

Preparation of Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals by Two-Step Heating

Shuhong Sun¹, Hongmei Qing¹, Yongmao Hu², Yan Zhu^{1*}

¹Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²Dali University, Dali Yunnan

Email: zhuyankmust@foxmail.com

Received: Mar. 20th, 2018; accepted: May 3rd, 2018; published: May 10th, 2018

Abstract

With ethylene glycol (EG) as a solvent, a simple two-step heating method was successfully developed to prepare the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (K-CZTS) nanocrystals under open air condition. XRD, SEM and UV-vis spectrum were employed to characterize the as-synthesized samples. The results displayed that the as-obtained products are tetragonal K-CZTS nanocrystals with a side length of 100~150 nm. Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometry measurement shows that the band-gap energy of the as-synthesized CZTS was 1.51 eV, matching well with the optimal direct band gap of 1.5 eV.

Keywords

Kesterite, CZTS, Two-Step Heating

两步加热法制备锌黄锡矿 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 纳米晶

孙淑红¹, 青红梅¹, 胡永茂², 朱艳^{1*}

¹昆明理工大学, 云南 昆明

²大理大学, 云南 大理

Email: zhuyankmust@foxmail.com

收稿日期: 2018年3月20日; 录用日期: 2018年5月3日; 发布日期: 2018年5月10日

摘要

本文以乙二醇(EG)为溶剂, 采用简单的两步加热法成功在非真空条件下制备了锌黄锡矿 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

*通讯作者。

(K-CZTS)纳米晶并采用XRD, SEM及紫外可见光谱表征了合成样品的结构、形貌及光学性质。结果表明获得的样品为边长约100~150 nm的四方结构K-CZTS。紫外-可见(UV-vis)分光光度法测量表明,所合成的CZTS的带隙能量为1.51 eV,与薄膜太阳能电池的最佳直接带隙1.5 eV十分接近。

关键词

锌黄锡矿, 铜锌锡硫, 两步加热

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球能源需求的快速增长和传统化石燃料的消耗导致的严重环境问题与可持续发展的迫切需求之间的矛盾日益严重,寻求清洁、安全和可再生能源是人类社会发展的重要源动力。目前世界上所应用的能源大部分来自化石燃料,占比超80% [1]。随着化石燃料的日益减少、全球变暖 and 环境污染问题的日趋严重,可再生能源(包括太阳能、风能、潮汐能、地热能等)获得了前所未有的发展机遇。太阳能电池可以将无穷无尽的太阳能直接转变为清洁电力,这被认为是一种有前途的替代能源材料。

在众多类型太阳能电池中,CuIn_{1-x}Ga_xSe (CIGS)和CdTe 薄膜太阳能电池因其高转换效率和优良的稳定性引起人们的兴趣,已经实现了商业化[2] [3]。但In、Ga、Te的稀有性以及Cd的有毒性而使其进一步发展受到限制,研究者们正致力于找到它们的替代品[4] [5]。Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)作为替代CIGS的主要材料,由于其具有与薄膜太阳能电池接近的禁带宽度(1.5 eV)、高的吸收系数和无毒低成本组成元素,而且其相结构与性质易被调控,因此成为发展绿色、低成本、高效率 and 稳定薄膜太阳能电池的理想替代材料。

在过去近二十年的研究中,CZTS基薄膜太阳能电池的研究已经取得了很大的进步,其光电转换效率由1996年的0.66%逐步提高到了2013年的12.6%。但距离其理论上限32.2% [6]仍然存在很大的差距,有待于进一步深入研究。

四元半导体材料CZTS主要有锌黄锡矿(KT-CZTS)、黄锡矿(ST-CZTS)和纤锌矿(WZ-CZTS)三种晶型结构[7]。传统制备方法得到的CZTS是热力学稳定的四方锌黄锡矿和黄锡矿相结构,2011年清华大学彭卿等人首次合成了具有六方结构的WZ-CZTS [8]。虽然WZ-CZTS可具有更多的载流子因而理论看来极具前景,但由于WZ-CZTS的亚稳相特性以及其中阳离子占位的灵活性,使得其稳定性区域更加的窄。因此,目前实验室最高效率的CZTS仍然是由KT-CZTS所获得。

对于锌黄锡矿(K相)CZTS的制备,目前主要有热注入法[9] [10] [11],溶剂热法[12] [13],以及一锅法合成路径[14] [15]。然而,热注入法需要用到惰性气体保护,操作方法复杂,甚至会有危险。溶剂热法也需要复杂的高压釜,反应时间通常超过12小时。在CZTS的一锅法中,由于其络合能力,通常使用油胺,十二烷硫醇和亚磷酸三苯酯等有毒溶剂。

为了避免上述问题,我们采用无毒的乙二醇(EG)为溶剂,开发了一种简便易操作和绿色无污染的两步加热法,在相对较低的温度下制备了KT-CZTS,且不需要气氛保护,简化了装置并降低了成本。结果表明所获得的样品为边长100~150 nm的四方结构CZTS,其带隙能量为1.51 eV,与最佳直接带隙1.5 eV十分接近。

2. 实验方法

以乙二醇(EG) 40 mL 为溶剂, 以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4 mmol; $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.5 mmol; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mmol 为金属盐; 硫源为硫脲(Tu)(所用原材料纯度均为 AR)。将 Cu、Zn、Sn、S 源加入装有 40 mL EG 的三口烧瓶中, 利用超声波进行溶解, 待溶液变透明后, 将三口烧瓶放置磁力加热搅拌仪进行加热至 130°C , 保温 30 min, 后又继续加热至 200°C , 保温 4 小时。待反应完成后, 冷却至室温。将反应产物用无水乙醇清洗 3 次, 蒸馏水清洗 3 次, 最后放入干燥箱在 60°C 干燥 12 小时。实验过程均是在无任何气体保护的常压条件下进行(实验仪器如表 1 所示)。

3. 结果与讨论

图 1(a)显示了制备的样品的 XRD 图在 130°C 下保温 30 分钟, 然后在 200°C 下保温 4 小时, 峰形和衍射角证实制备的 CZTS 纳米颗粒为黄铜矿晶体结构。对应于(112), (200), (220), (312), (008), (332) 清晰可见。所有这些衍射平面也与 JCPDS 26-0575 完全一致。图中并未观察到 CuS, Cu_2S 等其他杂质的特征峰。但是, KT-CZTS 的 XRD 特征峰同时与 ZnS (JCPDS 卡号 01-0677 和 65-1691)和 Cu_2SnS_3 (JCPDS 卡号 27-0198)十分接近。因此进一步采用拉曼光谱来确认样品的组成部分。拉曼散射结果如图 1(b)所示。主要峰集中于 330.8 cm^{-1} 与研究报道的黄铜矿 CZTS 拉曼数据一致[16] [17]。而 ZnS (主要峰集中于 274 和 351 cm^{-1})和 Cu_2SnS_3 (主要峰集中于 318 和 348 cm^{-1})未被检测到(图 1(b))。XRD 和拉曼结果证实, 合成后的产物为黄铜矿 CZTS。

Table 1. Experimental equipment

表 1. 实验设备

仪器名称	品牌/型号	产地
电子天平	奥豪斯 AR124CN	上海熙顺电气有限公司
磁力加热搅拌器	一恒 IT-09B15	上海圣科仪器设备有限公司
超声波清洗器	上海声源 ASY200T	上海声源超声波仪器设备有限公司
离心机	飞鸽 TGL-16B	上海安亭科学仪器厂
电热鼓风干燥箱	一恒DHG-9075A	上海市理达仪器厂
超纯水机	Millipore	美国麻省

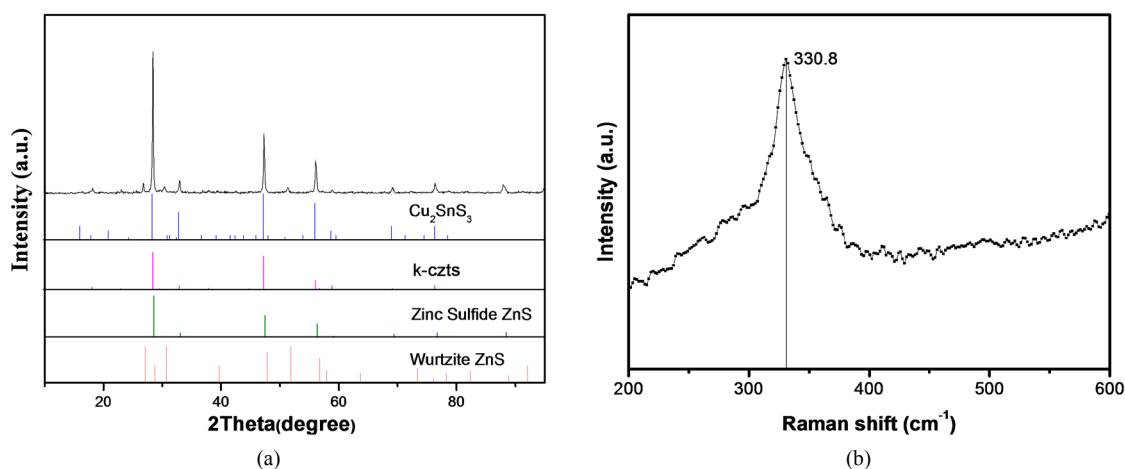


Figure 1. (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of the typical sample synthesized at 130°C for 30 min and then 200°C for 4 h

图 1. 在 130°C 保温 30 min, 200°C 保温 4 h 样品的(a) XRD 图和(b)拉曼光谱图

所合成的锌黄锡矿 CZTS 的 SEM 图像如图 2 所示。颗粒以边长约 100~150 nm 的四方体结构为主。

图 3 显示了合成的锌黄锡矿 CZTS 的紫外吸收光谱。它表明材料呈现从可见光到近红外光区有强的光吸收系数。对于直接带隙半导体材料, 吸收系数满足关系式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 其中 α , ν , E_g 和 A 是吸收系数, 光频率, 带隙能量和常数。光学带隙可以通过外推 $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ 的曲线的线性部分来确定。如图 3(b)所示, 光学带隙估计为 1.51 eV。这个数值与文献报告的带隙值非常吻合[18] [19], 这是光伏发电吸收层材料的理想选择。据报道, ZnS 和 Cu_2SnS_3 的带隙能分别为 3.66 eV 和 0.93 eV [20] [21], 进一步证明了这些杂相不存在。

4. 结论

本文通过低成本、环保且不含表面活性剂的方法制备了四方结构的锌黄锡矿相 CZTS 纳米晶(边长约为 100~150 nm)。所有的实验过程都是在无任何保护气氛的条件下进行。制得的纳米晶在可见光区具有强吸收系数和与薄膜太阳电池的最佳直接带隙(1.5 eV)十分接近的光学带隙(1.51 eV)。可知其在高效率太阳能电池以及其他领域的光伏器件可被广泛应用。

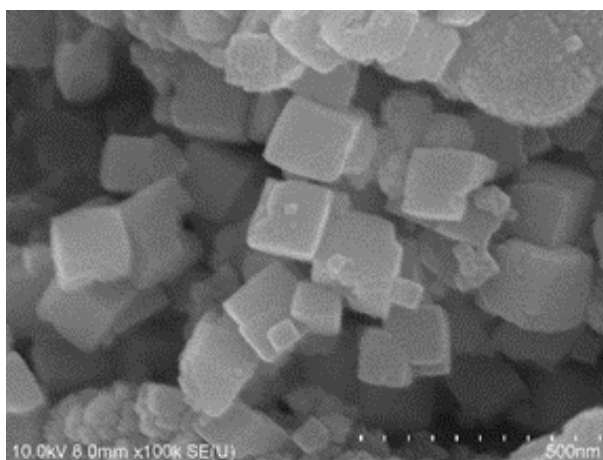


Figure 2. An SEM image of the typical kesterite CZTS
图 2. 典型锌黄锡矿 CZTS 的 SEM 图像

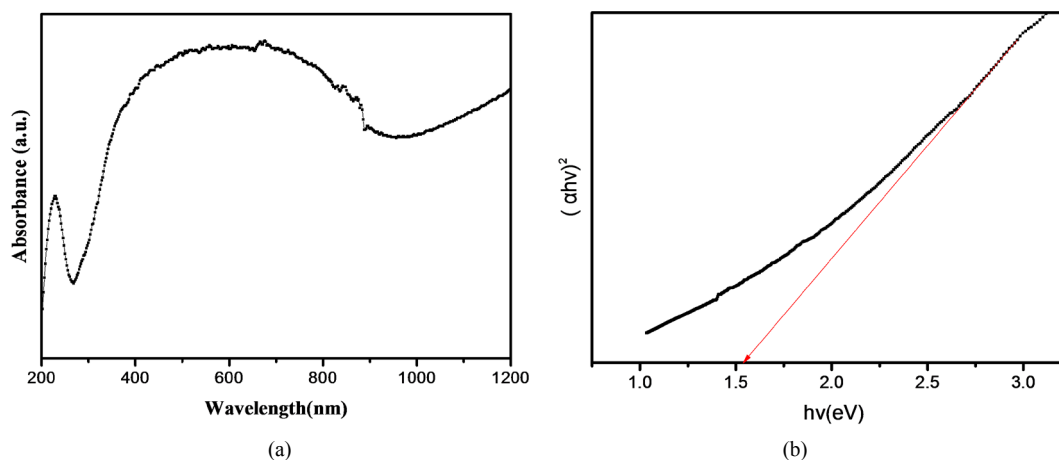


Figure 3. (a) The UV-vis absorption spectrum; (b) The plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy of the kesterite CZTS microcrystals

图 3. (a) 紫外 - 可见光吸收光谱; (b) K-CZTS 纳米颗粒的光学带隙图

基金项目

昆明理工大学引进人才基金项目(No. KKSJY201551052), 国家自然科学基金(No. 11564002)。

参考文献

- [1] <http://www.resilience.org/stories/2016-12-06/world-energy-outlook-2016-fatih-birol-in-brussels/>
- [2] Cattley, C., Cheng, C., Fairclough, S., *et al.* (2013) Erratum: Low Temperature Phase Selective Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Quantum Dots. *Chemical Communications*, **49**, 3745-3747. <https://doi.org/10.1039/c3cc39042j>
- [3] Zhang, Q., Cao, M., Shen, J.S., *et al.* (2015) Effect of the Annealing Conditions on the Structural Stability and Photoelectrical Properties of Wurtzite Structured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles. *Vacuum*, **122**, 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.017>
- [4] Shi, L. and Yin, P. (2013) Phosphate-Free Synthesis, Optical Absorption and Photoelectric Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ Uniform Nanocrystals. *Dalton Transactions*, **42**, 13607-13611. <https://doi.org/10.1039/c3dt50993a>
- [5] Kang, C.C., Chen, H.F., Yu, T.C., *et al.* (2013) Aqueous Synthesis of Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals. *Materials Letters*, **96**, 24-26. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.014>
- [6] Yoo, H. and Kim, J.H. (2011) Comparative Study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Film Growth. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 239-244. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.060>
- [7] Yu, K. and Carter, E.A. (2015) A Strategy to Stabilize Kesterite CZTS for High-Performance Solar Cells. *Chemistry of Materials*, **27**, 2920-2927. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00172>
- [8] Todorov, T.K., Tang, J., Bag, S., *et al.* (2013) Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, **3**, 34-38. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200348>
- [9] Guo, Q., Hillhouse, H.W. and Agrawal, R. (2009) Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11672-11673. <https://doi.org/10.1021/ja904981r>
- [10] Xia, D., Zheng, Y., Lei, P., *et al.* (2013) Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Solution-Based Deposition Techniques. *Physics Procedia*, **48**, 228-234. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.036>
- [11] Nguyen, D.-C., Ito, S. and Dung, D.V.A. (2015) Effects of Annealing Conditions on Crystallization of the CZTS Absorber and Photovoltaic Properties of $\text{Cu}(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_2$ Solar Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **632**, 676-680. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.258>
- [12] Cao, M. and Shen, Y. (2011) A Mild Solvothermal Route to Kesterite Quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, **318**, 1117-1120. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.071>
- [13] Gong, Z., Han, Q., Li, J., *et al.* (2016) A Solvothermal Route to Synthesize Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals for Solution-Processed Solar Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **663**, 617-623. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.181>
- [14] Zou, Z., Gao, Y., Long, F., *et al.* (2015) One-Pot Solvothermal Synthesis of Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals. *Materials Letters*, **158**, 13-16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.063>
- [15] Zhong, J., Xia, Z., Zhang, C., *et al.* (2014) One-Pot Synthesis of Self-Stabilized Aqueous Nanoinks for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells. *Chemistry of Materials*, **26**, 3573-3578. <https://doi.org/10.1021/cm501270j>
- [16] Ghorpade, U.V., Suryawanshi, M.P., Shin, S.W., *et al.* (2015) Wurtzite CZTS Nanocrystals and Phase Evolution to Kesterite Thin Film for Solar Energy Harvesting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 19777-19788. <https://doi.org/10.1039/C5CP02007G>
- [17] Li, M., Zhou, W.H., Guo, J., *et al.* (2012) Synthesis of Pure Metastable Wurtzite CZTS Nanocrystals by Facile One-Pot Method. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 26507-26516. <https://doi.org/10.1021/jp307346k>
- [18] Li, Z., Lui, A.L.K., Lam, K.H., *et al.* (2014) ChemInform Abstract: Phase-Selective Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals using Different Sulfur Precursors. *Cheminform*, **53**, 10874-10880.
- [19] Li, W., Han, X., Zhao, Y., *et al.* (2014) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Alloys Synthesized from Cu_2SnS_3 @ZnS Nanoparticles via a Facile Hydrothermal Approach. *Materials Letters*, **125**, 167-170. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.159>
- [20] Riha, S.C., Parkinson, B.A. and Prieto, A.L. (2009) Solution-Based Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 12054-12055. <https://doi.org/10.1021/ja9044168>
- [21] Zhou, J., You, L., Li, S. and Yang, Y. (2012) Preparation and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Microparticles via a Facile Solution Route. *Materials Letters*, **81**, 248-250. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.023>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2331-012X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：amc@hanspub.org