

溶胶-凝胶硫化法制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜 及其性能研究

周清雷^{1,2} 王志群³ 孙亚明¹ 华 中^{1,2*}

- (1. 吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室, 四平 136000;
2. 物理国家级实验教学示范中心, 吉林师范大学, 四平 136000;
3. 国网内蒙古东部电力有限公司经济技术研究院, 呼和浩特 010020)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备 Cu-Zn-Sn-S 前驱体薄膜, 在氩及硫两种气氛下对前驱体进行 480℃ 热处理。利用 X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对薄膜的微观结构、表面形貌和光学性能进行表征。研究结果表明, 前驱体薄膜在硫气氛下热处理生成 CZTS 相, 其形貌为花状, 尺寸大小约为 1.8 μm。硫化后的薄膜具有较大的吸收系数, 测试后估算其禁带宽度约为 1.5 eV。

关键词 溶胶-凝胶法, 硫化, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 薄膜

Property of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film prepared by sol-gel sulfurization method

Zhou Qinglei^{1,2} Wang Zhiquan³ Sun Yaming¹ Hua Zhong^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000; 2. National Demonstration Center for Experimental Physics Education, Jilin Normal University, Siping 136000; 3. State Grid Economic Research Institute of East Inner Mongolia Electric Power Company Limited, Hohhot 010020)

Abstract Cu-Zn-Sn-S precursor films prepared by sol-gel method were annealed under the atmosphere of argon and sulfur at the temperature of 480℃. The microstructure, morphology and optical property of thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Raman scattering (Raman), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and UV-visible spectrophotometer (UV-Vis). CZTS phase was formed when the precursor film annealed under sulfur atmosphere. The flowerlike particles were observed and the particle size was about 1.8 μm. The thin film had a large absorption coefficient and the band gap was estimated to be 1.5 eV.

Key words sol-gel method, sulfurization, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, thin film

随着全球能源危机及不可再生能源的不断枯竭, 太阳能在能源结构中发挥着越来越重要的作用, 开发高效低成本的太阳能电池材料成为许多国家的研究热点。目前, 太阳能电池材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 是最具吸引力的半导体材料之一。锌和锡在地壳中含量丰富, 大大降低生产成本, 而且其中不含有毒成分。近些年来, 大量研究者从事相关研究, 并发现锌黄锡矿结构的 CZTS 晶体与黄铜矿结构的 CIGS 晶体结构相似, 且具有较高的光吸收系数 ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$), 理想的禁带宽度约为 1.5 eV^[1-11]。制

备 CZTS 薄膜的方法有很多种, 观察到的 CZTS 粒子表面形貌也很多样化, 有盘状^[6]、花状^[7]、球状^[8-9]和纺锤状^[10]等。

溶胶-凝胶法工艺简单, 对设备要求低, 适合大面积制膜, 且薄膜化学组成容易控制, 被认为是制备薄膜最有效的方法之一。本研究采用溶胶-凝胶法制备 Cu-Zn-Sn-S 前驱体薄膜, 分别在氩气和硫环境中进行热处理, 对比了两种方式所制备的薄膜的结构, 对最终制备的 CZTS 薄膜的微观结构和性能进行了研究。

基金项目: 吉林师范大学博士科研启动项目(2015016)

作者简介: 周清雷(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能材料。

联系人: 华中(1961-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为太阳能电池及金属功能材料。

1 实验部分

溶解在去离子水、乙醇和聚乙二醇中的氯化铜(1.9mol/L)、氯化锌(1.0mol/L)、氯化锡(1.0mol/L)和硫脲(8.0mol/L)作为前驱体溶液。在 45℃ 条件下搅拌 40min 形成黄色透明液体。调节旋涂仪的转速为 2500r/min,在此条件下工作 40s,在钠钙玻璃基板上旋涂溶胶溶液后形成一层薄膜,然后将这层薄膜在 110℃ 条件下退火并干燥 10min,涂层和干燥过程重复 3 次。利用双温区管式炉将前驱体薄膜分别在氩气和硫气氛下经 480℃ 热处理 2h。在硫蒸气中硫化时,一温区放置前驱体薄膜,热处理温度为 480℃;另一温区用来放置硫粉,温度为 446℃,硫化时间为 2h。

利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500/PC, $\text{Cu-K}\alpha 1$, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$)和拉曼光谱仪(Raman, InVia)对样品的微观结构进行测试分析。利用扫描电子显微镜(SEM, s-570)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100E)对薄膜微观形貌进行观测。薄膜样品的光学性能由紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-5800 PC)检测。

2 结果与讨论

图 1 为前驱体薄膜分别在氩气和硫气氛下经 480℃ 热处理后的 XRD 谱图。两种薄膜具有相似的结构,只是硫化后的薄膜半高宽较宽。

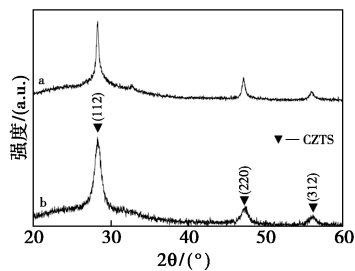


图 1 前驱体薄膜在氩气和硫气氛下经 480℃ 热处理后的 XRD 谱图
[(a)氩气氛下;(b)硫气氛下]

由于 ZnS 、 Cu_2SnS_3 、 Cu_3SnS_4 与 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 有相似的结构,因此需要对两种薄膜进行进一步的拉曼测试来确定薄膜的结构,拉曼光谱如图 2 所示。氩气氛下热处理的薄膜在波长为 286、338 和 370 cm^{-1} 处观察到 CZTS 拉曼峰存在,在 326 cm^{-1} 处观察到一未知相的拉曼峰。硫气氛下热处理后的薄膜在 286、337 和 368 cm^{-1} 处存在 CZTS 峰位的拉曼谱图,未观察到杂相拉曼峰。

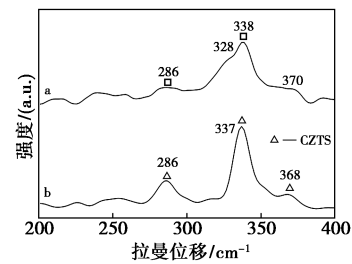


图 2 前驱体薄膜在氩气和硫气氛下经 480℃ 热处理后的拉曼光谱图
[(a)氩气氛下;(b)硫气氛下]

图 3 为前驱体薄膜在氩气和硫气氛下经 480℃ 热处理后的表面和横截面图像,化学组分原子比见表 1。经氩气氛热处理后的薄膜表面类似海浪状,横截面致密,与衬底间具有较好的附着力,但能谱测试表明,Sn 和 S 的含量远小于理想化学计量比,这与 Sn 和 S 在热处理过程中的流失有关。经硫气氛热处理后的薄膜表面为松散的花状粒子,薄膜厚度大约是 5.8 μm ,能谱测试表明薄膜为贫 Cu 富 Zn,整体比例接近理想化学计量比。

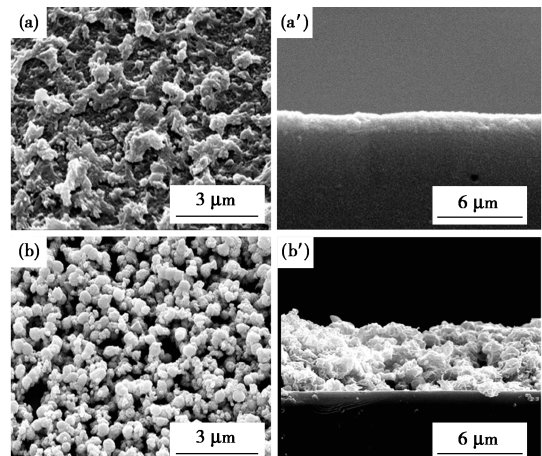


图 3 前驱体薄膜在氩气和硫气氛下经 480℃ 热处理后的表面和横截面形貌图
[(a)、(a')氩气氛下;(b)、(b')硫气氛下]

表 1 前驱体薄膜在氩气和硫气氛下经 480℃ 热处理后的化学组分原子比

	化学组分原子比		
	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/metal
氩气氛	1.12	1.41	0.55
硫气氛	0.93	1.12	1.05

结合以上研究结果,前驱体薄膜在硫气氛下经 480℃ 热处理后生成单一 CZTS 相,XRD 图中观察到的衍射峰分别对应 CZTS 相的 (112)、(220) 和 (312) 晶面衍射峰,且薄膜具有沿 (112) 晶面择优取向生长的特点,对其进行晶格常数计算,计算结果

$a = 0.5437506 \text{ nm}$, $c = 1.083474 \text{ nm}$, $c/a = 1.992593$, 所计算出的晶格常数与 Kumar 等^[12]报告的晶格常数数值相吻合。

为了进一步了解硫化热处理后薄膜的微观结构,图 4 为前驱体薄膜经硫化热处理后的透射电镜图。图中的粒子呈现花状结构,尺寸大小约 $1.8 \mu\text{m}$,相应的选择区域电子衍射(SAED)图像观察到 CZTS 薄膜结构的(112)、(220)和(312)晶面。

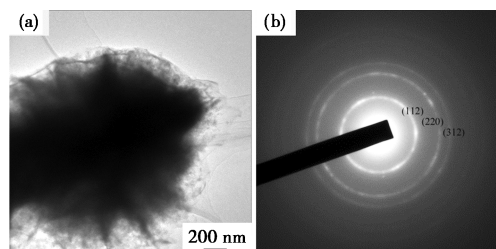


图 4 CZTS 薄膜透射电镜图

[(a)花状粒子的 TEM 图;

(b)对应(a)的选择区域电子衍射(SAED)图]

图 5 为薄膜经硫化热处理后的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线。由于 CZTS 薄膜属于直接禁带半导体,吸收系数的平方 α^2 和光子能量 $h\nu$ 之间的关系为 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙,而吸收系数 α 可由 $\alpha = -\ln(T)/d$ 计算, d 为薄膜的厚度, T 为薄膜的透射率。以光子能量 $h\nu$ 为横坐标, $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标作出 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线,在曲线斜率最大处作切线,和横轴相交,交点即为薄膜的禁带宽度 E_g 。

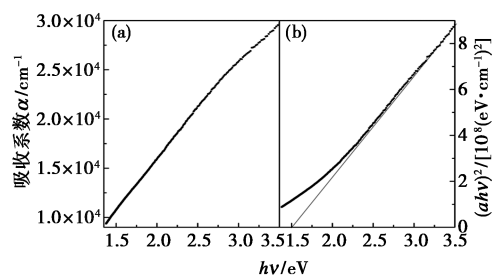


图 5 前驱体薄膜经硫化热处理后的吸收系数与 $h\nu$ 的关系曲线图(a)及 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线图(b)

薄膜的吸收系数大于 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。利用外推法进行计算后,可以画出 $(\alpha h\nu)^2$ 与入射光能量 $h\nu$ 的关系曲线,材料光学带隙的大小就是曲线线性部分的延长线在 $h\nu$ 轴上的截距。测试后估算其禁带宽度约为 1.5 eV 。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备 Cu-Zn-Sn-S 前驱体薄膜,在氩及硫两种气氛下对前驱体进行 480°C 热处

理。经氩气氛热处理后薄膜的整体比例严重偏离理想化学计量比。经硫化热处理后的薄膜为贫 Cu 富 Zn 结构,整体比例接近理想化学计量比,制备的 CZTS 薄膜具有沿(112)晶面择优取向生长的特点。SEM 和 TEM 观察硫化热处理后的薄膜呈现花状形貌。该薄膜具有较大的吸收系数,测试后估算其禁带宽度约为 1.5 eV ,与薄膜太阳能电池所需的最佳禁带宽度相近。

参考文献

- [1] Khalil M I, Atici O, Lucotti A, et al. CZTS absorber layer for thin film solar cells from electrodeposited metallic stacked precursors (Zn/Cu-Sn) [J]. Applied Surface Science, 2016, 379:91-97.
- [2] Wu Xinkun, Liu Wei, Cheng Shuying, et al. Photoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by thermal evaporation [J]. Journal of Semiconductors, 2012, 33 (2): 22002-22005.
- [3] Fernandes P A, Salomé P M P, da Cunha A F. Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering [J]. J Alloys Compd, 2011, 509(28): 7600-7606.
- [4] Yin X S, Gong H. Heat-field-stimulated decomposition reaction in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. Acta Materialia, 2012, 60 (19): 6732-6741.
- [5] Singh Om Pal, Parmar R, Gour K S, et al. Synthesis and characterization of petal type CZTS by stacked layer reactive sputtering [J]. Superlattices and Microstructures, 2015, 88: 281-286.
- [6] Wei H, Guo W, Sun Y, et al. Hot-injection synthesis and characterization of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals [J]. Materials Letters, 2010, 64 (13): 1424-1426.
- [7] Long F, Mo S Y, Zeng Y, et al. Synthesis of flower-like $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoflakes via a microwave-assisted solvothermal route [J]. International Journal of Photoenergy, 2014, 2014 (11): 1-4.
- [8] Zhou Y L, Zhou W H, Du Y F, et al. Hot-injection synthesis and characterization of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals [J]. Materials Letters, 2011, 65 (11): 1535-1537.
- [9] Kumar S R, Ryu B D, Chandramohan S, et al. Rapid synthesis of sphere-like $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ microparticles by microwave irradiation [J]. Materials Letters, 2012, 86: 174-177.
- [10] Ming W, Du Q Y, Wang D C, et al. Synthesis of spindle-like kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles using thiorea as sulfur source [J]. Materials Letters, 2012, 79: 177-179.
- [11] Scragg J J, Dale P J, Peter L M. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers by an electrodeposition-annealing route [J]. Thin Solid Films, 2009, 517 (7): 2481-2484.
- [12] Kumar Y B K, Babu G S, Bhaskar P U, et al. Effect of starting-solution pH on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis [J]. Physica Status Solidi, 2010, 206 (7): 1525-1530.

收稿日期: 2018-01-05