درصد آلاییدگی آلومینیوم) است. اتصال جلویی نیز یک نیم‌رسانای شفاف مثل ITO یا آلومینیوم است که به روش تبخیر مولکولی لایه‌نشانی می‌شود. در عوض یک ساختار رولایه را به اختصار می‌توان به صورت $\text{TCO}/\text{TiO}_2/\text{Buffer layer}/\text{CIGS}/\text{Carbon or Au}$ نشان داد (شکل ۱).



شکل ۱: ساختار سلول ساخته شده در آزمایشگاه

تاکنون با استفاده از لایه‌نشانی به روشهای خلا (مثل کندوپاش و روش تبخیر همزمان) بازده ۲۰٪ از ساختار

زیرلایه و بازده ۱۸/۷٪ از زیرلایه‌ی انعطاف پذیر پلیمری بدست آمده است [۳]. در ساختار رولایه می‌توان کمتر از روشهای خلا استفاده کرد اما در عوض محدودیت دمادهی داریم. زیرا لایه‌ی بافر قبل از لایه‌ی جاذب لایه‌نشانی می‌شود.

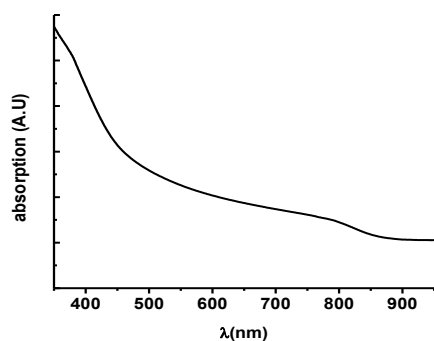
متاسفانه روشهای خلا بسیار کند بوده و برای اهداف تجاری سازی مناسب نیستند. بنابراین یافتن روشهای لایه‌نشانی سریع و غیر خلا یکی از جدیدترین موضوعات تحقیقاتی است [۴ و ۵]. روش ساخت جوهر برای پرینت کردن لایه‌های نیم‌رسانا به دو دسته تقسیم می‌شود: روش اول روش ساخت نانو جوهرذرات است که احتیاج به چیدمان خاص آزمایشگاهی دارد و همه‌ی مراحل ساخت آن در محیط خنثی انجام می‌شود. روش دوم جوهر مولکولی پیش‌ماده‌هاست. در هر دو مورد عامل‌های آلی که بخاطر مقاصد پایدارسازی به ذرات چسبیده‌اند در ساخت سلول باقی مانده‌هایی (مثل کربن، کلر و...) برجا می‌گذارند که موجب کاهش جریان اتصال کوتاه می‌شود. از طرف دیگر بسیاری از حلالهای که مورد استفاده قرار می‌گیرند سمی بوده و مشکلات زیست محیطی به بار می‌آورند. یکی از بهترین حلالها آب است که حلال خوبی برای حل کردن پیش‌ماده‌هاست. در این مقاله برای ساخت سلول خورشیدی CuInS_2 از روش محلول پیش‌ماده‌ها و ساختار رولایه استفاده می‌کنیم. نیم‌رسانای CuInS_2 دارای گاف انرژی مستقیم ۱/۵ الکترون ولت است. ساختار مورد استفاده در این مقاله به اختصار به صورت $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS}_2/\text{Carbon past}$ است که در شکل (۱) نمایش داده شده است. مزیت این ساختار در این است که تمام لایه‌ها به روش غیرخلا لایه‌نشانی می‌شوند و می‌توانند روشی برای تجاری سازی سلولهای CIGS باشند.

۲- روش ساخت سلول

برای ساخت سلول ابتدا زیرلایه‌ی FTO با استفاده از حمام مافوق صوت بوسیله‌ی استون و اتانول هر کدام به مدت ۲۰ دقیقه شستشو داده می‌شود. سپس محلول ۵ میلی مولار از اتانول و TTIP و استیل استون [۶] را در دمای ۴۵۰ درجه با آهنگ ۱ میلی لیتر بر دقیقه بر روی FTO اسپری می‌کنیم. گاف انرژی برای تیتانیوم

با ایندیوم سولفید مرجع را نشان می‌دهد. این نمودار با استفاده از دستگاه اشعه‌ی ایکس مرکز کفا با استفاده از منبع مس ($K\alpha = 0.154\text{ nm}$) بدست آمده است. ضخامت این لایه باید بین ۶۰-۱۰۰ نانومتر باشد.

لایه‌ی جاذب این سلول نیز با استفاده از محلول ۷ میلی مولار آبی ایندیوم کلراید ۴ آبه، مس کلراید ۲ آبه و تیواوره ساخته می‌شود. نسبت مس به ایندیوم یک به یک و نسبت سولفور به ایندیوم ۳ تا ۶ می‌تواند باشد. هنگام لایه‌نشانی دمای زیر لایه در ۳۲۰ درجه ی سانتی گراد ثابت می‌شود و آهنگ لایه‌نشانی در ۳ میلی لیتر بر دقیقه ثابت است. شکل ۴ طیف جذب لایه‌ی CIS_2 را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص می‌شود گاف انرژی این لایه تقریباً ۱/۴۷ الکترون ولت است که خیلی نزدیک به گاف اصلی است. ضخامت این لایه بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر می‌تواند تغییر کند.



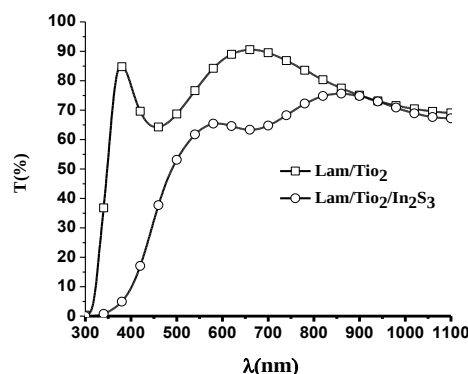
شکل ۴: طیف جذب لایه ی جاذب مس ایندیوم سولفید

با لایه‌نشانی چسب کربنی و گذاشتن در دمای ۱۲۰ به مدت ۲۰ دقیقه سلول کامل می‌شود. در تمام مراحل ساخت از روشهای قابل پرینت کردن استفاده شده این عمل قابلیت تجاری سازی را با روشهای ارزان امکان پذیر می‌کند.

۳- نتایج

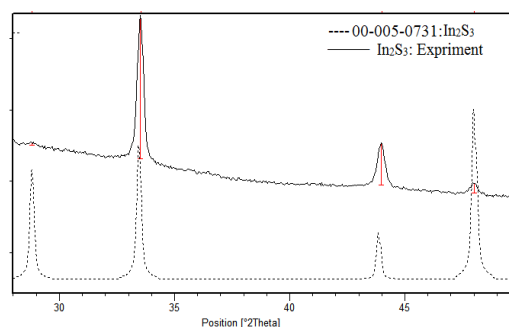
مساحت سطح برای ایجاد اتصال را ۰/۱ سانتی متر مربع در نظر می‌گیریم شکل ۵ نمودار مشخصه‌ی جریان ولتاژ را نشان می‌دهد. نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ در $A_m = 1.5$ با استفاده از طیف دستگاه شبیه ساز نور خورشید بدست آمده است. از این سلول چگالی جریان ۲/۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و فاکتور پرکنندگی ۴۶

دی اکسید برابر با ۳/۲ الکترون ولت است. شکل ۲ طیف عبور تیتانیوم دی اکسید بر روی لام را نشان می‌دهد.



شکل ۲: طیف عبور لایه‌ی دی اکسید تیتانیوم اسپری شده و طیف عبور ایندیوم سولفید لایه‌ی نشانی شده بر روی دی اکسید تیتانیوم. منحنی خط مربع طیف تیتانیوم دی اکسید و منحنی خز دایره طیف ایندیوم سولفید

با استفاده از فرمول $\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = 2nd$ ضخامت لایه‌ی دی اکسید تیتانیوم پکیده ۱۴۰ نانومتر است. از این لایه برای جلوگیری از اتصال کوتاه شدن سلول استفاده می‌شود. برای لایه‌نشانی ایندیوم سولفید ابتدا محلول آبی ۲۵ میلی مولار از ایندیوم کلرید ۴ آبه و تیواوره (منبع سولفور) تهیه شده و بر زیر لایه‌ی FTO/TiO_2 لایه‌ی نشانی می‌شود. دمای زیر لایه در ۳۵۰ درجه ثابت می‌شود [۷]. در شکل ۲ ایندیوم سولفید لایه‌ی نشانی شده بروی دی اکسید تیتانیوم که بر لام لایه‌ی نشانی شده را نیز نشان می‌دهد. ایندیوم سولفید دارای دو گاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم است. شکل ۳ پراش پرتو ایکس از ایندیوم سولفید که بر لام لایه‌ی نشانی شده را نشان می‌دهد. برای تطابق ساختار با استفاده از کارت 00-005-0731 شکل (۳) تطابق کامل پیک‌های ایندیوم سولفید اسپری شده



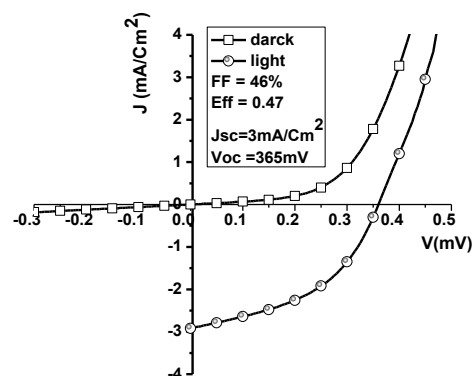
شکل ۳: طیف انعکاس پرتو ایکس ایندیوم سولفید. خط چین طیف کارت و خط ممتد طیف پرتو ایکس ایندیوم سولفید اسپری شده را نشان می‌دهد

size affect performance, **Nanotechnology**, 18 (2007) 055702 (7pp)

[6] Kavan, L.; Graetzel, M. *Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis*. **Electrochim. Acta** (1995), 40, 5, 643-652,

[7] K. Otto, A. Katerski, A. Mere, O. Volobujeva, M. Krunk. *Spray pyrolysis deposition of indium sulphide thin films*. **Thin Solid Films** 519 (2011) 3055-3060

درصد و ولتاژ مدار باز ۳۶۵ میلی ولت بدست آمد. تمام مراحل لایه نشانی در هوای آزاد صورت گرفته و از محلول



شکل ۵: نمودار چگالی جریان بر حسب ولتاژ. منحنی خط مربع جریان تاریک و منحنی دایره مربع جریان روشن را نشان می‌دهد که در $AM=1.5$ با استفاده از دستگاه شبیه ساز نور خورشید بدست آمده است

آبی استفاده شده و همچنین در هیچ لایه‌ای از تکنیک خلا استفاده نشده است. بنابراین این روش گزینه‌ای مطمئن برای تجاری شدن محسوب می‌شود. پیدا کردن یک راه حل برای افزایش جریان یکی از راه کارهای بهبود بازده است. تحقیقات ما برای بالا بردن جریان ادامه دارد

مراجع

[1] Yoshihiro.S, Saburo. E and Taizo. L, *Preparation and Characterization of Electrodeposited CuInSe₂ Thin Films*, **Jpn. J.Appl. phys.** 32 (1993) 1562-1567

[2] S.J. Fonash, *solarcell Device Physics*, Academic press, New York, 1981

[3] Adrian Chirilă, Stephan Buecheler et al. *Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films* **Nature materials** 10,(2011) 857-861

[4] Qijie Guo, Grayson M. Ford, Hugh W. Hillhouse, and Rakesh Agrawal *Sulfide Nanocrystal Inks for Dense Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_{1-y}Se_y)₂ Absorber Films and Their Photovoltaic Performance* **NANO LETTERS** Vol. 9, No. 8 (2009) 3060-3065

[5] Ryan O'Hayre, Marian Nanu, Joop Schoonman and Albert Goossens: *parametric study of TiO₂/CuInS₂ nanocomposite solar cells: how cell thickness, buffer layer thickness, and TiO₂ particle*