

烧结温度对掺杂 CZTSe 靶材性能的影响

沈文兴,白平平,童培云,朱 刘

国家稀有金属工程技术研究中心,先导薄膜材料(广东)有限公司,广东 清远 511517



摘 要:采用真空烧结技术制备了 $\text{RbF} : \text{CuZnSnSe}(\text{Rb-CZTSe})$ 的陶瓷靶材,当 RbF 掺杂量为 0.4%(质量分数)时,研究了不同烧结温度对 CZTSe 陶瓷靶材微观结构、致密度、电阻率及断面形貌的影响.结果表明,当烧结温度在 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下所制备的陶瓷靶材表现出最优的各项性能,其电阻率 $188\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 和相对密度为 94.68%,表明此方法所制备的 Rb-CZTSe 陶瓷靶材能更好的应用于工业生产.

关键词:靶材;掺杂;烧结温度

中图分类号:TF121

文献标识码:A

引文格式:沈文兴,白平平,童培云,等. 烧结温度对掺杂 CZTSe 靶材性能的影响[J]. 材料研究与应用,2021,15(3):225-228.
SHEN Wenxing,BAI Pingping,TONG Peiyun, et al. The influence of sintering temperature on the properties of CZTSe target material with doping RbF[J]. Materials Research and Application,2021,15(3):225-228.

随着世界人口的不断增长和经济的持续发展,人类社会对于能源的需求越来越大.其中以石油、煤炭等为代表的传统能源供应已经越来越难以满足日益增长的能源消耗.为此,新能源(太阳能、风能、地热能、生物质能、潮汐能等)的开发迫在眉睫^[1].相对化石能源,新能源具有可再生、资源广泛等优点,有着巨大的发展前景.其中,太阳能作为新能源中最具有潜力的一种,已经成为研究的热点之一.

目前,CIGS 薄膜太阳能电池备受关注,其最大转化率可达到 21.7%^[2],具有广阔的应用与研究前景.但是在地壳中 In 和 Ga 的储量,限制了 CIGS 薄膜太阳能电池的广泛应用.因此,寻找新型廉价的替代材料成为研究热点.研究发现^[3-4],CZT(S,Se)($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$)材料是非常具有潜力的薄膜太阳能电池吸收层材料.近年来,CZT(S,Se)材料的薄膜太阳能电池已成为太阳能电池领域的研究热点之一.清华大学庄大明小组^[5]研究表明:K 的掺入可以

使 CIGS 薄膜太阳能电池的转化效率从 11.1%提高到 14.9%,增加了 34%;CZT(S,Se)材料的太阳能电池效率已经到了 10%左右.大多数学者研究多着眼于 CZTS 材料,关于 CZTSe 材料的研究相对较少,而对于掺杂 CZTSe 材料的研究更为缺乏,故对烧结温度对掺杂 CZTSe 靶材的性能影响进行了研究,为后续实验工作提供一定的理论指导.

1 实验材料与方法

将纯度为 4.5N 的 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{Se}$ 四种元素单质按原子比 20.1 : 16.2 : 12.5 : 51.2 进行配料,然后放入高压炉中进行合成,经过冷却一破碎一球磨一筛分后得到粒径 $50 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 的粉体.将所得粉体分别称取约 200 g 放入 5 个洗净的 PV 桶中,用精确度为 0.001 g 的电子天平再分别称取约 0.82 g 的 RbF 粉体放入上述的 PV 桶中,然后再分别放入

收稿日期:2021-02-08

作者简介:沈文兴(1989—),男,四川遂宁人,硕士研究生,主要从事陶瓷及合金靶材制备

通讯作者:白平平(1990—),男,陕西西安人,工程师

不同尺寸的铅球(约 600 g)于 PV 桶中,以 100~200 mL/min 的速率充入 10~20 min 的氮气以排除 PV 桶中的空气,最后盖上盖并用电工胶带密封后放在球磨机上均质 8~10 h. 均质期间每隔 0.5 h 手动左右摇晃 PV 桶,以确保混料的均匀性.

将均质后的粉体分别称取 200 g 放入石墨模具中,上炉后进行预压,利用真空热压烧结技术对其进行热压实验,分别在 600~680 ℃(间隔 20 ℃)、38 MPa 下保温 150 min,然后冷却至室温,机械加工得到 Rb-CZTSe 靶材.

采用阿基米德原理对靶材的密度 ρ_1 进行测量,用公式 $\rho_1/\rho(\text{CuZnSnSe})$ 计算的比值(理论密度 $\rho(\text{CuZnSnSe})=5.8\text{ g/cm}^3$)即为靶材相对密度. 利用扫描电子显微镜(SEM)对靶材断口形貌进行观察,利用 X 射线衍射仪(XRD)进行晶体结构分析,利用四探针测试仪测试靶材表面电阻率.

2 结果与分析

2.1 烧结温度对靶材致密度的影响

图 1 为 Rb-CZTSe 靶材致密度随烧结温度的变化曲线. 从图 1 可见,当温度从 600 ℃ 上升到 660 ℃ 时,Rb-CZTSe 靶材致密度由 90.21% 快速升至 94.68%,靶材致密化比较明显,随着烧结温度的进一步升高,靶材致密度反而出现下降现象. 这是由于前期温度低于 660 ℃ 时,随着温度的升高,在颗粒表面能减少的推动下粉体颗粒之间的扩散、迁移更加容易^[6],气孔内气体活性比较大,颗粒之间容易出现

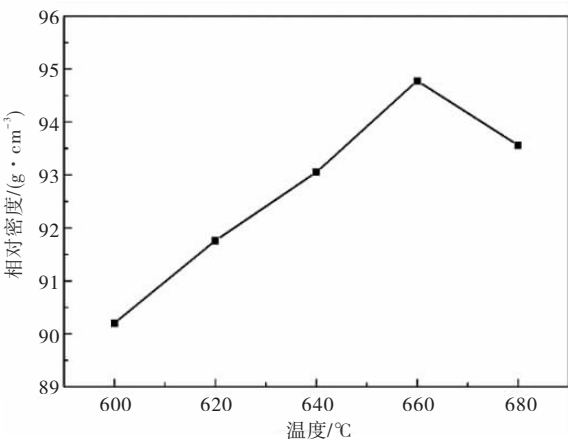


图 1 靶材密度随烧结温度的变化情况
Fig. 1 Variation of the target density with sintering temperature

烧结颈融合,有助于气孔内气体的排出,从而使得靶材的致密度提高. 当温度大于 660 ℃ 时靶材致密度反而下降,可能是由于靶材在烧结后期,二次再结晶或间断性晶粒长大过快,气体进入晶粒内部成为孤立气孔,使得气孔内气体不易排出,又会因晶粒长大变粗、晶界变宽而出现反致密化现象^[7].

2.2 烧结温度对靶材电阻率的影响

在绝对零度的条件下,理论上晶体中的电子和空穴在迁移过程中几乎不受阻力,迁移率无穷大. 但是,实际上晶格的周期性受到晶格中的热振动、杂质的引入、裂纹等一系列因素破坏,在这些因素的影响下自由载流子的迁移运动将会受到阻力,有可能发生突变,载流子转向或者丢失能量,这种现象称为载流子的散射. 材料的电阻率与晶体结构中的散射成正比关系,表明晶体缺陷的散射越大,电阻率增大降低了材料的导电性能^[8].

图 2 为 Rb-CZTSe 靶材电阻率随烧结温度的变化曲线. 从图 2 可见:当温度从 600 ℃ 升高至 640 ℃ 时,靶材电阻率急剧降低,由 478 kΩ·cm 降至 219 kΩ·cm;随着温度的进一步升高,在 660 ℃ 时靶材电阻率达到最小值 188 kΩ·cm,而温度升高到 680 ℃ 时其反而略有上升. 这是因为靶材内部孔隙的存在,以及晶粒变粗、晶界变宽而出现反致密化,均会阻碍电子在靶材内部自由迁移,晶体中自由载流子的散射几率增大,使得电阻率偏高导电性能降低.

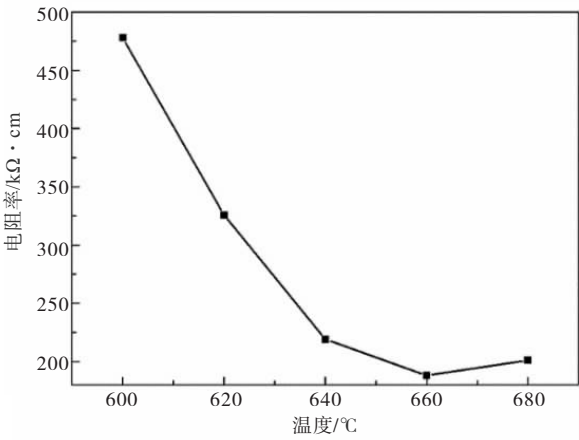


图 2 靶材电阻率随烧结温度的变化情况
Fig. 2 Variation of target resistivity with sintering temperature

2.3 烧结温度对靶材断面形貌的影响

图 3 为 Rb-CZTSe 靶材在不同烧结温度条件下

的断面形貌图. 从图 3(a)可以看出:当烧结温度为 600 °C 时,Rb-CZTSe 靶材有许多微小的孔隙存在;随着烧结温度的升高靶材内部的孔隙逐渐减少,当烧结温度为 660 °C 时孔隙基本消失,得到组织均匀、致密的 Rb-CZTSe 靶材,靶材相对密度为 94.68%. 因为随着烧结温度的升高,靶材孔隙数量及孔径均逐渐减小,致密化程度提高,从而电子的迁移能力增强,靶材的导电性能也增强. 当烧结温度继续增加到

680 °C 时,孔隙反而增加,可能是由于烧结温度过高,二次再结晶或间断性晶粒长大过快,气体进入晶粒内部成为孤立气孔,使得气孔内气体不易排出,从而孔隙有所增加. 由于孔隙的存在,靶材内部不能形成连通网络,电子的迁移也就没有很顺畅的通道,致使靶材的电阻率增大,导电性能降低^[9],也很好的解释了图 2 中当烧结温度 680 °C 时,靶材电阻率升高的原因.

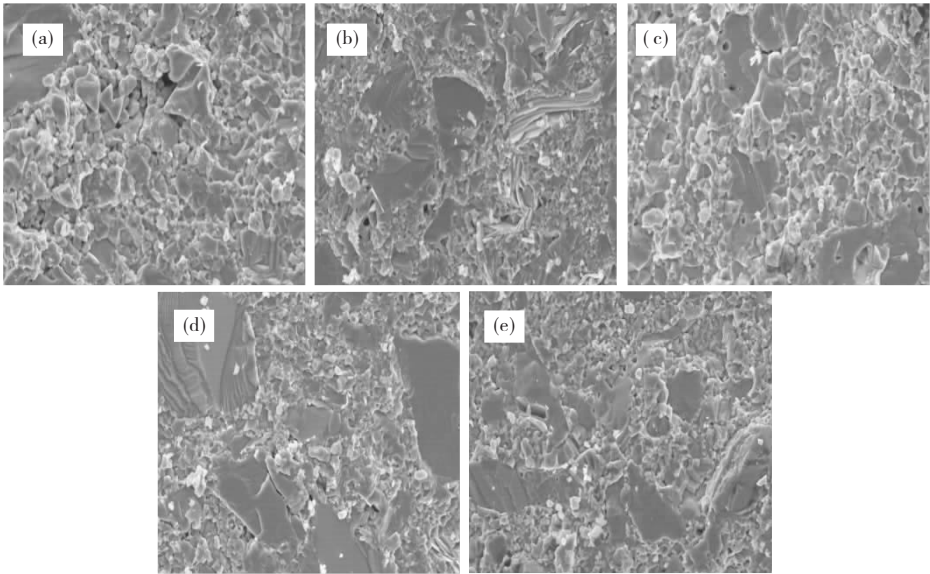


图 3 靶材显微形貌随烧结温度的变化情况
(a) 600 °C ;(b) 620 °C ;(c) 640 °C ;(d) 660 °C ;(e) 680 °C
Fig. 3 Variation of the target microstructure with sintering temperature

2.4 烧结温度对靶材微观结构的影响

图 4 为 Rb-CZTSe 靶材在不同烧结温度条件下的 XRD 图谱. 从图 4 可见,Rb-CZTSe 靶材的 XRD 图谱与标准 PDF 卡片 (JCPDS-708903) 基本一致, 其结构为 黄锡矿结构. Rb⁺ 的掺入并没有导致新的衍射峰出现, 没有新相形成, 结构并未发生改变. 说明 Rb⁺ 的掺入并没有破坏 CZTSe 的晶体结构, 而是以晶格取代的方式进入到 CZTSe 晶体中. 此外, 随着烧结温度的升高, 也未出现新的衍射峰, 而且各至所对应的 2θ 角和衍射峰强度均未见明显变化, 表明烧结温度对 CZTSe 的晶体结构没有影响.

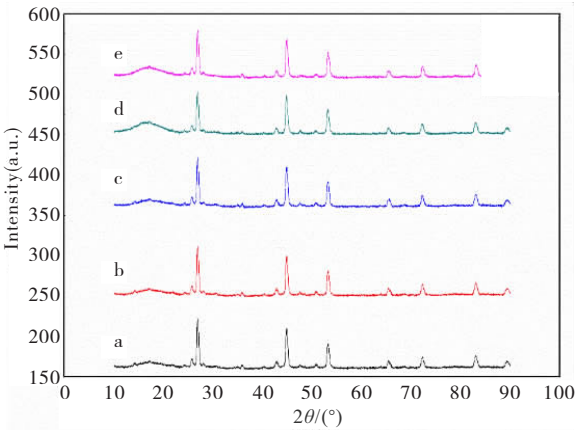


图 4 靶材 XRD 图谱随烧结温度的变化情况
(a) 600 °C ;(b) 620 °C ;(c) 640 °C ;(d) 660 °C ;(e) 680 °C
Fig. 4 Variation of the target XRD patterns with sintering temperature

3 结 论

(1)采用真空烧结技术,在 660 ℃ 烧结时可制得相对密度达到 94.8%、电阻率为 188 kΩ·cm 的 Rb-CZTSe 陶瓷靶材。

(2)当烧结温度高于 660 ℃ 时,Rb-CZTSe 陶瓷靶材出现反致密现象。

(3)烧结温度对 Rb-CZTSe 陶瓷靶材的晶体结构无明显影响。

参考文献:

- [1] 沈辉,陈菊芳,郑广富. 铜铟硒薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 电源技术评论,2007,31(10):767-771.
- [2] ARNAUD G, CHRISTOPHE POULAIN, FRÉDÉRIC ROUX, et al. CIGS solar cells on ultra-thin glass substrates: Determination of mechanical properties by nanoindentation and application to bending-induced strain calculation[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2017(4):254-261.
- [3] SURESH BABU G, KISHORE KUMAR Y B, UDAY BHASKAR, et al. Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the

properties of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, 94(2): 221-226.

- [4] ZOPPI G, FORBES I, MILES R W, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Application, 2009, 17(5): 315-319.
- [5] LYU Xunyan, ZHUANG Daming, ZHAO Ming, et al. An investigation on performance enhancement for KF post deposition treated CIGS solar cells fabricated by sputtering CIGS quaternary targets [J]. 2018, 151: 233-236.
- [6] 赵大庆,范锦鹏,吴敏生,等. ZAO 陶瓷烧结模型的研究[J]. 粉末冶金技术,2002,20(5):267.
- [7] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998:85.
- [8] CHENG L H, ZHENG L Y, MENG L, et al. Electrical properties of Al_2O_3 -doped ZnO varistors prepared by sol-gel progress for device miniaturization[J]. Ceramics International, 2012, 38(S1): S457-S461.
- [9] 马青松,陈朝辉. 聚硅氧烷转化 Si-O-C 陶瓷的电阻率[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(1):619-621.

The influence of sintering temperature on the properties of CZTSe target material with doping RbF

SHEN Wenxing, BAI Pingping, TONG Peiyun, ZHU Liu

National Engineering Research Center of Scattered Metals, Vital Thin Film Materials (Guangdong) Co., Ltd, Qingyuan 511517, China

Abstract: The RbF : CZTSe(Rb-CuZnSnSe) ceramic targets were prepared by vacuum sintering process. The effect of sintering temperatures on the crystal structure, density, electrical properties and densification behavior of the Rb-CZTSe ceramic targets with doping amount of 0.4%RbF were investigated. The results show that when the sintering temperature is 600 ℃, the ceramic targets exhibits the best properties, with a resistivity of 188 kΩ·cm and a relative density of 94.68%. It shows that the Rb-CZTSe ceramic target prepared by this method can be better used in industrial production.

Key words: target; doping; sintering temperature