

溶剂热法制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 粉末及其表征

周 超, 冯 清, 高延敏

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212003)

摘 要: 采用溶剂热法, 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作金属源, 硫脲作硫源, 乙二醇作溶剂, PVP 作表面活性剂, 制备了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)粉末。利用 XRD、SEM、Raman、TEM、EDS、UV-Vis 吸收光谱探讨了反应温度和反应时间对制备 CZTS 粉末的相结构、成分、形貌以及光学性能的影响。结果表明: 反应温度和反应时间对 CZTS 粉末的颗粒形貌和光学性能影响较大, 最佳合成温度为 230°C , 反应时间 24 h。该条件下生成的 CZTS 粉末相较于纯净、结晶完全, 形貌为表面嵌有薄片的微球, 各元素原子比接近化学计量比, 光学带隙为 1.52 eV, 与太阳能电池所需的最佳带隙接近。并对其形成机理进行了初步探讨。

关 键 词: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; 溶剂热法; 反应时间; 反应温度

中图分类号: TM651 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Powders by Solvothermal Method

ZHOU Chao, FENG Qing, GAO Yan-Min

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) powders were synthesized by a facile solvothermal method in ethylene glycol with the presense of polyvinylpyrrolidone(PVP), using $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as metal precursor, thio-urea as sulfur source. The effects of reaction temperature and time on crystal structure, composition, morphology and absorption spectra of CZTS powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy, transmission electron microscope (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and UV-Vis spectroscopy. The results reveal that the reaction temperature and reaction time have a certain influence on the morphology and optical properties of the as-synthesized CZTS powders. The optimum solvothermal reaction condition is 230°C , 24 h. Under this condition, crystallization of the synthesized CZTS powders is pure and complete, and the particles are uniform and monodispersed sheets-containing microspheres. Elements' atomic ratio of CZTS powder is close to stoichiometric coefficient and band gap of the products is about 1.52 eV, which is close to the optimum value for solar photoelectric conversion. In addition, a possible reaction mechanism of CZTS particle preparation is also inferred.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; solvothermal method; reaction time; reaction temperature

CuInGaSe_2 (CIGS)薄膜太阳能电池具有较高的 吸收系数、合适的光学带隙、较高的光电转换效率

收稿日期: 2013-08-13; 收到修改稿日期: 2013-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(51075197); 江苏科技大学研究生创新基金(YCX11S-24)

National Natural Science Foundation of China (51075197); Graduate Student Innovation Program of Jiangsu University of Science and Technology(YCX11S-24)

作者简介: 周 超(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: chaozhou0721@126.com

通讯作者: 高延敏, 教授. E-mail: 764167308@qq.com

(20.3%)^[1], 是薄膜太阳能电池的研究热点。但是, In、Ga 等材料是稀有金属、价格昂贵, 限制了该类薄膜太阳能电池大规模商业化应用。CZTS 薄膜太阳能电池组成元素来源广泛, 制备成本低廉, 与黄铜矿型 CIGS 晶体结构相似, 吸收系数高($>10^4 \text{ cm}^{-1}$), 带隙(E_g)1.5 eV, 与太阳光谱匹配好, 是最具发展前景的薄膜太阳能电池之一, 有望取代成本较高的 CIGS 薄膜太阳能电池。

早在 1967 年, Nitsche 等^[2]首次通过碘蒸气传输法合成单晶 CZTS。1988 年, Ito 等^[3]首次将 CZTS 用于制备异质结二极管, 并发现其具有光伏效应。随后日本 Katagiri 等^[4-5]首次以 CZTS 为吸收层制备太阳能电池, 但是光电转化效率仅有 0.66%, 并未引起其他研究者重视。直到 2005 年, 该类电池重新引起了研究者们关注, 电池光电转换效率不断被刷新。2009 年, 基于 CZTS 太阳能电池光电转换效率达到 6.8%^[6], 随后两年其光电转换效率达到 10.1%^[7], 最新报道的太阳能电池转换效率已经达到 11.1%^[8], 但与 CZTS 薄膜太阳能电池理论转换效率 32.2%^[9]还有一定的差距。

目前, 制备 CZTS 材料的方法很多, 如: Seol 等^[10]通过射频磁控溅射法在玻璃基底上制备 CZTS 薄膜; Zhou 等^[11]通过球磨法制备 CZTS, 并将纳米颗粒制成油墨, 通过丝网印刷的方式制备薄膜, 用该薄膜制备的器件光电转换效率仅有 0.49%。还有研究以电化学沉积法制备 CdTe、CIGS 薄膜为基础, 制备了 CZTS 薄膜太阳能电池, 如: Scragg 等^[12]首先通过该方法制备 Cu-Zn-Sn 前驱体, 然后再通过硫化得到具有较好光电特性的贫铜 CZTS。虽然上述方法均能制备出 CZTS 薄膜材料, 但是所用设备昂贵、合成的 CZTS 质量不均一、易产生有毒有害物质, 不适合大规模生产。本工作尝试使用反应条件温和、成本低廉的溶剂热法, 以乙二醇作溶剂, PVP 作表面活性剂, 制备 CZTS 粉末, 研究反应温度和反应时间对制备 CZTS 粉末的影响, 并对其结构、形貌、成分以及光学性能进行了表征。

1 实验方法

1.1 实验原料

二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司), 二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海美兴化工股份有限公司), 五水合四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司), 硫脲(H_2NCSNH_2 , 分析纯, 上海润捷化学试

剂有限公司), 乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K90, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司), 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯, 上海苏懿化学试剂有限公司), 去离子水(H_2O , 自制)。

1.2 CZTS 制备

将 2 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、少量表面活性剂 PVP, 加入至 20 mL 乙二醇溶液中, 磁力搅拌至完全溶解后得到溶液 A; 将 5 mmol 硫脲(TA)溶于 20 mL 乙二醇溶液中得到溶液 B。随后, 将溶液 A 与溶液 B 混合, 磁力搅拌均匀后, 置于内衬为聚四氟乙烯(PTFE)的不锈钢管式高压釜(50 mL)中。将高压反应釜密封, 置于烘箱中, 在不同温度和不同反应时间合成 CZTS 颗粒。反应结束冷却至室温, 产物分别用无水乙醇、去离子水进行多次离心洗涤后, 在 60℃真空条件下, 干燥 6 h, 得到黑色 CZTS 粉体。

1.3 表征手段

样品的物相结构采用日本岛津公司 XRD-600 型全自动 X 射线粉末衍射仪鉴定, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 加速电压 20 kV, 扫描范围 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$; 样品的形貌在日本电子 JSM-6480 型扫描电子显微镜(SEM)上观察; 样品的透射电镜(TEM)在飞利浦 Teanni-12 型透射电子显微镜上测试; 样品的纯度采用 Jobinyvon horiba 800 型拉曼光谱仪进行测试, 入射波长 488 nm, 扫描范围为 $100 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$; 粉体 UV-Vis 采用日本岛津公司 UV-3600 型紫外-可见分光光度计测定, 扫描范围为 $300 \sim 800 \text{ nm}$ 。

2 结果与表征

2.1 反应温度和时间对产物物相的影响

为了探讨反应条件对产物物相结构的影响, 分别对不同反应温度和反应时间合成产物进行了 XRD 表征。由图 1 可知, 不同反应温度制备的 CZTS 颗粒大致均在 $2\theta=28.42^\circ$ 、 32.8° 、 47.32° 、 56.24° 、 69.36° 、 76.58° 处出现 6 个衍射峰, 对应的晶面指数分别为(112)、(200)、(220)、(312)、(008)、(316), 该结果与锌黄锡矿 CZTS 粉末的 PDF 标准卡片(JCPDF 01-075-4122)结果一致。从图 1 中还可以看出, 随着反应温度的升高, 衍射峰强度逐渐增强、半峰宽逐渐变窄, 说明合成产物的结晶性变好、晶粒尺寸逐渐变大。图 2 为 230℃反应不同时间所得到的 CZTS 粉末的 XRD 图谱。由图 2 可知, 得到的 CZTS 粉末均为锌黄锡矿结构。当反应时间小于 24 h 时, 随着

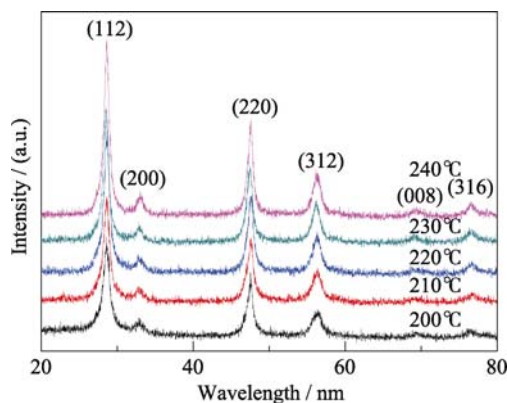


图1 不同温度反应 24 h 所得 CZTS 粉末的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CZTS powders prepared at different temperatures for 24 h

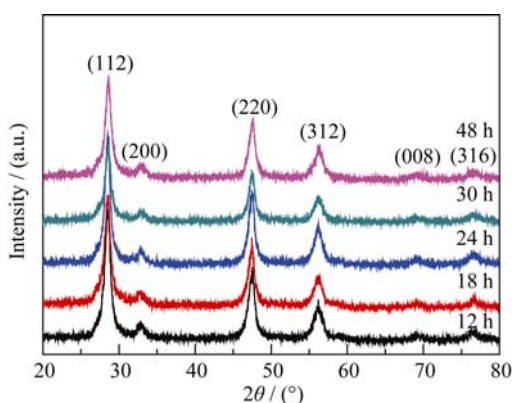


图2 230°C 反应不同时间所得 CZTS 粉末的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of CZTS powders prepared at 230°C for different time

反应时间的延长, CZTS 粉末峰强逐渐增加, 半峰宽逐渐变窄, 说明颗粒结晶性变好, 晶粒尺寸逐渐变大。但当反应时间延长至 30 h 和 48 h 时, CZTS 粉末的衍射峰峰强减弱, 半峰宽变宽, 说明 CZTS 粉末的结晶性变差, 晶粒尺寸变小。

2.2 反应温度和时间对产物形貌的影响

为了进一步研究反应条件对产物形貌的影响, 对不同反应温度和反应时间合成产物进行了 SEM 表征, 结果如图 3、4 所示。图 3 为不同温度反应 24 h 得到的 CZTS 粉末 SEM 照片, 当反应温度为 200°C 时, 产物形貌为生长不完全的表面嵌有片状物的近球形颗粒, 颗粒之间有一定团聚, 颗粒尺寸分布不均匀。当反应温度为 210°C 时, 颗粒表面薄片较前者明显增多, 颗粒尺寸变大, 但是仍然存在部分颗粒团聚现象。当反应温度为 220°C 时, 颗粒形貌变得不规整, 表面嵌入的纳米薄片较少。而当反应温度升高至 230°C 时, 产物形貌变成表面嵌有薄片的微球, 颗粒分散性较好, 产物形貌单一, 颗粒尺寸分布较均匀, 大约为 1.6 μm 。当反应温度进一步升高至 240°C 时, 颗粒呈现两种形貌, 即表面具有松散薄片的微球和不规则球体。进一步研究发现, 随着反应温度升高, CZTS 颗粒尺寸逐渐增大, 由最初的 0.5 μm 增加至 1.6 μm 。

图 4 为 230°C 反应不同时间制备的 CZTS 粉末 SEM 照片。由图 4(a)可知, 当反应时间为 12 h 时, 合成粉末为表面嵌有薄片的不规则球体, 颗粒之间团聚现象较严重; 当反应时间为 18 h 时, 合成粉末颗粒形貌为表面嵌有薄片的微球, 颗粒尺寸分布在 0.6~0.8 μm , 颗粒之间团聚现象得到改善(如图 4(b)所示)。当反应时间延长至 24 h 时(见图 4(c)), 粉末形貌与前者相似, 较前者更加规整、分散更加均匀, 嵌入在表面的薄片更加致密, 颗粒尺寸变大(约为 1 μm)。当反应时间为 30 h 时(见图 4(d)), 颗粒尺寸和分散性与反应 24 h 的相比没有发生明显变化。当反应时间增加至 48 h 时, 颗粒形貌变成表面粗糙的不规则球体且合成的颗粒中有一些碎片, 这是由于反应时间过长易导致颗粒表面形貌破坏。

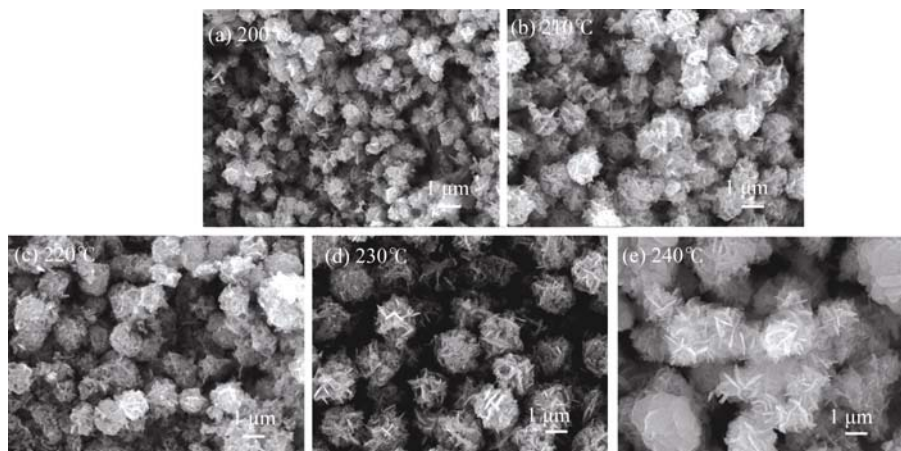


图3 不同温度反应 24 h 得到的 CZTS 粉末的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of CZTS particles prepared at different temperatures for 24 h

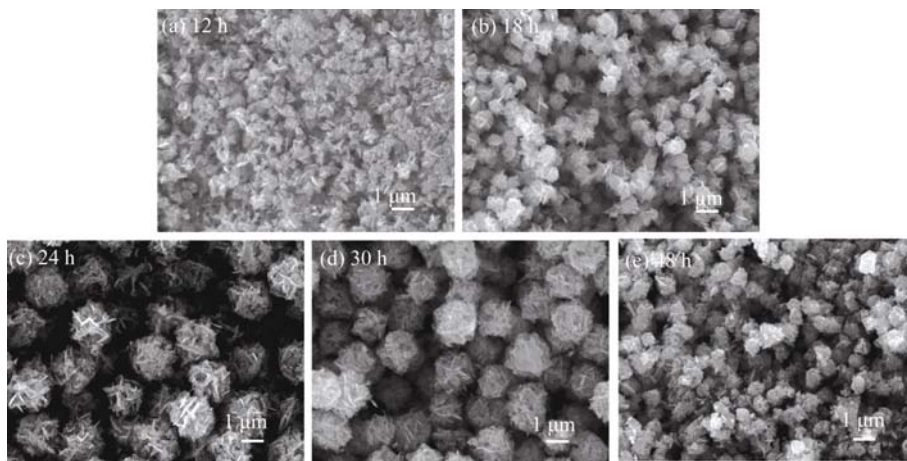


图 4 230°C 反应不同时间所得 CZTS 粉末的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of CZTS particles prepared at 230°C for different time

2.3 反应温度和时间对产物原子比的影响

为了探讨反应条件对产物原子比的影响, 对不同反应温度和时间制备的 CZTS 粉末进行 EDS 表征, 结果分别如图 5 所示。由图 5 可以看出, 制备的 CZTS 粉末中均含有 Cu、Zn、Sn、S 四种元素, 无其他元素存在。由图 5(a) 可知, 随着反应温度升高, 制备的颗粒逐渐接近化学计量比, 这是由于 CZTS 的形成过程是分步进行, 反应过程中先形成三元相 Cu_2SnS_3 , 当体系温度的升高至接近 Zn 原子饱和蒸汽压的温度时, ZnS 相渗透进入三元相 Cu_2SnS_3 中, 形成接近化学计量比的四元相 CZTS。但当反应温度进一步升高至 240°C 时, 产物的原子比再次偏移化学计量比, 这是由于反应温度过高时, 金属原子之间反应活性不同, 饱和蒸汽压相对较低的金属原子会产生挥发。由上可知, 反应温度为 230°C 时, 产物各元素的原子比为 2.1:1.0:1.1:4.1, 与化学计量比较接近。

由图 5(b) 可知, 230°C 反应不同时间合成的 CZTS

粉末各原子比分别为 1.2:1.1:1.0:3.3、1.9:1.0:1.1:4.1、2.1:1.1:1.0:4.1、1.9:1.0:1.1:4.2、1.5:1.2:1.0:3.7, 可以看出, 随着反应时间延长, 产物的原子比例逐渐接近化学计量比, 说明反应逐渐趋于完全。但当反应时间延长至 30 和 48 h 时, 产物中各原子比偏离化学计量比。综上可知, 反应 24 h 时, 产物的各原子接近理论化学计量比。

2.4 产物的 Raman 和 TEM 分析

结合上述 XRD、SEM、EDS 分析结果可以得出: 反应温度 230°C、反应时间 24 h 时, 合成的 CZTS 粉末的结晶性、形貌、分散性较好, 原子比接近化学计量比。为了进一步验证所得产物纯度以及微观形貌, 分别对 CZTS 粉末进行了 Raman 和 TEM 分析。图 6 为 230°C 反应 24 h 制备的 CZTS 粉末的 Raman 图谱。由图可知, 样品约在 337 cm^{-1} 处有一强峰, 为锌黄锡矿型 CZTS 振动模式。而 ZnS 拉曼峰为 351 和 274 cm^{-1} , Cu_2SnS_3 的拉曼峰为 318 、 348 和 295 cm^{-1} [9-10], 因此该体系下制备的样品中只含有 CZTS 相, 不含有

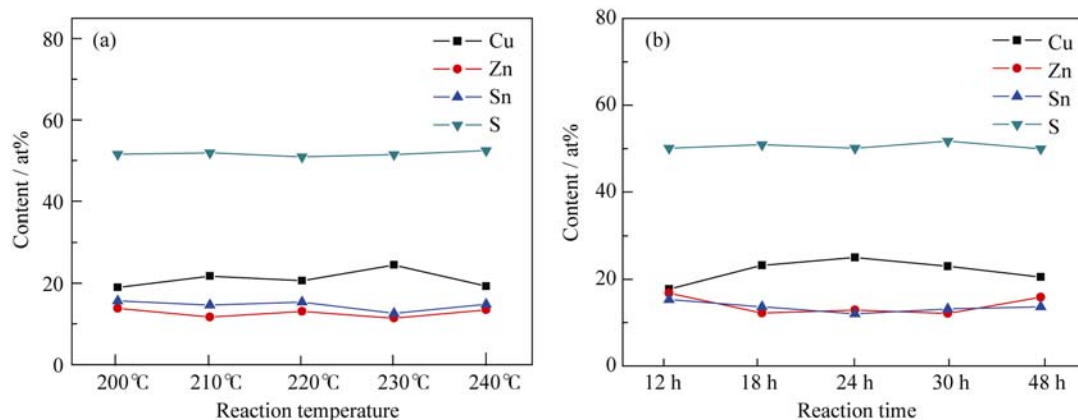


图 5 不同温度反应 24 h(a)和 230°C 反应不同时间(b)得到的 CZTS 粉末的各原子比例
Fig. 5 Elements' atomic ratios of CZTS particles prepared at different temperatures for 24 h (a) and prepared at 230°C for different time (b)

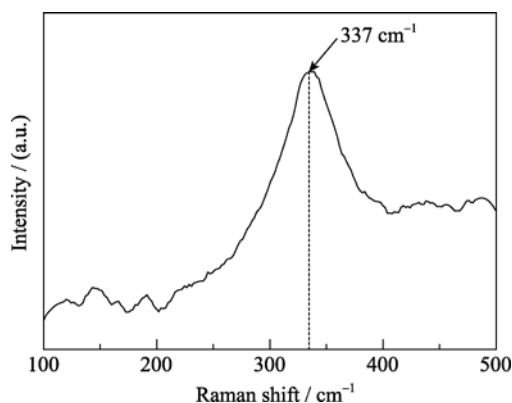


图6 230℃反应24 h合成的 CZTS 粉末 Raman 图谱

Fig. 6 Raman spectrum of CZTS powders prepared at 230℃ for 24 h

ZnS 和 Cu_2SnS_3 第二相。

图7为230℃反应24 h制备的 CZTS 粉末超声分散在乙醇中得到的 TEM 照片。由图7可知, CZTS 粉末是由直径在1.6~1.8 μm 的微球构成, 并且颗粒表面由较薄的薄片构成。

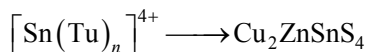
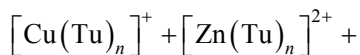
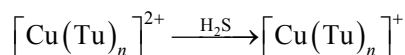
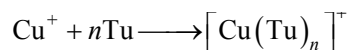
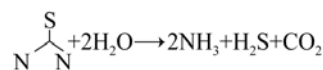
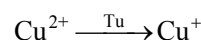
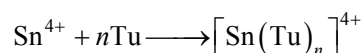
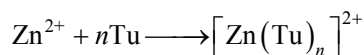
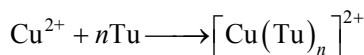
2.5 产物的光学性能分析

室温下的紫外-可见吸收光谱用于分析 CZTS 粉末的光学性能, CZTS 粉末是直接带隙半导体材料, 其禁带宽度(E_g)可以通过公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ 计算, 以 $h\nu$ 为 X 轴, $(\alpha h\nu)^2$ 为 Y 轴转化而来, 从中作切线即得到, 其中 α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为入射光频率。图8为230℃反应24 h制备的 CZTS 粉末的 UV-Vis 曲线, 结果表明 CZTS 在紫外-可见光区域范围内有较强的吸收, 其禁带宽度约为 1.52 eV, 与太阳能电池所需的最佳禁带宽度(1.5 eV)接近, 较适合作为薄膜太阳能电池的吸收层材料。

2.6 反应机理分析

溶剂热法制备 CZTS 粉末的反应机理如下式。实验过程中, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 完

全溶解后, 加入硫脲, 部分 Cu^{2+} 会被硫脲还原成 Cu^+ , 剩余未被还原的 Cu^{2+} 以及体系中的 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 会与硫脲形成络合物。随着体系温度升高, 硫脲与溶液中少量水发生反应, 生成 H_2S , 由于 H_2S 具有一定的还原性, 从而将体系中 Cu^{2+} 络合物进一步还原成 Cu^+ 络合物。当体系反应温度进一步升高, 上述体系中生成的络合物迅速分解, 释放出 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 S^{2-} 。最后, 随着反应温度升高、反应时间延长, 均向成核形成 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 颗粒。



3 结论

采用简单和易操作的溶剂热法, 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作金属前驱体, 硫脲作硫源, PVP 作表面活性剂, 乙二醇作溶剂, 成功制备了纯相 CZTS 微粒, 并研究了反应温度和反应时间对制备 CZTS 粉末的影响。最终通过 XRD、SEM、EDS、Raman、TEM、UV-Vis 检测结果发现: 反应

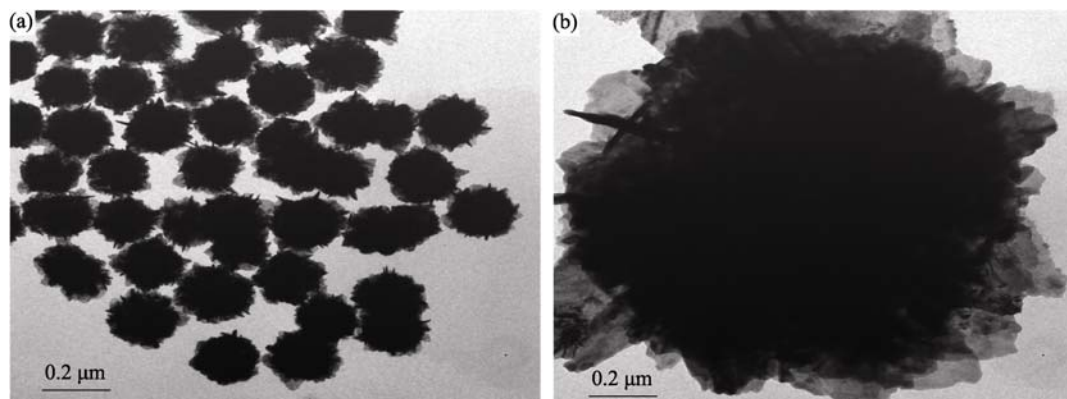


图7 230℃条件下反应24 h制备的 CZTS 微粒 TEM 照片

Fig. 7 TEM images of CZTS particles prepared at 230℃ for 24 h

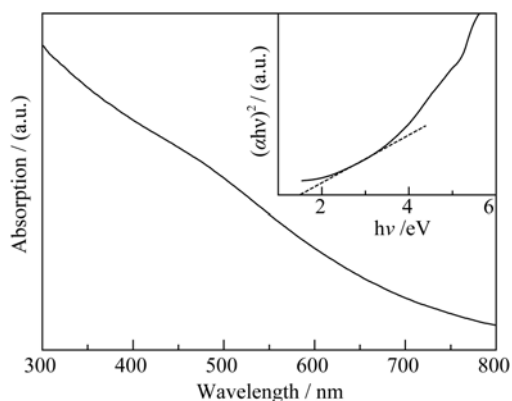


图 8 230℃反应 24 h 制备的 CZTS 粉末的紫外可见吸收光谱图
Fig. 8 UV-Vis spectrum of CZTS powders prepared at 230℃ for 24 h

温度和反应时间的不同, 合成 CZTS 粉末的相结构未发生变化, 但是颗粒的结晶性、形貌、原子比均发生一定程度的变化。当反应温度 230℃、反应时间 24 h 时, 制备的粉末为纯相 CZTS, 结晶性、分散性较好, 颗粒形貌为表面嵌有薄片的微球。通过 UV-Vis 分光光度计测得该条件下制备的颗粒光学带隙为 1.52 eV, 接近理论值, 较适宜作为薄膜太阳能电池吸收层材料。

参考文献:

- [1] PHILIP J, DIMITRIOS H, ERWIN L, *et al.* New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovolt: Res Appl.*, 2011, **19**(7): 894–897.
- [2] NITSCHKE R, SARGENT D F, WILD P. Crystal growth of quaternary I₂Zn₄ chalcogenides by iodine vapor transport. *J. Cryst. Growth*, 1967, **1**(1): 52–53.
- [3] ITO K, NAKAZAWA T. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**: 2094–2097.
- [4] KATAGIRI H, SASAGUCHI N, HANDO S, *et al.* Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E-B evaporation precursors. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, 1997, **49**(1–4): 407–414.
- [5] KATAGIRI H, JIMBO K, MAW W S, *et al.* Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(7): 2455–2460.
- [6] RAMASAMY K, MOHAMMAD A M, PAUL O. Routes to copper zinc tin sulfide Cu₂ZnSnS₄ a potential material for solar cells. *Chem. Commun.*, 2012, **48**: 5703–5714.
- [7] BARKHOUSE D A R, GUNAWAN O, GOKMEN T, *et al.* Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu₂ZnSn(S₂S₄)₄ solar cell. *Prog. Photovolt.*, 2012, **20**(1): 6–11.
- [8] TODOROV T K, TANG J, BAG S, *et al.* Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art Cu₂ZnSn(S₂Se₄)₄ solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2012, **3**(1): 34–38.
- [9] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**(3): 510–519.
- [10] SEOL J S, LEE S Y, LEE J C, *et al.* Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, 2003, **75**(1/2): 155–162.
- [11] ZHOU Z H, WANG Y Y, XU D, *et al.* Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ screen printed layers for solar cells. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, 2010, **94**(12): 2042–2045.
- [12] SCRAGG J J, DALE P J, PETER L M. Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of Cu₂ZnSnS₄. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**(4): 639–642.