

## ساخت و مشخصه یابی نانوکریستال‌های مس آنتیمونی سولفید ( $\text{CuSbS}_4$ ) به روش تزریق داغ و بررسی اثر نوع پیش ساز سولفوری

شیما موسی خانی<sup>۱\*</sup>، علی اصغر صباغ الوانی<sup>۲\*</sup>، راحله محمدپور<sup>۳</sup>، سیمو-پکا هانلا<sup>۴</sup>

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ استادیار، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۴ دانشجوی دکتری، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۵ استاد، دانشکده شیمی و علم مواد، دانشگاه آلتو، اسپو، فنلاند



تاریخ دریافت:

۹۵/۸/۲۲

تاریخ پذیرش:

۹۵/۱۰/۱۸

چکیده

در این مقاله نانوکریستال‌های کالکوستیبایت ( $\text{CuSbS}_4$ ) به روش تزریق داغ سنتز شدند. در این تحقیق اثر نوع پیش ساز سولفوری بر ساختار کریستالی و ریزساختار ذرات تهایی مورد بررسی قرار گرفت. دو نوع پیش ساز پودر سولفور (S) و تیواوریا (Tu) استفاده شدند و ذرات حاصل با استفاده از آزمون‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اسپکتروسکوپی ماورا بنفش-مرئی و محاسبه شکاف انرژی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که ذرات  $\text{CuSbS}_4$  با استفاده از پیش ساز S دارای خلوص بالا و ریزساختار یکنواخت است. همچنین اندازه شکاف انرژی برای این پودر حدود ۱/۴۹ و ۱/۴۲ الکترون-ولت به ترتیب برای مقدار مستقیم و غیرمستقیم است. اختلاف کم بین دو مقدار مستقیم و غیرمستقیم تایید کرد که این ماده دارای هر دو نوع شکاف انرژی است.

مس آنتیمونی سولفید، ساختار کریستالی، ریزساختار، شکاف انرژی

واژگان کلیدی

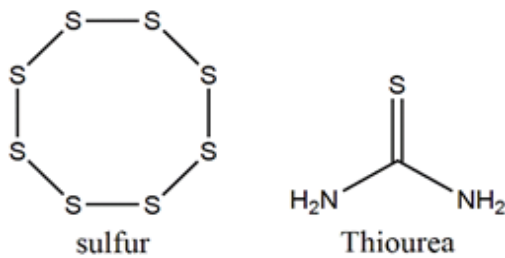
## ۱) مقدمه

نیمه‌رساناها دسته‌ای از مواد هستند که با خواص الکترونیکی‌شان شناخته می‌شوند. مواد نیمه‌رسانا، اختلاف انرژی بین دو نوار، کمتر از مواد نارسانا و بیشتر از مواد رساناست. مواد نیمه هادی به دلیل کاربرد های مختلفی که دارند بسیار مورد توجه هستند و همواره تلاش برای دستیابی به انواع جدید آن‌ها با خواص مشخص و برای کاربرد مشخصی همواره ادامه دارد. از جمله زمینه های کاربردی آن‌ها می‌توان به سلول های خورشیدی [۱]، بیولوژی [۲]، ابر خازن ها [۳] و دیود های ساطع کننده نور [۴] اشاره کرد. نیمه هادی های دوتایی نظیر زینک سولفاید [۲]، کادمیوم سولفاید [۵]، کادمیوم سلناید [۶] با توجه به خواص نوری عالی بسیار مورد توجه قرار گرفتند. از سوی دیگر کار بر روی نیمه هادی های سه تایی نیز به این دلیل که امکان تغییر خواص نوری و ساختاری ذرات نهایی با تغییر دادن یکی از عناصر موجود در ساختار به راحتی امکان پذیر است، به سرعت گسترش یافته است. از جمله این نیمه هادی ها می‌توان به  $\text{CuInS}_4$  [۱] و  $\text{CuInSe}_4$  [۷] اشاره کرد. از جمله نیمه هادی های چهارتایی نیز که بسیار مورد توجه برای کاربرد در سلول های خورشیدی است می‌توان به  $\text{CuZnSnS}_4$  [۸] اشاره کرد.  $\text{CuSbS}_4$  به تازگی برای کاربرد در سلول های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته است. این ماده اولین بار توسط ورنیک [۹] و همکارانش با ذوب کردن مقادیر استوکیومتری از عناصر موجود در ساختار در تیوب کوارتز بسته بدست آمد. این ماده نوع P بوده و دارای ضریب جذب نور قوی بیشتر از  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  است. شکاف انرژی این ماده نیز در حدود  $1/4 - 1/55$  الکترون-ولت است که آن را برای کاربرد به عنوان جاذب در سلول های خورشیدی مناسب می‌سازد [۳، ۱۰-۱۳].

به منظور دستیابی به ذرات نیمه هادی روش های متعددی مورد بررسی قرار گرفته و پیشنهاد شده است. از جمله این روش ها می‌توان به تزریق داغ، حرارت دادن از ابتدا، هیدروترمال، سل-ژل و ... اشاره کرد [۱۰، ۱۳، ۱۴]. در بین این روش ها، روش تزریق داغ به دلیل جدا کردن مراحل هسته سازی و رشد امکان دستیابی به ذراتی با شکل و اندازه یکنواخت را فراهم می‌کند.  $\text{CuSbS}_4$  با روش های سولوترمال، هیدروترمال و تزریق داغ ساخته شده است [۳، ۱۳]. از بین این بررسی ها، ذرات بدست آمده با روش تزریق داغ از کیفیت بالاتری برخوردار هستند. با توجه به این مورد، برای ساخت ذرات  $\text{CuSbS}_4$ ، این روش انتخاب شد.

در این پژوهش، روش تزریق داغ برای ساخت ذرات  $\text{CuSbS}_4$

استفاده شد. دو نوع پیش ساز سولفوری، پودر سولفور و تیواوریا برای بررسی نوع پیش ساز سولفوری و اثر آن بر محصول نهایی به کار گرفته شد. در این روش آلایل آمین به عنوان حلال کوردینیت کننده مورد استفاده قرار گرفت. از آنجایی که هدف بررسی نوع پیش ساز سولفوری بود، تمام پارامترهای دیگر برای ساخت ذرات ثابت بود. ساختار شیمیایی S و Tu در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱) ساختار شیمیایی سولفور و تیواوریا

## ۲) بخش تجربی

### ۱)۲) ساخت ذرات $\text{CuSbS}_4$

ذرات  $\text{CuSbS}_4$  با استفاده از روش تزریق داغ به صورت زیر ساخته شد:

ابتدا پیش ساز سولفوری (S یا Tu) در آلایل آمین و در حمام فراصوت به مدت دو ساعت قرار داده شد تا محلول شفاف به رنگ نارنجی مایل به قرمز بدست آید. در فلاسک سه دهانه ای مس کلرید و آنتیمونی کلراید در آلایل آمین و در حضور گاز نیتروژن و رفلاکس حل شد و در دمای  $120^\circ \text{C}$  به مدت دو ساعت تحت همزدن قرار گرفت. سپس دما تا  $150^\circ \text{C}$  درجه افزایش یافت تا محلول زرد شفاف حاصل شود. بعد از آن دما به دمای تزریق و واکنش که  $240^\circ \text{C}$  بود، افزایش یافت. در این دما پیش ساز سولفوری آماده شده به یکباره به داخل فلاسک حاوی پیش سازهای مس و آنتیموان تزریق شد. محلول حاصل به مدت ۵ دقیقه در این دما نگه داشته شد. پیش از اتمام واکنش، محلول به صورت طبیعی و در دمای محیط خنک شد. زمانیکه به دما  $70^\circ \text{C}$  رسید جهت شست و ششو با مخلوطی از آن-هگزان و اتانول مخلوط شد و چهار بار به وسیله سانتریفوژ جداسازی و شست و شو انجام شد. در نهایت در دمای  $70^\circ \text{C}$  خشک شد و پودر حاصل برای مشخصه-یابی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲)۲) مشخصه یابی پودر

کریستالینیتی و خلوص فازی نانوکریستال های  $\text{CuSbS}_4$  بوسیله پراش اشعه ایکس (PANalytical X'pert Powder Pro diffractometer) که در ولتاژ  $45 \text{ kV}$  و جریان  $40 \text{ mA}$  و با استفاده از تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $1/5406 \text{ \AA}$ ) کار می‌کرد، ارزیابی

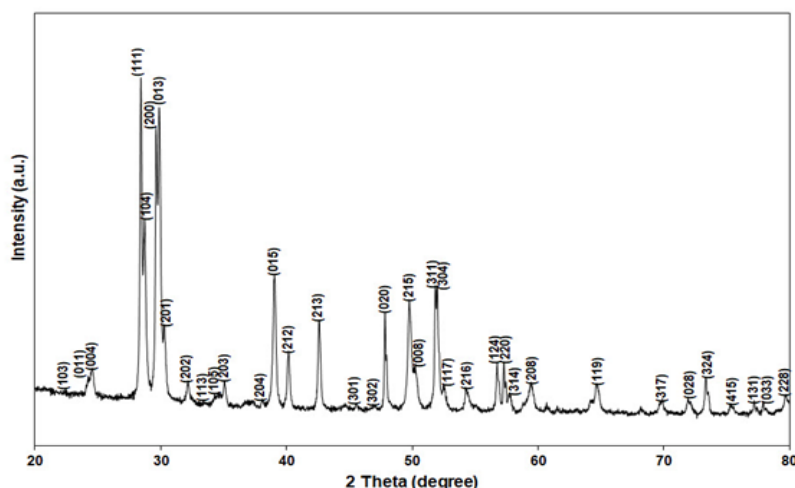
شماره ۹۸-۰۱۷-۱۰۵۱ از مجموعه اطلاعات فازشناسی استاندارد ICSD حاصل شده است. محاسبه پارامترهای شبکه برای این نمونه به ترتیب برابر با:  $a = 6/0.23$ ،  $b = 3/799$  و  $c = 14/5.2$  می باشد که در مقایسه با مقادیر مرجع ( $a = 6/0.18$ ،  $b = 3/796$  و  $c = 14/4.95$ )، تایید می کند که ماده بدست آمده از خلوص و کیفیت بالایی برخوردار است. شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه ساخته شده با پیش ساز تیواوریا را نشان می دهد. همانطور که در شکل نیز مشخص شده است پیک های مربوط به فاز استینینایت ( $Sb_2S_3$ ) در این ماده دیده می شود. اگرچه که تمام پیک های مربوط به ساختار کریستالی  $CuSbS_4$  در الگوی پراش دیده می شود اما حضور فاز  $Sb_2S_3$  در کنار فاز کالکوستیبایات مطلوب نیست. احتمالاً واکنش برای کامل شدن با استفاده از Tu به عنوان پیش ساز در این روش نیاز به زمان واکنش بیشتری داشته تا مقدار کافی از سولفور را برای واکنش آزاد شود و مدت زمان پنج دقیقه برای اتمام واکنش کافی نبوده است.

شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan Mira ۳ (SEM) نیز برای بررسی مورفولوژی ذرات استفاده گردید. خواص نوری و محاسبه شکاف انرژی پودرهای ساخته شده با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-vis-NIR، Perkin Elmer Lambda ۹۵۰، در محدوده ۴۰۰-۱۴۰۰ nm بررسی شدند.

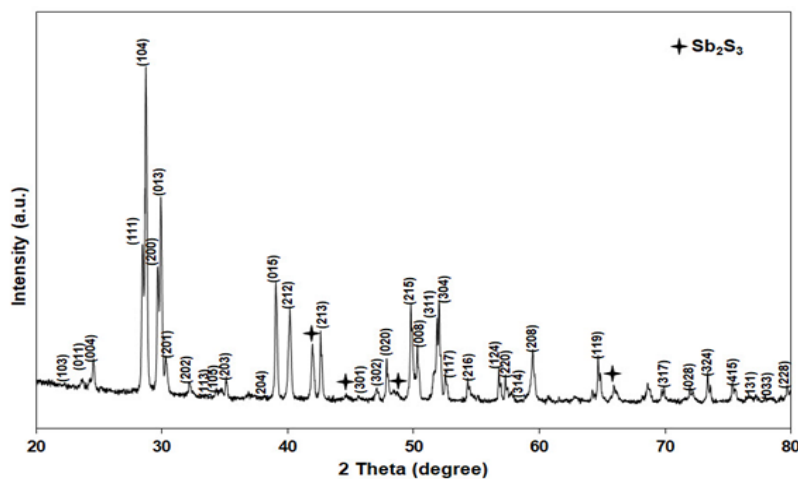
### ۳ نتایج و بحث

#### ۱(۳) ساختار کریستالی و آنالیز فازی

به منظور بررسی فاز تشکیل شده، ذرات بدست آمده از دو نوع پیش ساز سولفوری توسط آزمون فازی پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نانوکریستال های  $CuSbS_4$  تهیه شده با پیش ساز S را نشان می دهد. با توجه به الگو، پراش های اصلی (۱۱۱)، (۱۰۴)، (۲۰۰) و (۰۱۳) مرتبط با ساختار ارتورومبیک Pnma کاملاً مشخص بوده و هیچ گونه پیک مربوط به فاز دیگر و یا ناخالصی مشاهده نمی شود. لازم به ذکر است که این ارزیابی بواسطه مقایسه با الگوی



شکل ۲) الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه ساخته شده با استفاده از پیش ساز S



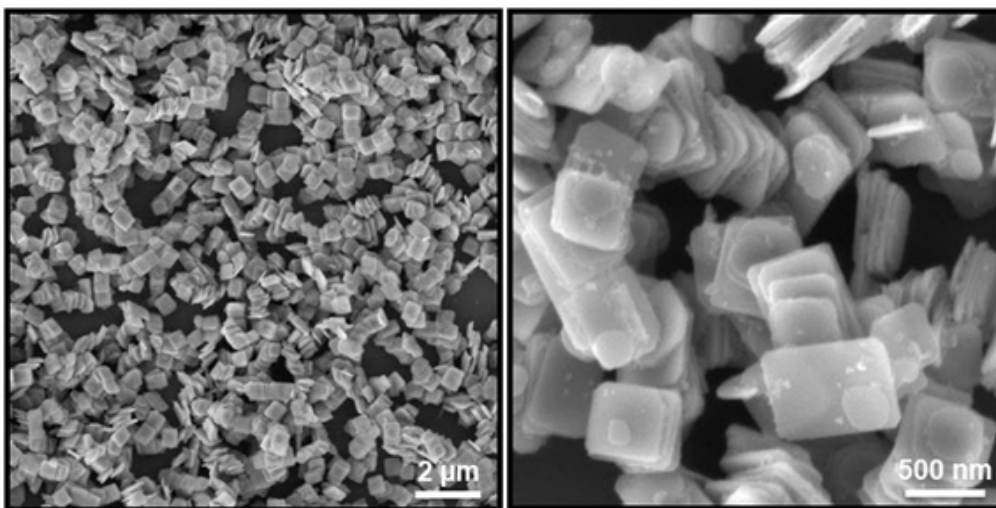
شکل ۳) الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه ساخته شده با استفاده از پیش ساز Tu



### ۲(۳) ریزساختار

شکل ۴ الف و ب تصویر SEM نمونه تهیه شده با استفاده از پیش ساز سولفوری را نشان می دهد. همانطور که در تصویر مشخص است، ذراتی با اندازه و شکل نسبتاً یکنواخت با استفاده از این پیش ساز حاصل شده است. ساختار نانو صفحه ای که به صورت لایه لایه صفحات بر روی یکدیگر قرار دارند در تصویر کاملاً مشخص است. اندازه ذرات در حدود ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر است و ضخامت صفحات حدود ۲۵ تا ۵۰ نانومتر است. این ساختار لایه لایه و صفحه ای برای انتقال بار بسیار مطلوب بوده و این امر را تسهیل می کند. از این رو ذراتی با این شکل و ساختار، مطلوب جهت استفاده در کاربردهای الکترونیکی از جمله ابر رساناها، سلول های خورشیدی می باشد.

توجه به اینکه تغییر نوع پیش ساز از پودر سولفور به تیواوریا منجر به حضور فاز دوم در ساختار کریستالی و تغییر یکنواختی شکل و اندازه ذره می شود، می توان نتیجه گیری کرد که استفاده از تیواوریا برای تزریق در دمای بالا با توجه به اینکه سولفور مورد نیاز برای واکنش را به سرعت در اختیار قرار نمی دهد، مناسب نیست. از سوی دیگر با در نظر گرفتن ساختار شیمیایی  $\text{Tu}$  و مس کلرید و آنتیمونی کلرید و مقایسه قدرت اتصال دهندگی آن ها مشخص می شود که  $\text{Tu}$  به محض حضور در سیستم تمایل دارد که با مس تشکیل کمپلکس داده و سپس با گذشت زمان و از بین رفتن کمپلکس در واکنش بعدی شرکت کند. به این ترتیب که کمپلکس  $\text{ms-Tu}$  با کمپلکس آنتیمونی-آلیل آمین واکنش داده و منجر به



شکل ۴) تصویر SEM برای نمونه تهیه شده با استفاده از S

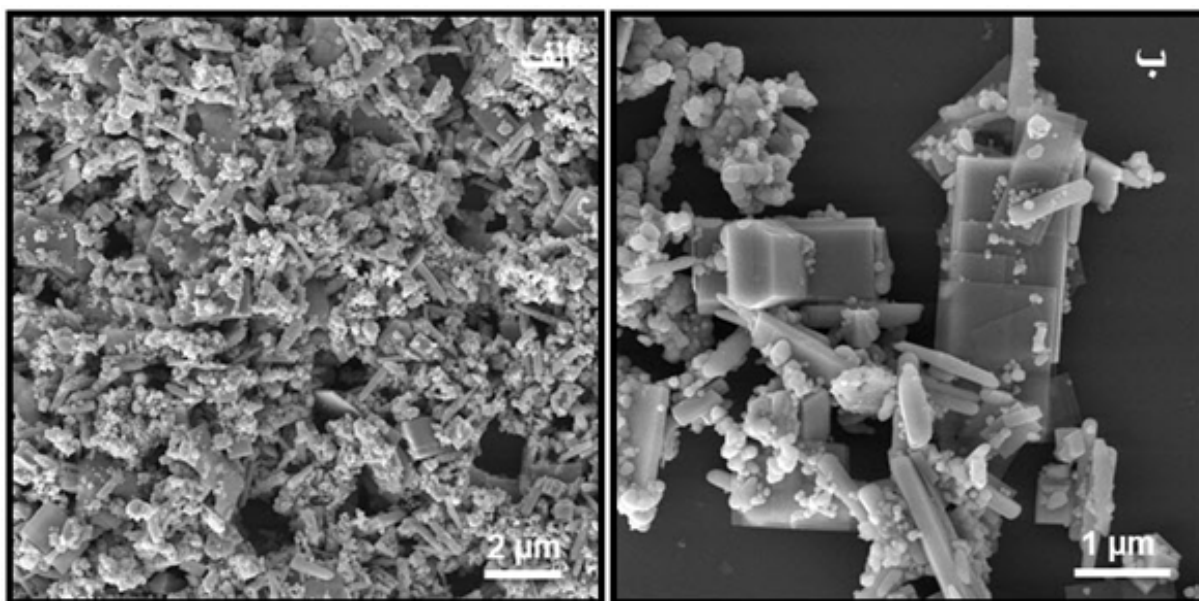
تشکیل  $\text{CuSbS}_4$  می شود. این در حالیست که با استفاده از پیش ساز S، هنگام تزریق آن داخل محلول سولفور به صورت هیدروژن سولفاید ( $\text{H}_2\text{S}$ ) سریعاً در دسترس یون های آنتیمونی و مس قرار گرفته و منجر به تشکیل ساختار  $\text{CuSbS}_4$  می گردد.

### ۳(۳) خاصیت اپتیکی

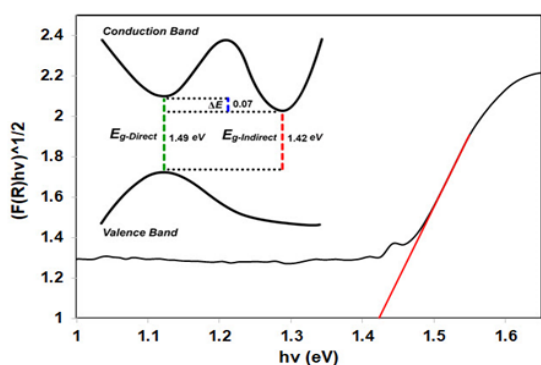
به منظور بررسی شکاف انرژی ذرات بدست آمده با استفاده از پیش ساز S، طیف انعکاس پراکنده ذرات مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). با استفاده از رابطه کیوبلکامانک و تاک محاسبات شکاف انرژی انجام شد. به این صورت که رابطه  $(h\nu F(R))_{1/n}$  که در آن  $h$  و  $\nu$  و  $F(R)$  به ترتیب ثابت پلانک، فرکانس و تابع کیوبلکامانک است.  $n$  برای محاسبه شکاف انرژی مستقیم برابر ۲/۵ و برای محاسبه شکاف انرژی غیرمستقیم برابر ۲ می باشد. شکل ۷ الف و ب به ترتیب محاسبات برای شکاف انرژی غیرمستقیم و مستقیم را نشان می دهد.

تصویر SEM ذرات حاصل شده با استفاده از پیش ساز  $\text{Tu}$  در شکل ۵ الف و ب نشان داده است. همانطور که در شکل مشخص است ساختار صفحه ای  $\text{CuSbS}_4$  در پودر بدست آمده دیده می شود. و علاوه بر آن ذرات کوچکتر و میله ای شکل نیز کاملاً در تصویر مشخص است. با توجه به نتایج XRD که نشان داد، ترکیب بدست آمده بیشتر از یک فاز است، حضور بیشتر از یک نوع ذره در تصویر تایید کننده نتیجه XRD است. از سوی دیگر با توجه به اینکه می دانیم ساختار ذرات  $\text{CuSbS}_4$  صفحه ای است، می توان نتیجه گرفت که ذرات به شکل میله  $\text{Sb}_3\text{S}_4$  هستند. از سوی دیگر با توجه به پژوهشی که قبلاً توسط نویسندگان این مقاله انجام شده این مورد قابل تایید می باشد.

با در نظر گرفتن نتایج XRD و SEM برای هر دو نمونه به صورت همزمان می توان اینگونه نتیجه گرفت که پیش ساز S برای استفاده در روش تزریق داغ مناسب بوده و کنترل مورفولوژی و ساختار کریستالی با استفاده از آن امکان پذیر است. همچنین با



شکل ۵) تصویر SEM برای نمونه تهیه شده با استفاده از Tu



شکل ۷) محاسبات شکاف انرژی برای شکاف انرژی غیرمستقیم (الف) و مستقیم (ب)

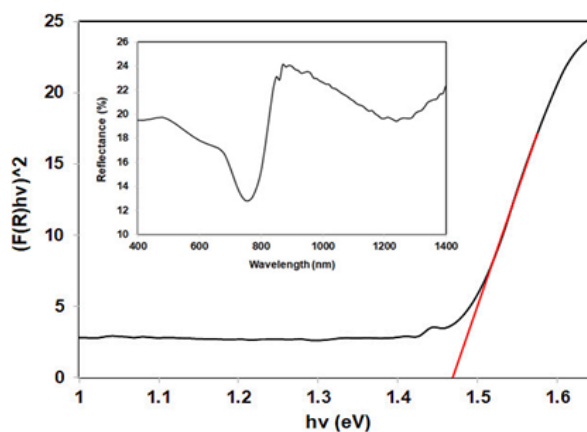
#### ۴) نتیجه گیری

ذرات  $\text{CuSbS}_4$  با استفاده از دو نوع پیش ساز سولفور، پودر سولفور و تیووریا تهیه شد. بررسی ساختار کریستالی و ریزساختار نشان داد که در روش تزریق داغ استفاده از پیش ساز پودر سولفور برای مناسب است. همچنین محاسبات شکاف انرژی نشان داد که این ماده دارای شکاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب برابر با  $1/49$  و  $1/42$  الکترون-ولت است. مشخصه های نوری و ساختاری ماده بدست آمده نشان داد که این ماده قابلیت استفاده در سلول های خورشیدی را دارد.

#### ۵) تشکر و قدردانی

از پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر و وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به خاطر حمایت های صورت گرفته تشکر و قدردانی می گردد.

شکاف انرژی غیرمستقیم حدود  $1/42$  الکترون-ولت و شکاف انرژی مستقیم حدود  $1/49$  الکترون-ولت است. مقدار اختلاف بسیار کم بین این دو مقدار نشان می دهد که این ماده هر دو شکاف انرژی را داراست. این مقدار برای شکاف انرژی بسیار مطلوب جهت کاربرد این ماده به عنوان جاذب در سلول های خورشیدی نانوکریستالی می باشد. از سوی دیگر نیز با توجه به ساختار لایه ای که نشان داد می تواند گزینه مناسبی جهت کاربرد در سلول های خورشیدی پروسکایتی و به عنوان انتقال دهنده حفره باشد.



شکل ۶) نمودار انعکاس پراکنده ذرات  $\text{CuSbS}_4$  بدست آمده با استفاده از پیش ساز S

۶) مراجع

- [10] S. Ikeda, S. Sogawa, Y. Tokai, W. Septina, T. Harada, M. Matsumura, Selective production of CuSbS<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>, and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> nanoparticles using a hot injection protocol, *RSC Advances* 4(77) (2014) 40969-40972.
- [11] K. Ramasamy, B. Tien, P.S. Archana, A. Gupta, Copper antimony sulfide (CuSbS<sub>2</sub>) mesocrystals: A potential counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *Materials Letters* 124(Supplement C) (2014) 227-230.
- [12] B. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen, J. Zhong, L. Lv, D. Niu, J. Tang, CuSbS<sub>2</sub> as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study, *Chemistry of Materials* 26(10) (2014) 3135-3143.
- [13] J. Zhou, G.-Q. Bian, Q.-Y. Zhu, Y. Zhang, C.-Y. Li, J. Dai, Solvothermal crystal growth of CuSbQ<sub>2</sub> (Q=S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure, *Journal of Solid State Chemistry* 182(2) (2009) 259-264.
- [14] S.K. Verma, R. Verma, Y. Xie, D. Xiong, W. Chen, C. Hu, T.A. Emmanuel, M. Wang, X. Zhao, Heat-up and gram-scale synthesis of Cu-poor CZTS nanocrystals with controllable compositions and shapes, *CrystEngComm* 19(15) (2017) 2013-2020.
- [1] B. Chen, S. Chang, D. Li, L. Chen, Y. Wang, T. Chen, B. Zou, H. Zhong, A.L. Rogach, Template Synthesis of CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals from In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanoplates and Their Application as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemistry of Materials* 27(17) (2015) 5949-5956.
- [۲] علی امیری زرنندی، علی اصغر صباغ الوانی، رضا سلیمی، حسن سامعی، شیما موسی خانی، ارزیابی تأثیر اصلاح کننده سطح تیولی بر خواص نوری نقاط کوانتومی سولفید روی سنتز شده در دمای بالا، مواد پیشرفته و پوشش‌ها نوین ۴(۱۶) (۱۳۹۵) ۱۱۶۹-۱۱۷۸.
- [3] K. Ramasamy, H. Sims, W.H. Butler, A. Gupta, Mono-, Few-, and Multiple Layers of Copper Antimony Sulfide (CuSbS<sub>2</sub>): A Ternary Layered Sulfide, *Journal of the American Chemical Society* 136(4) (2014) 1587-1598.
- [4] W.-S. Choi, H. Cui, S.-H. Park, Sung O. Cho, June K. Lee, Tae S. Kim, Jung H. Song, T. Jeong, Characterization of flexible InGaN LEDs with various curvatures, *Materials Letters* 165(Supplement C) (2016) 252-256.
- [5] D. Wang, C. Wang, F.P. Garcia de Arquer, J. Zhong, L. Qian, L. Fang, P. Liu, Y. Pang, M. Liu, M. Liu, G. Zheng, D. Sinton, E.H. Sargent, H. Yang, B. Zhang, Band-aligned C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-xS<sub>3x/2</sub> stabilizes CdS/CuInGaS<sub>2</sub> photocathodes for efficient water reduction, *Journal of Materials Chemistry A* 5(7) (2017) 3167-3171.
- [6] S.A. Pawar, D.S. Patil, H.R. Jung, J.Y. Park, S.S. Mali, C.K. Hong, J.-C. Shin, P.S. Patil, J.-H. Kim, Quantum dot sensitized solar cell based on TiO<sub>2</sub>/CdS/CdSe/ZnS heterostructure, *Electrochimica Acta* 203(Supplement C) (2016) 74-83.
- [7] H. Limborco, P.M.P. Salome, J.P. Teixeira, D.G. Stroppa, R.R. Andrade, N. Nicoara, K. Abderrafi, J.P. Leitao, J.C. Gonzalez, S. Sadewasser, Synthesis and formation mechanism of CuInSe<sub>2</sub> nanowires by one-step self-catalysed evaporation growth, *CrystEngComm* 18(37) (2016) 7147-7153.
- [8] C. Coughlan, K.M. Ryan, Complete study of the composition and shape evolution in the synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) semiconductor nanocrystals, *CrystEngComm* 17(36) (2015) 6914-6922.
- [9] J.H. Wernick, K.E. Benson, New semiconducting ternary compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3(1) (1957) 157-159.