

铜锌锡硫光电转换材料性能及溶液 化学制备方法研究*

杨建文¹, 潘筱瑾¹, 杨贵钧¹, 游海平¹, 陆振欢¹, 张灵芝^{1,2}

(1. 桂林理工大学, 广西电磁化学功能物质重点实验室, 化学与生物工程学院,
广西桂林 541006; 2. 中国科学院, 广州能源研究所)

摘要: 铜锌锡硫 (CZTS) 具有资源丰富、环境友好、理论光电转换效率高等优点, 是理想的薄膜太阳能电池光吸收材料。介绍了 CZTS 晶体结构和光电转换性能。综述了溶胶-凝胶前驱体法、溶剂(水)热法、热注入法、电沉积法、溶液法等溶液化学方法在 CZTS 材料制备及其薄膜太阳能电池的研究进展, 讨论了目前存在的问题, 并指出今后的研究方向。

关键词: 铜锌锡硫; 溶液化学方法; 制备; 薄膜太阳能电池

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2016)03-0009-04

Research on photovoltaic performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and fabrication by solution chemical method

Yang Jianwen¹, Pan Xiaojin¹, Yang Guijun¹, You Haiping¹, Lu Zhenhuan¹, Zhang Lingzhi^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is proved to be one of the ideal photoabsorption materials in the field of thin film solar cells, owing to its abundant resources, environment friendly, fascinating optoelectronic properties and so on. The crystal structure and photovoltaic performance of CZTS was introduced. Researches on the preparation of CZTS materials and CZTS thin film solar cell by the solution chemical methods, such as Sol-gel method, solvothermal (hydrothermal) method, hot injection method, electrochemical deposition method, and solution method, in recent years were summarized. The present problems were discussed, and the direction of future study was pointed out.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; solution chemical method; preparation; thin film solar cell

薄膜太阳能电池具有低消耗、低成本、柔性易用等优势, 是太阳能电池未来发展主要方向。目前形成生产规模薄膜太阳能电池主要有非晶硅、多晶硅、碲化镉、铜铟镓硒 (CIGS) 等, 但这些薄膜太阳能电池仍然存在环境污染、资源稀缺等制约因素, 因此具有高效率、高稳定性、资源丰富、环境友好等特点的铜锌锡硫 ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) 光电转换材料日益受到研究者重视。CZTS 光电转换效率对物相纯度、原子配比、禁带宽度等高度敏感, 这对材料制备方法提出较高要求。CZTS 最初通过磁控溅射方法制得, 与之类似的溅射法、蒸发法、脉冲激光沉积法等真空物理沉积方法得到大量研究, 制得的 CZTS 光电转换效率达到 9.3%^[1]。但是真空法设备成本高、能耗高、生产效率低、元素沉积配比比较难精确控制, 不适合规模化生产。溶液化学法具有设备简单、产物组成可控性好、能耗低、材料利用率高、适合大面积涂敷、可以丝网印刷、卷对卷连续涂布等特点, 适合规模化生产。

目前溶液化学法制备 CZTS 薄膜实验电池最高光电转换效率已达 12.6%^[2], 达到工业应用水平, 表明该类方法在制备 CZTS 薄膜太阳能电池方面具有良好发展前景。笔者对 CZTS 光电转换材料结构、性能及其溶液化学制备方法国内外研究进展进行综述。

1 CZTS 材料结构及特性

CZTS 主要有锌黄锡矿 (KS)、黄锡矿 (ST)、混合铜金合金 (PMCA) 3 种四方晶系晶型结构 (见图 1)。CZTS 晶体结构可以看做由两个面心立方闪锌矿晶胞演变而来, Me (金属原子) 和 S 配位数均为 4, S 分布于配位四面体中心位, Me 分布于闪锌矿结构晶胞顶角及所有面中心。CZTS 晶体结构中原子分布呈现“Me 层-S 层”规律。KS 结构中 CuZn 层和 CuSn 层交替排列, ST 结构中 ZnSn 层和 CuCu 层交替排列。PMCA 结构可以看做由 ST 结构中 ZnSn 位置旋转 90° 得到。KS 结构和 ST 结构很难用 X 射线衍射法

* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (51164006); 广西科学研究与技术开发项目“建筑及新能源材料的制备技术与应用基础研究”(桂科能 1103108-2)。

区分,必须借助拉曼光谱、中子散射、非弹性 X 射线散射等测试手段。PMCA 结构仅是理论模拟结果,实验室中还没有合成出来。CZTS 材料相稳定区域非常狭窄(见图 2),元素组分稍有偏离就可能造成二次相生成,如 ZnS、Cu_xS、SnS 或 Cu₂SnS₃ 等。因此均一单相 CZTS 比较难于合成。研究表明,KS 结构 CZTS 更适合作为太阳能电池吸收层,贫铜富锌有利于生长出单一晶相并能获得较高光电转换效率。另外,CZTS 也具有六方晶系晶型(Wu-CZTS),可以看做由两个纤锌矿晶胞演变而来,其结构特性与四方晶型有许多相似之处,研究较少。CZTS 是 p 型直接半导体材料,带隙宽度为 1.4~1.5 eV,与太阳能电池最高转换效率要求的能隙十分接近,光吸收系数可达 10⁵ cm⁻¹。其光伏性能理论指标:开路电压(V_{oc})1.23 V,短路电流(J_{sc})29.0 mA/cm²,填充因子(FF)0.90,光电转换效率(η)32.2%。这些性能参数均具有较高理论值,表明 CZTS 是制作薄膜太阳能电池理想材料^[3]。

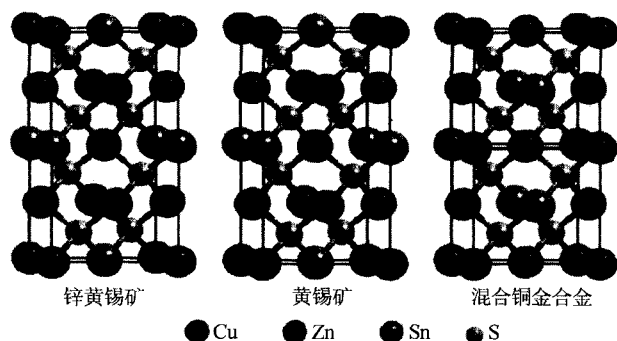


图 1 CZTS 主要晶型结构示意图

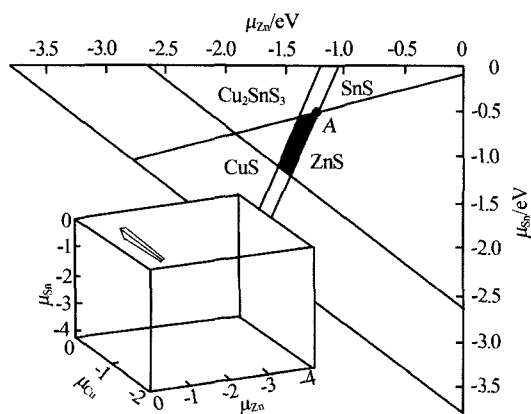


图 2 计算的 CZTS 化学势稳定相图

2 CZTS 溶液化学制备方法研究进展

2.1 溶胶-凝胶前驱体法

溶胶-凝胶前驱体法是以高化学活性物质作前驱体,在液相中均匀分散并发生系列化学反应,形成

稳定、透明胶体溶液,溶胶经陈化、干燥、烧结可制备出分子或纳米结构薄膜或粉体。该方法化学组成容易控制,条件温和,工艺简单,可从分子水平进行结构设计。制备 CZTS 光吸收材料多采用 2-甲氧基乙醇作溶剂,近期乙二醇、甲醇-乙二胺、水-乙醇等低成本溶剂也得到研究。使用的原料主要为乙酸盐、氯化亚锡、硫脲等,同时溶液中还加入单乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺等金属离子配位剂和溶胶稳定剂。溶胶-凝胶前驱体法 CZTS 目前达到的最高光电转换效率为 5.1%^[4],但多数研究仅限于 CZTS 薄膜晶体结构、相组成、禁带宽度等性能,制作成太阳能电池研究报道较少。Tanaka 等^[5]将乙酸铜、乙酸锌、氯化亚锡加入 2-甲氧基乙醇溶剂中制得前驱体溶胶,在预镀 Mo 钠钙玻璃衬底(Mo-SLG)上重复旋涂、干燥(300 ℃)5 次,然后在 500 ℃ N₂-H₂S 气氛中硫化处理制得单相 CZTS 薄膜,带隙宽度约为 1.55 eV,制作 Al/ZnO-Al/CdS/CZTS/Mo-SLG 型太阳能电池 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 η 依次为 390 mV、7.8 mA/cm²、0.33、1.01%。Su 等^[4]以 2-甲氧基乙醇为溶剂,乙酸铜、乙酸锌、氯化亚锡、硫脲为原料,无需硫化处理,将溶胶-凝胶法 CZTS 薄膜太阳能电池光电转换效率提高至 5.1%。Yeh 等^[6]将金属氯盐、硫脲溶于水-乙醇溶液,在 45 ℃ 搅拌 30 min,旋涂于 SLG 基片上,在 110 ℃ 和 240 ℃ 分别干燥 10 min,反复涂膜、干燥至一定厚度后在含硫 N₂ 气氛中于 400 ℃ 硫化处理 5 min,制得 KS 结构 CZTS 薄膜,带隙宽度约 1.51 eV,光吸收系数约 7.5×10⁴ cm⁻¹。Aslan 等^[7]分别将乙酸铜(Ⅱ)、硝酸铜(Ⅲ)、二甲基乙酸铜(Ⅱ)与乙酸锌、辛酸亚锡、硫脲溶解于冰乙酸-乙醇溶剂中,用三乙醇胺调节溶液 pH 至 4.6,搅拌 24 h 得到稳定的(稳定 2 个月)棕色透明胶体溶液,以 5 cm/min 拉提速率浸涂于玻璃基底上,在空气气氛竖炉中于 175 ℃ 干燥 2 min、300 ℃ 干燥 1 min,然后在氩气气氛平炉中于 515 ℃ 退火 30 min,均能制得 KS 结构纯相 CZTS 薄膜,但是当 Zn/Sn 原子比较低时采用 +2 价铜盐会生成少量 SnO₂。

2.2 溶剂(水)热法

溶剂(水)热法是将反应物有机溶剂(水)溶液置于高压釜内,密封加热,生成晶粒发育较完整的颗粒产物。溶剂(水)热法具有高压、无毒害物质挥发、无空气氧化、产物化学计量理想等特点。采用的溶剂主要有水、无水乙醇、乙二醇、乙二胺、水-乙二胺、油胺(同时作表面活性剂)、油胺-硫代乙酰胺、三乙醇胺等,反应物包括 3 种金属元素乙酸盐、氯盐、硝酸

盐、硫酸盐以及硫粉、硫脲、硫胺、硫代硫酸钠、硫化钠等,使用的添加剂主要有柠檬酸、草酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、三正辛基氧磷(TOPO)等。Zhou等^[8]将3种金属元素氯盐、硫脲、PVP溶解于乙二醇溶剂中,在230℃高压釜中反应24h,制得晶粒尺寸约8nm、聚集体粒径为100~150nm的类球形KS结构CZTS颗粒,禁带宽度约1.48eV,其中反应温度、反应时间对CZTS颗粒的结晶性、形貌、原子比等有明显影响。Tian等^[9]用乙二醇溶剂热法合成了纳米晶CZTS墨水,采用卷对卷印刷技术制作Al/Mo/CZTS/ZnS/i-ZnO/ITO/Al-Ni型太阳能电池, V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 η 依次为0.484V、8.91mA/cm²、0.451、1.94%。Chen等^[10]以半胱氨酸为硫源采用乙醇溶剂热法在400℃保温5h合成了粒度为0.5~1.0μm、禁带宽度为1.45eV的CZTS单晶,制作FTO/TiO₂-N719/CZTS/FTO型太阳能电池 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 η 依次为0.746V、9.318mA/cm²、0.61、4.24%。

2.3 热注入法

热注入法是在特定温度下将前驱体溶液注入反应溶液中使反应产物瞬间达到过饱和,形成大量晶核,随后溶液饱和度下降,晶核进入缓慢生长。此方法将成核过程与晶粒生长过程分离,使反应产物粒度均一性和分散度得到有效控制,适合纳米晶颗粒制备。但是目前报道的热注入法主要使用油胺作溶剂,得到的纳米颗粒不易清洗,且油胺价格昂贵、有毒、有腐蚀性及刺激性气味、对人体和环境都有危害;同时热注入法整个反应过程需要惰性气体保护来避免在反应过程中纳米颗粒被氧化。Guo等^[11]首次采用热注入法在氩气保护气氛中于225℃将单质硫油胺溶液注入乙酸铜、乙酸锌、二(乙酰基丙酮)二溴化锡(IV)油胺溶液中反应30min,合成组分为Cu_{2.12}Zn_{0.84}Sn_{1.06}S₄的CZTS纳米颗粒,带隙宽度约为1.5eV、粒径为15~25nm,制成纳米水滴涂在Mo-SLG上,经500℃硒化退火处理形成CZTSSe薄膜,制作ITO/i-ZnO/CdS/CZTSSe/Mo-SLG型太阳能电池, V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 η 依次为188mV、10.5mA/cm²、0.372、0.74%。之后又在上述工作基础上制得组成为Cu_{1.31}Zn_{0.91}Sn_{0.95}S₄的纳米颗粒,用乙醇和己烷分散形成墨水,经成膜、硒化等,将器件效率提高至7.2%。Miskin等^[12]采用热注入法制备CZTSSe和CZTGeSse纳米墨水,将两者的器件效率分别提高至9.0%和9.4%。

2.4 电沉积法

电沉积法是对电解质溶液通以直流电,将金属离子电化学还原沉积在阴极表面形成金属薄膜,接着进行硫化热处理制得CZTS薄膜。该方法具有设备简单、产率高、成本低、适合大面积制造等优点。但是在电沉积过程中金属离子浓度、沉积电位、电流密度等因素都在动态变化中,导致薄膜重复性差。Scragg等^[13]以Ag/AgCl电极作参比电极,铂电极作对电极,Mo-SLG作阴极,在碱性电解液中依次电化学沉积Cu、Sn,接着在pH=3下沉积Zn,然后在550℃硫化热处理,制得CZTS薄膜,其掺杂密度为(0.5~5)×10¹⁶cm⁻³,带隙为1.49eV±0.01eV,贫铜薄膜具有较好光电性能。Schurr等^[14]在聚酰亚胺基钼箔表面电化学共沉积制得Cu-Zn-Sn前驱体,其中Cu/(Zn+Sn)原子比为0.969,Zn/Sn原子比为1.08,前驱体经硫化热处理制得CZTS薄膜,在AM1.5下其光电转换效率可达3.4%。Ahmed等^[15]在Mo-SLG基底上电沉积Cu/Zn/Sn和Cu/Sn/Zn层,接着在210~350℃N₂气氛下热处理使金属镀层转化为均匀的CuZn和CuSn合金,然后在550~590℃含硫气氛下热处理5~15min,制得单相高结晶度CZTS薄膜,其金属前驱体厚度为670nm,Cu/Sn、Zn/Sn、Cu/(Zn+Sn)原子比分别为1.83、1.35、0.78,硫化处理后薄膜体积增大约3倍,制作成ITO/i-ZnO/CdS/CZTS/MoS₂/Mo-SLG型太阳能电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 η 依次为567mV、22mA/cm²、0.581、7.3%。Farinella等^[16]在pH为5.0、氮气保护下对CuSO₄、ZnSO₄、SnSO₄、Na₂S₂O₃水溶液以饱和甘汞电极作为配对电极的电位值进行-1.05V恒电位电沉积,一步制得组成为Cu_{0.550}Zn_{0.126}Sn_{0.090}S_{0.234}的CZTS薄膜,在0.1mol/LNa₂SO₄溶液中进行光电化学性能测试,其光学带隙约为2.0eV。

2.5 溶液法

溶液法是用前驱体溶液涂覆基底表面,经热处理或化学处理形成目标薄膜。Todorov等^[17]在170℃油浴温度下将乙酸铜、乙酸锌、氯化亚锡的乙二醇-三乙醇胺溶液缓慢滴入单质硫的乙二醇溶液中,反应3h,分离、洗涤,再次分散制成悬浊液,印刷于Mo-SLG基底上并于150℃干燥,在乙醇饱和的N₂气氛中于550℃热处理10min,得到CZTS薄膜,带隙宽度为1.32~1.85eV。后来他们在充氮气手套箱中将Cu₂S、S粉末和Zn、SnSe、Se粉末[Cu/(Zn+Sn)原子比为0.8,Zn/Sn原子比为1.22]分散于胍溶剂中,将两种分散液混合生成金属硫/硒化物浆料,以800r/min速

率旋涂于 Mo-SLG 基底上, 在 540 °C 热处理制得 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ 薄膜, 光学带隙为 1.0~1.2 eV, 制作 $\text{MgF}_2/\text{Ni}-\text{Al}/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSSe}/\text{Mo}-\text{SLG}$ 型太阳能电池 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 η 依次为 517 mV、30.8 mA/cm²、0.637、10.1%。2013 年该研究组对上述方法进行改进, 将器件转换效率提高至 12.6%^[2]。该方法虽然制得了迄今为止效率最高的 CZTS 薄膜太阳能电池, 但其毒性太强、对环境污染严重, 亟待寻找其他替代试剂。Fischereder 等^[18]以碘化亚铜、乙酸锌、氯化亚锡、硫代乙酰胺为原料在吡啶介质中制得 CZTS 薄膜, 生成温度为 105 °C, 带隙宽度为 1.41~1.81 eV。Kang 等^[19]将硫酸铜、乙酸锌、氯化亚锡、硫化钠溶于去离子水中, 以巯基丙酸作为保护剂, 在 pH 为 10 和氩气保护下于 95 °C 反应 24 h, 合成了粒度为 5~20 nm 锌黄锡矿结构 CZTS 颗粒, 带隙宽度约为 1.43 eV。Knutson 等^[20]将导电性基底浸入乙酸铜、乙酸锌、氯化亚锡、硫脲、巯基乙酸等的乙二醇中, 在 40 W 微波功率下热处理 (80 °C, 5 min), 用异丙醇洗涤, 将试片浸入十八烯中再次微波处理 (160 °C, 10 min), 得到厚度为 0.37~2.5 μm、晶粒尺寸为 12~24 nm 的 KS 结构纯相 CZTS 薄膜。

3 结论与展望

CZTS 光电转换材料性能优异、资源丰富、环境友好, 是一种理想太阳能电池光吸收材料。溶液化学法制备 CZTS 具有产物物理化学可控性好、成本较低、适合规模化应用等特点, 在提高 CZTS 光电转换效率方面已经取得较大突破。但该类方法制备 CZTS 相关技术、工艺还没有成熟和定型, 许多研究工作仅停留在粉体颗粒制备阶段, 缺乏完整光伏性能表征结果和实际应用的综合考虑。进一步简化溶液化学法制备 CZTS 工艺步骤, 提高材料性能可控性、采用无毒和低成本原料、将光电转换效率提高至 20% 以上, 是 CZTS 薄膜太阳能电池未来研究和发展的主要方向。

参考文献:

[1] Chawla V, Clemens B. Effect of composition on high efficiency CZTSSe devices fabricated using co-sputtering of compound targets [C] // In: 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Austin, 2012.

[2] Wang W, Winkler M T, Gunaman O, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4(7): 513-516.

[3] Chen S Y, Gong X G, Walsh A. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96: 21-29.

[4] Su Z H, Sun K W, Han Z L. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 5.1% efficiency via thermal decomposition and reaction using

a non-toxic sol-gel route [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 500-509.

[5] Tanaka K, Oonuki M, Moritake N, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(5): 583-587.

[6] Yeh M Y, Huang Y F, Huang C L, et al. Metal chloride precursor synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell materials [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2014, 65(2): 196-199.

[7] Aslan F, Tumbul A. Non-vacuum processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: Influence of copper precursor on structural, optical and morphological properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 612: 1-4.

[8] Zhou Y L, Zhou W H, Li M, et al. Hierarchical $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ particles for a low-cost solar cell: Morphology control and growth mechanism [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 19632-19639.

[9] Tian Q W, Xu X F, Han L B, et al. Hydrophilic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for printing flexible, low-cost and environmentally friendly solar cells [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14: 3847-3850.

[10] Chen S L, Tao H J, Shen Y Z, et al. Facile synthesis of single crystalline sub-micron $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) powders using solvothermal treatment [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5: 6682-6686.

[11] Guo Q, 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.

[12] 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.

[13] Scragg J J, Berg D M, Dale P J. A 3.2% efficient kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, 646: 52-59.

[14] Schurr R, Hoelzing A, Jost S, et al. The crystallisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2465-2468.

[15] Ahmed S, Reuter K B, Gunawan O. A high efficiency electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2: 253-259.

[16] Farinella M, Inguanta R, Spanò T, et al. Electrochemical deposition of CZTS thin films on flexible substrate [J]. *Energy Procedia*, 2014, 44: 105-110.

[17] Todorov T K, Reuter K B, Mitzi D B. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22: E156-E159.

[18] Fischereder A, Schenk A, Rath T, et al. Solution-processed copper zinc tin sulfide thin films from metal xanthate precursors [J]. *Monatshfte für Chemie*, 2013, 144(3): 273-283.

[19] Kang C C, Chen H F, Yu T C, et al. Aqueous synthesis of wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals [J]. *Materials Letters*, 2013, 96: 24-26.

[20] Knutson T R, Hanson P J, Aydil E S. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films directly onto conductive substrates via selective thermolysis using microwave energy [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 5902-5904.

收稿日期: 2015-09-16

作者简介: 杨建文 (1968—), 男, 博士, 教授。

联系方式: 15107737687@163.com