

# 铜铟硒纳米粉体的水热合成与表征

蔡文, 赵寅生, 杨海龙, 向卫东

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘要:** 以水为溶剂、 $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  和 Se 粉为反应物、 $\text{NaBH}_4$  为还原剂采用低温水热法在  $200^\circ\text{C}$  反应 18h 得到了  $\text{CuInSe}_2$  纳米粉末. 用 X 射线粉末衍射仪、X 射线光电子能谱仪、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜对粉体的结构、形貌、成分进行表征. 研究表明: 所生成纳米粉末的平均颗粒直径在 100nm 左右; 反应温度和时间对产物的生成和形貌有重要影响, 在  $200^\circ\text{C}$  以上反应有利于获得黄铜矿型  $\text{CuInSe}_2$  纳米粉末的纯相, 且产物的尺寸随着反应时间的延长而增大. 并对  $\text{CuInSe}_2$  粉体的形成机理进行了简单探讨.

**关键词:** 铜铟硒; 半导体; 水热合成; 纳米粉体

**中图分类号:** O611; TB34

**文献标识码:** A

## Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{CuInSe}_2$ Nanopowders

CAI Wen, ZHAO Yinsheng, YANG Hailong, XIANG Weidong

(Department of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** Copper indium diselenide nanopowders were hydrothermally synthesized ( $200^\circ\text{C}$ , 18h) by using water as the solvent,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  and Se powder as the starting materials, sodium borohydride as the reductant respectively. X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were used to characterize the obtained nanopowders. The results demonstrate that the average diameter of the as-synthesized nanoparticles is around 100 nm; the reaction temperature is important for the formation of  $\text{CuInSe}_2$ , the powders prepared under the temperature above  $200^\circ\text{C}$  is pure  $\text{CuInSe}_2$  with chalcopyrite structure; time has a great effect on the morphologies of the as-prepared powders, the particle size increases as the reaction time is prolonged. Furthermore, a possible formation mechanism for product was also proposed.

**Key words:** Copper indium diselenide; semiconductor; hydrothermal route; nanopowders

黄铜矿型化合物铜铟硒 ( $\text{CuInSe}_2$ ) 属于 I-III-IV 族化合物半导体, 是一种最有应用前景的薄膜太阳能电池吸收层材料, 其吸收系数高达  $10^5$  数量级、带系适宜 (1.04 eV), 具有非常优良的抗干扰和抗辐射能力, 且容易实现 n 和 p 载流子类型的转换. 据报道,  $\text{CuInSe}_2$  太阳能电池的光电转换率已经达到将近 20%<sup>[1]</sup>. 研究者们已采用各种方法制备了  $\text{CuInSe}_2$  吸收层薄膜, 包括共蒸法<sup>[2]</sup>、溅射法<sup>[3-4]</sup>、分子单源前驱体热解法<sup>[5]</sup>、电沉积法<sup>[6]</sup>等, 然而这些工艺通常不是需要温度很高就是工艺设备投资较大, 因而制备成本非常高, 不利于大规模工业化生产. 相比之下, 制备  $\text{CuInSe}_2$  纳米颗粒的工艺不需要高成本的真空技术, 因而工艺相对简单且成本低廉. 为了降低成本, 研究者们先制备  $\text{CuInSe}_2$  粉末, 然后采用丝网印刷、溅射、幕涂法、滚涂法或者刮涂法等工艺将纳米颗粒转变成吸收层<sup>[7]</sup>. 最近, 水热及溶剂热工艺已经应用到低温合成三元黄铜矿型化合物纳米颗粒上<sup>[8-13]</sup>, 因为其工艺相对简单, 成本低廉, 且在水热和溶剂热条件下可以很好地控制产物的尺寸和形貌. 另外水热法避免了采用毒性的有机溶剂做反应介质. 本文采用一种低温水热法 ( $200^\circ\text{C}$ , 18h) 合成  $\text{CuInSe}_2$  纳米颗粒, 并对纳米颗粒进行了表征, 包括 XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscope), SAED (selected area electron diffraction), HRTEM (high resolution transmission electron microscope) 等手段.

收稿日期: 2010-11-30

基金项目: 国家自然科学基金 (50972107)

第一作者: 蔡文 (1982—), 男, 博士生, 主要研究方向为纳米光伏及信息功能材料. E-mail: caiwenego@yahoo.com.cn

通讯作者: 向卫东 (1962—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为纳米光电信息材料. E-mail: weidongxiang@yahoo.com.cn

## 1 实验部分

### 1.1 CuInSe<sub>2</sub> 纳米粉体的制备

反应试剂为 CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>、硒粉、去离子水,都为分析纯. 先使 2 mmol 硒粉与 NaBH<sub>4</sub> 反应生成 NaHSe, 然后将其溶解在去离子水中形成 NaHSe 溶液, 并不断滴加 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液调节 pH 值使其充分溶解形成溶液 A; 然后把 1 mmol 氯化铜和 1 mmol 氯化铟溶解在去离子水中形成溶液 B. 在不断搅拌下将溶液 B 倒入溶液 A 中, 并滴加去离子水形成 100 ml 混合溶液, 搅拌 15 min. 最后将混合溶液倒入容积为 100 ml 的聚四氟乙烯内衬压力釜中后密封, 在 200 °C 条件下分别恒温 16, 18, 24 h, 然后自然冷却至室温. 将所得产物分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤多次后置于 60 °C 的恒温干燥箱中干燥 5 h, 最后将收集的样品装入试剂袋中用于检测.

### 1.2 CuInSe<sub>2</sub> 纳米粉体的测试表征

所有的测试均在室温下进行. 将所得黑色粉末用 Bruker D8 X 射线衍射仪(XRD, 铜靶, 波长为 0.154 06 nm, 加速电压 40 kV, 扫描范围 10~70°, 扫描步长 0.02°)、AXIS ULTRA<sup>DLD</sup> 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS, 加速电压 15 kV)确定其晶型结构及物相组成. 用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(FESEM, 加速电压为 10 kV)和 Tecnai G2F20 型透射电子显微镜(TEM, 加速电压 200 KV)对所得样品的形貌进行表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CuInSe<sub>2</sub> 纳米粉体物相和成分分析

#### 2.1.1 XRD 分析及相形成机理探讨

由图 1 知 200 °C 反应样品的显著的衍射峰分别对应(112), (204/220), (116/312)晶面, 所得到样品为四方结构的 CuInSe<sub>2</sub> 晶体, 其组成和所有峰的强度都与标准卡(JCPDS card, NO 40-1487,  $a = 5.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.619 \text{ \AA}$ )完全一致, 没有二元硒化物、氧化物的峰, 表明所得到的产物为结晶性较好、纯度较高的 CuInSe<sub>2</sub> 晶体. 为了研究反应温度对形成 CuInSe<sub>2</sub> 晶相的影响, 在其他条件保持一致的情况下在 180 °C 合成了 CuInSe<sub>2</sub> 样品. 由图 1 知 180 °C 反应产物中有 CuSe, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和元素 Se 等杂质出现. 这是因为反应速度和反应温度有关. 温度越高, 反应物之间相互扩散的速度越大, 反应进行越快, 因而反应

速率越大. 反应温度通过影响反应的进度和结晶速度从而影响晶体的纯度. 本实验采用硒粉作为硒源、硼氢化钠为还原剂来制备 CuInSe<sub>2</sub>. 在此过程中, 通过采用硼氢化钠还原硒粉来获得 Se<sup>2-</sup>, 当反应温度从室温逐渐升高时, 所有的硒粉溶解形成 Se<sup>2-</sup>. Cu<sup>2+</sup> 和 Se<sup>2-</sup> 形成 CuSe, 随着反应温度升高, CuSe 逐渐溶解在溶液中. 同时 Se<sup>2-</sup> 和溶液中的自由 In<sup>3+</sup> 形成(InSe<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 溶解在溶液中<sup>[14-15]</sup>. Cu<sup>2+</sup> 在反应过程中被还原为 Cu<sup>+</sup>, 随后 Cu<sup>+</sup> 和溶液中的(InSe<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 形成 CuInSe<sub>2</sub> 纳米颗粒<sup>[13-18]</sup>. 在反应初期先生成 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和 CuSe 等杂质和部分 CuInSe<sub>2</sub>, 随后杂相消失, 反应通过消耗这些杂相来生成更多的 CuInSe<sub>2</sub> 相. 由于低温下反应速率较慢, Se<sup>2-</sup> 沉淀, 从而产生 Se 杂相. In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相则产生于 2(InSe<sub>2</sub>)<sup>-</sup> → In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Se<sup>2-</sup> 过程. 另外在低温下由于系统的还原性不足, 难以把所有的 Cu<sup>2+</sup> 还原为 Cu<sup>+</sup>, 因而产生了 CuSe 相. 研究发现, 反应温度低于 200 °C 时, 合成的产物中会有杂相出现, 低于 180 °C 时得不到 CuInSe<sub>2</sub> 相, 表明反应温度对 CuInSe<sub>2</sub> 纯相的形成起着重要的影响.

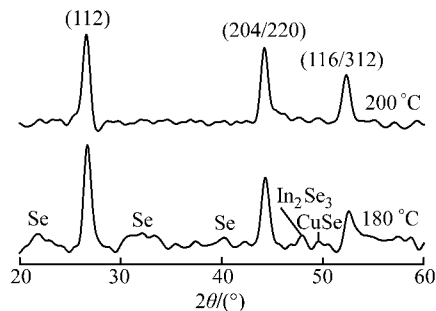


图 1 采用水热法在 200 °C 和 180 °C 下反应 18 h 制备的 CuInSe<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of the CuInSe<sub>2</sub> product prepared by the hydrothermal method at 200 °C and 180 °C respectively for 18 h

#### 2.1.2 XPS 分析

为了了解样品的元素成分及价态, 实验对在 200 °C 条件下所得 CuInSe<sub>2</sub> 样品进行了 XPS 测试. 图 2 表明: 样品中除了 C, O, Cu, In 和 Se 5 种元素外, 没有其他杂质峰(见图 2a), 这与 XRD 谱图分析一致. 图 2b 为 Cu2p 的核能谱, 所测到的 Cu2p<sub>3/2</sub> 和 Cu2p<sub>1/2</sub> 结合能峰值为 931.6 和 951.0 eV, 和文献报道的 Cu<sup>+</sup> 的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 结合能相符<sup>[19]</sup>. 另外 Cu<sup>2+</sup> 的 Cu2p<sub>3/2</sub> 伴峰通常在 954 eV 处, 但在谱图里没有出现, 表明在样品里仅存在 Cu<sup>+</sup>, 从而说明反应物中的 Cu<sup>2+</sup> 完全被还原为 1 价. 图 2c 中 In<sup>3+</sup> 的 3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub> 结合能分别为 441.2 和 452.1 eV, 图 2d 中

$\text{Se}^{2-}$  的 3d 结合能为 53.96 eV,都和报道的有关  $\text{CuInSe}_2$  的数据相符<sup>[19]</sup>.

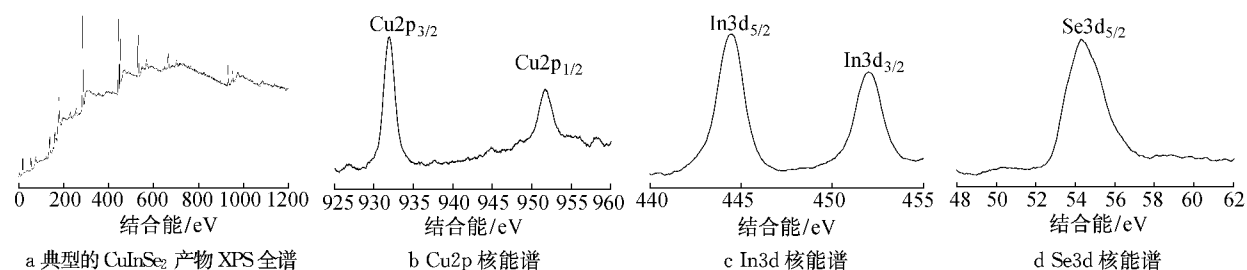


图2  $\text{CuInSe}_2$  样品的 XPS 谱

Fig.2 XPS spectra of the  $\text{CuInSe}_2$  product

## 2.2 $\text{CuInSe}_2$ 纳米粉体形貌和微观结构分析

### 2.2.1 SEM 分析

为了了解反应时间对产物微观结构和形貌的影响,在  $200^\circ\text{C}$  下,保持其他条件不变,通过缩短反应时间(16 h)和延长反应时间(24 h)合成了  $\text{CuInSe}_2$  样品,并对不同反应时间所得样品进行了 FE-SEM 测试.图 3 给出的是  $200^\circ\text{C}$  条件下不同反应阶段

$\text{CuInSe}_2$  产物的 FE-SEM 照片,可以看出在  $200^\circ\text{C}$  反应不同时间(16,18,24 h)得到的产物均是由大量的球形纳米颗粒组成.在高放大倍数下可以看到颗粒平均粒径在 100 nm 左右(图 3b).实验研究了反应时间对产物形貌的影响.随着反应时间从 16 h 延长至 24 h,产物颗粒尺寸逐渐增大(图 3a~f).

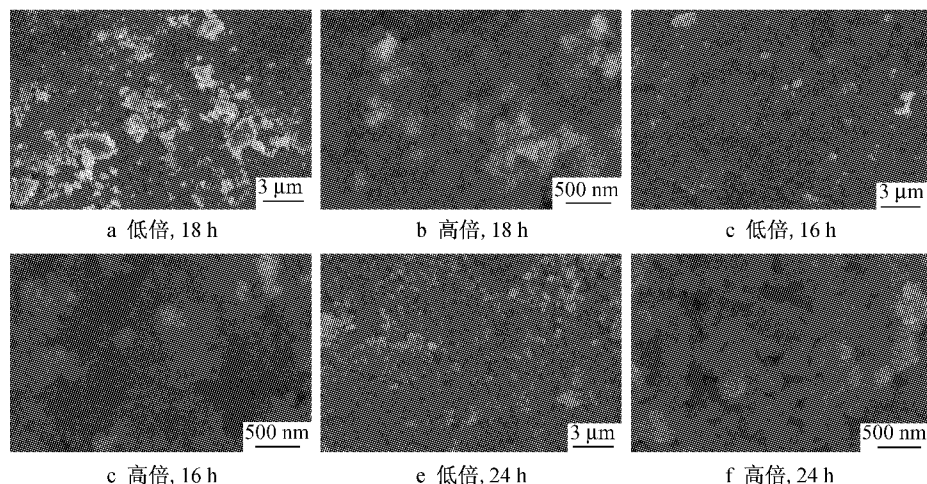


图3 在  $200^\circ\text{C}$  不同反应阶段  $\text{CuInSe}_2$  样品的低倍和高倍 FESEM 谱

Fig.3 Low magnification and high magnification FE-SEM images of as-prepared  $\text{CuInSe}_2$  samples by the hydrothermal process at  $200^\circ\text{C}$  for different reaction time

### 2.2.2 TEM, SAED 及 HRTEM 分析

为了进一步了解产物的微观结构和形貌,实验对在  $200^\circ\text{C}$  下反应 18 h 所得  $\text{CuInSe}_2$  样品进行了 TEM, SAED(selected area electron diffraction)和 HRTEM 测试.由图 4a 知  $\text{CuInSe}_2$  粉体是由纳米颗粒堆积而成,平均颗粒直径为 100 nm 左右,较大的球形颗粒是由小颗粒团聚生长而成,小颗粒的直径约为几十纳米,这和 SEM(图 3a,3b)十分吻合;图 4b 为样品选区电子衍射,可知制备的  $\text{CuInSe}_2$  粉体具有较为明显的多晶特征,其衍射环分别对应于四方  $\text{CuInSe}_2$  晶相的(112), (220/204)及(116/312)晶面.图 4c 是样品的 HRTEM 谱图,进一步证明了

$\text{CuInSe}_2$  样品良好的结晶性.

## 3 结论

采用硒粉为硒源,硼氢化钠为还原剂在低温水热条件( $200^\circ\text{C}$ )下制备了  $\text{CuInSe}_2$  纳米粉末.对样品的 SEM 和 TEM 测试表明  $\text{CuInSe}_2$  纳米粉末是由大量的球形纳米颗粒组成的,在  $200^\circ\text{C}$  下反应 18 h 制备出  $\text{CuInSe}_2$  产物的颗粒直径在 100 nm 左右.研究表明反应温度和时间对  $\text{CuInSe}_2$  产物的晶相和形貌产生很大影响.低于  $200^\circ\text{C}$ ,产物中会有  $\text{Cu}^{2+}$  等的硒化物及元素硒杂质出现.延长反应时间,产物颗

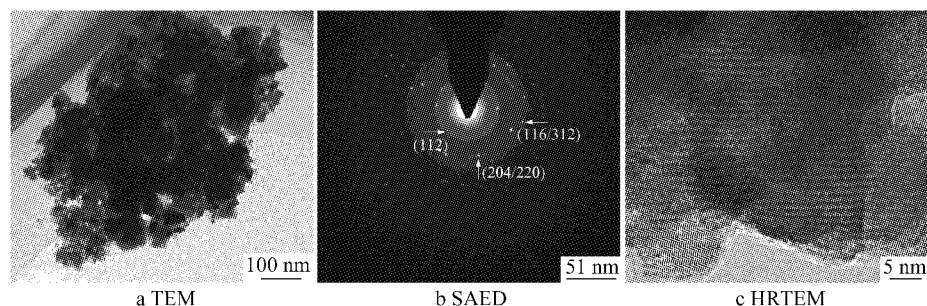


图4 在200℃下反应18 h所得CuInSe<sub>2</sub>样品的TEM, SAED, HRTEM谱

Fig.3 TEM, SAED and HRTEM image of the CuInSe<sub>2</sub> product prepared at 200℃ for 18 h

粒尺寸明显增大. 该方法操作简便且高效, 反应条件温和, 生产成本低廉, 无需添加任何模板、催化剂和表面活性剂, 有望实现低成本、大规模生产CuInSe<sub>2</sub>粉体.

#### 参考文献:

- [1] Cahen D, Gilet J-M, Schmitz C, et al. Room-temperature, electric field-induced creation of stable devices in CuInSe<sub>2</sub> crystals[J]. Science, 1992, 258(5080):271
- [2] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, et al. High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films [J]. Applied Physics Letters, 1994, 65 (2):198.
- [3] Terasako T, Uno Y, Kariya T, et al. Structural and optical properties of In-rich Cu-In-Se polycrystalline thin films prepared by chemical spray pyrolysis [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90 (3):262.
- [4] Yang L C, Cheng C Y, Fang J S. Characterization of polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> thin films deposited by sputtering and evaporation as a function of composition [J]. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(2-3):435.
- [5] Castro S L, Bailey S G, Raffaele R P, et al. Nanocrystalline chalcopyrite materials (CuInS<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>) via low temperature pyrolysis of molecular single-source precursors [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(16):3142.
- [6] Guillenmoles J F, Lusson A, Cowache P, et al. Recrystallization of electrodeposited copper indium diselenide thin films in an atmosphere of elemental selenium [J]. Advanced Materials, 1994, 6(5):376.
- [7] Norsworthy G, Leidholm C R, Halani A, et al. CIS film growth by metallic ink coating and selenization [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 60(2):127.
- [8] Han S K, Kong M G, Guo Y, et al. Synthesis of copper indium sulfide nanoparticles by solvothermal method [J]. Materials Letters, 2009, 63 (13-14):1192.
- [9] Chang C H, Ting J M. Phase, morphology, and dimension control of CIS powders prepared using a solvothermal process [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(14):4174.
- [10] Lu W L, Fu Y S, Tseng B H. Preparation and characterization of CuInSe<sub>2</sub> nano-particles [J]. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(2-3):637.
- [11] Jin Y, Tang K B, An C H, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of AgInSe<sub>2</sub> nanorods [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 253(1-4):429.
- [12] Jin Y, An C H, Tang K B, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of CuIn<sub>2.0</sub>Se<sub>3.5</sub> nanocrystallites [J]. Materials Letters, 2003, 57(26-27):4267.
- [13] Jiang Y, Wu Y, Mo X, et al. Elemental solvothermal reaction to produce ternary semiconductor CuInE<sub>2</sub> (E=S, Se) nanorods [J]. Inorganic Chemistry, 2000, 39(14):2964.
- [14] Li B, Xie Y, Huang J X, et al. Synthesis by a solvothermal route and characterization of CuInSe<sub>2</sub> nanowhiskers and nanoparticles [J]. Advanced Materials, 1999, 11(17):1456.
- [15] Zhang L, Liang J, Peng S J, et al. Solvothermal synthesis and optical characterization of chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub> microspheres [J]. Materials chemistry and physics, 2007, 106 (2-3):296.
- [16] Gorai S, Bhattacharya S, Liarokapis E, et al. Morphology controlled solvothermal synthesis of copper indium sulphide powder and its characterization [J]. Materials Letters, 2005, 59(28):3535.
- [17] Shen G Z, Chen D, Tang K B, et al. Polyol-mediated synthesis of porous nanocrystalline CuInS<sub>2</sub> foam [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254(1-2):75.
- [18] Hu H M, Yang B J, Liu X Y, et al. Large-scale growth of porous CuInS<sub>2</sub> microspheres [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7 (4):563.
- [19] Kim C R, Han S Y, Chang C H, et al. Synthesis and characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films for photovoltaic cells by a solution-based deposition method [J]. Current Applied Physics, 2010, 10 (3):S383.