

Cu₂ZnSnS₄(CZTS)纳米微球的制备及表征

周 超 王 丹 高延敏*

(江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

摘要: 为研究 PVP 含量对 CZTS 颗粒形貌以及分散性的影响, 本文采用溶剂热法, 以 CuCl₂·2H₂O、Zn(Ac)₂·2H₂O、SnCl₄·5H₂O 作金属源, 硫脲作硫源, 乙二醇为溶剂, 在体系中加入不同含量的 PVP, 成功制备了 CZTS 微球。通过 XRD、Raman、SEM、TEM、UV-Vis 等方法检测分析 CZTS 纳米微球的物相、结构、形貌以及光学性能。结果表明: 所得 CZTS 纳米颗粒具有黄铜矿结构; 当体系中 PVP 含量为 0.2 g 时, 颗粒分散性较好, 制备的颗粒形貌为表面嵌有纳米薄片的微球, 纳米片较在体系中加入 0.1 g PVP 更致密; 光学带隙约为 1.47 eV, 与太阳能电池所需的最佳带隙接近。最后, 对表面嵌有纳米薄片的 CZTS 微球可能的形成机理进行了推测。

关键词: Cu₂ZnSnS₄; 溶剂热法; PVP

中图分类号: O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2382-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.376

Fabrication and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Microparticles

ZHOU Chao WANG Dan GAO Yan-Min*

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

Abstract: Quaternary kesterite Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) micro-particles were successfully synthesized by a facile solvothermal method in ethylene glycol with the presence of Polyvinylpyrrolidone (PVP) as surfactant, using CuCl₂·2H₂O、Zn(Ac)₂·2H₂O and SnCl₄·5H₂O as metal precursor and thiourea as sulfur source. Different dispersion CZTS particles were obtained by different contents of PVP. The structure, morphology and absorption spectra of the as-obtained CZTS particles were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis spectroscopy. The results revealed that the structure of as-synthesized CZTS microparticles is kesterite; the morphology of CZTS has occurred a certain change with different contents of PVP. When 0.2 g of PVP was added to the reaction system, uniform and monodisperse CZTS MCs containing nanosheets were obtained. The nanosheets was more compact than the reaction system with 0.1 g of PVP. The band gap of the CZTS is about 1.47 eV, which approaches the optimum value for solar photoelectric conversion. Finally, a possible fabrication mechanisms of uniform and monodisperse CZTS MCs containing nanosheets was also inferred.

Key words: Cu₂ZnSnS₄; solvothermal; polyvinylpyrrolidone

0 引 言

薄膜太阳能电池成本低廉, 易实现大规模商业

化生产极具商业化前景。其中, CIGS 薄膜太阳能电池具有性能稳定、光电转换效率高(约为 20.3%)等优点^[1], 成为光伏领域的研究热点之一。但由于 In、Ga

收稿日期: 2013-05-02。收修改稿日期: 2013-06-19。

国家自然科学基金(No.51075197)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: 764167308@qq.com

元素稀缺, Se 有毒, 从而限制了 CIGS 薄膜太阳能电池材料大规模商业化应用。近年来, 直接带隙半导体材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)引起全世界科学家的高度关注, 成为太阳能电池领域的前沿性课题。CZTS 与黄铜矿型 CIGS 晶体结构相似, 带隙(E_g)为 1.5 eV, 与太阳光谱匹配好, 吸收系数高(大于 10^4 cm^{-1}), 组成元素无毒, 来源丰富, 生产成本低, 是 CIGS 的理想替代材料。近期报道 CZTS 最高转化率已经达到了 11.1%^[2], 与理论计算值 32.2%^[3], 还有相当大的差距, 因此 CZTS 极具研究价值。

目前, 旋涂是制造太阳能电池最经济的方法。但是旋涂对 CZTS 合成材料有严格的要求, 合适形貌的 CZTS 纳米颗粒有利于提高薄膜电池转化效率。为研制不同形貌适合旋涂的纳米颗粒, 科学家进行了各种努力。例如, Michelle 等^[4]以二硫代氨基甲酸盐作为金属源, 十二烷基硫醇作为硫源, 十六烷和三辛胺作为表面活性剂合成了一端细长的纳米颗粒。由于上述报道中使用的金属源均为研究者自制, 这样使得制备过程相对较为繁琐。随后, Lu 等^[5]采用热注入法, 以金属氯化物作为金属源, 十二烷基硫醇作为硫源, 通过使用不同的溶剂分别合成出了纳米三棱结构和纳米片状结构, 之后该课题组又将两种不同形貌的颗粒溶于有机溶剂中, 通过滴涂的方式制备了薄膜, 测试其电阻分别为 0.838 和 $5.470 \Omega \cdot \text{m}$ 。Li 等^[6]与 Lu 等不同的是: 他们在研究过程中发现: 通过调节体系中十二烷基硫醇(DDT)和油胺(OAm)比例, 可以使得颗粒形貌发生明显的变化, 他们认为: 主要因为体系中 OAm 含量的增加, 使得纳米颗粒表面能降低, 从而导致颗粒形貌发生改变。Anthony 等^[7]以 $\text{Zn}(\text{EtXn})_2$ 作为锌盐, 制备出了三角形 CZTS 纳米颗粒。在后期的研究过程中, 研究者们构思了有利于电子传输的形貌, Su 等^[8]通过溶胶-凝胶法, 以阳极氧化铝(AAO)作为模板, 制备了 CZTS 纳米线和纳米管, 并研究了光学性能, 结果发现它们的光学带隙略高于标准值。由于使用 AAO 作为模板价格昂贵, Wang 等^[9]不采用任何模板合成了类似石墨烯的纳米片状 CZTS, 光学性能较接近理论值。以上获得了各种形貌 CZTS, 但是美中不足的是, 利用这些形貌的颗粒制备的薄膜光电性能仍然存在一定缺陷, 为此, 仍然有必要对制备不同形貌的 CZTS 做进一步研究。

本文采用反应条件温和、成本低廉的溶剂热法, 以无毒乙二醇作为溶剂, 在体系中加入 PVP, 制备表

面嵌有纳米片的 CZTS 纳米微粒, 并对其形貌、结构以及光学性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司; $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海美兴化工股份有限公司; $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司; H_2NCSNH_2 , 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司; PVP-K90, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 乙醇, 分析纯, 上海苏懿化学试剂有限公司; 去离子水自制。

仪器: 采用 X 射线衍射仪(XRD-600, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 加速电压 20 kV); 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6480); 透射电子显微镜(TEM, Teanai-12); 拉曼光谱仪(Jobinyvon horiba 800, 入射波长 488 nm); 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Shimadzu UV-3600)等表征手段对制备试样进行了测试。

1.2 CZTS 制备

A): 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 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 不同重量的表面活性剂 PVP, 加入至 20 mL 乙二醇溶液中, 磁力搅拌至完全溶解; B): 将 5 mmol 硫脲(TA)溶于 20 mL 乙二醇溶液中。随后, 将 A)与 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 230°C 条件下反应 24 h。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°C 真空条件下, 干燥 6 h, 得到黑色 CZTS 粉体。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

为了探讨体系中表面活性剂含量对产物物相结构的影响, 分别在反应时间、反应温度以及溶剂不变的情况下, 改变体系中 PVP 含量对所得的产物进行了表征。图 1 为体系中不同 PVP 含量条件下合成的 CZTS 纳米颗粒 XRD 图。由图 1 可知, 在 $2\theta=28.56^\circ$ 、 47.48° 、 56.29° 处出现 3 个强峰, 在 $2\theta=33.1^\circ$ 、 69.36° 、 76.58° 处出现 3 个较弱的衍射峰, 分别对应的晶面指数为(112)、(220)、(312)、(200)、(008)、(316), 这些峰指示制备的产物可能为四方黄铜矿 CZTS。从图 1 还可以看出, 随着体系中 PVP 含量的增加, 衍射峰

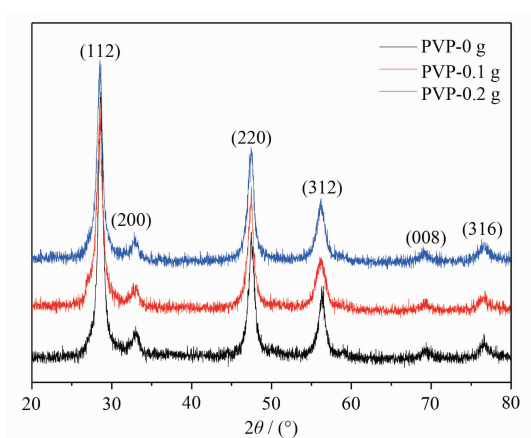


图 1 不同 PVP 含量条件下合成的 CZTS 纳米颗粒 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CZTS NCs obtained in different PVP content

强度逐渐减弱,半峰宽先变窄后变宽,说明产物的结晶性变差,颗粒尺寸先变大后变小。由于 ZnS 、 Cu_2SnS_3 的 XRD 衍射峰与 CZTS 衍射峰相似,仅通过 XRD 检测结果是不能确定所得产物为纯相 CZTS。为此,我们采用拉曼光谱仪对所制备的产物做了进一步分析。

图 2 为不同 PVP 含量条件下合成的 CZTS 颗粒拉曼光谱图,由图 2 可以看出,3 个样品均在约 335 cm^{-1} 附近有一强峰,为锌黄锡矿型 CZTS 的振动模式。而 ZnS 的拉曼峰为 351 和 274 cm^{-1} , Cu_2SnS_3 的拉曼峰为 $318, 348$ 和 295 cm^{-1} [10-11]。为此,从拉曼光谱中可以得出制备的样品中不含有 ZnS 和 Cu_2SnS_3 第二相,只含有 CZTS。从图中还可以看出,随着体系中 PVP 含量的增加,拉曼峰发生了红移,这可能和颗粒尺寸以及晶体中原子排列顺序有关。

2.2 微观形貌分析

为了探讨体系中 PVP 含量对 CZTS 形貌及尺寸的影响,对制备的产物进行了 SEM 表征,结果如图

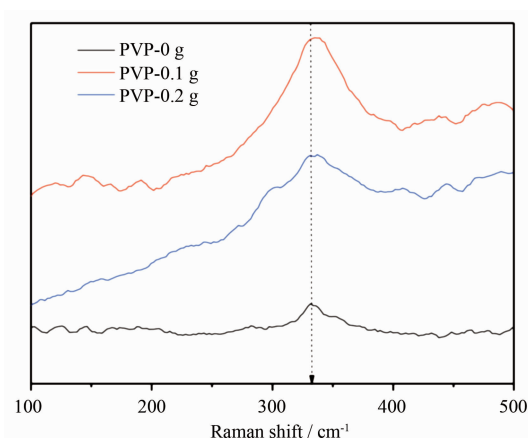


图 2 不同 PVP 含量条件下合成的 CZTS 纳米颗粒 Raman 图谱

Fig.2 Raman spectrums of CZTS NCs obtained in different PVP content

3 所示。当在反应体系中加入表面活性剂 PVP 时(如图 3a 所示),制备的颗粒形貌为表面光滑的纳米微球,尺寸大约分布在 $0.8\sim 1\text{ }\mu\text{m}$,颗粒有明显的团聚现象。而当在体系中加入 0.1 g PVP 时,产物形貌发生了明显的变化(如图 3b 所示),制备的颗粒形貌为表面嵌有纳米片晶的微球,颗粒尺寸大致分布在 $3\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 之间。图 3c 为体系中 PVP 含量增加至 0.2 g 时制备的颗粒 SEM 图,由图中可以看出,制备的产物形貌仍然为表面嵌有纳米片的纳米微球,但嵌入的纳米片较前者更加致密,颗粒尺寸较前者明显变小,颗粒尺寸大约为 $1.5\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间,从中还可以看出颗粒分散性明显的优于前者。

为了进一步分析制备的颗粒微观结构和形貌,对其进行了 TEM 分析。图 4a 为体系中不加入 PVP 所得 CZTS 样品在乙醇中超声分散后测得的 TEM 图片,从图中可以看出这些微球表面较光滑,团聚现象较严重。图 4b 为体系中加入 0.1 g PVP 所得 CZTS 样品 TEM 图。由图可知产物是由大量直径为

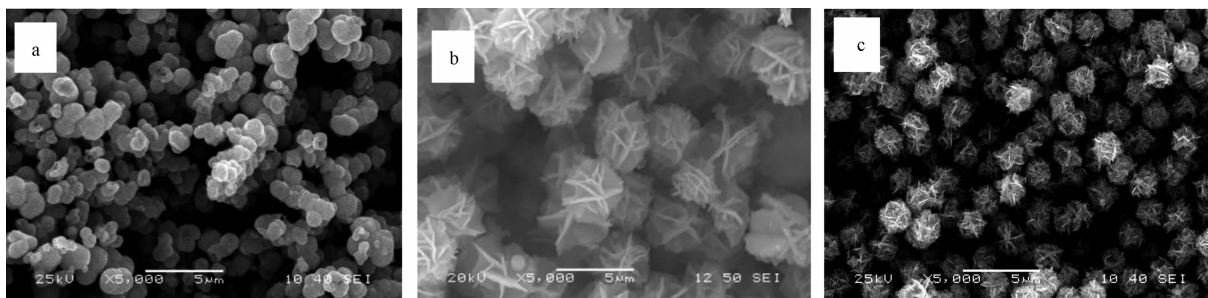


图 3 不同 PVP 含量条件下制备的 CZTS 微粒 SEM 图

Fig.3 SEM images of CZTS microparticles obtained at different contents of PVP

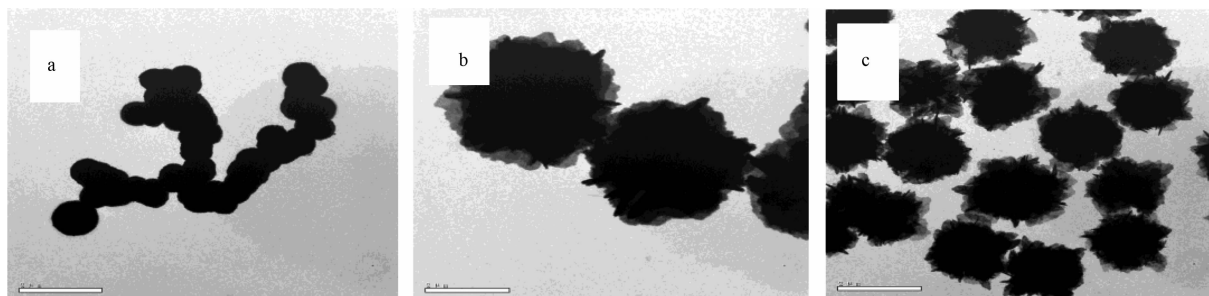


图 4 不同 PVP 含量条件下制备的 CZTS 微粒 TEM 图

Fig.4 TEM images of CZTS microparticles obtained at different contents of PVP

3~4 μm 的纳米微球构成,从图中还可以看出这些微球表面有较薄的片状结构,以上结果与图 3.b 扫描电镜检测结果一致。图 4c 为体系中加入 0.2 g PVP 所得 CZTS 样品的 TEM 表征结果。由图可知颗粒尺寸分布在 1.5~2 μm ,并且颗粒分散性较好,这一结果与图 3c 扫描电镜结果一致。从以上表征结果可以得出,当在体系中加入 0.2 g PVP 时,制备的颗粒形貌、分散性较好。

2.3 光学性能分析

CZTS 作为直接带隙半导体材料,潜在的应用是用于开发薄膜太阳能电池,为此,其光学性能显得尤为重要。室温下的紫外-可见吸收光谱用于分析体系中不同 PVP 含量条件下合成的 CZTS 光学性能,本文采用粉末压片法测定材料的吸收值,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。其中 α 为吸收系数, h 为普朗克常数,为入射光频率^[12]。

图 5 为体系中不同 PVP 含量条件下所得到的

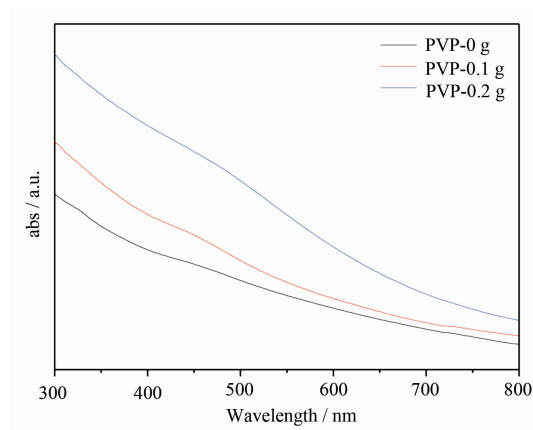


图 5 不同 PVP 含量条件下制备的 CZTS 微粒紫外-可见吸收光谱。

Fig.5 UV-Vis spectra of CZTS microparticles obtained at different contents of PVP

CZTS 纳米颗粒的 UV-Vis 图,图 6 是通过公式计算得出的禁带宽度图。由图 5、6 可知,随着体系中 PVP 含量的增加,CZTS 纳米颗粒紫外光谱与带隙发生了变化,无 PVP 时,CZTS 能隙最大,为 1.75 eV;PVP 含量为 0.1 g 时,能隙为 1.63 eV;PVP 含量为 0.2 g 时,能隙为 1.47 eV,从实验结果看,随着 PVP 浓度增大,能隙减小。目前,理想的太阳能能隙为 1.5 eV^[13],由此看,本论文所制备的 CZTS 微粒禁带宽度与理想的太阳能电池材料禁带宽度较接近。研究者们研究发现:能隙与化学成分、晶体结构以及形貌有关^[14],而本论文的 XRD 以及化学成分与已经发表的相同^[15],唯一不同的是形貌,由此可以判断是由于形貌的变化导致能隙的变化。

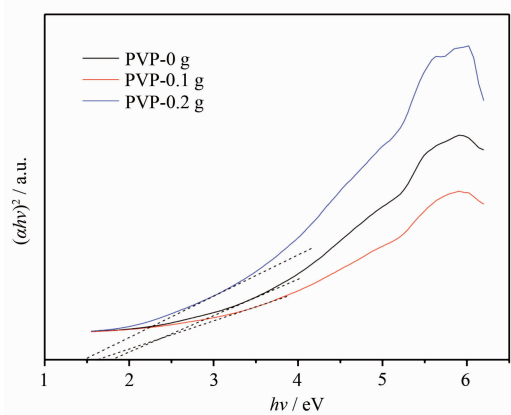


图 6 不同 PVP 含量条件下制备的 CZTS 微粒光学带隙估算值

Fig.6 Optical band gap estimation values of CZTS microparticles obtained at different contents of PVP

3 机理分析

结合上文 XRD、SEM 以及 TEM 检测结果,可以说明 PVP 作为表面活性剂对表面嵌有纳米薄片的

CZTS 微球形成过程起着主要的作用,这可能与溶液中 PVP 具有特定的立体化学构象有关,如图 7 所示。

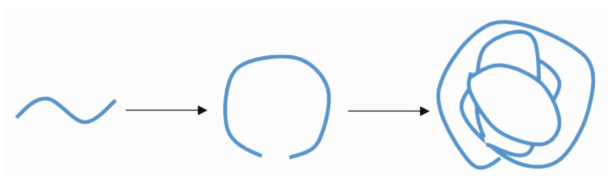


图 7 PVP 高分子链随浓度变化的立体化学构象^[14]

Fig.7 Stereochemical structure of PVP in the aqueous solution as the change of concentration^[14]

非离子型高分子化合物 PVP 在溶液中呈线团结构^[16],它是 CZTS 晶体生长的模板^[17]。当 PVP 高分子链形成类线团型空间结构时,由于 PVP 中羰基基团的 O 原子,易从各个方向吸引溶液中的 Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 以及 S^{2-} ,因而使得 CZTS 沿着线团结构生长。除此之外,CZTS 颗粒还沿着线团进行横向生长,但是由于 CZTS 前驱体溶液为乳液状,从而使得 CZTS 颗粒横向生长时在空间内受到一定的限制。随着 PVP 浓度的增加,即线团数目增加时,线团之间的距离减小,导致横向生长进一步受阻,因此颗粒变小。

4 结 论

本文采用简单、易操作的溶剂热法,以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为金属前驱体,硫脲作为硫源,乙二醇作为溶剂,在 230 °C 条件下反应 24 h,成功制备了 CZTS 微粒,并对 CZTS 纳米微粒的物相、结构、形貌及光学性能进行了表征,并通过改变体系中 PVP 含量,探讨了体系中 PVP 含量对产物形貌和光学性能的影响,结果表明:该方法制备的 CZTS 微粒纯度高;随着 PVP 含量的增加,颗粒形貌发生了明显的变化,制备的颗粒形貌为表面嵌有纳米片的纳米微球;通过 UV-Vis 分光光度计测得在体系中加入 PVP 制备的 CZTS 纳米颗粒的带隙分别为 1.63、1.47 eV,较前者未加表面活性剂(1.75 eV)相比较带隙明显变窄。同时也提出了表面嵌有纳米薄

片的 CZTS 微粒形成机理。

参考文献:

- [1] Philip J, Dimitrios H, Erwin L, et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2011**,**19**:894-897
- [2] Teodor K T, Tang J, Santanu B, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2013**,**1**:34-38
- [3] Shockley W, Queisser H J. *J. Appl. Phys.*, **1961**,**32**:510-519
- [4] Michelle D R, Chen Y, Suo H L, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**,**18**:3127-3131
- [5] Lu X T, Zhuang Z B, Peng Q, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:3141-3143
- [6] Li M, Zhou W H, Guo J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**: 26507-26516
- [7] Anthony S R C, Neol W D, Steve P, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**:1017-1020
- [8] Su Z H, Yan C, Tang D, et al. *Crystengcomm*, **2012**,**14**:782-785
- [9] Wang L, Wang W Z, Sun S M. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 6553-6555
- [10] Li Z Q, Shi J H, Liu Q Q, et al. *Nanotechnology*, **2011**,**22**: 265615
- [11] Ahmed S, Reuter K B, Gunawan O, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2012**,**2**:253-259
- [12] Woo K, Kim Y, Moon J. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:5340-5345
- [13] Xu J, Yang X, Yang Q D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**:19718-19723
- [14] CAI Qian(蔡倩), XIANG Wei-Dong(向卫东), LIANG Xiao-Juan(梁晓娟), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **2011**,**30**(6):1333-1342
- [15] Chet S, Matthew G P, Vahid A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:12554-12555
- [16] NIE Qiu-Lin(聂秋林), ZHEN Yi-Fan(郑遗凡), YUE Lin-Hai(岳林海), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(4):445-448
- [17] Zhou Y L, Zhou W H, Li M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:19632-19639