

## 高质量 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 纳米晶的合成及其自组装行为的研究

汪 啸 刘大鹏 宋术岩 刘永鑫 张洪杰\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

**摘要:** 本文以简单的无机盐, 包括醋酸铜、醋酸锌、四氯化锡为原料, 以硬脂酸和硬脂胺作为保护剂, 以二苯醚作为溶剂, 采用高温热注射的方法, 合成出了高质量的具有自组装行为的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  纳米晶, 并详细研究了酸和胺对于纳米晶形貌的影响。研究表明, 随着硬脂酸用量的增加,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  纳米晶的尺寸逐渐变大, 并且呈现出具有多个棱角的复杂结构。此方法制备的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  纳米晶对于紫外和可见光区均有很强的吸收, 是构筑高效、低耗的薄膜太阳能电池的理想材料。

**关键词:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ; 纳米晶; 高温热注射; 自组装

中图分类号: O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)02-0259-05

## Synthesis of High-Quality and Self-assembled $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals

WANG Xiao LIU Da-Peng SONG Shu-Yan LIU Yong-Xin ZHANG Hong-Jie\*

(State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022, China)

**Abstract:** High-quality  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals with narrow size distribution were prepared via a facile hot-injection route by using simple inorganic metallic salt  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  and  $\text{SnCl}_4$  as raw materials, stearic acid and octadecylamine as capping molecules and diphenyl ether as solvent. In this paper, we have studied in depth for the influence on the morphologies of the nanocrystals by changing the ratio of stearic acid and octadecylamine. It is shown that  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals grow bigger and have complex nanostructures by increasing the amount of stearic acid. And this material has a strong absorption under the whole region from UV to visible lights. It is believed that  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  has a potential application in photovoltaic devices.

**Key words:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , nanocrystals, hot-injection, self-assembly

进入 21 世纪以来, 全球能源危机日益严重。不可再生的石油类资源濒临枯竭。太阳能, 这种取之不尽的绿色清洁能源已经在全球能源结构中起到越来越重要的作用。目前, 我国已在新型太阳能电池的研究上取得了巨大进展<sup>[1-6]</sup>。新兴的薄膜太阳能电池以其低成本, 高转换效率, 适合规模化生产而被人们所重视。目前, 绝大多数已经商业化的薄膜太阳能电池主要是基于直接窄带隙半导体 CdTe 或者 CuInGaSe 而制备的。但是, In 和 Ga 相对高昂的价格以及 Cd

和 Te 离子对于人体的巨大毒害都极大的限制了它们在太阳能电池领域中的应用<sup>[7-8]</sup>。制备一种新型低耗、高效、绿色的太阳能电池成为目前一个亟待解决的科学难题<sup>[9-10]</sup>。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半导体材料具有 1.5 eV 的直接带隙宽度, 对于可见光区有一个极大的吸收效率 (大于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[11-13]</sup>。这些光电学性质与 CdTe 和 CuInGaSe 十分接近, 并且因其组成元素的高自然丰度与低毒性, 已被人们所重视。这使得用廉价, 绿色

收稿日期: 2010-05-28。收修改稿日期: 2010-07-23。

国家自然科学基金(No.20631040, 2006CB601103, 20901075)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: hongjie@ciac.jl.cn, skybyyn@ciac.jl.cn

的 CZTS 代替 CdTe 或 CuInGaSe 制备高效的薄膜太阳能电池成为可能。

目前,人们已经把很多精力应用于对 CZTS 材料的合成与其光伏器件的研究上<sup>[14-21]</sup>。Guo 的课题组已经成功的合成出了 CuZnSnSSe 纳米晶,由这些纳米晶构成的光伏器件的光电转化效率已经可以达到 0.74%<sup>[14]</sup>。特别要提到的是 Chet Stinhagen 报道了一种非常简单的方法来制备 CZTS 纳米材料,以油胺为溶剂,直接将乙酰丙酮合铜,醋酸锌,氯化亚锡和硫粉混合,在 280 °C 下反应,得到 10 nm 左右的 CZTS 纳米晶。但是美中不足的是器件效率相对较低<sup>[15]</sup>。器件效率在很大程度上依赖于膜的连续性,而高质量的纳米晶对于形成连续致密的膜是非常有利的。这里,我们报道了一种简单的合成方法,制备出了具有很小尺寸分布的高质量 CZTS 纳米晶。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

醋酸铜,分析纯,上海国药集团;醋酸锌,分析纯,上海国药集团;五水合高氯化锡,分析纯,上海国药集团;硬脂酸(SA),化学纯,上海国药集团;升华硫,分析纯,上海国药集团;十八胺(ODA),化学纯,百灵威;二苯醚,化学纯,Adrich。

### 1.2 S 前驱体溶液的制备

2.2 mmol S 粉,0.5 g ODA,5 mL 二苯醚混合在一起并在 N<sub>2</sub> 气保护下加热到 120 °C 形成淡黄色的透明溶液。

### 1.3 六角星型 CTZS 纳米晶的合成

本实验采用热注射的方法来合成 CZTS 纳米晶:1 mmol 新研磨的醋酸铜,0.5 mmol 醋酸锌,0.5 mmol 高氯化锡,5 mmol SA,5 mmol ODA,20 mL 二苯醚混合在 50 mL 三口瓶中。在 120 °C 下保持真空 15 min,后通入 N<sub>2</sub> 气保护,如此反复换气 3 次。此时形成墨绿色的澄清溶液。后快速将此溶液升温到 250 °C,在此过程中,溶液颜色由墨绿色逐渐变为亮黄色。表明 Cu<sup>2+</sup> 已经被还原成了 Cu<sup>+</sup>。保持 250 °C 10 min,以确保 Cu<sup>2+</sup> 被完全还原。在此温度下,将 S 的前驱体溶液迅速注入,在 250 °C 下再反应 30 min。撤掉加热套,自然冷却到室温。加入 2 mL 甲苯,40 mL 乙醇来沉淀产物。后通过离心(8 000 r·min<sup>-1</sup>,10 min)分离,所得的产物重新用甲苯分散,再用乙醇作为非溶剂沉淀产物。如此反复处理 3 遍。所得到的产物可以非常好的分散在非极性的溶剂中,

例如甲苯,正己烷,环己烷等。其他两种形状的 CZTS 纳米晶只是改变 SA 与 ODA 的比例。

### 1.4 测试

X-射线衍射仪(XRD)是日本理学公司的 Rigaku D/Max 2500 型衍射仪,使铜靶(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.154$  nm)为辐射源,加速电压和发射电流为 40 kV 和 200 mA;投射电镜照片在日本电子 JEOL JEM-2010 场发射投射电子显微镜上获得,加速电压为 200 kV。X-射线能量散射谱 EDX 是在 Philips 公司的 XL30ESEN 上测得的,工作电压是 20 kV。紫外-可见吸收光谱是在日本岛津公司的 UV3600 上测得的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与组成研究

CZTS 纳米晶体的结构与组成分别通过 X 射线衍射(XRD)和 X 射线散射能谱(EDX)来确定。图 1 中的 XRD 衍射条纹表明 CZTS 是标准的立方结构。由于 CZTS 与 ZnS 的晶胞参数几乎完全相同,我们可以把 CZTS 的晶体结构理解为是 Cu<sup>+</sup>与 Sn<sup>4+</sup>交替的取代 ZnS 中的 Zn<sup>2+</sup>而形成的。CZTS 晶格中,每个硫离子与 4 个阳离子成键,并且每个阳离子与 4 个硫离子成键。Cu<sup>+</sup>与 Sn<sup>4+</sup>组成一层交替出现,Zn<sup>2+</sup>作为一层单独出现。这两种类型的阳离子层交替存在,中间被 S<sup>2-</sup>层隔开。为了进一步确定我们制备的 CZTS 纳米晶的组成,我们在扫描电镜下对样品进行了 EDX 表征(图 2)。EDX 的分析结构证明,样品中的 4 种元素的原子比例与理论的化学计量比吻合的很好。 $n_{\text{Cu}}$ :

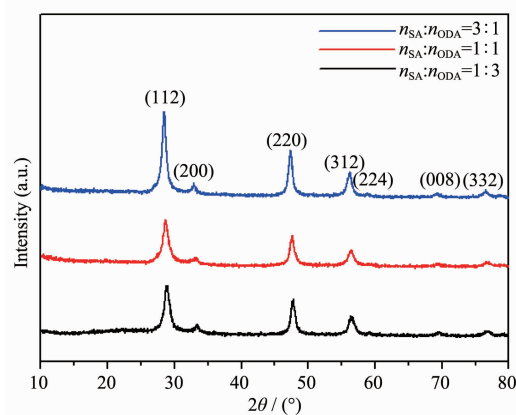


图 1  $n_{\text{SA}}$  与  $n_{\text{ODA}}$  的比为 3:1;1:1;1:3 时制备的 CTZS 纳米晶的 XRD 衍射条纹

Fig.1 XRD pattern of as-synthesized CZTS nanocrystals on the reaction conditions of  $n_{\text{SA}}/n_{\text{ODA}}$  ratio is 3:1, 1:1, 1:3

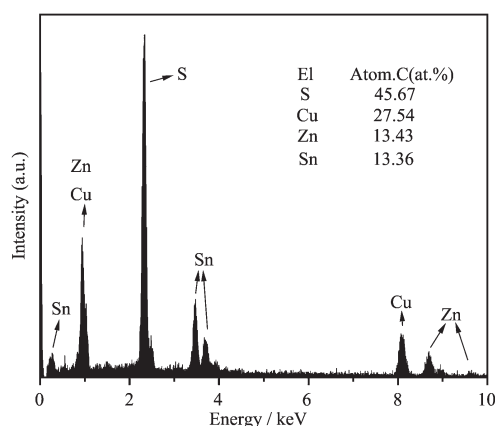


图 2  $n_{\text{SA}}$  与  $n_{\text{ODA}}$  的比为 1:1 时的 EDX 分析  
Fig.2 EDX spectrum of CZTS nanocrystals

$n_{\text{Zn}}:n_{\text{Sn}}:n_{\text{S}}=2.05:1:1:4$ 。

## 2.2 透射电镜分析及生长机理讨论

从电镜照片(图 3)中可以清楚的看到,随着 ODA 量的增加,纳米离子的尺寸越来越小。当  $n_{\text{ODA}}:n_{\text{SA}}=3:1$  时我们得到了大约 9 nm 的 CZTS 纳米晶,增

加 SA 的比例,当  $n_{\text{ODA}}:n_{\text{SA}}=1:1$  时,我们得到的纳米晶大约为 16 nm,进一步增加 SA 的比重,所得到的纳米晶大约为 21 nm,这种生长趋势可以归结为:由于油酸为强路易斯酸,  $\text{Cu}^+$  为弱路易斯酸,从路易斯酸碱理论出发,油酸不足以完全抑制  $\text{Cu}^+$  的反应活性,而由于胺与酸是通过弱的共价键修饰在纳米粒子表面,而脂肪胺对于 CTZS 纳米晶的生长的限制作用更为明显,故而,在脂肪酸和脂肪胺共同存在的前提下,胺的量越多,胺基竞争下羧基而修饰在纳米粒子表面的几率就越大,对于纳米粒子表面的修饰就更有效,从而制备出更小尺寸的纳米粒子。需要指出的一点是,相比较胺基而言,羧酸对于纳米粒子表面的修饰更具有晶面选择性。

换言之,羧基是选择性的修饰在 CZTS 纳米粒子的个别晶面上,从而导致了在酸量占主体的情况下,纳米粒子生长的更大,表现出具有多个棱角的次级复合结构。为此,我们提出了以下的生长机理(以  $n_{\text{SA}}:n_{\text{ODA}}=1:1$  为例):

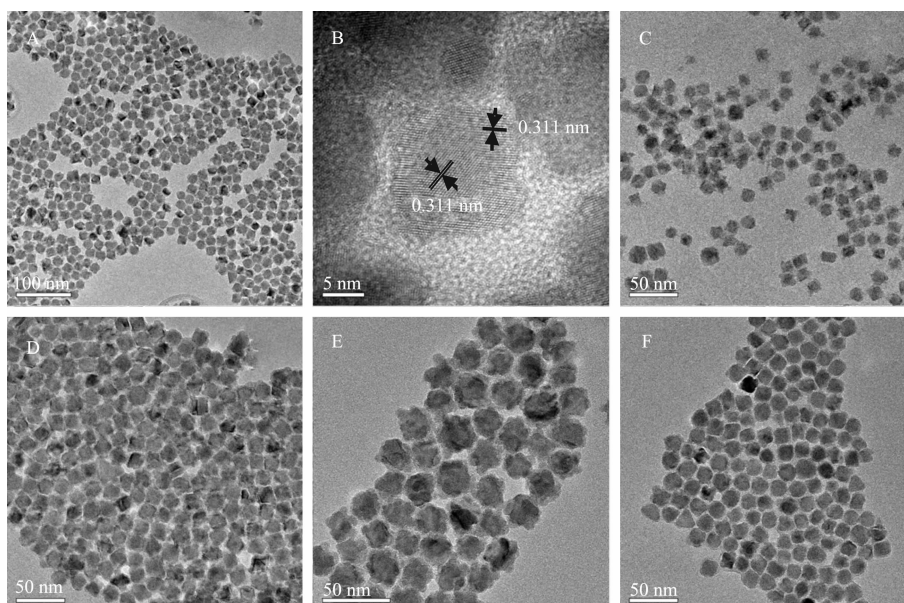


图 3 高分辨电子显微镜图像:(A), (B), (D)  $n_{\text{SA}}:n_{\text{ODA}}=1:1$  时;(C)  $n_{\text{SA}}:n_{\text{ODA}}=1:1$  时,反应 1 min 后的照片;  
(E)  $n_{\text{SA}}:n_{\text{ODA}}=3:1$  时;(F)  $n_{\text{SA}}:n_{\text{ODA}}=1:3$  时 CZTS 纳米晶电镜照片

Fig.3 TEM image of self-assemble CZTS nanocrystals on the reaction conditions of  $n_{\text{SA}}:n_{\text{ODA}}$  ratio is (A), (B), (C), (D), 1:1. (E) 3:1. (F) 1:3. and (C): reaction time is 10 s

从图 3B 中我们可以清晰的看到相互倒扣在一起的 2 个三角片的边缘,充分说明最后得到的 CZTS 纳米晶是由 2 个三角片相互倒扣在一起而形成的复杂次级结构。每个纳米粒子都出现了两套晶格条纹,经过计算可知,每个晶面间距均为 0.311 nm,与标准卡片(PDF No.26-0575)对比后我们可知,此晶面为(112)。

值得一提的是当我们把反应时间缩短到 1 min 时,得到了非常不均匀的 CTZS 纳米粒子。(图 2,C)因此,我们认为在纳米粒子的成长过程中还伴随着 self-focusing 的过程<sup>[2]</sup>,即首先经历的是一个非均匀成核过程,而后经过进一步的生长成为高质量的纳米晶(见图 4)。



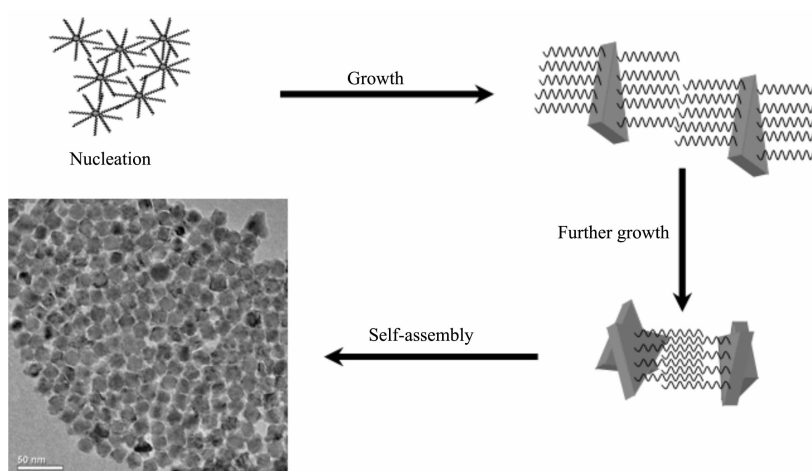


图 4 CZTS 纳米晶的生长机理

Fig.4 Schematic diagram of CZTS nanocrystals growth

### 2.3 紫外-可见吸收研究

对于 CZTS 纳米晶的紫外-可见吸收研究表明,3 种反应条件下制备的 CZTS 纳米晶在紫外-可见区的

吸收基本没有差异,均对于紫外-可见区有着极强的吸收。这一性质表明,CZTS 纳米晶可以成为制备高效率的薄膜太阳能电池的潜在材料(见图 5,图 6)。

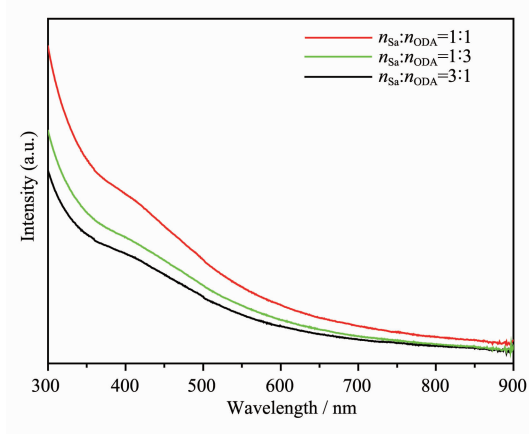


图 5 CZTS 纳米晶的紫外可见吸收

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of the as-synthesized CZTS nanocrystals

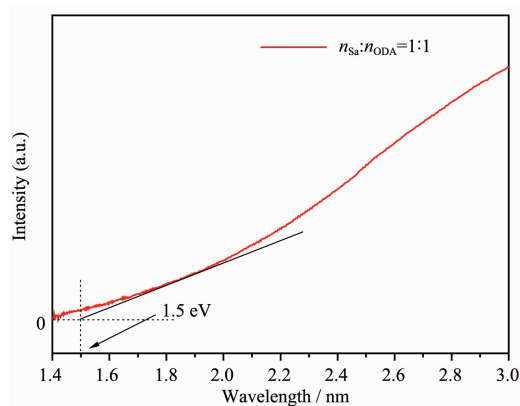


图 6 CZTS 纳米晶的吸收带边和能带间隙

Fig.6 Band gap of the as-synthesized CZTS nanocrystals

## 3 结 论

采用简单的热注射方法,合成了高质量的具有自组装行为的 CTZS 纳米晶。此纳米晶具有很小的尺寸分布。紫外-可见吸收显示,此材料对于可见光区具有很强的全波段的吸收。这表明,这种材料很适合制备高效低毒低耗的薄膜太阳能电池。而小的尺寸分布是形成致密连续的膜的关键因素之一。

### 参考文献:

[1] BAO Zu-Guo(包祖国), TAO Jie(陶杰), WANG Ling

(王玲), et al. *Electron. Compon. Mater.* (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao), **2010**,**29**(6):64-68

[2] ZHANG Xiu-Kun(张秀坤), WU Ji-Huai(吴季怀), FAN Le-Qing(范乐庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2008**,**24**(12):2002-2006

[3] LI Shu-Quan(李树全), LIN Jian-Ming(林建明), WU Ji-Huai(吴季怀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2009**,**25**(1):60-64

[4] LI Sheng-Jun(李胜军), LIN Yuan(林原), YANG Shi-Wei(杨世伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2007**,**23**(17):1965-1969

[5] XU Bo(徐波), WU Ji-Huai(吴季怀), FAN Le-Qing(范乐庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao),

- 2008,24**(11):1900-1906
- [6] FAN Su-Hua(凡素华), WANG Ke-Zhi(王科志). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008,24**(8):1206-1212
- [7] Ginley D, Green M A, Collins R. *MRS Bull.*, **2008,33**:355-364
- [8] Scragg J J, Dale P J, Peter L M, et al. *Phys. Status Solidi. B*, **2008,245**:1772-1778
- [9] Wadia C, Alivisatos A P, Kammen D M. *Environ. Sci. Technol.*, **2009,43**:2072-2077
- [10] GAO Peng(高鹏). *Electric Power Technology(Dianli Jishu)*, **2010,19**(2):26-27
- [11] Jimbo K, Kimura R, Kamimura T, et al. *Thin Solid Films*, **2007,515**:5997-2999
- [12] Katagiri H. *Thin Solid Films*, **2005,480**:426-432
- [13] Katagiri H. *Sol. Energy Mater.*, **2001,65**:141-148
- [14] Guo Q J, Hillhouse H W, Agrawal R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009,131**:11672-11673
- [15] Steinhagen C, Panthani M G, Akhavan V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009,131**:12554-12555
- [16] Riha C S, Parkinson B A, Prieto A L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009,131**:12054-12055
- [17] Sevik C. *Appl. Phys. Lett.*, **2009,95**:112105(3 pages)
- [18] Weber A, Schmidt A. *Appl. Phys. Lett.*, **2009,95**:041904-(1)-041904-(3)
- [19] Todorov T, Kita M, Carda J, et al. *Thin Solid Films*, **2009,517**:2541-2544
- [20] Kishore, Kumar Y B, Babu G S, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009,93**:1230-1237
- [21] Paier J, Asahi R, Nagoya A, et al. *Physical Review B*, **2009,79**:115126(8 pages)
- [22] Chen Y F, Johnson E, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007,129**:10937-10947