

合成 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜四元共电沉积机理与退火相转变

Quaternary Co-electrodeposition Mechanism and Annealing Phase Transition of Synthesized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films

贺显聪^{1,2}, 郝 菀^{1,2}, 皮锦红^{1,2}, 张传香^{1,2}, 沈鸿烈³

(1 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167; 2 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167; 3 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

HE Xian-cong^{1,2}, HAO Yu^{1,2}, PI Jin-hong^{1,2}, ZHANG Chuan-xiang^{1,2}, SHEN Hong-lie³

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2 Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China; 3 College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

摘要: 采用循环伏安法研究了制备 CZTS 薄膜四元预制层的电化学沉积机理。结合 XRD, SEM, EDS 和 Raman 技术分析预制层退火的相转变机制。结果表明: 溶液中 Cu^{2+} 和 Sn^{2+} 浓度不仅影响其本身的沉积速率, 还影响溶液中其他金属元素的沉积速率, 而 Zn^{2+} 浓度仅影响其本身沉积速率。四元预制层的沉积以原子层外延为机理, 在负电位作用下, Cu^{2+} 先转变为 Cu 原子沉积在衬底表面, 且与衬底附近析出的 S 原子发生化学反应, 在衬底上生成 CuS, 同样, SnS 和 ZnS 也以这种方式交替沉积在衬底上。预制层二元硫化物随着退火温度的升高逐渐转变为 $\text{Cu}_{2(3)}\text{SnS}_{3(4)}$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 。利用四元共电沉积预制层 550℃ 退火 1h 合成的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜原子比为 Cu : Zn : Sn : S = 23.72 : 12.22 : 13.07 : 50.99。无偏压下合成的 CZTS 薄膜光电流达到约 6nA。

关键词: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; 四元共电沉积; 退火

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.04.012

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)04-0066-07

Abstract: Co-electrodeposited mechanism of the quaternary precursor prepared by cyclic voltammetry was studied. And the annealing phase transition mechanism of synthesized CZTS films was analyzed by XRD, SEM, EDS and Raman technologies. The results show that the concentration of Cu^{2+} and Sn^{2+} not only affects the deposition rates of its own, but also influences the deposition rates of other metal elements in the solution, while the concentration of Zn^{2+} only affects its deposition rate. The quaternary precursors are electro-deposited by atomic layer epitaxy, Cu^{2+} firstly reduces to Cu on the substrate surface under the negative potential, then reacts with S atoms to forms CuS near the substrate. SnS and ZnS are alternately deposited on the substrate in the same way. The binary precursor sulfides gradually transform into $\text{Cu}_{2(3)}\text{SnS}_{3(4)}$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ with the increasing annealing temperature. The atom ratio of the quaternary co-electrodeposition $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films synthesized at 550℃ for 1h is Cu : Zn : Sn : S = 23.72 : 12.22 : 13.07 : 50.99. The photocurrent of the synthesized CZTS film reaches about 60nA without bias voltage.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; quaternary co-electrodeposition; annealing

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 的直接带隙约 1.5 eV, 与太阳光谱的响应较好, 在可见光波段吸收系数为 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 适合用于制备薄膜太阳能电池吸收层^[1]。CZTS 薄膜制备方法有真空法^[2-5] 和非真空法^[6-10], 其中非真空法中电化学沉积制备最具有工业化前景。电化学沉积制备 CZTS 薄膜主要通过电沉积 Cu-Sn-Zn 预制层(分步电沉积和三元共电沉积)及后续硫化方法来制备^[11-16], 这些方法制备的 CZTS 薄膜结晶性能优异, 薄膜成分比例控制精确^[17], 但制备的 CZTS 薄膜中不可避免地存在杂相, 在后续硫化过程中引入硫时也容易导致薄膜中产生空洞缺陷, 不利于制备高质量的 CZTS 薄膜; 另外, 工艺复杂, 较难控制。为简化工艺, 降低制备成本, 提高制备 CZTS 薄膜的质量, 研究人员提出了电化学原子层沉积法^[18,19], 基于对组分元素交替欠电位沉积, 从而循环形成化合物半导体。Zhang 等^[20] 运用电化学原子层外延原理在 Ag 衬底上合成了 CZTS, 其直接带隙为 1.5 eV。Jeon 等^[21] 和 Cui 等^[22] 也研究了添加复杂络合剂及改变硫源含量等对合成 CZTS 组织形貌的影响, 提高了膜层沉积质量。采用纯铜片作为衬底, 铜和 CZTS 有良好的欧姆接触, 并且有较好的导电性和稳定性, 适合于做太阳能电池的引出端。但对在纯铜片衬底上直接共电沉积制备四元 CZTS 的电化学生长机理及预制层退火过程中的相转变的报导较少。因此, 本工作以铜片为衬底, 通过电化学沉积金属预制层后续硫化退火, 研究四元共电沉积预制层机理, 溶液配方及工艺参数, 并分析了铜衬底上电沉积预制层退火过程中的相转变机制。

1 实验

在 100 mL 烧杯中倒入 80~90 mL 超纯水, 将基体溶液 (0.335 M NaOH, 0.152 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 0.11 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) 加入烧杯中搅拌均匀, 调整 pH=6~7 左

右, 然后将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 顺序加入烧杯中, 最后, 用超纯水将烧杯加满至 100 mL。在准备好的铜衬底上, 室温下将配置好的溶液共电沉积制备预制层。氩气保护下, 采用封闭管式炉分别在 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C 对预制层恒温退火 60 min, 升温速率为 10 °C/min。

采用电化学工作站 (PARSTAT 2273) 进行电沉积预制层及循环伏安测试; 使用 X 射线衍射仪 (Ultima-IV) 检测薄膜的相转变; 采用扫描电镜 (JSM-6360LV) 观察薄膜表面形貌; 利用能谱仪 (GENESIS2000XMS60) 分析薄膜的成分; 拉曼光谱检测杂质相; 带可见光源数字源 (2450) 测量薄膜的光电特性。

2 结果与讨论

2.1 共电沉积四元预制层的机理

在基体溶液基础上加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配成溶液, 进行循环伏安特性曲线分析, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围为 $-1.4 \sim 0 \text{ V}$, 如图 1(a) 所示。可知, 硫元素在 $-1.4 \sim 0 \text{ V}$ 电位范围内没有出现明显的氧化还原峰, 不能独自电沉积硫元素。再加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配成四元共电沉积溶液, 测定其循环伏安特性曲线, 如图 1(b) 所示。可知, 当电位低于 -0.05 V 时, 溶液中回路电流发生急剧变化, Cu^{2+} 开始快速往阴极定向迁移, 阴极衬底附近的硫代硫酸根离子在酸性溶液中发生离解反应提供硫源。根据硫元素的能斯特方程计算还原电位约为 0.6 V, $6\text{H}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$, 在负电位作用下, 不能独自在衬底上电沉积析出。但根据文献^[18] 中电化学原子层外延机理, 硫源与衬底附近的 Cu^{2+} 发生化学反应生成 CuS, 其反应式为: $\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CuS}$, 在负电位的作用下在衬底上沉积。同样, 当电位降低到 -0.5 V 时, Sn^{2+} 开始快速往阴极衬底迁移,

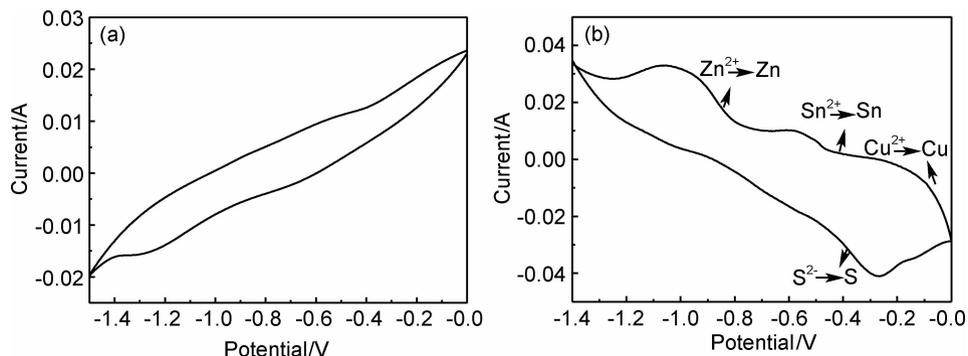


图 1 循环伏安特性曲线 (a)基体溶液加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (b)四元共电沉积溶液

Fig. 1 The cyclic voltammeter curves (a)matrix solution with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (b)quaternary co-electrodeposited solution

并与硫源作用生成 SnS,发生电化学反应: $\text{Sn}^{2+} + \text{S} + 2\text{e} \rightarrow \text{SnS}$,并在负电位的作用下在衬底上沉积。电位降到 -1.05V 时, Zn^{2+} 也往阴极衬底快速迁移, Zn^{2+} 与 S 原子反应: $\text{Zn}^{2+} + \text{S} + 2\text{e} \rightarrow \text{ZnS}$,以硫化物的形态沉积在衬底表面。所以,为了使三种金属离子都能沉积在衬底表面,必须保证电沉积恒电位低于 -1.05V ,同时,析出来的硫化物为半导体特性,会增加阴极的阻抗,阻止电沉积的发生,但从实验的结果看并没有出现这种现象。因此,金属离子和硫原子是交替沉积在衬底上的。电沉积实验表明,在钼衬底上单独电沉积 Sn 和 Zn 都较为困难,所以,共沉积时最先沉积的是 Cu,然后,Sn 和 Zn 才能更加容易地在 Cu 上沉积。由此可以认为,预制层薄膜是原子交替沉积在衬底表面而形成的,且以 Cu/S/Sn/S/Cu/S/Zn/S……顺序进行。

2.2 四元共电沉积预制层溶液配方优化

2.2.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量的优化

配制 100mL 含 0.16M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,0.33M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,0.08M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,0.335M NaOH,0.152M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$,0.11M $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 的溶液,分别加入 0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。根据四元共电沉积循环伏安特性曲线,选取恒定电位 -1.2V ,电沉积 5min 制备预制层,预制层在氩气气氛保护下 550°C 退火 1h, XRD 分析如图 2 所示。溶液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 0.6g 时,预制层退火后的薄膜出现晶面指数为 (101), (112), (200), (220), (312), (400) 及 (332) 的衍射峰都属于 CZTS 物相,除了这些衍射峰外,还存在一些衍射峰与 CZTS 标准衍射图谱不一致,而与 CuS 相的标准衍射峰图谱匹配较好。随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量增加,杂相衍射峰的强度高于 CZTS 物相的主峰。因此,不能加入太高含量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。通过与标准 PDF 卡片对照分析,所出现的杂相仍为 CuS。这主要是因为随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增大,电沉积液中的硫含量较高,加快了

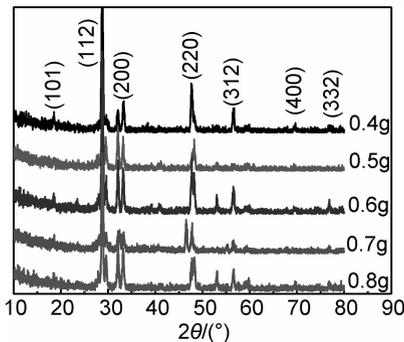


图2 不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量合成的 CZTS 薄膜 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of CZTS films synthesized with different contents of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Cu 离子和 S 原子的沉积速率,使得衬底上沉积较多的 CuS 物相。实验发现, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.4g 较为合适,在此基础上调节其余成分的浓度。

2.2.2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量的优化

从图 2 实验结果可以看出, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 0.4g 时,原配方中 Cu 的沉积速率仍过快,也就是溶液中 Cu^{2+} 浓度仍有些偏高,现保持其他溶质浓度不变,降低溶液中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的含量,从而降低其 Cu^{2+} 的电沉积速率。分别加入 0.18,0.22,0.3g 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制溶液,电沉积预制层在氩气气氛保护下 550°C 退火 1h, XRD 分析结果如图 3 所示。可知,虽然电沉积溶液中的 Cu^{2+} 浓度降低,但是膜层中仍出现 CuS 的杂相。但随着 Cu^{2+} 浓度的增加,CuS 杂相的含量减少。当溶液中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量增加到 0.3g 时,已经基本没有 CuS 杂相。从这一现象可以得出,随着溶液中 Cu^{2+} 浓度的降低,不仅使得 Cu 的沉积速率减慢,也减缓了 Sn 的沉积速率,而 Sn 减缓得更快,电沉积完成后膜层中的 CuS 量超出了 SnS 量,导致退火后多余的 CuS 无法转变为三元化合物或四元 CZTS。由于 ZnS 物相 (PDF:00-001-0792) 的所有衍射峰位与 CZTS 物相 (PDF:01-075-4122) 衍射峰位仅相差大约 0.2° ,XRD 无法精确判别这一因素是否也会影响 Zn 的沉积速率,当溶液中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.3g 时,CuS 和 SnS 的沉积速率达到平衡,所以,基本上看不到有杂相衍射峰存在。

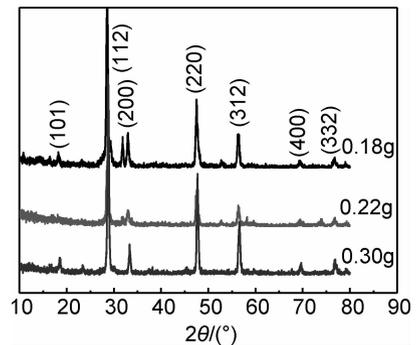


图3 不同 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量合成的 CZTS 薄膜 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of CZTS films synthesized with different contents of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2.2.3 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量的优化

通过调整 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 成分后,将电沉积的预制层在 550°C 退火 1h 后进行形貌和成分分析,如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,薄膜中含有球形的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 物相,整体形貌较均匀。EDS 成分分析可知(图 4(b)),膜层中 Sn 元素含量明显偏低,这将会导致反应无法完全生成 CZTS 相,同

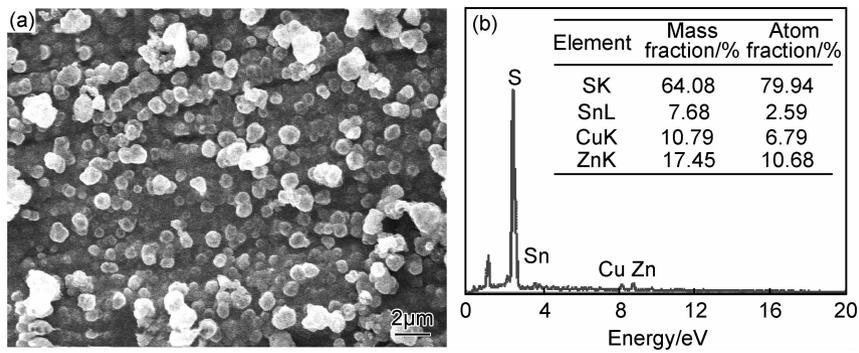


图 4 优化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量合成的 CZTS (a)形貌;(b)EDS

Fig. 4 Synthesized CZTS by optimizing content of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a)morphology;(b)EDS

时,也证实了 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量过高会出现 CuS 杂相。Zn 元素含量偏高,在最终的膜层中有多余的 ZnS 相,而 ZnS 相的衍射峰基本与 CZTS 峰相似,所以单靠 XRD 无法检测出来。

综上分析,必须增加膜层中 Sn 元素的含量,满足 Cu : Sn 原子比为 2 : 1,即通过增加电沉积溶液中 Sn^{2+} 的浓度来提高其沉积速率,故在原溶液中加入 $0.18\text{g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基础上增加其含量,将 $0.25, 0.28, 0.31, 0.34\text{g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别加入溶液中进行实验,整个实验过程保持电沉积条件不变,溶液中其他溶质含量也不变。在氩气保护下,将试样 550°C 退火 1h, XRD 分析结果如图 5 所示。当 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.25g 和 0.28g 时,薄膜又出现了 CuS 的杂峰,且随着溶液中 Sn^{2+} 浓度的增加,膜层中 CuS 的含量升高。当 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量增加到 0.31g 和 0.34g 时,Sn 和 Cu 的沉积速率达到平衡。当 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.31g 时,薄膜中原子比为 Cu : Zn : Sn = 15.11 : 23.17 : 7.7, Cu 和 Sn 的原子个数比已经接近理论值 2 : 1,但是, Zn 含量严重偏高。而 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.34g 时,膜层中原子比例为 Cu : Zn : Sn = 14.34 : 24.5 : 11.12, Cu 和 Sn 原子个数比小于理论值 2, Zn

元素也是严重偏高。结合图 4 (b) 可以证实,随着 Sn^{2+} 浓度的升高, Cu 和 Sn 的沉积速率都会加快,同时,也会加快 Zn 的电沉积速率。可以认为,当 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.31g 时,生成的物相衍射峰接近 CZTS 标准图谱,但由于 ZnS 衍射峰与 CZTS 衍射峰仅相差约 0.2° ,所以,不能在衍射图谱上看出 ZnS 的杂相。

2.2.4 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量的优化

由于膜层中 Zn 元素的含量严重偏高,从 0.8g 开始以 0.1g 为单位降低 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量进行实验,物相分析结果如图 6 所示。不同 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量各试样分析的 X 射线衍射谱都与 CZTS 标准衍射图谱接近,并没有其他杂相衍射峰的出现,说明在调节 Zn 含量过程中, Zn^{2+} 的浓度并没有严重影响 Cu 和 Sn 的电沉积速率,而是始终保持以比例形式沉积在钼衬底上。对 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.4g 的试样进行成分分析,各元素的原子比为 Cu : Zn : Sn : S = 23.56 : 11.62 : 10.38 : 54.44,基本和 CZTS 化合物的化学计量比相一致。通过实验优化得到钼衬底上四元共电沉积预制层的溶液配方和电沉积工艺参数,如表 1 所示。

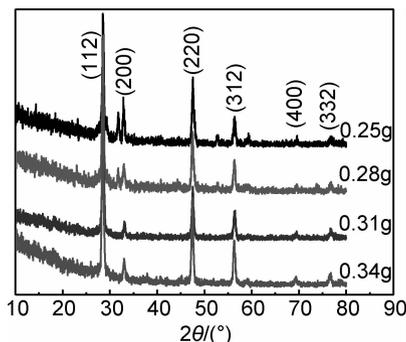


图 5 不同 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量合成的 CZTS 薄膜 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of CZTS films synthesized with different contents of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

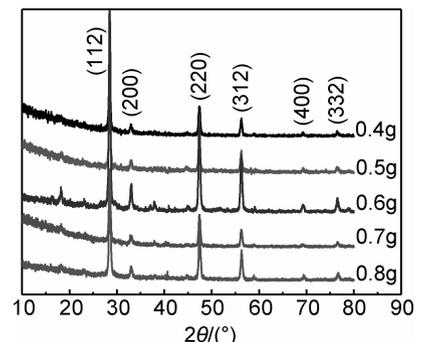


图 6 不同 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量合成的 CZTS 薄膜 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of CZTS films synthesized with different contents of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

表1 钼衬底上四元共电沉积预制层的溶液配方及工艺参数

Table 1 Compositions and parameters of the quaternary co-electrodeposited electrolyte for preparing precursor on Mo substrate

Composition	Content/g	Experimental parameter
$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	3.26	pH: 6-7
$C_4H_6O_6$	2.28	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.30	Time: 5min
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	0.40	Voltage: -1.2V
NaOH	1.34	
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	0.31	Volume: 100mL
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.40	

2.3 四元共电沉积预制层退火过程的相转变

按照优化出来的配方恒定电位为-1.2V,电沉积时间为5min,制备一批实验参数完全相同的预制层,

分别进行200,300,400,500,550,600℃退火保温1h, XRD分析结果如图7所示。可知,四元共沉积的预制层薄膜的主要衍射峰与CuS, ZnS, SnS物相的标准衍射图谱吻合,这与原子层外延电沉积原理^[17]是一致的。但是,这三种物相的所有晶面衍射峰并没有全部出现,并且衍射峰也有些宽化,说明电化学沉积原子层外延反应过程中物相的结晶性并不是很好,衍射晶面较弱的峰测试分析不出来。观察该样品的形貌(图8(a)),明显分辨出电沉积膜层是层状的,且膜层比较致密均匀,晶体颗粒较为细小,膜层上还分布着颗粒状物质。同时对此样品进行成分分析,样品薄膜面扫描平均原子比为Cu: Zn: Sn: S=23.57: 11.46: 11.96: 53.00,基本和CZTS物相的化学计量比吻合。A区域各元素原子比为Cu: Zn: Sn: S=13: 12.53:

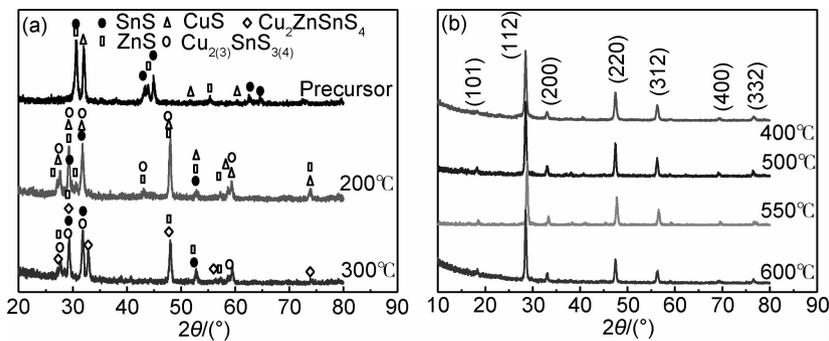


图7 不同温度退火1h后钼衬底上预制层的XRD图 (a)室温,200,300℃;(b)400,500,550,600℃

Fig. 7 XRD patterns of the annealed precursors at different temperatures for 1h on Mo substrate (a)room temperature,200,300℃;(b)400,500,550,600℃

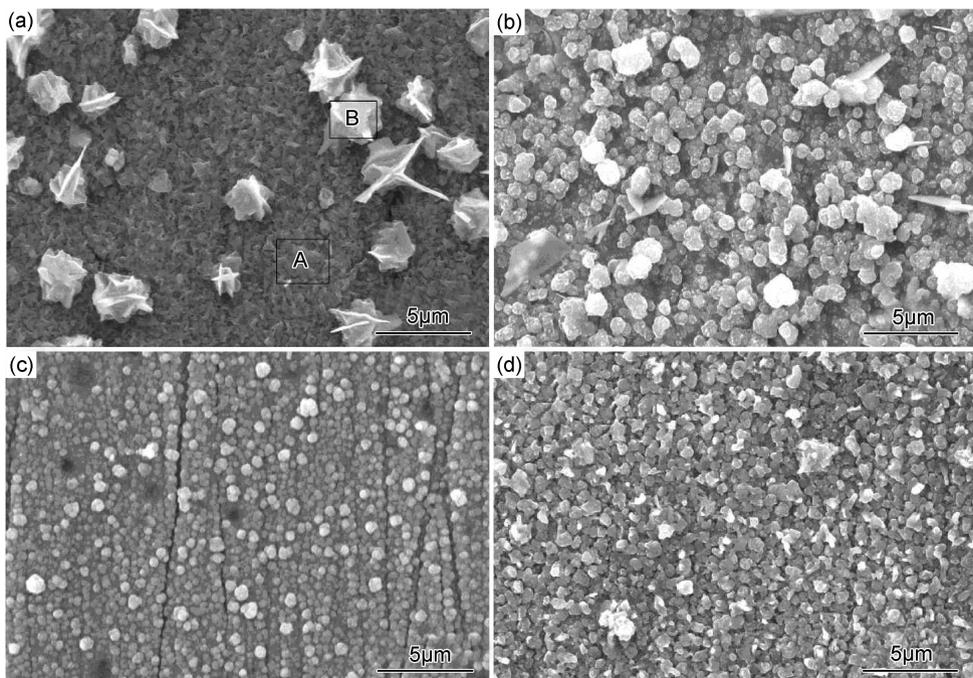


图8 不同温度下退火1h的预制层微观形貌 (a)室温;(b)200℃;(c)400℃;(d)550℃

Fig. 8 SEM images of the annealed precursors at different temperatures for 1h (a)room temperature;(b)200℃;(c)400℃;(d)550℃

11.19 : 63.28, 推测大概为致密的 $\text{CuS}/\text{SnS}/\text{ZnS}$ 交替层。B 区主要为颗粒状 CuS 。结合图 8 (a) 和成分分析的结果也证实了共电沉积薄膜的形成机理。

经 200°C 退火后, 原子开始发生扩散和重排, 膜层开始出现三元 $\text{Cu}_{2(3)}\text{SnS}_{3(4)}$ 衍射峰, 也有少量的 CZTS 生成。图 8(b) 为 200°C 退火后观察到的微观形貌, 颗粒状物质分布在致密的膜层表面, 且还保留着一些块状的二元硫化物相。经 400°C 退火后, 膜层中出现强度较高的 CZTS 衍射峰, 基本观察不到杂相峰的存在。从图 8(c) 中可以看出, 颗粒大小开始均匀一致, 膜层也较为致密, 但晶粒细小, 在 400°C 下退火并不能使原子充分扩散形成 CZTS 物相, 膜层中可能依然存在三元硫化物相。根据图 7(b) 分析, 在高于 400°C 的温度

下退火得到的物相衍射峰已经基本接近 CZTS 标准衍射图谱, 其中主要峰晶面指数为 (101), (112), (200), (220), (312), (400), (332)。当退火温度达到 550°C 时, 各晶面的衍射峰与 CZTS 的标准衍射图谱完全对应一致, 膜层较为均匀、致密, 晶粒也变粗大。预制层 550°C 退火 1h 的成分分析如图 9(a) 所示, 样品中各元素的原子比为 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = 23.72 : 12.22 : 13.07 : 50.99$, 基本与 CZTS 化合物计量比一致。为进一步分析其相微结构, 对薄膜样品进行拉曼分析, 如图 9(b) 所示, 结果发现在 $\sim 253, \sim 284, \sim 336, \sim 352\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 372\text{cm}^{-1}$ 出现拉曼峰, 其中 $\sim 336\text{cm}^{-1}$ 处为最强峰, 这与文献[9]报道的 CZTS 拉曼光谱基本一致。

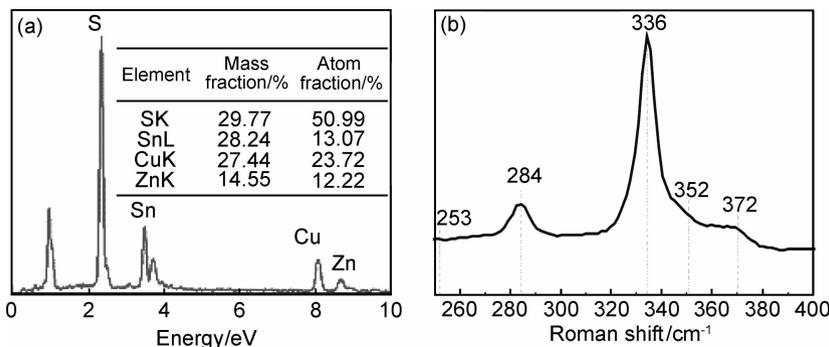


图 9 预制层 550°C 退火 1h 后的 EDS 分析(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 9 EDS analysis(a) and Raman spectra(b) of the precursor by annealing at 550°C for 1h

使用银浆和金线在制备的 CZTS 薄膜上作引线, 保证引线与 CZTS 薄膜欧姆接触。采用四探针法分别测试暗态和在辐照灯功率为 $3\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下测得

的 $I-V$ 曲线, 其结果如图 10(a) 所示。从 $I-V$ 曲线明显看出光电流存在。图 10(b) 为光响应测试结果, 在无外加偏置电压情况下光电流达到约 60nA , 证实所制

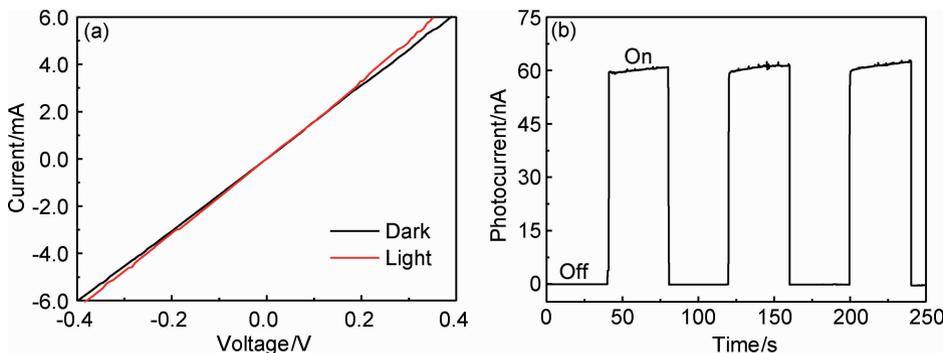


图 10 550°C 退火 1h 后制备的 CZTS 薄膜光电性能 (a) $I-V$ 曲线; (b) 光响应

Fig. 10 The photoelectric properties of CZTS film annealed at 550°C for 1h (a) $I-V$ curves; (b) photocurrent response

备的 CZTS 薄膜具有非常好的光响应性。

3 结论

(1) 通过控制变量法优化得到 100mL 溶液配方:

0.3g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.4g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.31g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.4g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.34g NaOH , 3.26g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 2.28g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 以纯 Mo 片为衬底, 沉积电位为 -1.2V , 电沉积时间为 5min。

(2)电沉积过程中, Cu^{2+} 和 Sn^{2+} 浓度变化影响其本身和其他元素的沉积速率, 而 Zn^{2+} 浓度变化仅影响其本身沉积速率。四元共电沉积预制层以原子层外延为机理, 在负电位作用下, Cu^{2+} 先电沉积在衬底表面, 且与 S 化学反应生成 CuS , Sn 和 Zn 离子以同样方式交替沉积。

(3)二元硫化物组成的预制层随退火温度升高逐渐相互反应, 转变为三元硫化物 $\text{Cu}_{2(3)}\text{SnS}_{3(4)}$ 和四元硫化物 CZTS。550℃退火 1h 合成的 CZTS 薄膜原子比为 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = 23.72 : 12.22 : 13.07 : 50.99$, 与 CZTS 化合物计量比基本一致, 且制备的 CZTS 薄膜光响应性好。

参考文献

- [1] JIANG F, SHEN H L, WANG W, et al. Preparation and properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /amorphous silicon thin-film solar cell[J]. Appl Phys Express, 2011, 4(7): 074101.
- [2] 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(1): 93-96.
- [3] YOO H, KIM J. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using sulfurization of stacked metallic films[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(22): 6567-6572.
- [4] NAKAVAMA N, ITO K. Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. Appl Surf Sci, 1996, 92: 171-175.
- [5] KISHORE K Y B, SURESH B G, UDAV B P, et al. Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93(8): 1230-1237.
- [6] TANAKA K, FUKUI Y, MORITAKE N, et al. Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, 95(3): 838-842.
- [7] YE H M Y, LEE C C, WUU D S. Influences of synthesizing temperatures on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prepared by sol-gel spin-coated deposition[J]. J Sol-Gel Sci Tech, 2009, 52(1): 65-68.
- [8] FISCHEREDER A, RATH T, HAAS W, et al. Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formation from metal salts and thioacetamide [J]. Chem Mater, 2010, 22: 3399-3406.
- [9] SCHURR R, HOLZING 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.
- [10] ARAKI H, KUBO Y, JIMBO K, et al. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors[J]. Phys Status Solidi C, 2009, (6): 1266-1268.
- [11] ENNAOUI A, LUX-STEINER M, WEBER A, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: novel low-cost perspective[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2511-2514.
- [12] 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: 2481-2484.
- [13] SCRAGG J J, DALE P J, PETER L M, et al. New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an alternative absorber material[J]. Phys Stat Sol(B), 2008, 245(9): 1772-1778.
- [14] ARAKI H, KUBO Y, MIKADUKI A, et al. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93(6-7): 996-999.
- [15] SCRAGG J J, DALE P J, PETER L M. Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. Electrochem Commun, 2008, 10(4): 639-642.
- [16] PAWAR S M, PAWARA B S, MOHOLKARA A V, et al. Single step electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12): 4057-4061.
- [17] 江丰, 沈鸿烈. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜及其太阳能电池的研究进展[J]. 半导体光电, 2011, 32(6): 758-759.
JIANG F, SHEN H L. Research progresses on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film and related solar cell[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2011, 32(6): 758-759.
- [18] GREGORY B W, STICKNEY J L. Electrochemical atomic layer epitaxy(ECALE)[J]. J Electroanalytical Chem, 1991, 300: 543-561.
- [19] VILLEGAS I, STICKNE J L. Preliminary studies of GaAs deposition on Au(100), (110) and (111) surfaces by electrochemical atomic layer epitaxy[J]. J Electroanalytical Chem, 1992, 139: 686-694.
- [20] ZHANG X, SHI X Z, YE W C, et al. Electrochemical deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential solar cell material[J]. Appl Phys A, 2009, 94: 381-386.
- [21] JEON M, TANAKA Y, SHIMIZU T, et al. Formation and characterization of single-step electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: effect of complexing agent volume[J]. Energy Procedia, 2011, 10: 255-260.
- [22] CUI Y F, ZUO S H, JIANG J C, et al. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95(8): 2136-2140.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61176062);江苏省博士后基金资助(1302005A);南京工程学院在职博士科研资助项目(ZKJ201302);南京工程学院大学生科技创新资助项目(N20140206)

收稿日期:2014-01-24;修订日期:2014-09-10

通讯作者:贺显聪(1974-),男,博士,副教授,从事太阳能电池吸收层材料及石墨烯光电薄膜方面研究,联系地址:江苏省南京市南京工程学院材料工程学院(211167),E-mail:hexiancong@njit.edu.cn