

溶剂热法 CuInSe_2 粉体的形貌可控制备与表征

段学臣^{*1,2} 蒋 波^{1,2} 程亚娟^{1,2} 孙巧珍^{1,2} 朱 磊¹ 刘扬林¹

(¹ 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

(² 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用溶剂热法, 通过改变反应温度和初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比制备了一系列 CuInSe_2 粉体。粉体的物相结构、形貌、光吸收性能分别用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)、透射电镜(TEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)进行了表征。结果表明: 180℃ 反应即可形成纯黄铜矿型 CuInSe_2 粉体; 随着反应温度的升高, 粉体形貌有“片-片簇-球簇”的演变规律, 其光吸收性能也随之增强, 出现“红移”现象; 初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比能有效调控片簇的致密度。同时探讨了粉体不同形貌的形成机理。

关键词: 溶剂热; CuInSe_2 ; 形貌; 光吸收; 机理

中图分类号: O614.121; O614.37²; O613.52

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)02-0293-05

Synthesis and Characterization of Morphology-Controllable CuInSe_2 Powders by Solvothermal Route

DUAN Xue-Chen^{*1,2} JIANG Bo^{1,2} CHENG Ya-Juan^{1,2} SUN Qiao-Zhen^{1,2} ZHU Lei¹ LIU Yang-Lin¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(² The Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering,
Ministry of Education of China, Changsha 410083, China)

Abstract: A series of CuInSe_2 powders were prepared respectively by changing the reaction temperatures and initial Cu/In molar ratios, via a facile solvothermal route. The phase, morphology and light absorption performance were characterized by XRD, FESEM, TEM and UV-Vis, respectively. It is found that the chalcopyrite CuInSe_2 can be successfully fabricated at 180 °C. While increasing the reaction temperature, the morphologies of as-prepared powders evolve gradually from flake to 2-Dimension (2D) hexagonal flake cluster, then to 2D hexagonal sphere cluster. And their light absorption properties can also be resluting enhanced with a red shift of the absorption edge. Further studies reveal that the initial Cu/In molar ratios can effectively control the density of flake cluster. Additionally, a possible growth mechanism of the novel morphologies is also preliminarily discussed in this paper.

Key words: solvothermal; CuInSe_2 ; morphology; light absorption; mechanism

0 引 言

I - III - VI 族三元黄铜矿型半导体, 如铜铟硒化合物(CuInSe_2 , CIS)是第三代薄膜太阳能电池的理想光吸收层材料。这类材料具有光吸收系数高(10^5

cm^{-1})、禁带宽度小(1.04 eV)、抗辐射稳定性好等优点^[1]。CIS 吸收层的制备常采用 PVD、溅射沉积^[2]等真空技术, 但这些技术存在化学元素计量比难控、成本高的缺点。相反, 非真空技术因其化学元素计量比易控、成本低、适合大面积制备等优点^[3-4], 近来

收稿日期: 2010-08-03。收修改稿日期: 2010-09-14。

湖南省科技计划项目(No.2009FJ3097); 湖南省自然科学基金重点项目(No.08JJ3104)资助。

*通讯联系人。E-mail: xc_d@163.net

引起广泛研究。非真空制膜技术可分为两类,一类是电化学沉积^[5]、SILAR 法^[6]直接制膜;另一类是合成 CIS 粉体后,采用丝网印刷、旋涂技术制备 CIS 薄膜^[7],其中 CIS 粉体的合成成为制备 CIS 薄膜的关键。

CIS 粉体的制备具有多种方法,包括胶体化学法^[8]、微波多元醇法^[9]、溶剂热法^[10-12]等,其中溶剂热法因能制备出纯度高、晶型好、单分散、化学元素计量比可控的纳米微粒而倍受青睐^[13]。Li^[14]等以乙二胺、二乙胺为溶剂,180 ℃时分别合成 CIS 纳米须和纳米粒子,认为乙二胺与 Cu⁺配位形成的稳定[Cu(en)₂]⁺环状结构,对 CIS 纳米须的形核长大具有模板化作用,而二乙胺因无配位作用只能形成纳米粒子。Chang^[15]等在 Li 的研究基础上,考察了 Se 浓度、反应时间对样品形貌的影响,粉体尺寸随反应时间的增加而增大,而 Se 浓度的变化导致样品球状与棒状两类形貌的混合度不同,Se 浓度越低,混合形貌中棒状比率越大。Lee^[16]和 Wu^[17]等则采用微波辅助溶剂热法研究了 CIS 粉体形貌差异, Lee 发现微波辅助法在大大缩短反应时间的同时,也促使粉体形貌由粒状往片状转变, Wu 则将 Se 粉在乙二胺中进行微波预处理,使 Se 粉初始形貌由球状转为棒状,而 Se 粉初始形貌的变化,直接导致了 CIS 粉体形貌由片状向棒状转变。上述研究表明,改变溶剂热条件,所得样品具有棒状、粒状、片状等不同形貌。

形貌很大程度上影响了材料的性能,合成功能新颖的纳米材料,不仅开辟了一个崭新的研究领域,也为纳米材料的形成机理、制备组装等方面的深入研究提供实验依据。上述研究为 CIS 粉体的溶剂热法制备奠定了一定基础,但尚缺乏初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比对形貌影响的系统研究,对不同形貌形成机理的分析也不够全面。因此,本文采用溶剂热法,着重考察反应温度、初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比对 CIS 粉体形貌的影响规律,并分析了不同形貌的形成机理及其对光吸收性能的影响。

1 实验部分

本文 CIS 粉体样品的制备共分 7 组,制备参数与产物颜色见表 1,反应时间恒为 15 h, $n_{\text{Se}}/n_{\text{In}}$ 比恒为 2.1:1。制备过程以 CIS-1 为例。称取 0.426 g CuCl₂·2H₂O(2.5 mmol)、0.733 g InCl₃·4H₂O(2.5 mmol)、0.411 g Se 粉(5.2 mmol),分散于 15 mL 无水乙二胺中,超声 20 min 分散均匀后移入 50 mL 反应釜中,

用无水乙二胺定容至反应釜容积的 80%。反应釜密封后,置于干燥箱中 120 ℃保温 15 h,炉冷至室温,产物先后用蒸馏水、无水乙醇洗涤数次后,80 ℃真空干燥 6 h,即得 CIS-1。上述试剂均为分析纯。

表 1 不同样品的制备参数和产物颜色

Table 1 Summarized experimental parameters of different samples and their appearances

Sample No.	$T / ^\circ\text{C}$	Initial molar ratio of Cu/In	Appearance
CIS-1	120	1:1	Tan
CIS-2	150	1:1	Gray
CIS-3	180	1:1	Black
CIS-4	210	1:1	Black
CIS-5	180	0.6:1	Black
CIS-6	180	0.8:1	Black
CIS-7	180	1.2:1	Black

样品的晶型和组成由 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,工作电压 40 kV, Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射($\lambda=1.5406$ nm),扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$;样品形貌由美国 FEI 公司产 Sirion200 型场发射扫描电镜(FESEM)、Tecani G²20 型透射电镜(TEM)进行分析;样品紫外可见光吸收性能,采用 TU1901 型紫外可见分光光度计进行表征。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对粉体物相的影响

为考察溶剂热温度对样品物相结构的影响,对样品 CIS-1、CIS-2、CIS-3、CIS-4 进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。

由图 1 与 JCPDS 卡可知,120 ℃所得样品除了微弱 CuInSe₂ 衍射峰之外,还存在大量 CuSe、

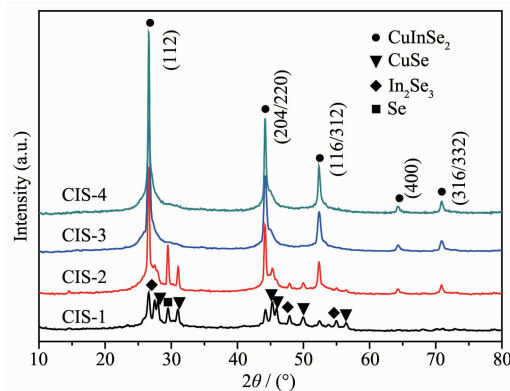


图 1 不同温度所得 CIS 粉体的 XRD 图

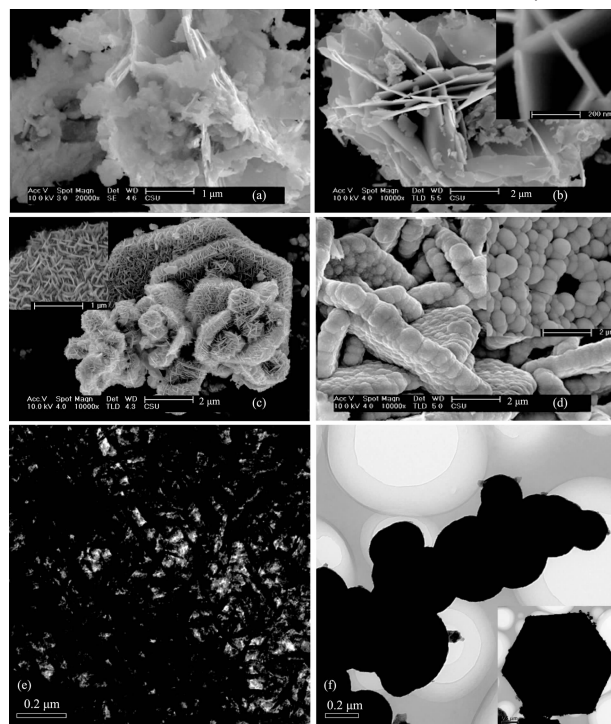
Fig.1 XRD patterns of CIS powders

In_2Se_3 等杂相的衍射峰; 升高温度至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, CuSe 、 In_2Se_3 等杂相的衍射峰强度已经减弱甚至消失, CuInSe_2 衍射峰的强度也有所增强; 合成温度升至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 杂相峰完全消失, 对照 JCPDS-65-7027 卡可知, 图中 26.6° 、 44.23° 、 52.39° 处的衍射峰分别对应四方黄铜矿型 CuInSe_2 的 (112)、(204/220)、(116/312) 晶面, 其晶格常数 $a=b=0.5805\text{ nm}$, $c=1.1583\text{ nm}$ 。此外, 图谱中 (400)、(316/332) 晶面的弱衍射峰, 则能充分证明所得样品为四方黄铜矿结构而非四方闪锌矿结构^[4]。温度进一步升高至 $210\text{ }^\circ\text{C}$, 特征峰位置无变化, 仅峰强度有所增大。因此, 溶剂热温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 已能合成纯黄铜矿型 CuInSe_2 粉体。

2.2 反应温度对粉体形貌的影响

为探索反应温度对样品形貌的影响, 保持其它条件不变, 将反应温度不同的 CIS-1、CIS-2、CIS-3、CIS-4 粉体进行 SEM 与 TEM 分析, 结果如图 2 所示。

图 2(a) 为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CIS-1 粉体的 SEM 图片, 主要为棉絮状碎片, 分散不均匀, 无规则形貌。温度升至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 碎片长大, 排列趋于规则, 如图 2(b) 所示, 其局部放大图(插图)表明, 片厚度均一, 约为 30 nm , 表面致密光滑。进一步升高温度至 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 样品



(a) CIS-1 for $120\text{ }^\circ\text{C}$; (b) CIS-2 for $150\text{ }^\circ\text{C}$; (c, e) CIS-3 for $180\text{ }^\circ\text{C}$; (d, f) CIS-4 for $210\text{ }^\circ\text{C}$

图2 不同温度所得样品 SEM 与 TEM 图

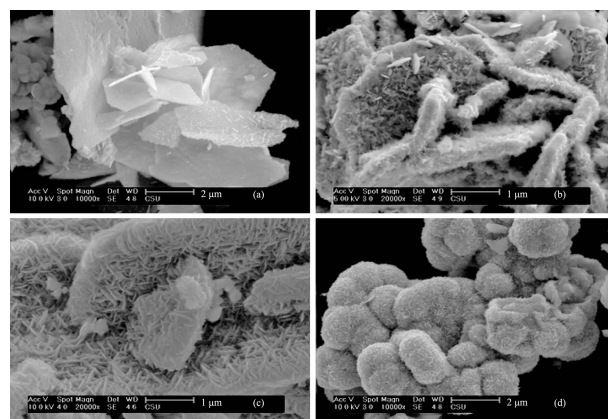
Fig.2 SEM and TEM images of CIS powders at different reaction temperatures

SEM 形貌普遍为图 2(c) 所示的“片簇”结构, 结合其 TEM 图 2(e) 可知, 该结构是在二维片状基体不断长大的同时, 规则“籽片”几乎垂直于基体表面进行有序排列而成, “籽片”厚度约为 20 nm 。图 2(d)、2(f) 分别为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CIS-4 样品的 SEM、TEM 图片, 在更高温度和压强作用下, 样品形貌已由片转变为球体结构, 球直径约为 400 nm , 而且图 2(d) 插图与图 2(f) 同时表明, 所得球体能进一步发生二维有序排列, 形成如图 2(d) 所示的“球簇”结构。

此外, 结合图 2(c)、2(d) 可知, 无论“片簇”还是“球簇”, 其整体外形均呈规则多边形。这从 TEM 分析得到进一步证明, 如图 2(f) 插图所示, 该多边形为类六边形结构, 边长约为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.3 初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比对粉体形貌的影响

因为不同初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比, 会造成反应物起始浓度的差异, 这也可能对样品形貌产生影响。为了考察初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比对产物形貌的影响, 选择 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CIS-5、CIS-6、CIS-3、CIS-7 样品进行 SEM 分析, 结果如图 3 所示。



(a) CIS-5 for 0.6; (b) CIS-6 for 0.8; (c) CIS-3 for 1.0; (d) CIS-7 for 1.2

图3 不同初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of CIS powders with different initial Cu/In molar ratio

由图 3 可知, 反应初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比对样品形貌存在重要影响。当初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比为 0.6 时(图 3(a)), 样品形貌以二维基底片为主, 基底片表面只有零星的“籽片”呈立体生长。增大初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比到 0.8(图 3(b)), 基底片表面呈立体生长的“籽片”明显增多, 但排列凌乱, 尺寸不均一。进一步增大至 1.0 后, 样品已形成完美的立体“片簇”结构(图 3(c))。当初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比增大到 1.2 时, 如图 3(d) 所示, “片簇”表面的“籽片”排列十分致密, 类似于“毛荔枝”结构。

由于 $n_{\text{Se}}/n_{\text{In}}$ 比恒定, 初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比的变化, 只造成起始反应体系中 Cu^{2+} 浓度 ($c_{\text{Cu}^{2+}}$) 的不同。所以, 调节起始反应体系中 $c_{\text{Cu}^{2+}}$, “片簇” 的致密度能得到有效调控。

2.4 粉体形貌对光吸收性能的影响

CuInSe_2 (CIS) 薄膜太阳能电池的结构中, 吸收层 CIS 的光吸收性能是影响电池光电转换效率的关键因素。为了考察不同形貌对样品光吸收性能的影响,

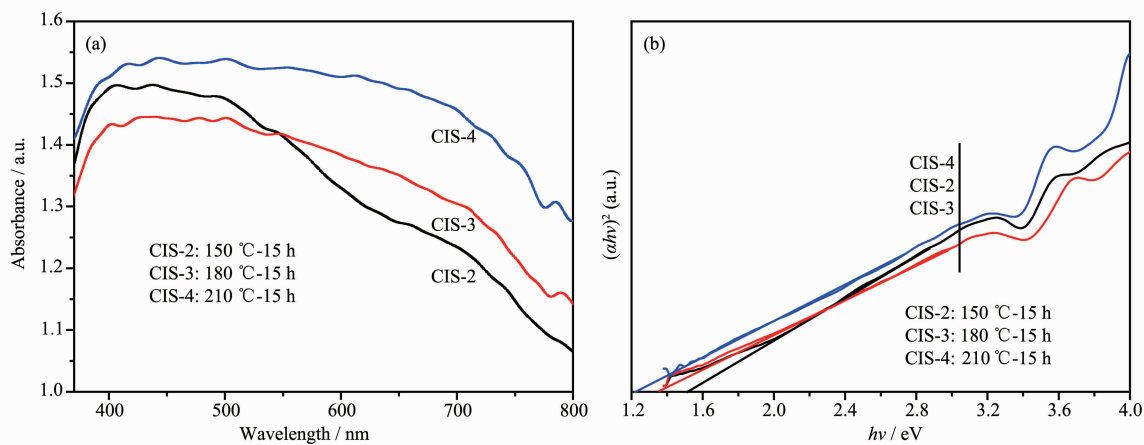


图 4 样品 CIS-2、CIS-3、CIS-4 的 UV-Vis 吸收光谱(a)及其禁带宽度计算图谱(b)

Fig.4 UV-Vis absorbance spectra (a) and the corresponding band gap (b) of CIS-2, CIS-3 and CIS-4 samples

选择 CIS-2、CIS-3、CIS-4 进行紫外-可见(UV-Vis)漫反射表征, 结果如图 4(a)所示。

图 4(a)为样品 CIS-2、CIS-3、CIS-4 的紫外-可见漫反射图谱。随着温度的升高, 样品的光吸收出现“红移”现象, 即样品在可见光区的吸光能力增强。

CIS-2 在短波区(<550 nm)的吸光度反常地高于 CIS-3, 结合 XRD 分析认为, 这可能是 CIS-2 样品中存在的 In_2Se_3 等禁带宽度大于 CuInSe_2 的杂相所致。

作为结晶半导体, CuInSe_2 能带附近的光吸收遵循如下方程式^[18]:

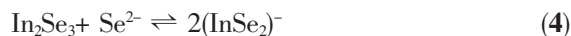
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (1)$$

式中 α 为光吸收系数, ν 为光频率, h 为普朗克常数, A 为常数, E_g 为能带隙。对于直接跃迁半导体 CuInSe_2 , $n=1$ ^[13]。依据方程式(1)作光吸收系数($\alpha h\nu$)²对能量($h\nu$)变化关系图, 并对所得曲线做切线, $\alpha h\nu=0$ 时对应的切线值即为样品的带隙 E_g , 结果如图 4(b)所示。样品 CIS-2、CIS-3、CIS-4 的带隙计算值分别为 1.52、1.36、1.24 eV, 比黄铜矿型 CuInSe_2 的理论带隙 1.04 eV 偏大(不考虑非纯黄铜矿 CIS-2)。分析认为, 除了受晶体缺陷的影响外, 主要是粉体新颖形貌及其量子尺寸效应造成的。温度升高, 晶粒尺寸增大, 量子尺寸效应随之减弱, 造成 CIS-4 的带隙比 CIS-3 有所降低。但是, 在实际应用中, 太阳光电转换的最佳带隙值约为 1.4 eV, 一般需要对 CuInSe_2 掺 Ga(CIGS)提高其带隙值^[19]。而上述 CIS-3、CIS-4 无需掺 Ga, 禁带宽度即得到不同程度宽化, 均有利于提高实际光电转换效率。

2.5 不同形貌形成机理探索

一般而言, 晶体材料的生长包括两个过程, 即

形核与长大。当反应溶质浓度达到过饱和, 经过一定孕育期后, 晶核形成并不断长大, 直至反应完全为止。在溶剂热过程中, 室温下即溶于溶剂乙二胺的单质 Se, 受到胺基团的亲核作用, 被还原成 Se^{2-} 离子。而 In^{3+} 因其在乙二胺中的稳定性较低, 优先与 Se^{2-} 发生反应, 形成微溶于乙二胺的稳定 In_2Se_3 化合物^[12](方程式 2)。同时, 根据 Li 等^[14]的研究, CuCl_2 中的 Cu^{2+} 在溶剂热过程中被还原为 Cu^+ 后, 受乙二胺中 N 元素的强螯合作用, 形成稳定的五元环状结构 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ (方程式 3, 乙二胺记为“en”)。随着反应温度及体系压强的升高, 微溶物 In_2Se_3 逐渐溶解, 按方程式(4)与 Se^{2-} 离子反应生成 $(\text{InSe}_2)^-$ 后, 进一步与 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 相互反应生成产物 CuInSe_2 (方程式 5)。



由方程(5)可知, 溶液中 $c_{(\text{InSe}_2)^-}$ 、 $c_{[\text{Cu}(\text{en})_2]^+}$ 浓度为影响 CuInSe_2 形核长大的关键因素。由于 $(\text{InSe}_2)^-$ 是微溶物 In_2Se_3 在高温高压作用下逐渐溶解生成的, 若将 In_2Se_3 看作母相, CuInSe_2 看作新相, 新相的形核

长大需要溶质离子从远离相界的地区扩散到相界面处参与反应。所以,相比于溶液中离子化程度高的 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$,母相 In_2Se_3 周围 $(\text{InSe}_2)^-$ 的浓度分布,对新相 CuInSe_2 的形核长大更具影响。当反应温度较低时,微溶物 In_2Se_3 的溶解速率较慢,使其周围 $(\text{InSe}_2)^-$ 的浓度较低,只能对母相 In_2Se_3 形成局部包覆,受环状 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 的模板化作用^[14], CuInSe_2 在某平面优先形核并不断长大,而其他位向的形核长大受到一定抑制,最终形成片状结构^[20]。逐渐升高反应温度, In_2Se_3 的溶解速率不断增大, $(\text{InSe}_2)^-$ 对母相 In_2Se_3 包覆范围也随之增大。当温度达到 210 °C 左右时, $(\text{InSe}_2)^-$ 对母相 In_2Se_3 形成完全包覆, CuInSe_2 在母相周围各位向上的形核趋势一致,无优先形核面,晶核同步长大后形成球状结构^[21]。

此外,“片簇”与“球簇”的有序排列,除了受环状 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 的模板化作用以外,体系中大量存在的“H-N-H”氢键也可能产生了有利的结构导向作用。而起始 $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 对片簇致密度的影响可能是形核率不同所致,当溶液中 $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 较低时, $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 优先在已有形核面形核长大,随着 $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 的增大,垂直于已有形核面的形核率也有所增加,最终导致“片簇”趋于致密。但是,“片簇”与“球簇”整体呈类六边形的原因,目前尚不太清楚,有待进一步研究。

3 结 论

(1) 采用溶剂热法,以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、Se 粉为原料,180 °C 即可合成纯黄铜矿型 CuInSe_2 粉体。实验操作简单,制备条件温和。

(2) 逐渐升高反应温度,样品依次呈现“片”、“片簇”、“球簇”等新颖形貌,而且反应初始 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比(即 Cu^{2+} 浓度)能有效调控片簇的致密度。结合晶体材料的“形核-长大”机制认为, $(\text{InSe}_2)^-$ 对母相 In_2Se_3 的包覆程度不同,直接导致样品为“片”或“球”状结构。而 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 与“H-N-H”氢键的结构导向作用,促使“片”或“球”进一步有序排列成类六边形“片簇”或“球簇”结构。

(3) 样品形貌对其光吸收性能具有重要影响。随着温度的升高,样品光吸收发生“红移”。其中, CIS-3、CIS-4 因具有新颖形貌,禁带宽度分别宽化至 1.36、1.24 eV,均有利于提高实际太阳光电转换效率。

参考文献:

- [1] Jackson P, Wurz R, Rau U, et al. *Prog. Photovoltaics*, **2007**, **15**(6):507-519
- [2] LI Jian(李健), ZHU Jie(朱洁). *Acta Energ. Sol. Sin. (Taiyangneng Xuebao)*, **2008**, **29**(3):312-318
- [3] Kapur V K, Bansal A, Le P, et al. *Thin Solid Films*, **2003**, **431**:53-57
- [4] NIE Hong-Bo(聂洪波), WANG Yan-Lai(王延来), NI Pei-Ran(倪培然), et al. *Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2008**, **27**(6): 591-597
- [5] ZHANG Zhi-An(张治安), LIU Fang-Yang(刘芳洋), LÜ Ying(吕莹), et al. *Chin. J. Nonferr. Metals(Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2007**, **17**(4):560-566
- [6] YANG Jian-Li(杨建立), JIN Zheng-Guo(靳正国), SHI Yong(石勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(11):1701-1704
- [7] Panthani M G, Akhavan V, Goodfellow B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(49):16770-16777
- [8] Tang J, Hinds S, Kelley S O, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(22):6906-6910
- [9] Grisaru H, Palchik O, Gedanken A, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(22):7148-7155
- [10] Chen H, Yu S M, Shin D W, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2010**, **5**(1):217-223
- [11] Zhang L, Liang J, Peng S J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **106**(2/3):296-300
- [12] Yang Y H, Chen Y T. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(35): 17370-17374
- [13] Feng J M, Han J J, Zhao X J. *Org. Coat.*, **2009**, **64**(2/3):268-273
- [14] Li B, Xie Y, Huang J X, et al. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**(17): 1456-1459
- [15] Chang C H, Ting J M. *Thin Solid Films*, **2009**, **517**(14):4174-4178
- [16] Wu C C, Shiau C Y, Ayele D W, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(14):4185-4190
- [17] Lee C H, Wu C H, Lu C H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, **93**(7):1879-1883
- [18] Guo Q, Kim S J, Kar M, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(9):2982-2987
- [19] Das K, Panda S K, Gorai S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**(10):2742-2750
- [20] Chun Y G, Kim K H, Yoon K H. *Thin Solid Films*, **2005**, **480**:46-49
- [21] Wooten A J, Werder D J, Williams D J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(44):16177-16188