

Cu₂ZnSnS₄ 纳米晶的合成和表征

王天兴, 李 辉, 陈四香

(河南师范大学 物理与电子工程学院, 河南 新乡 453007)

摘 要:用乙酰丙酮铜、二水醋酸锌、氯化亚锡和高纯硫分别作为反应的铜源、锌源、锡源和硫源,油胺充当反应溶剂和活性剂,采用热注入法在不同的温度和反应时间下合成出了 Cu₂ZnSnS₄ 纳米晶体.然后,使用 X 射线衍射、紫外-可见分光光度计、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等手段分别对 Cu₂ZnSnS₄ 纳米晶体的晶格结构、吸收谱线和表面形貌进行了表征.通过对比发现,在 270 °C 时合成出的纳米晶体比较纯净,纳米晶体颗粒的尺寸在一定反应时间内随反应时间的延长而增大.得到的产物在有机溶剂甲苯中分散性良好.这样的“墨汁”溶液在后期制备薄膜太阳能电池更有利.

关键词:热注入;油胺;Cu₂ZnSnS₄;纳米晶体

中图分类号:O614.2;TM910.4

文献标志码:A

由于环境污染日益严重,能源大量枯竭,人类面临严峻的能源问题.廉价、高效率太阳能电池作为一种持续无污染的新能源,备受人们的关注.近年来, I₂-II-IV-VI₄ 型四元半导体材料中的铜铟镓硒薄膜材料,因其具有宽的吸收系数和高的稳定性^[1-2],禁带宽度和太阳光谱匹配很好,成为制备太阳能电池中很具前景的光伏材料^[3-4].目前,相关太阳能电池已成功投入生产.但因其含有地球中含量稀少的 In 和 Ga 元素,发展受到了很大的限制.新型的 I₂-II-IV-VI₄ 四元半导体材料铜锌锡硫(CZTS),由于所含各元素在地壳中含量丰富,并且其禁带宽度接近于 1.5 eV 和高的吸收系数(10⁴ cm⁻¹),吸收谱与太阳光匹配较好,受到人们越来越多的关注和研究^[5].理论推导 CZTS 薄膜太阳能电池的理想极限转换效率是 32.2%^[6-7],目前实验报道的最高转换效率是 12.6%,因此如何进一步提高 CZTS 薄膜太阳能电池的转换效率成为人们研究的主要问题.

目前,CZTS 薄膜常用的制备方法有磁控溅射法^[8]、溶胶凝胶法^[9]、共蒸发法^[10]、溅射后硫化法^[11]等等.1996 年 Katagiri 等采用真空沉积法制备出了锌黄锡矿结构的 CZTS 薄膜太阳能电池,但转换效率比较低,只有 0.66%^[12].2008 年 Katagiri 等制备的 CZTS 薄膜太阳能电池吸收层转换效率达到 6.7%^[13].2010 年 Guo 等采用由热注入法合成出的 CZTS 纳米晶经硒化制备出的薄膜太阳能电池转换效率达 7.2%^[14].同年, Todorov 等用液体混合沉积法制备出转换效率达 9.66% 的 Cu₂ZnSn(S, Se)₄ 电池组件^[15].2012 年 IBM 的材料科学团队与 Solar Frontier, Tokyo Ohgyo(TOK)和 Delsolar 合作,使用以联胺为基础合成的 CZTS 纳米晶制成的薄膜电池转换效率达 11%^[16].

这些方法中有些所需设备昂贵,制备成本过高,有些对反应条件要求很高,有些制备时间较长.与这些方法相比较,热注入法制备 CZTS 纳米晶体所需设备简单,成本低廉,反应周期短,且物相比较纯净,满足高效率光电转化器件对纳米晶质量的前期要求,因而本工作主要研究不同温度和反应时间对纳米颗粒特性的影响.

1 实验

1.1 试剂

实验中采用的乙酰丙酮铜,纯度为 98.5%,购于国药集团化学试剂有限公司;二水醋酸锌,纯度为 99.99%;

收稿日期:2015-01-15;修回日期:2015-03-23.

基金项目:国家自然科学基金(U1304518);河南省基础与前沿技术研究计划(122300413208);河南省高等学校青年骨干教师资助计划(01026611010).

第 1 作者简介(通信作者):王天兴(1973-),男,河南禹州人,河南师范大学副教授,主要从事半导体、太阳能电池方面的研究,E-mail:wtxdd@163.com.

氯化亚锡,纯度为98.0%;高纯硫,纯度为99.99%;油胺,80%~90%,均从阿拉丁试剂网购买.所有试剂使用时未经进一步处理.

1.2 硫前驱体溶液的制备

将2 mmol高纯硫粉放入烧杯中,加入2 mL油胺搅拌均匀后升温至120℃,继续不断搅拌直至硫粉完全溶解得到暗橘红色的硫-油胺溶液.

1.3 CZTS纳米颗粒的合成

将1 mmol乙酰丙酮铜、0.5 mmol醋酸锌、0.5 mmol二水合氯化亚锡放入100 mL 3颈瓶中,混合均匀,再向3颈瓶中加入10 mL油胺,搅拌均匀,加冷凝管封闭好后,首先在室温下抽真空30 min,除去油胺中的溶解氧和水汽等气体,随后将溶液升温至150℃,保温10 min,使反应物充分溶解并混合均匀,在此过程中,溶液从蓝色变为棕褐色,表明有Cu-、Zn-、Sn-和油胺的混合溶液形成.继续升温至270℃,将提前制备好的2 mL硫的油胺溶液分多次连续快速注入,溶液颜色很快变为黑色,继续保温一定时间后将溶液冷却至室温,整个过程不断搅拌.不同的保温(反应)时间可得到不同尺寸的纳米晶体,本实验采用10 min,30 min和1 h的保温时间.反应完成后,在溶液中加入5 mL甲苯和40 mL异丙醇,超声30 min,通过离心(10 000 r/min,5 min)分离沉淀物,丢弃上层清液,可得沉淀产物.将所得沉淀重新用甲苯分散,再用异丙醇沉淀,如此重复处理3~4次得纯净的纳米晶.将得到的纳米晶分散于甲苯中,超声1 h,可制成用于制备CZTS纳米薄膜的“墨汁”.将“墨汁”取适量滴在干净的普通钠钙玻璃片上,采用多次旋涂的方法可以制得所需的不同厚度的CZTS纳米晶薄膜,常温条件下静置24 h干燥后可用于表征测试或者进一步的器件制作.本文仅涉及不同温度和不同的反应时间条件下所得到的薄膜样品的对比测试分析,以获得高质量薄膜的最佳条件.

1.4 表征

使用X-射线衍射仪(DX-2000型,Cu K α 辐射源, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,管电压和管电流分别为35 kV和25 mA,扫描速率为2°/min)对样品的晶体结构进行测试分析.采用紫外分光光度计(型号为UV-3600日本岛公司生产)对样品的光吸收特性进行测试.使用扫描电镜(型号为JSM-63901)和透射电镜(型号为JEM-2010)观察样品的表面形貌和内部结晶特性,结合X-射线分析得到纳米晶结构的全面描述.

2 结果与讨论

从图1中可见,在所使用的3个温度下的样品都在 $2\theta=28.53^\circ$ 、 32.99° 、 47.33° 、 56.18° 位置上出现强衍射峰,分别与锌黄锡矿CZTS的(112)、(200)、(220)、(312)晶面对应,表明形成以锌黄锡矿结构为主的纳米晶.另外,(112)面的峰的强度明显大于其他晶面的峰强,表明CZTS纳米晶体在生长过程中沿(112)晶面择优生长.另外,在260℃反应温度下样品的图谱中观察到Cu₂S和CuS₂二元硫化物的衍射峰,随着反应温度升高到270℃,二元硫化物衍射峰几乎看不到.当温度继续升高到280℃,样品的图谱中又发现Cu₂S和CuS₂二元硫化物的衍射峰.对比表明,在270℃条件下合成的CZTS纳米晶物相比较单一.本实验将在270℃条件下对获得合适纳米晶的反应时间进一步优化(见图1(b)).在保温10 min的样品中发现微弱的Cu₂S二元硫化物的衍射峰,当保温时间增加到30 min时,衍射峰变得不明显,表明随着反应时间的增加,反应更充分.

从图2(a)中可以看到不同反应时间下合成的样品均在可见光区有较强的光吸收.另外,3个样品的吸收情况显示出一定的差别.保温30 min得到的样品在可见光区样品吸收性最强,其次是反应时间1 h的样品,最小的是反应10 min的样品.CZTS薄膜的禁带宽度可以由公式 $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{[17]}$ 计算,以 $h\nu$ 为横轴,以 $(ah\nu)^2$ 为纵轴,对直线部分作切线即得.A为常数, α 为吸收系数, h 为普朗克常数, E_g 为禁带宽度.由图2(b)可见,随着保温时间的增加,样品的禁带宽度值逐渐减小,将带隙图放大,可以看到3个样品的禁带宽度值最小在1.49 eV左右,最大在1.53 eV左右,这与CZTS禁带宽度理论值都比较接近^[18].同时也表明,随着时间的增长,样品的特性逐渐逼近大块单晶材料的特性.

从图3可以看出,不同温度下制备的薄膜分布均匀,形成的薄膜比较致密,颗粒形状大致为球状,随着反应时间的增加,颗粒不断生长,颗粒直径不断增大,结晶度越来越好.10 min时,颗粒比较均匀,30 min时,颗

粒直径有所长大,但颗粒仍表现出较好的均匀性.1 h条件下,颗粒直径大小约为 50 nm,结晶度较高,但有少量的大颗粒出现.

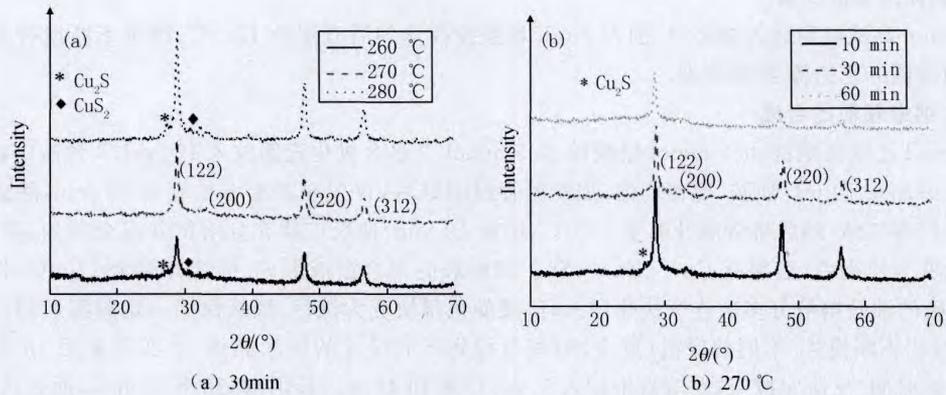


图 1 不同反应温度和反应时间的CZTS纳米晶体XRD

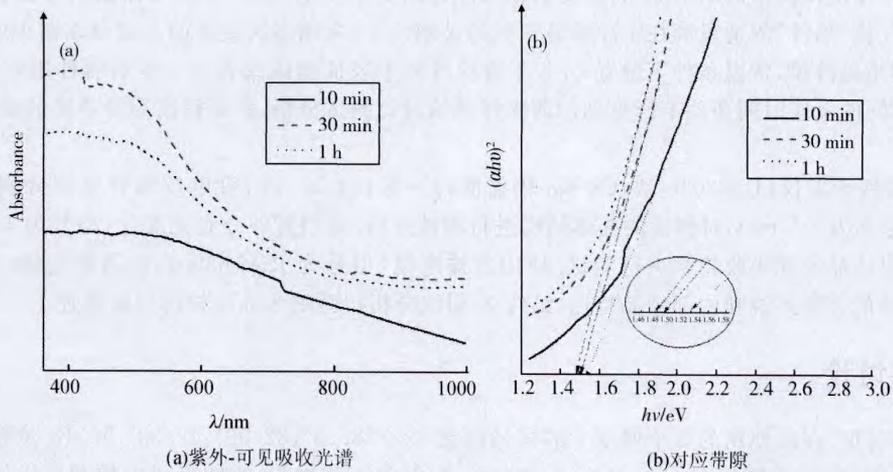


图2 CZTS薄膜测试结果

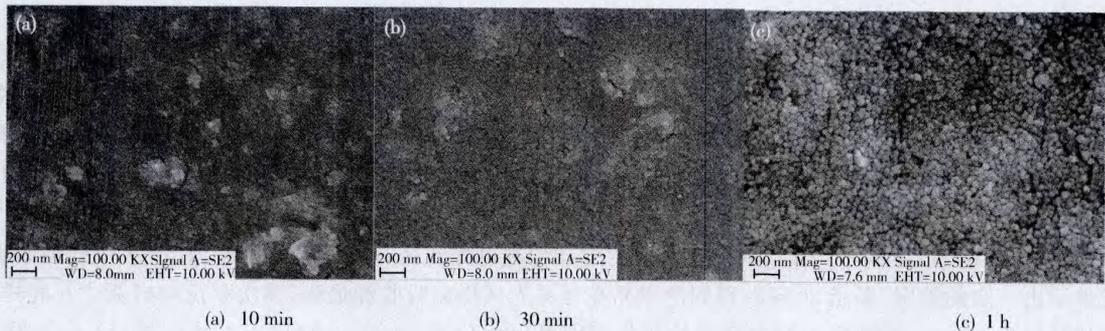


图 3 CZTS薄膜的SEM

图 4(a)是从晶体的晶格结构图中选取一个区域所得的晶格间距图.测量得晶面间距为 0.31 nm.这与黄锡矿结构的 CZTS(112)晶面所对应的晶格间距(0.312 nm)一致,表明(112)面为纳米晶体择优生长方向.图 4(b)是单个纳米片晶选区电子衍射图.可以看到的 3 个环状晶面,为(112)、(200)、(312)晶面,分别与 XRD 图中的衍射峰相对应.这表明保温 30 min 的样品具有良好的结晶状态,因而表现出良好的光学吸收特性.

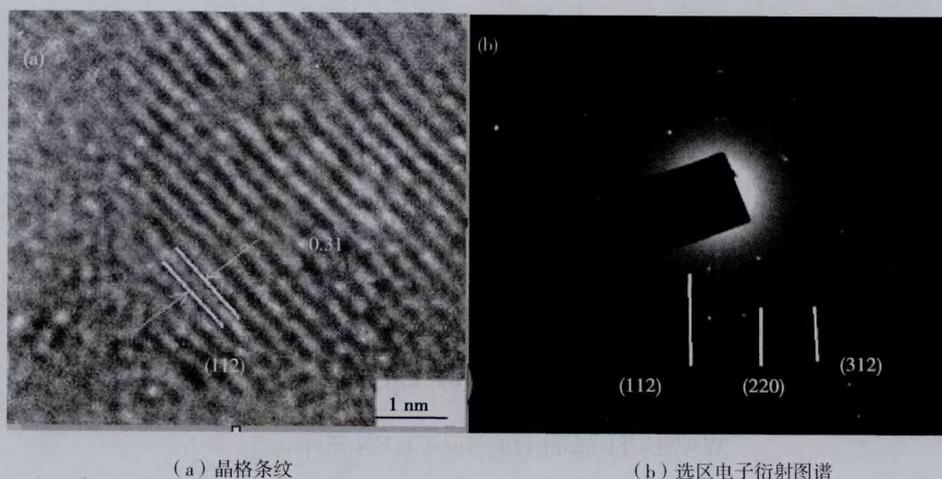


图4 CZTS纳米颗粒的TEM

3 结论

采用热注入法在不同的反应温度和反应时间条件下制备出的 CZTS 纳米颗粒,对比可见,在 270 °C 温度下反应的纳米颗粒物相相对比较纯净,结晶程度较好.另外,颗粒大小随反应时间的延长呈增大趋势,同时,光学带隙逐渐逼近大块单晶特性.旋涂制得的薄膜在可见光区有较好的光吸收,且与太阳光谱匹配很好,适于制备低成本的薄膜太阳能电池的吸收层.

参 考 文 献

- [1] Guo Q, Kim S J, Kar M, et al. Development of CuInSe_2 nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells[J]. *Nano letters*, 2008, 8(9): 2982-2987.
- [2] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, et al. New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se_2 thin-film solar cells beyond 20%[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19(7): 894-897.
- [3] Stanbery B J. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices[J]. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 2002, 27(2): 73-117.
- [4] Repins I, Contreras M A, Egaas B, et al. 19.9%-efficient ZnO/CdS/ CuInGaSe_2 solar cell with 81.2% fill factor[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, 2008, 16(3): 235-239.
- [5] Tanaka K, Moritake N, Uchiki H. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(13): 1199-1201.
- [6] Guo Q, Hillhouse H W, Agrawal R. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystal ink and its use for solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(33): 11672-11673.
- [7] Shin S W, Pawar S M, Park C Y, et al. Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films[J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2011, 95(12): 3202-3206.
- [8] Jimbo K, Kimura R, Kamimura T, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ type thin film solar cells using abundant materials[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15): 5997-5999.
- [9] Min Y Y, Lee C C, Dong S W. Influences of synthesizing temperatures on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prepared by sol-gel spin-coated deposition[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2009, 52(1): 65-68.
- [10] Schubert B A, Marsen B, Cinque S, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by fast coevaporation[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19(1): 93-96.
- [11] Liu F, Li Y, Zhang K, et al. In situ growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by reactive magnetron co-sputtering[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(12): 2431-2434.
- [12] Katagiri H, Sasaguchi N, Hando S, et al. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, 49(1): 407-414.
- [13] Katagiri H, Jimbo K, Yamada S, et al. Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based thin film solar cells by using preferential

- etching technique[J]. Applied physics express, 2008, 1(4): 041201.
- [14] Guo Q, Ford G M, Yang W C, et al. Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(49): 17384-17386.
- [15] Todorov T K, Reuter K B, Mitzi D B. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber[J]. Advanced materials, 2010, 22(20): E156-E159.
- [16] Todorov T K, Tang J, Bag S, et al. Beyond 11% Efficiency, Characteristics of State-of-the-Art Cu₂ZnSn(S, Se)₄ Solar Cells[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(1): 34-38.
- [17] Cao M, Shen Y. A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 318: 1117-1120.
- [18] Todorov T, Kita M, Carda J, et al. Cu₂ZnSnS₄ films deposited by a soft-chemistry method[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(7): 2541-2544.

Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystals

WANG Tianxing, LI Hui, CHEN Sixiang

(College of Mathematics and Information Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals have been successfully synthesized via a hot injection method in the solution of oleylamine(OLA), which is used as the activation agent and capping agent. Copper(II) acetylacetonate, Zinc acetate and Tin chloride dehydrate were used as the starting materials. The sample were characterized by means of X-ray diffraction(XRD), UV-vis-NIR spectroscopy, scan electron microscopy(SEM) and transmission electron microscope(TEM). The influences of reaction temperature and time on the phase structure and morphology of nanoparticles were studied. The result shows that high quality quaternary Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles were obtained at 270 °C and the size of crystals increase almost linearly with reaction time. Stable "ink" can be formed when the CZTS nanoparticles were dispersed in the organic solvent such as toluene, and such "ink" might have a practical application in CZTS-based solar cells.

Keywords: hot-injection; OLA; Cu₂ZnSnS₄; nanocrystals