

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.006

## 硫源种类对微波合成 CZTS 颗粒与薄膜性能的影响

王 威 沈鸿烈 姚函妤 陈洁仪 李玉芳

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

**摘要:**研究不同硫源对微波液相合成的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 纳米颗粒尺寸及形貌的影响。结果表明:当采用硫脲作为硫源时,所制备的 CZTS 纳米颗粒为平均尺寸 500 nm 的球状结构纳米颗粒;采用 L-半胱氨酸作为硫源所制备的 CZTS 纳米颗粒为 50 nm 的空心球状纳米颗粒;而当使用硫代乙酰胺作为硫源制备 CZTS 纳米颗粒,其平均尺寸仅为 3 nm。采用平均尺寸为 500 nm 或 50 nm 的纳米颗粒制备墨水,将墨水旋涂到衬底上时,其致密性很差,明显存在许多孔洞。当采用平均尺寸为 3 nm 的纳米颗粒制作墨水,并将其制成薄膜时,薄膜致密性与均匀性都比较好。将最佳的预制薄膜进行硫化处理,其结晶性明显提高,并得到转化效率为 2.1% 的 CZTS 太阳能电池。

**关键词:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 薄膜; 纳米颗粒; 微波液相合成法; 墨水法; 太阳能电池

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2015)05-0665-07

## Effect of Sulfur Source on Properties of CZTS Particles by Microwave Irradiation Assisted Solvothermal Method and Thin Films

Wang Wei, Shen Honglie, Yao Hanyu, Chen Jieyi, Li Yufang

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

**Abstract:** The influence of different sulfur sources on the size and morphology of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) nanoparticles is studied by the microwave irradiation assisted solvothermal method. The results show that: 500 nm sphere-like CZTS nanoparticles are synthesized with thiourea as a sulfur source. The 50 nm hollow sphere-like CZTS nanoparticles are obtained using L-cysteine as a sulfur source. And the average size of CZTS nanoparticles with thioacetamide as a sulfur source is only 3 nm. The nano-ink is firstly prepared by large size nanoparticles (average size of 500 nm or 50 nm). When this nano-ink is used to prepare thin film by spin-coating, the as-obtained thin film has poor density and many holes. However, when the nano-ink prepared by small size nanoparticles (average size of 3 nm) is used to prepare thin film, the thin film with best density and uniformity is obtained. Moreover, when the best as-prepared thin film is sulfurized, its crystallinity is obviously improved, and the CZTS solar cell with 2.1% efficiency is obtained.

**Key words:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin film; nanoparticles; microwave irradiation assisted solvothermal method; ink method; solar cells

**基金项目:**国家自然科学基金(61176062)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目;江苏省光伏科学与技术国家重点实验室培育建设点开放课题基金(SKLPSTKF201506)资助项目。

**收稿日期:**2015-07-05;**修订日期:**2015-08-10

**通信作者:**沈鸿烈,男,教授,博士生导师,E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn。

随着世界人口与经济的不断增长,人类对能源的需求量越来越多。在当前人类能源消费结构中,传统的化石能源占居主要地位。然而,化石能源在使用过程带来了极大的环境问题,而且化石能源不可再生,终将会被用尽。近年来,可再生清洁能源的开发与应用受到了人们广泛的关注。其中,太阳能是一种理想的可再生能源,通过光伏技术可以把太阳能直接转化为电能,为人类更好地使用。为了降低光伏发电的成本,研究者们正积极探索新型光伏材料。最近, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 受到了广大研究者的关注。CZTS 是一种禁带宽度为 1.48 eV 且具有较高光吸收系数(可见光范围内大于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) 的半导体材料<sup>[1-2]</sup>。构成 CZTS 的 Cu、Zn、Sn 和 S 元素在地球上的储量较为丰富、无毒且无污染。

目前,制备 CZTS 薄膜的方法可以分为真空法和非真空法两大类。其中真空法有:激光脉冲沉积法<sup>[3]</sup>、磁控溅射两步法<sup>[4]</sup>和蒸发法<sup>[5]</sup>。非真空法包括电沉积法<sup>[6]</sup>、化学浴法<sup>[7]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[8]</sup>、喷雾热解法<sup>[9]</sup>和墨水法<sup>[10]</sup>等。IBM 的 Shin 团队<sup>[11]</sup>通过优化 CZTS 薄膜厚度、添加减反射层等,采用共蒸发法制备出了具有 8.4% 转化效率的 CZTS 薄膜太阳能电池。最近,他们团队采用共蒸发法制备高性能的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) 薄膜太阳能电池,将电池的短路电流密度提高至  $40.6 \text{ mA/cm}^2$ , 电池转化效率也提高至 11.6%<sup>[12]</sup>。然而真空法制备 CZTS 薄膜需要昂贵的真空设备,大大增加了材料的制备成本。非真空法一般不需要昂贵的真空设备,所需设备较为简单,可以较大程度上降低材料的制备成本。近年来,采用墨水法制备高质量的 CZTS 薄膜成为一个研究热点。IBM 的 Wang 团队<sup>[13]</sup>将二元硫化物溶于胍中,得到混合墨水,最终制备出高性能的  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe) 太阳能电池,其电池的光电转化效率已达到 12.6%。然而,胍是一种有毒、不环保的溶剂,较大程度上限制了这种方法的发展。另外,美国普渡大学的 Guo 等人<sup>[14]</sup>采用热注入法制备出 CZTS 纳米颗粒,然后将其配制成墨水,采用 CZTS 纳米墨水法同样制备出高性能的 CZTSSe 太阳能电池。采用这种 CZTS 纳米墨水法制备的薄膜,其电池转化效率也已达 9%<sup>[15]</sup>。

采用 CZTS 纳米墨水法制备薄膜,最关键的是制备出高质量的 CZTS 纳米颗粒。目前,制备 CZTS 纳米的方法主要有溶剂热法<sup>[16]</sup>、机械球磨法<sup>[17]</sup>和快速热注入法<sup>[18]</sup>等。大部分 CZTS 纳米墨水所使用的纳米颗粒都是采用热注入法合成,这种

方法易于控制纳米颗粒的尺寸与形状,得到的纳米颗粒分散性较好。然而,采用这种方法一般都需要较为昂贵的且不环保的溶剂,如:油胺、油酸和十八烯等。热注入法所制备的纳米颗粒表面存在有机物的包覆,在制备薄膜的过程中,会导致存在大量的碳残留从而极大影响电池效率。因此,本文采用微波液相合成法快速制备 CZTS 纳米颗粒。为了制备出高分散的 CZTS 纳米墨水,本文首先研究了采用不同硫源对 CZTS 纳米颗粒的尺寸与形状的影响,并研究了这些不同尺寸纳米颗粒对 CZTS 纳米墨水所制备薄膜的影响。最后,采用最佳的纳米墨水制备出高质量的 CZTS 薄膜。

## 1 实验过程

### 1.1 原料与试剂

三水硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (南京化学试剂有限公司(南试), AR); 二水乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (南试, AR); 二水氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (南试, AR); 硫脲( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) (南试, AR, thiourea); 硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) (国药集团化学试剂(国药), AR, thioacetamide); L-半胱氨酸( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ) (国药, AR, L-cysteine); 聚乙烯吡咯烷酮( $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , PVP, 分子量为 40 000) (国药, AR); 乙二醇( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ) (南试, AR); 乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (南试, AR); 正丙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) (南试, AR); 三乙醇胺( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) (南试, AR)。

### 1.2 CZTS 纳米颗粒及纳米墨水的制备

将 1.0 mmol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 1.8 mmol  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1.0 mmol  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 8 mmol  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  或  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ) 和 0.6 g PVP 依次加入到 50 mL 的乙二醇中,将溶液放置在磁力搅拌器上充分搅拌使其溶解形成透明的溶液,然后将配制的溶液倒入到微波反应器中,并将其放置到微波炉中。调节微波功率为 800 W,反应时间为 10 min。反应结束之后,将其取出在空气中自然冷却到室温之后倾倒入离心管中,在 6 000 r/min 下离心分离 10 min,将上清液倒掉,加入超纯水继续清洗,重复上述操作 3 次后,加入乙醇清洗;再重复上述操作 2 次,最终将所得的纳米颗粒放置在 70 °C 下的真空干燥箱中干燥 8 h。将所制备的 CZTS 纳米颗粒烘干,然后按照 100~200 mg/mL 的浓度把所制备的 CZTS 纳米颗粒分散在正丙醇中,采用超声分散 1 h 之后,加入少量的三乙醇胺以调节墨水的粘稠度,最后将

所得的墨水再进行超声分散 1 h。

### 1.3 CZTS 薄膜的制备

本文采用旋涂法将所配制的墨水涂敷在 Mo 玻璃衬底上。在制备薄膜过程中,预制墨水的浓度、粘稠度以及旋涂每层的厚度在热处理过程中都可能会引起薄膜的开裂或脱落。综合所有的因素,本文采用慢转 500 r/min,时间为 9 s,快转 2 000 r/min,时间为 20 s 进行旋涂制膜。然后将旋涂之后的薄膜放到热盘上烘干,烘干温度为 300 °C,时间为 2 min,使墨水中的溶剂全部挥发,再将涂有 CZTS 纳米颗粒的 Mo 玻璃取下冷却至室温。为了得到一定厚度的 CZTS 薄膜,重复上述工艺 20 次。

旋涂之后得到的预制薄膜的结晶性较差,由于在空气中烘干薄膜中还存在大量的氧,因此需要硫化处理去除薄膜中的氧以及提高薄膜的结晶性。将多次旋涂烘干后的样品放入到双温区硫化炉中进行硫化处理(图 1),分别把样品和硫粉放入到高温区和低温区。首先采用真空泵将石英管中的空气抽出,然后通入氩气,再抽真空,重复 3 次使石英管中的空气排出。在排出空气中通入一定量的氩气,控制石英管中的气压为一个固定值,然后将两端阀门关闭,保持气压为 300 mbar (1 bar = 100 kPa)。高温区按照 20 °C/min 的速率升温,升温至 600 °C,保温 40 min;而低温区则按照 10 °C/min 速率升温至 200 °C,保温 50 min。

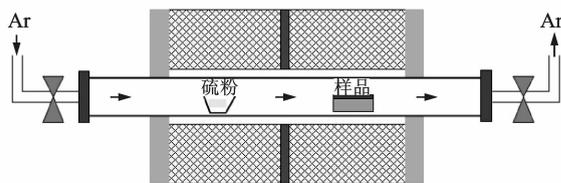


图 1 双温区硫化炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sulfurization furnace with double temperature zones

### 1.4 CZTS 太阳能电池的制备

采用化学浴沉积法 (Chemical bath deposition, CBD) 在所制备的 CZTS 薄膜上沉积 CdS 薄膜 (50 nm), 然后使用射频磁控溅射沉积 ZnO 薄膜 (50 nm), 并使用直流磁控溅射沉积掺 Al 的 ZnO (AZO) 薄膜 (600 nm)。最终使用低温银浆制备上电极, 从而得到完整的 CZTS 太阳能电池。图 2 为所制备 CZTS/CdS 异质结太阳能电池的示意图。

### 1.5 性能表征

使用 X-射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ultima-IV diffraction-meter with Cu-K $\alpha$

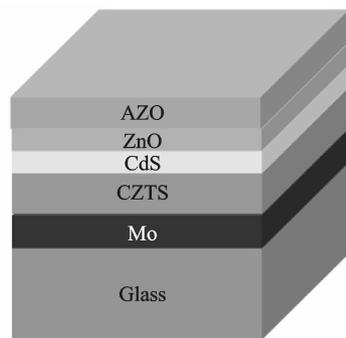


图 2 CZTS/CdS 异质结太阳能电池结构示意图

Fig. 2 Structural diagram of CZTS/CdS hetero-junction solar cell

radiation source) 和拉曼光谱仪 (Raman, Thermo Fisher DXR) 分析样品的结晶性与晶体结构。采用能谱仪 (Energy dispersive spectrometer, EDS) 分析样品的成份。采用扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM), Hitachi S-4800) 分析所制备薄膜的表面形貌, 用透射电镜 (Transmission electron microscope, TEM), JEM-2100) 分析所制备纳米颗粒的形貌, 采用太阳能电池 *I-V* 曲线测试系统 (VS-0852) 和量子效率测试仪 (PVE300 Photovoltaic devices characterization system) 对所制备太阳能电池进行性能测试。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 微波液相合成法制备 CZTS 纳米颗粒的研究

图 3 为采用不同硫源所制备纳米颗粒的 XRD 图谱。采用硫脲和硫代乙酰胺作为硫源所制备的纳米颗粒有 3 个主要的峰分别在  $2\theta = 28.52, 47.64, 56.60^\circ$ , 对应于锌黄锡矿结构 CZTS 的 (112), (220) 及 (312) 晶面的衍射峰 (JCPDS No. 26-0575)。然而, 采用 L-半胱氨酸作为硫源所制备的纳米颗粒的衍射峰却与纤锌矿 CZTS 的衍射谱相一致<sup>[19]</sup>。

由于  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  和 ZnS 与 CZTS 有类似的衍射峰, 因此 XRD 不能十分准确判断合成的纳米颗粒是否存在杂相, 本文通过 Raman 光谱对所合成的纳米颗粒做了进一步的物相分析, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 采用三种硫源所合成的纳米颗粒都在  $336\text{ cm}^{-1}$  处有一个主峰, 这相对应与 CZTS 的 Raman 峰, 结果与文献 [20] 一致。同时在  $284, 288\text{ cm}^{-1}$  处存在 Raman 峰, 根据文献 [21] 报道的结果, 这些都是 CZTS 的 Raman 峰。Raman 测试结果中没有发现其他杂质峰, 如  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $475\text{ cm}^{-1}$ ),

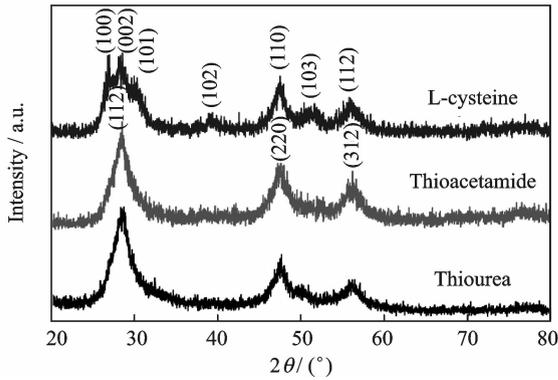


图3 采用不同硫源制备 CZTS 颗粒的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of as-prepared CZTS particles with different sulfur sources

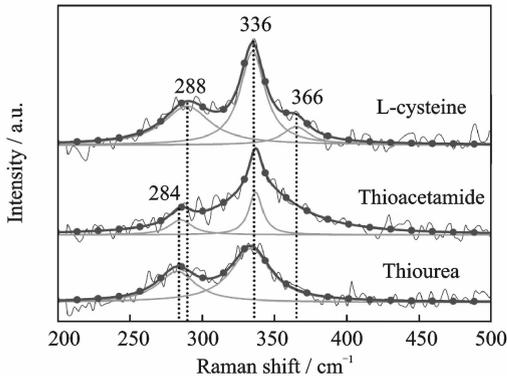


图4 采用不同硫源制备 CZTS 颗粒的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of as-prepared CZTS particles by different sulfur sources

ZnS ( $351, 274 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ( $318, 348, 295 \text{ cm}^{-1}$ ), 及  $\text{SnS}_2$  ( $315 \text{ cm}^{-1}$ ) 等。这些结果与图 3 的 XRD 图谱结果十分匹配, 因此可以基本上判断所合成的纳米颗粒为 CZTS。而对于 CZTS 形成不同的物相结构, 可能是由于形成了不同物相结构的  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  中间相。Regulacio 等<sup>[22]</sup> 曾发现 CZTS 纳米颗粒的形成涉及形核与长大两个过程。由于在反应过程,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  形核能较低, 较易于先形核, 然后反应在以  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  为晶核进一步结晶长大, 最终形成 CZTS 纳米颗粒。反应中形成的  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  晶核对后续形成 CZTS 至关重要, 其中  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  是由硫离子组成的阴离子亚晶格的六方密排结构 (HCP), 而这种  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  阴离子排列结构与 CZTS 的纤锌矿结构较为相似。因此, 若反应中预先形核的  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  相为  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ , 那么后续反应形成的 CZTS 可能会为纤锌矿结构。

表 1 为不同硫源下所制备的 CZTS 纳米颗粒的 EDS 测试结果。当采用硫脲作为硫源时, 所得到的 CZTS 纳米颗粒铜的含量相对较低, Zn 的含量相对较高, 据文献<sup>[23]</sup> 报道, 富 Zn 贫 Cu 的 CZTS 具有较好的光电性能。采用硫代乙酰胺作为硫源所制备的 CZTS 纳米颗粒中 Sn 的含量偏低, Zn 的含量稍微偏高。而 L-半胱氨酸作为硫源时, 所制备的纳米颗粒中 Sn 的含量较高, Cu 的含量相对偏低。

表 1 采用不同硫源制备 CZTS 的化学成分比

Tab. 1 Chemical composition ratios of as-prepared CZTS particles by different sulfur sources

硫源	化学成分 / %				元素比例 / %		
	Cu	Zn	Sn	S	Cu / (Zn + Sn)	Zn / Sn	S / (Cu + Zn + Sn)
硫脲	24.23	12.74	11.10	51.93	1.02	1.15	1.08
硫代乙酰胺	24.33	14.22	9.47	51.98	1.03	1.50	1.08
L-半胱氨酸	22.00	12.79	13.10	52.11	0.85	0.98	1.09

为了分析所合成纳米颗粒的形貌, 本文采用 TEM 表征纳米颗粒的形貌, 如图 5 所示。通过 TEM 测试可以明显看出: 采用硫脲作为硫源制备的 CZTS 纳米颗粒为 500 nm 大小的球状结构; 采用 L-半胱氨酸作为硫源制备的 CZTS 纳米颗粒为空心结构, 其平均尺寸约为 50 nm; 而图 5(c) 为用硫代乙酰胺做硫源所制备 CZTS 纳米颗粒的 TEM 照片, 可以看出当采用硫代乙酰胺作为硫源时, 所制备的纳米颗粒尺寸较小, 约为 3 nm, 一般把这种纳米颗粒称之为纳米晶, 和 CZTS 的波尔半径较为相近 ( $2.5 \sim 3.5 \text{ nm}$ )<sup>[24]</sup>, 因此合成的 CZTS 纳米晶也可称之为 CZTS 量子点。通过 SEM 与 TEM 结果分析得出, 不同硫源对 CZTS 纳米颗粒的形貌有

着显著的影响。通过调节不同硫源, 可以制备出尺寸从几纳米到几百纳米的 CZTS 纳米颗粒, 这为后续制备高质量 CZTS 墨水打下一定的基础。

## 2.2 不同尺寸纳米颗粒对 CZTS 预制薄膜成膜的影响

图 6 为采用不同硫源所得纳米颗粒配制墨水制成的预制薄膜的宏观照片。上述实验结果表明, 采用硫脲、L-半胱氨酸和硫代乙酰胺作为硫源所制备的 CZTS 纳米颗粒大小分别约为 500, 50, 3 nm。将这 3 种不同尺寸的纳米颗粒配制成墨水, 然后采用旋涂法制成 CZTS 预制薄膜, 薄膜的质量存在较大的区别。从图 6(a) 看出, 采用粒径为 500 nm 的纳米颗粒制成的墨水旋涂制备薄膜时, 所得的薄膜

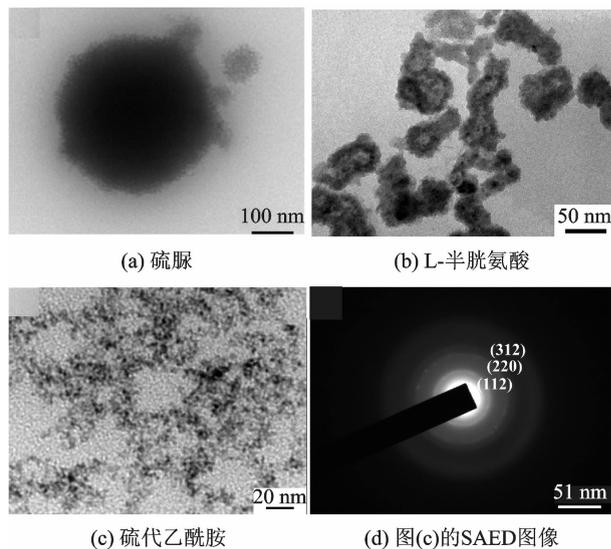


图 5 采用不同硫源制备 CZTS 颗粒的 TEM 图像  
Fig. 5 TEM images of as-prepared CZTS particles by different sulfur sources

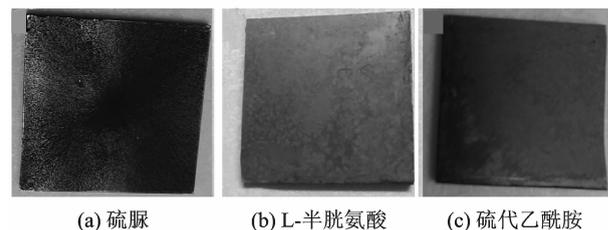


图 6 不同硫源所得颗粒制备的预制薄膜的宏观照片  
Fig. 6 Photographs of films fabricated by particles from different sulfur sources

存在明显的孔洞,致密性非常差,基本上没有成膜,因此,也无法进一步研究其光电性能。当采用粒径为 50 nm 大小的纳米颗粒制备墨水,然后采用旋涂法制备成预制薄膜,薄膜的均匀也相对较差(图 6(b)),也很难制备出高质量的薄膜。采用粒径为 3 nm 的纳米颗粒制成墨水再旋涂制备薄膜时,所制得的薄膜非常均匀,不存在明显的孔洞。因此,根据这个结果,后续实验中采用硫代乙酰胺作为硫源所制备的纳米颗粒制作 CZTS 墨水。通过静置实验,发现不同尺寸纳米颗粒在溶液中稳定分散的时间与尺寸有直接关系,随着颗粒尺寸增大,稳定分散时间变短、沉淀加快。由于所制备的纳米颗粒都具有亲水性,特别容易团聚,因此大颗粒会通过团聚形成更大的颗粒,从而导致旋涂过程中极易被甩出去,最终造成了薄膜中的孔洞产生。

### 2.3 CZTS 薄膜及太阳电池的研究

图 7 为硫化前后所制备薄膜的 XRD 图谱。从图 7 可以看出,在旋涂之后硫化前所制备的薄膜结晶性较差,没有明显的 CZTS 特征峰。除了衬底

Mo 产生的衍射峰之外,发现所制备的薄膜中存在硫单质。这可能是由于在空气中烘干加热,使得 CZTS 分解时产生了硫单质。而通过硫化处理之后,所制备薄膜的 XRD 衍射峰比较尖锐,说明具有较好的结晶性,且薄膜中仅有 CZTS 相衍射峰,不存在其他相衍射峰(除了衬底 Mo 的衍射峰)。对比 JCPDS 26-0575 卡片,图中位于  $2\theta = 18.18, 28.44, 32.92, 47.32, 56.16, 76.48^\circ$  的衍射峰对应于锌黄锡矿结构 CZTS 的 (101), (112), (200), (220), (312), (332) 特征峰。

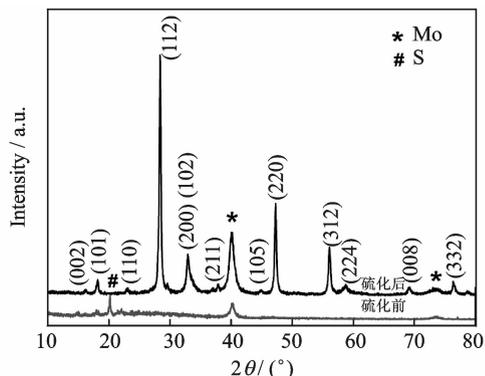
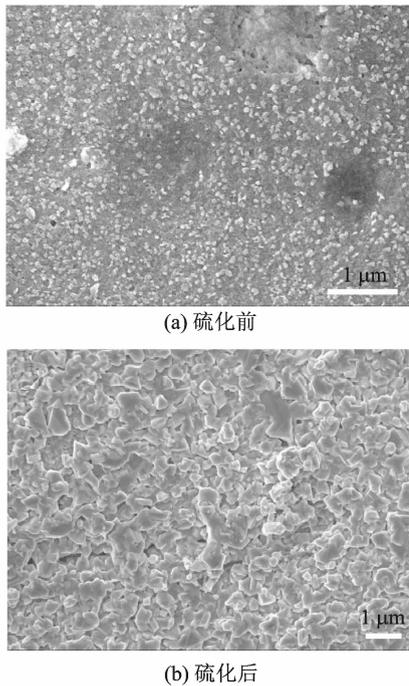


图 7 硫化前后所制备薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD patterns of films before and after sulfurization

EDS 测试结果表明,所制备的预制薄膜中存在较多的氧元素,通过硫化处理之后,薄膜中的氧元素明显降低。图 8 为硫化前后所制备薄膜的 SEM 照片。硫化前,所得到的薄膜表面明显有许多小晶粒,而且所制备薄膜存在一些小孔洞,致密性较差。在  $600^\circ\text{C}$  下硫化处理所得的 CZTS 薄膜晶粒明显长大,且薄膜的均匀性也相对较好,致密性也有所提高。图 9 为所制备具有 AZO/ZnO/CdS/CZTS/Mo 结构的 CZTS 太阳电池断面 SEM 照片。从断面图上可以看出,所制备的 CZTS 薄膜明显存在两层,顶层为大晶粒层,而底层为富碳的小晶粒层。顶层大晶粒层厚度约为 660 nm,底层的小晶粒层厚度约为 150 nm。

图 10 为所制备 CZTS/CdS 异质结太阳电池的  $I-V$  图,可得电池的开路电压  $V_{oc}$  为 415 mV,短路电流密度  $J_{sc}$  为  $11.02 \text{ mA/cm}^2$ ,填充因子  $FF$  为 45.9%,其转化效率  $\eta$  为 2.1%。电池的开路电压  $V_{oc}$  与短路电流密度  $J_{sc}$  还是相对较低,主要由于  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜的电学质量较差或界面不够优化。同时,还发现电池的并联电阻较低,串联电阻较高。串联电阻较高可能是由于所制备的 CZTS 薄膜存在富碳的小晶粒层,极大提高了所制备薄膜的电



(a) 硫化前

(b) 硫化后

图8 所制备薄膜的SEM照片

Fig. 8 SEM images of as-prepared films before and after sulfuration

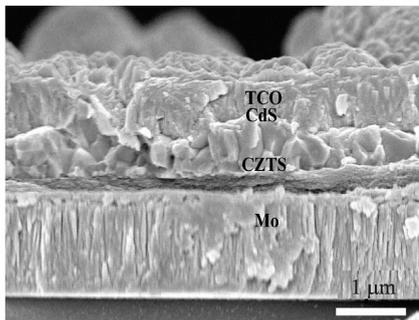
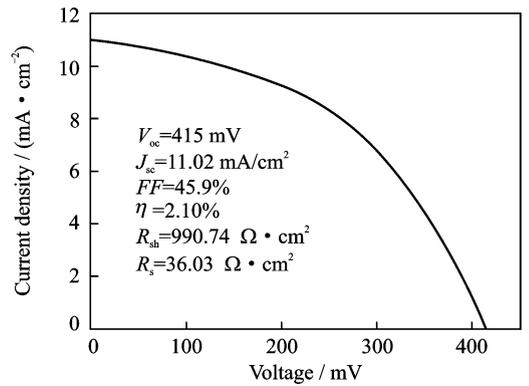
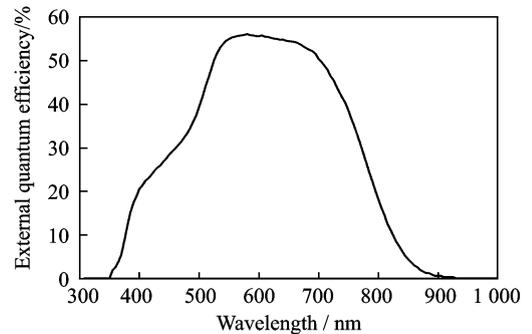


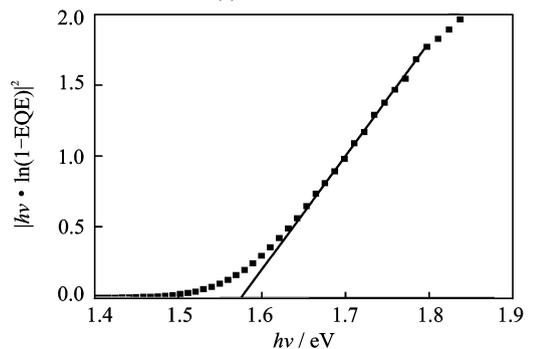
图9 CZTS/CdS异质结太阳能电池的断面SEM照片

Fig. 9 Cross-section SEM image of CZTS/CdS hetero-junction solar cell

阻。同时,小晶粒层的缺陷态浓度较高,增加了光生载流子的复合,从而降低了电池的  $J_{sc}$ 。图 11(a)为所制备 CZTS 太阳能电池的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)曲线。所制备的电池在紫外和近可见光区的量子效率较低,且在短波段明显存在两个吸收边,分别对应 AZO 和 CdS 的光学带隙。电池在 500~700 nm 的波长范围内具有较好的 EQE,最高可达到 55%。在近红外部分, EQE 出现明显下降,这对应于 CZTS 的光学带隙。根据 EQE 的结果,计算出了  $[\hbar\nu \cdot \ln(1 - EQE)]^2$  的结果,并作出该结果与  $\hbar\nu$  的关系图,如图 11(b)所示,通过外推法得到其光学带隙约为 1.58 eV。

图 10 CZTS/CdS 异质结太阳能电池标准光照下的  $I-V$  曲线Fig. 10  $I-V$  characterization of CZTS hetero-junction solar cell under AM1.5 illumination

(a) 外量子效率曲线



(b) CZTS 的光学带隙

图 11 CZTS/CdS 异质结太阳能电池的外量子效率曲线和 CZTS 的光学带隙

Fig. 11 EQE of CZTS/CdS hetero-junction solar cell and optical band gap curve of CZTS

### 3 结束语

本文采用微波液相合成法成功制备出了 CZTS 纳米颗粒,通过改变硫源,得到了不同尺寸以及不同形状 of CZTS 纳米颗粒。采用硫脲、L-半胱氨酸和硫代乙酰胺分别作为硫源,得到了平均尺寸为 500, 50, 3 nm 的 CZTS 纳米颗粒。当采用尺寸较大的纳米颗粒制作墨水,并将墨水旋涂制膜,薄膜的致密性与均匀性随着纳米颗粒尺寸减小而提高。当采用硫代乙酰胺所制备的小尺寸纳米颗

粒配制成纳米墨水,并通过旋涂法制备出均匀性相对最好的 CZTS 薄膜。通过硫化处理,薄膜的致密性与结晶性都有较大的提高。最终,得到了具有 2.1% 转化效率的 CZTS/CdS 异质结太阳电池。

#### 参考文献:

- [1] He J, Sun L, Chen Y, et al. Influence of sulfurization pressure on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films and solar cells prepared by sulfurization of metallic precursors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 600-607.
- [2] Yoo H, Kim J H. Comparative study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film growth[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95: 239-244.
- [3] Moholkar A V, Shinde S S, Babar A R, et al. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate[J]. *Solar Energy*, 2011, 85: 1354-1363.
- [4] Yoo H, Kim J H. Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 6567-6572.
- [5] Schubert B A, Marsen B, Cinque S, et al.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells by fast coevaporation[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2011, 19: 93-96.
- [6] Ahmed S, Reuter K B, Gunawan O, et al. A high efficiency electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 253-259.
- [7] Gao H, Shen H L, Jiang F, et al. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film by sulfurizing solution deposited precursors[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 189-192.
- [8] Xin H, Katahara J K, Braly I L, et al. 8% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells from redox equilibrated simple precursors in DMSO[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(11): 1301823.
- [9] Zeng X, Tai K F, Zhang T L, et al.  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  kesterite solar cell with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursor solution followed by selenization[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 124: 55-60.
- [10] Guo Q J, Hillhouse H W, Agrawal R. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystal ink and its use for solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11672-11673.
- [11] Shin B, Gunawan O, Zhu Y, et al. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2013, 21(1): 72-76.
- [12] Lee Y S, Gershon T, Gunawan O, et al.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401372.
- [13] Wang W, Winkler M T, Gunawan O, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301465.
- [14] Guo Q J, Ford G M, Yang W C, et al. Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17384-17386.
- [15] Miskin C K, Yang W C, Hages C J, et al. 9.0% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells from selenized nanoparticle inks[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2014, 23(5): 654-659.
- [16] Zhou Y L, Zhou W H, Du Y F, et al. Sphere-like kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method[J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 1535-1537.
- [17] Wang Yu, Gong Hao.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  synthesized through a green and economic process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 9627-9630.
- [18] Riha S C, Parkinson B A, Prieto A L. Solution-based synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12054-12055.
- [19] Singh A, Geaney H, Laffir F, et al. Colloidal synthesis of wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanorods and their perpendicular assembly[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2910-2913.
- [20] 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]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 7600-7606.
- [21] Berg D M, Arasimowicz M, Djemour R, et al. Discrimination and detection limits of secondary phases in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  using X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 569: 113-123.
- [22] Regulacio M D, Ye C, Lim S H, et al. Colloidal nanocrystals of wurtzite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : Facile non-injection synthesis and formation mechanism[J]. *Chem Eur J*, 2012, 18(11): 3127-3131.
- [23] Nagoya A, Asahi R. Defect formation and phase stability of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic material[J]. *Physical Review B*, 2010, 81: 113202.
- [24] Khare A, Wills A W, Ammerman L M, et al. Size control and quantum confinement in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals[J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 11721-11723.