

文章编号: 1000-7032(2013)02-0154-06

p 型 CuInS_2 花状微球的液相可控合成及其电学性能表征

吴义良, 周国方, 王文坚, 张梓晗, 吴春艳*

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,在乙二醇(EG)中进行溶剂热反应,成功合成了四方晶系 CuInS_2 花状微球。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、光电子能谱(XPS)以及紫外-可见吸收光谱等表征其形貌、结构及成分,并构建了基于其的底栅型场效应器件(Back-gate FET)。实验结果表明:p型 CuInS_2 微球所需合成温度为 200 °C,禁带宽度为 1.62 eV,电导率约为 $2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 CuInS_2 微球有望用于低耗、高效 CuInS_2 基光伏器件的制备。

关键词: CuInS_2 ; 微球; 场效应器件; 光伏器件

中图分类号: O611.6

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133402.0154

Solution-based Controllable Synthesis of p-type CuInS_2 Flower-like Microspheres and Their Electrical Characterization

WU Yi-liang, ZHOU Guo-fang, WANG Wen-jian, ZHANG Zi-han, WU Chun-yan*

(School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

* Corresponding Author, E-mail: cywu@hfut.edu.cn

Abstract: Tetragonal CuInS_2 flower-like microspheres were successfully synthesized through the solvothermal reaction in ethylene glycol (EG) with the assistance of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The morphology, structure and composition of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis spectroscopy, respectively. XRD spectra showed that the lowest temperature for the synthesis of pure CuInS_2 was 200 °C. CuInS_2 microspheres obtained at the temperature 200 °C and 220 °C were verified to be Cu-rich and In-rich, respectively. UV-Vis spectrum showed that there existed intensity absorption in the visible region for CuInS_2 microspheres obtained at 200 °C. The band gap was estimated to be $\sim 1.62 \text{ eV}$, which is very close to that of bulk CuInS_2 . Back-gate field effect transistor based on CuInS_2 microspheres obtained at 200 °C was constructed and their electrical characterizations indicated that as-prepared CuInS_2 microspheres were p-type semiconductor with conductivity of $\sim 2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is similar to that of p-type CuInS_2 films. As-prepared CuInS_2 microspheres showed their potential application in the fields of low-cost and high-performance photovoltaic devices.

Key words: CuInS_2 ; microspheres; field effect transistor (FET); photovoltaic devices

收稿日期: 2012-10-26; 修订日期: 2012-11-27

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(20901021)资助项目

作者简介: 吴义良(1989-), 男, 安徽蚌埠人, 主要从事无机半导体材料和纳米器件的研究。

E-mail: yiliang1989@mail.hfut.edu.cn, Tel: (0551)2919106

1 引言

I-III-VI₂ 族黄铁矿结构化合物 (CuInS_2 、 CuInSe_2 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 等) 是一类直接带隙半导体材料, 由于其良好的光学特性和电学特性, 在非线性光学器件和太阳能电池领域有着重要的应用^[1]。其中, CuInS_2 由于具有最高的理论转换效率 (28% ~ 32%)^[2]、在可见光范围内较高的吸收系数 ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$)^[3]、与太阳光谱极为匹配的禁带宽度 (室温下 $\sim 1.55 \text{ eV}$)^[4]、通过调整自身元素成分可获得不同的导电类型 (Cu 与 In 的比 < 1 时为 n 型, Cu 与 In 的比 > 1 时为 p 型)^[5]、较高的抗辐射性和热稳定性及相对 CuInSe_2 较低的毒性等优点, 被认为是最有潜力的高效薄膜太阳能电池吸收层材料, 目前文献报道 CuInS_2 薄膜的光电转化效率已经可以达到 12.5%^[6]。

与传统制备薄膜的高真空技术相比, 液相法具有较低的生产成本和较高的产量, 适合大规模生产及柔性衬底的使用, 更有利于低耗、高效太阳能电池的制备。近年来, CuInS_2 纳米结构及基于其的光伏器件引起了人们极大的关注。人们通过单源前驱体法^[7-8]、热注入法^[9-11]、混合加热法^[12] 等成功实现了尺寸为数纳米的单分散 CuInS_2 胶态纳米晶的制备, 基于其的光伏器件最高光电转换效率已达 $\sim 4\%$ ^[13]。然而, 此类合成方法存在较高的实验温度、较为复杂的有机反应和有毒的反应试剂等缺点。常规的液相反应, 尤其是水热/溶剂热反应, 由于设备简单、操作方便, 在 CuInS_2 纳米颗粒^[14-16]、纳米棒^[17]、纳米管^[18]、花状微球^[19]、空心球^[20] 等纳米结构的制备中取得了较好的实验进展。此外, 人们还通过电化学沉积技术实现了 ITO 衬底上 CuInS_2 纳米阵列的生长^[21]。然而, 据了解, CuInS_2 微纳结构电学性能的测试及其导电类型的可控调节仍鲜有报道, 这在一定程度上限制了基于其的微纳光伏器件的制备。

本文以 CTAB 为表面活性剂, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 和硫脲为反应物, 通过乙二醇 (EG) 溶剂中的液相反应成功实现了 p 型 CuInS_2 花状微球的可控制备, 并对其光学、电学特性进行了表征。

2 实验

实验所需试剂均购自国药集团上海化学试剂有限公司, 使用之前都没有经过任何的纯化。

典型的实验过程如下: 首先将分析纯的硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$)、硫脲 (H_2NCSNH_2 , Tu) 分别溶解在乙二醇 (EG) 溶剂中, 得到浓度均为 0.1 mol/L 的溶液。同时将 5 mmol 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 加入到盛有 40 mL EG、容积为 80 mL 的聚四氟乙烯衬里的不锈钢水热反应釜中, 加热至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 并持续搅拌, 使其充分溶解。然后依次加入 5 mL 硫脲溶液、 1 mL In^{3+} 溶液和 1 mL Cu^{2+} 溶液, 搅拌均匀后将其密封并放入已预先加热至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中保持反应 24 h 。反应结束后, 将反应釜取出, 自然冷却到室温, 离心分离反应生成的黑色固体产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤数次后于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 4 h , 收集最后的产物用于进一步的表征和测试。

产物的物相、形貌通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX- γ B, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JEOL JSM-6490LV) 来表征。通过 X 射线能量色散谱仪 (EDS, Oxford INCA) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo ESCALAB250) 分析其组成。产物的紫外-可见吸收光谱在 Shimadzu UV-2550 型光谱仪上获得。样品的电学性能测试在 Keithley 4200 CSC 型半导体参数测试系统上完成。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为在不同反应温度下所得产物的 XRD 图谱。由图可见, 随着反应温度的升高, 产物物相有着显著的变化。图 1(a) 为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应所得产物, 其多数衍射峰可标定为六方相 CuS (铜蓝矿, JCPDS 卡片号 No. 6-464), 但是其中已有少量四方晶系 CuInS_2 (JCPDS 卡片号 No. 85-1575) 存在。而 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应所得产物 (图 1(b)) 的衍射峰中未见明显的 CuS 的衍射峰, 表明此时产物已为较纯的 CuInS_2 。反应温度进一步升高 ($220 \text{ }^\circ\text{C}$, 图 1(c)), 反应产物的结晶性略有增强, 但物相不再变化, 可见纯相 CuInS_2 合成所需的最低实验温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

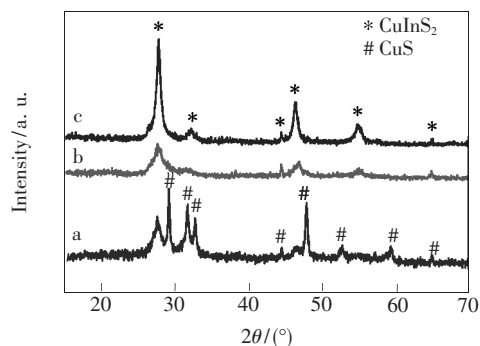


图 1 不同温度条件下所得产物的 XRD 图谱。(a) 180 °C; (b) 200 °C; (c) 220 °C。

Fig. 1 XRD patterns of the products obtained at different temperature. (a) 180 °C, (b) 200 °C, and (c) 220 °C.

3.2 SEM 分析

图 2 所示分别为 200 °C 和 220 °C 时所得产物的 SEM 照片。从图中可以看出,不同温度下所得反应产物的形貌有着显著的变化。200 °C 时所得

产物(图 2(a), (b))为较为规则、直径约 1 ~ 2 μm 的花状小球,该结构与文献报道的凹陷十四面体 CuS 微晶的形貌极为相似^[22],表明花状小球由相互交叉的纳米片组成。图 2(a)插图为相应的 EDS 图谱,表明样品中仅存在 Cu、In、S 和 Si 元素,其中 Si 来自测试所用的 Si 衬底,计算可得 Cu、In、S 的原子数比为 1.23:1:2.6。随着反应温度升高至 220 °C,产物逐步转化为由无规则的纳米薄片组成的较为致密的小球(图 2(c), (d)),但是其直径分布不均,约为 2 ~ 6 μm。由图 2(c)插图中的 EDS 谱计算得 Cu、In、S 的原子数比为 1:1.28:2.19,证实不同温度下反应产物均为 CuInS₂ 微球;但 200 °C 时所得产物为富 Cu 相,而 220 °C 时所得产物为富 In 相。由于 CuInS₂ 通过调整自身元素成分可获得不同的导电类型(富 Cu 相为 p 型,富 In 相为 n 型),因而有望通过反应温度的变化实现产物 CuInS₂ 导电类型的可控调节。

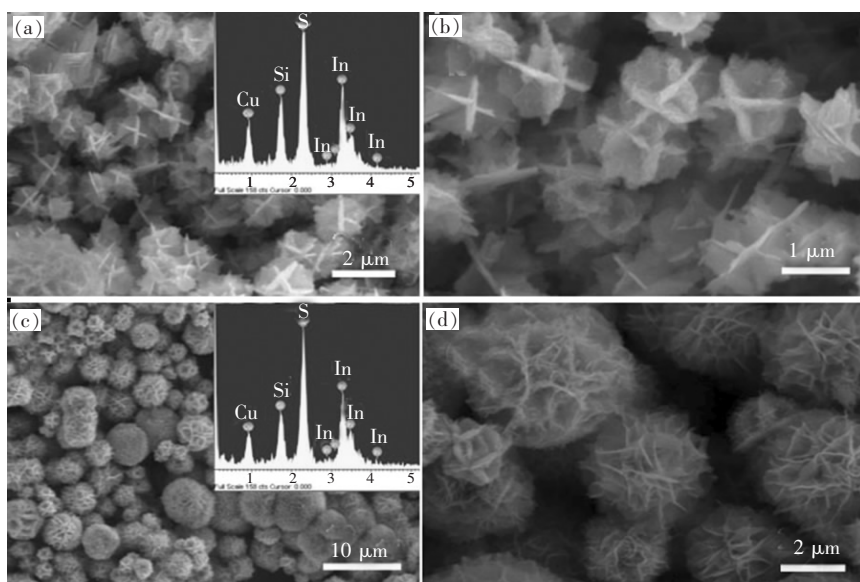


图 2 CuInS₂ 微球的 SEM 照片:(a, b) 200 °C, (c, d) 220 °C。插图为相应产物的 EDS 图谱。

Fig. 2 SEM images of CuInS₂ microspheres: (a, b) 200 °C, (c, d) 220 °C. Inset shows the corresponding EDS spectrum.

结合 XRD 图谱和 SEM 照片,我们可以推断,与文献^[23]报道的相似,反应体系中硫脲释放出的 S²⁻ 首先与 Cu²⁺ 反应,生成六方晶系 CuS 微晶,该结构将作为继续反应的自牺牲模板;随着反应的进行,继续与 In³⁺ 反应,生成四方晶系的三元化合物 CuInS₂ 微结构。较低的反应温度(200 °C)有利于继续保持 CuS 模板的凹陷十四面体结构,并且得到富 Cu 的产物;随着反应温度的升高(220 °C),反应速度加快,组成微结构的纳米薄片

相互交织、弯曲,模板的规则形貌将被破坏,最终形成由无规则的纳米薄片组成的较为致密的小球,产物也转化为富 In 相。

3.3 XPS 分析

为了进一步获得产物的组成信息,我们对 200 °C 时所得产物进行了 XPS 分析。由图 3(a) 可知样品中除了 C、O、Cu、In 和 S 以外,未检测到其他元素存在,其中 C 和 O 可能来自于样品暴露在空气中时所吸附的气体。图 3(b) 是 Cu2p 谱,

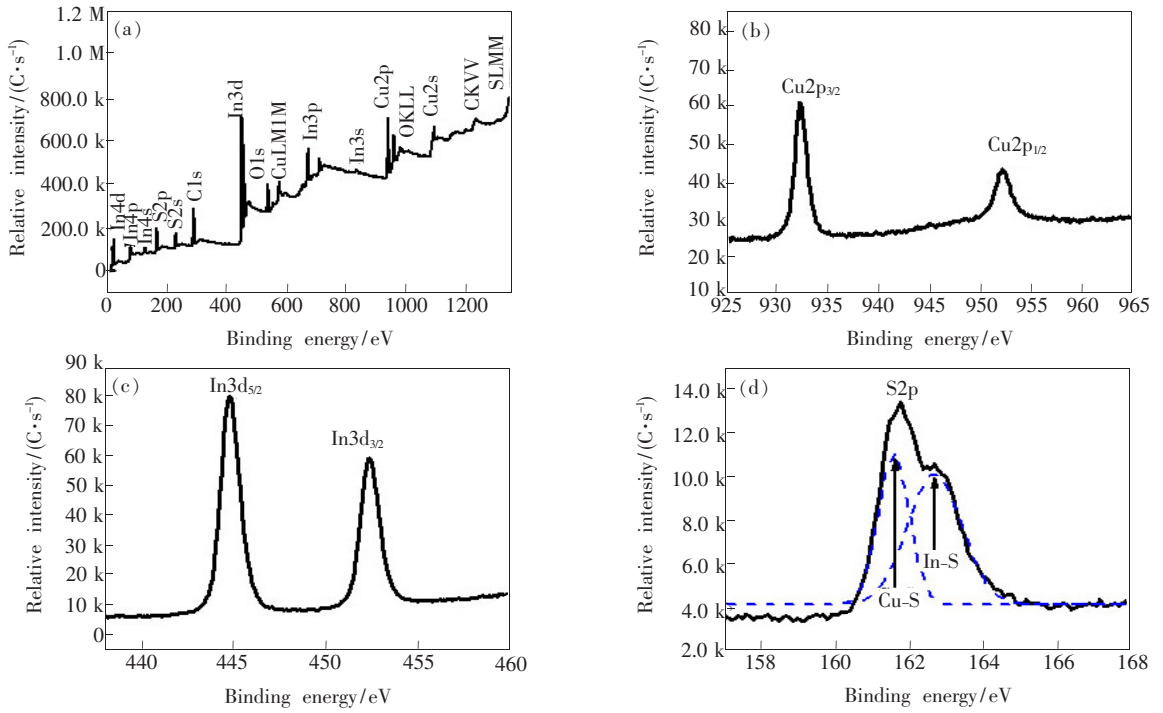


图 3 200 °C 所得 CuInS₂ 微球的 XPS 图谱。(a)总谱;(b)Cu2p;(c)In3d;(d)S2p。

Fig. 3 XPS spectra of CuInS₂ microspheres obtained at 200 °C : (a) survey, (b) Cu2p, (c) In3d, and (d) S2p.

观察可知 Cu2p_{3/2}、Cu2p_{1/2} 的结合能分别为 932.1 eV 和 952.2 eV,而且图谱中未见 Cu²⁺ Cu2p_{3/2} 的卫星峰(942 eV),表明产物中 Cu 以 Cu⁺ 的形式存在。图 3(c)中 In3d_{3/2}、In3d_{5/2} 的结合能分别位于 452.4 eV 和 444.8 eV,与文献报道 CuInS₂ 的 In3d 结合能一致。图 3(d)中 S2p 谱表明其存在两种化学态:Cu-S 中的 S(161.8 eV)和 In-S 中的 S(162.7 eV)^[24],因此我们可以判定产物为黄铜矿 CuInS₂。

3.4 吸收光谱分析

图 4 所示为 200 °C 时所得 CuInS₂ 微球的紫

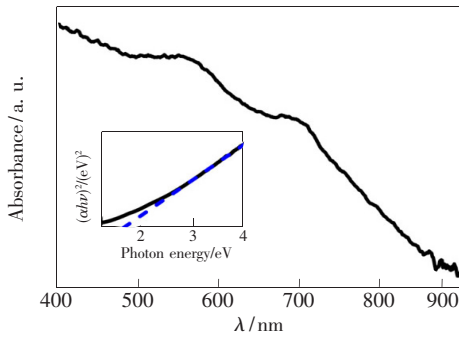


图 4 200 °C 所得 CuInS₂ 微球的紫外-可见吸收光谱,插图为估算禁带宽度的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线。

Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum of CuInS₂ microspheres obtained at 200 °C, the inset shows the $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ curve for the estimation of the band gap value.

外-可见吸收光谱,由图可见 CuInS₂ 微球在可见光区域有较明显的光学吸收。插图为 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线,将其线性部分外延至纵坐标为零,根据 Tauc 公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(E_g - h\nu)$,可估算得 CuInS₂ 的直接禁带宽度为 1.62 eV,略低于文献报道的 CuInS₂ 微球的禁带宽度^[23,25],但较为接近体相 CuInS₂ 的直接禁带宽度(1.55 eV)。

3.5 电学性能表征

为了表征产物的电学性能,我们将 200 °C 时所得 CuInS₂ 微球分散在无水乙醇中,然后取适量滴在预先光刻、蒸镀了双层金属电极(80 nm Ti/20 nm Au)、沟道宽度为 2 μm 的带有 SiO₂ 绝缘层的 p⁺-Si 片上,构建如图 5(a)所示的器件。由于产物微球的尺寸与沟道宽度相当,因而可以进行几个甚至单个微球的电学性能测量。图 5(b)所示为 CuInS₂ 微球的典型 I_{ds}-V_{ds} 曲线。由图可知, CuInS₂ 微球的电阻约为 25 MΩ,若将 CuInS₂ 微球看作边长为 2 μm 的正方体,估算可得其电导率约为 2 S·cm⁻¹,该值略低于 Scheer 等报道的 p 型薄膜的电导率(4.5 S·cm⁻¹)^[26]。其中部分原因可能为器件制备过程中 CuInS₂ 微球直接分散在金属电极上,两者之间不能形成良好的接触,较大的接触电阻导致测量所得电导值低于样品的实

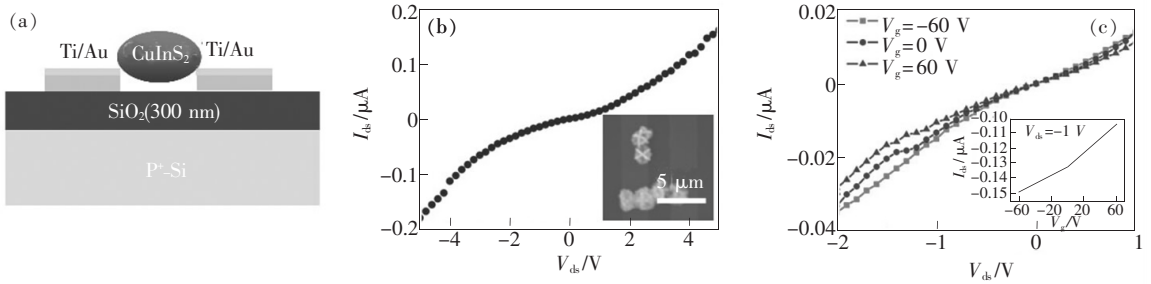


图 5 200 °C 时所得 CuInS₂ 微球的电学特性表征。(a) 器件结构示意图;(b) 典型 $I_{ds}-V_{ds}$ 曲线, 插图为器件的 SEM 照片; (c) 不同 V_g 下的 $I_{ds}-V_{ds}$ 曲线, V_g 为 $-60 \sim 60$ V, 步长 60 V, 插图为 $V_{ds} = -1$ V 时的 $I_{ds}-V_g$ 曲线。

Fig. 5 Electrical characterization of CuInS₂ microspheres obtained at 200 °C. (a) Schematic illustration of the device. (b) A typical $I_{ds}-V_{ds}$ curve, inset shows a SEM image of the device. (c) $I_{ds}-V_{ds}$ curves under varied V_g ranging from -60 to 60 V with the step of 60 V, inset shows $I_{ds}-V_g$ curve at $V_{ds} = -1$ V.

际电导。

为了进一步证实 CuInS₂ 微球的导电类型,我们在 p⁺-Si 上加栅压,构建了基于 CuInS₂ 微球的底栅场效应器件,测试了不同栅压下的 $I_{ds}-V_{ds}$ 曲线。测试结果表明:随着栅压 V_g 的增加,电导略有下降(如图 5(c) 所示)。这与 p 型 MOSFET 的电学特性相符,表明 200 °C 所得 CuInS₂ 微球为弱 p 型,这也与 EDS 表征结果一致。

4 结 论

以 CTAB 为表面活性剂,通过在 EG 溶剂中 200 °C 条件下的反应,成功合成了 p 型 CuInS₂ 微球。光学和电学测试表明:产物 CuInS₂ 微球禁带宽度为 1.62 eV,电导率约为 $2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,与通过传统高真空技术制备的 CuInS₂ 薄膜的电学性能相近。结果表明产物 CuInS₂ 微球可作为光伏器件的吸收层材料,为低耗、高效 CuInS₂ 基光伏器件的制备提供了材料基础。

参 考 文 献:

- [1] Schorr S, Riede V, Spemann D, *et al.* Electronic band gap of Zn_{2x}(CuIn)_(1-x)X₂ solid solution series (X = S, Se, Te) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 414(1):26-30.
- [2] Meese J M, Manthuruthil J C, Looker D R. CuInS₂ diodes for solar energy conversion [J]. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1975, 20:696-697.
- [3] Alonso M I, Wakita K, Pascual J, *et al.* Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 63(7):075203-1-13.
- [4] Thiel F A. The phase relations in the Cu, In, S system and the growth of CuInS₂ crystals from the melt [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129(7):1570-1571.
- [5] Fabrice M C, Royston W P, Benoît M, *et al.* Synthesis, characterization, and growth mechanism of n-type CuInS₂ colloidal particles [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(16):3752-3762.
- [6] Klaer J, Bruns J, Henninger R, *et al.* A tolerant two step process for efficient CuInS₂ solar cells [C]// Proceedings of the second world conference on photovoltaic solar energy conversion, Luxembourg: EC Joint Research Center, 1998:382-385.
- [7] Castro S L, Bailey S G, Raffaella R P, *et al.* Nanocrystalline chalcopyrite materials (CuInS₂ and CuInSe₂) via low-temperature pyrolysis of molecular single-source precursors [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15(16):3142-3147.
- [8] Castro S L, Bailey S G, Raffaella R P, *et al.* Synthesis and characterization of colloidal CuInS₂ nanoparticles from a molecular single-source precursor [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(33):12429-12435.
- [9] Xie R G, Rutherford M, Peng X G. Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(15):5691-5697.
- [10] Pan D C, An L J, Sun Z M, *et al.* Synthesis of Cu-In-S ternary nanocrystals with tunable structure and composition [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(17):5620-5621.

- [11] Zhong H Z, Zhou Y, Ye M F, *et al.* Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(20):6434-6443.
- [12] Wang X Y, Liu X Y, Zhao J L. Synthesis and luminescence properties of CuInS₂ nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):7-11 (in Chinese).
- [13] Li L, Coates N, Moses D. Solution-processed inorganic solar cell based on in situ synthesis and film deposition of CuInS₂ nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(1):22-23.
- [14] Gorai S, Bhattacharya S, Liarokapis E, *et al.* Morphology controlled solvothermal synthesis of copper indium sulphide powder and its characterization [J]. *Mater. Lett.*, 2005, 59(28):3535-3538.
- [15] Nyari T, Barvinschi P, Radu B, *et al.* Experimental and numerical results in hydrothermal synthesis of CuInS₂ compound semiconductor nanocrystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 275(1):2383-2387.
- [16] Lu Q Y, Hu J Q, Tang K B, *et al.* Synthesis of nanocrystalline CuMS₂ (*M* = In or Ga) through a solvothermal process [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 39(7):1606-1607.
- [17] Xiao J P, Xie Y, Tang R, *et al.* Synthesis and characterization of ternary CuInS₂ nanorods via a hydrothermal route [J]. *J. Solid State Chem.*, 2001, 161(2):179-183.
- [18] Shi L, Pei C J, Li Q. Ordered arrays of shape tunable CuInS₂ nanostructures, from nanotubes to nano test tubes and nanowires [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(10):2126-2130.
- [19] Qi Y X, Liu Q C, Tang K B, *et al.* Synthesis and characterization of nano structured wurtzite CuInS₂: A new cation disordered polymorph of CuInS₂ [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(10):3939-3944.
- [20] Zhang A Y, Ma Q, Lu M K, *et al.* Copper-indium sulfide hollow nanospheres synthesized by a facile solution chemical method [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8(7):2402-2405.
- [21] Wu J, Jiang W, Liao W. CuInS₂ nanotube array on indium tin oxide: Synthesis and photoelectrochemical properties [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46(32):5885-5887.
- [22] Wu C Y, Yu S H, Antonietti M. Complex concaved cuboctahedrons of copper sulfide crystals with highly geometrical symmetry created by a solution process [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(16):3599-3601.
- [23] Zheng L, Xu Y, Song Y, *et al.* Nearly monodisperse CuInS₂ hierarchical microarchitectures for photocatalytic H₂ evolution under visible light [J]. *Inorg. Chem.*, 2009, 48(9):4003-4009.
- [24] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E. *et al.* *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1978:60-61.
- [25] Han S K, Kong M G, Guo Y, *et al.* Synthesis of copper indium sulfide nanoparticles by solvothermal method [J]. *Mater. Lett.*, 2009, 63(13):1192-1194.
- [26] Alt M, Lewerenz H J, Scheer R. CuInS₂ thin film growth monitoring by in situ electric conductivity measurements [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(2):956-959.