

# СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛИЧЕСКИХ ТЕТРАПОДОВ $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

А.А. Доброжан, А.С. Опанасюк

Сумский государственный университет, кафедра Электроники и компьютерной техники, Украина, г. Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2

Аннотация: В работе с помощью коллоидального синтеза были получены наноразмерные тетраподы трехкомпонентного соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенодифрактометрии, рентгеноспектрального анализа были изучены морфология, структурные свойства и элементный состав, полученных наночастиц. Установлено, что трехмерные частицы имели форму ядра с симметрично расположенными четырьмя выростами - «руками». Рентгено-дифрактометрический анализ показал присутствие в наночастицах с элементным составом  $\text{Cu}_{1,83}\text{Sn}_{0,86}\text{Sn}_3$  сфалеритной и вюрцитной фаз.

Ключевые слова: халькогениды цинка, коллоидальный синтез, нанотетраподы, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенодифрактометрический анализ, элементный состав.

Четырехкомпонентные прямозонные полупроводниковые материалы с шириной запрещенной зоны (1,0-1,5) эВ, такие как  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  или  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  рассматриваются как подходящие кандидаты для создания поглощающих слоев тонкопленочных солнечных элементов. Халькогенидное соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) важный прекур для создания четырехкомпонентного соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  путем реакций с  $\text{ZnSe}$ . Кроме того, трехкомпонентное соединение CTSe имеет оптимальную для поглощения солнечного излучения ширину запрещенной зоны ( $E_g = 0,8$  эВ), высокий коэффициент поглощения ( $10^4$ - $10^5$   $\text{см}^{-1}$ ), *p*-тип проводимости и относительно высокую подвижность дырок ( $\mu=870$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) и может быть использован в гелиоэнергетике. Так же данный материал может быть применен для создания акустоопических приборов, функционирующих в инфракрасной области электромагнитного спектра [1]. Нанокристаллы CTSe находят применение как катализаторы и компоненты нанопереходов.

В процессе создания полупроводниковых нанокристаллов огромную роль играет контроль их формы и размеров, что позволяет создавать частицы с требуемыми физическими свойствами для использования их в различных областях промышленности, в частности в нанoeлектронике. Каждое дополнительное направление роста нанокристаллов кроме усложнения их формы также увеличивает возможность управления свойствами диспергированного материала. Так, при создании трехмерных полупроводниковых структур - тетраподов появляется возможность контроля возникших деформаций в материале, что влечет за собой управляемое изменение их структурных и оптоэлектрических свойств [2]. Существует множество возможных механизмов образования нанокристаллов с заданной разветвленной формой в растворе. Установлено, что в случае синтеза

тетраподов CTSe, сначала происходит зарождение нанокристаллов на основе кубической фазы сфалерита, ограниченной четырьмя кристаллографическими плоскостями [111], с последующим ростом от каждой грани выростов-«рук» вюрцитной фазы вдоль направления [001]. В результате удается получать частицы с полиморфной структурой и наличием нанопереходов между двумя фазами [3].

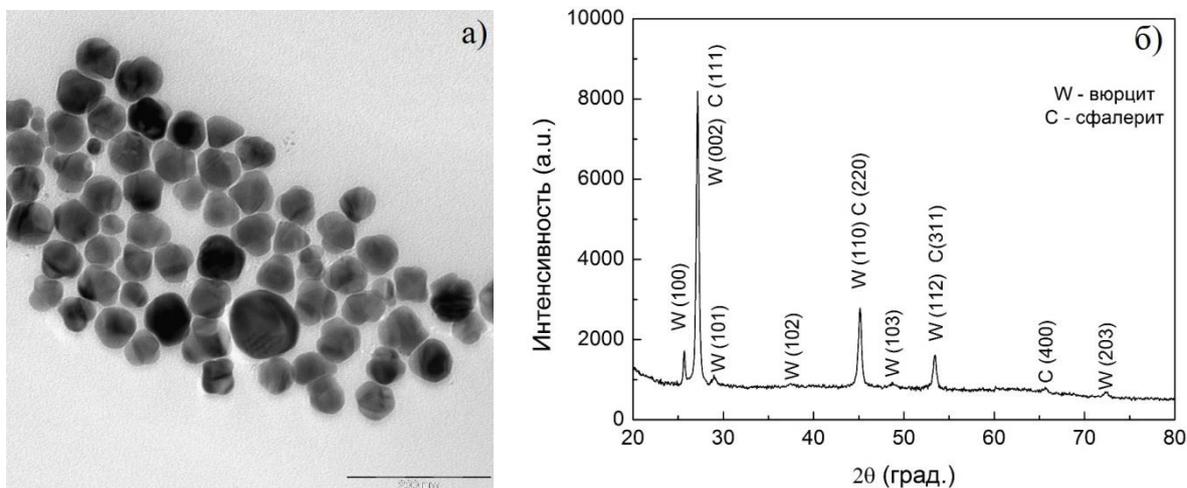
В представленной работе с использованием коллоидального метода были синтезированы тетраподы CTSe, а также изучены морфология, структурные свойства и элементный состав полученных наночастиц.

Для синтеза частиц CTSe был использован раствор CuCl (0,25 ммоль), SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,125 ммоль) в 10 мл октадецена. Колба с прекурсорами нагревалась до 60 °С на протяжении 20 мин в условиях вакуума. Далее раствор был нагрет до 310 °С в атмосфере аргона. В то же время, в другой колбе дифенил диселенид (0,188 ммоль) был растворен в октадеcene (4 мл). Этот раствор был инжескирован в первую колбу при 310 °С. После этого температура раствора была снижена до (290-295) °С и в таких условиях реакция возникшая при смешивании растворов продолжалась 15 мин. Финальный продукт был очищен от остатков реакции с помощью этанола и синтезированные наночастицы были помещены в хлороформ.

Для изучения морфологии и структурных свойств, полученных наночастиц, использовались методы просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Jeol 1010) и рентгедифрактометрии (дифрактометр Bruker D8 Advance). Для проведения элементного состава применена приставка к микроскопу Zeiss Auriga.

На рис. 1 а представлены электронно-микроскопические изображения синтезированных наночастиц CTSe. Установлено, что частицы состоят из ядра и симметрично расположенных вокруг него четырех выростов - «рук».

**Рисунок 1 – ПЕМ изображения (а), и дифрактограммы (б) от синтезированных тетраподов с элементным составом Cu<sub>1,83</sub>Sn<sub>0,68</sub>Se<sub>3</sub>**



Анализ дифрактограмм (рис. 1б) от наночастиц показал присутствие в материале как фазы сфалерита так и вюрцита, что подтверждает получение ожидаемой структуры: ядра кубической модификации и гексагональных выростов. Методом рентгеноспектрального анализа был определен элементный состав наночастиц ( $\text{Cu}_{1,83}\text{Sn}_{0,68}\text{Se}_3$ ). Таким образом, показано, что синтезированные нанотетраподы несколько обеднены медью и оловом по сравнению со стехиометрическим составом соединения ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ).

В работе с помощью коллоидального метода были синтезированы наночастицы с элементным составом  $\text{Cu}_{1,83}\text{Sn}_{0,68}\text{Se}_3$ . Установлено, что частицы состоят с ядра и симметрично расположенных четырех выростов - «рук». Дифрактометрический анализ показал наличие полиморфизма в частицах (фаз сфалерита и вюрцита).

Полученные тетраподы с нанопереходами могут быть использованы для создания солнечных элементов четвертого поколения.

### Список литературы

1. Gurieva G., Levchenko S., Schorr S., Leon M., Serna R., Nateprov A., Arushanov E. Characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  by spectroscopic ellipsometry // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 535. P. 384–386
2. Li H., Kanaras G.A., Manna K. Colloidal branched semiconductor nanocrystals: state of art and perspectives // *Accounts of chemical research*. 2013. Vol. 46, № 7. P. 1387-1396.
3. Wang J., Singh A., Liu P., Singh Sh., Coughlan C., Guo Y., Ryan K.M. Colloidal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  tetrapod nanocrystals // *Journal of the American chemical society*. 2013. Vol. 135. P. 7835-7838.

## SYNTHESIS OF $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ TETRAPOD NANOPARTICLES

O.A. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk

Sumy State University, department of electronic and computer technology,  
Ukraine, Sumy, str. Rymyskogo-Korsakova, 2

Abstract: In work  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  nanotetrapods using colloidal synthesis were obtained. By transmission electron microscopy, X-ray diffractometry, energy dispersive spectroscopy were studied morphological, structural properties and chemical composition of the obtained ternary chalcogenide zinc ( $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ). The nanoparticles had the form of a core with symmetrically arranged 4 "hands". X-ray diffraction analysis showed the presence sphalerite and wurtzite phases in nanoparticles with the elemental composition  $\text{Cu}_{1,83}\text{Sn}_{0,86}\text{Se}_3$ .

Key words: zinc chalcogenides, colloidal synthesis, nanotetrapods, transmission electron microscopy, X-ray diffractometry, chemical composition.

Синтез нанокристаллических тетраподов  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ / Доброжан А.А., Опанасюк А.С.  
// XI Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и  
аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 13-14 мая 2014  
г. С. 181