

UOT 541,14

RAFİQ QULİYEV

Cu₂SnS₃ BİRLƏŞMƏSİNİN SOLVOTERMAL YOLLA SİNTEZİ VƏ ONUN NAZİK TƏBƏQƏSİNİN ALINMASI

Qalay (II) xlorid ilə mis (II) xlorid qarışığı etilenqlikolda həll edilərək üzərinə tiomoçevina məhlulu əlavə edilir. Təcrübə qabı teflon küveytdə Speedwave four mikrodalgalı elektrik qızdırıcısında 160°C-də 16 saat müddətində saxlanılır. Alınan çöküntü süzülür; zəif xlorid turşusu məhlulu, ultra təmiz su və spirtlə yuyulduqdan sonra 60-70°C-də vakuunda qurudulur. Çıxım 65% təşkil etmişdir. Alınan Cu₂SnS₃ birləşməsinin 400°C-də tablanmasıdan alınmış nanohissəciklərin temperaturdan asılı olaraq formalaşması öyrənilmiş, kimyəvi, termografik, morfoloji analizləri yerinə yetirilmiş və hissəciklərin nano- və mikrohissəciklərdən ibarət olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Açar sözlər: etilenqlik, tiomoçevina, elektrik keçiricilik, solvotermal sintez, kimyəvi analiz, termografik analiz, nanohissəciklər.

Yarımkəçirici fotoelementlər əsasında yaradılan günəş elementləri Günəş şüalarını birbaşa elektrik enerjisinə çevirir. Müasir dövrdə günəş energetikasının əsasını təşkil edən günəş elementləri bir neçə qrupa bölünür. Belə ki, silisium günəş elementləri (Si multi-kristallar, Si monokristal, amorf Si təbəqəsi) istifadə olunan günəş elementlərinin 90%-ni təşkil edir. Günəş elementlərinin 10%-ni isə silisiumsuz nazik təbəqələr əmələ gətirən birləşmələr (CuInSe₂, CdTe, GaAs / Ge, Cu₂ZnSnS₄ və s.) təşkil edir. Yüksək çeviricilik qabiliyyətinə baxmayaraq silisium əsasında alınan günəş elementlərinin istehsal texnologiyası mürəkkəbdir və çox baha başa gəlir. Buna görə də bir çox tədqiqatçılar günəş energetikasının gələcək inkişafını günəş elementlərinin hazırlanmasında üçlü və dördlü birləşmələrin nazik təbəqələrinin tətbiqində görürlər. CdTe nazik təbəqəsi əsasında sənayedə istehsal olunan günəş elementləri 10% effektivə malikdirlər (f.i.ə.=10%) və istehsal texnologiyası çox çətindir [1].

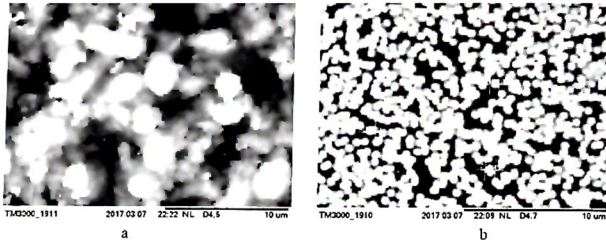
Günəş şüalarını yüksək səviyyədə udma qabiliyyətinə malik CuInGaSe₂ birləşməsi əsasında alınan nazik təbəqəli günəş elementləri çox effektivdir və faydalı iş əmsalı 19,9%-ə bərabərdir [2]. Ancaq indiumun Yer qabığında miqdarı 10⁻⁵% təşkil edir. Eyni zamanda Ga və In-un baha başa gəlməsi yeni texnologiyaların işlənilib hazırlanması zərurətini yaradır.

Aparılan tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, Cu₂SnS₃ və Cu₂ZnSnS₄ birləşmələri p-tip yarımkəçiricilərə aiddir və yüksək işıq udma əmsalına malikdirlər (Cu₂SnS₃ üçün 10⁵ sm⁻¹, Cu₂ZnSnS₄ üçün 10⁴ sm⁻¹). Eyni zamanda qadağan olunmuş zonanın eni 1-1,5 eV həddindədir və 10% enerji çevirmə qabiliyyətinə malikdirlər [3, 4]. Buna görə də bu tədqiqat işində Cu₂SnS₃-ün etilenqlik ol mühitində sintezi, ondan tablana yolu ilə nazik təbəqənin alınması və tədqiqi qarşılıq məqsəd qoyulmuşdur.

Təcrübə hissə. 174 mq SnCl₂·2H₂O və 264mq CuCl₂·2H₂O götürüb 10 ml etilenqlikolda həll etdikdən sonra üzərinə etilenqlikolda həll edilmiş 18 mq tiomoçevina məhlulu tökülür. Proses 160°C-də 16 saat getdikdən sonra alınmış qarışığın üzü süzülür və çöküntü bir neçə dəfə su ilə dekantasiya edildikdən sonra filtdən süzülür. Su ilə yuyulub təmizlənmiş və sabit çəkilyə gələne kimi qurudulmuş çöküntüdən götürülən nümunə kimyəvi analiz edilmişdir. Nümunənin Cu₂SnS₃-dən ibarət olması analiz nəticələri ilə təsdiqlənmişdir.

Qurudulmuş çöküntü zəif vakuum altında 400°C-də tablandıqdan sonra elektrik keçiriciliyin tədqiq edilməsi üçün alınmış tozvarı çöküntü həvəngdəstədə döyülüb nanılaşdırılır

və ondan presləmə yolu ilə düzbucaqlı paralelepiped formasında ($2,66 \times 8 \times 1,3$ mm) polikristallik nümunələr hazırlanmışdır. 160°C -də alınmış çöküntünün və tabllanmış maddənin TM 3000 Hitachi elektron mikroskopunda şəkilləri çəkilmiş, alınan nanohissəciklərin temperaturdan asılı olaraq formalaşması öyrənilmişdir (şəkil 1).



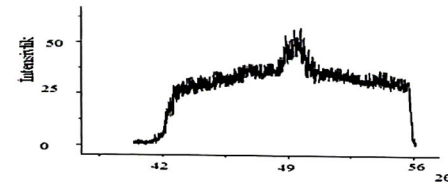
Şəkil 1. (a) 160°C temperaturda alınmış və (b) tablama yolu ilə alınmış nano- və mikrohissəciklər, böyütmə – $5,0 \mu\text{m}$.

Şəkildən görüldüyü kimi tablama zamanı alınmış nanohissəciklərin ölçüləri $6,1-7,4 \mu\text{m}$ arasında dəyişir və nanohissəciklər birincisidir. Hesab edirik ki, solvotermal metodla alınmış Cu_2SnS_3 -ün nano- və mikrohissəciklərin əmələ gəlməsi və yetişməsi temperaturdan, vaxtdan və maye fazadan asılıdır.

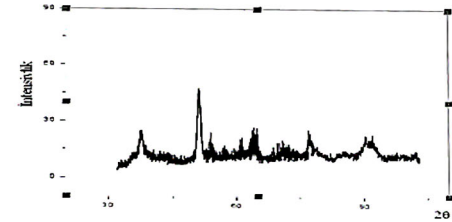
Nazik təbəqə almaq üçün yuxarıda göstərilən qaydada hazırlanmış qarışığa (qızdırıcıya qoymamışdan qabaq) $0,6 \times 0,6 \times 0,2$ sm ölçüdə şüşə altlıq salınır və proses 160°C -də 16 saat müddətində aparılır. Prosesin sonunda reaksiya kolbasından çıxarılan şüşə altlıq yuyulub təmizləndikdən və qurudulduqdan sonra bir tərəfi bağlı kvarts boruya yerləşdirilərək zəif vakuum altında 400°C -də 2 saat tablama aparılır.

Ümumiyyətlə alınan birləşmənin fotohəssaslığını təyin etmək üçün tablama prosesi bir neçə variantda aparılmışdır. Birinci variantda təmiz yuyulub təmizlənmiş şüşə altlıq reaksiya aparılan kolbaya salınaraq 16 saat qızdırıcıda saxlandıqdan sonra tablama aparılmışdır. İkinci variantda isə optimal şəraitdə alınmış çöküntü süzülərək yuyulub təmizləndikdən sonra etilənlikoldə həll edilərək şüşə altlığa çəkilmişdir. Sonuncu olaraq reaksiya üçün hazırlanmış qarışıqdan bir neçə damcı şüşə altlıq üzərinə damcıladılaraq tablama aparılmışdır. Hər üç variantda tablama prosesi 400°C -də zəif vakuum altında 2 saat ərzində aparılmışdır. Alınan nazik təbəqələr (1-ci və 3-cü) distillə suyu ilə yuyulub qurudulduqdan sonra fotohəssaslığı ölçülmüşdür. Ən yaxşı nazik təbəqə 1-ci variantda alındığından tablama prosesi müxtəlif temperaturalarda və müxtəlif müddətdə aparılmışdır. Alınan nümunənin faza tərkibi ДР «Промконтроль – 1» rentgen difraktometrində təyin edilmişdir.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi 400°C -də 2 saat müddətində tablama aparılmış Cu_2SnS_3 birləşməsinin spektrində ancaq bir pik müşahidə olunur ($2\theta=49,40$). Bu da əvvəllər aparılmış tədqiqat işlərində təyin edilmiş qiymətlərlə üst-üstə düşür [5] və alınan Cu_2SnS_3 birləşməsinin birləzalı olduğunu göstərir. 300°C -də 2 saat müddətində tablama aparılmış Cu_2SnS_3 nümunənin spektrində isə 6 əsas pik müşahidə edilmişdir ($2\theta=37,5; 45; 51; 65; 77$ və 92) (Şəkil 3). Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, aşağı temperaturda tablama aparılmış nümunədə başlanğıc maddələrin qarışığı qalmışdır.



Şəkil 2. 400°C temperaturda 2 saat ərzində tablama aparılmış Cu_2SnS_3 birləşməsinin rentgen spektri.



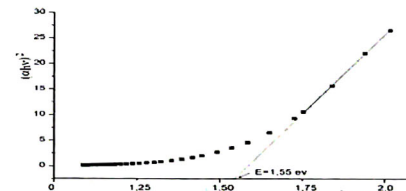
Şəkil 3. 300°C temperaturda 2 saat ərzində tablama aparılmış Cu_2SnS_3 birləşməsinin rentgen spektri.

Tablama yolu ilə alınmış Cu_2SnS_3 nazik təbəqəsinin U-5100 ultrabənövşəyi spektrofotometrində optik udma əyrisi çəkilmişdir. Alınan birləşmənin qadağan olunmuş zonasının enini hesablamaq üçün

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

düsturundan istifadə edilmişdir.

Cu_2SnS_3 düz zonalı yarımkəçirici olduğundan bu birləşmə üçün $n=1/2$ qiyməti götürülərək $(\alpha h\nu)^2$ -nin $(h\nu)$ -dən asılılığı əyrisi qurulmuşdur (şəkil 3).



Şəkil 4. Cu_2SnS_3 nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonasının enini tapmaq üçün qurulmuş $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ asılılığı.

Bu asılılıqdan düz xətt oblastının absis (hv) oxu ilə kəsişməsinə əsasən Cu_2SnS_3 nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonasının eni müəyyən edilmişdir: $E_g=1,55$ ev. Bu qiymət Cu_2SnS_3 birləşməsinin ədəbiyyatdan məlum olan qiymətinə uyğundur [3].

ƏDƏBİYYAT

1. Плеханов С.И., Наумов А.В. Оценка возможностей роста производства солнечных элементов на основе CdTe, CIGS и GaAs/Ge в период 2010-2025 г.г. ОАО НПП «КВАНТ», 2010, Режим доступа: <http://alternativenergy.ru/solnechnaya-energetika/132-proizvodstvo-solnechnyh-elementov.html>
2. Repins I., Contreras M.A., Egaas B., DeHart C., Scharf J., Perkins C.L., To B., and R.Noufi Prog. Photovolt. // Res. Appl., 2008, 16, s. 235.
3. Adelifard M., Mohaghedhi M., Bagheri M., Eshghi H. Preparation and characterization Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructure via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications // Iopscience. 85(2012), s. 1-2.
4. Katagiri H., Jimbo K., Yamada S., Kamimura T., Maw W.S., Fukano T., Ito T., Motohiro T. // Appl. Phys. Express, 2008, s. 256-259.
5. Madarasz J., Bombicz P., Okuya M., Kaneko Sh. Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu (I), Zn (II), and Sn (II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulphide thin films // Solid State Ionics, 2001, № 141, s. 445.

AMEA Naxçıvan Bölməsi
E-mail: qraf1945@mail.ru

Rafiq Quliyev

SYNTHESIS OF THE Cu_2SnS_3 COMPOUND BY THE SOLVOTHERMAL METHOD AND THE PREPARATION OF ITS THIN FILM

A mixture of tin chloride with copper (II) chloride is mixed with ethylene glycol, and a solution of thiourea is added to it. The experimental dishes in a Teflon cuvette are placed in a Speedwave four microwave electric oven and stored for 16 hours at 160°C in the oven. The precipitate obtained is filtered, washed with a dilute solution of hydrochloric acid, ultrapure water, and finally, ethyl alcohol, and dried at a temperature of $60-70^\circ\text{C}$ in a vacuum. The yield is 65%. In this work, we studied the formation of nanoparticles obtained by annealing at a temperature of 400°C from the Cu_2SnS_3 compound, performed chemical, thermographic, radiographic, and morphological analyzes and found that the crystals of the compound are represented as nano and microparticles.

Keywords: ethylene glycol, thiourea, electrical conductivity, solvothermal synthesis, chemical analysis, thermographic analysis, nanoparticles.

Рафик Гулиев

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ Cu_2SnS_3 СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ И ПОЛУЧЕНИЕ ЕГО ТОНКОЙ ПЛЕНКИ

Смесь олова хлористого с хлоридом меди (II) смешивается с этиленгликолем, добавляется раствор тиомочевины. Экспериментальная посуда в тефлоновой кювете помещается в микроволновую электрическую печь Speedwave four и в течение 16 часов при температуре 160°C сохраняется в печи. Полученный осадок фильтруется, промывается разбавленным раствором соляной кислоты, ультрачистой водой, наконец, этиловым спиртом, и высушивается при температуре $60-70^\circ\text{C}$ в вакууме. Выход составляет 65%. В работе изучено формирование наночастиц, полученных в результате отжига при температуре 400°C из соединения Cu_2SnS_3 , выполнены химический, термографический, рентгенографический и морфологический анализы и установлено, что кристаллы соединения представлены в виде нано- и микрочастиц.

Ключевые слова: этиленгликоль, тиомочевина, электропроводность, сольвотермальный синтез, химический анализ, термографический анализ, наночастицы.

(Kimya elmləri doktoru Bayram Rzayev tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxilolma tarixi: İlk variant 10.04.2020
Son variant 21.05.2020