



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## مطالعه تاثیر دمای زیر لایه در ویژگی های اپتیکی لایه نازک جاذب گزینشی تهیه شده با مس با روش اسپری پایرولیز

مریم اسدی، سید محمد روضاتی

رشت، دانشگاه گیلان، گروه فیزیک، ۴۱۳۳۵

چکیده - پوشش های جاذب گزینشی اکسید مس روی زیر لایه استیل با روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. تاثیر دمای نهشت روی ویژگی های اپتیکی این لایه ها مورد بررسی واقع شد. پارامترهای گزینشی شامل ضریب جذب و ضریب گسیل گرمایی توسط داده های طیف انعکاس ارزیابی میشوند. سطح متخلخل لایه ها با به دام اندازی نور باعث ایجاد جذب بالا شده است در حالیکه ساختار، ضخامت و ناهمواری سطح لایه ها می تواند روی ضریب گسیل گرمایی تاثیر بگذارد. مطالعه پراش پرتو ایکس طبیعت تک فاز و کریستالی نانو ساختار اکسید مس را نشان میدهد. ضریب جذب در محدوده ۹۲-۸۵٪ اندازه گیری شده است.

کلید واژه - اسپری پایرولیز، پارامترهای اپتیکی، جاذب گزینشی

## Study of the Influence of substrate temperature on optical properties of solar selective copper thin films obtained by spray pyrolysis technique

Maryam Asadi , Seyed Mohammad Rozati

Department of Physics, University of Guilan, Rasht, 41335, Iran

Abstract- Selective solar absorber coatings of copper oxide (CuO) on stainless steel substrate are prepared by spray pyrolysis method. Effect of deposition temperature on optical properties of thin films investigated. Optical parameters, absorptance ( $\alpha$ ) and emittance ( $\epsilon$ ) were evaluated from reflectance data. It can be deduced that the porous structure like as a light trap can greatly enhance absorbance, while the composition, thickness and roughness of thin films can greatly influence the emissivity. XRD study indicated the single phase nature and high crystallinity of the prepared CuO nanostructures. Solar absorptance are found to be in the range of 85-92%.

Keywords: optical parameters, solar selective absorber, spray pyrolysis.

## ۱- مقدمه

۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C تغییر کرد، در حالی که غلظت محلول مقدار ۰,۲ مولار ثابت نگه داشته شد. محلول (MERCK) Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O به حجم ۲۰ میلی لیتر به عنوان پیش ماده برای تهیه لایه های مس استفاده شد. آب مقطر دو بار تقطیر و اتانول مطلق (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 99.9% ) (MERCK) به نسبت برابر بعنوان حلال استفاده شدند. محلول پیش ماده با غلظت ۰,۲ مولار مس استات بطور عمود روی زیر لایه های استیل از قبل گرم شده (که قبلا توسط مقدار کمی هیدروکلریک اسید و استون تمیز شده و با سمباده نرم ۲۰۰۰ صیقلی و سپس آبکشی شده اند) در دماهای ذکر شده اسپری شدند. سپس لایه های تهیه شده تحت گاز نیتروژن و دمای ۴۵۰ °C مورد باز پخت واقع شدند.

## ۲-۲- تکنیک های مشخصه یابی

الگوی پراش پرتو ایکس بهترین نمونه جهت ارزیابی بهتر در محدوده ۲θ، ۷۰-۲۰ توسط دستگاه XRD مدل Philips PW1800 انجام گرفت. طیف UV-vis-NIR در محدوده ۰,۳-۰,۹ میکرومتر توسط اسپکتروفوتومتر Avantes مدل Avaspec\_2048\_TEC و طیف انعکاس مادون قرمز توسط اسپکتروفوتومتر Perkin Elmer در محدوده طول موجهای ۲,۵-۲۵ میکرومتر انجام گرفت. انعکاس در محدوده طول موجهای ۰,۹-۲,۵ میکرومتر توسط برونیایی محاسبه شد.

جذب خورشیدی و نشر گرمایی توسط اندازه گیری انعکاس R(λ) و استفاده از روابط زیر محاسبه شدند [1].

$$\alpha = \frac{\int_{0.3}^{2.5} [1 - R(\lambda)] P_{\text{sun}}(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} P_{\text{sun}}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{25} [1 - R(\lambda)] P_{\text{B}}(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{25} P_{\text{B}}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

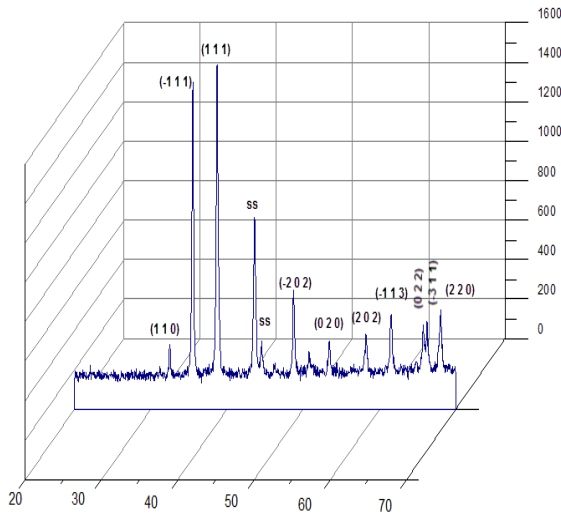
جاذب های گزینشی خورشیدی یکی از مهم ترین مولفه های جمعگرهای خورشیدی هستند. کیفیت و ویژگی های اپتیکی شان هر دو در بدست آوردن و از دست دادن گرمای آنها تاثیر گذارند. بنابراین بدست آوردن یک جاذب گزینشی خورشیدی که دارای جذب بالا (خصوصا در ناحیه UV-vis و Near IR) و نشر گرمایی کم در ناحیه مادون قرمز باشد قابل اهمیت است. در حالت کلی اصول گوناگونی برای طراحی سطح جاذب گزینشی بر پایه مکانیزم های جذب اپتیکی وجود دارد، مثل دو لایه فلز-نیمه رسانا، جاذب های چند لایه ای، پوشش های کامپوزیتی فلز دی الکتریک و بافت سطح [1]. یک سطح جاذب گزینشی ایده آل نیاز به داشتن ضریب جذب خورشیدی بالا (α) در محدوده طول موج ۰,۳-۲ میکرومتر و نشر گرمایی کم (ε) در محدوده طول موج ۲,۵-۲۵ میکرومتر در دمای کارکرد می باشد. بطور کلی کروم سیاه، نیکل سیاه، کبالت سیاه، برنج سیاه و اکسید مس بطور تجاری بعنوان جاذب گزینشی خورشیدی استفاده می شوند [2]. اکسید مس سیاه (CuO) بعنوان کاندید خوبی برای پوشش گزینشی خورشیدی بنظر میرسد. چرا که این ماده ویژگی های اپتیکی مطلوب برای تبدیل فوتوگرمایی خورشیدی از خود نشان داده است [3]. Cuprous Oxide (Cu<sub>2</sub>O) و Cupric Oxide (CuO) نیم رساناهای نوع P با انرژی های باند گاف بترتیب ۲,۲ و ۱,۲ الکترون ولت می باشند که در سالهای اخیر بعلت داشتن کاربردهای گسترده مورد توجه زیادی واقع شده اند. اگرچه Cu<sub>2</sub>O برای کاربردهای خورشیدی، بعلت قابلیت نوترکیبی تابشی مناسب نیست، بطور گسترده در سلول های خورشیدی کاربرد دارد. CuO بطور عملی بعنوان لایه جاذب گزینشی بعلت جذب خورشیدی زیاد و نشر گرمایی کم بررسی میشود.

## ۲- روش آزمایش

## ۲-۱- تهیه لایه

مقادیر بهینه ما بصورت زیر است: فاصله نازل تا زیر لایه (H=30 cm) و فشار گاز حامل (P= 22 ml/min, air). این پارامترها به همراه قطر دهانه نازل و زمان اسپری محلول، ثابت نگه داشته شدند و دمای زیر لایه بین دماهای

### ۳- آنالیزها



شکل ۱: پراش پرتو ایکس لایه تهیه شده در دمای زیرلایه ۴۰۰ °C

#### ۳-۱- ویژگی های ساختاری

آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده در دمای ۴۰۰ °C (شکل ۱) به منظور مطالعه ساختاری انجام شد که منطبق بر [JCPDS –Card no.01-080-0076] است که مربوط به سیستم کریستالی Monoclinic و فرمول شیمیایی CuO میباشد. دو پیک که با SS نشان داده شده اند مربوط به زیرلایه استیل میشوند. اندازه کریستالیت مربوط به دو پیک ارجح که جهت گیری (۱ ۱ ۱) و (۱ ۱ ۱) را نشان میدهد به ترتیب ۳۵ و ۴۲ نانومتر میباشد که با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد [4].

#### ۳-۲- ویژگی های اپتیکی

شکل (۲) طیف انعکاس لایه های نازک CuO تهیه شده در دماهای مختلف را نشان میدهد. این شکل جذب خوب لایه های CuO را در طول موج های ۰,۳-۲,۵ میکرومتر را نشان می دهند. از مطالعه انعکاس لایه ها، ضریب جذب و نشر گرمایی محاسبه شده و در جدول ۱ آورده شده اند. گزینش پذیری از نسبت جذب به ضریب نشر بدست می آید که با s نشان داده شده است. از روی مقادیر جذب مشهود است که ضریب جذب لایه تهیه شده در دمای ۴۵۰ °C بیشتر از لایه های تهیه شده در دماهای ۳۵۰ °C و ۴۰۰ °C می باشد. با مقایسه ضریب جذب و ضریب نشر گرمایی این لایه ها کاملاً واضح است که لایه های تهیه شده در دمای ۴۰۰ °C

که  $P_{sun}(\lambda)$  طیف تابش خورشیدی تعریف شده توسط ISO standard IEC-904-3 برای جرم هوایی (AM) ۱,۵ و  $P_B(\lambda)$  تابش طیفی جسم سیاه در دمای T می باشد.  $P_B(\lambda)$  توسط قانون پلانک با معادله (۳) بیان می شود. معادله (۲) بخشی از تابش جسم سیاه را که توسط نمونه جذب می شود، نسبت به تابش کل جسم سیاه نشان می دهد.

$$P_B = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{\lambda T} - 1)} \quad (3)$$

$$C_1 = 3.743 \times 10^{-16} \text{ W m}$$

$$C_2 = 1.4387 \times 10^{-2} \text{ m k}$$

جدول ۱: ویژگی های اپتیکی لایه های تهیه شده در دماهای مختلف

Temperature	( $\alpha$ )	( $\epsilon$ )	(S)
۳۵۰ °C	۰,۸۶	۰,۴۵	۱,۹۱
۴۰۰ °C	۰,۸۵	۰,۳۱	۲,۷۴
۴۵۰ °C	۰,۹۲	۰,۵۵	۱,۶۷

بهترین گزینش طیفی را دارا می باشند.

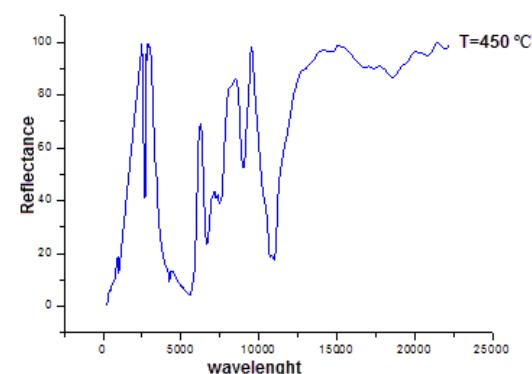
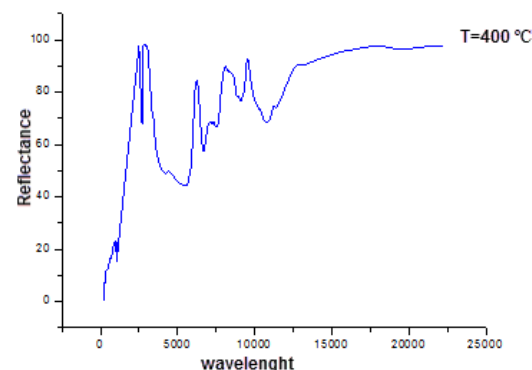
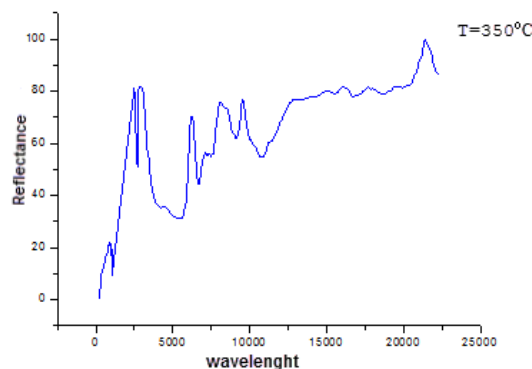
#### ۴- نتیجه گیری

گرچه لایه های تهیه شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  بهترین جذب را دارند، اما با مقایسه ضریب نشر و در نهایت گزینش پذیری لایه های تهیه شده در دماهای مختلف، پیداست که دمای  $400^{\circ}\text{C}$  بهترین دما برای حصول گزینش پذیری بالاتر است. در واقع اینطور به نظر می رسد که سطح لایه تهیه شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  شامل حفره های بیشتری با ابعاد طول موجهای کمتر از  $2.5\ \mu\text{m}$ ، نسبت به لایه های تهیه شده در دماهای  $350^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  می باشد که موجب جذب بیشتر این لایه در این محدوده طول موج شده است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود لایه تهیه شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  دارای انعکاس بیشتری در طول موجهای بیشتر از  $2.5\ \mu\text{m}$  می باشد که میتواند نشان دهنده این موضوع باشد که سطح هموار تری در این دما ایجاد شده که باعث انعکاس زیاد ناحیه مادون قرمز و در نتیجه نشر حرارتی کمتر شده است. از آنجائیکه افزایش ضخامت لایه تشکیل شده میتواند باعث افزایش نشر حرارتی شود، لذا میتوان نتیجه گرفت که لایه تهیه شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  کمترین ضخامت نسبت به لایه های تهیه شده در دماهای  $350^{\circ}\text{C}$  و  $450^{\circ}\text{C}$  را داشته است که در نتیجه باعث ایجاد کمترین میزان نشر حرارتی شده است.

#### مراجع

- [1] Xiudi Xiao Lei Miao "A facile process to prepare copper oxide thin films as solar selective absorbers". *Applied Surface Science* 257 (2011) 10729–10736
- [2] S. Karthick Kumar , S. Murugesan "Preparation and characterization of CuO nanostructures on copper substrate as selective solar absorbers". *Materials Chemistry and Physics* 143 (2014) 1209e1214.
- [3] E. Barrera- Calva, J.M'endez-Vivar "Silica-Copper Oxide Composite Thin Films as Solar Selective Coatings Prepared by Dipping Sol Gel". Research letters in *material science*, Volume 2008, Article ID 190920.
- [4] G.H.Yue , D.L.Peng , P.X.Yan , L.S.Wang ,W.Wang ,X.H.Luo, "Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition", *Journal of Alloys and Compounds* 468(2009) 254-257.

انعکاس IR بالای این لایه ها ممکن است به علت اثر پراکندگی نور توسط ساختار ناهمسانگرد اپتیکی مونوکلینیک باشد [2].



شکل ۲: طیف انعکاس لایه های تهیه شده در دماهای مختلف