



سنتز نانوساختارهای نیمه‌رسانای CuInSe_2 به روش سالوترمال

مریم نجفی^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲، محمدرضا واعظی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد- نانومواد پژوهشگاه مواد و انرژی

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی شریف

۳- عضو هیئت علمی پژوهشگاه مواد و انرژی

Maryam.Najafi25@yahoo.com

چکیده :

در این پژوهش نانوساختارهای نیمه رسانای CuInSe_2 (CIS) برای کاربرد در پیل‌های خورشیدی با استفاده از روش متعارف سالوترمال به طور موفقیت آمیزی سنتز شده‌اند. بدین منظور، کلرید مس ۲ آبه، کلرید ایندیم ۴ آبه و پودر سلنیوم با حلال آمینی مخلوط شده و سپس در داخل اتوکلاو در دما و زمان مشخص قرار گرفتند. اثر دما و نوع حلال مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که با کنترل پارامترهای موثر بر فرایند، نوع فاز، مورفولوژی و ابعاد ذرات نانو ساختارهای CIS بدست آمده را می‌توان تغییر داد. ساختار کریستالی و مورفولوژی محصولات بدست آمده توسط روشهای پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: CuInSe_2 ، نانو ساختار، سالوترمال، حلال آمینی

۱- مقدمه

نانوساختارهای نیمه رسانای چندگانه چالکوژنید به شدت برای کاربردهای کم هزینه‌ی فوتولتایک مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته‌اند [1-3]. CuInSe_2 که متعلق به خانواده I-II-VI می‌باشد ماده نیمه‌رسانایی است که ساختار تتراگونال چالکوژنید دارد و به صورت ماده‌ای با گاف انرژی 1.02 eV و ضریب جذب بیشتر از 10^4 cm^{-1} به صورت ماده‌ای جاذب و مطلوب برای استفاده در پیل‌های خورشیدی به کار می‌رود [4-5]. تعدادی تکنیک برای سنتز پودرهای CuInSe_2 وجود دارد. این تکنیکها شامل یک فرایند کلونیدی [6]، روش لیگاند [7] و تکنیک سالوترمال [8] و... می‌باشند. تکنیک آخر معمول تر و مرسوم تر بوده و اغلب در فرایندهای مواد نانوساختار برای گستره‌ی وسیعی از کاربردها مانند الکترونیک، کاتالیست و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد [9-10]. روش



سالوترمال در دمای پایین انجام می‌شود و پیش ماده‌های سمی یا ارگانومتالیک برای تولید پودرهای CuInSe_2 احتیاج ندارد. نانورادهای تک بلور CuInSe_2 در دمای نسبتاً پایین 120°C با استفاده از یک محلول $\text{Se/CuCl}_2/\text{In}_2\text{Se}_3$ در اتیلن دی آمین سنتز شده اند [11]. با استفاده از واکنش پودرهای عنصری Cu ، In ، Se و Ga در اتوکلاو با حلال آمینی دی اتیلن آمین نانوذرات کروی $\text{CuIn}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{Se}_2$ با قطری در گستره 30-80 nm در گستره دمایی $180-280^\circ\text{C}$ به دست آمده اند در حالیکه ذرات صفحه مانند در دمای 140°C بدست آمده اند [12]. آنها مشخص کرده اند که ایندیم مایع نقش بسیار مهمی در تشکیل نانورادهای CuInSe_2 برعهده دارد که این را به بالاتر بودن دمای واکنش از نقطه ذوب عنصر ایندیم نسبت داده‌اند.

در این پژوهش در حال بررسی کردن دمای واکنش و نوع حلال بر روی شرایط واکنش سالوترمال می‌باشیم. نشان خواهیم داد که مورفولوژی کنترل شده می‌تواند تحت شرایط مناسب آزمایش بدست آید.

۲- آزمایشات

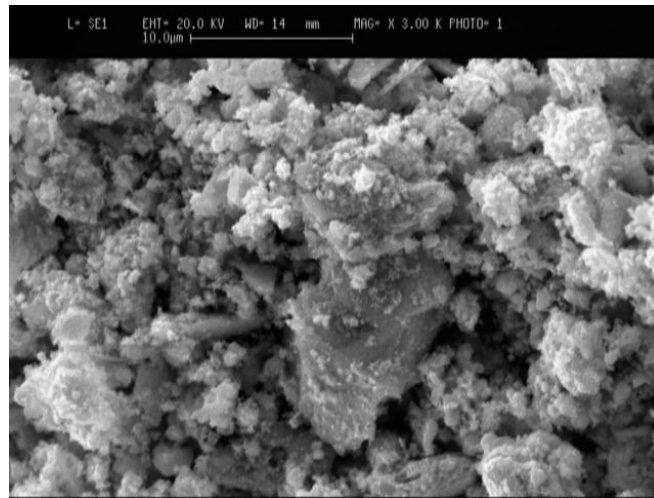
نانوساختارها با استفاده از فرایند سالوترمال سنتز شده اند. یک مخلوط استوکیومتری از پودر سلنیوم (Merck) ، $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) و $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) ابتدا درون یک حلال غیر آبی حل شده اند. حلال بی‌آب مورد استفاده اتیلن دی آمین و دی اتیل آمین بوده اند. محلول سپس تا 80% حجم کلی اتوکلاو تفلونی با دیواره های فولادی را پر کرد. برای سنتز سالوترمال، درپهای اتوکلاو بسته و سپس در دماهای واکنش 180°C ، 210°C ، 240°C برای زمان 15h گرم شده اند و بعد از گذشت زمان مورد نظر اجازه می‌دهیم که اتوکلاو تا دمای اتاق سرد شود. بعد از سنتز، رسوبات را ابتدا سانتریفیوژ کرده سپس با آب مقطر و اتانول مطلق چندین بار برای حذف محصولات فرعی و حلال آن را شستشو می‌دهیم. در نهایت نمونه ها در دمای 60°C به مدت 4h در خشک کن قرار داده شده‌اند تا نمونه ها به طور کامل خشک شوند.

۳- نتایج و بحث

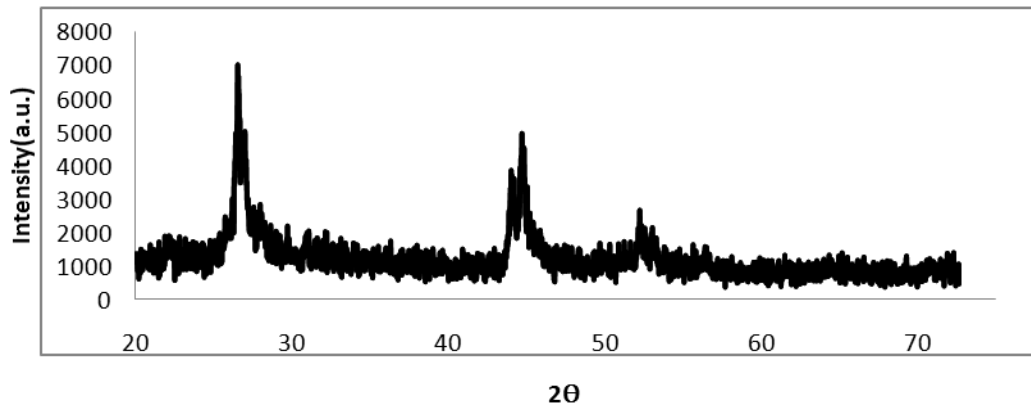
نانو ساختارهای CuInSe_2 با مورفولوژی، شکل و ابعاد مختلف بدست آمده اند. ابتدا اثر حلال و سپس اثر زمان را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۳-۱- اثر نوع حلال

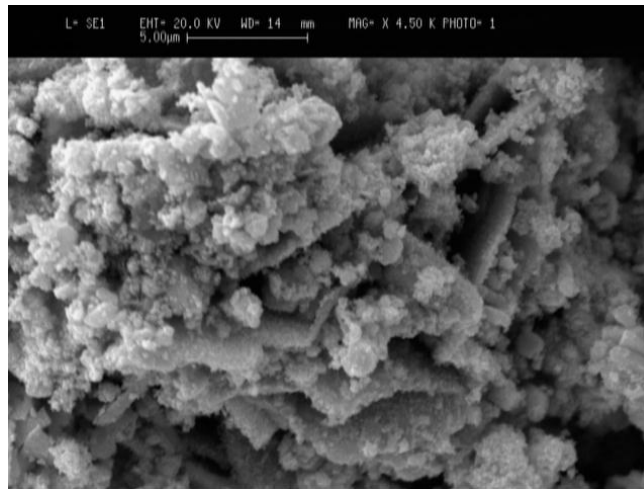
ذرات دارای شکلهای نامنظم با استفاده از دی اتیل آمین به عنوان حلال بی ارتباط با دیگر شرایط سنتز بدست آمده اند. شکل ۱ نشان دهنده ذرات نامنظم بدست آمده در 210°C و 15h می‌باشند. ذرات نامنظم با استفاده از الگوی XRD مشخص شده اند که کریستالیت های CuInSe_2 بوده اند (شکل ۲). وقتی که نوع حلال به اتیلن دی آمین تغییر کرد رسوبات با هندسه های مختلف تحت شرایط مختلف بدست آمده اند (شکل ۳).



شکل ۱- ذرات نامنظم تشکیل شده در دمای 210°C و 15 h با استفاده از اتیل دی آمین به عنوان حلال

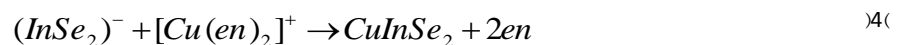


شکل ۲- الگوی XRD از CuInSe_2 آماده شده توسط اتیل دی آمین



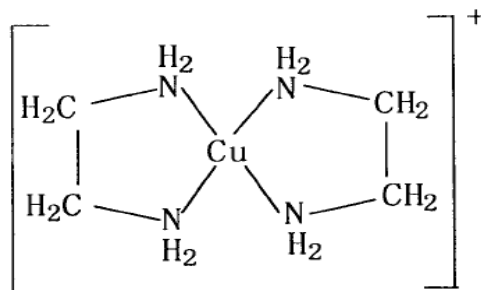
شکل ۳- تصاویر SEM از نانوصفحات سنتز شده با استفاده از اتیلن دی آمین به عنوان حلال در دمای 210°C و در زمان 15h

حلال نقش مهمی را در تشکیل ترکیبات چالکوژنید $CuInSe_2$ برعهده دارد. آلکیل آمین ها به علت خصوصیات خاصشان مانند ظرفیت بازی قوی، کی لیت کردن قوی و توانایی شان برای عمل به صورت جاذب گرمای اضافی آزاد شده در واکنش به عنوان حلال انتخاب شده‌اند. آلکیل آمین ها به مقدار بسیار زیاد می‌توانند باعث افزایش انحلال پذیری، نفوذ و تبلور شوند. در دمای اتاق عنصر سلینیوم در اتیلن دی آمین محلول می‌شود که این را می‌توان از روی تغییر رنگ محلول از کدر به قهوه ای تیره متوجه شد. سلینیوم در اتیلن دی آمین دیسپرس شده و به مقدار زیادی واکنش پذیری را افزایش می‌دهد. در واکنش سالوترمال، یک حمله هسته دوستی بوسیله آمین موجود در حلال می‌تواند سلینیوم را به Se^{-2} تبدیل کند و باعث فعال شدن Se شود [13]. در بعضی موارد تشکیل کمپلکس - کاتیون مرحله حد واسط مهم در طول سازوکار واکنش سالوترمال به شمار می‌رود [14]. سازوکار پیشنهادی می‌تواند شامل چهار مرحله زیر باشد:



حلال غیر آبی اتیلن دی آمین نقش مهمی برای کنترل و جوانه زنی در رشد نانورادهای $CuInSe_2$ برعهده دارد. اتیلن دی آمین یک تمپلیت فوق العاده برای تشکیل مواد یک بعدی به شمار می‌رود [15].

به خاطر خاصیت N-chelation و ساختار اتیلن دی آمین، حلال می‌تواند به آسانی Cu^{+} را کی لیت کند و یک کمپلکس پایدار $[Cu(en)_2]^{+}$ مانند شکل زیر تشکیل دهد، که در این صورت کمپلکس تشکیل شده به طور موثری مانع تشکیل شدن چالکوژنیدهای دوتایی مس می‌شود.



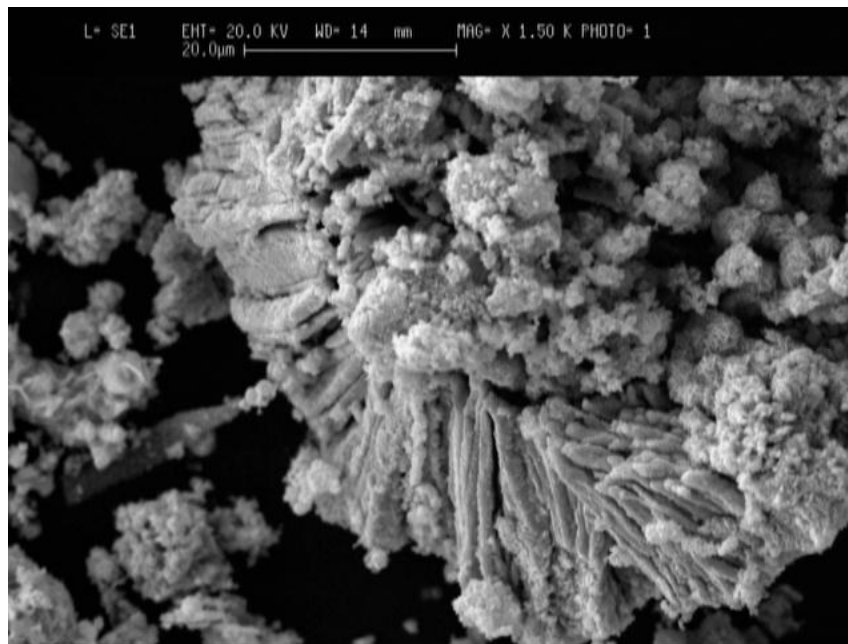
شکل ۴- ساختار مورد نظر برای $[Cu(en)_2]^+$

به خاطر ثابت انحلال پذیری پایین In^{+3} با اتیلن دی آمین، سلنید ایندیم تشکیل می‌شود اما دارای انحلال پذیری پایینی در اتیلن دی آمین میباشد. همانگونه که دما و فشار افزایش می‌یابد سلنید ایندیم حل شده و با Se^{-2} بر طبق معادله ۲ واکنش می‌دهد. در همان زمان آنیون های $(InSe_2)^-$ در اتیلن دی آمین با کمپلکس $[Cu(en)_2]^+$ برای تشکیل یک ساختار یک بعدی خود سامانی می‌کند و سپس لیگاندهای هماهنگ فرار به تدریج کاهش می‌یابند.

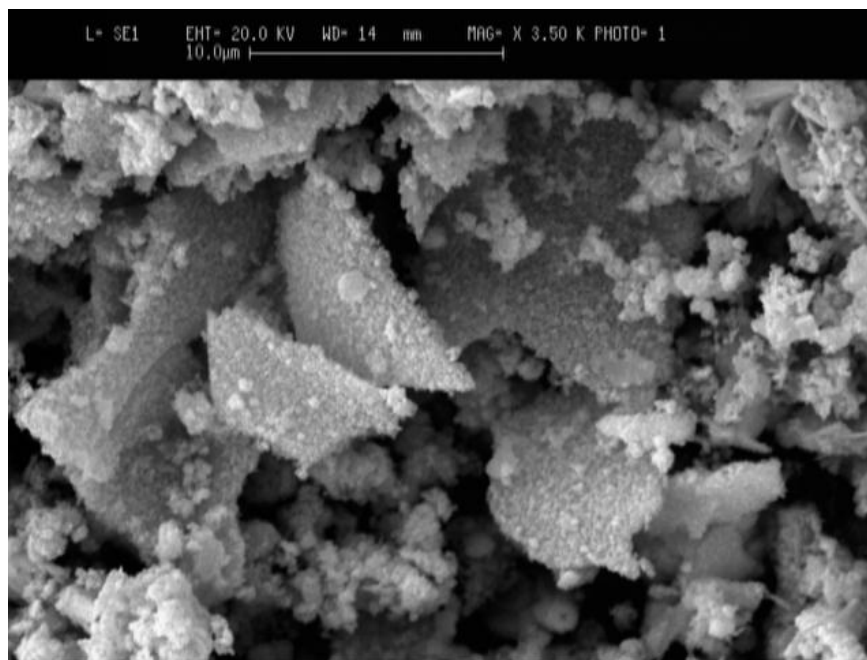
در دی اتیل آمین به عنوان یک باز قوی اما بدون خاصیت N-chelation دوگانه، ذرات بدون شکل بدست می‌آیند و تنها با حلال اتیلن دی آمین نمونه های بدست آمده مورفولوژی راد داشته که بیشتر مکانیزم تمپلیتی را حفاظت می‌کنند.

۳-۲- اثر دما

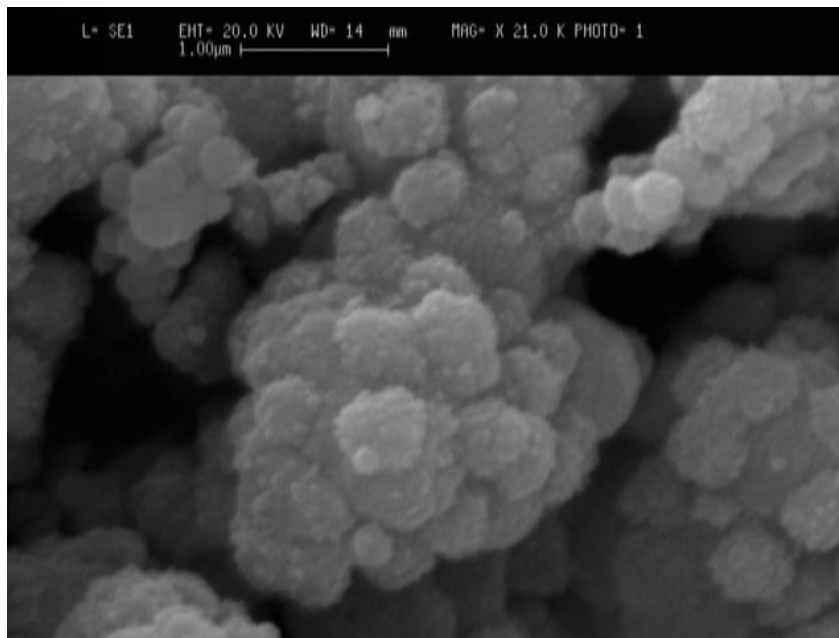
هندسه نانو ساختار به دما وابسته است. در ابتدا اثر دما را با استفاده از حلال اتیلن دی آمین بررسی می‌کنیم، که در دمای $180^\circ C$ ذرات، $210^\circ C$ صفحات و $240^\circ C$ میله بدست آمده اند. مکانیزم تشکیل رسوبات دارای شکل‌های مختلف در دماهای مختلف ناشناخته است. با اینحال به نظر می‌رسد که در ارتباط با سرعت های واکنش در دماهای مختلف باشد [16]. تحت چنین شرایطی اعتقاد بر این است که در دمای بالاتر سرعت واکنش نیز بالاتر است. همچنین تشکیل رسوبات به علت فرایندهای نفوذ می‌باشد. در یک محلول جامد، رسوبات کم بعدتر در سرعت‌های بالاتر از رسوبات با ابعاد بالاتر اتفاق می‌افتد [17] به این ترتیب که رسوبات کره، راد و صفحات در سرعت‌های سریع، متوسط و کند تشکیل شده اند. در دمای پایین تر محصولات فرعی بسیار دیده می‌شوند.



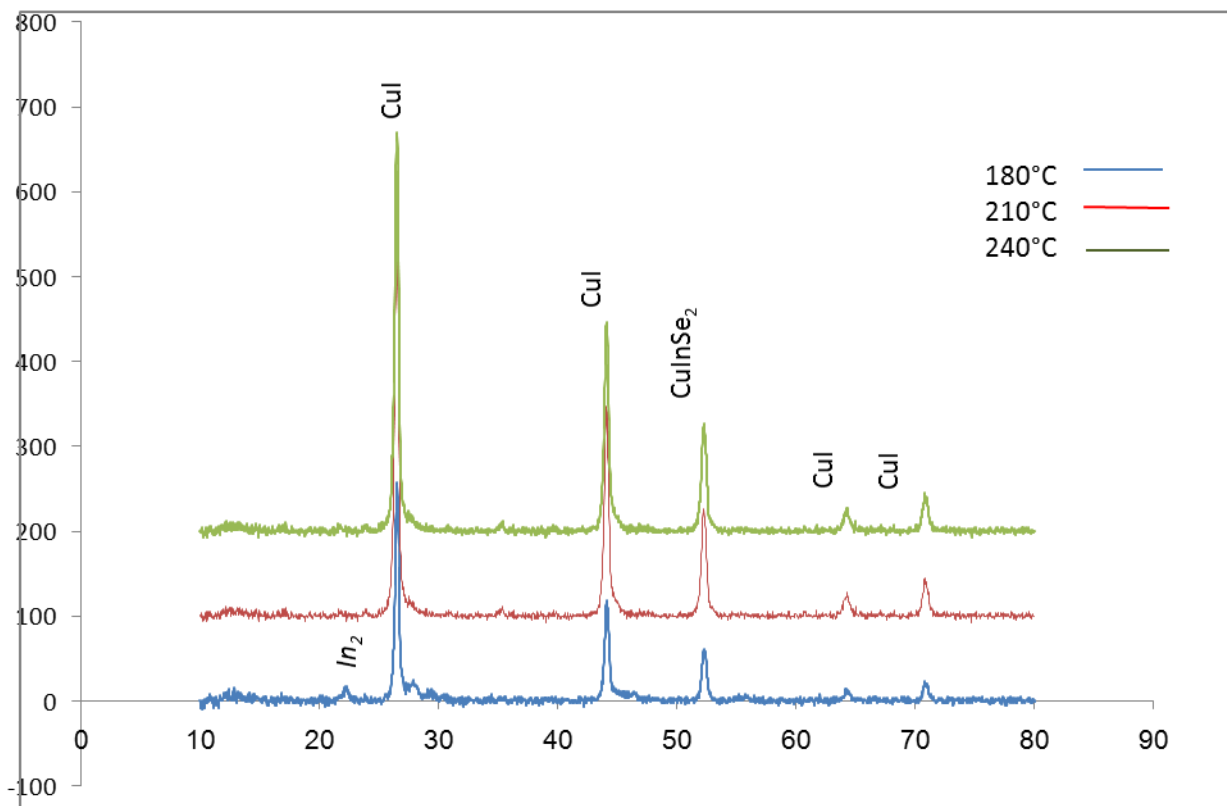
شکل ۴- تصاویر SEM از نانوراد سنتز شده با استفاده از اتیلن دی آمین به عنوان حلال دردمای 240°C و در زمان 15h



شکل ۵- تصاویر SEM از نانوصفحات سنتز شده با استفاده از اتیلن دی آمین به عنوان حلال دردمای 210°C و در زمان 15h



شکل ۶- تصاویر SEM از نانوذرات سنتز شده با استفاده از اتیلن دی آمین به عنوان حلال دردمای 180°C و در زمان 15h





۴- نتایج:

به طور خلاصه، ما با موفقیت ذرات، صفحات و رادهای CuInSe_2 را سنتز کرده ایم. مشخص شده است که نوع حلال و دمای واکنش مورفولوژی، فاز و ابعاد نانو ساختارها را تحت تاثیر قرار می دهند. ذرات با اشکال نامنظم بوسیله دی اتیل آمین به عنوان حلال بدست آمده اند. وقتی که اتیلن دی آمین به عنوان حلال دیگر مورد استفاده قرار می گیرد، صفحات و راد در دمای 180°C ، 210°C و 240°C بدست آمده اند.

۵- مراجع

- [1] Y. Jiang, Y. Wu, X. Mo, W. Yu, Y. Xie, Y. Qian, Inorg. Chem. 39(2000) 2964
- [2] K.-H. Kim, Y.-G. Chun, B.-O. Park, K.-H. Yoon, Mat. Sci. Forum 449-452 (2004) 273.
- [3] B. Li, Y. Xie, J. Huang, Y. Qian, Adv. Mater. 11 (1999) 1456.
- [4] T.J. Trentler, K.M. Hickman, S.C. Goel, A.M. Viano, P.C. Gibbons, W.E. Buhro, Science 207 (1995) 1791.
- [5] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, Phys. Rev. B 7/10 (1998) 4485.
- [6] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi, Prog. Photovol. Res. Appl. 13/3 (2005) 209.
- [7] P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, J.H. Werner, Prog. Photovol. Res. Appl. 15/6 (2007) 507.
- [8] V.S. Gurin, Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp. 142/1 (1998) 35.
- [9] H. Zhong, Y. Li, M. Ye, Z. Zhu, Y. Zhou, C. Yang, Y. Li, Nanotechnology 18/2 (2007) 025602.
- [10] K. Byrappa, T. Adschiri, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 53/2 (2007) 117.
- [11] D. Ehrentraut, H. Sato, Y. Kagamitani, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 52/4 (2006) 280.
- [12] Y.H. Yang, Y.T. Chen, J. Phys. Chem., B 110/35 (2006) 17370.
- [13] W. Wang, Y. Geng, Y. Qian, M. Ji, X. Liu, Adv. Mater. 1998, 10, 1479.
- [14] N. A. Rudnev, G. I. Malofeyeva, Talanta 1964, 11, 531.
- [15] Y.G. Chun, K.H. Kim, K.H. Yoon, Thin Solid Films 480-481 (2005) 46.
- [16] P. Shewmon, Diffusion in Solid, The Minerals, Metals, and Materials Society, Pennsylvania, 2nd ed, 1989.
- [17] C. D. Lokhande, S. H. Pawar, Phys. Status Solidi A 1989, 111, 11.