

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HẠT NANO $\text{Cu}(\text{Zn},\text{Sn})\text{Se}_2$ CHO ỨNG DỤNG LÀM LỚP HẤP THỤ TRONG PIN NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI

Nguyễn Thị Thu Hiền^{1,3}, Chu Đức Thành¹, Hoàng Văn Hoàn¹,
Trần Quốc Hoàn^{1,3}, Nguyễn Đức Tường², Nguyễn Duy Cường^{1*}

¹Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội,
²Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên, ³Trường Đại học Điện lực

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này nhóm tác giả tập trung vào nghiên cứu tổng hợp hạt nano $\text{Cu}(\text{Zn},\text{Sn})\text{Se}_2$ (CZTSe) cho ứng dụng làm lớp hấp thụ ánh sáng trong pin năng lượng mặt trời. Các hạt nano sau khi chế tạo được phủ thành màng và được xử lý ở các điều kiện khác nhau. Hạt nano CZTSe được tổng hợp bằng phương pháp phun nóng ở nhiệt độ 220 °C trong môi trường khí nitrogen. Hạt nano CZTSe đã thu được có cấu trúc hoàn toàn đơn pha và kích thước nằm trong khoảng 6-20 nm và độ kết tinh cao. Các màng mỏng CZTSe sau khi được xử lý nhiệt trong môi trường khí nitrogen cho thấy pha CZTSe bị phân hủy thành các pha khác. Ngược lại, khi xử lý các màng CZTSe trong môi trường hơi selenium thì sự phân hủy pha không được nhìn thấy, các hạt tinh thể có kích thước lớn (~ 1µm) được hình thành. Các kết quả này chỉ ra rằng các hạt nano CZTSe đã tổng hợp được rất tiềm năng cho ứng dụng làm lớp hấp thụ trong pin năng lượng mặt trời CZTSe.

Từ khóa: pin năng lượng mặt trời; hạt nano CZTSe; phương pháp phun nóng; xử lý nhiệt; môi trường hơi selenium

Ngày nhận bài: 07/01/2020; **Ngày hoàn thiện:** 20/5/2020; **Ngày đăng:** 21/5/2020

SYNTHESIS OF $\text{Cu}(\text{Zn},\text{Sn})\text{Se}_2$ NANOPARTICLES FOR ABSORBER LAYER APPLICATIONS IN SOLAR CELLS

Nguyen Thi Thu Hien^{1,3}, Chu Duc Thanh¹, Hoang Van Hoan¹,
Tran Quoc Hoan^{1,3}, Nguyễn Đức Tường², Nguyễn Duy Cường^{1*}

¹Advanced Institute for Science and Technology - Hanoi University of Science and Technology,
²TNU - University of Technology, ³Electric Power of University

ABSTRACT

In this study, we focus on synthesizing $\text{Cu}(\text{Zn},\text{Sn})\text{Se}_2$ (CZTSe) nanoparticles for applications as light absorber layer in solar cells. The nanoparticles after synthesis are coated into films and annealed at different ambiances. CZTSe nanoparticles are synthesized by hot-injection method at 220 °C in nitrogen ambience. The obtained CZTSe nanoparticles have a completely single-phase structure and the diameter is in the range of 6-20 nm and high crystallinity. The CZTSe thin films after being annealed in a nitrogen ambience show that the CZTSe phase is decomposed into other phases. In contrast, when CZTSe films are annealed in a selenium ambience, the phase decomposition was not seen, large crystal particles were formed and big crystal particles sized ~ 1µm. These results indicate that the synthesized CZTSe nanoparticles have a great potential for applications as an absorbing layer in CZTSe solar cells.

Keywords: Solar cells; CZTSe nanoparticle; hot-injection; annealing; selenium ambience.

Received: 07/01/2020; **Revised:** 20/5/2020; **Published:** 21/5/2020

* Corresponding author. Email: d.t.nguyen@tnut.edu.vn

1. Giới thiệu

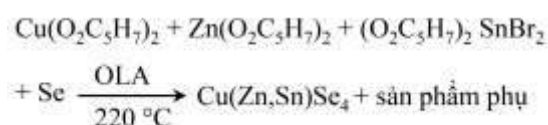
Các vật liệu bán dẫn có cấu trúc chalcopyrite, như Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS) hoặc Cu(Zn,Sn)(S,Se)_2 , đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới cho ứng dụng làm lớp hấp thụ ánh sáng trong pin năng lượng mặt trời. Vật liệu Chalcopyrite có nhiều ưu điểm như hệ số hấp thụ cao [1], [2] dễ dàng điều khiển độ rộng vùng cấm [3], [4] và hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao [5]-[8]. Hiệu suất của pin mặt trời CIGS đã đạt 22,9% và của CZTSe là 12,6% [9], [10]. Phương pháp chế tạo pin mặt trời chalcopyrite khá đa dạng bao gồm chân không (phún xạ hoặc đồng bay hơi) và không chân không (phương pháp in, điện phân, quay phủ và SILLAR) [11]-[16]. Pin mặt trời CZT(S,Se) có hiệu suất chuyển đổi thấp hơn CIG(S,Se) nhưng vẫn được quan tâm nhiều vì chúng sử dụng các nguyên tố phổ biến như Zn và Sn. Pin mặt trời CZT(S,Se) có thể được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau, chẳng hạn như in bằng hạt nano. Các hạt nano CZTS đã được sử dụng rộng rãi để phát triển lớp hấp thụ [17]-[21]. Hạt nano CZTS dễ tổng hợp bằng phương pháp phun nóng vì bột lưu huỳnh rất hòa tan trong dung môi ở nhiệt độ cao, chẳng hạn như oleylamine [22]. Mặc dù có các đặc tính thuận lợi, nhưng hạt nano CZTSe hiếm khi được sử dụng để chế tạo các lớp hấp thụ bởi vì quá trình tổng hợp hạt nano CZTSe khó khăn hơn so với CZTS do bột Se không tan được trong dung môi ở nhiệt độ cao.

Trong bài báo này, nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp các hạt nano CZTSe phù hợp để chế tạo lớp hấp thụ cho pin mặt trời. Các hạt nano CZTSe cần có các đặc điểm sau: đơn pha, thành phần nghèo đồng, độ kết tinh cao và phân tán tốt trong dung môi hữu cơ.

2. Phương pháp nghiên cứu

Để tổng hợp các hạt nano CZTSe, trước hết, 0,36 g viên selenium (độ tinh khiết 99,99%, Sigma, Aldrich) đã được hòa tan trong hỗn hợp 4 ml oleylamine và 0,5 ml hexanethiol

(độ tinh khiết 95%, Sigma Ald Aldrich) được ký hiệu như dung dịch A. Tiếp theo, 1,2 mmol đồng (II) acetylacetonate, 0,75 mmol bis (2,4-pentanedionato) kẽm (II) (độ tinh khiết > 96%, Công ty công nghiệp hóa chất Tokyo) và 0,75 mmol thiếc (IV) Bis (acetylacetonate) dibromide (độ tinh khiết 97%, Aldrich) được trộn với 20 ml oleylamine (độ tinh khiết 70%, Sigma-Aldrich) trong bình ba cổ, đun nóng đến ~ 60°C và khuấy từ trong 20 phút để đảm bảo hòa tan hoàn toàn tiền chất trong dung môi. Sau đó, nhiệt độ được tăng lên 130°C và duy trì trong 30 phút và dung dịch chuyển từ trong suốt sang mờ đục do sự phân hủy của các tiền chất. Nhiệt độ sau đó được tăng lên tới 220°C và dung dịch A được phun vào. Quá trình phản ứng để tạo thành các hạt nano CZTSe được mô tả như sau:

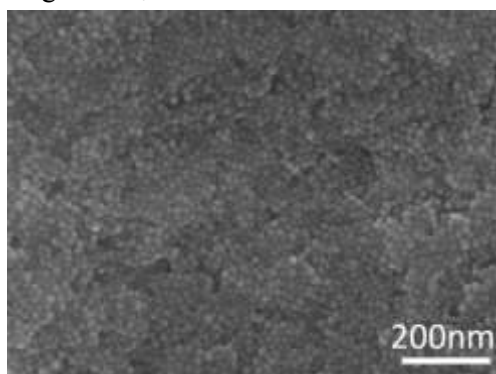


Sau khi phun, dung dịch được giữ ở nhiệt độ 220°C trong 1 giờ để hoàn thành phản ứng và làm lạnh xuống nhiệt độ phòng. Cuối cùng, các hạt nano CZTSe được tách ra khỏi dung dịch bằng quay ly tâm và được phân tán trong dung môi Toluene để hình thành mực in nano ổn định.

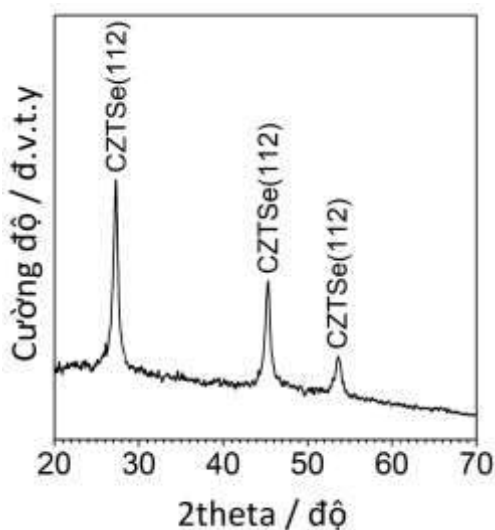
Thành phần pha và định hướng ưa thích của các tinh thể nano CZTSe được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD) (D8-Advance, Đức). Tỷ lệ nguyên tử của các nguyên tố trong hạt nano CZTSe đã được xác nhận bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) (Jeol JSM-7600F) ở điện áp gia tốc 10 kV. Việc quan sát kích thước và tính đồng đều của các hạt nano CZTSe với độ phóng đại thấp được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Jeol JSM-7600, Nhật Bản). Kích thước hạt, mặt phẳng mạng đã được đo bằng kính hiển vi điện tử truyền qua với độ phân giải thường và độ phân giải cao (HR-TEM) (JEM2100, Jeol).

3. Kết quả và bàn luận

Hình 1 là ảnh SEM của các hạt nano CZTSe được tổng hợp ở nhiệt độ 220°C dưới môi trường khí nitrogen bằng phương pháp phun nóng. Kết quả cho thấy sản phẩm thu được là các hạt nano có kích thước khá đồng đều với đường kính hạt dưới 20 nm.



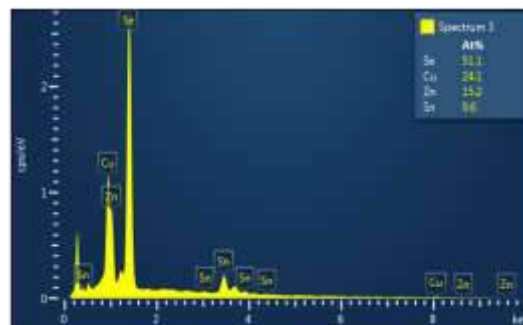
Hình 1. Ảnh SEM của hạt nano CZTSe được tổng hợp ở nhiệt độ 220°C trong môi trường khí nitrogen bằng phương pháp phun nóng



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia x của hạt nano CZTSe được tổng hợp tại 220°C bằng phương pháp phun nóng

Để nghiên cứu thành phần pha của các hạt nano đã thu được, nhóm tác giả đã tiến hành đo phổ nhiễu xạ tia x và kết quả được mô tả ở trong hình 2. Các đỉnh nhiễu xạ được nhìn thấy ở các vị trí của góc 2θ là 27,26, 45,24 và 53,63°. Các vị trí này tương ứng với định hướng tinh thể (112), (220) và (312) của pha CZTSe (JCPDS 52 - 0868). Kết quả này cho

thấy rằng, các hạt nano thu được sau phản ứng là hoàn toàn đơn pha CZTSe, các pha thứ cấp không được hình thành trong quá trình tổng hợp. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nhọn, điều này chỉ ra độ kết tinh của các hạt nano CZTSe là khá cao.

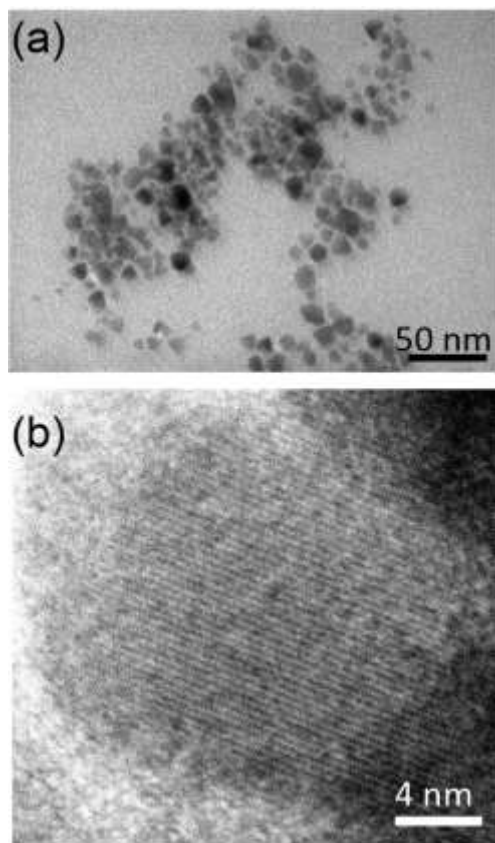


Hình 3. Phổ EDX của hạt nano CZTSe được tổng hợp tại 220°C bằng phương pháp phun nóng

Hình 3 là phổ tán sắc năng lượng tia x của hạt nano CZTSe được tổng hợp bằng phương pháp phun nóng. Kết quả cho thấy tỷ lệ nguyên tử của các nguyên tố trong hạt nano là Cu = 24,1%, Zn = 15,2%, Sn = 9,6% và Se = 51,1%. Vậy công thức hoá học của hạt nano thu được là $\text{Cu}_{0.97}(\text{Zn}_{0.61}, \text{Sn}_{0.39})\text{Se}_2$. Thành phần giàu Zn, nghèo Sn của hạt nano CZTSe thu được sau phản ứng chênh lệch trạng thái cân bằng hóa học có thể do mức độ phản ứng khác nhau của các tiền chất kim loại [23]. Tỷ lệ nguyên tử của $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,97$ cho thấy hạt nano đã tổng hợp được là nghèo đồng. Như vậy, hạt nano CZTSe thu được có đặc điểm đơn pha, thành phần nghèo Cu và Sn, giàu Zn phù hợp cho ứng dụng làm lớp hấp thụ ánh sáng trong pin mặt trời [24], [25].

Để nghiên cứu sâu hơn về kích thước hạt cũng như sự kết tinh của tinh thể, các hạt nano CZTSe đã được chụp bằng phép đo TEM ở độ phân giải thường và cao như được trình bày trong hình 4. Theo như kết quả, các hạt nano CZTSe có đường kính nằm trong khoảng ~ 6 - 19 nm. Theo như hình 4(b), các mặt phẳng mạng được nhìn thấy rõ ràng từ trong ra ngoài biên hạt, điều này cho thấy các hạt nano CZTSe kết tinh rất tốt và kết quả này cũng phù hợp với phổ nhiễu xạ tia x như đã

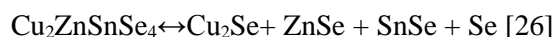
phân tích ở trên. Các hạt nano CZTSe là khá nhỏ, do đó chúng phân tán tốt trong dung môi toluene để hình thành mực in nano ứng dụng cho việc chế tạo màng mỏng bằng phương pháp in.



Hình 4. Ảnh TEM (a) và HR-TEM của hạt nano CZTSe được tổng hợp ở 220 °C

Sau khi tổng hợp thành công hạt mực in nano CZTSe, các màng mỏng đã được chế tạo trên đế kính phủ điện cực molybdenum bằng phương pháp in gạt để nghiên cứu đặc tính cấu trúc của màng hấp thụ ánh sáng cho pin mặt trời. Sau khi phủ lên đế molybdenum, các màng hạt nano CZTSe được xử lý ở 520°C trong thời gian 20 phút dưới môi trường nitrogen và hơi selenium nhằm tinh thể hoá các màng. Hình 5 là giản đồ XRD của các màng được xử lý trong các môi trường khác nhau. Trường hợp xử lý trong môi trường khí nitrogen, ngoài pha CZTSe thì các pha thứ cấp gồm Cu₂Se, SnSe và MoSe₂ được quan sát thấy tại các góc nhiễu xạ $2\theta = 26,08,$

26,68, 31,22 và 34,12°. Sự xuất hiện của pha thứ cấp cho thấy màng mỏng được chế tạo từ các hạt nano đơn pha CZTSe đã bị phân huỷ khi nung ở nhiệt độ cao trong môi trường khí nitrogen theo phản ứng:



Phản ứng phân huỷ vật liệu CZTSe ở nhiệt độ cao là thuận nghịch và phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất chung trong buồng xử lý nhiệt và áp suất riêng của các nguyên tố trong vật liệu. Hình 5(b) là giản đồ XRD của màng hạt nano CZTSe được xử lý trong môi trường hơi selenium. Chỉ có các đỉnh nhiễu xạ sắc nhọn của pha CZTSe được nhìn thấy trên giản đồ; các pha thứ cấp không xuất hiện trong màng sau khi nung. Điều này chỉ ra rằng, độ kết tinh của màng CZTSe đã tăng lên khá mạnh và quá trình phân huỷ pha CZTSe đã không xảy ra. Như vậy, lượng hơi selenium trong buồng xử lý nhiệt, ngoài việc giúp màng kết tinh tốt hơn còn có tác dụng ngăn quá trình phân huỷ vật liệu CZTSe ở nhiệt độ cao [26].

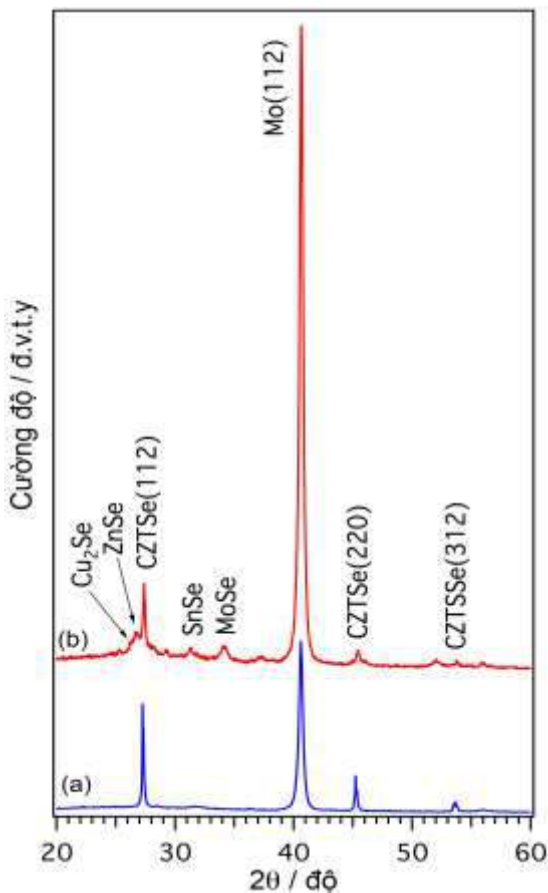
Hình 6(a) là ảnh SEM bề mặt của màng mỏng CZTSe sau khi được xử lý nhiệt trong môi trường khí nitrogen. So sánh hình ảnh này với ảnh SEM bề mặt màng CZTSe trước khi xử lý nhiệt trên hình 1 có thể thấy, màng CZTSe được xử lý trong môi trường khí nitrogen cho thấy có sự hình thành các hạt tinh thể từ hạt nano CZTSe. Tuy nhiên kích thước của các hạt tinh thể này vẫn còn khá bé. Mặt khác, như đã phân tích giản đồ nhiễu xạ tia x ở hình 5, thành phần pha của màng trong trường hợp này là đa pha. Ngoài ra, các lỗ nhỏ cũng được nhìn thấy trên màng CZTSe sau khi xử lý nhiệt trong môi trường khí nitrogen. Do đó, các màng CZTSe xử lý trong môi trường nitrogen là chưa cho ứng dụng làm lớp hấp thụ trong pin mặt trời.

Hình 6(b) là ảnh SEM bề mặt của màng xử lý nhiệt trong môi trường hơi selenium. Các hạt tinh thể có kích thước lớn ~ 1µm đã được hình thành sau khi xử lý. So với màng xử lý trong môi trường hơi nitrogen, kích thước hạt tinh thể trong trường hợp này lớn hơn nhiều

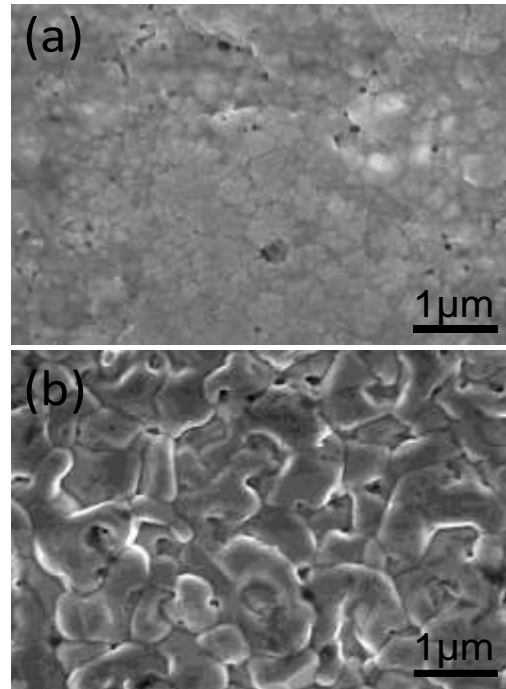
lần. Kích thước tinh thể của màng CZTSe xử lý trong môi trường hơi selenium là hoàn toàn phù hợp cho ứng dụng làm lớp hấp thụ trong pin mặt trời.

4. Kết luận

Hạt nano CZTSe đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phun nóng. Các hạt nano sau khi chế tạo được là hoàn toàn đơn pha, kết tinh tốt, có kích thước trong khoảng 6-19 nm, phân tán tốt trong dung môi toluene. Màng CZTSe, được chế tạo từ các hạt nano đã tổng hợp, sau khi xử lý trong môi trường khí selenium đã hình thành các hạt tinh thể lớn với kích thước $\sim 1 \mu\text{m}$, hoàn toàn đơn pha và rất tiềm năng cho ứng dụng làm lớp hấp thụ ánh sáng trong pin năng lượng mặt trời CZTSe.



Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia x của các màng CZTSe được xử lý ở 520 °C với thời gian 20 phút trong môi trường (a) khí nitrogen và (b) hơi selenium



Hình 6. Ảnh SEM bề mặt của màng CZTSe được xử lý trong các môi trường nitrogen (a) và (b) hơi Se

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.45.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. M. Barnett, and A. Rothwarf, "Thin-film solar cells: A unified analysis of their potential," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. ED-27, pp. 615-630, 1980.
- [2]. K. Ito, "Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells". Wiley, United Kingdom, 2015, p. 29.
- [3]. S. H. Lee, C. K. Kim, J. H. In, H. S. Shim, and S. H. Jeong, "Selective removal of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ absorber layer with no edge melting using a nanosecond Nd : YAG laser," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, p.105502, 2013.
- [4]. G. Altamura, and J. Vidal, "Impact of minor phases on the performances of CZTSSe thin-film solar cells," *Chem. Mater.*, vol. 28, pp. 3540-3563, 2016.
- [5]. T. Wada, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, T. Negami, and H. Miyake, "High-efficiency CIGS solar cells with

- modified CIGS surface,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, pp. 305-310, 2001.
- [6]. P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, “Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%,” *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 9, pp. 28-31, 2016.
- [7]. K. Sun et al., “Over 9% Efficient Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell Fabricated by Using Zn_{1-x}Cd_xS Buffer Layer,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, p.1600046, 2016.
- [8]. C. Yan et al., “Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment,” *Nature Energy*, vol. 3, pp. 764-772, 2018.
- [9]. W. Wang et al., “Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, p.1301465, 2014.
- [10]. J. L. Wu, Y. Hirai, T. Kato, H. Sugimoto, and V. Bermudez, “New world Record efficiency up to 22.9% for Cu (In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell,” *7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7)*, June 10–15, Waikoloa, HI, USA, 2018.
- [11]. Q. Tian et al., “Hydrophilic Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for printing flexible, low-cost and environmentally friendly solar cells,” *CrystEngCom*, vol. 14, pp. 3847-3850, 2014.
- [12]. G. Larramona et al., “8.6% Efficient CZTSSe Solar Cells Sprayed from Water–Ethanol CZTS Colloidal Solutions,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, pp. 3763-3767, 2014.
- [13]. H. Chen, et al. “Electrodeposited CZTS solar cells from Reline electrolyte,” *Green Chem.*, vol. 16, pp. 3841-3845, 2014.
- [14]. N. K. Youn et al., “Cu₂ZnSnS₄ solar cells with a single spin-coated absorber layer prepared via a simple sol–gel route,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 40, pp. 662-669, 2016.
- [15]. M. P. Suryawanshi et al., “Improved solar cell performance of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films prepared by sulfurizing stacked precursor thin films via SILAR method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 671, pp. 509-516, 2016.
- [16]. X. Zeng et al., “Cu₂ZnSn(S,Se)₄ kesterite solar cell with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursor solution followed by selenization,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 124, pp. 55-60, 2014.
- [17]. C. K. Misikin, W. C. Yang, C. J. Hages, N. J. Carter, C. S. Joglekar, E. A. Stach, and R. Agrawal, “9.0% efficient Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells from selenized nanoparticle inks,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 23, pp. 654-659, 2015.
- [18]. Y. Cao et al., “High-Efficiency Solution-Processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Thin-Film Solar Cells Prepared from Binary and Ternary Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 15644-15647, 2012.
- [19]. L. Korala, M. Braun, J. M. Kephart, Z. Tregillus, and A. L. Prieto, “Ligand-Exchanged CZTS Nanocrystal Thin Films: Does Nanocrystal Surface Passivation Effectively Improve Photovoltaic Performance,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 16, pp. 6621-6629, 2017.
- [20]. K. J. Kim, C. Pan, S. Bansal, R. Malhotra, D. H. Kim, and C. H. Chang, “Scalably synthesized environmentally benign, aqueous-based binary nanoparticle inks for Cu₂ZnSn(S,Se)₄ photovoltaic cells achieving over 9% efficiency,” *Sustainable Energy Fuels*, vol. 1, pp. 267-274, 2017.
- [21]. G. Chen et al., “Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin films using oxides nanoparticles ink for solar cell,” *J. Power Sources*, vol. 276, pp. 145-152, 2015.
- [22]. G. Qijie et al., “Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 49, pp. 17384-17386, 2010.
- [23]. H. Wei, W. Guo, Y. Sun, Z. Yang, and Y. Zhang, “Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu₂ZnSnSe₄ nanocrystals,” *Materials Letters*, vol. 64, no. 13, pp. 1424-1426, 2010.
- [24]. M. Jiang, and X. Yan, “Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects”, Intech (Croatia), *Solar Cells: Research and Application Perspectives*, 2013, Chapter 5, p. 107.
- [25]. S. Chen, L.-W. Wang, A. Walsh, X. G. Gong, and S.-H. Wei, “Abundance of Cu_{Zn}+Sn_{Zn} and 2Cu_{Zn}+Sn_{Zn} defect clusters in kesterite solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 115, no. 16, p. 223901, 2012.
- [26]. R. Alex et al., “Route toward high-efficiency single-phase Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin-film solar cells: Model experiments and literature review,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 1, no. 2. pp. 200-206, 2011.