

## 中文摘要

$\text{CuIn(S/Se)}_2$ (简称CIS)是一种直接带隙半导体材料,吸收系数高、带隙可调、转换效率高、性能稳定,并且具有优良的抗干扰、耐辐射能力而受到各国光伏研究人员的关注,成为最有发展前途的太阳能电池之一。通常晶粒边界存在着比较多的缺陷和杂质,它们增加了载流子复合率,从而导致电池性能的下降。但是对于CIS半导体材料,实验表明,其光电转换效率多晶所制薄膜要明显高于单晶薄膜。而理论计算结果也印证了这一点: CIGS晶粒边界处价带顶要比晶粒内部的价带顶低400meV,造成了空穴难以向晶粒边界移动,同时又不影响电子的移动。其最终结果是显著减小了电子与空穴在晶粒边界处的复合,而没有导致电荷迁移率的降低。这种性质对于多晶材料具有广泛的意义,而且对于多晶薄膜展示了广泛的应用前景。同时也吸引了人们对CIS薄膜材料的极大关注。

本论文主要内容如下:

1. 利用一步法,以乙酰丙酮铜( $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ),乙酰丙酮铟( $\text{In}(\text{acac})_3$ )以及硫代乙酰胺(TAA)为原料,在十六烷基三甲基溴化(CTAB)铵作用下,制备了 $\text{CuInS}_2$ 纳米颗粒。X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)分析结果显示:在以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为溶剂的体系中,得到的是六边形的纳米颗粒,样品分散性很好,晶体粒径在20~50 nm。在以邻二氯苯(DCB)为溶剂为溶剂的体系中,得到的样品晶体结构为四方相的黄铜矿。研究了反应条件对合成CIS粉体物相和形貌的影响。结果显示在DOP为溶剂的体系中温度与加料方式对样品物相与形貌有很大影响,而在DCB为溶剂体系中产CTAB对样品物相有调节作用。并测得制备的 $\text{CuInS}_2$ 样品的I-V曲线,显示了半导体整流特性。

2. 利用溶剂热法以一水合醋酸铜( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),氯化铟( $\text{InCl}_3$ ),二硫化碳( $\text{CS}_2$ )为主要原料制备了 $\text{CuInS}_2$ 纳米粉体。通过XRD和TEM分析表明:以苯甲醚(anisole)为溶剂在十八胺(ODA)作用下,在200℃下反应24h可以得到平均粒径大小大约为20nm左右,形状不规则的 $\text{CuInS}_2$ 纳米颗粒。当温度降至180℃或更低时样品颗粒尺寸不均匀,且其X射线衍射特征峰变弱。在120℃时有大量形貌不规则尺

寸不均一的小颗粒，同时观察到有六边形的晶片存在，从15nm~50nm分布不等。如果将时间延长至48小时样品的平均粒径大小为30nm，尺寸大小更加不均一，且与反应24h所得产物相比其分散性变得差一些。并测量其紫外-可见吸收，显示出对可见光波段的良好吸收。

关键词：太阳能电池；溶剂热；CIS；CuInS<sub>2</sub>

## Abstract

$\text{CuIn(S/Se)}_2$  (CIS) is one of the most promising solar cells and become significant on each country for its high performances, such as direct and tunable energy band gap, extraordinarily high absorption coefficient, long-term stability, high conversion efficiency, fine anti-interference and good radiation resistance. Generally, grain boundaries (GBs) are known to have high concentrations of defects and impurities that normally enhance recombination and thus adversely affect cell performance. As for the CIS semiconductor material, experiments show that the photoelectric conversion efficiency of polycrystalline thin films is significantly higher than that the system of single-crystal films. The theoretical results also confirmed this point: the interface between the grain interior (GI) and the grain boundary (GB) would lower the valence band maximum at the GB by 400 meV, which makes the holes difficult to move to the grain boundary without affecting the movement of electronic. As a result, electron-hole recombination must be diminished. This is achieved without the mobility-reducing charge defects at the GB. Generally, such behavior has a wide significance for polycrystalline materials and show us a broad application prospect of applications for polycrystalline films.

This thesis includes the following sections:

1. The compounds acetylacetonate copper, acetylacetonate indium and thioacetamide served as raw materials. With the influence of surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB),  $\text{CuInS}_2$  nanoparticles were prepared. The products were detected by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The results demonstrated that, when we chose dioctylphthalate (DOP) for solvent, the  $\text{CuInS}_2$  was composed of 20~50 nm monodispersed hexagonal nanocrystals. And when we chose o-dichlorobenzene for solvent, the crystal structure of  $\text{CuInS}_2$  is tetragonal chalcopyrite. The effects of reaction conditions on the synthesis of CIS powder structures and morphology had been studied. The results showed that in the DOP system, temperature and feeding methods had a significant impact on the structure and morphology of the  $\text{CuInS}_2$ . The I-V curves of the samples show their typical semiconductor rectifying

behavior.

2. With the compounds Copper (II) acetate monohydrate ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), indium trichloride ( $\text{InCl}_3$ ), and carbon disulfide ( $\text{CS}_2$ ) serving as raw materials,  $\text{CuInS}_2$  nanoparticles were prepared. The products were detected by XRD and TEM. The results demonstrated that, with the existence of ODA,  $\text{CuInS}_2$  nanoparticles were prepared in the anisole. At  $200^\circ\text{C}$  for 4h, the average size of the  $\text{CuInS}_2$  particles with irregular shapes was about 20nm. When the temperature dropped to  $180^\circ\text{C}$  or lower, the size of the particles turned to be more uniform, and their X-ray diffraction peaks became weaker. At  $120^\circ\text{C}$ , a large number of small nanoparticles with uniform size and irregular morphology were obtained. Hexagonal flake nanocrystals which size ranging from 15nm to 50nm were also observed. If extended to 48 hours, the average size of the sample turned to be 30nm. Compared with the 24h-reaction sample, the dispersion of the product became worse. Analysis of the room-temperature UV-vis absorption spectrum of the  $\text{CuInS}_2$  colloids revealed that the colloids absorb in the visible wavelength range, indicating a potential application as a solar absorber.

## 关于学位论文独立完成和内容创新的声明

本人向河南大学提出硕士学位申请。本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立完成的，对所研究的课题有新的见解。据我所知，除文中特别加以说明、标注和致谢的地方外，论文中不包括其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括其他人为获得任何教育、科研机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同事对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位申请人（学位论文作者）签名：陈星

2010年6月8日

## 关于学位论文著作权使用授权书

本人经河南大学审核批准授予硕士学位。作为学位论文的作者，本人完全了解并同意河南大学有关保留、使用学位论文的要求，即河南大学有权向国家图书馆、科研信息机构、数据收集机构和本校图书馆等提供学位论文（纸质文本和电子文本）以供公众检索、查阅。本人授权河南大学出于宣扬、展览学校学术发展和进行学术交流等目的，可以采取影印、缩印、扫描和拷贝等复制手段保存、汇编学位论文（纸质文本和电子文本）。

（涉及保密内容的学位论文在解密后适用本授权书）

学位获得者（学位论文作者）签名：陈星

2010年6月8日

学位论文指导教师签名：武峰

2010年6月18日

# 第一章 绪论

## 1.1 太阳能电池的研究背景与现状

### 1.1.1 太阳能电池产生的背景

人类社会的发展离不开能源的开发与利用，而能源问题早已成为人们关注的热门话题之一。石油，煤炭等常规能源(化石燃料)的储量在逐年减少，并且使用常规能源所造成的环境污染和气候恶化等问题给人类的生存和发展带来了巨大威胁。因此，人们对“可再生能源”、“绿色能源”的研究、开发和利用已经显得刻不容缓。其中太阳能由于其独特的优越性被人类认为是未来能源的最佳选择。

首先，太阳能在地球上分布非常广泛，基本不受地方区域性限制，而且取用十分方便；其次，太阳能清洁无污染，是环境友好型能源。有关研究计算表明，每年投射到地面上的太阳能为  $1.05 \times 10^{18}$  千瓦时，这相当于  $1.3 \times 10^{15}$  吨标准煤，相对于人类发展历史的有限年代而言，太阳能可以说是“取之不尽，用之不竭”的理想能源。而在太阳能的利用中，光伏技术是近些年来发展最快、也是人们最关注的研究领域。

19 世纪三十年代末，法国物理学家 A. E. 贝克勒尔发现，用两片金属浸入溶液构成的伏打电池，光照时会产生额外的伏打电势，他把这种现象称为“光生伏打效应”<sup>[1]</sup>。1883 年，固体光伏效应被人们所发现。从此以后人们就把能够产生光生伏打效应的器件称为“光伏器件”。由于半导体 P-N 结器件在太阳光下的光电转换效率最高，通常将这一类光伏器件称为“太阳能电池”，它可以把照射到其表面的太阳光能转换成电能并输出。

### 1.1.2 国外太阳能电池的现状

太阳能电池的出现，仿佛是一道曙光，尤其是其在航天领域的应用前景十分诱人，因此航天领域工作者对太阳能电池分外关注。1958 年，美国发射的“先锋

一号”人造卫星就是以太阳能电池作为电源，成为人类第一个利用太阳能供电的卫星。今天，各种人造卫星和空间飞行器上都已装上了太阳能电池的。70年代初，石油危机促进了新能源的开发，太阳能电池也由此转向地面应用，随着新技术不断进步，光电转换效率的不断提高，成本也随之大幅度下降。近年，太阳能电池已被人们用于生产、生活的诸多领域。1974年，美国首次成功试飞世界上第一架太阳能电池飞机，这激起人们对太阳能飞机研究的热潮，而太阳能汽车也发展很快。在建造太阳能电池发电站上，许多国家也取得了很大的进展。

### 1.1.3 我国太阳能电池发展简史<sup>[2]</sup>

1958年，我国开始进行太阳能电池的研制工作。1971年，在我国发射的第二颗人造卫星上，首次应用了国人研制的太阳能电池。1979年，我国开始利用半导体工业废次硅材料生产单晶硅太阳电池。20世纪80年代，随着我国引进国外太阳能电池关键设备和成套生产线及技术，先后建立多家单晶硅电池生产企业。到80年代后期，我国太阳能电池生产能力达到了4.5MW/年，初步形成了我国太阳能电池产业。2004年，我国太阳电池年产量达到50MW以上。2005~2006年，我国大陆包括正在建设的太阳能电池或太阳能电池组件产量已经有多家企业达到10MW，如宁波太阳能、海太阳能科技等。近几年我国太阳能电池又有了突飞猛进的发展。

我国将成为世界重要的光伏工业基地之一，特别是长江三角洲太阳能电池与组件生产，河北、辽宁硅片与太阳电池生产，天津非晶硅电池，四川多晶硅材料，珠江三角洲光伏应用产品包括非晶硅、晶硅电池等，将在我国初步形成一个光伏工业高技术产业链。

## 1.2 太阳电池的基本理论

### 1.2.1 光吸收

光子和固体中电子的相互作用有三种基本过程：吸收，自发发射和受激发射。

在太阳电池和光电探测器中起支配作用的有效过程是光吸收。光在半导体中的吸收过程可以分为本征吸收和非本征吸收。半导体能带图中，位于价带的一个电子，吸收光子的能量后越过禁带进入导带，在价带留下一个空穴，形成电子空穴对。这种由电子在能带间跃迁而形成的吸收过程称为本征吸收。在原子图像中，本征吸收可以理解为一个原子吸收一个光子后受到激发，使得一个共价电子变成了自由电子，同时在共价键断裂处留下一个空穴。实验发现，只有那些能量大于禁带宽度 $E_g$ 的光子，才能产生本征吸收。显然入射光子必须满足：

$$h\nu \geq h\nu_0 = E_g \quad (1-1)$$

或者

$$\frac{hc}{\lambda} \geq \frac{hc}{\lambda_0} = E_g \quad (1-2)$$

其中， $\nu_0$  与  $\lambda_0$  是刚好能产生本征吸收的光的频率和波长。称频率吸收限和波长吸收限。

对于一种禁带宽度为 $E_g$ 的半导体，必定存在着一极限波长 $\lambda_0$ ，当入射光的 $\lambda > \lambda_0$ 时，将不能在半导体中产生本征吸收。本征吸收的极限波长可表示为：

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{E_g} (\mu\text{m}) \quad (1-3)$$

以硅为例，它的带隙为1.12eV，其波长吸收极限 $\lambda_0$  是1.11  $\mu\text{m}$ 。除本征吸收外，半导体对光的吸收还包括激子吸收、杂质吸收、自由载流子吸收和晶格振动吸收等非本征吸收。半导体中对光的吸收中最重要的是本征吸收，本征吸收发生在极限波长 $\lambda_0$  以内，非本征吸收发生于 $\lambda_0$  之外。本征吸收系数比其他非本征吸收系数大几十倍到几万倍，所以在一般照射条件下只考虑本征吸收就可以了。

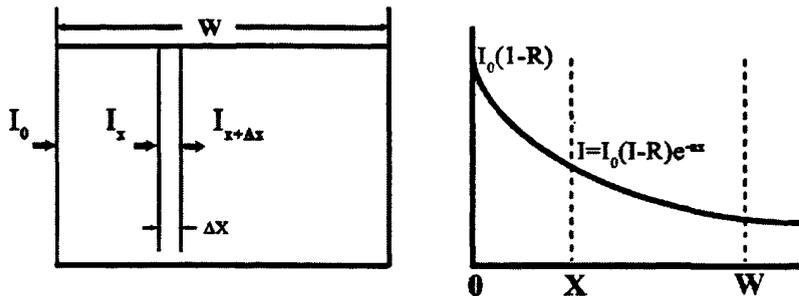


图 1-1 半导体的光吸收

光子能量大于等于禁带宽度时，能产生本征吸收，但并不意味着进入半导体内部可以立即产生吸收。如图1-1所示，当一强度为 $I_0$ 的光垂直表面进入半导体表面上时，扣除反射后，进入半导体的光强为 $I_0(1-R)$ ，在半导体内距表面 $x$ 处的光强 $I_x$ 遵守吸收定律：

$$I_x = I_0(1-R)e^{-ax} \quad (1-4)$$

其中 $a$ 是吸收系数， $R$ 是反射率。

### 1.2.2 P-N 结的光生伏特效应

用作太阳能电池的核心材料——半导体是一种导电性介于绝缘体与导体之间的物质。我们知道原子由带正电的原子核和带负电的电子组成，以硅原子为例，它的外层有4个电子，一定的轨道围绕原子核转动。如果原子受到了外来能量的作用，这些电子就有可能获得能量而脱离原来的轨道成为自由电子，同时在原来的位置上也会形成一个“空穴”。在理想的硅晶体中，自由电子与空穴的数目是相等的。当在硅晶体中掺入硼元素时，由于这些掺杂的原子有多余的空轨道而可以俘获电子，这样就成了空穴型半导体，用符号P表示；如果掺入能够释放电子的磷元素，它就成了电子型半导体，用符号N代表。

当P型半导体和N型半导体两种相接触时，由于它们费米能级不同，而载流子的浓度有显著差异，这样导致两种载流子会向对方进行扩散。于是在交界面便形成一个P-N结，结内的异种电荷产生内建电场，我们称之为势垒电场，它阻止载流

子继续向对方扩散，直到达到新的动态平衡状态，两边的费米能级相等(即两边化学势相等)时为止(如图1-2)。

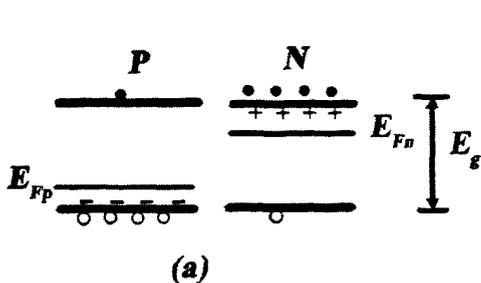


图 1-2(a) 接触前半导体能带图

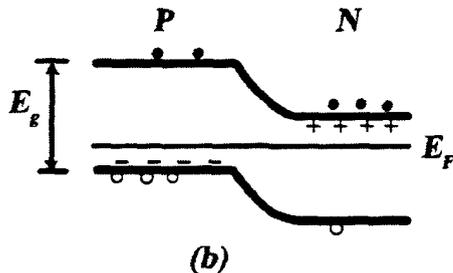


图 1-2(b) 接触后半导体能带图

太阳能电池就是通过半导体P-N结的光伏效应将光能转换为电能，它的基本工作原理是能带理论和光生伏特效应。

在太阳能电池受到阳光照射时，半导体吸收带隙能量大的光子，形成电子-空穴对。若电子空穴对产生于势垒区内部，电子空穴对立刻就会被很强的P-N结内建电场分离，空穴向P区运动，电子向N区运动，并被扫出势垒区；若电子-空穴对产生在P型半导体和N型半导体内部，由于热运动而在半导体内部运动，只要它们运动到势垒区边缘，其中属于少数载流子的部分就会立刻被内建电场扫入势垒区并进入对方，而属于多数载流子的部分，由于电场对于它们来说构成的是一个势垒，因而被阻挡在原来的半导体内部；这样就建立起从P型半导体到势垒区以及N型半导体到势垒区的少数载流子的浓度梯度，形成主要由少子产生的光生电流，这样，在P-N结两端便产生了电动势。这种现象就是上面所说的“光生伏打效应”。太阳能电池接上负载，则被结分开的光生载流子中就有部分把能量消耗于降低P-N结势垒，也即用于建立工作电压。而剩余光生载流子则用于产生光生电流，输出功率。光生伏特效应的原理可用图1-3(a), (b)所示的过程来表示。

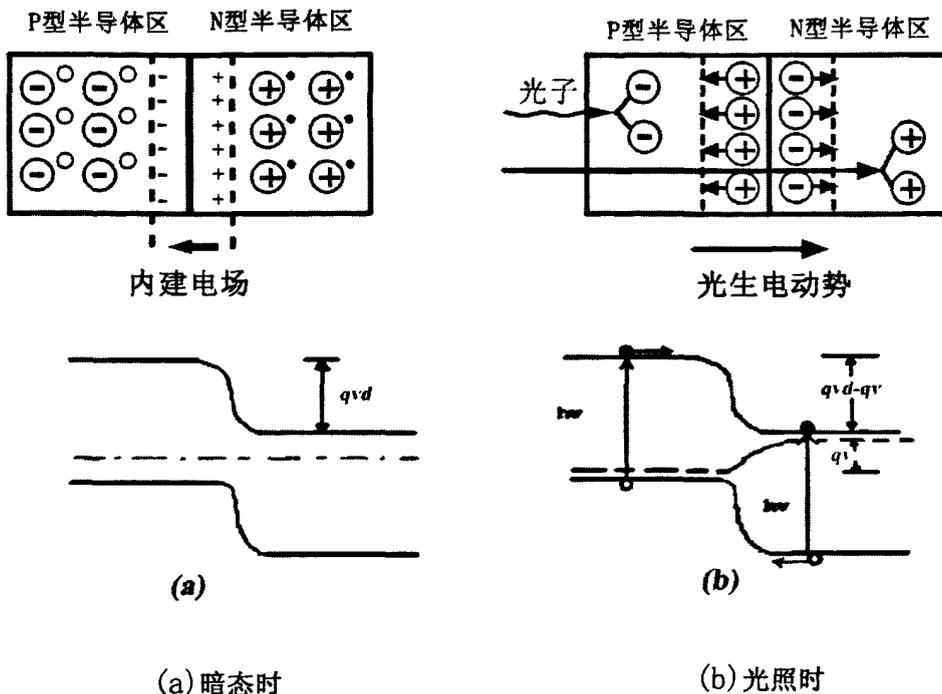


图1-3P-N结的光生伏特效

### 1.2.3 太阳光谱

太阳能电池的能量来源来自于太阳光，因此太阳光的强度与光谱(spectrum)就决定了太阳能电池的输出功率。有关太阳光的强度与光谱可以用光谱照度(spectrum irradiance)来表示。光谱照度与测量位置及太阳相对于地表的角度有关，这是因为太阳光在抵达地面之前，会经过大气层的吸收与散射。位置与角度的这两项因素，一般是以所谓的空气质量(air mass,AM)，例如，AM1代表在地表上，太阳正射的情况，此状态下的光强度为 $925\text{W/m}^2$ 。而AM1.5则代表在地表上，太阳以45度角入射的情况，此状态下的光强度为 $844\text{W/m}^2$ 。一般AM1.5被用来代表地表上，太阳的平均照度。

太阳表面的光谱与5743K的黑体辐射相当，入射到地球大气层外后谱分布可近似看成是不变的<sup>[3]</sup>。在大气层外，由于没有空气尘埃等，太阳光的强度最大，为 $1353\text{W/m}^2$ 。地面用太阳能电池通常用AM1.5太阳光谱和辐照强度为 $1000\text{W/m}^2$ 的数据

作为测试标准。利用5743K的黑体辐射公式对入射到地表的太阳光谱在不同能量区间的光子流密度和能量密度进行计算可以得到如下数据(见表1-1)。

表 1-1 AM1.5 (1000W/ m<sup>2</sup>) 太阳光谱能量窗口数据

能量区间 (eV)	1.0-2.0	1.0-3.0	1.0-4.0	1.0-5.0	0.9-3.0	2.6-4.0
光子流 $10^{21} s^{-1} \cdot cm^{-2}$	1.82	2.5	2.68	2.72	2.75	0.36
最大光电流 $\mu A \cdot cm^{-2}$	29.14	40	42.9	43.56	43.98	5.74
窗口总能量流 $\mu W \cdot cm^{-2}$	41.91	68	77.8	80.63	71.77	17.7
窗口所占比例 (%)	41.91	68	77.8	80.63	71.77	17.7

虽然太阳能存在能量密度低,而且受天气与时间限制等缺点,但其许多优点更是非常明显:分布广泛,能量丰富,取用方便,而且是既清洁又安全的绿色能源。综合天气因素的影响,若太阳能电池以10%的效率24小时连续运转,这样算得的平均电功率密度约为15W/m<sup>2</sup>。以此为标准可以得到不同面积太阳能电池的功率,如下数据(表1-2)。

表 1-2 不同面积太阳电池的平均功率

面积 (m <sup>2</sup> )	1	70	120	667
功率 (W)	15	1050	1800	10,005
24小时电能 (kWh)	0.36	25.2	43.2	240
面积 (km <sup>2</sup> )	1	100,000	1,000,000	
功率 (kW)	15,000	15亿	150亿	

由些可以看出,从太阳能中能够获得能量,可以能满足人们的基本生活需求,但是并不到满足人类工农业发展的全部需求。

#### 1.2.4 太阳能电池的分类

根据半导体材料的不同,大体上可将太阳能电池分为以下几类:硅太阳能电池;多元化合物半导体太阳能电池;功能高分子材料制备的大太阳能电池;纳米晶太阳能电池等。<sup>[4]</sup>不论以何种材料来制作电池,对太阳能电池材料一般的要求有:

半导体材料的禁带不能太宽；有较高的光电转换效率；材料本身对环境无污染；工业化生产且材料性能稳定。

### 单晶硅太阳能电池

硅系列太阳能电池中，单晶硅太阳能电池转换效率最高，技术也最为成熟。在大规模应用和工业生产中，单晶硅太阳能电池占据主导地位，但单晶硅材料价格高而且制备工艺相当繁琐。高性能单晶硅电池是建立在高质量单晶硅材料和相关的成熟的加工处理工艺基础上的。现在单晶硅的生产工艺已经比较成熟，在电池制作中，一般都采用表面织构化、发射区钝化，分区掺杂等技术。

为了节省高质量材料，寻找单晶硅电池的替代产品，现在发展了薄膜太阳能电池，其中以高温、快速制备为发展方向的多晶硅薄膜太阳能电池和叠层(多结)非晶硅太阳电池最为典型。

### 多晶硅薄膜太阳能电池

晶体硅太阳能电池一般都是在厚度250~450 $\mu\text{m}$ 的高质量硅片上制成的，这种硅片从提拉或浇铸的硅锭上锯割而成。<sup>[5]</sup>因此实际消耗的硅材料更多。为节省材料。从70年代中期人们开始在廉价衬底上沉积多晶硅薄膜，但生长的硅膜晶粒大小。为了获得大尺寸晶粒的薄膜，人们提出了很多方法。例如目前制备多晶硅薄膜电池多采用的化学气相沉积法。包括低压化学气相沉积(LPCVD)和等离子增强化学气相沉积(PECVD)工艺。液相外延法(LPPE)<sup>[6]</sup>和溅射沉积法也是制备多晶硅薄膜电池的方法。

### 非晶硅薄膜太阳能电池

开发太阳能电池的两个关键问题就是：提高转换效率和降低成本。由于非晶硅薄膜太阳能电池的成本低，便于大规模生产，普遍受到人们的重视并得到迅速发展<sup>[7]</sup>，近几年它的研制工作得到了迅速发展。以等离子增强化学气相沉积法(PECVD)制备的单结非晶硅太阳能电池转换效率已超过12.5%。<sup>[8]</sup>日本中央研究院制得的非晶硅电池的转换效率最高为13.2%<sup>[9]</sup>。南开大学制备出面积为20 $\times$ 20 $\text{m}^2$ 、

转换效率为8.28%的a-Si/a-Si 叠层太阳能电池。由于非晶硅的光学带隙为1.7eV,使材料本身对太阳辐射光谱的长波区域不敏感,限制了非晶硅太阳能电池的转换效率。此外,其光电效率会随着光照时间的延续而衰减,即所谓的光致衰退S-W 效应<sup>[10]</sup>,使得电池性能不稳定。

### 多元化合物薄膜太阳能电池

为了寻找单晶硅电池的替代品,人们除开发了多晶硅、非晶硅薄膜太阳能电池外。又不断研制其它材料的太阳能电池。其中主要包括镉系(硫化镉、碲化镉等)、砷化镓等 III-V 族化合物及铜铟(镓)硒(CIS/CIGS)薄膜电池等。硫化镉、碲化镉等镉系电池有较高的效率(16%),成本较单晶硅电池低,也易于大规模生产,但是该类太阳能电池稳定性差,而且镉有剧毒,并不属环境友好型材料,因此,并不是晶体硅太阳能电池最理想的替代。砷化镓系列的光伏电池效率常高(大于 30%),然而其造价也非常昂贵,因此目前仅适用于航天系统。

### 有机聚合物太阳能电池

在太阳能电池中,用聚合物作为太阳能电池材料是一个新的科研方向。其原理是利用不同氧化还原型聚合物的不同氧化还原电势,在导电材料(电极)表面进行多层复合,制成类似无机 P-N 结的单向导电装置。有机物太阳能电池制备工艺简单(真空蒸镀或涂敷),具有制造面积大、廉价、简易、柔性等优点,可以制备在可卷曲折叠的衬底上形成柔性的太阳能电池等优势,因此有机聚合物太阳能电池对大规模利用太阳能,提供廉价电能具有重要意义。目前,有机太阳能电池在特定条件下光电转换率已达 9.5%<sup>[11]</sup>,但以有机材料制备太阳能电池的研究仪刚开始。能否发展成为具有实用意义的产品,还有待于进一步研究探索。

### 纳米晶太阳能电池

Gratzel 等<sup>[12]</sup>人提出的染料敏化纳米二氧化钛薄膜为光阳极的太阳能电池(简称为 Gratzel 电池),其光电转换效率在模拟日光照射下已达 10%。Muakoshi 等<sup>[13]</sup>以纳米二氧化钛颗粒表面合成导电聚合物聚吡咯作为正负极间电荷运输的传导介

质，建立了一种固态光电池。Gratzel 等<sup>[14]</sup>用一种有机空穴导电材料代替液态电解质，结合吸附染料的纳米二氧化钛薄膜制成固态光电池，其单色光电转换效率达到 33%，使染料敏化纳米薄膜太阳能光电池的研究向实际应用迈出了一大步。电极材料  $\text{TiO}_2$  具备价格便宜、制备简单、无毒、稳定、应用范围广，且抗腐蚀性能好。但其禁带宽度为  $3.2\text{eV}$ <sup>[15]</sup> 吸收范围都在紫外区，因此需要染料敏化。为了吸附更多的染料分子，必须制备多孔、大比表面积的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜电极。染料敏化纳米薄膜太阳能电池多采用液态电解质作为电荷传输材料。液态电解质的选材范围广，电极电势易于调节，因此取得了一定成果。但液态电解质的缺点也是显而易见的如易导致敏化染料的脱附；溶剂挥发，可与敏化染料作用导致染料降解；密封工艺复杂。因此该类电池距离实际应用还需要大量的工作要做。

目前，综合各方面的因素进行考虑，人们把研究重点焦点主要集中在硅，铟化镉以及铜铟(镓)硒多元化合物几种材料上<sup>[16]</sup>。

### 1.3 铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池的特点及研究现状

#### 1.3.1 铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池的特点

铜铟(镓)硒薄膜(简写作 CIS 或 CIGS)是一种三元 I-III-VI 族化合物半导体，具有黄铜矿、闪锌矿两个同素异形的晶体结构，77K 时的带隙为  $E_g=1.04\text{eV}$ ，300K 时  $E_g=1.02\text{eV}$ ，其带隙对温度的变化不敏感，这类材料具有以下特点：

1. 铜铟(镓)硒多元化合物是自掺杂直接带隙半导体，对可见光具有十分良好的吸收能力，其吸收系数不低于  $4\times 10^4\text{cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。因此其电池可以做得很薄，大约有源层的厚度只须  $1\sim 2\mu\text{m}$  就可以了<sup>[18,19]</sup>。

2. 铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池的带隙可通过调整 In、Ga 的元素配比而进行调节，其带隙范围在  $1.04\text{eV}\sim 1.65\text{eV}$ <sup>[20]</sup> 之间变化，与太阳光谱具有十分良好的匹配性<sup>[21,22]</sup>。

3. 通过理论证明，铜铟镓硒晶体颗粒的能带结构具有十分特殊的性质，即

在颗粒边界带能发生弯曲<sup>[23,24]</sup>。带隙在晶粒边界较其在晶粒内部时增加,造成这一现象的主要原因是由价带顶向下弯曲。其结果是晶粒边界空穴浓度受到抑,这样就降低了电子、空穴对在晶粒边界的复合几率,这是铜铟(镓)硒多晶薄膜高于单晶薄膜光电效率的重要原因。

4. 铜铟(镓)硒化合物薄膜太阳能电池光电转换效率高。目前,最高效率由美国再生能源国家实验室(NREL)保持,已达 19.9%<sup>[25]</sup>,新的记录很有可能在不久之后会出现。

5. 铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池抗辐射能力强,实验证明铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池在长期的辐射后,其性能依然保持非常高的效率。其稳定性也非常表现得优秀,西门子太阳能电池公司制备的 CIGS 电池组件在室外测试设备上,经受 7 年的考验仍然显示着最初的性能。主要原因是:(1)铜铟(镓)硒薄膜具有较大的化学组成区间,即使偏离定比组成(Cu: In: Se=1:1:2)相当程度,依然具有黄铜矿结构以及相同的物理及化学特性<sup>[26]</sup>。

6. 铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池不仅对阳光有较高的转换效率,其对弱光的高转换率是其它太阳能电池无法比拟的,美国 Shell 光伏制造公司在加州光伏制造工厂屋顶安装了 0.25MW 的 CIGS 薄膜太阳能电池阵列发电系统。在阴天或阴暗气候条件下,CIGS 薄膜电池比其它太阳电池产品产生更多电能。因此,CIGS 薄膜太阳能电池在高纬度或光照条件并不是十分强烈的地区比其它太阳能电池更有利用价值。

正是由于铜铟(镓)硒多元化合物薄膜太阳能电池的这些优越性,使铜铟(镓)硒成为制作薄膜太阳能电池的优良材料而倍受人们关注。

### 1.3.2 铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池的发展现状

CIS(CIGS)太阳能电池的研究可追溯至 1974 年,由美国贝尔实验室开发出单晶  $\text{CuInSe}_2$ ,其转换效率为 5%。经过几十年的研制开发,其效率不断刷新,并早已经实现工业开发。由于 CIS 的出色性能和低廉的价格,很多发达国家都相继投

入大量经费和研究力量。目前,世界上有 8 个 CIS 生产公司:德国的 Würth Solar、日本本田、日本昭和壳牌、德国的 Sulfurcell、美国的 Global Solar、Daystar、Ascent 以及 Miasole 致力于 CIGS 薄膜光伏的商业化生产。表 1-3 所列的几家公司均已经进行产业化大规模生产。

表 1-3 CIGS 薄膜光伏组件

Table 1-3 CIGS Thin Film PV modules ranked by power

公司	电池	面积 cm <sup>2</sup>	转换效率 %	功率 W	年份
日本本田(Honda Soltec)	CIGS	6 716	13.9	93.3	2007
美国环球太阳能公司 (Global Solar)	CIGS	8 390	10.2*	88.9*	2005
美国壳牌太阳能公司 (Shell Solar)	CIGSS**	7 376	11.7*	86.1*	2005
日本本田(Honda Soltec)	CIGS	6 716	12.7	85.3	2006
德国伍尔特太阳能公司 (Würth Solar)	CIGS	6 500	13.0	84.6	2004
德国壳牌太阳能公司 (Shell Solar GmbH)	CIGSS	4 983	13.1	64.8	2003
美国壳牌太阳能公司 (Shell Solar)	CIGSS	3 626	12.8*	46.5*	2003
日本昭和壳牌石油公司 (Showa Shell)	CIGS	3 600	12.8	44.15	2003

注:\* 美国可再生能源实验室(NREL)测试;

\*\*CIGSS 为 Cu(In,Ga)(Se,S);

主要研究开发 CIS 的机构有德国的 the Center for Solar and Hydrogen Energy (ZSW); 瑞典的 Nordic Solar Energy; 日本的 Matsushita Electric、Showa Shell; 美国的 Martin Astronautics (LMA)、Global Solar Energy (GSE) International Solar Electric Technology (ISET)、Energy Photovoltaics (EPV)、Daystar Technologies、Shell Solar (前 Siemens Solar Industries, SSI)、Lockheed Optical Coating Laboratory, Inc.

(OCLI)。

我国在 CIS 薄膜太阳能电池方面的研究起步较晚。主要在南开大学、清华大学等高校里面进行。与国外相比, 研究水平还存在着比较大的差距。另外资金投入也很有限, 支持力度不足。目前南开大学制备的实验室样品代表了国内在 CIS 薄膜研研制领域的最好水平。尽管目前我国在该领域与国外相比有较大的差距。但是我国相关领域的研究却非常迅速, 已经成为许多科研人员奋斗的方向。相信我们一定会在不久赶超国外先进技术。

目前, CIS已经不仅限于 $\text{CuInSe}_2$ , 还可掺杂加入Ca, S等元素, 形成 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 、 $\text{CuIn(S, Se)}_2$ 、 $\text{Cu(InAl)Se}_2$ 、 $\text{Ca(In, Ga)(S, Se)}_2$ , 等一系列的材料。

## 1.4 薄膜太阳能电池的结构设计与制备

### 1.4.1 CIS(CIGS)太阳能电池的工作机理

太阳能电池的基本原理在上一章节已经作了简单描述。CIS太阳电池实际上是一个异质P-N结。以窗口层CdS层为N型半导体, 而以CIS层为弱的P型半导体。在这一个P-N节中形成了一个空间电荷区, 同时产生自建电场。当入射光线照射到电池表面的时候, 光子将透过禁带宽度较宽的CdS层进入到CIS层。能量足够大的光子( $h\nu > E_g$ )就可激发产生电子-空穴对。由于CIS为弱P型, 故空间电荷区在此侧较宽。较多的光子在空间电荷区就被吸收而产生的电子一空穴对, 并在内建电场的作用下迅速分离并漂移堡异质结边缘从而形成光电流。由于空间电荷区为耗尽区, 因而在CIS一侧的空间电荷区内光生载流子基本上没有损耗, 它是太阳电池的最主要的工作区。此外, 一部分光子还可能透过空间电荷区而进入到CIS层内部。此时光子激发产生的电子一空穴对很快被复合掉, 只有距离空间电荷区小于载流子扩散长度的区域产生的电子一空穴对才能扩散到空间电荷区面被收集形成光电流。

通过上述对太阳电池光电效应的简单描述, 我们可以看到, 对于效率较高的电池, 必须具有以下特点:

首先, 为了能够尽量多的收集光生载流子, 必须保证空间电荷区内具有较少

的缺陷态密度和悬挂键。这就要求形成异质结的CIS层与CdS层相接触的表面的界面态尽量地减少。

其次，为了使照射进入的光子能够被最大限度的吸收，同时吸收产生的电子-空穴对能够尽可能多的扩散到空间电荷区而形成有效光电流，在CIS层足够厚的情况下就必须增大载流子的扩散长度，即提高载流子寿命及其迁移率。这就需要降低CIS层内的缺陷态密度，减少复合中心。

#### 1.4.2 铜铟(镓)硒薄膜电池的结构

图1-4a是早期的CIGS电池的结构,其中CdS薄膜是直接带隙半导体材料,其带隙为2.42eV,具有纤锌矿结构,可用作CIGS电池的窗口层材料,同时作为n型半导体,与P型的CIGS构成异质结太阳能电池<sup>[1]</sup>图1-4b是当前CIGS电池的结构,相较前者有了比较大的变化。MgF<sub>2</sub>用以作为减反层。ZnO替代了CdS作为窗口层,其原因是原本用作窗口层的CdS对人体有害,并且材料带隙偏窄。ZnO禁带宽度为3.2eV,用它替代CdS作为窗口层可增加短波光的透过率,有利于吸收层光生载流子数目的增加,同时减少了重金属Cd的使用。但是,如用ZnO直接与CIGS层相接触构成异质结,存在晶格匹配不好的问题,它们的禁带宽度相差太大从而导致了异质结界面失配,由此带来的较多缺陷态降低了光电转换效率。而在它们之间增加一层很薄的CdS膜(80nm左右)作为缓冲层可以解决这个问题<sup>[27]</sup>,如图1-2b。对于如此之薄的过渡层用蒸发法制备很难保证其完整和致密,而化学水浴法制备的CdS薄膜可以做到这一点。也有人用ALCVD方法制作In<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>[28]</sup>完全取代CdS作为中间层,转化效率为13.5%。N.Naghavi等<sup>[29]</sup>对In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的性能作了研究,认为In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>与化学水浴法制备的CdS具有十分接近的性能。

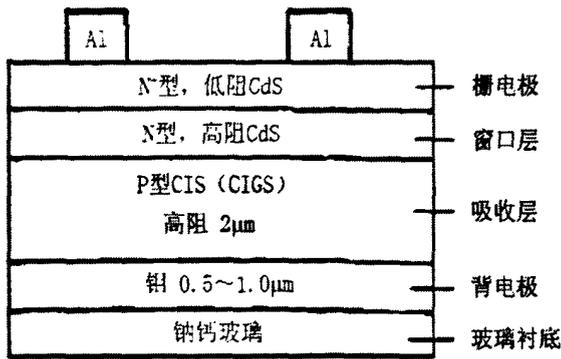


图1-4a 早期CIGS电池的结构

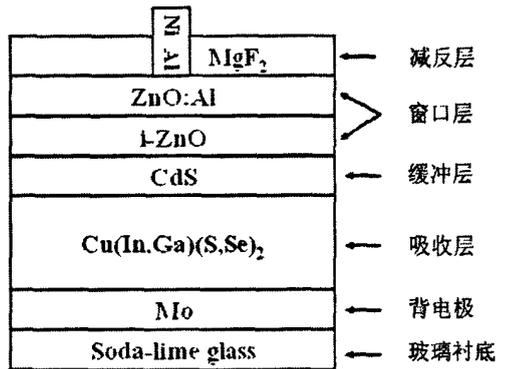


图1-4b 当前CIGS电池的结构

### 1.4.3 CIS 薄膜的制备技术

CIS薄膜的主要制备技术包括：Cu-In合金膜硒化法、真空蒸镀法、磁控溅射法、分子束外延技术、喷射热解法、Sol-Gel法和电沉积方法等。其中,蒸镀法所制备的CIS薄膜太阳能电池转换效率最高，但是需要高真空系统，造价较高，大面积制备均匀性较差。另外，电沉积方法制备CIS薄膜可实现大面积制备，价格低，制备效率高，制备系统稳定性好等特点，因而得到了广泛研究。

#### Cu-In(Ga)合金膜硒化法

Cu-In(Ga)合金膜硒化法的制备过程一般分为两步：首先制备出Cu-In(Ga)合金基层(称为预制层)，然后进行硒化处理得到CIS(CIGS)。Cu-In(Ga)预制层的制备方法有很多种，如蒸发、溅射、电沉积等，关键是如何精确控制Cu和In(Ga)的比例。第二步在硒化过程中，既可用H<sub>2</sub>Se气体，也可用固态Se。用H<sub>2</sub>Se气体得到的CIS(CIGS)样品质量较好，制得的CIS(CIGS)电池能量转化效率也较高，但H<sub>2</sub>Se是剧毒气体，且易燃，造价高，对保存、操作的要求非常严格，该方法受到限制。

#### 真空蒸镀法

该方法是在真空条件下，把金属合金或金属氧化物加热使其分子蒸发并沉积到玻璃表面，形成薄膜。这种方法应用较早，成本较低，用它来生产镀膜玻璃的主要缺点是薄膜的品种受到可蒸发材料的限制，其次较大尺寸的玻璃需要多个蒸发源，这样薄膜的均匀性比较难控制，成品的光学性能和膜的稳定性都不尽人意，

特别是膜层与玻璃基板间的附着很不牢固，产品使用寿命短。Zwciart<sup>[30]</sup>等通过控制蒸发速率、退火温度制备了CIS薄膜，对薄膜电学性质、不同制备工艺的反应机理进行了探讨性研究。Ramanatl<sup>[31]</sup>等人用三步共蒸发法制作的CIGS光电转换效率达到19.2%。

### 磁控溅射法

溅射过程可定义为因受到高能投射粒子的撞击而引起的靶粒子喷射。该技术是物理过程而不是化学过程。蒸发方法相比，溅射方法在制备CIS薄膜上具有以下很多优点：可以比较可靠地调节各元素的化学配比；薄膜的致密性高，附着力是蒸发膜的数倍；薄膜均匀性较好；靶材可连续使用较长时间；原材料的利用率高。该方法包括粉末溅射法与反就磁控溅射法。其中，沉积速率虽然能够控制，但是沉积速率非常低；磁控溅射法是生产小面积(2.5cm\*2.5cm)薄膜的颇有前途的技术，但是所用到的作为Se源的H<sub>2</sub>Se气体有毒，限制了该法的广泛应用。

### 喷涂热解法

喷涂热解法是将先驱原料溶解后喷涂在基底材料上，然后进行硒化或热处理，是一种有望低成本制备CIS先驱薄膜的方法。这种方法特别适合大面积光伏电池的需要。但是容易引入杂质相，主要是二元的氧化物、硫化物和硒化物。在热处理过程中分解产生的氯、碳会使CIS晶粒变小，在特殊的气氛中进行热处理可以降低杂质相的局部集中，增强CIS的晶体结构的生长。从目前的研发水平来看，此方法在沉积和硒化过程中仍需改进才能制备出单一相的CIS。采用喷雾热解获得的CuInSe<sub>2</sub>薄膜，一般为闪锌矿型结构。有人报道制备的CIS薄膜在873K,773K和673K经过短期热处理，可获得有效的黄铜矿型结构。

### Sol—Gel法

Sol-Gel 工艺是制备材料的湿化学方法中应用较广的一种方法。早在1846年Jebetmen就曾做过该方面的工作，而直到20世纪八十年代，该方法才引起人们的重视，并得到迅速发展成为一种很有发展前途的材料制备方法。Sol-Gel 法通常利用金属醇盐或其他盐类溶解在有机溶剂中形成均匀的溶液，溶液通过水解和缩聚反应形成溶胶，进一步的聚合反应经过溶胶-凝胶转变形成凝胶。在经过热处理，除

去凝胶中的剩余有机物和水分，最后形成所需的薄膜。Sol-Gel 工艺有许多优点：工艺设备简单；不需要任何真空条件或其他昂贵的设备，成本低，适于产业化生产；容易获得所需要的均匀相多组分体系，制备的薄膜组分纯度高，组分控制精确；很容易大面积地制膜；膜组分具有高度的均匀性。均匀性可达到纳米级甚至分子级水平。因此Sol-Gel法在材料制备中越来越受到材料科技工作者的重视。但是在利用Sol-Gel法制备CIGS薄膜时需要金属镓的醇盐，这使得制造成本较高，制备工艺复杂，因而限制了利用溶胶凝胶方法制备CIGS薄膜的应用。

### 电沉积方法

在低温沉积中，电沉积法是一种低成本制造CIGS先驱薄膜的最有潜力的方法。电沉积是一种电化学过程，也是一种氧化还原过程。电沉积制备CIS薄膜是利用阳离子和阴离子在电场作用下发生不同的氧化-还原反应而在基体材料上电沉积出所需的CIS薄膜。电沉积制备CIS和CIGS薄膜的优点有：沉积过程温度低；镀层与基体间不存在残余热应力，界面结合好；可以在各种形状复杂的表面和多孔表面制备均匀的薄膜；镀层的厚度、化学组成、结构及孔隙率能够精确控制；设备简单，投资少，可制得低成本、高效率 and 性能稳定的CIS和CIGS薄膜太阳能电池。

### 分子束外延技术

分子束外延(MBE)本质上是一种真空蒸发技术，从超高真空系统中的分子束或原子束进行外延淀积的方法。所谓“外延”就是在一定的单晶体材料衬底上，沿着衬底的某个指数晶面向外延伸生长一层单晶薄膜。外延单晶薄膜在纯度和性能上有可能比体单晶材料有明显的改善，而且用外延术可以制造很难用其他方法制造的大面积或特殊材料的单晶薄膜。White<sup>[32]</sup>等在单晶CdS基体上用分子束外延方法获得了CIS薄膜。他们以Cu, In和Se三种元素喷射为基础，利用液氮屏蔽板来分离分子束。三种元素的热源温度不同，以此控制它们的喷射速度。Cu和In沉积速度的比率是控制化学计量比的关键。该法的优点是可通过UHV分析技术获得生长过程中的薄膜表面结构、形貌、组分、深度轮廓和化学状态的信息。但是该技术蒸发速率缓慢，仪器设备昂贵。

#### 1.4.4 目前 CIS 电池制备上的问题

CIS (CIGS)太阳电池具有如此优异的性能,并且人类对其相关研究也进行了二三十年,然而其产业化水平在今天仍远不及硅系太阳能电池,其中的主要原因是存在 CIS(CIGS)本身以及薄膜制备中有许多因素对其性能有较大影响:材料内部结构的影响,衬底温度对薄膜结构的影响,掺镓的困难,沉积电位的影响。

##### 材料内部结构的影响

CIS 太阳能电池生产工艺重复性差,高效电池的成品率低,CIS 薄膜对原子配比及晶格匹配性要求往往依赖于制作过程中主要工艺参数的精密控制。由于 CIS 薄膜的基本特性及晶化状况还没有完全弄清楚,无法预测出 CIS 材料性能和器件性能,因此,目前在 CIS 薄膜太阳能电池制备过程中,缺乏控制膜生长的分析仪器。另外 CIS 薄膜与钼衬底间结合能力也比较差的,这也一定程度上导致了 CIS 太阳能电池成品率偏低。这些问题是世界各国研究 CIS 电池的焦点所在。

##### 衬底温度对薄膜结构的影响

CIS薄膜对受衬底温度影响比较大。通常情况下,如果衬底温度过低,那么所制薄膜的结晶性差,晶粒小,且不易生长单一黄铜矿结构的薄膜。这会影响薄膜的光学性能和电学性能,导致其物理性能变差。然而在较低的衬底温度下所制薄膜的化学计量比较好。如果衬底温度过高,会导致使薄膜中Se的含量不足,Cu/In 比值增大,薄膜的化学计量比会变差,会有 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 和 $\text{Cu}_2\text{S}$ 相出现。

##### 掺镓的困难

掺镓是制备CIGS的关键步骤。通过研究已经知道硒化时衬底温度的升高又是掺镓这一步骤的关键所在。固态源硒化法制各CIS薄膜工艺简单,而制备CIGS则有些困难。无论预先蒸发多少镓,硒化后得到的化合物通过XRD分析却找不到镓的硒化物。经分析与实验表明较低的温度下,镓和硒不发生反应生成 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 。只有在较高温度下,镓和硒才反应生成 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 。而在升温中生成的镓的一些化合物容易挥发,造成镓的流失。另外,在硒化升温过程中,开始阶段还没有形成CIGS化合

物, Ga会扩散到Mo导电层中。同理, 用Mo舟作为蒸发源加热到500℃以上时, Ga和Mo同样发生反应生成 $\text{Mo}_x\text{Ga}_y$ , 因而蒸发到衬底上的薄膜 $\text{Mo}_x\text{Ga}_y$ 占有很大的成分。

### 沉积电位的影响

采用电化学方法制备CIS和CIGS薄膜时, 要使Cu、In、Ga、Se四种元素共沉积, 就必须使它们的沉积电位尽可能接近或相等。根据能斯特方程式, Cu和Se的标准电极电势比Ga和In的高, 而Ga和In的比较接近。为使它们的沉积电位接近达到共沉积结晶, 必须适当地选择 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 的浓度以及调整溶液的pH值。也就是说, 在共沉积的情况下, 这几种元素的标准电极电位要接近, 因而调整元素的浓度或活性, 使它们的沉积电位较为相近。然而对于电沉积制备CIS和CIGS薄膜却很难。最实用的方法是用形成络合物达到调节它们活性的方法。采用络合剂是均衡元素共沉积电位最重要的方法。络合过程中, 会使电位漂移向更加负(或惰性较小)的数值。漂移程度取决于络合剂浓度及强度(即其离解常数)。

## 1.5 选题目的及研究内容

从1974年第一个CIS电池雏形的出现, 发展到到今天CIS电池大约20%的转换效率, 已经取得了巨大的进步, 而根据日本科学家小长井诚的预测, 多结系统的CIGS薄膜电池的转换效率应该在50%, 但是, 从2001年以后, 该类铜铟硒表面电池的转换效率没有更高的报道。在研究中, 发现, 对于铜铟(镓)硒薄膜太阳能电池, 有着非常奇特的结果, 多晶的铜铟(镓)硒薄膜电池的转换效率(20%以上)要明显地高于其单晶的转换效率(13.4%)<sup>[33,34]</sup>。

由于多晶铜铟硒薄膜的制备工艺要远远简易于单晶铜铟硒材料, 高效的铜铟硒薄膜太阳能电池的成本也可以因此而降低。对于多晶铜铟硒薄膜电池的光电转换效率高的原因的机理研究和认识<sup>[35-37]</sup>, 成为进一步提高铜铟硒薄膜电池光电转换效率的必由之路。因此, 从2002年以后, 研究者的目光又转向对铜铟硒薄膜内部结构的认识上。研究者通过各种方法, 制备了各种尺寸、各种形貌的铜铟硒材料<sup>[38-46]</sup>, 希望通过研究形貌和结构, 来研究在这些形貌对光电转换效率的影

响来解释原因。对CIS材料在纳米量级的制备与研究成为目前人们工作的热点之一。人们使许各种方法与纳米技术来制备尺寸在纳米量级的CIS材料<sup>[47,48]</sup>。希望通过改变CIS材料的尺寸与形貌来研究材料光电转换效率的变化。通过水热法, 溶剂热法, 一步法等方法已经制备出了不同结构的CIS纳米颗粒, 如棒状, 管状, 花瓶状等等<sup>[49,55]</sup>。

本论文的工作是通过常用的溶剂法、一步法等, 制备出具有一定形貌结构的CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒, 探讨反应中, 温度、时间等条件对其形貌的影响, 并最终寻求一条能够制备形貌可控的CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒的方法。并希望能够在制备出合适样品的基础上, 测试其物理性能。

本论文的主要内容包括以下几部分:

其一, 以邻苯二甲酸二辛酯为溶剂, 在十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂的作用下, 制备一定形貌的CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒, 并考查反应中, 温度, 时间等条件对产物形貌的影响。

其二, 以邻二氯苯为溶剂, 在十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂的作用下制备CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒, 发现了表面活性剂对产物的结晶性有调节作用。

其三, 利用溶剂热法制备CuInS<sub>2</sub>颗粒, 并考查反应温度、时间等条件对产物形貌与晶型的影响。

其四, 对所制备的CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒的光吸收等物理性能进行测定。

## 参考文献

1. 高桥清, 滨川圭弘, 後川昭雄. 太阳光发电[M].北京: 新时代出版社,1987.47
2. 席珍强, 陈君, 杨德仁.新能源 2000,22(12): 100
3. Chenming Hu, White R M. Solar Cells,1983: 58
4. 安其霖, 曹国琛. 李国欣等. 太阳能电池原理与工艺[M].上海: 上海科学技术出版社,1984.73
5. 郝云荣, 广西物理 2009,29.3 .51-53.
6. J H Werner, J K Arch, R Brendel, et al. Netherland 1994: 1823
7. D E Carlson, R Wroskic. J.Elect.Mater.,1997,(6):95
8. M Konagai, Fukuchif, H C Kang, et al. Tech Dig Int PVSEC-6, New Delhi, 1996:429.
9. A Y Ashid. Solar Energy Materials and Solar Cells 1994(34):291
10. D L Staebler, R Wroskic. Appl. Phys. Lett. 1977(31):292
11. E S Sean, J B. Christoph, S Sariciftcin, et al. Appl. Phys.Lett.,2001(78):841
12. B Oregan, M Grtzel. Nature,1991, (353):737
13. Murakoshik, R Kogure, Y Woda, et al. Chem. Lett.,1997,(5):471
14. U Bach , D Lupo , P Comte, et al. Nature,1998,(395):583
15. 戴松元, 王孔嘉, 邬钦崇, 等. 太阳能学报 1997,(18):228
16. I M Dharmadasa, J S Roberts, G Hill. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2005.88: 413
17. A M Hermann, C Gonzalez, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells.2001.70: 345
18. M V Yakushev, A V Hudryi, V F Gremenok, et al. Thin Solid Films, 2004, 452: 133
19. L Zhang, F D Jiang, J Y Feng. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2003.80: 483
20. W E Devaney, R A Mickelsen, W S Chert. et al. Final Technical Progress Report for the Period, July 1987,21
21. C M Hu, R M White. Solar Cells,1983: 58
22. Prince M B. J.Appl.Phys.1955.26(5): 534
23. C Persson, A Zunger. Phys.Rev.Lett.2003.91: 226401
24. D Fuertes Marrdn, S Sadewasser, A Meeder, et al. Phys. Rev B.2005.71: 033306
25. I Repins, M A Contreras, et al. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2008, 16: 235
26. 王兴孔. 青岛大学学报 2000,13: 85
27. 龚晓波. 铜铟硒薄膜太阳能电池的材料研究:(硕士学位论文).天津: 南开大学光电子研究所, 2002

28. S Spiering, D Hariskos, K Powalla, et al. *Thin Sol id Films*.2003, 431-432: 359
29. N Naghavi, I L Henriquez, V Laptev, et al. *Applied Surface Science*, 2004.222: 65
30. K Ramanathan et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2005 13, 205
31. K Remanathan, M A Contreras, et al. *Thin film solar cells. Prog. Photovoltaics.* 2003.11: 225
32. F R White, A H Clak, M C Gxaf. *Apply Physics.* 1979.50: 544
33. S Zweigart, D Schmid, J Kessler. *Journal of Crystal Growth.* 1995. 146: 233
34. C. H. Champness, *Proceedings of the 29th IEEE Conference (IEEE, Piscataway, 2002)*, p. 732
35. C Persson, A Zunger, *Phys Rev Lett.* 2003, 91, 266401
36. Y Yan, R Noufi, M M Al-Jassim, *Phys Rev Lett.* 2006, 96, 205501
37. Y Yan, C S Jiang, R Noufi, S H Wei, et al. *Phys Rev Lett.* 2007, 99, 235504
38. J Xiao, Y Xie, Y Xiong, R Tang, Y Qian, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1417-1420
39. A Zhang, Q Ma, M Lu, G Yu, Y Zhou, Z Qiu, *Crystal Growth & Design.* 2008, 8, 2402
40. W Du, X Qian, J Yin, Q Gong, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 8840
41. H Zhong, Y Zhou, M Ye, Y He, J Ye, C He, C Yang, Y Li, *Chem. Mater.* 2008, 20, 6434
42. X Gou, F Cheng, Y Shi, L Zhang, S Peng, J Chen, P Shen, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7222
43. D Pan, L An, Z Sun, W Hou, Y Yang, Z Yang, Y Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5620
44. W Han, L Yi, N Zhao, A Tang, M Gao, Z Tang, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 13152
45. R Xie, M Rutherford, X Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131
46. H Peng, C Xie, D T. Schoen, K McIlwrath, X Zhang, Y Cui, *Nano Lett.*, 2007, 7, 3734
47. A J Nozik, *Annu. ReV. Phys. Chem.* 2001, 52, 193
48. A J Nozik. *Physica E* 2002, 14, 115
49. Y Jiang, Y Wu, X Mo, W Yu, Y Xie, Y Qian. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 2964
50. J Xiao, Y Xie, R Tang, Y Qian. *J. Solid State Chem.* 2001, 161, 179
51. Y Cui, J Ren, G Chen, Y Qian, Y Xie. *Chem. Lett.* 2001, 3, 236
52. Y Jiang, Y Wu, Yuan S, B Xie, S Zhang, Y Qian. *J. Mater. Res.* 2001, 16, 2805
53. S H Choi, E G Kim, T Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2520
54. G Z Shen, D Chen, K B Tang, Z Fang, J Sheng, Y T Qian. *J. Cryst. Growth* 2003, 254, 75
55. K Das, A Datta, S Chaudhuri. *Cryst. Growth Des.* 2007, 7, 1547

## 第二章 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备

### 2.1 实验方法

#### 2.1.1 利用表面活性剂一步法合成纳米颗粒

表面活性剂在纳米材料的研究和应用领域已经起着不可或缺的作用。在纳米材料制备领域,利用表面活性剂分子在分散体系中形成的有序聚集体如胶束、反胶束和微乳相等性质成功制备了各种纳米材料。用表面活性剂进行改性是防止纳米粒子聚结的重要手段。一些有机化合物常常作为晶体生长的修饰剂和导向剂用于无机纳米材料的制备。

#### 2.1.2 利用溶剂热方法合成纳米材料

溶剂热法就是在水热法的基础上,于特定的密闭反应器(高压釜)中,采用有机溶剂作为反应体系,通过将反应体系加热至一定温度,在反应体系中产生高压环境而进行无机合成与材料制备的一种有效的方法。由于有机溶剂的多样性,且具有较低的沸点和各异的介电常数、极性、粘度等,因此可根据不同的溶剂体系和目标产物设计出新的合成路线,从而扩大了水热法的应用范围。在溶剂热法中,反应的成本很低而且样品也具有较好的结晶性能。它避免了以前制备纳米材料方法中使用较高的温度、有毒的反应物和特殊的设备这些缺点。通过对反应体系的控制能够得到具有不同形貌和性能的纳米粒子。

#### 2.1.3 药品

药品名称	纯度/规格	生产公司
十六烷基三甲基溴化铵	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
硫代乙酰胺	99%	Alfa Aesar
乙酰丙酮铜	98%	Alfa Aesar
乙酰丙酮铟	98%	Alfa Aesar

邻二氯苯	AR	成都市税科龙化工试剂厂
邻苯二甲酸二辛酯	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
十八烷基胺	90%	Alfa Aesar
一水合醋酸铜	AR	Alfa Aesar
无水三氯化铟	99.9%	Alfa Aesar
苯甲醚	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
二硫化碳	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯化亚铜	99%	Alfa Aesar
乙醇钠	AR	Alfa Aesar
十八烯	AR	Acros
三苯基磷	CP	上海振兴化工一厂有限公司
甲苯	AR	天津市富宇精细化工有限公司
乙硫醇	AR	Alfa Aesar
乙腈	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
无水乙醇	AR	安徽安特生物化学有限公司
无水甲醇	AR	上海振兴化工一厂有限公司

## 2.2 一步法制备 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒

### 2.2.1 以邻苯二甲酸二辛酯为溶剂制备 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒

选用邻苯二甲酸二辛酯为溶剂，在表面活性剂CTAB作用下制备CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒。具体操作步骤如下：

向100 mL三口烧瓶中加入30 mL 邻苯二甲酸二辛酯，加入0.73g(2mmol) 十六烷基三甲基溴化铵，加热至80℃，加入0.15g(2mmol)硫代乙酰胺，加入0.41g(1mmol) 乙酰丙酮铟，15分钟后加入0.26g(1mmol)乙酰丙酮铜，氮下保护下加热至180℃，应该进行2h(如图2-1所示)。

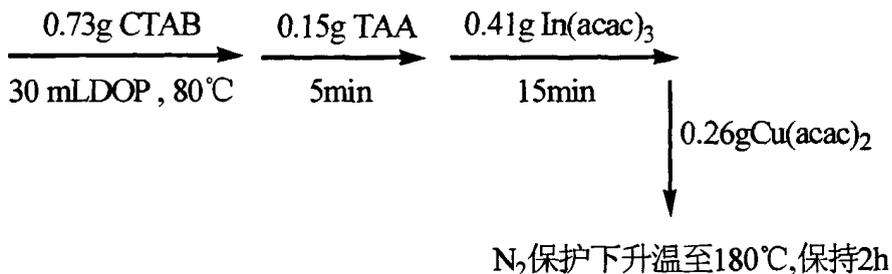


图2-1 以DOP为溶剂反应路线图

待反应体系回至室温，加入60 mL无水乙醇，离心，将所得的固相用丙酮、无水乙醇多次洗涤。在60°C下真空干燥4小时，得到黑色的固体样品。

### 2.2.2 以邻二氯苯为溶剂制备 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒

选用邻二氯苯为溶剂，在表面活性剂CTAB作用下制备CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒。具体操作步骤如下：

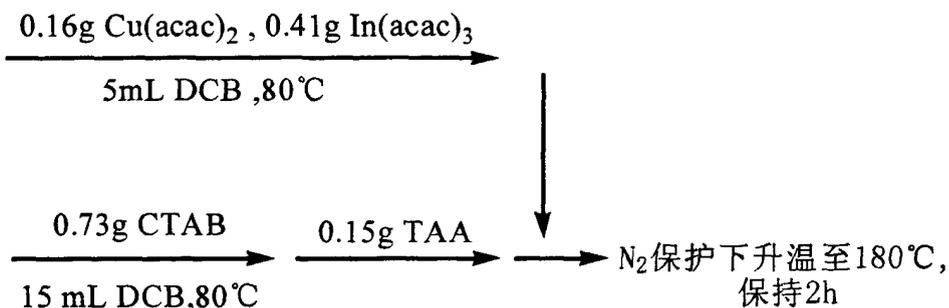


图 2-2 以 DCB 为溶剂反应路线图

向100 mL三口烧瓶中加入15 mL 邻二氯苯，加入0.73g(2mmol)十六烷基三甲基溴化铵，加热至80°C，加入 0.15g(2mmol)硫代乙酰胺，另取一支25 mL圆底烧瓶加入5 mL邻二氯苯、0.41g(1mmol) 乙酰丙酮铟以及0.26g(1mmol)乙酰丙酮铜，搅拌，加热至80°C。将其加入到三口烧瓶中。氮下保护下加热至180°C，应该进行2h(如图

2-2所示)。

待反应体系回至室温，加入40 mL无水乙醇，离心，并用丙酮、无水乙醇多次洗涤。在60℃下真空干燥4小时，得到黑色的固体样品。

### 2.3 利用溶剂热法制备 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒

选用苯甲醚为反应溶剂，以十八胺为表面活性剂，用溶剂热法制备CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒，具体操作步骤如下：

将0.079 g(0.4mmol)一水合醋酸铜，0.089 g(0.4mmol)InCl<sub>3</sub>和1.158 g(4.8mmol)十烷基胺添加到39 mL苯甲醚中，室温下将混合溶液搅拌均匀。然后将其加热至60~70℃，保持1h。将混合溶液转入到有聚四氟内衬的不锈钢高压反应釜中，然后将0.5 mL二硫化碳加入高压反应釜中。把高压釜放入烘箱中，保持200℃反应24小时。

取出高压反应釜，待其冷却到60℃时，将反应釜打开，滴加入几滴甲醇溶液到反应液中，出现沉淀，将沉淀用无水乙醇反复洗涤抽滤。将洗涤后的产物放在真空炉中，60℃下真空干燥4h，得到固体产物CuInS<sub>2</sub>。

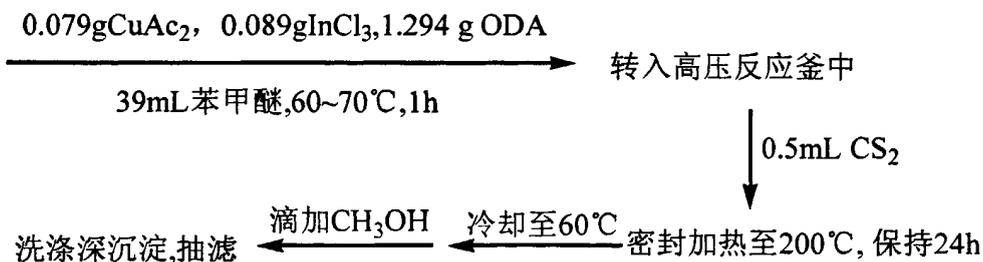


图 2-3 溶剂热法制备 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒反应路线图

### 2.4 测试方法

金属氧化物纳米粒子的组成和结构是决定其性能和应用的关键因素。借助多种表征手段对纳米粒子的性能和结构进行评价，对寻找合适的制备方法和方案具有指导和调控作用，对纳米材料的制备和应用来说也是重要的、必不可少的。纳米

材料的表征手段发展很快,而且一种粒子往往需要多种表征技术相结合,才能得到可靠的信息.这里将介绍几种常用的表征手段来表征纳米粒子的粒径、形貌、分散状况以及物相、晶体结构和表面分析。

#### 2.4.1 X 射线衍射(XRD)

利用 XRD 可以获得关于晶体结构、结晶性能等方面的信息。我们利用 XRD 研究了纳米晶的晶体结构、结晶性能和取向生长。样品结构由 MPD 型 X 射线粉末衍射仪(Philips X' Pert Pro, X 光采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线,  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ )表征,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。

#### 2.4.2 透射电子显微镜(TEM)

透射电镜的分辨率很高,可用来观察纳米粒子的形貌、粒径的分布和分散情况.许多有关纳米材料的研究,都采用透射电子显微镜作为表征手段之一。纳米材料的形貌观察、纳米材料的晶体精细结构观察是在日本电子株式会社生产的 JEM-2010 高分辨电子显微镜(HRTEM, 加速电压 200 kV)上进行的。

#### 2.4.3 光致发光光谱

光致发光光谱可以表征纳米颗粒的荧光特征。样品的荧光发射光谱是在美国 SPEX 公司生产的 SPEX F212 型荧光光谱仪上测定的。激发光源为氙灯,波长范围是 200~900 nm。

#### 2.4.4 表面光电压(spv)

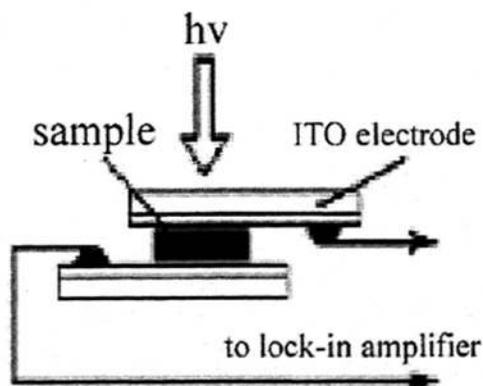


图 2-4 表面光电压测试装置示意图

表面光电压装置是由我们实验室自建的。单色光源是来自 500 W 的氙灯(CHF XQ500 W, 球形氙灯产自中国), 狭缝宽度是 1 mm, 一个锁相放大器(SR830-DSP, 产自美国)由同步光源开关器控制(SR540, 产自美国), 用来放大光伏信号。调节频率从 20 ~ 70 Hz, 光谱分辨是 1 nm。SPS 数据使用光度分度计归一化。测试样品放在 ITO 之间。装置示意图如图所示(图 3-4)。

#### 2.4.5 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)

FT-IR 光谱对于研究有机物中各个官能团的振动是行之有效的。我们主要采用该方法来检测有机无机复合体系中有机官能团的振动及研究无机纳米粒子的微结构及无机纳米粒子与有机物之间的键合情况。我们实验室配备了 Bruker IFS 66v/S 型傅立叶红外光谱仪。

#### 2.4.6 紫外可见吸收(UV-VIS)

紫外、可见光谱(UV-VIS)是电子光谱, 是物质在吸收 10 ~ 800nm 光波波长范围的光子所引起分子中电子能级跃迁时产生的吸收光谱。波长 < 200nm 的紫外光属于远紫外光, 由于被空气所吸收, 故亦称真空紫外光。该波段的吸收光谱属于真空紫外光谱。一般紫外可见光谱的波长范围: 200 ~ 1000 nm。紫外可见吸收光谱分析法常称为紫外可见分光光度法, 可用于结构鉴定和定量分析。我们测试的吸收光谱装置是用英国 UNICAM 公司的 HELIOS  $\alpha$  型紫外-可见吸收光谱上测定的(波长范围 190 ~ 1100 nm)。

## 第三章 一步法制备 $\text{CuInS}_2$ 纳米颗粒

### 3.1 引言

在表面活性剂作用下，一步法合成纳米颗粒是许多合成纳米材料工作者常用的方法。通过选用不同溶剂与不同表面活性剂对所制备的样品形貌有非常大的差异，显示了这一湿化学合成法制备纳米材料的形貌的多样性与有效性。反应中温度，时间，以及用料比例常对产物形貌与晶体结构有主要影响。

我们分别选用邻苯二甲酸二辛酯与邻二氯苯为溶剂，在表面活性十六烷基三甲基溴化铵作用下进行反应，期望得到具有一定形貌的  $\text{CuInS}_2$  纳米颗粒。通过 XRD 和 TEM 对产物结构和形貌的分析，在所制备的样品中，有大量的不规则纳米颗粒。并考查了反应中，时间，温度等条件对产物形貌与晶型的影响。在对反应条件进行总结优化后得到了形貌较为均一，结晶非常好的  $\text{CuInS}_2$  纳米颗粒。同时对产物的物理性能也作了一些测试。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 一步法制备 $\text{CuInS}_2$ 纳米颗粒

选用邻苯二甲酸二辛酯为溶剂时，制备  $\text{CuInS}_2$  纳米颗粒的实验主要是参考文献<sup>[1]</sup>，并用相应的改动。具体操作步骤见 3.2.1 节。

#### 3.2.2 表征方法

所得样品的形貌和尺寸通过透射电子显微镜(JEM-2010)来进行表征；样品结构由 MPD 型 X 射线粉末衍射仪(Philips X' Pert Pro, X 光采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )表征，管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA；样品的元素分析是由扫描电子显微镜(JSM5600LV)配合 Link ISIS X-射线能谱仪(英国 OXFORD 牛津仪器集团显微分析仪器公司制造)来进行表征。I-V 曲线经半导体性能表征系统(Keithley 4200-SCS)测定。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 透射电子显微镜(TEM)分析

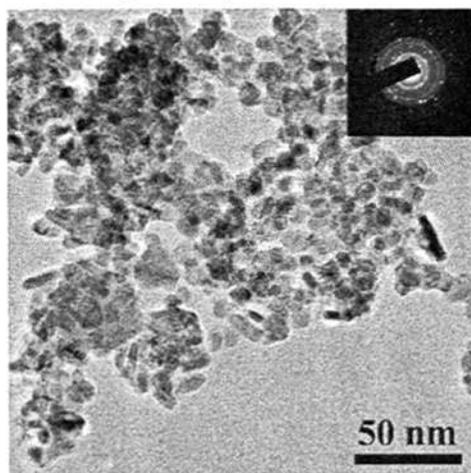


图 3-1 所得  $\text{CuInS}_2$  样品的透射电镜与电子衍射图片

从图 3-1 可以看出, 所制备的  $\text{CuInS}_2$  样品有大量不规则的纳米颗粒, 其尺寸在 15 nm 左右, 还有短棒状以及少量的片状的晶体存在。从电子衍射图上可以得出所得样品为多晶结构。

#### 3.3.2 样品 XRD 分析

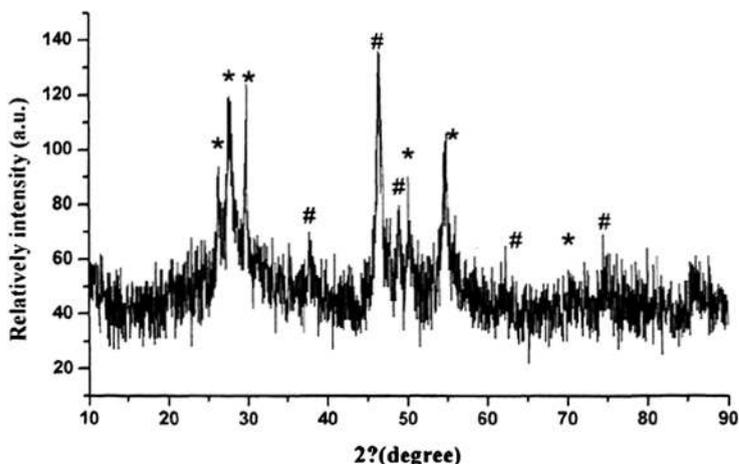


图 3-2 所得样品的 XRD 图

#所标为  $\text{Cu}_2\text{S}$  (JCPDS # 84-0206)的峰,

\*所标为  $\text{In}_2\text{S}_3$  (JCPDS \* 73-1366)的峰。

图3-2是所制备样品的XRD图谱,从图中可以看出,样品由六方晶系黄铜矿的 $\text{Cu}_2\text{S}$ 与四方晶系的 $\text{In}_2\text{S}_3$ 所组成。

### 3.3.3 样品成分分析

经过EDS测试分析所得产物能谱图(图3-3)与元素含量表(表3-1)如下:

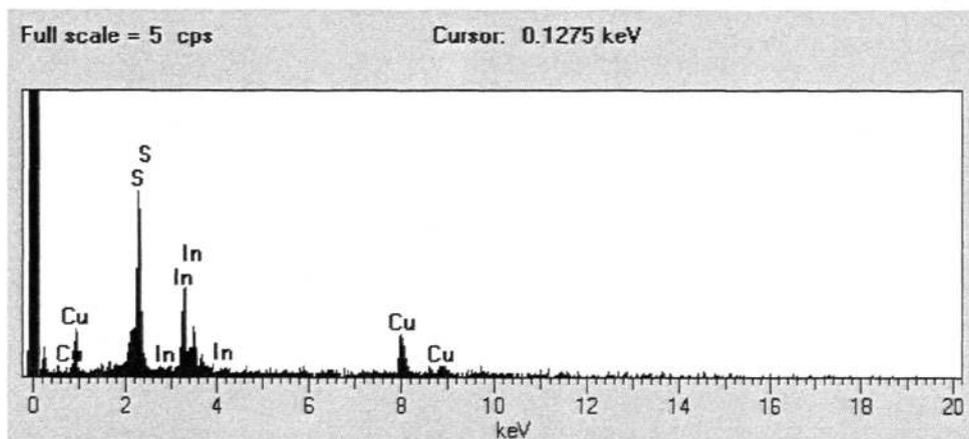


图3-3样品的EDS图谱

表3-1所制样品中各元素的含量

Elmt	Element / %	Atomic / %
S	24.37	46.11
Cu	32.66	31.18
In	42.97	22.71
Total	100.00	100.00

可以计算得元素间比例为:  $\text{In} : \text{Cu} : \text{S} = 1.0 : 1.3 : 2.0$ 。

## 3.4 反应条件对产物的影响

### 3.4.1 时间对产物的影响

为查时间对产物形貌与晶相的影响,在其它条件不变的情况下,我们做了多

组实验进行对比。在其它反应条件不变的情况下，将反应时间分别调为 1h, 4h, 8h。所得产物透射电镜与电子衍射如图 3-4:

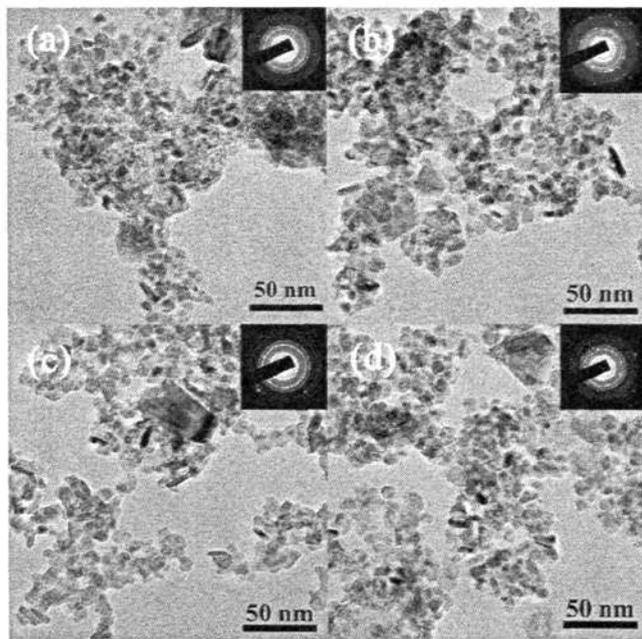


图3-4 各时间段所制样品的透射电镜与电子衍射图

(a), (b), (c), (d)分别对应反应时间为1h, 2h, 4h, 8h所制产物的TEM与电子衍射图

从图3-4可以看出，在其它条件不改变时，改变反应时间，产物的形貌并不发生明显的变化，晶粒大小也没有明显的改变。同时其电子衍射图谱也没有较明显变化。这说明一定范围内，时间对该反应的影响并不大。

通过测量所得样品的 XRD 分析(图 3-5)，可以看出在时间为 1h 时，产物由于时间较短，结晶型较差，随着时间处长，产物结晶度有所提高。样品由六方晶系黄铜矿的  $\text{Cu}_2\text{S}$  与四方晶系的  $\text{In}_2\text{S}_3$  所组成。

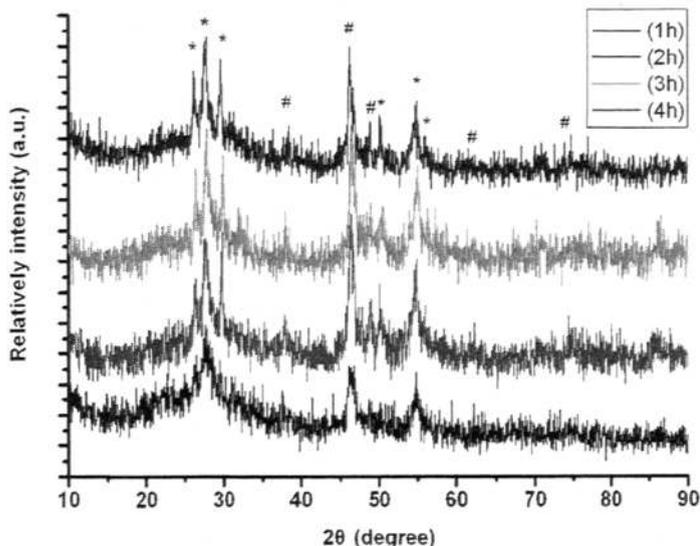


图3-5 各时间段所制样品的XRD图谱  
#所示为 $\text{Cu}_2\text{S}$  (JCPDS # 84-0206)的峰,  
\*所示为 $\text{In}_2\text{S}_3$  (JCPDS \* 73-1366)的峰。

为考查更长时间对反应结果的影响，我们将时间延长至了24h。其形貌与电子衍射如图3-6所示：

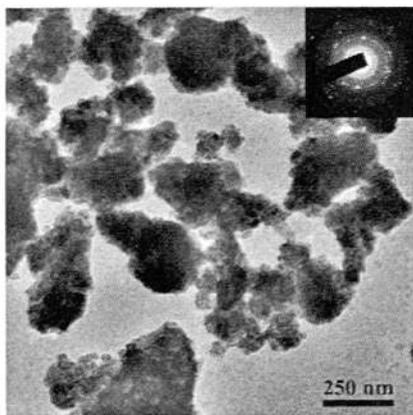


图 3-6 反应时间为 24h 所得产物的形貌与电子衍射图

由图 3-6 可以看出，当时间处长至 24h 时，产物分散性变差，原来不规则的小颗粒都已团聚在一起。说明在本反应中，时间过长对产物的形貌有较大影响，不利于制备分散性好的样品。

### 3.4.2 反应温度的影响

为查温度对产物形貌与晶相的影响,在其它条件不变的情况下,我们做了多组实验进行对比,反应温度分别为 $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ 所得产物的透射电镜与衍射图所示。

向100 mL三口烧瓶中加入30 mL 邻苯二甲酸二辛酯,加入0.73g(2mmol) 十六烷基三甲基溴化铵,加热至 $80^\circ\text{C}$ ,加入0.15g(2mmol)硫代乙酰胺,加入0.41g(1mmol)乙酰丙酮铟,15分钟后加入0.26g(1mmol)乙酰丙酮铜,氮下保护下加热至 $140^\circ\text{C}$ ,反应进行2h.待反应体系回至室温,加入40 mL无水乙醇,离心,并用丙酮、无水乙醇多次洗涤。在 $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥4小时,得到黑色的固体样品。相同条件下,将反应温度分别设为 $160^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ 。所得产物形貌与电子衍射如图3-7所示。

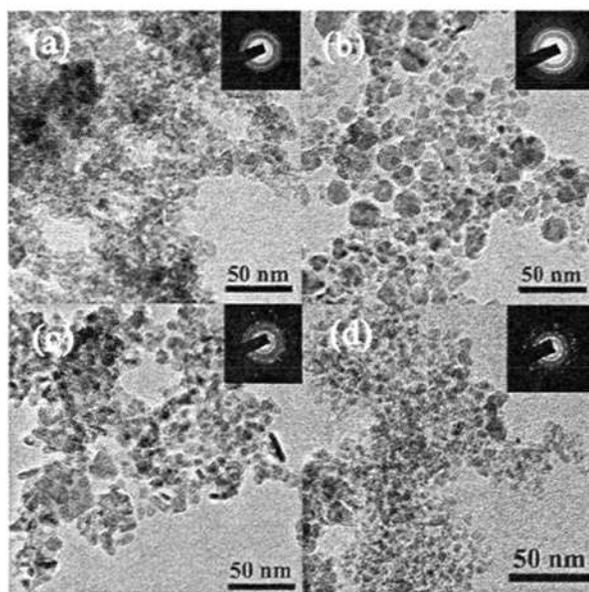


图3-7 不同温度下所得样品的透射电镜  
与电子衍射图

由图3-7可以看出,在反应温度为 $140^\circ\text{C}$ 时,产物分散性不好,晶粒尺寸较小,形貌不规则;在反应温度为 $160^\circ\text{C}$ 时,产物分散性良好,有大量六边形颗粒存在,尺寸在几个纳米到30 nm 之间;当反应温度为 $200^\circ\text{C}$ 时,产物形貌又变成不规则细

小颗粒，尺寸在5~8 nm之间。

结论，通过比较各温度下产物的形貌，发现综合形貌与分散性，反应温度在160℃与180℃结果较好。为了进一步观察当反应温度在160℃时的形貌随时间的变化，我们又在该条件下做了一系列时间以考查160℃时产物形貌与时间的关系。即在反应温度为160℃时，其它条件不加变化，再将反应时间依次将反应时间改为1h, 4h, 8h, 所得产物形貌与电子衍如图3-8所示。

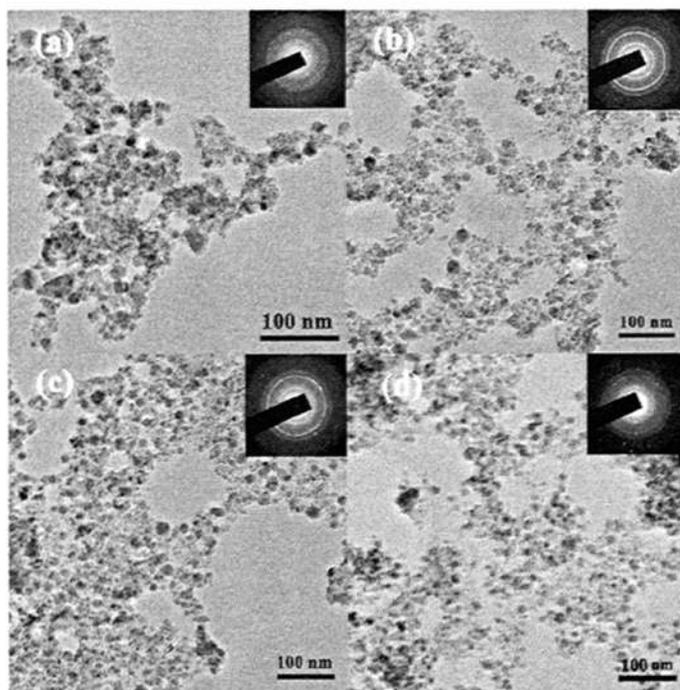


图 3-8 160℃下不同时间段所得产物的透射电镜与电子衍射图  
(a), (b), (c), (d)分别对应 1h, 2h, 4h, 8h 所得产物

由图3-8可以看到，当时间为1h时，产物中不规则的团聚体较多，当反应时间为2h,4h,以及8h时产物的形貌都是由纳米量级的颗粒组成，存在大量六边形的晶粒，尺寸不超过20 nm。

结论，通过对反应温度的改变，我们发现在本反应中，温度对产物的形貌有明显的影响，当温度为160℃,或者180℃时，产物形貌分散性好，形貌相对均匀。在反应条件为160℃时多为六边形纳米颗粒，反应温度为180℃时，多为不规则纳米颗粒并半有许多短棒状纳米颗粒。

### 3.4.3 反应浓度的影响

我们做了一系列不同浓度的反应，以考查投料浓度对产物形貌的影响，所得产物形貌与电子衍射如图3-9所示。

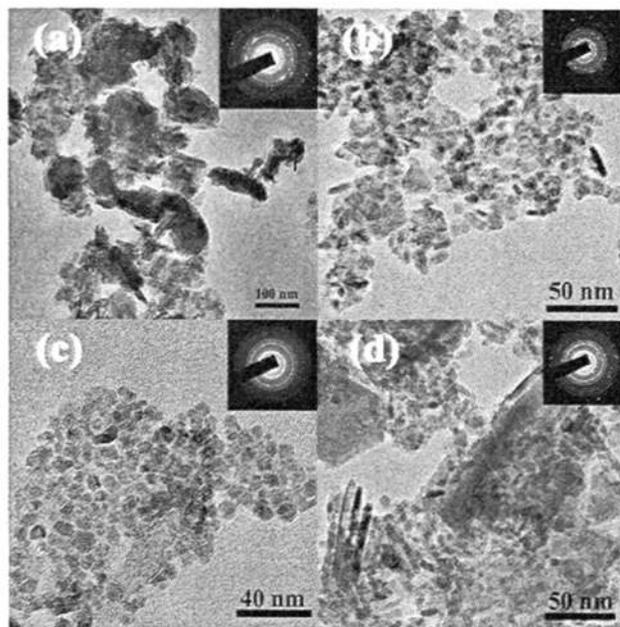


图 3-9 不同反应浓度所得产物的 TEM 与电子衍射图：

- (a)为将浓度增大至原来的 2 倍；
- (b)为原始浓度；
- (c)为浓度减为原浓度的 1/2；
- (d)为将浓度减至原浓度的 1/10。

从图 3-9 可以看出，在较高浓度下(图 3-9 (a))，产物中含有较多棒状团聚而成的聚集体；而在较低浓度下(图 3-9 (d))，与原浓度下所得产物相比，其所含棒状结构长度有明显增加，长者可以达到 70 nm 以上，同时也含有片状，及不规则的纳米颗粒。

### 3.4.4 反应中加料方式的影响

为考查实验中各药品加入方式对实验结果的影响，我们做了设计了不同的加料方式，并对实验结果进行了对比。

向100 mL三口烧瓶中加入25 mL 邻苯二甲酸二辛酯，加入0.73g(2mmol)六烷基三甲基溴化铵，加热至80℃，加入 0.15g(2mmol)硫代乙酰胺，另取一支25 mL圆底

烧瓶加入5 mL邻苯二甲酸二辛酯、0.41g(1mmol) 乙酰丙酮铜以及0.26g(1mmol)乙酰丙酮铜，搅拌，加热至80℃。将其加入到三口烧瓶中。氮下保护下加热至180℃，应该进行2h.待反应体系回至室温，加入40 mL无水乙醇，离心，并用丙酮、无水乙醇多次洗涤。在60℃下真空干燥4小时，得到黑色的固体样品。所得样品形貌与电子衍射如图3-10所示。

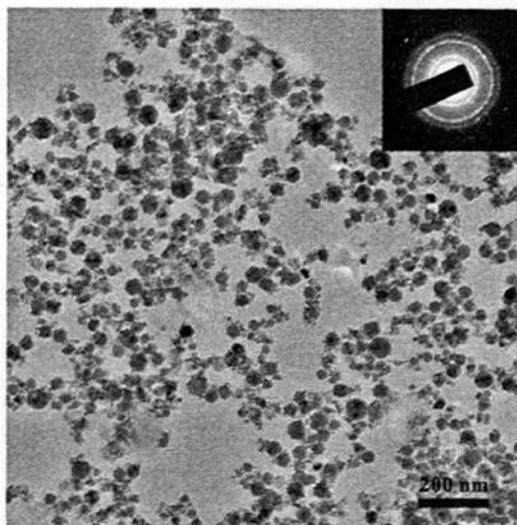


图3-10改变加料方式所得样品TEM与电子衍射图

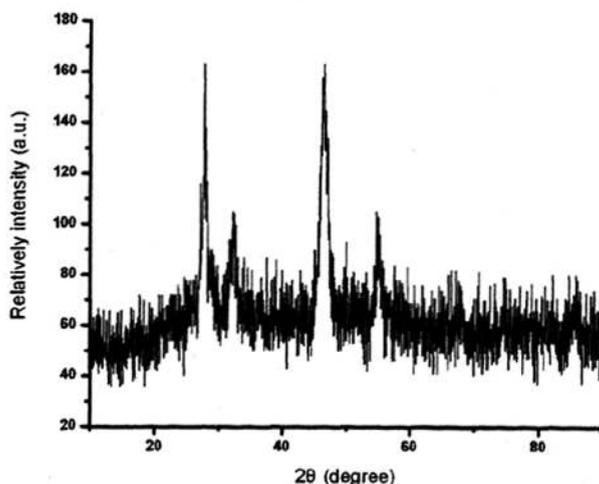


图 3-11 改变加料方式所得样品的 XRD 图

由图3-10可以看出，所得样品中基本上全由外形轮廓为六边形的纳米颗粒组

成，样品分散性很好，晶体粒径较为均匀，最大不超过50 nm。通过测量所得样品的XRD分析，所得产物的衍射峰与四方相黄铜矿结构对应得非常好如图3-11所示。由此可知该条件下进行反应制备的 $\text{CuInS}_2$ 结晶性非常好，可以得到良好的黄铜矿结构的产物。

### 3.4.5 反应溶剂的影响

为考查实验中反应溶剂对实验结果的影响，我们将反应溶剂改为邻二氯苯进行了实验，实验步骤见3.2.2节。所得的样品透射镜与电子衍射图如图3-12所示。由图3-12可以看出，样品中既含有尺寸较大的多边形(直径大约为70 nm)，同时又含有大量不规则的小颗粒(直径在4~8nm之间)。同时，通过测量所得样品的XRD分析，样品为典型的 $\text{CuInS}_2$ 的黄铜矿结构，并与标准谱图吻合得很好。(如图3-13所示)。

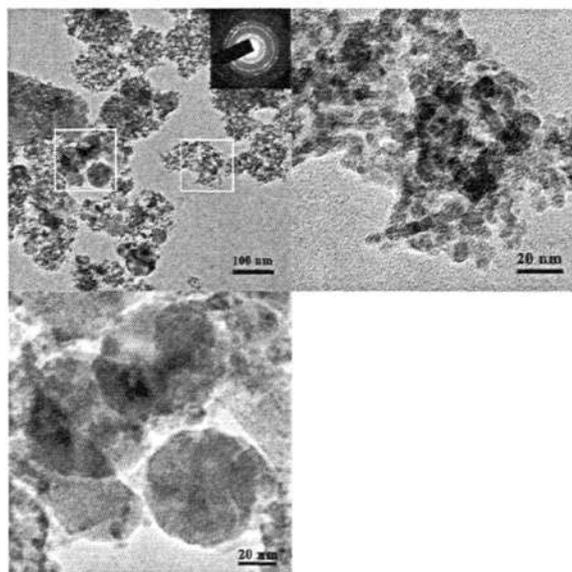


图 3-12 以 DCB 为溶剂所得样品 TEM 与电子衍射图

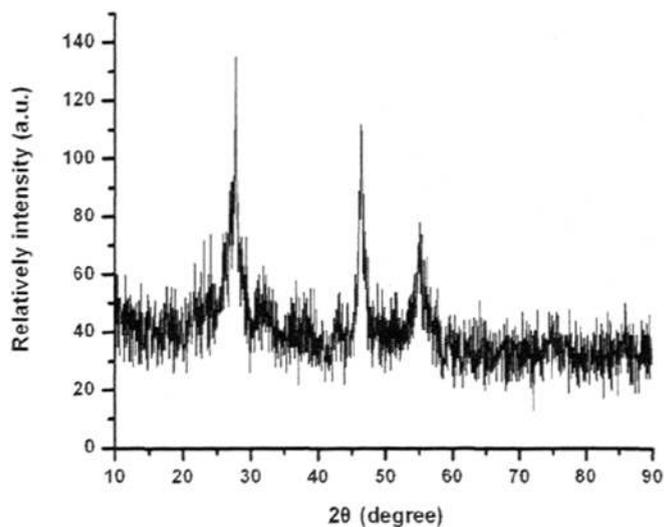


图 3-13 以 DCB 为溶剂所得样品 XRD

经过测量分析所得产物的能谱图如图3-14所示, 所得各元素含量如表3-2所示。

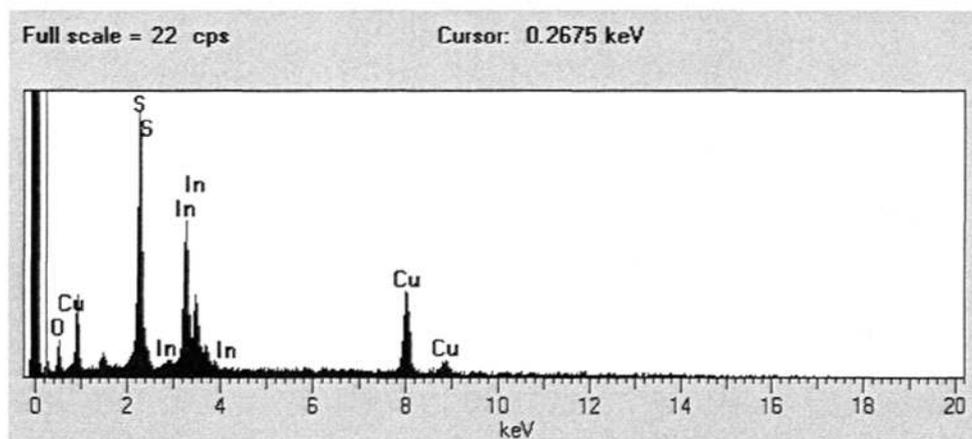


图3-14以DCB为溶剂所得样品的EDS图谱

表3-2以DCB为溶剂所得样品中各元素的含量

Elmt	Element / %	Atomic / %
S	21.42	40.52
Cu	42.07	40.19
In	36.51	19.29

经计量可得Cu: In: S=1: 0.48: 1 。

为研究表面活性剂CTAB在以DCB为溶剂的体系中对实验结果的影响,我们按不同的用量进行了多组实验。在其它反应条件不变情况下,将表面活性剂用量依次调为0 mmol, 0.5 mmol, 1mmol 以及4mmol。

经透射电镜分析,其形并无明显变化。但其XRD图谱(图3-15)随着CTAB用量的不同发生规律性的变化。

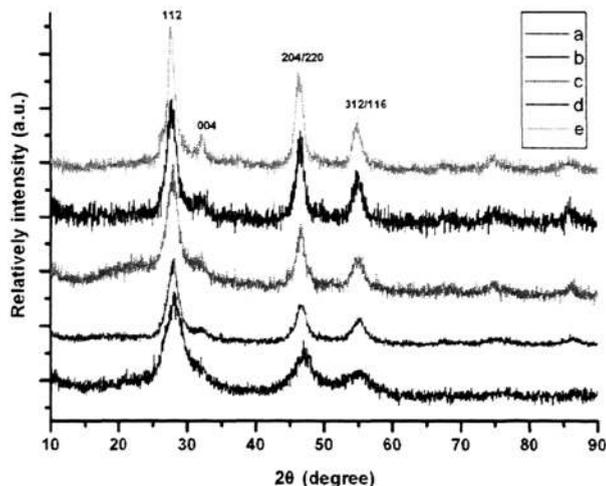


图 3-15 以 DCB 为溶剂不同用量的表面活性剂所得样品 XRD 图  
a,b,c,d,e 分别对应表面活性剂用量为 0mmol, 0.5mmol,  
1mmol, 2mmol, 4mmol

由图可以后看出当表面活性剂CTAB的用量改变时,其XRD谱图也出现相应变化,其004峰随着CTAB用量的增加而出现规律性的增强。说明CATB对产物的结晶

性有调节作用。

### 3.5 样品 I-V 曲线的测定

我们对样品的物理性能进行了测试，图3-16所制样品在暗态下的I-V曲线图。

由图中曲线可以知道，所得样品呈现出非常典型的半导体整流特性。

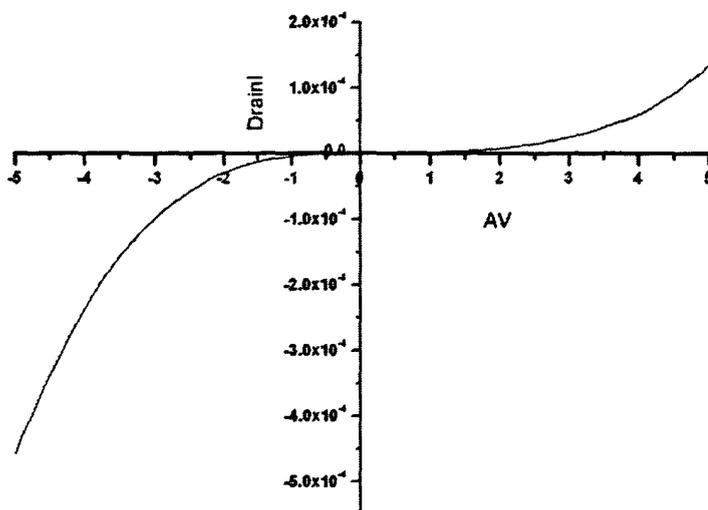


图 3-16 所得样品的 I-V 曲线图

### 3.6 结论

在以邻苯二甲酸二辛酯为溶剂，表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵的体系中，我们制备了CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒。通过调控反应进行的温度，反应时间，反应浓度，以及加料方式等条件，我们制得了形貌较为均匀的CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒，测定其晶型为黄铜矿结构，其XRD谱图与标准谱吻合得很好。说明用该方法制备CuInS<sub>2</sub>纳米粒子是可行的，这为合成纳米量级的CuInS<sub>2</sub>材料提供了一条可供参考的路线。而在以邻二氯苯为溶剂的实验中，制备了结晶性非常好的CuInS<sub>2</sub>纳米颗粒，并且发现表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵对反应所得产物的结晶性有调控作用。对制备样品进行的I-V测定显示了非常良好半导体的整流特性。

## 第四章 溶剂热法制备 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒

### 4.1 引言

水热和溶剂热合成是无机化学的一个重要分支<sup>[1]</sup>。水热合成研究从最初模拟地矿生成到沸石分子筛和其他晶体材料的合成已经经历了一百多年的历史<sup>[2]</sup>。在水热基础上的无机晶体溶剂热合成研究是近三十年发展起来的，Bibby等<sup>[3]</sup>人首次报道了从非水体系中合成沸石的方法，从而拉开了非水体系进行溶剂热合成无机材料的序幕。钱逸泰在96年利用溶剂热合成磷族元素化合物InAs在溶剂热合成方面具有划时代的意义<sup>[4]</sup>。随着纳米科学发展不断地走向成熟，要求化学工作者能对纳米微粒的制备、形状、分布、粒度、性能等方面进行深入的研究。大部分制备纳米微粒的方法是基于溶液合成，所涉及到的反应经常是在接近溶剂沸点时进行的。为了获得结晶度较好、单分散度较高的纳米微粒，一般都要求在相对较高的温度下合成。Alivisatos等<sup>[5]</sup>以三辛胺热分解金属配合物获得相应的氧化物纳米微粒。但这类高温溶剂不仅有毒，而且价格昂贵，因而无法进行大规模生产。对他们进行去离子、蒸发、提纯等处理也较难。尤其是，价格低廉的溶剂也具有沸点较低的限制性，要克服这个问题，可将溶剂置于密闭容器(如高压釜)，加热到一定温度，溶剂自身产生的压强远远大于环境压强，这样就能提高溶剂的有效沸点。这种溶剂热技术<sup>[6-7]</sup>由于有机溶剂的多样性，且具有较低的沸点和各异的介电常数、极性、粘度等，因此可根据不同的溶剂体系和目标产物设计出新的合成路线，从而扩大了水热法的应用范围。通过选择苯、N-N二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙二胺等非水溶剂，利用溶剂热合成技术在较低的温度下合成出CdS、MoS<sub>2</sub>、ZnS<sup>[8]</sup>及CoS<sub>2</sub>等金属硫族化合物纳米颗粒。Kanatzidis等<sup>[9]</sup>应用水热法合成了一系列重要的氧族元素碱金属、过渡金属、稀土金属化合物。

在众多的纳米材料的制备方法中，溶剂热合成技术已经展示了其优越性，人们在水热溶剂热过程中易于制备出纯度高、晶型好、单分散、形状以及大小可控的纳米微粒。同时由于反应是在密闭的高压反应釜中进行，有利于有毒体系中的

合成反应, 如在该方法制备CIS材料时, 可以避免 $H_2S$ 、 $H_2Se$ 对环境的污染。通过溶剂热合成的纳米粉体, 能有效的避免表面羟基的存在, 这是其它湿化学方法无法比拟的。因此, 水热、溶剂热合成纳米功能材料是一种高效经济的制备新途径。

溶剂热反应进行时, 反应体系内部一般处于非理想平衡状态。在一定的温度和压力下, 合成反应的溶剂处于临界或者接近临界状态, 处于这种环境内的反应物, 其物理和化学性能有较大的改变, 因此溶剂热化学反应与常规反应在机理与反应结果上常有很大的不同。溶剂热方法同其他方法相比具有许多特点, 如在溶剂热条件下, 制备的晶体结晶性非常好, 纯度高, 易于控制产物晶体粒度; 反应物的活性很高, 使得该方法可用于难以进行的合成反应; 中间态、介稳态以及特殊物相较易生成, 能合成与开发一系列特种介稳结构; 有利于新相、新结构的合成等等。

在溶剂热合成 $CuInS_2$ 纳米粉体方面的研究中, 国内外已做了不少工作, 迄今为止, 各种各样形貌的 $CuInS_2$ 纳米粉体已被合成出来。Jiang Yang等<sup>[10]</sup>以各元素单质为反应原料利用溶剂热合成出 $CuInS_2$ 纳米棒。Xiao Jianping等<sup>[11]</sup>以水为溶剂在 $180^\circ C$ 下反应15h合成出直径20nm-25nm的 $CuInS_2$ 纳米棒。K Wakita等<sup>[12]</sup>以乙二胺为溶剂在 $300^\circ C$ 反应48h合成出直径为30nm~100nm, 长度为几个微米的纳米线。Peng Shengjie等<sup>[13]</sup>合成出直径约为 $2\mu m$ - $5\mu m$ 的 $CuInS_2$ 微球。Zhang Aiyu等<sup>[14]</sup>采用在溶剂热合成中加入表面活性剂的方法合成出了由10nm左右的纳米品粒组成的80nm-100nm的 $CuInS_2$ 空心球。Du Weimin等<sup>[15]</sup>用溶剂热法合成出晶粒尺寸13nm-17nm金字塔型的 $CuInS_2$ 纳米粉体。Han Shikui等<sup>[16]</sup>采用溶剂热合成出7nm-10nm左右的纳米晶粒。我们在参考前人的经验与成果基础上, 选用苯甲醚作溶剂, 以十八烷基胺为表面活性剂, 并选用一定的金属源( $InCl_3, Cu(CH_3COO)_2$ )与硫源( $CS_2$ )进行溶剂热反应制备 $CuInS_2$ 纳米颗粒。通过XRD和TEM对产物结构和形貌的分析, 结果显示: 在本实验条件, 得到的是尺寸在大约20nm分散性很好的 $CuInS_2$ 纳米晶。我们知道, 最终产物的形貌与反应条件紧密相关, 通过改变反应温度,  $200^\circ C$ 时, 得到的产物形貌较好, 随反应时间的延长颗粒尺寸有增加趋势。并对产物的光吸收与荧光性

质进行了表征, 结果显示所得样品在可见光波段有良好的吸收。

## 4.2 实验

### 4.2.1 合成方法

制备过程主要根据文献的方法<sup>[17]</sup>, 并进行相应的改动, 具体实验步骤参见 2.3 节。

### 4.2.2 表征方法

所得样品的形貌和尺寸通过透射电子显微镜(JEM-2010)来进行表征; 样品结构由 MPD 型 X 射线粉末衍射仪(Philips X' Pert Pro, X 光采用 Cu K $\alpha$  射线,  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) 表征; 吸收光谱用英国 UNICAM 公司的 HELIOS  $\alpha$  型紫外-可见吸收光谱上测定(波长范围 190 ~ 1100 nm); 样品的荧光性质的测定是利用 SPEXF212 型的荧光光谱仪进行, 波长范围从 200 ~ 900 nm。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 X 射线衍射分析(XRD)

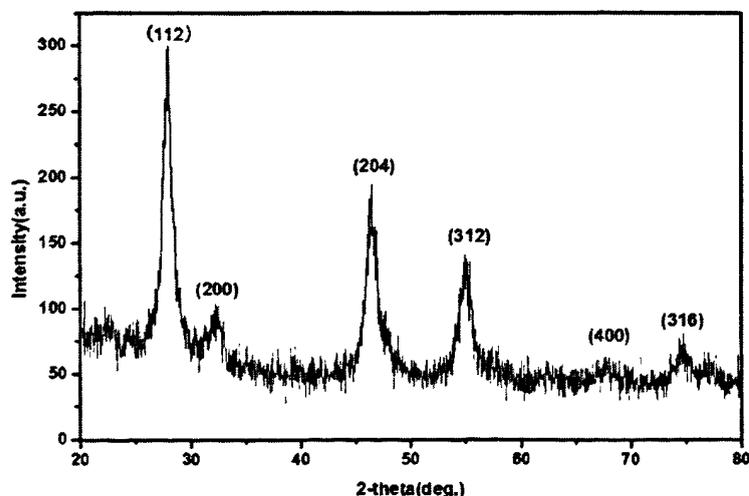


图 4-1 CuInS<sub>2</sub> 样品的 X 射线衍射(XRD)图谱

由图4-1可以看出, 在 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ 范围内, 存在多个明显的特征衍射峰,  $2\theta$

分别位于 $27.9^\circ$ 、 $32.3^\circ$ 、 $46.4^\circ$ 、 $55.1^\circ$ 处的强峰可以用黄铜矿结构的 $\text{CuInS}_2$ 来指标, 分别对应于闪锌矿结构 $\text{CuInS}_2$ 的(112)、(200)、(204)、(312)面所产生的衍射。这表明所得到的 $\text{CuInS}_2$ 为四方黄铜矿结构。

#### 4.3.2 产物的 EDS 分析

图4-2为所得产物的EDS图谱。表4-1是测量数据。由其图谱可知, 样品中只含Cu, In, S元素, 没有其他杂质元素的存在, 并且元素比例为Cu: In: S=1.37: 1.00: 2.03。产物中含铜量较多, 为富铜结构。

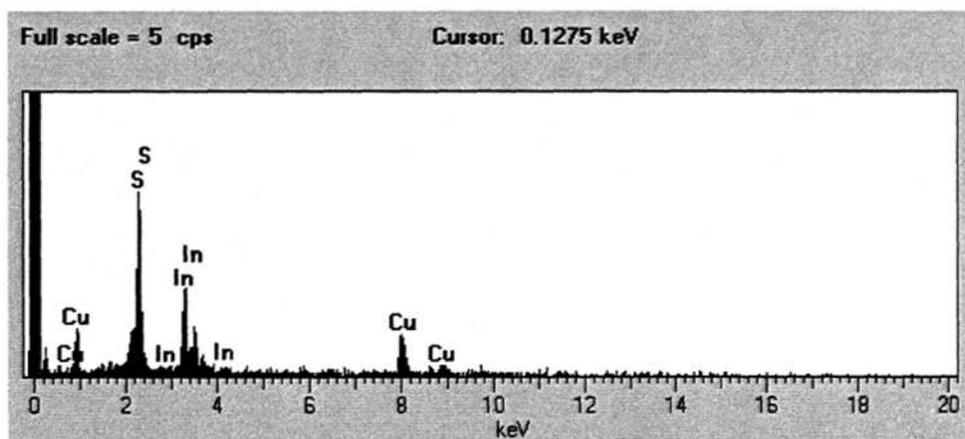


图 4-2 溶剂热法所得  $\text{CuInS}_2$  样品的 EDS 图谱

表4-1所制样品中各元素的含量

Elmt	Element / %	Atomic / %
Cu	32.66	31.18
In	42.97	22.71
S	24.37	46.11

### 4.3.3 透射电子显微镜(TEM)分析

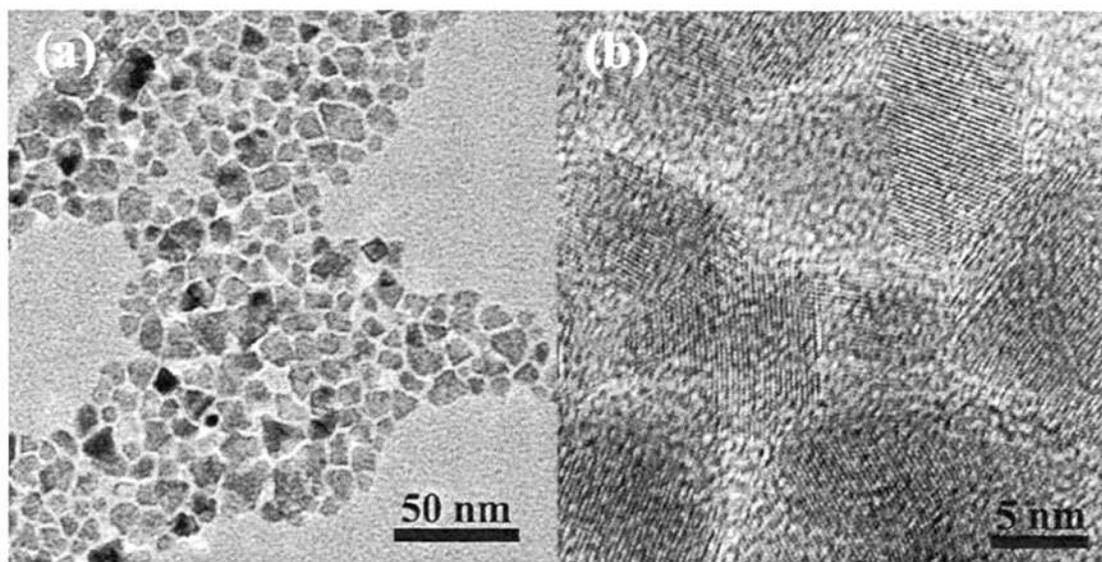


图 4-3 (a)溶剂热法所得  $\text{CuInS}_2$  样品的 TEM 图  
(b)该样品的 HRTEM 图

图4-3(a)是所得样品的射电镜照片,从图可以看出,所制样品为平均粒径大小大约为20nm左右,形状不规则的纳米颗粒,且颗粒大小比较均一,分散性非常好。从其高分辨图(图5-3(b))可清晰地看到样品的晶格条纹,说明其结晶性非常好,这也与其XRD图相互照应。

### 4.3.4 样品的吸收与荧光测定

图4-4是测得样品的紫外-可见吸收图,从图可以看出样品在可见光范围内显示出了良好的吸收性,其吸收带边明显在比800nm更长的波段位置。这符合作为太阳能材料的基本要求。图4-5是测得样品的荧光图,我们分析样品的荧光可能是由于表面缺陷引起的。对于光电效应,做过稳态表面光电压表征,效果不好,因为条件限制未能做瞬时表面光电压表征,所以不能证明所做样品能否发生光电分离,还需进一步实验证明。

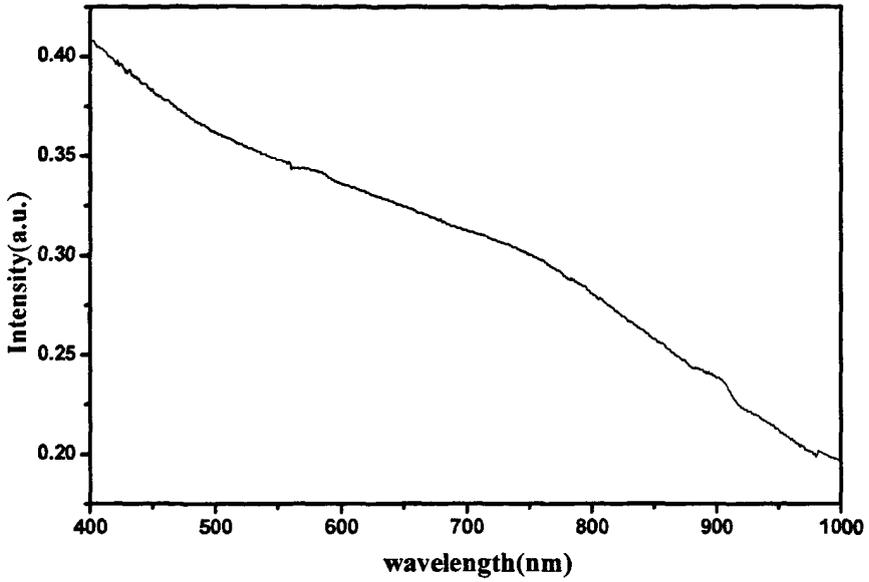


图 4-4 所得 CuInS<sub>2</sub> 样品的吸

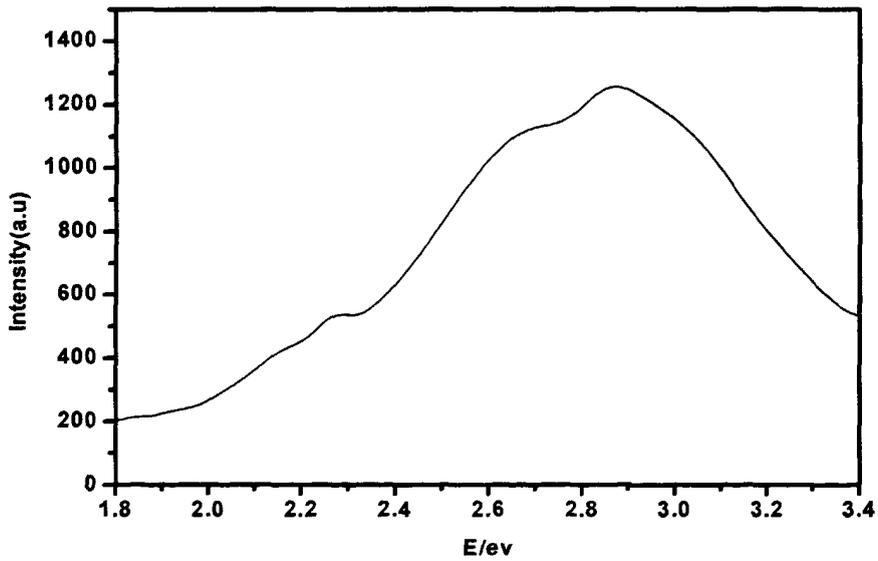


图 4-5 所测 CuInS<sub>2</sub> 样品的荧光图

## 4.4 反应条件对产物的影响

### 4.4.1 反应时间对产物的影响

为考查时间对产物形貌与晶相的影响，在其它条件不变的情况下，我们将反应时间分别调为从24h延长至48h。所得产物透射电镜图如图4-6。

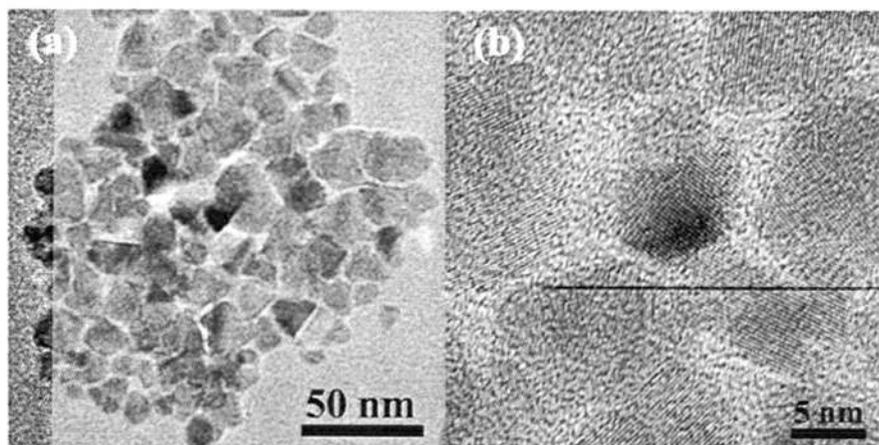


图 4-6 (a)溶剂热法反应 48h 所得样品的 TEM 图  
(b)该样品的 HRTEM 图

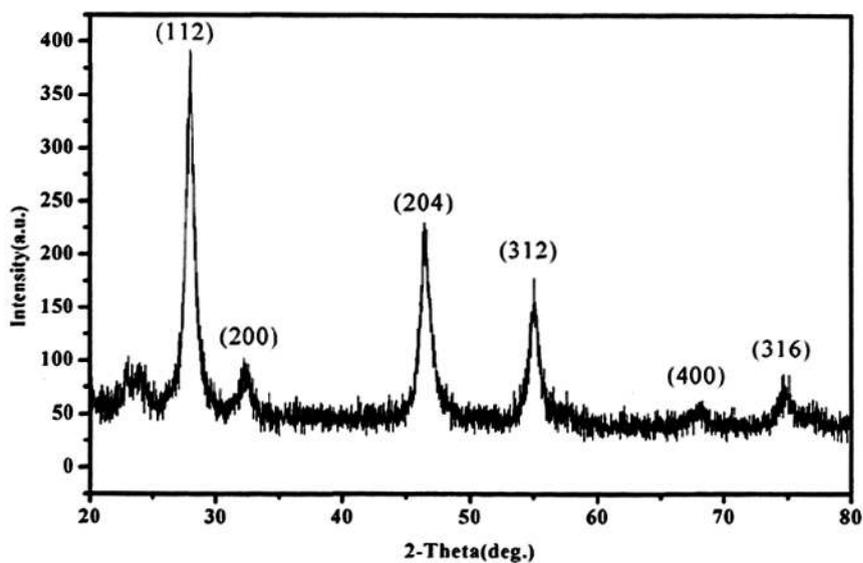


图 4-7 反应时间为 48h 所得样品的 XRD 图

从图中可看出, 与反应时间为24h所得样品相比, 反应时间为48h的平均粒径大小为30nm, 且大小不均一。

#### 4.4.2 反应温度对产物的影响

为考查温度对产物形貌与晶相的影响, 在其它条件不变的情况下, 我们将反应温度分别调为 120°C, 160°C, 180°C。所得产物形貌如图 4-8 所示。

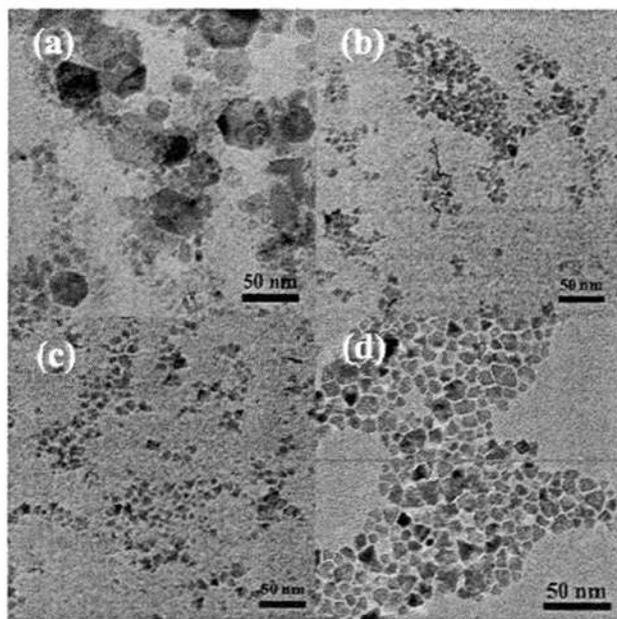


图 4-8 溶剂热法不同温度下所得产物的形貌  
(a),(b),(c),(d)分别为 120°C, 160°C,  
180°C, 200°C所得到的产物

从图 4-8 可以看出, 反应温度的不同, 得到的产物的形貌也是不一样的, 在 120°C 时可以得到既有不规则尺寸不等的小颗粒存在, 又有形貌比较规则尺寸不等的多边形存在; 而在 160°C 与 180°C 时产物均由形貌不规则尺寸不均匀的颗粒组成; 当温度为 120°C 时, 得到了形貌不规则而尺寸比较均一的颗粒。由此可知温度在反应体系当中是一个很重要的反应参数。随着反应温度的升高, 产物的尺寸与形貌

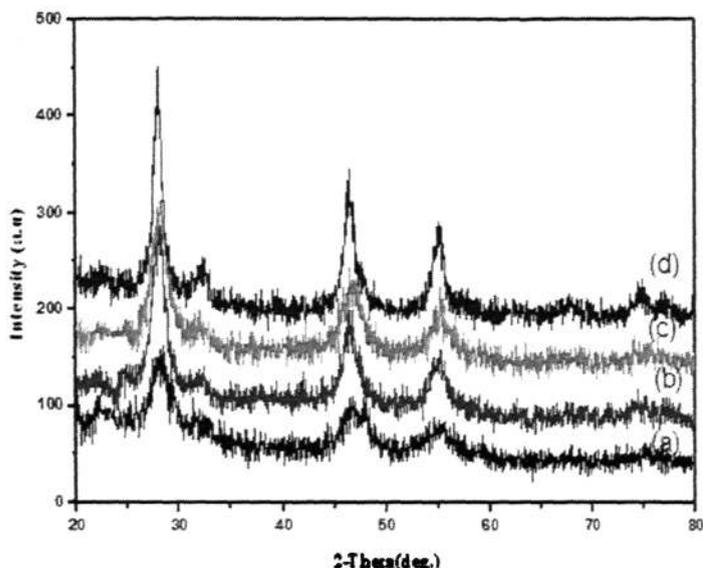


图 4-9 溶剂热法不同温度下所得产物的 XRD  
(a),(b),(c),(d)分别为 120°C, 160°C,  
180°C, 200°C 所得到的产物

都有比较大改变。由此可见，只有在某一温度时才可以得到单分散性高的纳米颗粒。同时由 XRD 分析可看出随着温度的升高产物的几个特征峰都呈现规律性的增强，这也说明温度对产物的结晶性也产生了较明显的影响(图 4-9)。

#### 4.5 结论

本文以 ODA 为表面活性剂，利用溶剂热法制备出了平均粒径大小大约为 20 nm 左右，形状不规则颗粒大小比较均一，分散性非常良好的 CuInS<sub>2</sub> 纳米颗粒。经 XRD 分析为四方相的黄铜矿结构。通过考查实验条件，发现时间与温度对反应产物的形貌与结晶都有明显影响。并测量其紫外-可见吸收，显示出对可见光波段的良好吸收性能。

## 参考文献

1. 庞文琴. 水热合成. 无机合成化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991
2. Barter R M. Hydrothermal chemistry of zeolite. London: Academic Press, 1982
3. Bibby D M, Dale M P. Nature, L985, 317: 157
4. Li Y D, Duan X F, Qian Y T, et al. J. Am. Chem. Soc. 1997. 119(33): 7869
5. Rockenberger J, Sche E C, Alivisatos A P. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(49): 11595
6. Li J, Chen Z, Wang R J, et al. Coordination Chemistry Reviews, 1999, 192: 707
7. 陈震, 郑曦, 陈日耀, 等. 材料研究学报. 2001, 15(2): 151
8. 钟淮真, 何晓云, 李国强, 等. 感光科学与光化学, 2004, 22(6): 420
9. Liao J H, Kanatzidis M G. Inorg. Chem. 1992, 31(3): 431
10. Jiang Y, Wu Y, Mo X, et al. Inorg. Chem. 2000, 39(14): 2964
11. Xiao J P, Xie Y, Tang R, et al. J Solid State Chem. 2001, 161: 179
12. Wakita K, Iwai M, Miyoshi Y, et al, *Compos Sci. Technol.* 2005, 65: 765
13. Peng S J, Liang J, Zhang L, et al. Cryst. Growth. 2007, 305(1): 99
14. Zhang A Y, Ma Q, Lu M K, et al. Cryst. Growth. Des. 2008, 8(7): 2402
15. Du W M, Qian X F, Yin J, et al. Chem. Eur. J. 2007, 13: 8840
16. Han S K, Kong M G, Guo Y, et al. Materials Letters. 2009, 63(13-14): 1192
17. Du W M, Qian X F, Yin J, and Gong Q. Chem. Eur. J. 2007, 13, 8840

## 第五章 工作总结和未来展望

### 5.1 工作总结

我们分别使用一步法与溶剂热法， $\text{CuInS}_2$  半导体纳米材料。得到了六方盘形的、不规则的  $\text{CuInS}_2$  晶体颗粒。分别对它们形成的实验条件进行了考查。并通过 EDS 对其进行了元素分析，通过 XRD 对其晶体结构进行了表征，同时测试了所得样品的吸收等性能。一步法制备的产物的暗态 I-V 曲线显示出了半导体的整流特性，而溶剂热法制备的产物具有非常好的吸收性能。

### 5.2 问题与展望

- 1). 合成方法已经掌握，实验条件也进行了考查，但对晶体的生长机理没有进行深入的探讨。
- 2). 所得样品的物理性能的研究不够深入，没有得到样品的表面光电压数据。
- 3). 由于反应中涉及的有机物质常会吸附包裹在样品表面，对样品的分散性及物理性能都产生了不良的影响，而这些有机物常常难溶且沸点较高，因此后处理时，对残留有机物的处理显得较麻烦。因此在使用药品时应该适当考虑样品的后处理问题，以减少不必要的麻烦。

## 硕士期间完成的论文

1. 陈星, 周正基, 王霞, 孙伟忠, 武四新. 溶剂热法制备多边形  $\text{CuInS}_2$  纳米颗粒.
2. TAO Leiming, XU Hongtao, AN Yanqing, DU Zuliang & WU Sixin. Highly luminesce

## 致 谢

首先，衷心感谢我的导师武四新教授在我硕士期间对我的培养、教导和帮助，本论文是在导师武四新教授的指导下完成的。衷心感谢导师在我工作、学习和生活等方面给予的指导、建议、批评及关怀。导师严谨的治学作风，兢兢业业、无私奉献的工作态度和豁达、风趣、热情和正直的处世态度都给我留下深深的印象，在我的人生道路上将会产生重要的影响

衷心感谢实验室的每一位老师所给予的帮助，感谢吴志申、周少敏、王华、杨建军、张平余、赵彦保、程纲、安艳清、孙乘风、党智强等老师对我的学习、生活和思想上的帮助和指导

感谢三年来和我在一起工作过得各位同学，感谢周正基师兄、武艳强、王霞、孙伟忠、杜艳芳、周艳丽、何静、栗鹏伟、范俊奇等同学对我的帮助与支持。等同学在我学习工作上是他们给了我关心、温暖和友谊，同窗生活的点点滴滴令我终生难忘。

在我求学期间，我的家人给予我最大的努力、支持和鼓励，使我能按时完成学业，深深地感谢我的父母和我的兄弟！在此，衷心希望他们永远幸福和健康！

陈星

2010年6月于河南大学