

太阳能电池用 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的反应 溅射原位生长及表征*

张坤 刘芳洋 赖延清[†] 李轶 颜畅 张治安 李劫 刘业翔

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

(2010年4月22日收到; 2010年5月5日收到修改稿)

通过直流反应磁控溅射技术, 原位生长制备了太阳能电池用 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜. 采用 X 射线能量色散谱仪、扫描电镜、X 射线衍射仪、紫外可见分光光度计和霍尔效应测试系统对薄膜进行了表征. 结果表明, 原位生长的 CZTS 薄膜具有均质、致密和平整的形貌, 且由贯穿整个薄膜厚度的柱状颗粒组成. 不同基底温度下生长所得薄膜的 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ 值均约为 1, 而 Zn/Sn 值均大于 1 且随着基底温度升高而减小. 所得薄膜在 (112) 方向上择优取向明显, 且结构特征受基底温度和 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ 的共同影响. 所得薄膜均具有高达 10^4 cm^{-1} 的光吸收系数, 其带隙宽度随着生长温度的增加而降低, 并且在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $(1.51 \pm 0.01) \text{ eV}$. 薄膜的导电类型均为 p 型, 且具有与器件级 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 相当的载流子浓度.

关键词: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 直流反应磁控溅射, 原位生长, 太阳能电池

PACS: 88.40.jn, 88.40.H-, 81.15.Cd

1. 引言

四元化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 与目前光电转化效率最高、研究与应用最为广泛的光吸收层材料 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 具有相似的晶体结构^[1], 而又不含稀贵元素和有毒元素, 被普遍认为是可望替代昂贵 CIGS 的最佳材料之一, 已成为目前薄膜太阳能电池领域的研究热点^[2,3]. CZTS 的带隙宽度约为 1.5 eV ^[4], 接近单结太阳能电池所需的最佳带隙宽度 (1.45 eV)^[5,6]. 同时由于是直接带隙, CZTS 具有超过 10^4 cm^{-1} 的光吸收系数^[7], 这使得只需要 $1\text{--}2 \mu\text{m}$ 厚度即可吸收大部分的入射太阳光. 基于 CZTS 的薄膜太阳能电池效率也已经达到 9.6% ^[8], 已接近实用的要求.

目前, CZTS 均采用基于热活化的工艺制备, 主要包括直接蒸发法与预制层后热处理法两类方法. 其中, 直接蒸发法又包括分步蒸发法^[9]与共蒸发法^[10,11], 所制备薄膜的结晶质量一般较好, 但存在大面积沉积均匀性差的问题. 预制层后热处理法一般是先采用溅射^[12,13]、蒸发^[14]、脉冲激光沉积^[15]、

光化学沉积^[16]、喷雾热分解法^[17]、溶胶-凝胶法^[18]、电化学法^[19-21]等沉积合金预制层, 然后在一定气氛下进行热处理. 这类方法适合于大面积成膜, 但存在工艺流程复杂的缺点. 因此, 发展能够实现 CZTS 薄膜一步大面积成膜的原位生长技术具有重要意义. 反应磁控溅射能够以相对低廉的成本实现大面积薄膜的一步沉积^[22], 并且能够较好地保证薄膜化学计量组成的有效调控以及大面积薄膜成分的均匀性, 已经在磁性、光学和背接触等化合物薄膜材料的工业生产中得到广泛应用^[23].

本文采用直流反应磁控溅射法原位生长制备了太阳能电池用 CZTS 薄膜, 并对其组成、形貌、结构与性能等进行了表征与分析.

2. 实验

采用 JGP450 型超高真空溅射系统在玻璃基底上直流反应磁控溅射沉积 CZTS 薄膜材料, 采取靶在下、基底在上的方式向上溅射成膜, 装置如图 1 所示. 玻璃基底分别在稀盐酸、无水乙醇和去离子水中各超声清洗 15 min , 干燥后装在可以旋转的基片

* 湖南省自然科学基金重点项目(批准号: 09JJ3110)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: 13975808172@126.com

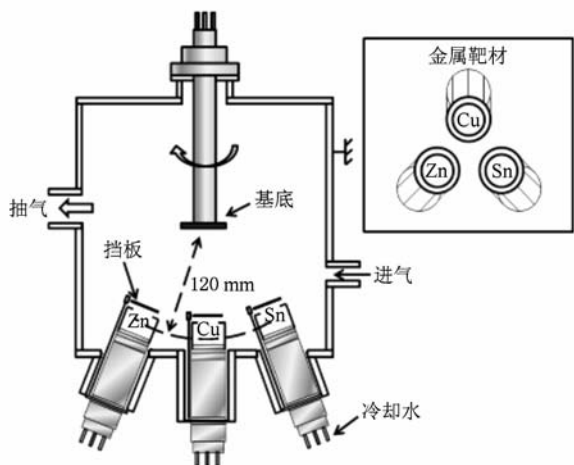


图1 JGP450型超高真空溅射系统

固定装置上,溅射时以 4 r/min 的速率旋转. 溅射前先将系统的背景真空抽至 1×10^{-4} Pa, 然后单独引入纯度为 98% 的 H_2S 作为工作气体, 其流量控制在 40 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ mL/min}$), 并且调整工作压强为 1 Pa. 溅射所用的靶材分别是直径为 60 mm, 厚度为 5 mm 的 Cu, Zn, Sn 金属靶, 纯度均为 99.99%, 靶心与基底的距离约为 120 mm. 溅射前各靶先预溅射 5 min, 以除去靶材表面污染物. 溅射时, Cu, Zn, Sn 金属靶功率分别为 50, 60, 200 W, 将基底的温度分别控制在 不加热, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 溅射时间为 30 min.

薄膜的表面形貌、化学成分和晶体结构分别用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6360LV), 能量分散谱仪 (EDS, EDAX-GENESIS60S), X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX-2000H) 来表征. 采用紫外-可见分光光度计 (Shimadzu UV-2450) 在 300—900 nm 波长范围内测量薄膜的透过率, 获得薄膜的吸收系数与带

隙宽度. 薄膜的电学性能则通过霍尔测试系统 (HMS 3000) 测量获得.

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜成分

从 CZTS 的化学式可知, 材料理想化学计量组成为原子比 $Cu: Zn: Sn: S = 2: 1: 1: 4$, 而实际制备中不可能获得完全符合上述化学计量的材料. 一般来说, 略微贫铜和富锌的 CZTS 材料具有更好的光学、电学性质^[14,24,25]. 表 1 为不同基底温度下 CZTS 的 EDS 成分. 从该表可知, 所得样品的 $Cu/(Zn + Sn)$ 均接近 1, 符合材料的化学计量组成的要求. 而且, 薄膜的略微富铜或贫铜与基底温度无关, 而主要由实验的随机误差造成 (即不可能所得样品的 $Cu/(Zn + Sn)$ 都严格等于 1). 各样品的 Zn/Sn 值均大于 1, 而且可以观察到 Zn/Sn 值随基底温度升高呈下降趋势, 原因是相对于 Sn, Zn 有更高的饱和蒸汽压^[26]. 基底没有加热时, 样品的 $S/(Cu + Zn + Sn)$ 接近 2, 而当基底温度加热至 350 °C 及以上时 $S/(Cu + Zn + Sn)$ 约为 1, 为理想值. 这种现象的可能原因是: 工作气体 H_2S 在电场作用下电离为含 S^{2-} 与 H^+ 的高能等离子体; 同时 S^{2-} 与 H^+ 又会通过复合重新形成 H_2S , 或者通过电荷转移生成 S 和 H_2 . 当基底温度较低时, 将有一定量的 S 在基底处形成, 并与沉积粒子混杂; 而当基底温度高于 S 的熔点 (菱形硫 113 °C, 单斜硫 119 °C) 时, S 由于剧烈的蒸发而不可能在基底上沉积.

表 1 不同基底温度下所得薄膜的 EDS 组分与原子组百分比

基底温度/°C	原子组分/at%				原子组百分比		
	Cu	Zn	Sn	S	$Cu/(Zn + Sn)$	Zn/Sn	$S/(Cu + Zn + Sn)$
不加热	16.81	9.41	7.48	66.30	0.99	1.26	1.94
350	25.54	13.41	10.86	50.19	1.05	1.23	1.01
400	24.42	13.31	11.23	51.04	0.99	1.18	1.04
450	25.19	12.34	12.09	50.38	1.03	1.02	1.01
500	24.69	13.21	12.10	50.00	0.97	1.09	1.00

3.2. 结构与形貌

图 2 给出了在不同基底温度下采用直流磁控

溅射一步法原位法生长的 CZTS 薄膜的 XRD 图谱. 如图 2 所示, 在 $2\theta = 28.4^\circ$ 附近的衍射峰对应着黄锡矿或锌黄锡矿 CZTS 的 (112) 峰; 而在 $2\theta =$

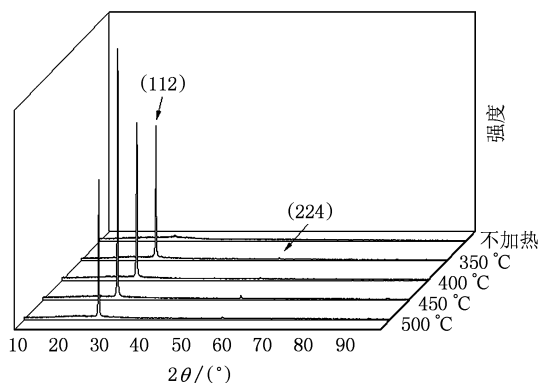


图2 不同基底温度下所得薄膜的XRD图谱

58.8°附近强度较低的峰为黄锡矿或锌黄锡矿 CZTS 的(224)峰。(112)与(224)面取向相同,说明所得薄膜在(112)方向呈择优生长.应当指出的是,由于四方畸变($c/2a$),黄锡矿与锌黄锡矿在较高 2θ 值的衍射峰上才会有微小的差别^[27],如(220)/(204)和(116)/(312)面衍射峰;而本实验获得的 CZTS 材料呈强烈的(112)面择优取向,其他面的衍射峰几乎无法检测到,故难以根据 XRD 图谱确定制备的 CZTS 属于何种物相结构.虽然根据第一性原理计算,锌黄锡矿结构具有比黄锡矿结构更高的热力学稳定性^[28,29],但和我们所遇到的情况一样,目前几乎所有的文献均未能确定其所制备的 CZTS 材料是属于黄锡矿或锌黄锡矿.我们还观察到,CZTS 的(112)面衍射峰强度以及晶粒尺寸(见表2)除了受基底温度的影响,还明显受到薄膜成分,特别是 Cu/(Zn + Sn)的影响;增加基底温度可增强衍射峰强度,减小衍射峰的半峰全宽(FWHM),从而增大晶粒尺寸,改善结晶程度;而提高 Cu/(Zn + Sn)亦可起到与提高基底温度相似的作用.因此本实验出现了400 °C时贫铜 CZTS 比350 °C时富铜 CZTS 的晶粒尺寸小,以及450 °C时富铜 CZTS 比500 °C时贫铜 CZTS 的(112)衍射峰强度还要高等情况.这种材料的结构同时受到生长温度与成分的影响,相关影响规律与 Cu(In, Ga)Se₂ 的非常类似^[30].对于 CIGS,相同生长温度或热处理温度下,由于 Cu-Se 二次相的存在,富铜 CIGS 比贫铜的具有更高的结晶度和更大的晶粒尺寸^[31,32].而 CZTS 实际上是采用0.5个II族原子(Zn)和0.5个IV族(Sn)原子来替代 CIGS 中的1个III族原子(In 或 Ga),其晶体结构是由 CIGS 黄铜矿结构演变而来,故两者能表现出相类

似的结构特性与物化性质.此外我们还发现,富铜 CZTS 的(112)面衍射峰的 2θ 值比贫铜的更高,即富铜 CZTS 的(112)晶面间距比贫铜的要小,这同样与 CIGS 的特性一致^[33].

表2 不同基底温度下所得薄膜的XRD参数

温度/°C	$2\theta/(\circ)$	FWHM/ (\circ)	晶粒尺寸/ μm	d 值/ \AA
不加热	28.383	0.332	0.431	3.142
350	28.419	0.190	0.732	3.138
400	28.361	0.190	0.727	3.144
450	28.440	0.184	0.751	3.136
500	28.342	0.162	0.854	3.146

为了观察 CZTS 薄膜的成膜质量,对样品进行了 SEM 的测试.图3(a)—(e)给出了所得薄膜的 SEM 图.与其他技术相比,采用直流反应磁控溅射原位生长的 CZTS 薄膜具有更加致密、均匀和平整的形貌.对比不同基底温度下生长薄膜的形貌可以观察到,当基底不加热时,生长的薄膜由界面不是很明确的颗粒组成,且具有非常致密光滑的形貌.而当基底温度在350 °C以上时,薄膜表面相对于图3(a)的要粗糙,且由界面非常明确的颗粒紧密排列组成.在基底温度为350 °C—450 °C下生长的样品的颗粒尺寸差异不大而难以分辨,而生长温度为500 °C时颗粒尺寸明显增加.这与上述 XRD 的结果基本一致.相关文献表明,大颗粒的薄膜材料更容易获得较高的转换效率^[26],因此500 °C的基底温度更适合于大颗粒 CZTS 薄膜的原位生长.为了进一步了解薄膜材料的微结构,对500 °C下生长样品的剖面进行了 SEM 分析.如图3(f)所示,CZTS 薄膜由贯穿了整个薄膜厚度的柱状颗粒组成,且具有非常致密的形貌.薄膜厚度在800 nm左右.这种剖面结构与三步共蒸发法制备的效率为19.9%的 CIGS 剖面结构非常相似^[34],它能有效减少晶体缺陷,降低少子在传输过程中的复合概率.

3.3. 光学性能

图4为所得薄膜对不同能量光子的光吸收系数 α .可见,所有样品的光吸收系数值均在 10^4 cm^{-1} 以上,为直接带隙材料^[35].当光子能量 $h\nu$ 小于2.0 eV时,350 °C—500 °C下生长样品的光吸收系数值比较接近;当光子能量大于2.0 eV时,350 °C和400 °C下生长样品的吸收系数值仍差别不大,但是随着基底温度的进一步增加,吸收系数值迅速下降.这种光

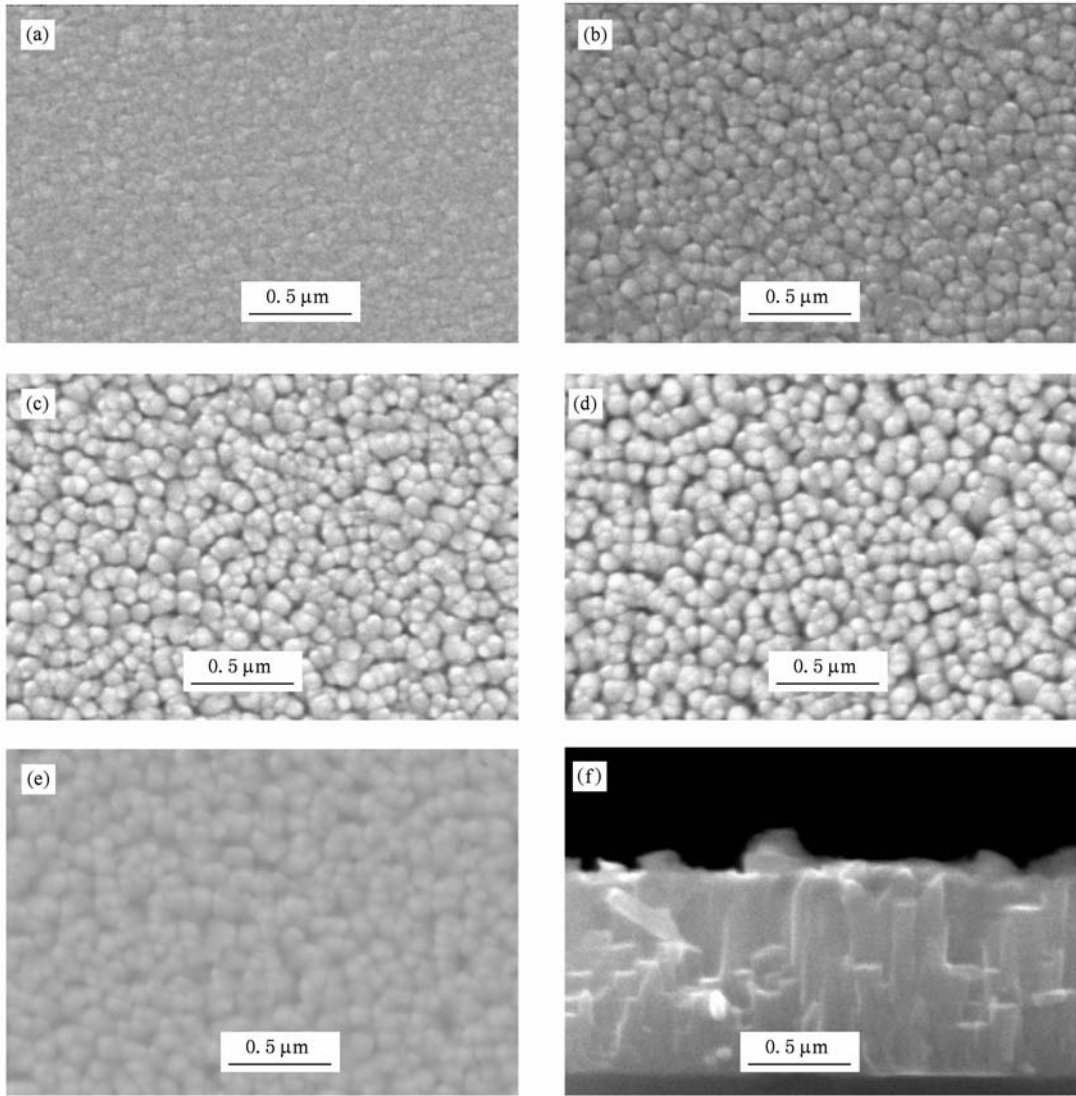


图3 不同基底温度下所得薄膜的SEM图 (a) 基底不加热, (b) 基底温度为 350 °C, (c) 基底温度为 400 °C, (d) 基底温度为 450 °C, (e) 基底温度为 500 °C, (f) 500 °C下 CZTS 的剖面 SEM 图

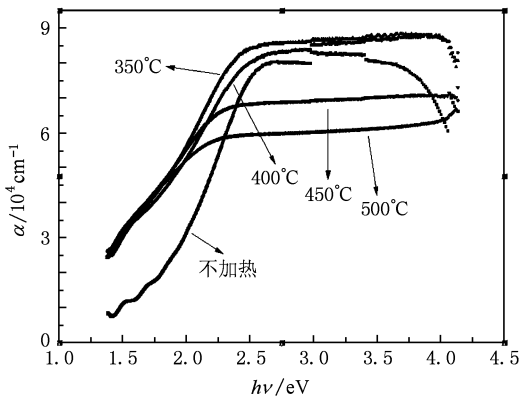


图4 不同基底温度下所得薄膜的光吸收系数

吸收系数随生长温度增加而下降的现象与 CIGS 的

光学性质类似^[36]. 对于基底不加热时生长的样品, 其光吸收系数谱与其他样品的相比存在明显差异, 这可能是由于结晶程度的巨大差异以及二次相的存在所造成的.

通过对吸收系数进行处理^[37], 可以得到带隙宽度, 如图5所示. 当基底不加热时, 出现了若干亚带隙, 这可能是由于薄膜内存在不同结构的 CZTS 或者其他二次相造成的. 当基底温度在 350 °C—500 °C 时, 随着基底温度的增加, 薄膜的带隙宽度逐渐变窄. 这种带隙宽度随生长温度的升高而窄化的现象同样类似于 CIGS^[38,39]. 当基底温度为 500 °C 时, $E_g = (1.51 \pm 0.01) \text{ eV}$, 与其他方法制备的 CZTS 的带隙宽度值一致.

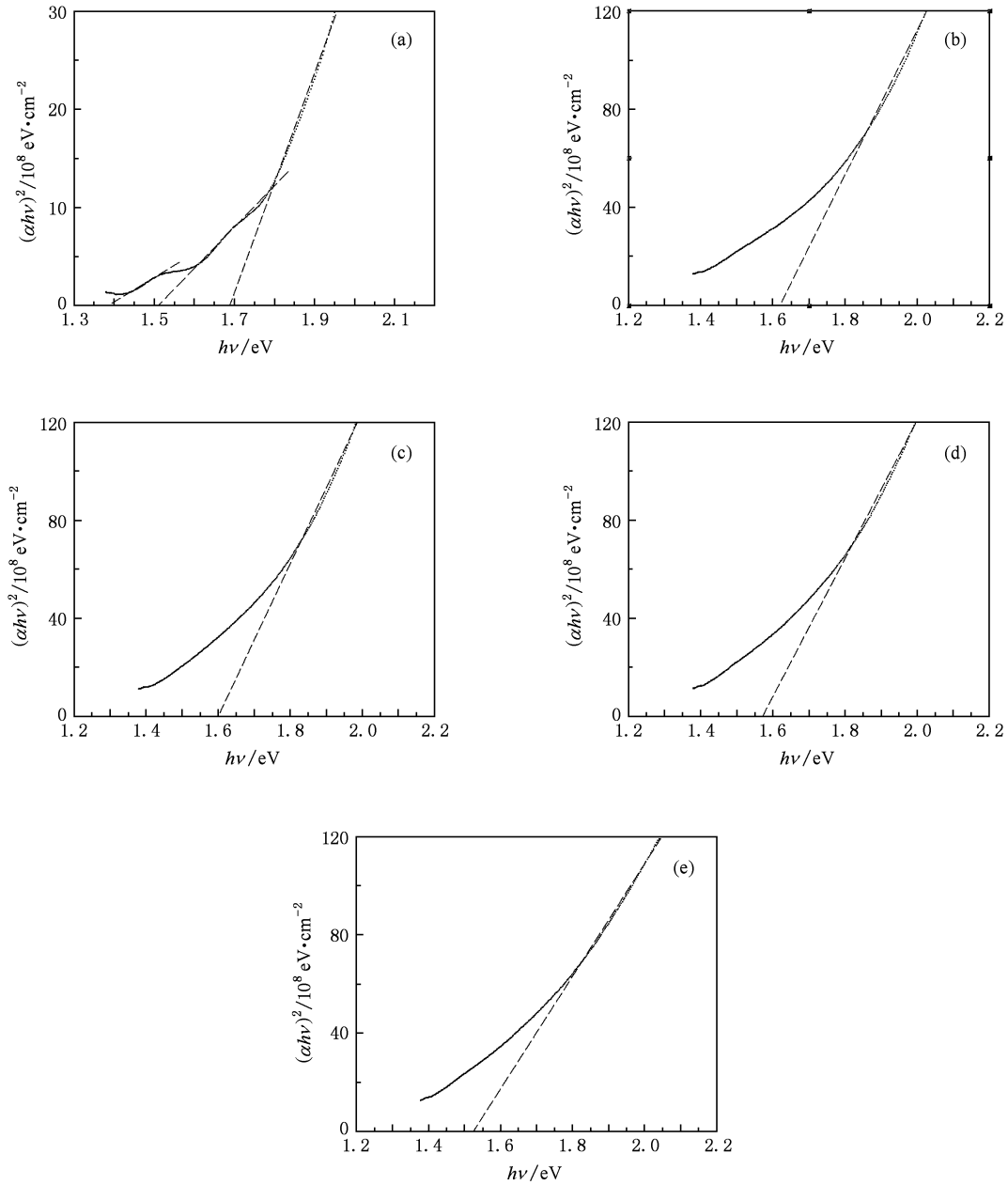


图5 不同基底温度下生长 CZTS 薄膜的禁带宽度 (a) 基底不加热, (b) 基底温度为 350 °C, (c) 基底温度为 400 °C, (d) 基底温度为 450 °C, (e) 基底温度为 500 °C

3.4. 电子学性能

经检测,薄膜厚度均约为 800 nm,并对其做霍尔测试.表 3 给出了不同基底温度下生长薄膜的载流子浓度、载流子迁移率、电阻率以及导电类型.从表 3 可以看出,得到的 CZTS 薄膜材料为 p 型半导体.当基底不加热时,薄膜材料具有较低的载流子浓度($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)和较大的电阻率($\sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$).当基底温度在 350 °C 以上时,载流子浓度增大至 10^{17} — 10^{18} cm^{-3} ,电阻率降低至 10^{-1} — $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$,

表 3 不同基底温度下生长 CZTS 薄膜的电学性质(导电类型:p)

基底温度/°C	载流子浓度/ cm^{-3}	载流子迁移率/ $\text{cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
不加热	2.551×10^{14}	85.72	285.5
350	3.447×10^{17}	138.3	0.1310
400	7.383×10^{17}	31.56	0.2697
450	2.363×10^{18}	15.79	0.1673
500	1.224×10^{17}	9.852	0.5176

且迁移率随着基底温度的增加而下降.由于对 CZTS

的基础理论研究目前还非常匮乏,出现以上现象的原因还有待进一步的研究. 值得一提的是,基底温度为 350 °C 以上生长的薄膜载流子浓度与器件级 CIGS 的载流子浓度相当^[40,41]. Scragg 等^[42] 和 Katagiri^[24] 分别报道了采用基于电沉积和电子束蒸发技术制备的 CZTS 也具有类似的载流子浓度;而 Ito 和 Nakazawa^[7], Tanaka 等^[26], Zhang 和 Shao^[43] 分别报道了各自制备的薄膜具有更高的载流子浓度 (10^{18} — 10^{19} cm⁻³),并将此归因于 Cu-S 二次相的存在导致材料转化为无用的简并半导体. 另外,还应指出的是,基底温度为 500 °C 下生长的 CZTS 薄膜电阻率为若干 $\Omega \cdot \text{cm}$,这与基于电子束蒸发^[44] 以及喷雾热分解^[45,46] 技术制备的略微贫铜和富锌的 CZTS 薄膜的电阻率一致. 考虑到其合适的载流子浓度以及上述合适的成分、结构、形貌和光学性能,可认为这样制备的 CZTS 薄膜可能满足太阳能电池器件制作的要求.

4. 结 论

1) 原位生长的 CZTS 薄膜具有均质、致密和平

整的形貌,且由贯穿整个薄膜厚度的柱状颗粒组成. 基底加热至 350 °C 以上时可使得薄膜组成颗粒的界面变得明显,且随着加热温度的增加薄膜颗粒的尺寸逐渐增大.

2) 不同基底温度下生长所得薄膜的 Cu/(Zn + Sn) 值均约为 1,而 Zn/Sn 值均大于 1,且随着基底温度升高而减小;基底加热至 350 °C 及以上时可使得 S/(Cu + Zn + Sn) 值降至理想值:不加热时 S/(Cu + Zn + Sn) 值为 2,而 350 °C 时为 1,继续提高衬底温度对其几乎没有影响.

3) 所得薄膜在 (112) 方向上择优取向明显,且结构特征受基底温度和 Cu/(Zn + Sn) 的共同影响:随着温度的升高,Cu/(Zn + Sn) 的增大,薄膜的衍射峰强度增强,衍射峰的半峰全宽减小,从而使得晶粒尺寸增大,结晶程度得到改善.

4) 薄膜的所得薄膜均具有高达 10^4 cm⁻¹ 的光吸收系数,其光吸收系数与带隙宽度均随着生长温度的增加而降低,并且在 500 °C 时为 (1.51 ± 0.01) eV. 薄膜的导电类型均为 p 型,且具有与器件级 CIGS 相当的载流子浓度.

- [1] Hönes K, Zscherpel E, Scragg J, Siebentritt S 2009 *Physica B: Condensed Matter* **404** 4949
- [2] Katagiri H, Jimbo K, Maw W S, Oishi K, Yamazaki M, Araki H, Takeuchi A 2009 *Thin Solid Films* **517** 2455
- [3] Steinhagen G, Panthani M G, Akhavan V, Goodfellow B, Koo B, Korgel B A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 12554
- [4] Seol G, Lee Y S, Lee J C, Nam H D, Ki H K 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **75** 155
- [5] Goetzberger A, Hebling C, Schock H W 2003 *Mater. Sci. Eng. R* **40** 1
- [6] Lai Y Q, Kuang S S, Liu F Y, Zhang Z A, Liu J, Li J, Liu Y X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1198 (in Chinese) [赖延清、匡三双、刘芳洋、张志安、刘 军、李 劫、刘业翔 2010 物理学报 **59** 1198]
- [7] Ito K, Nakazawa T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2094
- [8] Teodor K T, Kathleen B R, David B M 2010 *Adv. Mater.* **22** 1
- [9] Weber A, Krauth H, Perlt S, Schubert B, Kötschau I, Schorr S, Schock H W 2009 *Thin Solid Films* **517** 2524
- [10] Friedlmeier T M, Wieser N, Walter T, Dittrich H, Schock H W 1997 *Proceedings of the 14th European PVSEC and Exhibition Barcelona, July 4—30, 1997* P4B. 10
- [11] Tanaka T, Kawasaki D, Nishio M, Guo Q, Ogawa H 2006 *Phys. Status Solidi C* **3** 2844
- [12] Jimbo K, Kimura R, Kamimura T, Yamada S, Maw W, Araki H, Oishi K, Katagiri H 2007 *Thin Solid Films* **515** 5997
- [13] Xie D T, Zhao K, Wang L F, Zhu F, Quan S W, Meng T J, Zhang B C, Chen J E 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1377 (in Chinese) [谢大叟、赵 夔、王莉芳、朱 凤、全胜文、孟铁军、张保澄、陈佳洱 2002 物理学报 **51** 1377]
- [14] Kobayashi T, Jimbo K, Tsuchida K, Shinoda S, Oyanagi T, Katagiri H 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 783
- [15] Sekiguchi K, Tanaka K, Moriya K, Uchiki H 2006 *Phys. Status Solidi C* **3** 2618
- [16] Moriya K, Watabe J, Tanaka K, Uchiki H 2006 *Phys. Status Solidi C* **3** 2848
- [17] Kumar Y B K, Babu G S, Bhaskar P U, Raja V S 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1230
- [18] Tanaka K, Moritake N, Uchiki H 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 1199
- [19] Zhang X, Shi X Z, Ye W C, Ma C L, Wang C M 2009 *Appl. Phys. A* **94** 381
- [20] Li A, Ao J P, He Q, Liu F F, Li F Y, Li C J, Sun Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5009 (in Chinese) [李 微、敖建平、何 青、刘芳芳、李凤岩、李长健、孙 云 2007 物理学报 **56** 5009]
- [21] Li W, Sun Y, Liu W, Li F Y, Zhou L 2006 *Chin. Phys.* **15** 878
- [22] Liu X P, Shao L X 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5340
- [23] Unold T, Sieber I, Ellmer K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 213502
- [24] Katagiri H 2005 *Thin Solid Films* **480—481** 426

- [25] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 041903
- [26] Tanaka T, Nagatomo T, Kawasaki D, Nishio M, Guo Q, Wakahara A, Yoshida A, Ogawa H 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1978
- [27] Guo Q J, Hillhouse H W, Agrawal R 2009 *J. An. Chem. Soc.* **131** 11672
- [28] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165211
- [29] Paier J, Asahi R, Nagoya A, Kresse G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115126
- [30] Guillén C, Herrero J 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 225
- [31] Jean F, Guillemoles O, Pierre C, Alain L, Kamel F, Frederic B, Jacques V, Daniel L 1996 *J. Appl. Phys.* **9** 79
- [32] Nadenau V, Braunger D, Hariskos D, Kaiser M, Köble C, Oberacker A, Ruck M, Rühle U, Schöffler R, Schmid D, Walter T, Zweigart S, Schock H W 1995 *Prog. Photovolt.* **3** 363
- [33] Tuttle J R, Albin D S, Goral J P, Noufi R 1990 21th *IEEE Photovoltaic Specialists Conference Kissimmee*, May 21—25, 1990 p748
- [34] Ingrid R, Miguel A C, Brian E, Clay D, John S, Craig L P, Bobby T, Rommel N 2008 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16** 235
- [35] Pawar S M, Moholkar A V, Suryavanshi U B, Rajpure K Y, Bhosale C H 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 560
- [36] Stratieva N, Tzvetkova E, Ganchev M, Kochev K, Tomov I 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **45** 87
- [37] Fiederling R, Keim R, Reuscher G, Ossau W, Schmidt G, Waag A, Molenkamp L W 1999 *Nature* **402** 787
- [38] Rincón C, Hernández E, Wasim S M, Molina I 1998 *Phys. Chem. Solids* **59** 1015
- [39] Müller J, Nowoczin J, Schmitt H 2006 *Thin Solid Films* **496** 364
- [40] Lincot D, Meier H G, Kessler J, Vedel J, Dimmler B, Schock H W 1990 *Sol. Energy Mater.* **20** 67
- [41] Guillen C, Herrero J, Lincot D 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 359
- [42] Scragg J J, Dale P J, Peter L M 2009 *Thin Solid Films* **517** 2481
- [43] Zhang J, Shao L X 2009 *Sci. China Ser. E* **52** 269
- [44] Katagiri H, Sasaguchi N, Hando S, Hoshino S, Ohashi J, Yokota T 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49** 407
- [45] Kumar Y B K, Babu G S, Bhaskar P U, Raja V S 2009 *Phys. Status Solidi A* **206** 1525
- [46] Nakayama N, Ito K 1996 *Appl. Surf. Sci.* **92** 171

In situ growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by reactive magnetron co-sputtering for solar cells*

Zhang Kun Liu Fang-Yang Lai Yan-Qing[†] Li Yi Yan Chang Zhang Zhi-An Li Jie Liu Ye-Xiang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 22 April 2010; revised manuscript received 21 May 2010)

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films have been first *in situ* grown by reactive magnetron co-sputtering and its characterizations has been carried out by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), scan electron microscope (SEM), optical transmittance and electronic measurement. It was observed that the grown film shows homogeneous, compact surface morphology, and consists of large columnar grains throughout the thickness. The atom ratio $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ is about 1, while Zn/Sn is larger than 1 and decreases with the increase of substrate temperature. XRD analysis indicates that the grown film exhibits strong preferential orientation along (112) plane and the structural properties depend on growth temperature and $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ ratio. The *in situ* grown CZTS film has an optical absorption coefficient higher than 10^4cm^{-1} , and the optical band gap becomes narrow with the increase of substrate temperature and achieves $(1.51 \pm 0.01) \text{eV}$ at 500°C . The conduction type of the CZTS films is p-type and the value of carrier concentration is comparable with values of device quality CIGS.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, reactive magnetron co-sputtering, *in situ* growth, solar cell

PACS: 88.40.jn, 88.40.H-, 81.15.Cd

* Project supported by the Key Program of the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 09JJ3110).

[†] Corresponding author. E-mail: 13975808172@126.com