

اثر زمان و افزودنی کبات بر مشخصات فازی، ریزساختار و خواص نوری نانوذرات کالکوپرید CuInS_2 سنتز شده به روش هیدروترمال

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سعید رحیمی، سید محمد میر کاظمی*، علی بیت الهی

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

*mirkazemi@just.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، با استفاده از کلرید مس، کلرید ایندیوم، تیواوره (منبع سولفور) و آب دیونیزه به عنوان حلال، با روش هیدروترمال در دمای 180°C درجه سانتی‌گراد و در مدت‌زمان‌های ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴، ۱۶، ۱۸ و ۲۰ ساعت، ترکیب سه‌تایی CuInS_2 با استوکیومتری (۱:۱:۲) سنتز شد و در مرحله بعد، این ترکیب به همراه افزودنی کبات نیز، در زمان ۲۰ ساعت با استوکیومتری $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر $(X=2/10)$ و $(X=1/10)$ سنتز شد و تغییرات فازی، ریزساختاری و نوری آن‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM) و میزان بازتاب‌پختی (DRS) برای خواص فازی، ریزساختاری و نوری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند نانوذرات تک فاز CIS سنتز شده در زمان‌های ۱۶، ۱۸ و ۲۰ ساعت به ترتیب دارای اندازه بلورک 26 nm ، 29 nm و 32 nm هستند. به کمک اطلاعات پراش صفحات (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) برای نمونه سنتز شده در مدت ۲۰ ساعت، مقدار پارامتر شبکه a برابر با $52/5$ آنگستروم و c برابر با $11/11$ آنگستروم است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان برای نانوذرات سنتز شده برای نمونه‌ی ۱۸ ساعت به صورت چندوجهی‌های نامنظم و برای نمونه ۲۰ ساعت به صورت پولکی شکل و با ابعاد نانو در یک جهت هستند. میزان شکاف انرژی برای نمونه تک فاز سنتز شده در زمان ۲۰ ساعت، 1 eV (الکترون ولت) است. میزان شکاف انرژی برای نمونه‌ی $(1-\text{Co})\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر $(X=1/10)$ نیز 1 eV (الکترون ولت) است. محاسبه شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ تیر ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۴ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

CuInS_2 ، سلول خورشیدی، کالکوپرید، دوپانت کبات، هیدروترمال، زمان، ریزساختار.

۱- مقدمه

کردن فناوری سبز است. سلول‌های خورشیدی با مواد نیمه‌رسانایی ساخته می‌شود که شکاف انرژی آن برای جذب پرتوهای خورشید بهترین حالت از لحاظ ولتاژ و آمپر خروجی و نیز بازدهی تبدیل نور به الکتریسیته را داشته باشد. اصول

به دلیل بحران انرژی سنتی، انرژی تجدیدپذیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است و ایده فوق‌العاده‌ای برای حفظ



برای جذب نور خورشید مناسب بوده که با استفاده از آلاییده کردن، شکاف انرژی مورد نیاز تنظیم می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی خواص ساختاری، ریزساختاری و نوری این ترکیب سه‌تایی و ترکیب‌های آلیاژی مربوط به آن است. پیچیدگی‌های اصلی برای رسیدن به اهداف ذکر شده شامل تشکیل ساختار سه‌تایی محلول جامد مورد نظر با توجه به تشکیل حداقل مقدار سولفید مس، تنظیم شکاف انرژی با استفاده از عنصر کبالت به جای ایندیوم که موجب به وجود آمدن تغییر در مقدار شکاف انرژی هست. انجام فرآیند جانشینی عنصر مورد نظر به جای ایندیوم در طی فرآیند سنتز شیمیایی وعدم جدایش فازی آن، به دست آوردن ذرات در اندازه نانومتری برای کاربرد لایه‌های نازک، مکانیسم سنتز شیمیایی نانوذرات و پارامترهای سنتز، از جمله پیچیدگی‌های این تحقیق است [۴، ۵]. در سال‌های اخیر سنتز شیمیایی متعددی مانند سل ژل، هم‌رسوبی تریق داغ، میکرو موج، هیدروترمال سولوترمال، روش تک مرحله ترمولیز مورد استفاده قرار گرفته شده است [۶]. هیدروترمال را می‌توان به صورت واکنشی شیمیایی همگن یا غیرهمگن در حضور حلال آبی یا غیرآبی در دمایی بالاتر از دمای اتاق و در فشار بزرگ‌تر از یک اتمسفر تعریف کرد. روش‌های شیمیایی سولوترمال یا هیدروترمال با اتوکلاو، با محیط‌های نسبتاً پایدار، برای به دست آوردن ترکیب‌های کالکوژنه مناسب هستند. شاخص‌های ترمودینامیکی از جمله دما، فشار و زمان. دما و فشار عموماً موجب بهبود حلالیت می‌شوند و افزایش آن‌ها امکان افزایش یافتن غلظت پیش ماده در حلال را فراهم می‌آورد که در فرآیند رشد نانوبلورها مؤثر است [۷، ۸، ۹]. نوآوری مقاله، استفاده از روش

فرآیند در عملکرد سلول‌های خورشیدی بر اساس جذب، تولید و جداسازی بار، انتقال بار و جمع‌آوری بار الکتریکی در الکترودها است. مهم‌ترین قسمت یک سلول خورشیدی، لایه جذب‌کننده نور است که الکترون حفره در آن تولید می‌شود [۱، ۳]. مواد نیمه‌رسانای کالکوژنه با ساختار بلوری سولفید روی به صورت ترکیب محلول جامد، به علت ضریب جذب بالای نور خورشید، قابلیت تبدیل ساختار الکتریکی از نیمه‌رسانای نوع p به نوع n شکاف انرژی مستقیم و تغییر مقدار شکاف انرژی با تغییر ترکیب شیمیایی به عنوان یک ماده، جذب‌کننده بسیار مناسب برای سلول‌های خورشیدی مطرح بوده که با ترکیب I-III-VI شیمیایی به صورت شبکه چهاروجهی مرکز پر، کالکوپریت ابر ساختار سولفید روی یا شبکه شش‌وجهی (ساختار ورتزیت) و یا سولفید روی است [۲]. به‌تازگی بهره‌وری تبدیل قدرت فیلم نازک CIGS در مقیاس آزمایشگاهی به ۲۱/۷٪ رسیده است. با این حال ساخت این فیلم‌ها با کیفیت بالاتر، نیاز به یک محفظه خلاء بالا که منجر به هزینه‌ی زیاد می‌شود، علاوه بر این ایندیوم و گالیوم کمیاب و گران‌قیمت هستند پس نیاز فوری، پیدا کردن عناصر ارزان‌قیمت و مناسب برای جایگزین کردن بخشی از ایندیوم و گالیوم برای کاهش هزینه مواد اولیه است. به‌تازگی تحقیقات زیادی روی ساخت سلول‌های خورشیدی (S,Se) CIG متمرکز شده است. دست‌یابی به جایگزینی عناصر، ترکیبات بهینه‌شده و فازهای همگن در $CuIn_xM_{1-x}(S,Se)_2$ (M=Fe, Co, Zn, Ni, Ge, Sn, B, Al) از طریق فرآیندهای استراتژی برای غلبه بر کمیابی و بالا بودن هزینه ایندیوم و گالیوم است [۳]. ترکیب سه‌تایی $CuInS_2$ به عنوان یک ترکیب محلول جامد با شکاف انرژی مناسب



خنثی نزدیک شد، در مرحله بعد ذرات جدا شده در آون به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه خشک شد و در نهایت یک پودر سیاه رنگ به دست آمد.

۳- مشخصه یابی

به منظور بررسی فازهای اصلی و فازهای جانبی ایجاد شده در طی سنتز و همچنین خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت Dron-8 با لامپ آند مس با طول موج 1.5406 \AA و اندازه گام 0.02 در 2θ در محدوده $90^\circ - 20^\circ$ استفاده شد. همچنین برای اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر استفاده شد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$S = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

که در این رابطه S اندازه بلورک، λ طول موج پرتو ایکس تاییده شده، K فاکتور شکل هست که معمولاً عددی نزدیک به یک به جای آن گذاشته می‌شود، θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش و B عرض پیک در نصف شدت بیشینه (برحسب رادیان) است. مطالعات ریزساختاری و بررسی مورفولوژی ذرات سنتز شده نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان ساخت شرکت Tescan و مدل MiraII انجام شد.

خواص نوری نانو ذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه SHIMADZO-UV-2550 ساخت کشور ژاپن انجام شد. برای تعیین میزان شکاف انرژی از آزمون اندازه‌گیری (طیف بازتاب نفوذی) میزان بازتاب پخششی (DRS) بهره گرفته شد. برای رسیدن به مقدار انرژی نوار ممنوعه از این داده‌ها روش‌های متعددی وجود دارد که تئوری کولیکا-مانک

هیدروترمال بر پایه حلال آبی برای سنتز نانوذرات CIS در زمان و دمای بهینه و دوپ کردن کبالت به جای ایندیوم با همین روش است. در روش‌های پیشین، سنتز این نانو ذرات به همراه افزودنی، با این روش (هیدروترمال) صورت نگرفته است [۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۴]. در این پژوهش اثر مدت زمان فرایند هیدروترمال و مقادیر ۱۰ و ۲۰ درصد مولی کبالت بر سنتز نانوذرات CIS با استفاده از روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار توزین و به صورت جداگانه در سه عدد بشر ۱۰۰ میلی لیتری با ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و به مدت زمان معین روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در ابتدا ۱ mmol از کلرید مس تک ظرفیتی (CuCl) معادل با 0.17048 g ، کلرید ایندیوم (InCl_3) معادل با 0.294 g ، تیواوره معادل با 0.1522 g توزین و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 25°C در سه بشر جداگانه با آب مخلوط شدند. سپس ظرف حاوی مس با ظرف حاوی ایندیوم ترکیب شده و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و سپس ظرف حاوی تیواوره به صورت قطره‌ای به این ترکیب اضافه شده و به مدت ۹۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس محلول را در محفظه اتوکلاو ریخته و به روش هیدروترمال در دمای 180 درجه‌ی سانتی‌گراد و در زمان‌های ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴، ۱۶، ۱۸ و ۲۰ ساعت سنتز شد، مشاهده شد محصول بعد از هیدروترمال یک سوسپانسیون سیاه رنگ است که سه بار توسط اتانول خالص و سه بار توسط آب مقطر شسته شد تا میزان PH به محدوده‌ی



در شکل (۲) و با افزایش زمان سنتز تا مدت ۲۰ ساعت، میزان فازهای ناخالصی کولیت و دیگنیت کاهش پیدا کرد. با استفاده از رابطه شرر متوسط اندازه بلورکهای نانوذرات CIS محاسبه شدند.

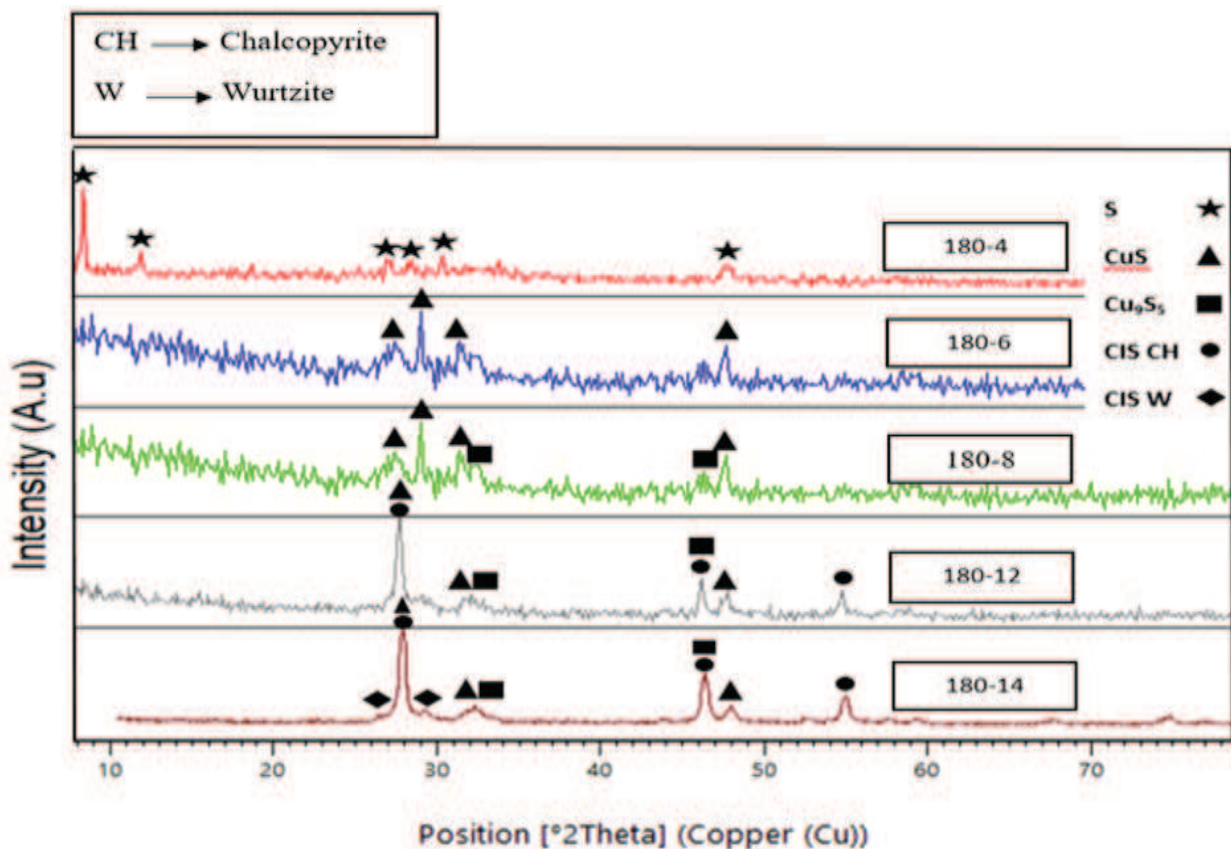
متوسط اندازه بلورکها برای نمونههای سنتز شده در زمانهای ۱۶، ۱۸ و ۲۰ به ترتیب ۲۶، ۲۹ و ۳۲ هستند. همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان سنتز، متوسط اندازه بلورکها تقریباً افزایش یافته است. آنالیز پراش پرتوایکس نمونههای سنتز شده با روش هیدروترمال، با ترکیب مقادیر مختلف افزودنی کبالت، در شکل (۳) نشان داده شده است.

ساده ترین و نسبتاً دقیق ترین آن هاست. طبق این تئوری رابطه ای به صورت زیر تعریف می شود [۱۳]:

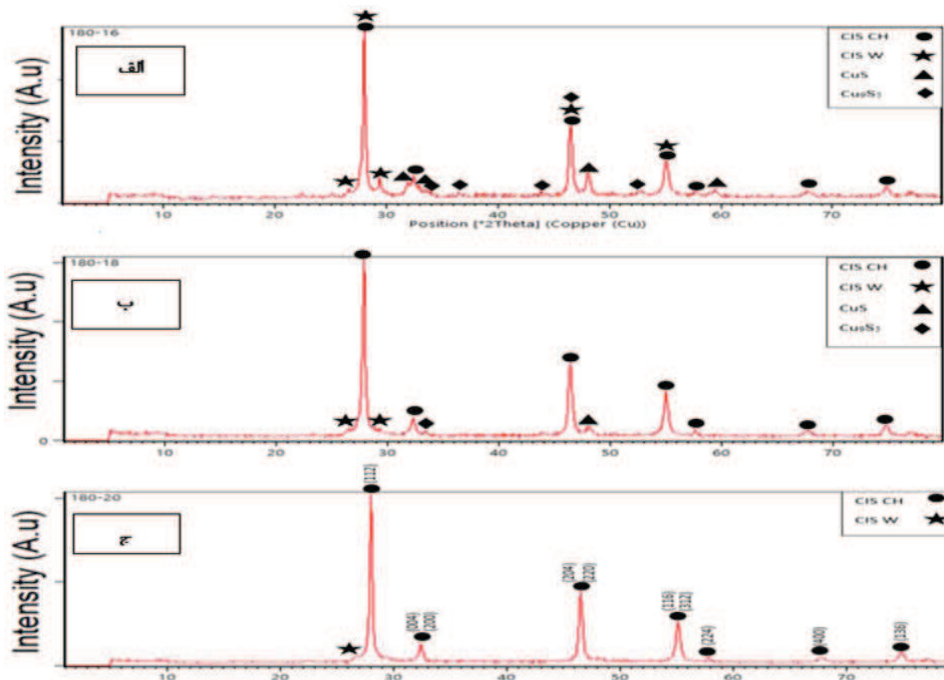
$$\alpha h\theta = A(h\theta - E_g)^2$$

۴- نتایج و بحث

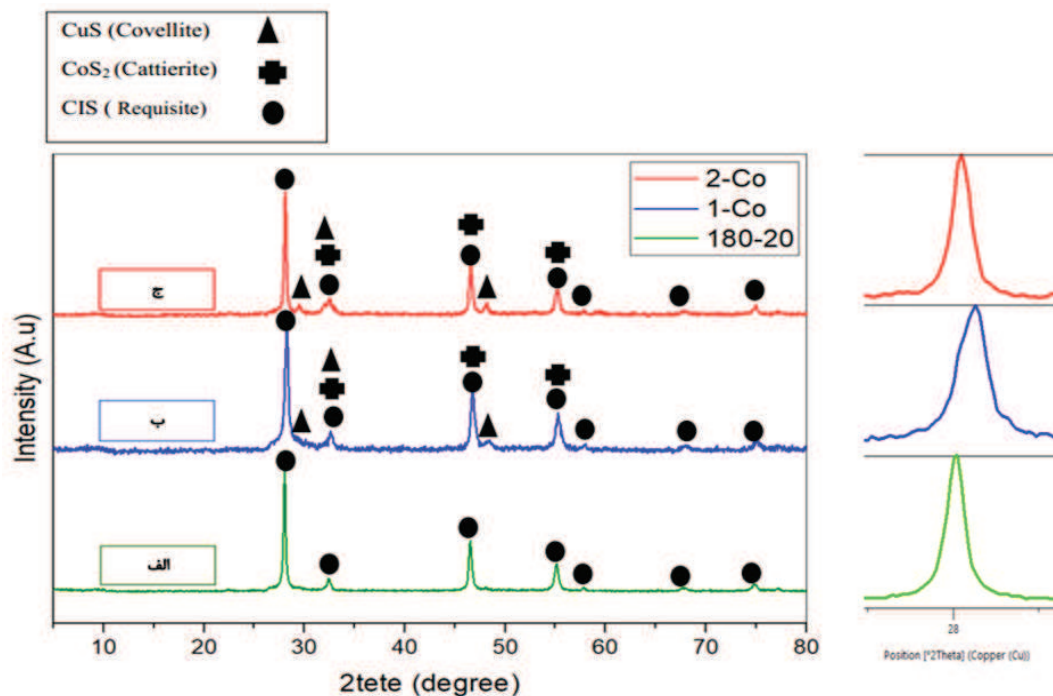
آنالیز پراش پرتوایکس نمونههای سنتز شده در مدت زمانهای ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴ ساعت، با روش هیدروترمال، در شکل (۱) نشان داده شده است. نتایج XRD نمونههای ۱۶ و ۱۸ و ۲۰ ساعت در شکل (۲) آورده شده است. بعد از تشکیل فاز کالکوپیریت و ورتزیت CIS در مدت زمان ۱۴ ساعت، با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس



شکل ۱- الگوی پراش پرتوایکس نمونههای سنتز شده در زمانهای (۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴ ساعت) هیدروترمال.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال در زمانهای الف) ۱۶ ساعت ب) ۱۸ ساعت ج) ۲۰ ساعت.

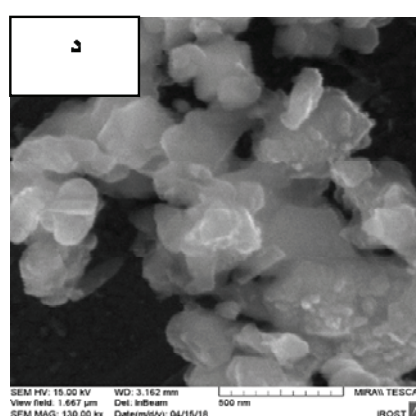
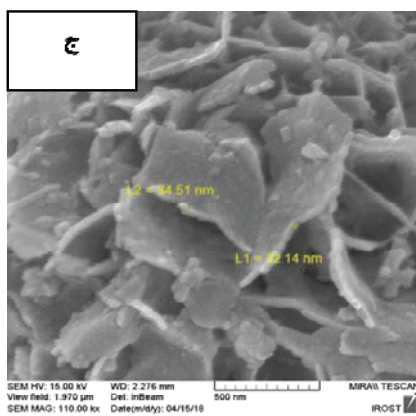
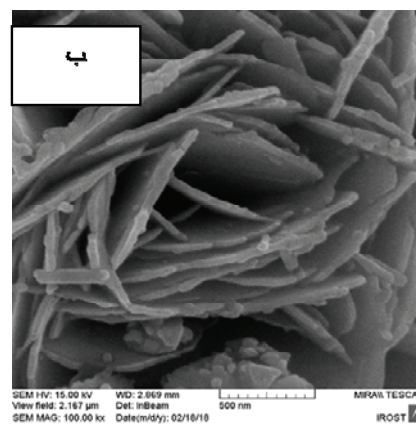
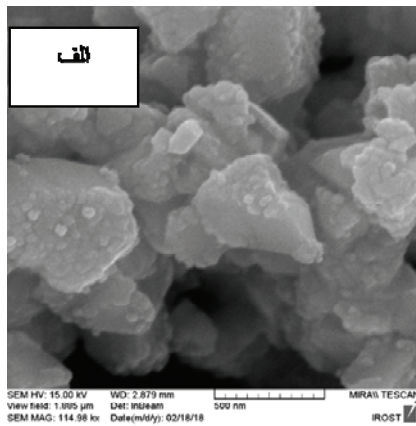


شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ (الف) $x=0$ ب) $x=0/1$ ج) $x=0/2$



خارج شده و باعث افزایش ناخالصی (کاتیونیت و کوولیت) در سیستم شده است. در شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوذرات سنتز شده در مدت زمان فرآیند هیدروترمال ۱۸ و ۲۰ ساعت و همین طور برای نمونه‌های $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر $X=0/1$ و $X=0/2$ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات سنتز شده برای نمونه‌های ۱۸ به صورت چندوجهی‌های نامنظم و برای نمونه ۲۰ ساعت به صورت پولکی شکل و با ابعاد نانو در یک جهت هستند.

با توجه به مقدار جابه‌جایی پیک‌ها و شعاع اتم میزبان یعنی ایندیوم (۷۶ pm) و کوچک‌تر بودن شعاع اتم میهمان یعنی کبالت (۷۲ pm) و پهن‌شدگی پیک‌ها که ناشی از کاهش اندازه ذرات و ایجاد تنش فشاری در ساختار میزبان است، می‌توان گفت احتمالاً کبالت برای نمونه ۱-Co در ساختار میزبان قرار گرفته و جانشین مقداری از ایندیوم شده است با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، احتمالاً با افزایش مقدار افزودنی، ترکیب مورد نظر ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$) از حالت محلول جامد



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوذرات CIS سنتز شده به روش هیدروترمال (الف) مدت زمان ۱۸ ساعت (ب) مدت زمان ۲۰ ساعت (ج) سنتز $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر $X=0/1$ و مدت زمان ۲۰ ساعت (د) سنتز $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر $X=0/2$ و مدت زمان ۲۰ ساعت



تصاویر FE-SEM به دست آمده از نمونه (Co-1) سنتز شده در مدت زمان ۲۰ ساعت، نشان می‌دهند ذرات به صورت صفحه‌ای شکل با قطری در محدوده‌ی 30-50 nm و طول چند میکرون مشاهده می‌شوند. ذرات صفحه‌ای شکل، تشکیل تجمع‌هایی گل مانند داده‌اند. البته با مشاهده تصاویر این ذرات برای نمونه (Co-1) در مقایسه با نمونه (۱۸۰-۲۰) نشان می‌دهند که این ذرات حالت صفحه‌ای و پولکی شکل به صورت خردشده هستند، که این حالت برای نمونه بدون افزودنی وجود نداشت.

تصاویر FE-SEM به دست آمده در شکل (۴) از نمونه (Co-2) سنتز شده در مدت زمان ۲۰ ساعت، نشان می‌دهند ذرات از حالت صفحه‌ای و پولکی شکل خارج شده‌اند و به حالت کلوخه‌ای شده شدید و با اشکال نامنظم قابل مشاهده هستند.

با توجه به این موضوع که مورفولوژی سطح در حال رشد خشن است، منجر به افزایش زبری سطح ذرات و در نتیجه کاهش پراکندگی نور و افزایش جذب خواهد شد. علت تشکیل این ساختار گل-شکل را می‌توان در درجه اول به تمایل رشد صفحه‌ای ذرات CIS با ساختار کالکوپریت و در درجه دوم به ماهیت جوانه‌زنی و رشد ذرات در روش هیدروترمال مربوط دانست. تشکیل ذرات با مورفولوژی گل-شکل به این علت است که در زمان‌های اولیه هیدروترمال ذرات ریز CIS در مقیاس وسیعی تشکیل می‌شوند. این ذرات به علت قطبی بودن حلال (آب) و باردار بودن ذاتی تمایل شدیدی به آگلومره شدن و کاهش انرژی سطحی خود دارند و با گذر زمان سایز این ذرات افزایش می‌یابد. سپس ذرات میکرونی با سطح زیر و زمخت پدید می‌آید. با

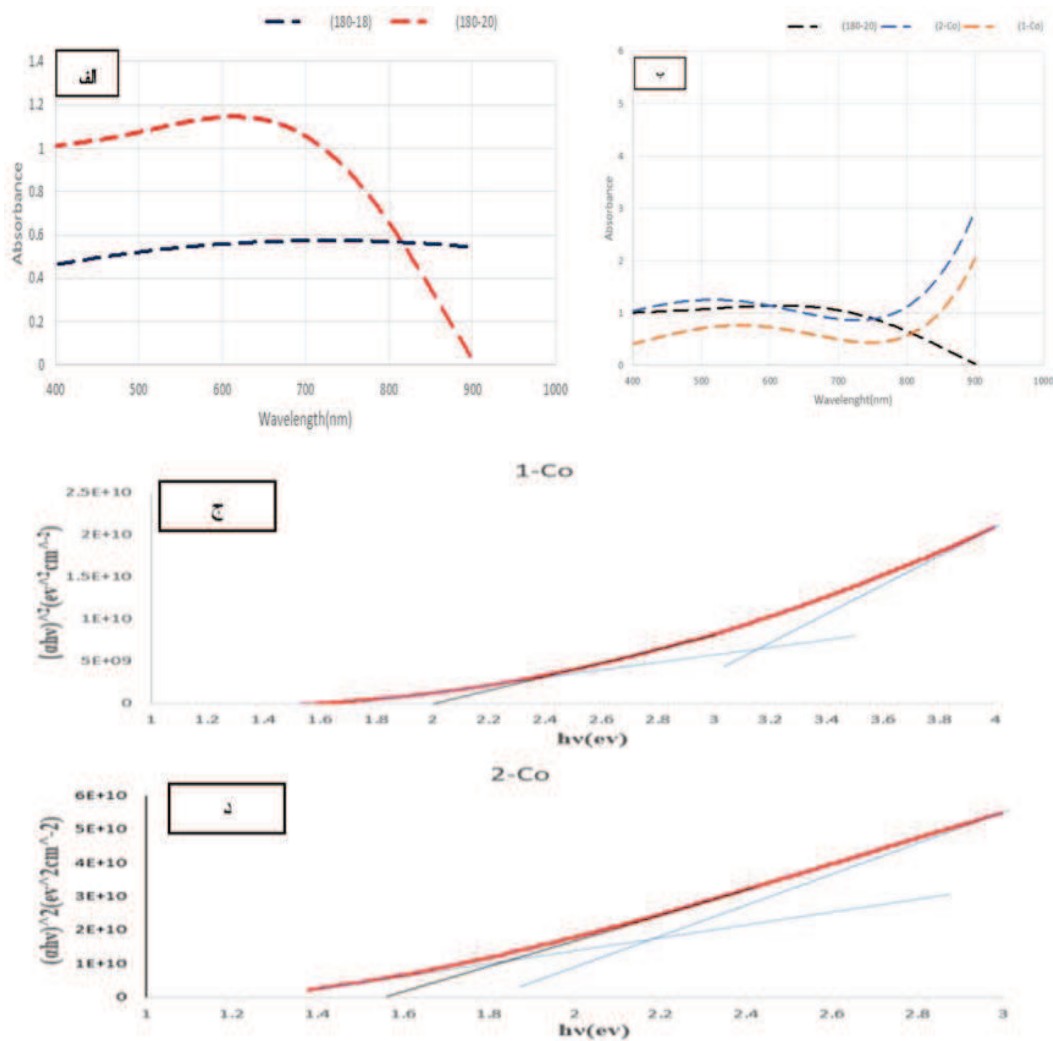
گذر زمان زبری سطح این ذرات افزایش یافته و تعدادی گلبرگ توسعه نیافته پدیدار می‌شود. با توجه به این که تشکیل این مورفولوژی به دو عامل غلظت و سرعت آزاد سازی یون S^{2-} وابسته است، دوپ کبالت، پیوندهای گوگرد را در ترکیب تیواوره را تضعیف کرده و موجب رهایی سریع‌تر گوگرد در محلول در حین فرآیند هیدروترمال شده است. به همین دلیل تشکیل ذرات با مورفولوژی گل-شکل تسریع شده و در مدت زمان کمتری نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی (۲۰ ساعت) تشکیل شده است. عیوب تشکیل شده در شبکه در اثر جانشینی کبالت به جای ایندیوم باعث ایجاد نیروی الکترواستاتیک شده و ذرات از طرف همان صفحاتی که شامل عیوب هستند به یکدیگر نزدیک شده و در نهایت برای رسیدن به انرژی سطحی پایین‌تر به یکدیگر متصل می‌شوند [۱۵].

طیف جذب این نانو ذرات نزدیک مادون قرمز گزارش شده است و طول موج تهییج حوالی ۳۵۰ نانومتر است [۱۴]. در شکل ۵ خواص نوری نانوذرات سنتز شده برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی افزودنی کبالت، آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال از ۱۸ به ۲۰ ساعت، مقدار جذب در محدوده مرئی افزایش یافته است و احتمالاً دلیل این امر به حداقل رسیدن فازهای جانبی است. ، با افزایش مقدار افزودنی کبالت برای نمونه (۱-Co) میزان جذب در محدوده‌ی مرئی کاهش یافته است و مقدار آن حدوداً ۴-۵٪ است که البته این مقدار حدوداً نصف مقدار جذب نمونه خالص است و محدود لبه جذب برای دو نمونه در حوالی ۹۰۰ nm است. در مقایسه نمونه ی خالص و نمونه ی حاوی ۰/۱ کبالت،



مورفولوژی سطح در حال رشد خشن است، منجر به افزایش زبری سطح ذرات و در نتیجه کاهش پراکندگی نور و افزایش جذب خواهد شد، که این موضوع در نمودار جذب نمونه حاوی ۰/۲ کبالت هم مشاهده می شود.

نمونه ی خالص برای کاربرد در سلول های خورشیدی، مناسب تر است. اما در مقایسه نمونه خالص و نمونه ۰/۱ کبالت با نمونه ۰/۲ کبالت، نمونه ی حاوی ۰/۲ کبالت دارای خواص نوری بهتر برای کاربرد در سلول های خورشیدی است. با توجه به این موضوع که



شکل ۵- الف) مقایسه میزان جذب دو نمونه سنتز شده به مدت ۱۸ و ۲۰ ساعت ب) طیف جذب نمونه های سنتز شده $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ و $x=0/2$ و $x=0/1$ و مقایسه سه نمونه ۲۰-۱۸۰ و $1-\text{Co}$ و $1-\text{Co}$ ج و د) شکاف انرژی نمونه های سنتز شده $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ الف) $x=0/1$ ب) $x=0/2$



سطح در حال رشد خشن است، منجر به افزایش زیری سطح ذرات و در نتیجه کاهش پراکندگی نور و افزایش جذب خواهد شد، که این موضوع در نمودار جذب نمونه‌ی ۲۰٪ افزودنی (۲-Co) هم مشاهده می‌شود.

مراجع

- [1] Luque, A. and Hegedus, S. eds., 2011. Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley & Sons.
- [2] Robbins, M., Phillips, J.C. and Lambrecht Jr, V.G., 1973. Solid solution formation in systems $\text{CuMIIIX}_2\text{-AgMIIIX}_2$ where $\text{MIII}=\text{Al, Ga, In}$ and $\text{X}_2=\text{S, Se}$. Journal of Physics.
- [3] Cui, Y., Zhang, Z., Du, X., Liu, W., Deng, Y., Liu, S. and Wang, G., 2016. Solution process for fabricating $\text{CuIn}_{0.9}\text{R}_{0.1}(\text{S,Se})_2$ ($\text{R}=\text{Al, Ni, Co}$)/ CdS p-n junctions and their applications in solar cells. New Journal of Chemistry, 40(2), pp.1878-1881.
- [4] Aldakov, D., Lefrançois, A. and Reiss, P., 2013. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications. Journal of Materials Chemistry C, 1(24), pp.3756-3776.
- [5] Kolny-Olesiak, J. and Weller, H., 2013. Synthesis and application of colloidal CuInS_2 semiconductor nanocrystals. ACS applied materials & interfaces, 5(23), pp.12221-12237.
- [6] Chang, R.P. and Perng, D.C., 2013. Nanostructured $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ near-infrared photodetectors. Thin Solid Films, 529, pp.238-241.
- [7] Silvester, E.J., Healy, T.W., Grieser, F. and Sexton, B.A., 1991. Hydrothermal

جدول ۱- اطلاعات ثابت شبکه و شکاف انرژی در دمای اتاق برای نمونه‌های با افزودنی کبالت

کد نمونه	$a=b(\text{\AA})$	$(c)\text{\AA}$	E_g (eV)
۱۸۰-۲۰	۵/۵۲	۱۱/۱۱	۱/۵۴
۱-Co	۵/۴۸	۱۰/۸۴	۱/۹۲
۲-Co	۵/۵۰	۱۰/۹۱	۱/۵۶

۵- نتیجه‌گیری

نمونه سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال توسط کلرید مس، کلرید ایندیوم و تیواوره با ترکیب آب دیونیزه در دمای 180°C و به مدت ۲۰ ساعت، سبب تشکیل ساختار تک فاز CIS، با حداقل فازهای جانبی و اندازه بلورک 32 nm شد که لبه جذب آن حوالی 900 nm و طول موج انرژی جذب آن 670 nm و در محدوده‌ی مرئی است. افزایش زمان سنتز (۴-۲۰ ساعت) باعث تقویت فاز کالکوپیریت در مقایسه با فاز شبه پایدار ورتزیت میشود. با افزایش کبالت، طول موج انرژی جذب برای نمونه ی ۱۰٪ افزودنی (۱-Co) در محدوده‌ی $650-600\text{ nm}$ ، مشاهده شد که نسبت به نمونه خالص (۱۸۰-۲۰) به سمت طول موج‌های کمتر انتقال یافته است و میزان شکاف انرژی افزایش یافت و به مقدار $1/92\text{ eV}$ رسید با افزایش کبالت، کاهش شکاف انرژی از $1/92\text{ eV}$ به $1/56$ مشاهده شد که این کاهش شکاف انرژی میتواند مربوط به ایجاد ترازهای فرعی در نزدیکی لبه ی جذب باشد. نمونه‌ی ۲۰٪ افزودنی (۲-Co) دارای خواص نوری بهتر برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی است. با توجه به این موضوع که مورفولوژی



- and room temperature ferromagnetism. RSC Advances, 6(23), pp.19430-19436.
- [15] Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L. and O'Connor, C.J., 2004. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. Chemical reviews, 104(9), pp.3893-3946.
- preparation and characterization of optically transparent colloidal chalcopyrite (CuFeS_2). Langmuir, 7(1), pp.19-22.
- [8] Yoshimura, M. and Byrappa, K., 2008. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. Journal of Materials Science, 43(7), pp.2085-2103.
- [9] Wang, Q., Pan, D., Jiang, S., Ji, X., An, L. and Jiang, B., 2006. A solvothermal route to size-and shape-controlled CdSe and CdTe nanocrystals. Journal of Crystal Growth, 286(1), pp.83-90.
- [10] Nyari, T., Barvinschi, P., Bačieš, R., Vlažan, P., Barvinschi, F. and Dékány, I., 2005. Experimental and numerical results in hydrothermal synthesis of CuInS_2 compound semiconductor nanocrystals. Journal of Crystal Growth, 275(1-2), pp.e2383-e2387.
- [11] Guo, J., Chang, G., Zhang, W., Liu, X. and He, Y., 2016. Facile synthesis of CuInS_2 nanoparticles using different alcohol amines as solvent. Chemical Physics Letters, 647, pp.51-54.
- [12] Suchanek, W.L., Lencka, M.M. and Riman, R.E., 2004. Hydrothermal synthesis of ceramic materials. In Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures (pp. 717-744).
- [13] Khanaki, A., Abdizadeh, H. and Golobostanfard, M.R., 2013. Effects of process parameters on the synthesis and characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ nanopowders produced by new modified solvothermal method. Materials Science in Semiconductor Processing, 16(6), pp.1397-1404.
- [14] Shen, J., Wang, C., Xu, S. and Cui, Y., 2016. Synthesis of nontoxic Co: CuInS_2 @ZnS nanocrystals with both fluorescence