

CuInS₂ 微米颗粒的液相回流法制备、表征与工艺优化

李绍文, 周继承, 游 亮

(中南大学 能源科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以三乙烯四胺和乙二醇(1:1, 体积比)为混合溶剂, 在常压于 200 °C 反应 2 h, 由液相回流法合成了 CuInS₂ 微米颗粒。用 XRD、SEM、EDS 和 UV-Vis spectra 技术分别表征产物的物相、形貌、组分以及光学特性。结果表明: 所合成的产物为纯相黄铜矿结构 CuInS₂ 微米颗粒, 结晶度良好, 满足化学计量比, 光学禁带宽度为 1.43 eV。反应温度对产物的物相影响较大, 而对形貌的影响较小; 反应温度为 200 °C 时, CuInS₂ 的性能最佳。反应时间对产物的物相和形貌的影响不大, 反应时间达 2 h, 反应基本完成。

关键词: CuInS₂; 太阳能电池材料; 液相回流法; 光学特性

中图分类号: TB3, TN304.2

文献标志码: A

Synthesis and characterization of CuInS₂ micro-particles synthesized by aqueous synthesis method and its process optimization

LI Shao-wen, ZHOU Ji-cheng, YOU Liang

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

Abstract: With a mixed solvent of triethylenetetramine-ethylene glycol (1:1, v/v), CuInS₂ micro-particles were synthesized by an aqueous synthesis method at 200 °C for 2h under the open-air condition. The phase constituents, morphology, structure and optical properties of the as-prepared CuInS₂ powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometry. The results show that the synthesized products are chalcopyrite CuInS₂ micro-particles, which have single phase, high crystallinity and stoichiometric composition, and their optical energy band gaps is 1.43 eV. The react temperature has a great influence on phase and a little influence on morphology under the experimental condition. CuInS₂ has the best property when the react temperature is chosen as 200 °C. The react time has a little influence both on phase and morphology, the reaction is basically completed when the react time is up to 2 h.

Key words: CuInS₂; solar energy materials; aqueous synthesis method; optical property

光能转换为电能的过程是一个理想的能量转换过程^[1]。随着光伏组件的广泛使用, 提高光电转换效率、降低原料成本是目前光伏应用中的主要问题。近年来, 三元黄铜矿 CuInS₂ 半导体材料因其潜在的高光电转换效率^[2]成为研究人员关注的一大热点。CuInS₂ 带隙宽度在 1.5 eV 左右, 与太阳能吸收材料最佳带隙宽度相匹配^[3-5], 因此不需要添加其他元素来调整其带隙宽

度, 从而简化了太阳能电池的生产过程, 降低了成本。另外, 制备 CuInS₂ 所需的原材料种类多样, 对环境友好^[6-7]。目前, 制备 CuInS₂ 的常用方法有两类^[8]。第一类为固相合成, 如机械合金法^[9-10]、烧结法^[11-13]等, 这类方法通常在高温高压下合成, 其所得产物纯度低、粒径分布不均匀, 形貌不规则。因此, 此类方法不适合制备满足光伏电池的 CuInS₂。第二类为液相合成,

基金项目: 湖南省科技计划重大专项(08FJ1002)

收稿日期: 2012-05-25; 修订日期: 2012-12-25

通信作者: 周继承, 教授, 博士; 电话: 13873193957; E-mail: jicheng@csu.edu.cn

包括热注入法^[14-16]、分子单源前驱体分解法^[17-20]、共沉积法^[6, 21]、溶剂热法^[7, 22-26]等。这类方法通常以有机溶剂为载体, 合成的材料纯度相对较高, 粒径均匀, 形貌规则。其中溶剂热法已成为制备 CuInS_2 粉末有效方法之一。例如, JIANG 等^[23]用溶剂热法合成了 CuInE_2 ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) 粉末; WAKITA 等^[24]让 Cu 、 In 和 S 单质在乙二醇中反应合成了 CuInS_2 纳米线; GORAI 等^[7]用溶剂热法合成了多孔毛球状 CuInS_2 微球和微米杆。但这些合成过程一般都在高温下进行, 需要特殊的试验设备, 且使用的溶剂为高毒性、高挥发性的有机溶剂乙二醇。

本文作者研究在常压下以三乙烯四胺-乙二醇为混合溶剂, 以氯化铜、氯化铟和硫为原料, 用液相回流法制备 CuInS_2 微米颗粒, 并研究溶剂体系、反应时间和温度对产物物相、形貌以及成分的影响。

1 实验

1.1 样品制备

反应试剂氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化铟($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫(S)、乙二醇(EG)和乙二胺(EN)都为分析纯, 三乙烯四胺(TETA)为化学纯, 所有反应试剂没有经过再纯化处理。具体实验制备过程如下: 称取 5 mmol 氯化铜、5 mmol 氯化铟和 15 mmol 硫溶解在乙二醇(15 mL)中搅拌 10 min, 然后往上述混合物中快速注入三乙烯四胺(15 mL)并转入到 250 mL 的三口烧瓶中。以氮气为保护气, 采用磁力搅拌和冷凝回流, 把上述三口烧瓶置于恒温油浴中保持温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 自然冷却至室温。反应完毕后沉淀物经无水乙醇和去离子水反复洗涤抽滤后, 在干燥箱内 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h 得到样品。表 1 列出了不同实验条件下得到的实验结果。

1.2 测试表征

所有的测试均在室温下进行。采用 Y-2000 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, 波长 $\lambda=0.154 \text{ nm}$, 扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。采用荷兰 FEI 公司 Sirion 200 型高分辨场发射扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌, 测试电压为 20 kV。采用美国 EDAX 公司 EDX-GENESIS 60S 型 X 射线能谱分析仪(EDX)检测样品中的化学组成, 工作电压为 20 kV。采用 TU-1800PC 型分光光度计研究了产物紫外-可见光吸收性能。

表 1 不同实验条件下产物的物相

Table 1 Phase of as-prepared product under different experimental conditions

Sample No.	Solvent	Time/h	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Product
1	EG	12	200	CuS
2	TETA	12	200	$\text{CuInS}_2 + \text{Cu}_9\text{S}_5$
3	EN-EG (1:1, v/v)	12	200	CuInS_2
4	TETA-EG (1:1, v/v)	12	200	CuInS_2
5	TETA-EG (1:1, v/v)	0.5	200	CuInS_2
6	TETA-EG (1:1, v/v)	1	200	CuInS_2
7	TETA-EG (1:1, v/v)	2	200	CuInS_2
8	TETA-EG (1:1, v/v)	2	180	CuInS_2
9	TETA-EG (1:1, v/v)	2	150	CuInS_2
10	TETA-EG (1:1, v/v)	2	120	CuInS_2

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

2.1.1 溶剂对产物物相的影响

图 1 所示为在不同溶剂体系下得到样品(1~4)的 XRD 谱。从图 1(d)可以看出, 采用三乙烯四胺-乙二醇混合溶剂所得到的产物为黄铜矿 CuInS_2 。其三大主衍射峰(112)、(204)和(312)的峰位和强度都与黄铜矿(Chalcopyrite)结构的 CuInS_2 标准卡片(JCPDS No 65-1572)匹配良好, 说明所得晶体为黄铜矿结构 CuInS_2 。另外, 其他的次衍射峰如(200/004)、(220)、(116)、(332/316)和(424/228)也都与 CuInS_2 标准卡片(JCPDS No 65-1572)相匹配, 进一步佐证所得产物为黄铜矿结构 CuInS_2 。没有其他杂质的特征峰被观察到, 说明所得的产物为高纯度的 CuInS_2 晶体。当采用单一的三乙烯四胺作为溶剂时, 反应产物中观察到了少量的 Cu_9S_5 杂峰(JCPDS No 47-1748)(见图 1(c))。而采用单一的乙二醇为溶剂时, 所有的衍射峰的位置和强度均与 CuS 的标准卡片(JCPDS No 79-2321)相匹配, 说明样品为纯相 CuS (见图 1(a))。另外, 以乙二胺-乙

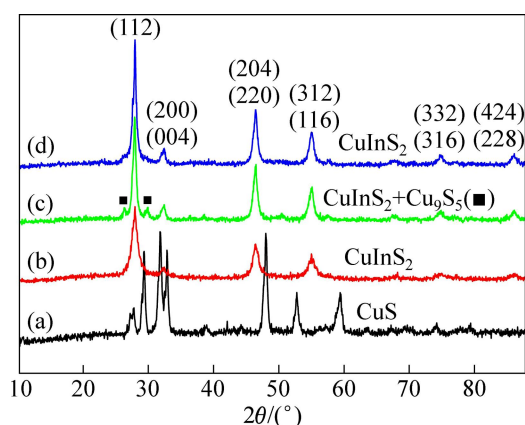


图 1 在不同反应溶剂下所得到产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared product under different solvents: (a) EG; (b) EN-EG; (c) TETA; (d) TETA-EG

二醇为溶剂时,也得到了高纯度黄铜矿结构的 CuInS_2 。图 1 中衍射峰都十分尖锐,说明各样品结晶度良好。

以上结果表明,三乙烯四胺与乙二醇的混合溶剂在制备高纯度黄铜矿结构的 CuInS_2 晶体中起着至关重要的作用。考虑到乙二醇的高毒性与高挥发性,故后续实验以三乙烯四胺-乙二醇的混合溶剂为溶剂体系来展开深入的研究。

2.1.2 反应时间对产物物相的影响

图 2 所示为在不同反应时间下得到样品 5~7 的 XRD 谱。用图 2(b)和(c)可以看出,当反应时间大于等于 1h 时,即可得到单相的黄铜矿 CuInS_2 粉体,各衍射峰均与黄铜矿型 CuInS_2 标准图谱(JCPDS No 65-1572)匹配良好,并未出现任何杂相。当回流时间为 0.5h 时,其衍射线峰形宽而弥散,说明在反应的初始阶段,产物颗粒细小,结晶度差,衍射能力弱。随着回流时间的延长,其各个衍射峰强度略有提高,

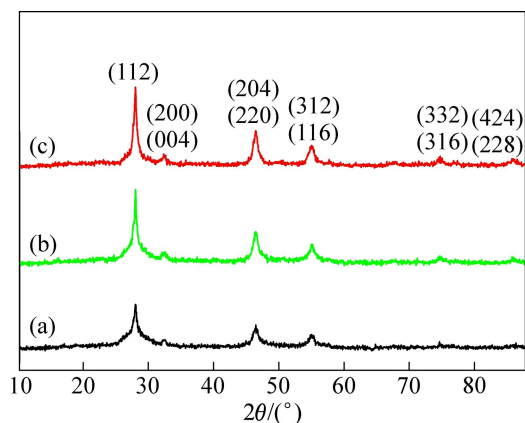


图 2 在 200 °C 下不同反应时间所得到产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of as-prepared product under 200 °C for different react times: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h

说明产物颗粒尺寸变大,结晶度越来越好。根据 Scherrer 公式,样品 5~7 和 4 的平均晶粒尺寸分别为 10.9、11.1、11.4 和 13.8 nm,可以看出,各粉末的平均晶粒尺寸随着反应时间的增加而增大。同时可以看出,反应时间对产物物相的生成影响较小。

2.1.3 反应温度对产物物相的影响

图 3 所示为在不同反应温度下所得样品 8~10 的 XRD 谱。从图 3(c)可以看出,当反应温度为 180 °C,样品的三大主衍射峰与 CuInS_2 标准卡片(JCPDS No 65-1572)匹配良好,且无其他杂质衍射峰,说明在 180 °C 反应时,已经能够得到纯相 CuInS_2 粉末。但是,其所有的衍射线峰形宽而弥散,说明产物结晶度越差,衍射能力越弱。当反应温度为 120 °C 或 150 °C 时,产物中都有 CuS 的衍射峰,与标准卡片 JCPDS No 74-1234 一致,这与文献[26]的报道相同。可以看出,反应温度对纯相 CuInS_2 粉末的生成起关键作用。

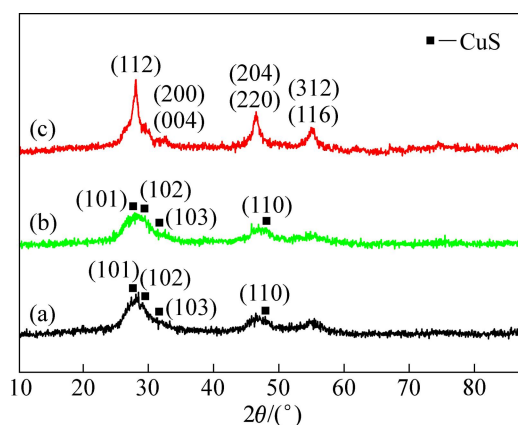


图 3 在不同温度下反应 2 h 所得到产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of as-prepared product under different react temperatures for 2 h: (a) 120 °C; (b) 150 °C; (c) 180 °C

2.2 SEM 分析和 EDS 分析

2.2.1 溶剂对产物形貌和成分的影响

为了观察乙二醇的加入对样品形貌的影响,对样品 2 和 4 进行了 SEM 观察。图 4(a)和(b)所示分别为在 200 °C 反应 12 h 后不同溶剂下样品的 SEM 像。由图 4(a)可以看到,采用三乙烯四胺为溶剂时样品中有微米棒存在,平均尺寸为 $450 \text{ nm} \times 4 \text{ } \mu\text{m}$ 。而当采用三乙烯四胺-乙二醇的混合溶剂时,样品粒子的表面形貌和微观尺寸都发生了明显的改变,得到的是球形状 CuInS_2 微米颗粒,直径为 200~400 nm,产率高,尺寸相对均匀(见图 4(b))。比较图 4(a)和(b),可以认为有机溶剂在控制晶体成核和生长取向方面起着至关重要的作用。当采用单一的三乙烯四胺溶剂时,得到的是棒状体,而当采用三乙烯四胺-乙二醇混合溶剂时,

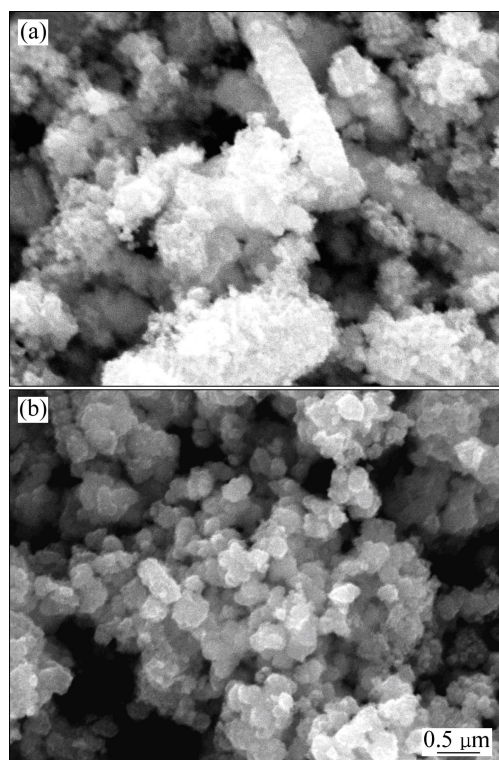


图 4 在不同反应溶剂下所得产物的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of as-prepared product under different solvents: (a) TETA; (b) TETA-EG

样品的微观形貌变成均匀的微球状体, 说明在制备 CuInS_2 中, 乙二醇可作为有效的表面活性剂控制晶体的均匀生长^[27]。

为了研究乙二醇的加入对产物成分的影响, 对三乙烯四胺和三乙烯四胺-乙二醇为溶剂的样品进行了 EDS 分析, 如图 5 所示。分析表明: 两样品中除 Cu、In 和 S 元素外, 没有其他的杂质峰, 这与 XRD 分析的结果一致(见图 1(c)和(d))。图 5(a)和(b)中 Cu、In、S 原子的摩尔比分别为 1:0.93:1.89 和 1:0.80:1.86。

2.2.2 反应时间对产物形貌和成分的影响

为了观察反应时间对样品形貌的影响, 对样品 5~7 进行了 SEM 观察。图 6 所示为以三乙烯四胺-乙二醇为溶剂在 200 °C 经不同反应时间得产物的 SEM 像。由图 6 可以看出, 在以三乙烯四胺-乙二醇为混合回流溶剂时, 所得的粉体均为颗粒状, 并随着反应时间的延长, 样品的结晶性变好, 但颗粒的尺寸并未明显的改变。多数研究者通过溶剂热法制备的 CIS 粉体其微观形貌均呈现明显的一维结构趋势(如棒状或针状), 并指出这与溶剂的模板机制有关^[28]。而在本实验中并未出现该趋势, 其原因主要在于乙二醇的存在。乙二醇作为表面活性剂, 能有效分散产物粒子并使其

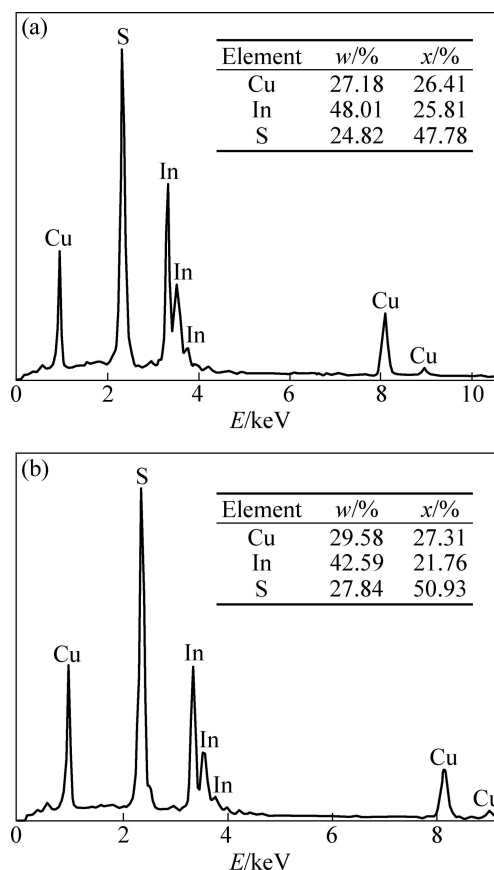


图 5 在不同反应溶剂下所得产物的 EDS 谱

Fig. 5 EDS patterns of as-prepared product under different solvents: (a) TETA; (b) TETA-EG

均匀生长。

图 7 所示为以三乙烯四胺-乙二醇为溶剂在 200 °C 经过不同反应时间所得产物的 EDS 谱。分析表明: 两样品中除 Cu、In 和 S 元素外, 没有其他的杂质峰, 这与 XRD 谱分析一致(见图 2)。图 6(a)、(b)和(c)中 Cu、In、S 原子的摩尔比为 1:0.81:1.60、1:0.98:1.94 和 1:1.02:2.23。可以看出, 在反应 1~2 h 内, 所得产物的化学计量比(摩尔比)最接近 1:1:2, 适合制备纯净、元素配比良好的 CuInS_2 粉末。

2.2.3 反应温度对产物形貌和成分的影响

为了观察反应温度对样品形貌的影响, 对样品 8~10 进行了 SEM 观察。图 8 所示为以三乙烯四胺-乙二醇为溶剂在不同温度下反应 2 h 所得产物的 SEM 像。由图 8 可以观察到, 在反应温度较低情况下, 产物出现了许多的颗粒状结构, 且颗粒蓬松、细小, 这是在低温下反应不完全, 晶体生长受阻的缘故; 随着反应温度的升高, 产物的颗粒状结构越来越明显, 且其尺寸也越来越大, 说明反应温度的升高有利于晶体的快速生长。

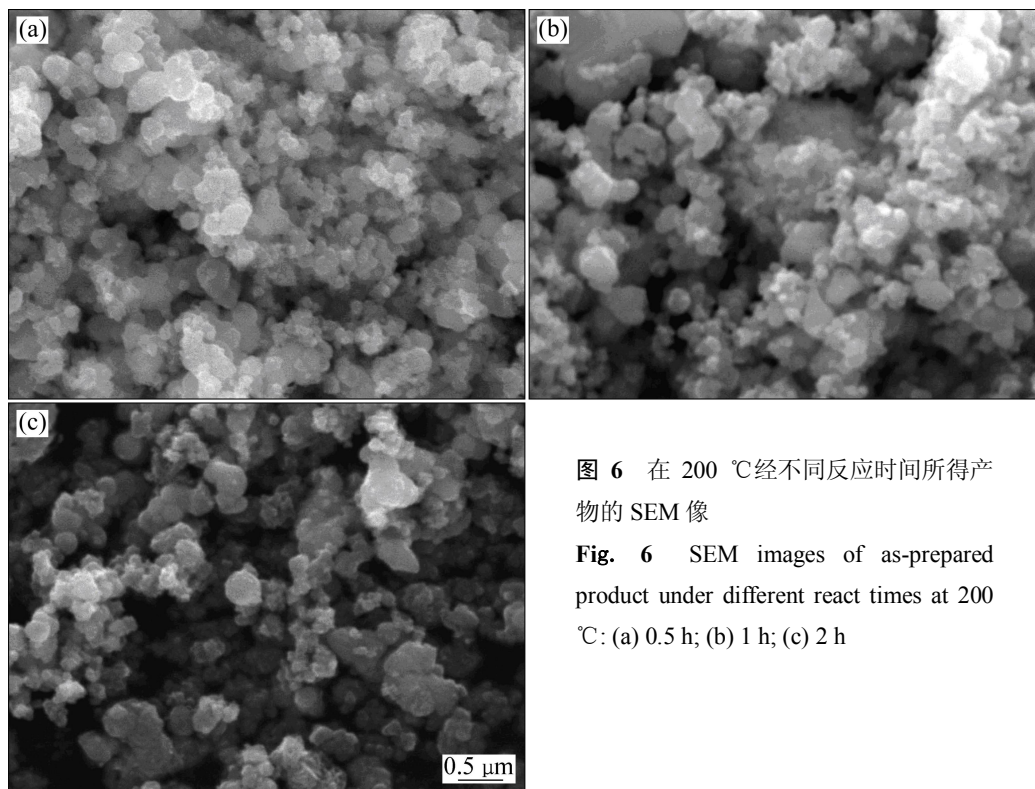


图 6 在 200 °C 经不同反应时间所得产物的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of as-prepared product under different react times at 200 °C: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h

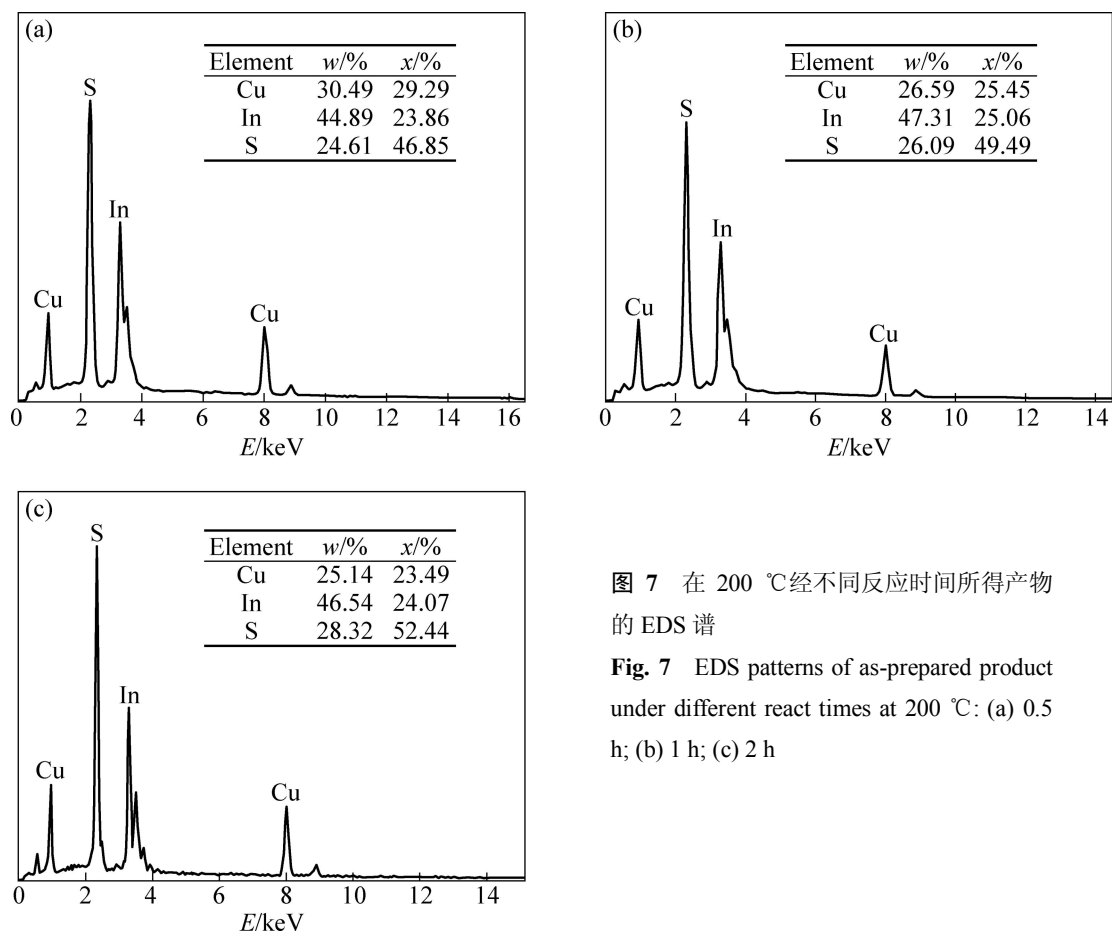


图 7 在 200 °C 经不同反应时间所得产物的 EDS 谱

Fig. 7 EDS patterns of as-prepared product under different react times at 200 °C: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h

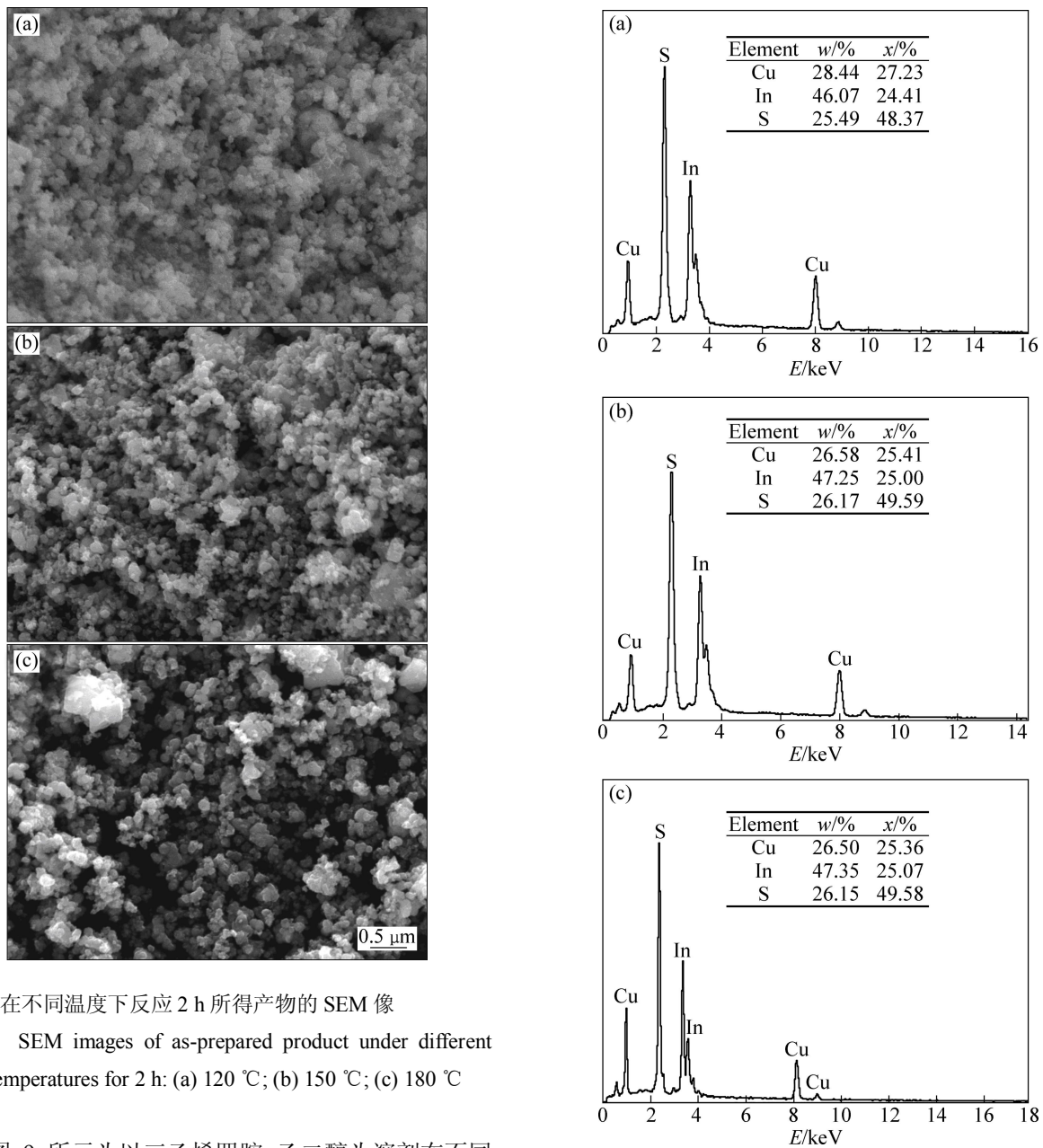


图 8 在不同温度下反应 2 h 所得产物的 SEM 像
Fig. 8 SEM images of as-prepared product under different react temperatures for 2 h: (a) 120 °C; (b) 150 °C; (c) 180 °C

图 9 所示为以三乙烯四胺-乙二醇为溶剂在不同反应温度下反应 2 h 所得产物的 EDS 谱。从图 9 可以看出, 各产物中除了 Cu、In 和 S 元素外, 没有其他的杂质元素, 这与 XRD 分析结果(见图 3)一致。图 9(a)、(b)和(c)中 Cu、In、S 原子的摩尔比分别为 1:0.90:1.78、1:0.98:1.95 和 1:0.99:1.96。可以看出, 在 150~180 °C 反应时, 产物的化学计量比最接近 1:1:2, 适合制备纯净、元素配比良好的 CuInS₂ 粉末。进一步分析发现, 在图 9(a)中富 Cu, 这是在低温下反应时产物中存在 CuS 的缘故。

2.3 UV-vis 分析

为了观察其样品的光学吸收特性, 对样品 7 进行了紫外-可见光光谱分析。根据半导体的能带理论,

图 9 在不同温度下反应 2 h 所得产物的 EDS 谱
Fig. 9 EDS patterns of as-prepared product under different react temperatures for 2 h: (a) 120 °C; (b) 150 °C; (c) 180 °C

直接带隙半导体材料的吸收系数与光学带隙满足以下公式^[29]:

$$ahv = A(hv - E_g)^{1/2} \tag{1}$$

式中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; A 为常数; E_g 为带隙宽度。把样品分散在乙醇中, 测得了样品的紫外-可见光谱图(见图 10(a)), 然后通过对数据的进一步处理得到了 $(ahv)^2-h\nu$ 曲线图(见图 10(b)), 最后根据外推法可得到样品的带隙宽度。从图 10 可以看出,

样品 7 的带隙宽度为 1.43 eV。以上结果表明, 在 200 °C 下只需反应 2 h, 就能得到禁带宽度为 1.43 eV 的 CuInS_2 粉末, 其禁带宽度与太阳能吸收材料最佳带隙宽度相匹配, 适合用作太阳能电池吸收层材料。

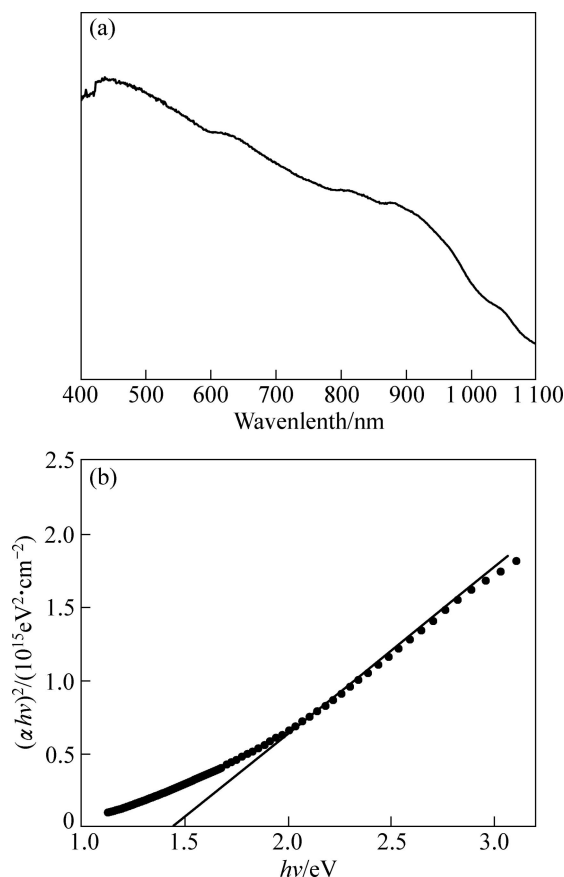


图 10 以三乙烯四胺-乙二醇为混合溶剂在 200 °C 下反应 2 h 所得产物的 UV-vis 谱及 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线

Fig. 10 Uv-vis pattern (a) and $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ curves (b) of as-prepared product synthesized at 200 °C for 2 h in mixed solvent of triethylenetetramine-ethylene glycol

3 结论

1) 以三乙烯四胺、三乙烯四胺-乙二醇以及乙二醇-乙二醇为溶剂均可直接制备出黄铜矿结构的 CuInS_2 粉末, 其中乙二醇作为表面活性剂能有效的改变粉末的形貌使其分散并均匀生长; 从产物的物相、形貌以及工艺操作的难易程度来综合考虑, 把三乙烯四胺-乙二醇的混合溶剂作为回流溶剂是一个最佳的选择。

2) 反应时间对产物的物相和形貌的影响不大, 反应时间在 2 h 左右为最佳选择; 反应温度对产物的物相影响较大, 而对形貌的影响较小, 反应温度在 200 °C

左右为最佳选择。

3) 该方法反应条件温和, 操作简单, 可重复性好, 对制备特殊形貌的其他三元晶体有着一定的借鉴作用。

REFERENCES

- [1] PARK M S, HAN S Y, BAE E J, LEE T J, CHANG C H, RYU S O. Synthesis and characterization of polycrystalline CuInS_2 thin films for solar cell devices at low temperature processing conditions[J]. Current Applied Physics, 2010, 10 (3): S379-S382.
- [2] MEESE J M, MANTHURUTHIL J C, LOCKER D R. CuInS_2 diodes for solar energy conversion[J]. Bulletin of the American Physical Society, 1975, 20: 696-697.
- [3] XIAO J P, XIE Y, TANG R, QIAN Y T. Synthesis and characterization of ternary CuInS_2 nanorods via a hydrothermal route[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 161(2):179-183.
- [4] 汤会香, 严密, 张辉, 杨德仁. 太阳能电池材料 CuInS_2 的研究现状[J]. 材料导报, 2002, 16(8): 30-32.
TANG Hui-xiang, YAN Mi, ZHANG Hui, YANG De-ren. Progress in research on CuInS_2 material for solar cell[J]. Materials Review, 2002, 16(8): 30-32.
- [5] 李苗苗, 王天兴, 夏存军, 宋桂林, 常方高, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 电子结构与光学特性的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1413-1420.
LI Miao-miao, WANG Tian-xing, XIA Cun-jun, SONG Gui-lin, CHANG Fang-gao. First principles calculation of electronic structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1413-1420.
- [6] GUHA P, GORAI S, GANGULI D, CHAUDHURI S. Ammonia-mediated wet chemical synthesis of CuInS_2 [J]. Materials Letters, 2003, 57(12): 1786-1791.
- [7] GORAI S, BHATTACHARYA S, LIAROKAPIS E, LAMPAKIS D, CHAUDHURI S. Morphology controlled solvothermal synthesis of copper indium sulphide powder and its characterization[J]. Materials Letters, 2005, 59(28): 3535-3538.
- [8] 巩小亮, 周继承. CuInSe_2 系粉体材料的研究进展与展望[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(9): 77-81.
GONG Xiang-liang, ZHOU Ji-cheng. Research status and perspective of CuInSe_2 system powders[J]. Electronic Components and Materials, 2010, 29(9): 77-81.
- [9] WADA T, KINOSHITA H. Preparation of $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ by mechanochemical process[J]. Thin Solid Films, 2005, 480/481: 92-94.
- [10] WADA T, KINOSHITA H. Rapid exothermic synthesis of chalcopyrite-type CuInSe_2 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(11): 1987-1989.

- [11] KOMAKI H, YOSHINO K, SETO S, YONETA M, AKAKI Y, IKARI T. Growth of CuInS₂ crystals by a hot-press method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 236(1/3): 253–256.
- [12] YAMAMOTO N, OGIHARA J, HORINAKA H. Electrical and optical properties of CuInS₂ grown by the sintering method[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29(4): 650–651.
- [13] WANG Z, MO X, LI J, SUN D, CHEN G. Low-temperature synthesis and characterization of the single chalcopyrite phase CuInS₂ compound by vacuum sintering method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1/2): L1–L4.
- [14] NAKAMURA H, KATO W, UEHARA M, NOSE K, OMATA T, OTSUKA-YAO-MATSUO S, MIYAZAKI M, MAEDA H. Tunable photoluminescence wavelength of chalcopyrite CuInS₂-based semiconductor nanocrystals synthesized in a colloidal system[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(14): 3330–3335.
- [15] PAN D C, AN L J, SUN Z M, HOU W, YANG Y, YANG Z Z, LU Y F. Synthesis of Cu-In-S ternary nanocrystals with tunable structure and composition[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(17): 5620–5621.
- [16] NORAKO M E, FRANZMAN M A, BRUTCHEY R L. Growth kinetics of monodisperse Cu-In-S nanocrystals using a dialkyl disulfide sulfur source[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(18): 4299–4304.
- [17] CASTRO S L, BAILEY S G, RAFFAELLE R P, BANGER K K, HEPP A F. Nanocrystalline chalcopyrite materials (CuInS₂ and CuInSe₂) via low-temperature pyrolysis of molecular single-source precursors[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(16): 3142–3147.
- [18] CASTRO S L, BAILEY S G, RAFFAELLE R P, BANGER K K, HEPP A F. Synthesis and characterization of colloidal CuInS₂ nanoparticles from a molecular single-source precursor[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(33): 12429–12435.
- [19] NAIRN J J, SHAPIRO P J, TWAMLEY B, POUNDS T, VON WANDRUSZKA R, FLETCHER T R, WILLIAMS M, WANG C M, NORTON M G. Preparation of ultrafine chalcopyrite nanoparticles via the photochemical decomposition of molecular single-source precursors[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(6): 1218–1223.
- [20] SUN C, GARDNER J S, SHURDHA E, MARGULIEUX K R, WESTOVER R D, LAU L, LONG G, BAJRACHARYA C, WANG C M, THURBER A, PUNNOOSE A, RODRIGUEZ R G, PAK J J. A high-yield synthesis of chalcopyrite CuInS₂ nanoparticles with exceptional size control[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 2009: 33. DOI: 10.1155/2009/748567.
- [21] GUHA P, DAS D, MAITY A B, GANGULI D, CHAUDHURI S. Synthesis of CuInS₂ by chemical route: Optical characterization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 80(1): 115–130.
- [22] 蔡文, 胡杰, 向卫东, 赵寅生, 王小明, 黄文昂. 花状 CuInS₂ 微晶的溶剂热合成及表征[J]. *材料工程*, 2010(4): 42–45.
- CAI Wen, HU Jie, XIANG Wei-dong, ZHAO Yin-sheng, WANG Xiao-ming, HUANG Wen-hai. Solvothermal synthesis of flower-like copper indium sulphide microcrystalline and its characterization[J]. *Materials Engineering*. 2010(4):42–45.
- [23] JIANG Y, WU Y, MO X, YU W C, XIE Y, QIAN Y T. Elemental solvothermal reaction to produce ternary semiconductor CuInE₂(E=S, Se) nanorods[J]. *Inorganic Chemistry*, 2000, 39(14): 2964–2965.
- [24] WAKITA K, IWAI M, MIYOSHI Y, FUJIBUCHI H, ASHIDA A. Synthesis of CuInS₂ nanowires and their characterization[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(5): 765–767.
- [25] ZOU G F, LI H, ZHANG Y G, XIONG K, QIAN Y T. Solvothermal/hydrothermal route to semiconductor nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(11): S313–S320.
- [26] 邹正光, 陈壁滔, 龙飞, 谢春艳, 聂小明. 溶剂热合成 CuInS₂ 纳米粉体及薄膜的制备[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(5): 1191–1195.
- ZOU Zheng-guang, CHEN Bi-tao, LONG Fei, XIE Chun-yan, NIE Xiao-ming. Solvothermal Synthesis of CuInS₂ nano-particles and preparation of CuInS₂ thin film[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010,39(5):1191-1195.
- [27] YIN S, SHINOZAKI M, SATO T. Synthesis and characterization of wire-like and near-spherical Eu₂O₃-doped Y₂O₃ phosphors by solvothermal reaction[J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 126(2): 427–433.
- [28] ROMEO A, TERHEGGEN M, RAS D A. Development of thin-film Cu(In, Ga)Se₂ and CdTe solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2004, 12(2/3): 93–111.
- [29] DAS K, PANDA S K, GORAI S, MISHRA P, CHAUDHURI S. Effect of Cu/In molar ratio on the microstructural and optical properties of microcrystalline CuInS₂ prepared by solvothermal route[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(10): 2742–2750.

(编辑 何学锋)