

سنتر میکروذرات گلسان  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  به روش تک‌مرحله‌ای پولیولمریم حیدری رامشه<sup>۱</sup>، علی بیت‌اللهی<sup>۱</sup>، سید محمد مهدوی<sup>۲</sup> و<sup>۳</sup><sup>۱</sup> دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف،<sup>۲</sup> پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

beitolla@iust.ac.ir

## چکیده:

در میان مواد مطرح در حوزه‌ی فتوولتائیک، ترکیب کالکوپیریتی  $\text{CuInS}_2$  با گاف انرژی مستقیم  $1.53\text{eV}$ ، ضریب جذب بالا و پایداری در دراز مدت، به عنوان یک ماده امیدبخش مطرح شده است. یکی از پارامترهای محدودکننده‌ی تولید انبوه این سلول‌ها، کمیاب بودن عنصر In است که لازم است با عناصر دیگر جایگزین شود. از طرف دیگر سلول‌های خورشیدی تک اتصال بهینه، دارای گاف انرژی در محدوده‌ی  $1.3\text{--}1.7\text{eV}$  معادل طول موج  $950\text{--}1250\text{nm}$  هستند. در این تحقیق، سنتر ترکیب  $\text{CuInS}_2$  و جانشین‌سازی بخشی از عنصر ایندیم با عنصر فراوان آهن بررسی شده است. بدین منظور، ترکیبات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  به روش ساده و تک‌مرحله‌ای پولیول سنتز گردید. تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌نگاری تونلی (STS) جهت بررسی به‌کارگرفته شد. نتایج افزایش بلورینگی ذرات و کاهش ابعاد سلول واحد را با افزایش آهن تا مقدار  $x=0.15$  نشان داد. با افزایش بیشتر مقدار آهن، ضمن کاهش بلورینگی، تشکیل فازهای ناخالصی  $\text{CuFeS}_2$ ،  $\text{FeS}$  مشاهده شد. بر اساس تغییرات چگالی حالات، جانشین‌سازی آهن منجر به افزایش حامل‌ها و ایجاد هدایت نوع p گردید.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۹ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۱۵ مرداد ۱۳۹۴

## کلید واژه:

سنتر، پولیول،  $\text{CuInS}_2$ ، $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ 

## ۱- مقدمه

راندمان  $10\%$ ، نیاز ما به انرژی تأمین خواهد شد [۱]. در سال‌های اخیر، نانوذرات و میکروذرات به عنوان جاذب نور خورشید و برای کاهش هزینه‌ی ساخت سلول‌های خورشیدی به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان مواد کاندید، ترکیبات نیمه‌هادی سه‌تایی I-III-VI<sub>2</sub>، توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. در این میان، یک ماده‌ی امیدبخش، ترکیب کالکوپیریتی  $\text{CuInS}_2$  (CIS) است. این ماده دارای گاف انرژی مستقیم

در میان منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشید نه تنها دوستدار محیط زیست بلکه یک منبع انرژی فراوان، در دسترس و بی‌خطری است. سالیانه، کره زمین مقدار  $3 \times 10^{24}\text{J}$  انرژی خورشید دریافت می‌کند که  $10000$  برابر بیش‌تر از مصرف جهانی است. به عبارت دیگر در صورت پوشش  $1/10\%$  از سطح زمین توسط سلول‌های خورشیدی با



دوستدار محیط زیست، آسان، مقرون به صرفه، یک مرحله‌ای و تکرارپذیر باشد، ضروری است. در این تحقیق، روش کارآمد سنتز ذرات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  از طریق فرایند ساده و تک مرحله‌ای ترمولیز نمک‌های فلزی در محیط پولیول که به عنوان حلال و احیاکننده عمل می‌کند ارائه گردید. در این فرایند، پولیول با توجه به ثابت دی‌الکتریک نسبتاً بالا در وهله اول به عنوان حلالی برای ترکیبات اولیه عمل نموده و پس از آن یک محیط انتقال حرارت همرفتی مؤثری را فراهم کرده و با حفظ شرایط احیایی، از آلودگی اکسیژن محصولات ممانعت می‌نماید [۹].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

برای سنتز ذرات به روش پولیول، پیش‌ماده‌های کلریدی عناصر فلزی به کار گرفته شد. از  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  برای تأمین ایندیم، از  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، برای تأمین آهن و از  $\text{CuCl}_2$  و تیوره  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$  به ترتیب برای تأمین Cu و S استفاده شد. دی‌اتیلن گلايکول  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3)$  به عنوان حلال نیز مورد استفاده قرار گرفت. مواد اولیه دارای خلوص آزمایشگاهی مرک بودند. روند سنتز به این صورت انجام گرفت که ابتدا زمان سنتز بهینه برای ترکیب  $\text{CuInS}_2$  بررسی شد و سپس در شرایط بهینه، ترکیبات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  سنتز گردید.

به منظور سنتز ذرات، ۳۰ ml حلال دی‌اتیلن گلايکول، حاوی نمک‌های کلریدی به مقدار  $0.9 \text{ mmol CuCl}_2$ ،  $1 \text{ mmol InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $4 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_2\text{S}$ ، درون یک بالن سه دهانه ته‌گرد ۲۵۰ ml ریخته شد. دهانه‌ی اصلی به یک مبرد دوجداره‌ی فنردار متصل و از دو دهانه‌ی دیگر برای

$1/53 \text{ eV}$  و ضریب جذب بالا  $(10^5 \text{ cm}^{-1})$  می‌باشد [۲]. یکی از پارامترهای محدودکننده‌ی این ترکیب، کمیاب بودن عنصر In است. از سوی دیگر، بیشینه راندمان فتوولتائیک توسط سلول‌هایی با گاف انرژی تقریبی  $1/2 - 1/1 \text{ eV}$  به دست آمده است؛ چراکه طیف خورشیدی، تابش جسم سیاه با تشعشع مادون قرمز و مرئی قوی است [۳].

در مطالعات متعدد طی سال‌های گذشته، تنظیم گاف انرژی از طریق کنترل اندازه ذرات و کنترل ترکیب (آلایش، تغییر استوکیومتری و انحلال جامد) صورت گرفته است. نیمه‌هادی‌های گروه I-III-VI<sub>2</sub> می‌توانند محلول جامدهایی را با خودشان و یا نیمه‌هادی‌های گروه II-VI تشکیل دهند. تغییر طول پیوند عناصر در ترکیبات آلیازی و یا تغییر چگالی اوربیتال‌های مربوط به هر عنصر در ترکیبات غیر استوکیومتری، منجر به تغییر گاف انرژی می‌گردد [۴].  $(\text{CFS})\text{CuFeS}_2$  به عنوان ترکیب مادر خانواده‌ی کالکوپریت، می‌تواند ترکیب مناسبی برای آلیازسازی با CIS باشد. این دو ترکیب دارای ساختار بلوری کاملاً مشابه بوده و تنها در ثابت شبکه با هم متفاوت هستند. این تحقیق متمرکز بر سنتز ترکیب CIS و جانشین‌سازی بخشی از عنصر کمیاب ایندیم با عنصر فراوان و ارزان آهن است.

علی‌رغم بررسی گسترده‌ی ترکیب CIS و روش‌های سنتز متعدد برای ساخت آن، مطالعات محدودی به سنتز ترکیبات CIS و بررسی خواص آنها پرداخته‌اند. انواعی از روش‌ها از جمله هیدروترمال - سالوترمال، استفاده از پیش‌ماده‌های تک-منبع<sup>۱</sup> و تزریق گرم<sup>۲</sup> و ...، برای ترکیب CIS توسعه یافته-اند [۵-۸]. اما همچنان ارائه روش سنتز مبتنی بر محلول که

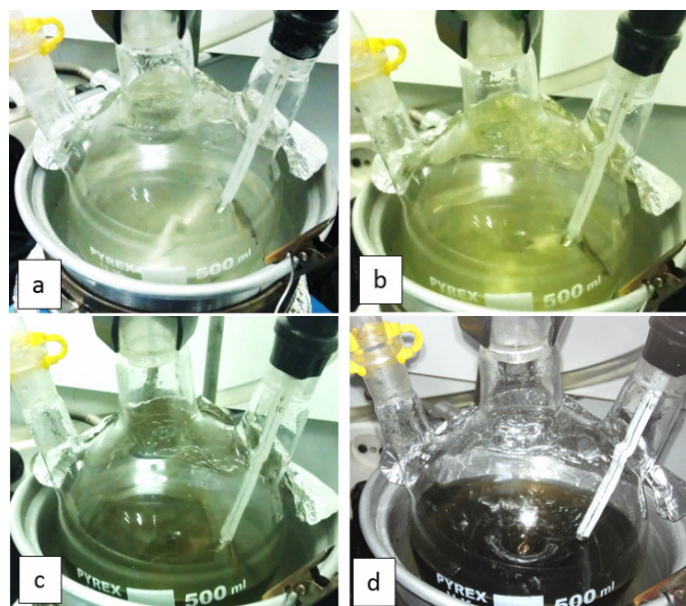
<sup>1</sup> Single source

<sup>2</sup> Hot injection



دما نگهداری شد. با افزایش دما رنگ محلول از حالت شفاف به رنگ زرد شفاف و در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  به رنگ خاکستری-سبز تغییر کرد و به مرور رنگ محلول تیره و تیره‌تر شد. تغییرات رنگ محلول با پیشرفت فرایند سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است. پس از نگهداری در زمان هدف، اجازه داده شد تا محلول به آرامی سرد شود.

ورود دماسنج و گاز آرگون استفاده گردید. از حمام روغن برای گرمایش یکنواخت سیستم استفاده شد. سپس محلول در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تحت خلأ قرار گرفت تا نهایتاً محلول شفافی حاصل گردید. در ادامه مجموعه تحت اتمسفر آرگون قرار گرفت و در شرایط رفلاکس، دما تا  $240^{\circ}\text{C}$  طی ۲۰ دقیقه افزایش داده شد و به مدت ۱،۳،۲ ساعت در این



شکل ۱- (a) محلول شفاف پس از ۲ ساعت نگهداری تحت خلأ (d,c,b) تغییر رنگ تدریجی محلول با افزایش دما تا  $240^{\circ}\text{C}$  تحت گاز Ar.

بار تکرار این فرایند، شست و شوی کامل ذرات انجام شد. پودر جمع‌آوری‌شده در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۴h در اتمسفر هوا خشک گردید. مشابه فرایند فوق، ترکیبات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  در دمای  $240^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت سنتز شد. مقادیر x معادل ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵ و ۰/۸ مورد بررسی قرار گرفت.

آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) جهت بررسی فازی و بلورینگی به‌کارگرفته شد. این آنالیز، بر روی یک دیفراکتومتر مدل (STDIP) در مد عبوری تحت تابش لامپ  $\text{Cu K}\alpha$

در ادامه جهت شست و شوی ذرات حاصله، پس از سرد شدن محفظه تا دمای اتاق، مقدار ۱۰ml اتانول به عنوان ضد حلال به سیستم اضافه و سانتریفیوژ با سرعت  $8000\text{rpm}$  به مدت ۲۰min انجام شد. سپس محلول تیره‌ی شناور که حاوی محصولات جانبی و یا پیش ماده‌های واکنش نکرده است دور ریخته شد و مجدداً ۱۰ml اتانول به رسوبات اضافه گردید و با استفاده از امواج فراصوت فرایند پخش‌شوندگی ذرات درون حلال انجام و فرایند سانتریفیوژ مشابه قبل صورت گرفت. در نهایت پس از سه



استاندارد (JCPDS.NO.00-006-0464) نیز مشاهده می‌گردد. تصاویر SEM در شکل ۳، مورفولوژی ذرات  $\text{CuInS}_2$  در زمان‌های مختلف سنتز را نشان می‌دهد. ذرات به صورت میکروکره‌هایی رشد نموده‌اند که متشکل از نانوقره‌هایی در سطح خود بوده و اتصال و آرایش آنها شکل گلسانی را ایجاد نموده است. با مقایسه‌ی تصاویر به نظر می‌رسد با افزایش زمان واکنش، ذرات کوچک‌تر به نفع رشد ذرات بزرگ‌تر (مکانیزم رشد اسوالد) از بین رفته و این میکروکره‌های گلسان بزرگ‌تر شده‌اند.

### ۳-۲- مکانیزم تشکیل ذرات

در این فرایند، پولیول و تیوره قابلیت تشکیل کمپلکس را با یون‌های فلزی دارا می‌باشند؛ ROH به عنوان باز لوییس قوی و  $\text{S}^{2-}$  به عنوان باز لوییس ضعیف عمل می‌کند [۸]. در نتیجه نمک کلرید مس به عنوان یک اسید لوییس ضعیف تمایل دارد با تیوره به عنوان یک باز لوییس ضعیف واکنش نموده و تشکیل کمپلکس دهد در حالی که نمک کلرید ایندیم به عنوان اسید لوییس قوی تمایل دارد با دی‌اتیلن گلایکول به عنوان یک باز لوییس قوی واکنش کند و کمپلکس تشکیل دهد.

با توجه به مشاهده‌ی پیک‌های پراش مربوط به فاز ناخالصی  $\text{CuS}$  در زمان‌های ۱ و ۲h، و بر اساس مطالعات هان<sup>۳</sup> و همکاران به نظر می‌رسد که در ابتدا تیوره با  $\text{H}_2\text{O}$  آمده از گلایکول و نمک‌های فلزی آبدار واکنش می‌کند و  $\text{S}^{2-}$  تشکیل می‌گردد (تغییر رنگ محلول از شفاف به زرد شفاف). کمپلکس حاوی  $\text{Cu}$  تجزیه شده و مونومرهای حاوی یون‌های  $\text{Cu}^+$  را می‌سازد. برهمکنش بین  $\text{Cu}^+$  و یون

( $0.15406\text{nm}$ ) در محدوده‌ی ۲θ از ۱۰ تا ۸۰° با گام  $0.015^\circ$  انجام گرفت به گونه‌ای که ولتاژ و جریان الکتریکی به ترتیب ۴۰kV و ۳۰mA بود. بررسی مورفولوژی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در مد الکترون ثانویه انجام شد. تخمین گاف انرژی ترکیبات محلول جامد (آلیاژی) CIFS با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) مدل NamaSS2 ساخت ایران انجام شد. شرایط دستگاه شامل بایاس نمونه و جریان به ترتیب در ۳V و ۰/۱nA تنظیم گردید. پس از ۳۰ بار محاسبه‌ی منحنی جریان-ولتاژ، برای منحنی میانگین، به صورت دیفرانسیلی مشتق نرمال شده رسم گردید که منحنی حاصل متناسب با دانسیته‌ی حالات<sup>۱</sup> (DOS) است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- سنتز ذرات CIS

در شکل ۲، الگوی پراش اشعه‌ی ایکس ذرات  $\text{CuInS}_2$  سنتز شده در زمان‌های ۲، ۱، ۳ و ۶ ساعت ارائه شده است. بر اساس این الگو، سه پیک پراش اصلی در موقعیت‌های  $2\theta = 27.96^\circ$ ،  $36.46^\circ$ ،  $54.86^\circ$  قرار دارند که با توجه به کارت استاندارد (JCPDS.NO.01-085-1575) به ترتیب توسط صفحات (۱۱۲)، (۲۰۴)/(۲۲۰) و (۱۱۶)/(۳۱۲) در ساختار بلوری تتراگونال (کالکوپیریت) با ثوابت شبکه‌ی  $c = 11/12 \text{ \AA}$  و  $a = 5/5.08 \text{ \AA}$  اندیس‌گذاری می‌گردد. در زمان‌های ۱ و ۲ ساعت، در کنار فاز غالب  $\text{CuInS}_2$  کالکوپیریت، فاز ثانویه‌ی کوولایت<sup>۲</sup>  $\text{CuS}$  (مشخص شده با نماد<sup>۲</sup>)، بر اساس کارت

<sup>1</sup> Density Of State

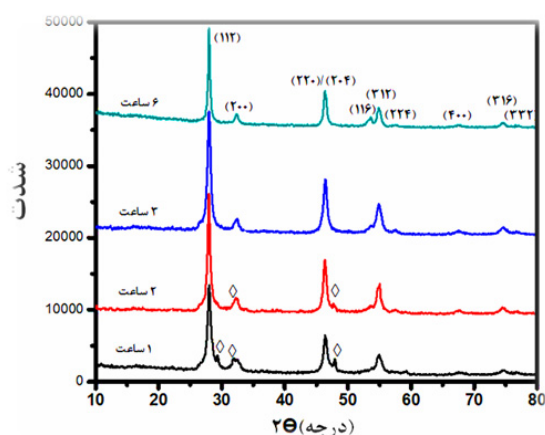
<sup>2</sup> Covellite

<sup>3</sup> Han

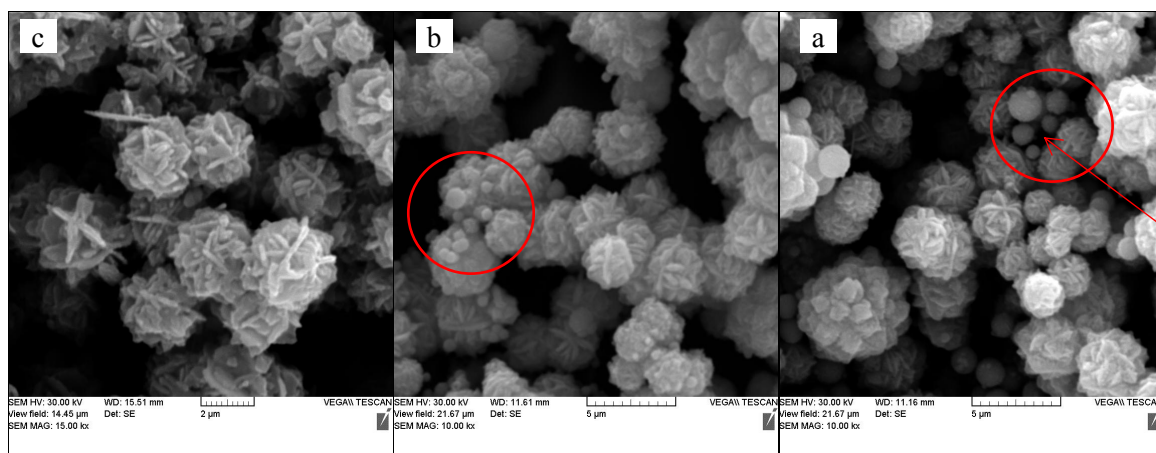


تدریج افزایش می‌یابد. با واکنش این مونومرها با یون‌های  $S^{2-}$  یک پوسته‌ی غنی از ایندیم بر روی سطح نانوذرات CuS از طریق جوانه‌زنی سطحی تشکیل می‌شود [۸]. در این فرایند یون‌های مس در CuS قابلیت تحرک نسبتاً بالایی را در دمای واکنش دارند که تبادل یونی با In و استحالته‌ی شیمیایی به CIS را سرعت می‌بخشد [۱۰].

تیول در مقایسه با  $In^{3+}$  قوی‌تر است در نتیجه سرعت تشکیل مونومرهای سولفید مس بالاتر می‌باشد، پس مونومرهای حاوی یون‌های  $Cu^{+}$  با یون‌های  $S^{2-}$  واکنش نموده و نانوبلورهای CuS تشکیل می‌شود (تغییر رنگ محلول از زرد به سبز تیره). با افزایش دما کمپلکس‌های In نیز تجزیه شده و غلظت مونومرهای حاوی یون‌های  $In^{3+}$  به



شکل ۲- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس ذرات  $CuInS_2$  سنتز شده در زمان‌های ۱، ۲، ۳ و ۶ ساعت.



شکل ۳- تصاویر SEM ذرات  $CuInS_2$  در زمان‌های مختلف سنتز.

(a) ساعت ۱ در بزرگنمایی ۱۰kx (b) ۲ ساعت در بزرگنمایی ۱۰kx (c) ۶ ساعت در بزرگنمایی ۱۵kx

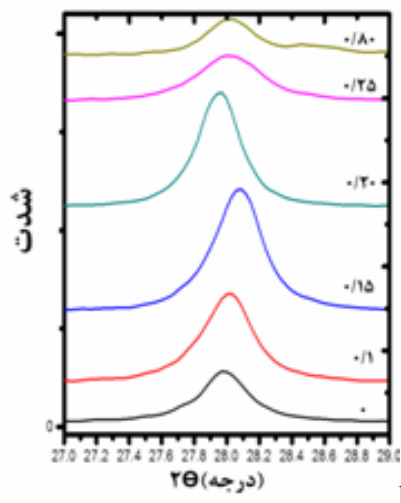
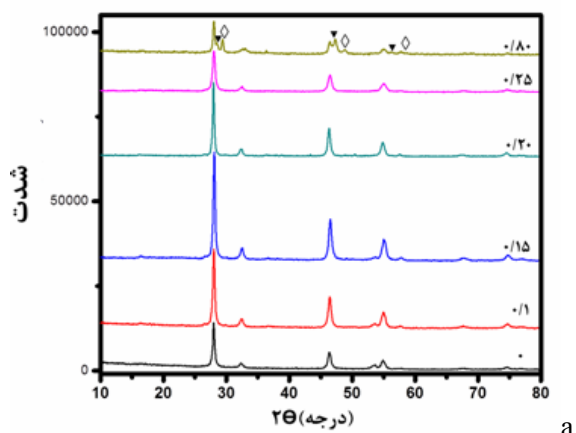
محلول جامد  $CuIn_{1-x}Fe_xS_2$  مقایسه شده است. به نظر می‌رسد که تا مقدار  $x=0/25$  محصول مشابه ترکیب فاقد آهن، حاوی فاز خالص و ساختار بلوری کالکوپیریت تتراگونال

#### ۴- سنتز ذرات محلول جامد

در شکل (۴-a) الگوی پراش اشعه‌ی ایکس ترکیبات



حالت جامد دما بالا تهیه کردند که برای مقادیر بالاتر از  $x=0/15$  روند انتقال پیک مشاهده نگردید و پس از آن، پارامترهای شبکه ثابت باقی می ماند. سه فاکتور اصلی، آنتالپی و پایداری انحلال جامد را تحت تأثیر قرار می دهد؛ اولین و شاید مهم ترین، اختلاف اندازه یون های مخلوط است که منجر به انرژی کرنش می گردد.



شکل ۴- (a) الگوی پراش اشعه ای ایکس ترکیبات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ . (b) الگوی پراش اشعه ای ایکس در بزرگنمایی بالاتر.

(I-42d) بر اساس کارت استاندارد (۱۵۷۵-۰۸۵- JCPDS.NO.۰۰) می باشد. از طرف دیگر تا مقدار  $x=0/15$ ، با ورود آهن به ساختار، پیکها به شدت تقویت شده اند که بهبود بلورینگی را نشان می دهد و پس از آن مجدداً تضعیف پیکها را شاهد هستیم. برای نمونه ی حاوی  $x=0/8$ ، علاوه بر ترکیب فازی  $\text{CuInS}_2$ ، فازهای ثانویه  $\text{CuFeS}_2$  و  $\text{FeS}$  به ترتیب بر اساس کارت استاندارد (۰۳۵-۰۷۵۲- JCPDS.NO.۰۰) و (۰۱-۰۲۳-۱۱۲۳) شناسایی گردید.

در شکل (۴-ب) الگوی پراش اشعه ای ایکس در بزرگنمایی بیشتر برای بررسی بهتر موقعیت پیکها نشان داده شده است. با تغییر مقدار آهن، تا  $x=0/15$  در ترکیب  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ، انتقال پیک به سمت زوایای بالاتر، مشاهده می شود. بر اساس رابطه براگ، انتقال پیکها به سمت زوایای بالاتر، مبین کاهش ثوابت شبکه و حجم سلول واحد است. با توجه به اینکه شعاع یونی  $\text{Fe}^{3+}$  نسبت به هر یک از اجزای یونی Cu و In در ساختار کالکوپیریت بزرگتر است انتظار می رود جانشین سازی Fe به جای In در این ساختار منجر به انتقال الگوی پراش در جهت زوایای بزرگتر گردد؛ این روند از قانون وگارد پیروی می کند و مبین ورود آهن به مواضع کاتیونی و تشکیل ترکیب محلول جامد است [۱۱]. رفتار مشابهی در ترکیب آلیاژی  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_2$  با افزایش Al مشاهده شده است [۱۲].

برای مقادیر بیشتر از  $x=0/15$ ، انتقال پیکها به سمت زوایای کوچکتر مشاهده می گردد و پیکها نیز به شدت تضعیف شده اند. برنت و همکاران [۱۱] نیز ترکیبات آلیاژی  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  را در محدوده  $x=0/3$  به روش سنتز



منفی و مثبت انرژی، به ترتیب بیانگر چگالی حالات باند ظرفیت و باند هدایت است. بر این اساس، گاف انرژی ترکیبات در محدوده  $1/5\text{eV} - 1/4$  محاسبه گردید. با توجه به موقعیت تراز فرمی، ترکیبات دارای هدایت نوع p هستند. چگالی حالات ترکیبات محلول جامد حاوی  $0/2$  -  $x = 0/1$  برای مقایسه‌ی بهتر در شکل (e-6) رسم شده است. در ترکیبات محلول جامد، چگالی حامل‌ها به طور قابل توجهی افزایش یافته است؛ از طرف دیگر با بررسی چگالی حالات پیرامون تراز فرمی، ایجاد باند میانی در موقعیت  $0/2\text{eV}$  - به نظر می‌رسد. احتمالاً ایجاد باند میانی در بالای باند ظرفیت منجر به افزایش چگالی حالات یعنی تعداد حفره‌ها در باند ظرفیت و در نتیجه افزایش هدایت نوع p شده است.

غالباً گاف انرژی ترکیبات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  در محدوده‌ی  $0/75 - 0/8\text{eV}$  گزارش شده است. گاف انرژی کوچک به تشکیل باند میانی در ناحیه باند ممنوعه نسبت داده می‌شود. در ساختار نواری  $\text{CuFeS}_2$ ، هیبریداسیون اوربیتال‌های d آهن و p سولفور منجر به تشکیل نواری بین باند ظرفیت متشکل از اوربیتال‌های Cu-3d و S-3p و باند هدایت متشکل از ترازهای Cu-4s و Fe-4s می‌شود و گاف انرژی کوچک  $0/6\text{eV}$  را نتیجه می‌دهد [16]. بنابراین می‌توان گفت پس از جانشین‌سازی به علت هیبریداسیون p-d ترازهای Fe-3d و ترازهای p آنیون یک باند میانی در ناحیه باند ممنوعه ایجاد می‌شود. به طور مشابه در بررسی ترکیبات  $\text{In}_2\text{S}_3$  آلائیده با آهن مشخص شد که هیبریداسیون قوی بین ترازهای Fe-3d و S-3p، پیرامون تراز فرمی این ترکیب، یک باند میانی ایجاد می‌شود [17].

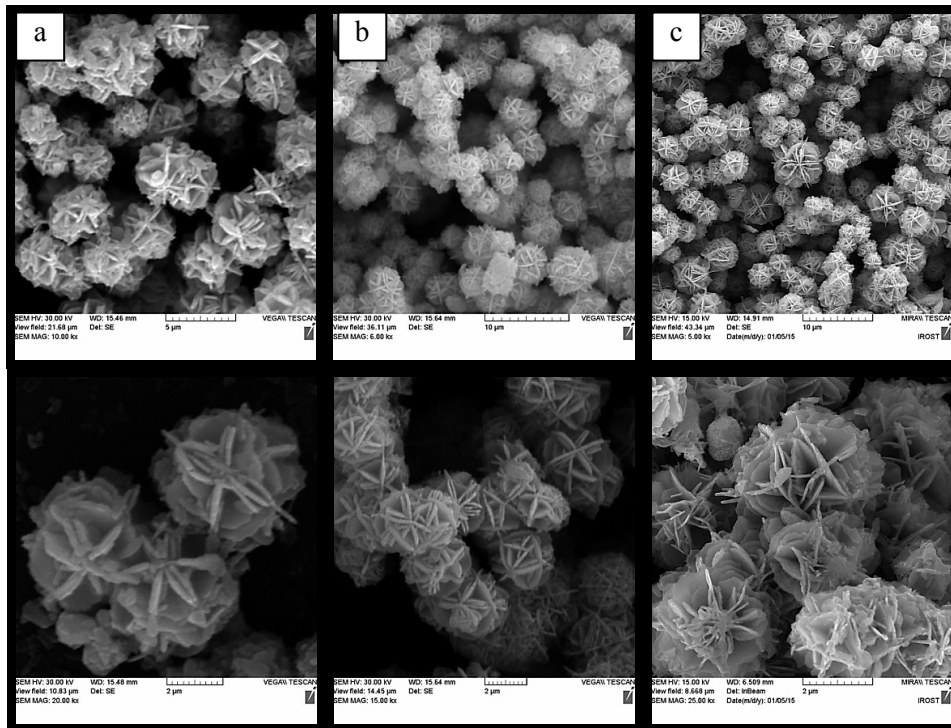
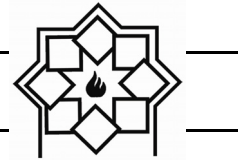
فاکتور دوم، اختلاف در نوع پیوند دو ترکیب است که به طور قابل توجهی، حلالیت را محدود می‌کند حتی زمانی که یون‌ها دارای اندازه یکسان باشند. فاکتور سوم، بار و حالت ظرفیت است. زمانی که اجزایی با بارهای مختلف در یک زیرشبکه مخلوط شوند، نظم کوتاه‌برد ممکن است ترمودینامیک انحلال را تحت الشعاع قرار دهد [13]. ترامیسی و ساتو نشان دادند که برای سیستم‌های  $\text{CuFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{S}_2$  و  $\text{CuFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ ، زمانی که غلظت آهن کم باشد الکترون‌های 3d آهن جایگزیده<sup>1</sup> می‌شوند اما در یک مقدار بحرانی x دچار انتقال به حالت غیرجایگزیده<sup>2</sup> خواهند شد. اتصال افزایش یافته‌ی سولفور- فلز در CFS در نتیجه‌ی تغییر موضع الکترون‌های Fe(III) 3d و هیبریداسیون با ترازهای p آنیون رخ می‌دهد. به نظر می‌رسد در این سیستم، حد باریک انحلال به اختلاف قدرت پیوند مربوط می‌شود.

تصاویر SEM مربوط به ذرات آلیاژی  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  در شکل 5 نشان داده شده است. با افزایش مقدار آهن تغییرات مورفولوژی ذرات به وضوح مشخص است. ذرات به شکل میکروکره‌هایی گلسان متشکل از نانورقه‌ها رشد نموده‌اند که با افزایش آهن، نانورقه‌ها چینش بازتری را دارند.

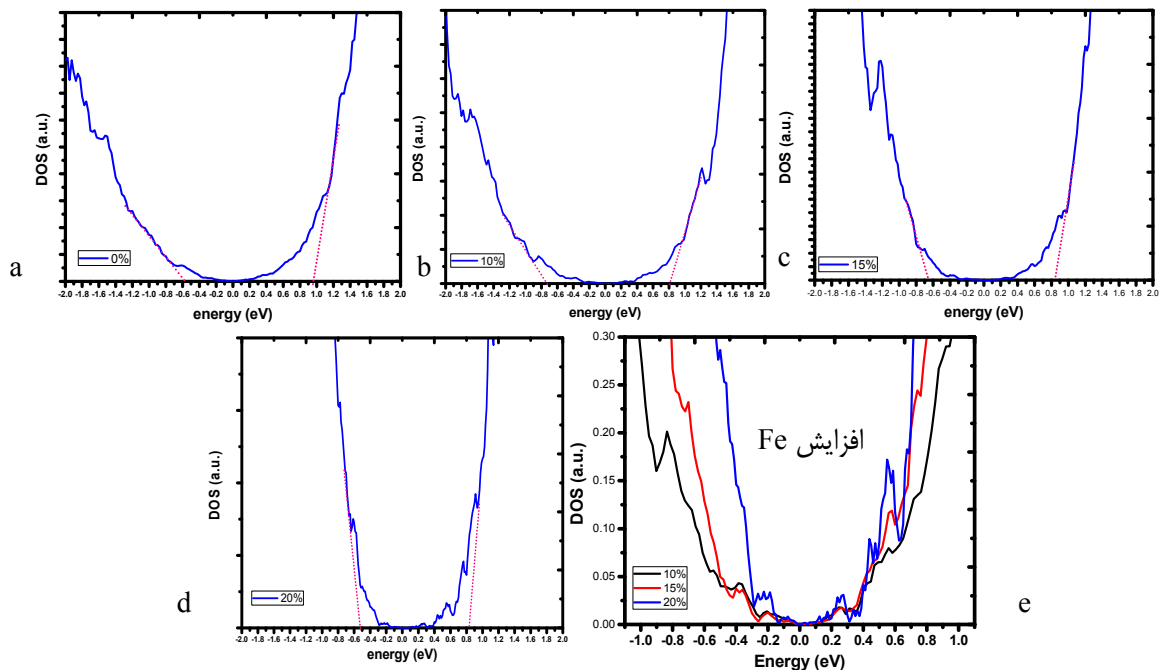
منحنی DOS برای تخمین گاف انرژی ترکیب محلول جامد، با استفاده از آنالیز STM در شکل 6 نشان داده شده است. استفاده از منحنی تغییرات چگالی حالات، روشی سودمند برای محاسبه‌ی گاف انرژی است [14، 15]. موقعیت انرژی صفر، تراز فرمی را نشان می‌دهد. نواحی

<sup>1</sup> Localize

<sup>2</sup> Delocalized



شکل ۵- تصاویر SEM در بزرگنمایی مختلف برای ترکیبات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ : (a)  $x=0$ ، (b)  $x=0.1$ ، (c)  $x=0.15$ ، (d)  $x=0$ ، (e)  $x=0.1$ ، (f)  $x=0.15$ .



شکل ۶- چگالی حالات مربوط به ترکیبات محلول جامد  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ : (a)  $x=0$ ، (b)  $x=0.1$ ، (c)  $x=0.15$ ، (d)  $x=0.15$ ، (e) چگالی حالات ترکیبات محلول جامد حاوی  $0.1 - 0.2$ .





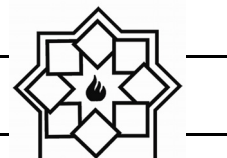
- 3, pp. 3167–3175, 2012.
- [5] M. Sabet, M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, O. Amiri, and M. Yousefi, "Synthesis of  $\text{CuInS}_2$  nanoparticles via simple microwave approach and investigation of their behavior in solar cell," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 3, pp. 696–704, 2013.
- [6] H. Zhong, Y. Zhou, M. Ye, Y. He, J. Ye, C. He, C. Yang, and Y. Li, "Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide  $\text{CuInS}_2$  Nanocrystals," no. c, pp. 6434–6443, 2013.
- [7] N. Bao, X. Qiu, Y.-H. a Wang, Z. Zhou, X. Lu, C. a Grimes, and A. Gupta, "Facile thermolysis synthesis of  $\text{CuInS}_2$  nanocrystals with tunable anisotropic shape and structure.," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 47, pp. 9441–9443, 2011.
- [8] Z. Han, D. Zhang, Q. Chen, T. Mei, and S. Zhuang, "One-pot, rapid synthesis of chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$  nanoparticles for low-cost thin film solar cell," *Powder Technol.*, vol. 249, pp. 119–125, 2013.
- [9] P. Kumar and R. Nagarajan, "Supporting Information Synthesis of  $\text{Cu}_{1-x}\text{S}$  and  $\text{CuS}$  from Copper-Thiourea complexes; anionic ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) influence on the product stoichiometry," vol. 1097, no. 3, pp. 1–9, 2011.
- [10] X. Meng, G. Tian, Y. Chen, R. Zhai, J. Zhou, Y. Shi, X. Cao, W. Zhou, and H. Fu, "Hierarchical  $\text{CuS}$  hollow nanospheres and their structure-enhanced visible light photocatalytic properties," *CrystEngComm*, vol. 15, p. 5144, 2013.
- [11] J. D. Burnett, T. Xu, M. Sorescu, B. R. Strohmeier, J. Sturgeon, O. Gourdon, K. Baroudi, J. Yao, and J. a. Aitken, "Location and oxidation state of iron in Fe-substituted  $\text{CuInS}_2$  chalcopyrites," *J. Solid State Chem.*, vol. 197, pp. 279–287, 2013.
- [12] C. H. Ho, C. C. Pan, J. R. Cai, G. T. Huang, D. O. Dumcenco, Y. S. Huang, K. K. Tiong, and C. C. Wu, "Structural and Band-Edge Properties of  $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{In}_{1-x})$

## ۵- نتیجه گیری

میکروذرات گلسان  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  به روش تک مرحله‌ای پولیول، در دمای  $240^\circ\text{C}$  سنتز گردید که در مقایسه با سایر روش‌های ارائه شده، ارزان، دوستدار محیط زیست و بسیار ساده‌تر است. ترکیب تک‌فاز  $\text{CuInS}_2$  دارای ساختار بلوری تتراگونال (کالکوپیریت) با کنترل زمان واکنش، حاصل شد. جانشین‌سازی In با آهن تا  $x=0/15$  منجر به تغییر مورفولوژی و بهبود بلورینگی گردید و برای مقادیر بیش‌تر، کاهش بلورینگی و تشکیل فازهای ثانویه  $\text{FeS}$  و  $\text{CuFeS}_2$  مشاهده شد. با بررسی چگالی حالات ترکیبات محلول جامد، به نظر می‌رسد که ورود آهن به ساختار منجر به تشکیل باند میانی در ناحیه باند ممنوعه، افزایش چگالی حامل‌ها و هدایت نوع p می‌گردد.

## مراجع

- [1] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells.," *Nature*, vol. 414, no. November, pp. 338–344, 2001.
- [2] X. Shang, J. Fang, L. Zhang, M. Li, G. Chang, P. Li, and Y. He, "Pulsed laser deposition and characterization of epitaxial  $\text{CuInS}_2$  thin films on c-plane sapphire substrates," *J. Alloys Compd.*, vol. 553, pp. 282–285, 2013.
- [3] B. V. Korzun, a. V. Pushkarev, a. L. Zhaludkevich, N. M. Olekhovich, M. Rusu, and M. C. Lux-Steiner, " $\text{CuIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  from the new metastable sphalerite to the stable chalcopyrite phase," *Phys. Status Solidi*, vol. 251, no. 1, pp. 224–228, 2014.
- [4] H. Zhong, Z. Bai, and B. Zou, "Tuning the luminescence properties of colloidal I-III-VI semiconductor nanocrystals for optoelectronics and biotechnology applications," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol.



- x)  $\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Series Chalcopyrite Semiconductors,” *Solid State Phenom.*, vol. 194, pp. 133–138, 2013.
- [13] A. Navrotsky, *Physics and chemistry of earth materials*, Dr. Andrew., vol. 30. 1995, pp. 332–368.
- [14] M. Giulianini, E. R. Waclawik, J. M. Bell, M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, “Microscopic and Spectroscopic Investigation of Poly(3-hexylthiophene) Interaction with Carbon Nanotubes,” *Polymers (Basel)*, vol. 3, pp. 1433–1446, 2011.
- [15] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, and M. F. Crommie, “Observation of giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor,” no. August, pp. 1–5, 2014.
- [16] Y. Vahidshad, M. N. Tahir, A. I. Zad, S. M. Mirkazemi, R. Ghazemzadeh, and W. Tremel, “Structural and optical properties of Fe and Zn substituted  $\text{CuInS}_2$  nanoparticles synthesized by a one-pot facile method,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 889–898, 2015.
- [17] P. Chen, H. Chen, M. Qin, C. Yang, and W. Zhao, “Fe-substituted indium thiospinels: New intermediate band semiconductors with better absorption of solar energy Fe-substituted indium thiospinels: New intermediate band semiconductors with better absorption of solar energy,” vol. 213509, 2013.