

铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展

刘浩 薛玉明 乔在祥 李微 张超 尹富红 冯少君

Progress of application research on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film and its devices

Liu Hao Xue Yu-Ming Qiao Zai-Xiang Li Wei Zhang Chao Yin Fu-Hong Feng Shao-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 068801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.068801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

[progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

钙钛矿太阳电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

[Pre-synthesized quantum dot deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

[Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter](#)

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

[Factors influencing the stability of perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

综述

铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展*

刘浩¹⁾²⁾ 薛玉明^{1)†} 乔在祥^{2)‡} 李微²⁾ 张超²⁾ 尹富红¹⁾²⁾ 冯少君¹⁾

1) (天津理工大学电子信息工程学院, 天津 300384)

2) (天津电源研究所, 天津 300384)

(2014年9月16日收到; 2014年10月21日收到修改稿)

铜锌锡硫薄膜材料组成元素储量丰富, 环境友好, 成本低廉, 成为最具前景的薄膜材料之一. 目前, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) 薄膜太阳电池的最高转换效率已经达到 12.6%. 本文总结了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 的发展历史, 依次介绍了 CZTS 薄膜材料的结构特性、光学特性、电学特性、界面特性和 Na 对 CZTS 薄膜的影响, 详细介绍了 CZTS 薄膜的制备方法及其器件应用的最新研究进展, 总结了目前 CZTS 薄膜太阳电池发展中存在的问题, 展望了今后的研究方向.

关键词: 铜锌锡硫, 特性, 制备, 器件

PACS: 88.40.H-, 88.40.jn, 88.40.hj, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.64.068801

1 引言

在过去的几十年中, 基于 CdTe ^[1] 和 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)^[2-4] 吸收层材料的薄膜太阳电池得到了非常快速的发展, 而且已经实现了商业化. 但是, 由于 Cd 有毒, In, Ga, Te 为稀有金属, 导致基于这些薄膜材料光伏器件的产业化受到了制约. 因此, 寻找一种安全环保、原料储量丰富的薄膜材料成为了研究热点. 四元化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 半导体材料的所有组成元素储量丰富且无毒^[5], 吸收系数大 ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)^[6], 对光的吸收能力强, 最优单结带隙约为 1.5 eV^[7], 能很好地吸收太阳光, 将光能转化为电能, 成为最有潜力的新型绿色光伏材料之一. 目前 CZTS 薄膜太阳电池的最高转换效率已达 12.6%^[8].

2 发展概况

CZTS 薄膜太阳电池器件的结构如图 1 所示.

电池组成自下而上依次为: 衬底、Mo 背电极、p 型的 CZTS 吸收层、n 型的 CdS 缓冲层、本征 ZnO、掺铝 ZnO 窗口层和 Ni/Al 栅电极. 图 2 为 CZTS 薄膜太阳电池转换效率进展图^[7-31], 其转换效率已从最初的 0.66%^[7] 提升到了现在的 12.6%^[8], 有越来越多的学者开展这方面的研究工作.

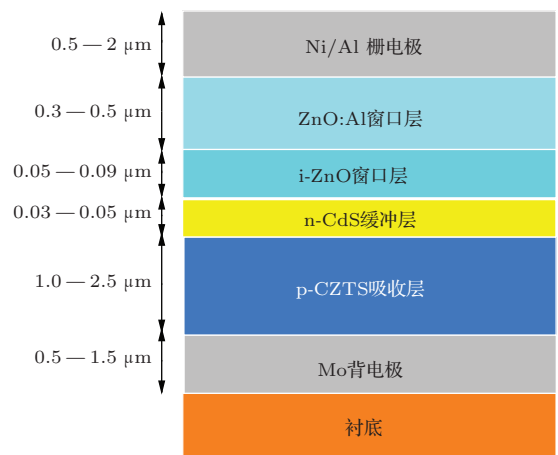


图 1 (网刊彩色) CZTS 薄膜太阳电池器件的结构

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2012AA050701) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: orwell.x@163.com

‡ 通信作者. E-mail: zqxiao@eyou.com

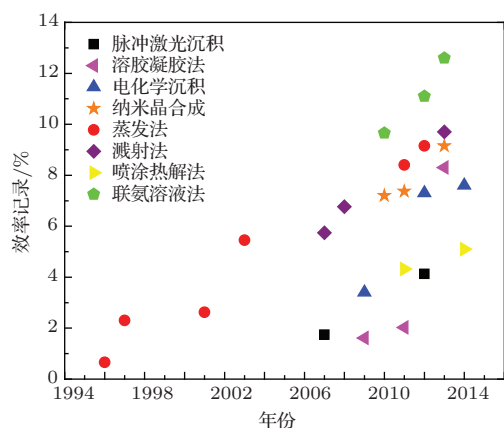


图2 (网刊彩色) CZTS 薄膜太阳能电池转换效率进展 [7-31]

CZTS 薄膜太阳能电池的发展大致可以分为三个阶段:

第一阶段是1996年以前,是研究CZTS薄膜的早期阶段,这一阶段虽没有制备出有效率的CZTS器件,但为以后的研究打下了基础. Nitsche等 [32] 利用碘气相运输的方法成功生长出CZTS单晶,得到的CZTS晶体具有类似于 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 的黝锡矿结构; Ito和Nakazawa [33] 用原子束溅射的方法制备了第一片CZTS薄膜,此薄膜具有(112)择优取向,吸收系数大于 $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,带隙为1.45 eV,所得器件开路电压 V_{oc} 为165 mV.

第二阶段是1996年到2008年,是CZTS薄膜研究的深入阶段,这一阶段蒸发法和溅射法被广泛应用于CZTS薄膜的制备,器件效率不断提高. Katagiri等 [9] 运用电子束蒸发法制备了第一个CZTS器件,转换效率达到0.66%. 接着他们通过不断优化吸收层的制备工艺,得到了转换效率分别为2.62% [10] 和5.45% [11] 的CZTS薄膜太阳能电池. 基于蒸发法取得的成功,他们又成功研究开发了CZTS薄膜的溅射方法,得到了转换效率分别为5.74% [12] 和6.77% [13] 的CZTS薄膜太阳能电池.

第三阶段是2010年开始至今,热蒸发法和联氨溶液法制备CZTS薄膜取得了非常重要的突破. IBM公司采用热蒸发法制备了效率为8.4% [21] 的器件,美国国家能源部可再生能源实验室(NREL)采用热蒸发法制备了效率为9.15% [16] 的器件; IBM公司采用联氨溶液法制备了效率为9.66% [15] 的器件,通过不断优化将效率提高至12.6% [8]. 目前这两种方法制备CZTS薄膜太阳能电池的转换效率分别达到了真空法和非真空法制备CZTS薄膜太阳能电池的世界纪录.

3 材料的性质

3.1 结构特性

如图3所示,CZTS的晶胞结构与CIS相似,但更为复杂,结构中Zn和Sn占据原来In原子的格点位置. CZTS薄膜主要包括锌黄锡矿和黝锡矿两种基本结构,这两种结构又有着相似的结构,只是Cu原子和Zn原子的分布不同 [34].

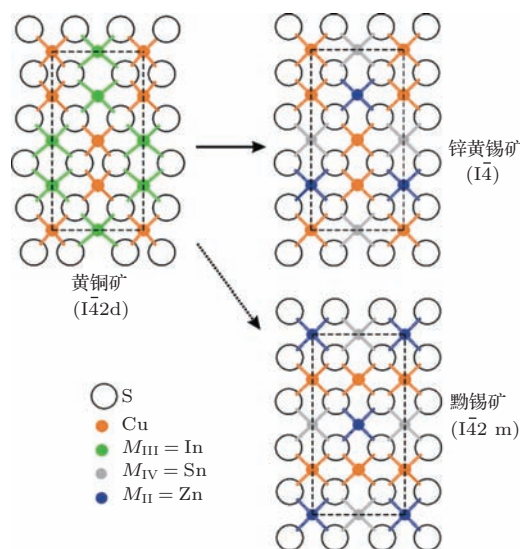


图3 (网刊彩色) 黄铜矿结构、锌黄锡矿结构和黝锡矿结构示意图 [34]

Walsh等 [35] 研究了CZTS薄膜的晶格缺陷,指出在CZTS薄膜生长过程中会产生各种缺陷,主要包括:空位缺陷 V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S} ; 替位缺陷 Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} , Sn_{Zn} ; 间隙缺陷 Cu_i , Zn_i , Sn_i . 在这些缺陷中, V_{Cu} 和 Cu_{Zn} 缺陷比较多,但是由于 Cu_{Zn} 的形成能小于 V_{Cu} ,使得 Cu_{Zn} 的浓度大于 V_{Cu} 的浓度,因此 Cu_{Zn} 是CZTS薄膜的主要缺陷. V_{Cu} 和 Cu_{Zn} 缺陷能级均为受主能级, V_{Cu} 的缺陷能级比 Cu_{Zn} 的更接近价带顶,这也是CZTS材料为p型半导体的主要原因.

虽然锌黄锡矿结构与黄铜矿结构都是基于闪锌矿结构 [36],使得CZTS薄膜与CIGS薄膜在结构上有很大的相似性,但是CZTS薄膜在组分上只有很小的容忍度 [37,38],在相图上只有很小的单晶区域 [39],如图4所示. 如果超出此区域会产生大量的二元相和三元相,如 CuS , Cu_2S , ZnS , SnS , SnS_2 和 Cu_2SnS_3 等 [39]. 所以对如今的制备工艺来说,组分的精确控制是至关重要的,这其中包括沉积速率的控制和可挥发性元素的控制等.

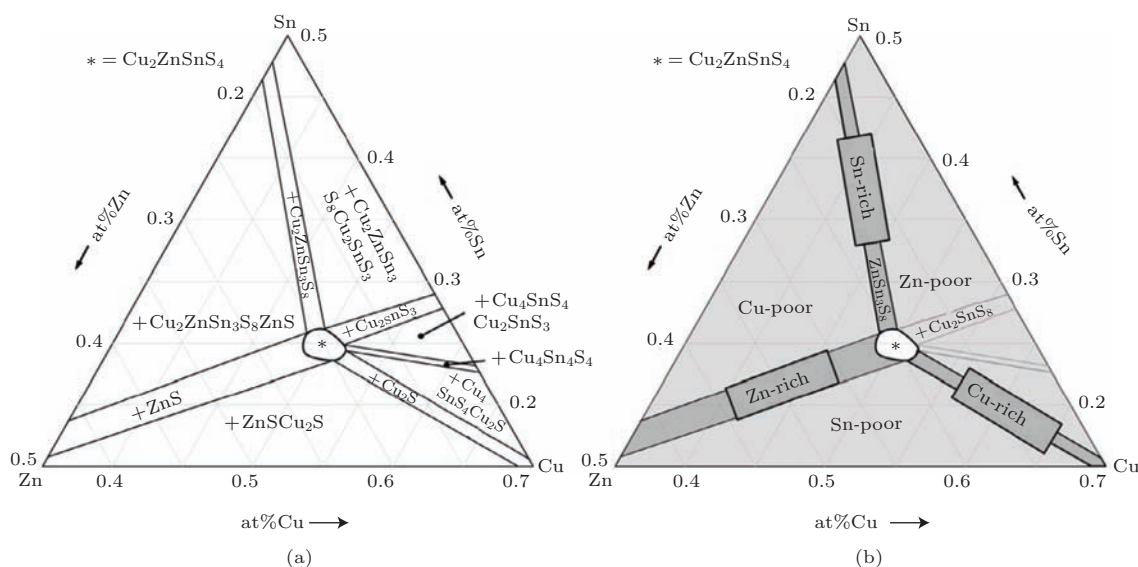


图 4 (a) 在 400 °C 下包含二次相的 CZTS 相图 [39]; (b) 包含组分变化的 CZTS 相图 [39]

在 CZTS 的制备过程中,“贫铜富锌”的条件下制备出的薄膜及器件性能较好 [40-45], 但要保证薄膜富锌, 就很容易产生含锌的二次相, 如 ZnS, ZnSe, 但它们产生的位置会对电池性能造成不同的影响. NREL [46] 采用一步共蒸发工艺制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) 薄膜, 对比研究了富锌条件下沉积 CZTSe 薄膜的不同结构特性. 结果显示, 两种情况均会形成 ZnSe 二次相, 而且 ZnSe 晶粒会存在于吸收层的底部和表面. 一方面, 如果沉积的开始阶段 Zn 沉积速率相对高, ZnSe 会在底部存在, 随着沉积的进行, 若 Cu 不能足够地补充来消耗 ZnSe, 这些 ZnSe 晶粒可能掩埋在薄膜中; 另一方面, 如果沉积的开始阶段 Cu 沉积速率相对高, 而随着沉积的进行过量补充 Zn, 会产生存在于表面的 ZnSe. 若使薄膜富锌, ZnSe 几乎是不可避免的, 但只要 ZnSe 的晶粒凝结在吸收层的底部, 器件的性能不会受到影响; 如果较大的 ZnSe 晶粒位于吸收层的表面, 器件性能会明显下降, 这时开路电压 (V_{oc}), 短路电流 (J_{sc}) 和填充因子 (FF) 都会减小, 光电转换效率下降.

CZTS 薄膜在一定温度下易分解 [47-49], 这种分解反应会导致二次相的形成, 如 Cu_xS 和 ZnS; 而且 CZTS 薄膜中存在易挥发元素, 如 Sn, 在制备的过程中如果 Sn 二次蒸发又不能及时补充, 薄膜会缺 Sn, 也会造成二次相的形成, 这些二次相会降低器件的性能. Jung 等 [50] 使用一步共蒸发工艺制备 CZTSSe 薄膜太阳能电池, 最高转换效率为 2.88%. 俄歇电子能谱 (AES) 测试显示出薄膜在

773 K 温度下包含 Cu_xSe 相和 ZnSe 相, 这可能是由于 CZTSe 分解形成的, 也可能是由于制备过程中 Sn 的损耗造成的. 而在 643 K 的温度下 CZTSe 和 Mo 的界面处 Zn 和 Se 浓度的相对增加, 这说明可能会形成 ZnSe 二次相. 最后, 通过对比效率分别为 1.79% 和 2.88% 的两个电池, 发现 ZnSe 二次相较少的器件效率较高. Redinger 等 [51] 在镀 Mo 的玻璃衬底上共蒸 Cu, Zn, Sn 和 Se, 为了减小退火过程中 CZTSe 分解的影响和 Sn 的二次蒸发, 在已经形成的 CZTSe 薄膜上制备 SnSe_2 层, 最后将样品退火 30 min, 制备了效率为 5.1% 的器件.

在用三步法制备 CIGS 薄膜过程中, 第二步薄膜会经历富铜过程, 过量的 Cu 以二次相 Cu_xSe 的形式存在, 当温度高于 523 °C 时, Cu_xSe 以液相形式存在, 而第三步会使 Cu_xSe 完全消耗掉, 形成满足化学计量比的薄膜. 这种液相的 Cu_xSe 存在下的 CIGS 薄膜的再结晶可以得到柱状大晶粒, 改善薄膜质量 [52,53]. 而在 CZTS 薄膜的制备过程中, 对 Cu_xSe 的控制也至关重要, 这不仅关系到此二次相的存在与否, 而且对晶粒生长起着重要作用. Kaune 等 [54] 采用多步共蒸发工艺制备 CZTSe 薄膜, 利用激光光散射 (LLS) 测试仪在线监测薄膜的生长. 研究发现, CZTSe 的形成可以分为三个阶段, 如图 5 所示. 开始 Cu 过量, 生成 Cu_{2-x}Se (65%) 和 ZnSe (35%); 随后 Sn 开始进入薄膜, Cu_{2-x}Se -ZnSe 层转变为 CZTSe, 此时 Cu_{2-x}Se 未完全消耗, 仍作为二次相存在, 但薄膜晶粒尺寸变大, 这是由于 Cu_{2-x}Se 辅助了晶粒生长; 最后 Cu_{2-x}Se 完全消

耗, 形成 CZTSe 薄膜, 晶粒尺寸稍有增大, 但薄膜表面存在 ZnSe 薄层.

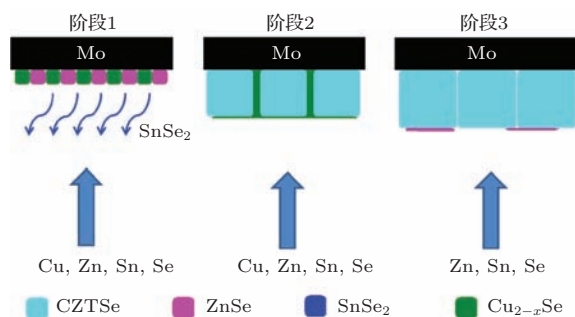


图5 (网刊彩色) 多步蒸发法制备 CZTSe 薄膜的三个反应阶段 [54]

3.2 光学特性

三元的 CIS 薄膜的带隙为 1.04 eV, 通过适量的 Ga 取代 In, 其带隙可在 1.04—1.67 eV 范围内连续调整 [55,56], 而通过适量 S 取代 Se, 其带隙可在 1.04—1.5 eV 范围内调整; 对 CZTS 薄膜和 CZTSe 薄膜, 带隙分别在 1.5 eV [7,57,58] 和 1.0 eV [7,59] 左右, 通过 CZTS 薄膜中 Se 的引入, 其带隙可在 1.0—1.5 eV 范围内变化 [60-62]. 一开始, 由于对 CZTS 薄膜的光学特性理解的还不是很清楚, 对其带隙大小, 不同的研究组给出了不同的测量结果. 如对 CZTSe 薄膜, 很多测量结果显示其带隙在 1.5 eV [24,63-65] 左右, 直至 2009 年, Chen 等 [66] 和 Ahn 等 [67] 才揭示了其带隙在 1.0 eV 左右. Park 等 [68] 在玻璃衬底上共蒸 Cu, Zn, Sn 和 Se 元素, 衬底温度在 200—370 °C 变化, 研究了衬底温度对薄膜带隙的影响, 发现随着生长条件的变化样品的结晶质量会有很大不同, 随后对样品进行了光致发光

谱 (PL 谱) 和电调制反射谱 (ER 谱) 测试, 分析出 CZTSe 的带隙约为 1 eV, 并且在 90 K 温度下带隙为 1.07 eV, 室温下带隙为 0.99 eV.

CIGS 是以一种直接带隙材料, 其对可见光的吸收系数可达 10^5 cm^{-1} 数量级, 而 CZTS 薄膜对光吸收能力同样较好, 大于 10^4 cm^{-1} . Leitão 等 [69] 使用金属预制层后硫化的方法制备 CZTS 薄膜, 研究了其光学特性. 对于金属预制层, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.9$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.3$, 薄膜贫铜富锌. 使用扫描电子显微镜 (SEM) 研究薄膜的形貌, 发现薄膜结晶质量好且紧密. 在 KCN 刻蚀后观察 SEM 显微图的变化, 清晰地发现 Cu_{2-x}S 二次相被刻蚀掉了. 使用 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的函数关系来估算 CZTS 薄膜的带隙, 使用透射率和反射率来估算吸收系数, 发现薄膜带隙为 1.51 eV, 在 1.75—3.5 eV 的吸收区域内吸收系数在 $3-4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Touati 等 [70] 使用真空热蒸发的方法制备 CZTS 薄膜, 研究了其光学特性. 使用紫外可见近红外分光光度计测试, 发现在可见光和近红外光谱范围内薄膜拥有高吸收系数, 在 $10^4-10^5 \text{ cm}^{-1}$ 之间; 也发现当衬底温度升高, 吸收系数增加.

3.3 电学特性

表 1 为不同研究组 [71-80] 给出的 CZTS 薄膜的载流子浓度、迁移率和电阻率, 可以发现薄膜的电学参数变化范围较大, 分别为 $10^{16}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $1-30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $10^{-1}-10^1 \Omega \cdot \text{cm}$. 较低的载流子迁移率说明 CZTS 薄膜太阳能电池的吸收层厚度要小于 CIGS 薄膜太阳能电池的吸收层厚度.

表 1 CZTS 薄膜的电学参数比较

材料	载流子密度/ cm^{-3}	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	参考文献
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.5×10^{17}	2.1	19.4	[71]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.64×10^{18}	7.10	3.8×10^0	[72]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	7.9×10^{19}	5.43	0.14×10^{-1}	[73]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	3.8×10^{18}	12.6	—	[74]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	5.65×10^{16}	15.0	—	[75]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	6.98×10^{16}	12.9	6.96	[76]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	3.9×10^{16}	30.0	5.4	[77]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	3.6×10^{17}	1.4	2.17×10^{-1}	[78]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.798×10^{18}	3.909	0.8882	[79]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.9×10^{19}	0.1	2.0	[80]

3.4 界面特性

CZTS 薄膜与 CdS 薄膜的导带边失调值 (band offset) 在 0.4—0.5 eV 之间, 高于 0—0.4 eV 的最佳范围, 这会导致器件效率下降^[81]. 缓冲层 In_2S_3 或 $\text{ZnS}(\text{O}/\text{OH})$ 与吸收层 CZTS 表现出了更好的晶格匹配, 提高了 CZTS 器件效率^[82,83]. 虽然目前最高转换效率的 CZTS 器件是以 CdS 作为缓冲层, 但发展无 Cd 缓冲层更有利于器件的产业化.

CZTS 会与 Mo 反应, 生成 MoS_x (MoSe_x) 界面层, 较厚的界面层会影响器件的开路电压和串联电阻等^[84]. Yang 等^[85] 在玻璃衬底上的制备 Mo 层, 分别在 180 °C, 370 °C 和 550 °C 下进行退火处理, 后均在 570 °C 硫化 30 min, 制备出 MoS_x 层, 接着使用溅射金属预制层后硫化的方法制备 CZTS 薄膜, 研究 MoS_x 层对电池性能的影响. 他们发现随着退火温度的升高, MoS_2 厚度减小, 当 550 °C 下退火时, 相应的器件效率达 4.07%. IBM 公司^[8] 使用联氨溶液法制备 CZTSSe 器件, 效率从 9.66% 一直提升至 12.6%, 他们发现随着器件效率的提升, $\text{Mo}(\text{S}, \text{Se})_2$ 层的厚度从最初的 300 nm 下降到 185 nm. Scragg 等^[86] 共溅射 CuSn 合金和 Zn 制备 CZTS 薄膜, 他们在器件中添加了 TiN 阻挡层, 有效防止了 CZTS 与 Mo 的反应, 器件效率达到 7.9%. Shin 等^[87] 通过在 Mo 与 CZTSe 间添加 TiN 阻挡层, 在 480—570 °C 下对样品进行退火, 发现退火温度在 570 °C 时 MoSe_2 厚度小且器件效率高, 达到 8.9%. 因此, 对 CZTS 器件来说, 通过不断改进吸收层与背接触层的界面层厚度或添加合适的阻挡层来改善器件效率将是今后的研究方向之一.

3.5 掺 Na 的作用

很多研究机构对 Na 掺入 CZTS 薄膜的作用给出了不同的理论解释, 但目前还没有一个明确的定论. Prabhakar 等^[88] 采用超声波喷雾热解法 (USP) 分别在镀 Mo 的钠钙玻璃 (SLG) 和硼硅酸盐玻璃 (corning borosilicate glass) 上制备 CZTS 薄膜, 对比研究了 Na 对薄膜的晶体结构和电学特性的影响. 研究发现以 SLG 为衬底的 CZTS 薄膜, 由于 Na 离子向薄膜中扩散, 可以钝化晶界, 减少缺陷, 同时 Na 还可以占据 V_{Cu} 形成 Na_{Cu} , 提高空穴浓度, 改善薄膜的电学特性. Li 等^[89] 采用热蒸发的方法, 分别在镀 Mo 的硼硅酸盐玻璃、钠钙玻璃和

钠钙玻璃/Mo/NaF 上制备 CZTSe 薄膜, 进一步研究了 Na 含量对薄膜电学特性和器件性能的影响. 研究发现随 Na 含量的增加, CZTSe 薄膜的费米能级向价带移动, 提高了内建电势, 使开路电压提高, 器件最高效率达到 7.06%.

4 制备方法

铜锌锡硫薄膜的制备方法很多, 可分为两大类: 真空法和非真空法. 真空法主要包括热蒸发法^[90]、溅射法^[91] 和脉冲激光沉积法等^[92]; 非真空法主要包括电化学法^[93]、喷涂热解法^[94]、溶胶凝胶法^[95]、联氨溶液法^[8,15,18] 和丝网印刷法等^[96].

4.1 真空制备方法

4.1.1 蒸发法

蒸发法是指把装有衬底的真空室抽成真空, 使气体压强达到 10^{-2} Pa 以下, 然后加热镀膜, 使其原子或分子从表面气化逸出, 形成蒸汽流, 入射到衬底表面, 凝结成固态薄膜的一种物理沉积方法. 其优点在于易于控制薄膜组分和结构, 但对薄膜的均匀性和元素配比可控性欠佳, 大规模生产时设备投资高, 原料利用率低, 生产成本低, 效率较低, 不利于大规模产业化. 第一个具有器件效率的 CZTS 器件是 Katagiri^[7] 研究组使用电子束蒸发后经硫化法制备出来的. 他们在 150 °C 衬底温度下依次蒸发 Zn/Sn/Cu 制备叠层结构, 随后在含 5% H_2S 的 N_2 气氛中 500 °C 下硫化退火, 器件效率仅 0.66% ($V_{\text{oc}} = 400$ mV). 随后他们将衬底温度提高到 400 °C, 叠层结构改为 ZnS/Sn/Cu, 效率提高到 2.62% ($V_{\text{oc}} = 735$ mV)^[14]. 后来他们优化硫化温度为 520 °C, 效率提升至 4.53%^[97]. 进一步他们使用不锈钢炉取代石英玻璃管炉, 涡轮泵取代机械泵, 在 Mo 和 ZnS 间增加 Na_2S 层, CdI_2 取代 CdSO_4 制备 CdS, 效率进一步提升至 5.45%^[11]. Shin 等^[21] 使用热蒸发法制备 CZTS 薄膜, 随后将样品在 570 °C 下退火 5 min, 得到了 600 nm 厚 CZTS 薄膜, 最终制备了效率为 8.4% 的器件. 2012 年, Repins 等^[16] 采用真空热蒸发的方法, 共蒸发 Cu, Zn, Sn, Se, 制备 CZTSe 全面积光伏器件, 转换效率达到了 9.15%, 这也是目前采用热蒸发方法制备 CZTS 薄膜太阳能电池的世界纪录. 图 6 是效率为 9.15% 的器件的吸收层 CZTSe 薄膜 SEM 图, 可

以发现薄膜晶粒为柱状大晶粒, 尺寸在 0.5—1 μm , 且贯穿整个薄膜, 薄膜表面平整.

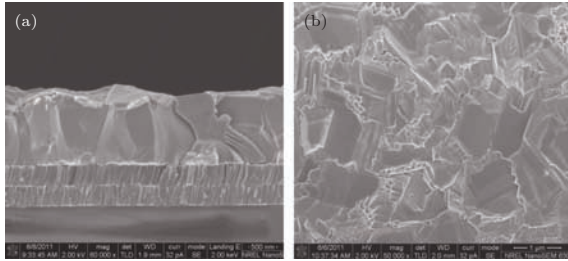


图6 CZTSe 薄膜的 SEM 图 (a) 断面形貌; (b) 表面形貌 [16]

本课题组也一直致力于铜锌锡硫薄膜材料的研究, 在聚酰亚胺 (PI) 柔性衬底上, 采用热蒸发法, 共蒸 Cu, ZnS, Sn, Se 四种材料制备 CZTSSe 薄膜. 图 7 (a) 和 (b) 分别为本课题组制备的 CZTSSe 薄膜的表面和断面形貌, 薄膜表面平整, 晶粒大小均匀, 呈柱状, 贯穿整个薄膜, 薄膜厚度约为 1 μm . 图 8 为 CZTSSe 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图, 薄膜结晶质量良好, 出现 CZTSe 的 (112), (220)/(224) 和 (312)/(116) 三个最强峰.

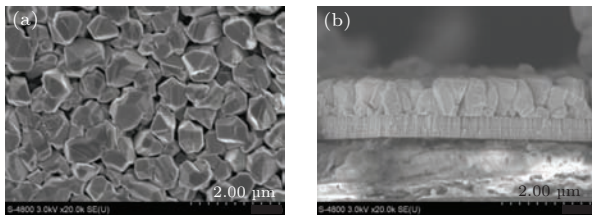


图7 CZTSSe 薄膜的 SEM 图 (a) 表面形貌; (b) 断面形貌

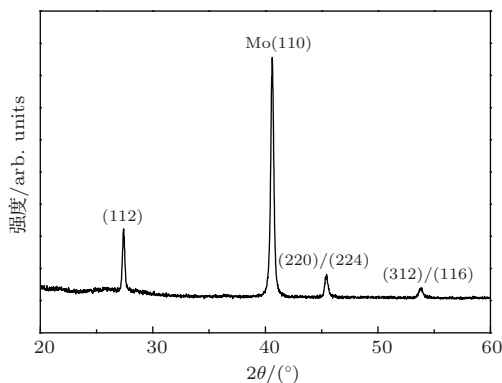


图8 CZTSSe 薄膜的 XRD 图

4.1.2 溅射法

溅射法是指在真空室中利用荷能粒子轰击靶表面, 使被轰击出的粒子在衬底上沉积的技术. 其优点在于容易控制薄膜成分, 所制备的薄膜均

匀性好、致密性好, 工艺重复性好. 溅射法制备 CZTS 薄膜一般分为两步: 首先制备金属预制层或者是二元硫化物的预制层, 再将制备的预制层在硫化炉中进行高温硫化. 2007 年, Katagiri [12] 研究组采用射频共溅射 Cu/ZnS/SnS 金属预制层, 后在含 20% H_2S 的 Ar 气氛中 580 $^\circ\text{C}$ 下硫化退火 3 h, 制备的效率为 5.74% 的 CZTS 器件, 提出了贫铜富锌 ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.9$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.25$) 下的制备条件可以改善电池效率. 2008 年, 他们将制备的 CZTS 薄膜用去离子水浸泡数分钟后再沉积 CdS, 发现电池效率提升至 6.77%, 这是由于去离子水浸泡有助于去除 CZTS 表面的高阻氧化物沾污, 从而降低了电池的串联电阻, 改善了电池的短路电流 (J_{sc}) 和填充因子 (FF) [13]. Liu 等 [98] 采用 CZT 金属混合物靶材 ($n(\text{Cu}) : n(\text{Zn}) : n(\text{Sn}) = 2 : 1 : 1$), 运用直流反应溅射金属预制层后硫化的方法制备 CZTS 薄膜, 载流子浓度达到 10^{18} cm^{-3} , 吸收系数高 ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 但制备的薄膜包含 Cu_{2-x}S 和 Cu_3SnS_4 二次相. 2012 年, 美国 AQT 公司 [99] 通过在共溅射化合物靶材 $\text{Cu}_x(\text{S}, \text{Se}), \text{Zn}_x(\text{S}, \text{Se})$ 和 $\text{Sn}_x(\text{S}, \text{Se})$ 制备预制层薄膜, 然后在 SnS 和 S 气氛中 580 $^\circ\text{C}$ 退火制备出效率为 9.3% 的 CZTSSe 器件, 他们发现 S/Se 的比例 ($\text{S}/\text{Se} = 0.55\text{—}1.32$) 对载流子浓度有一定影响. 目前使用溅射方法制备出高效率的 CZTSe 器件是比利时微电子研究中心 [27], 他们通过在玻璃衬底上制备 Mo 薄膜后, 采用溅射法沉积 Cu, Zn 和 Sn 金属层, 随后在 H_2S 气氛中退火处理, 制备的 CZTSe 薄膜厚度约为 1 μm , 器件转换效率达到 9.7%.

4.1.3 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积 (PLD) 是采用高功率密度脉冲的激光对材料进行蒸发, 用以形成薄膜的方法, 一般称为激光蒸镀. 其优点在于激光蒸镀可达到极高的温度, 可蒸发任何高熔点材料, 无污染, 适宜在超高真空下制备高纯薄膜, 但不易于制备大面积薄膜. Pawar 等 [100] 研究了激光入射能量对 CZTS 薄膜特性的影响, 发现随着激光入射能量的增加, 薄膜的结晶质量有所改善, 但当入射能量为 $3.0 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 结晶质量稍有降低. Moholkar 等 [101] 研究了沉积时间和退火对薄膜特性的影响, 沉积时间为 30 min, 在 400 $^\circ\text{C}$ 下退火 1 h 制备的 CZTS 薄膜, 相应的器件效率为 3.14%. 后来他们研究了元素配比对器件效率的影响, Zn/Sn 为 0.1 不变, $\text{Cu}/(\text{Zn} +$

Sn)在0.8—1.2变化,当Cu/(Zn + Sn)为1.1时得到了转换效率为4.13%的CZTS器件^[23].

4.2 非真空制备方法

4.2.1 电化学沉积

电化学沉积(ECD)是一种液相方法,它是指在电场的作用下,一定的电解质溶液中有阴极和阳极构成回路,通过发生氧化还原反应,溶液中的离子沉积到阴极或者阳极表面而形成薄膜的过程.其优点在于不需要真空环境,可在室温下进行,可精确控制薄膜的厚度和化学计量比,设备投资少,原材料利用率高,工艺简单,可实现大面积制备,适合工业化生产.最早使用电沉积制备CZTS薄膜的是Scragg等^[102],他们使用传统的三电极法,利用Ag/AgCl作参比电极,电沉积Cu-Sn-Zn金属预制层,然后在550 °C下硫化退火,器件效率仅为0.8%.Ennaoui等^[22]使用含Cu, Zn和Sn的碱性电解液电沉积金属预制层,将其在含5% H_2S 的Ar气氛中硫化8 h制备CZTS薄膜,器件效率达到3.4%.最近,Jeon等^[29]首先电沉积CZT金属合金预制层,再将其于400—600 °C下硒化,研究了不同硒化温度对器件效率的影响,发现当硒化温度为550 °C时器件效率最高,达到7.6%.华东师范大学^[103]使用电化学沉积Cu-Zn-Sn-S预制层,后在590 °C下硫化15 min制备CZTS薄膜,相应的器件效率达到5.5%.

4.2.2 喷涂热解法

喷涂热解法是指将前驱体溶液进行雾化,再喷射到加热的衬底上,前驱体溶液进行热分解反应而形成薄膜,所需设备简单,成本低,可实现大面积制备薄膜.最近,Zeng等^[28]用 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl和硫脲作前驱体溶液,衬底加热温度为280 °C,再将沉积好的CZTS薄膜在Se的气氛中520 °C下退火12 min,得到了效率为5.1%的CZTSSe器件. Kim等^[104]用 $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 和硫脲作前驱体溶液($CuCl_2 : ZnCl_2 : SnCl_4 \cdot 5H_2O : SC(NH_2)_2 = 1.8 : 1 : 1 : 10$),衬底加热温度为450 °C,制备CZTS薄膜,再将衬底温度升至530 °C,制备CZTSe薄膜,进而研究了硒化时间对CZTSe器件效率的影响,当硒化时间为25 min时器件效率达到2.39%,而15 min硒化只得到0.27%的器件效率.

因此,通过调节硒化时间来实现更高的转换效率将是今后一个值得研究的方向.

4.2.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是通过溶质与溶剂发生醇解或水解反应,生成包含有纳米级别粒子的溶胶,在一定条件下缩聚形成凝胶,再进行相应的后处理旋涂成膜的方法.这种方法的优点是溶胶凝胶过程可在低温下进行,所制备的薄膜均匀性好,但所用原料价格昂贵,若原料为有机物还对健康有害,整个溶胶凝胶所需时间也较长. Tanaka等^[41]将醋酸铜,醋酸锌和氯化锡作为溶胶凝胶的起始材料,加入乙二醇-甲醚的溶剂中制成预制溶液,500 °C下退火硫化制备CZTS薄膜,器件效率仅为1.01%.两年后,他们进一步研究了预制溶液化学组分对薄膜形貌和光学性质影响,即当预制溶液贫铜时($Cu/(Zn+Sn) < 0.8$),薄膜获得大晶粒,器件效率提升至2.03%^[30].最近,中南大学^[105]提出一种具有低成本、高产出并且无毒环保的化学溶液方法,基于金属-硫脲-氧络合物的热分解反应的溶胶-凝胶方法来制备CZTS薄膜及电池器件,取得了目前此方法制备CZTS器件的最高转换效率6.32%.

4.2.4 联氨溶液法

联氨溶液法具有高度毒性的化学反应,操作时必须使用合适有效的防护设备来防止气体或液体的物理接触.具体实验方法是将含组成元素的多层薄膜溶解在溶液中,再将其旋涂在衬底上,最后高温退火制备薄膜.其优点在于无须真空环境和昂贵的高真空设备,能耗低,原材料的利用率相对较高,容易控制元素配比,所制备薄膜均匀性好,但需要使用危险的化学试剂,而且薄膜制备过程中会产生不可避免的缺陷.近年来IBM公司使用这种方法制备CZTS薄膜做了很多工作,在效率上也取得了很大的突破.2010年,他们将 Cu_2S-S (1.2 M)和 $SnSe-Se$ (0.57 M)溶于联氨溶液中,然后添加Zn粉末进入溶液形成 $ZnSe(N_2H_4)$ 悬浊液,再将此悬浊液旋涂成膜后540 °C退火制备CZTSSe薄膜,器件效率达到9.66%^[15].接着他们改进制备方法,用锌盐取代锌粉末制备 $ZnSe(N_2H_4)$ 纯溶液,制备CZTSSe薄膜,改善了薄膜的均匀性和结构,器件效率提高至10.6%^[106].然后他们通过改善薄膜的

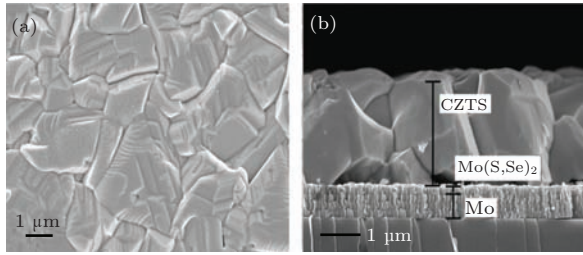


图9 CZTSSe薄膜的SEM图 (a) 表面形貌; (b) 断面形貌 [8]

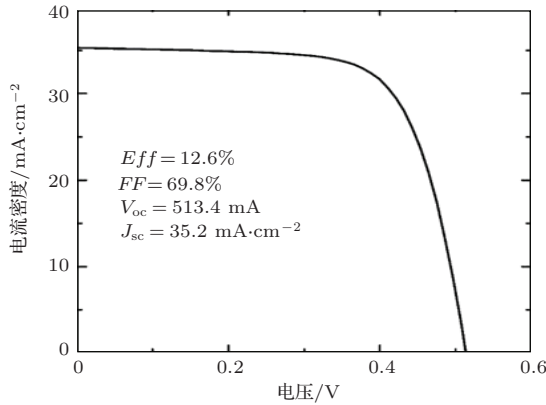


图10 效率为12.6%的CZTSSe器件的J-V曲线 [8]

结晶质量, 优化元素配比, 改善了器件的 J_{sc} 和 FF , 效率进一步提高到11.1% [18]. 最近, 他们又通过优化窗口层(TCO)和缓冲层(CdS)的厚度提高了

光子的透过率, 器件转换效率达到12.6% [8], 这也是目前CZTS薄膜太阳能电池转换效率的世界纪录. 图9为效率为12.6%器件的吸收层CZTSSe薄膜的表面和断面SEM图, 可以发现薄膜表面密集无针孔, 晶粒尺寸1—2 μm , 贯穿整个薄膜, 但是在CZTSSe与Mo界面处存在少量空洞, 薄膜还需进一步优化. 图10为效率为12.6%器件的J-V曲线.

4.3 其他制备方法

除了以上制备方法外, 上海交通大学 [107] 在柔性衬底上采用丝网印刷法成功制备了CZTS薄膜, 相应的器件效率为0.49%. 中南大学 [108] 在柔性衬底上采用连续离子层吸附反应法制备CZTS薄膜, 器件转换效率达到2.42%, 这也是目前柔性衬底制备CZTS器件的最高效率.

表2给出了不同制备方法制备CZTS相关太阳能电池的器件参数, 可以发现, 引入Se后的CZTSe和CZTSSe薄膜作为吸收层的电池效率更高. Chen等 [109] 指出其原因一方面是由于 $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ 缺陷对的影响, CZTSe的导带边比CZTS低, 因此CZTSe中的电子俘获效应弱; 另一方面, 深能级缺陷 $\text{Sn}_{\text{Zn}}^{+2}$ 和 $\text{V}_{\text{Se}}^{+2}$ 在CZTSe中的形成能比CZTS中高, 所以CZTSe中的复合中心相对少.

表2 不同制备方法制备CZTS薄膜太阳能电池的器件参数

制备方法	材料	V_{oc}/mV	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$FF/\%$	$\eta/\%$	研发机构
蒸发法	CZTS	661	19.5	65.8	8.4	IBM [21]
溅射法	CZTS	667	19.6	60.0	7.9	Central South University [110]
电化学沉积	CZTS	567	22.0	58.1	7.3	IBM [24]
脉冲激光沉积	CZTS	700	10.1	59.0	4.13	Shivaji University [23]
溶胶凝胶法	CZTS	680	15.23	61.0	6.32	Central South University [105]
化学气相沉积	CZTS	658	16.5	55.0	6.03	Toyota Central R&D Labs [111]
电纺丝法	CZTS	455	26.5	51.3	6.18	National Cheng Kung University [112]
连续离子层吸附反应法	CZTS	477	11.29	45.0	2.42	Central South University [108]
蒸发法	CZTSe	377	37.4	64.9	9.15	NREL [16]
溅射法	CZTSe	410	38.9	61.0	9.7	IMEC [27]
喷雾热解法	CZTSe	360	16.91	—	2.39	University of Incheon [104]
电化学沉积	CZTSe	380	35.1	57.0	7.6	KIST [29]
溅射法	CZTSSe	—	—	—	9.3	AQT Solar [99]
溶胶凝胶法	CZTSSe	440	31.1	60.0	8.3	WA University [25]
联氨溶液法	CZTSSe	513.4	35.2	69.8	12.6	IBM [8]
纳米晶合成	CZTSSe	401	36.0	63.4	9.15	Purdue University [26]
丝网印刷法	CZTSSe	404	35.1	63.7	9.00	Purdue University [113]
喷雾热解法	CZTSSe	370	27.29	50.6	5.1	Nanyang Technological University [28]

5 总结与展望

CZTS 薄膜是一种元素含量丰富且无毒、环境友好且极具潜力的低成本薄膜太阳能电池材料. 其制备方法多样, 可采用各种真空和非真空方法, 工艺选择范围广, 成本降低空间大. 但目前对 CZTS 薄膜太阳能电池还处于实验室研究阶段, 尚存在的科研技术问题及发展方向主要有:

1) 与 CIGS 薄膜不同, CZTS 薄膜对组分的容忍度很低, 在制备 CZTS 过程中, 元素组分稍有偏离, 所形成的化合物除 CZTS 以外, 还会包括许多二元和三元化合物, 因此, 通过改进薄膜制备工艺实现对组分的精确控制至关重要;

2) 目前基于真空方法和非真空方法制备的 CZTS 吸收层, 器件转换效率最高的分别是由热蒸发法和联氨溶液法制备, 热蒸发法制备 CZTS 薄膜具有成膜质量好且薄膜组分易于控制等优势, 但是在制备过程中存在易挥发元素的二次蒸发, 这一直是阻碍热蒸发法制备 CZTS 器件效率进一步提高的原因之一; 而相比之下, 联氨溶液法无须真空环境, 易于控制薄膜的均匀性和元素配比, 元素的挥发问题相对小, 这也是为什么目前转换效率最高的 CZTS 器件是由联氨溶液法制备出来的, 但这种方法制备过程毒性较大, 不利于薄膜的产业化; 今后对于热蒸发法, 需要进一步优化制备工艺, 争取在效率上取得更大突破; 而对于联氨溶液法, 需要寻找其他反应物来替代毒性反应物, 早日实现 CZTS 薄膜的产业化;

3) CZTS 薄膜制备过程中会形成二次相, 这会对器件性能产生影响; 目前对这些二次相的基本性质、形成机理和它们产生的影响研究的还不是很透彻, 如何控制这些二次相的形成将成为研究重点之一;

4) CZTS 薄膜与 CdS 的界面, 目前转换效率较高的 CZTS 薄膜太阳能电池还是用 CdS 作为缓冲层材料, 但是 CZTS 薄膜与 CdS 薄膜间存在界面复合, 这会损害器件性能, 因此可以用其他缓冲层材料来优化器件性能;

5) CZTS 薄膜与 Mo 的界面, 研究表明^[86], CZTS 会与 Mo 发生反应, 生成 Cu_2S , ZnS , SnS 和 MoS_2 , 且这个反应不可逆, 会在 CZTS 薄膜底部形成许多二次相, 这些二次相的存在会严重损害电池性能, 因此可以考虑使用合适的阻挡层来钝化界面

反应或者寻找更合适的材料来作为 CZTS 器件的背电极;

6) 掺 Na 的作用, 向 CZTS 薄膜中掺 Na, 薄膜的电学特性和器件的效率都会得到改善, 可以通过调节薄膜中掺 Na 的比例和工艺进一步改善器件性能.

CZTS 薄膜太阳能电池的发展需要投入更多的研究精力, 努力克服目前存在的一些问题, 制备出转换效率高、生产成本低、安全环保的 CZTS 薄膜太阳能电池.

参考文献

- [1] Zhao S S, Huang Z P, Sun L, Sun P C, Zhang C J, Wu Y H, Cao H, Wang S L, Chu J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 188801 (in Chinese) [赵守仁, 黄志鹏, 孙雷, 孙朋超, 张传军, 邬云华, 曹鸿, 王善力, 褚君浩 2013 物理学报 **62** 188801]
- [2] Liu F F, He Q, Zhou Z Q, Sun Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 067203 (in Chinese) [刘芳芳, 何青, 周志强, 孙云 2014 物理学报 **63** 067203]
- [3] Liu F F, Sun Y, He Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 047201 (in Chinese) [刘芳芳, 孙云, 何青 2014 物理学报 **63** 047201]
- [4] Mao Q N, Zhang X Y, Li X G, He J X, Yu P R, Wang D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 118802 (in Chinese) [毛启楠, 张晓勇, 李学耕, 贺劲鑫, 于平荣, 王东 2014 物理学报 **63** 118802]
- [5] Katagiri H, Jimbo K, Maw W S, Oishi K, Yamazaki M, Araki H, Takeuchi A 2009 *Thin Solid Films* **517** 2455
- [6] Chan C P, Lam H, Surya C 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 207
- [7] Friedlmeier T M, Wieser N, Walter T, Dittrich H, Schock H W 1997 *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Specialists Conference* Barcelona, Spain, June 30, 1997 p1242
- [8] Wang W, Winkler M T, Gunawan O, Gokmen T, Todorov T K, Zhu Y, Mitzi D B 2013 *Adv. Energy Mater.* DOI: 10.1002/aenm. 201301465
- [9] Katagiri H, Sasaguchi N, Hando S, Hoshino S, Ohoshi J, Yokota T 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49** 407
- [10] Katagiri H, Saitoh K, Washio T, Shinohara H, Kurumadani T, Miyajima S 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **65** 141
- [11] Katagiri H 2005 *Thin Solid Films* **480** 426
- [12] Jimbo K, Kimura R, Kamimura T, Yamada S, Maw W S, Araki H, Oishi K, Katagiri H 2007 *Thin Solid Films* **515** 5997
- [13] Katagiri H, Jimbo K, Yamada S, Kamimura T, Maw W S, Fukano T, Ito T, Motohiro T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 041201
- [14] Guo Q, Ford G M, Yang W C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W, Agrawal R 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17384

- [15] Todorov T K, Reyter K B, Mitzi D B 2010 *Adv. Mater.* **22** E156
- [16] Repins I, Beall C, Vora N, DeHart C, Kuciauskas D, Dippo P, To B, Mann J, Hsu W C, Goodrich A, Noufi R 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **101** 154
- [17] Moriya K, Tanaka K, Uchiki H 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 5780
- [18] Todorov T K, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T, Zhu Y, Mitzi D B 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 34
- [19] Moritake N, Fukui Y, Oonuki M, Tanaka K, Uchiki H 2009 *Phys. Status Solidi C* **6** 1233
- [20] Xin X, He M, Han W, Jung J, Lin Z 2011 *Angew Chem. Int. Ed.* **50** 11739
- [21] Shin B, Gunawan O, Zhu Y, Bojarczuk N A, Chey S J, Guha S 2013 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **21** 72
- [22] Ennaoui A, Steiner M L, Weber A, Ras D A, Kotschau I, Schock H W, Schurr R, Holzinger A, Jost S, Hock R, Voß T, Schulze J, Kirbs A 2009 *Thin Solid Films* **517** 2511
- [23] Moholkar A V, Shinde S S, Agawane G L, Jo S H, Rajpure K Y, Patil P S, Bhosale C H, Kim J H 2012 *J. Alloys Compd.* **544** 145
- [24] Ahmed S, Reuter K B, Gunawan O, Guo L, Romankiw L T, Deligianni H 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 253
- [25] Xin H, Hillhouse H W 2013 *Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Tampa, Florida, June 16–21, 2013 p0441
- [26] Miskin C K, Carter N J, Yang W C, Hages C J, Stach E, Agrawal R 2013 *Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Tampa, Florida, June 16–21, 2013 p0034
- [27] Marent K, Willems H, http://www2.imec.be/be_en/press/imec-news/imecsollianceimomeccztse.html/ [2014-5-30]
- [28] Zeng X, Tai K F, Zhang T L, Ho C W J, Chen X D, Huan A, Sum T C, Wong L H 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **124** 55
- [29] Jeon J O, Lee K D, Oh L S, Seo S W, Lee D K, Kim H, Jeong J H, Ko M J, Kim B S, Son H J, Kim J Y 2014 *Chem. Sus. Chem.* **7** 1073
- [30] Tanaka K, Fukui Y, Moritake N, Uchiki H 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 838
- [31] Htay M T, Hashimoto Y, Momose N, Sasaki K, Ishiguchi H, Igarashi S, Sakurai K, Ito K 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 032301
- [32] Nitsche R, Sargent D F, Wild P 1967 *J. Cryst. Growth* **1** 52
- [33] Ito K, Nakazawa T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2094
- [34] Mitzi D B, Gunawan O, Todorov T K, Wang K J, Guha S 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1421
- [35] Walsh A, Chen S Y, Wei S H, Gong X G 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 400
- [36] Hsu W C, Repins I, Beall C, DeHart C, Teeter G, To B, Yang Y, Noufi R 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **113** 160
- [37] Gödecke T, Haalboom T, Ernst F 2000 *Zeitschrift für Metallkunde* **91** 622
- [38] Olekseyuk I D, Dudchak I V, Piskach L V 2004 *J. Alloys Compd.* **368** 135
- [39] Abermann S 2013 *Sol. Energy* **94** 37
- [40] Katagiri H, Jimbo K, Tahara M, Araki H, Oishi K 2009 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1165** 1165-M04-01
- [41] Tanaka K, Oonuki M, Moritake N, Uchiki H 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 583
- [42] Ki W, Hillhouse H W 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 732
- [43] Wang H 2011 *Int. J. Photoenergy* **2011** 801292
- [44] Katagiri H 2012 *3rd International Conference on Photonics* Penang, October 1–3 2012 p345
- [45] Delbos S 2012 *EP. J. Photovolt.* **3** 35004
- [46] Hsu W C, Repins I, Beall C, Teeter G, DeHart C, To B, Yang Y, Noufi R 2012 *Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Austin, Texas, June 3–8, 2012 p675
- [47] Weber A, Mainz R, Schock H W 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 013516
- [48] Redinger A, Siebentritt S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 092111
- [49] Redinger A, Berg D M, Dale P J, Siebentritt S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 3320
- [50] Jung S H, Gwak J, Yun J H, Ahn S J, Nam D H, Cheong H, Ahn S K, Cho A, Shin K S, Yoon K H 2013 *Thin Solid Films* **535** 52
- [51] Redinger A, Mousel M, Djemour R, Gütay L, Valle N, Siebentritt S 2014 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22** 51
- [52] Klenk R, Walter T, Schock H W, Cahen D 1993 *Adv. Mater.* **5** 114
- [53] Tuttle J R, Contreras M A, Tennant A, Albin D, Noufi R 1993 *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Louisville, Kentucky, May 10–14, 1993 p415
- [54] Kaune G, Hartnauer S, Syrowatka F, Scheer R 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120** 596
- [55] Gloeckler M, Sites J R 2005 *J Phys. Chem. Solids* **66** 1891
- [56] Liska P, Thampi K R, Grätzel M, Brémaud D, Rudmann D, Upadhyaya H M, Tiwari A N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 203103
- [57] Tanaka T, Nagatomo T, Kawasaki D, Nishio M, Guo Q X, Wakahara A, Yoshida A, Ogawa H 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1978
- [58] Moynihan M, Zoppi G, Miles R, Forbes I 2011 *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference* Hamburg, German, Sep. 5–9, 2011 p2916
- [59] Altosaar M, Raudoja J, Timmo K, Danilson M, Grossberg M, Krustok J, Mellikov E 2008 *Phys. Status Solidi A* **205** 167
- [60] Redinger A, Mousel M, Wolter M H, Valle N, Siebentritt S 2013 *Thin Solid Films* **535** 291
- [61] Timmo K, Altosaar M, Raudoja J, Muska K, Pilvet M, Kauk M, Varema T, Danilson M, Volobujeva O, Mellikov E 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1889
- [62] Redinger A, Berg D M, Dale P J, Djemour R, Gütay L, Eisenbarth T, Valle N, Siebentritt S 2011 *IEEE J. Photovolt.* **1** 200
- [63] Matsushita H, Maeda T, Katsui A, Takizawa T J 2000 *J. Cryst. Growth* **208** 416

- [64] Adhi W R, Kim W S, Lee E S, Munir B, Kim K H 2007 *Phys. Status Solidi A* **204** 3373
- [65] Babu G S, Kumar Y K, Bhaskar P U, Raja V S 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 085023
- [66] Chen S Y, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 041903
- [67] Ahn S J, Jung S H, Gwak J H, Cho A, Shin K, Yoon K H, Park D Y, Cheong H, Yun J H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 021905
- [68] Park D Y, Nam D H, Jung S H, An S J, Gwak J H, Yoon K H, Yun J H, Cheong H 2011 *Thin Solid Films* **519** 7386
- [69] Leitão J P, Santos N M, Fernandes P A, Salomé P M P, da Cunha A F, González J C, Matinaga F M 2011 *Thin Solid Films* **519** 7390
- [70] Touati R, Rabeh M B, Kanzari M 2014 *Energy Procedia* **44** 44
- [71] González J C, Fernandes P A, Ribeiro G M, Abelenda A, Viana E R, Salomé P M P, da Cunha A F 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **123** 58
- [72] Shin S W, Pawar S M, Park C Y, Yun J H, Moon J H, Kim J H, Lee J Y 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 3202
- [73] Swami S K, Kumar A, Dutta V 2013 *Energy Procedia* **33** 198
- [74] Zhou Z, Wang Y, Xu D, Zhang Y 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 2042
- [75] Dhakal T P, Peng C Y, Tobias R R, Dasharathy R, Westgate C R 2014 *Sol. Energy* **100** 23
- [76] Wu X K, Liu W, Cheng S Y, Lai Y F, Jia H J 2012 *J. Semicond.* **33** 022002 (in Chinese) [吴新坤, 柳伟, 程树英, 赖云峰, 贾宏杰 2012 半导体学报 **33** 022002]
- [77] Liu F Y, Li Y, Zhang K, Wang B, Yan C, Lai Y Q, Zhang Z A, Li J, Liu Y X 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 2431
- [78] Tiwari D, Chaudhuri T K, Ray A, Tiwari K D 2014 *Thin Solid Films* **551** 42
- [79] Shi C W, Shi G Y, Chen Z, Yang P F, Yao M 2012 *Mater. Lett.* **73** 89
- [80] Tsega M, Kuo D H 2013 *J. Alloy. Compd.* **557** 142
- [81] Haight R, Barkhouse A, Gunawan O, Shin B, Copel M, Hopstaken M, Mitzi D B 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 253502
- [82] Raulot J M, Domain C, Guillemoles J F 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 2019
- [83] Opanasyuk A, Kurbatov D, Ivashchenko M, Protsenko I Y, Cheong H 2012 *J. Nano-Electron. Phys.* **4** 01024
- [84] Shin B, Zhu Y, Bojarczuk N A, Chey S J, Guha S 2012 *Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Austin, Texas, June 3–8, 2012 p00671
- [85] Yang K J, Sim J H, Jeon B, Son D H, Kim D H, Sung S J, Hwang D K, Song S, Khadka D B, Kim J H, Kang J K 2014 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* DOI: 10.1002/pip.2500
- [86] Scragg J J, Tomas K, Wajen J T, Ericson T, Linnarsson M K, Björkman C P 2013 *Chem. Mater.* **25** 3162
- [87] Shin B, Zhu Y, Bojarczuk N A, Chey S J, Guha S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 053903
- [88] Prabhakar T, Jampana N 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1001
- [89] Li J V, Kuciauskas D, Matthew R Y, Repins I 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 163905
- [90] Hitoshi T, Kikuo M, Hironori K, Akimasa Y, Shigenori F, Shogo I, Hajime S, Koji M, Shigeru N 2014 *Thin Solid Films* **551** 27
- [91] Hiroi H, Sakai N, Kato T, Sugimoto H 2013 *Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Tampa, Florida, June 16–21, 2013 p0864
- [92] Gecys P, Markauskas E, Gedvilas M, Raciukaitis G, Repins I, Beall C 2014 *Sol. Energy* **102** 82
- [93] Farinella M, Inguanta R, Spanò A, Livreri P, Piazza S, Sunseri C 2014 *Energy Procedia* **44** 105
- [94] Majeed K M A, Kumar S, Alhoshana M, Al Dwayyan A S 2013 *Opt. Laser Technol.* **49** 196
- [95] Kahramana S, Çetinkaya S, Podlogar M, Bernik S, Çetinkara H A, Güder H S 2013 *Ceram. Int.* **39** 9285
- [96] Wang Y, Huang Y H, Lee A Y S, Wang C F, Gong H 2012 *J. Alloy. Compd.* **539** 237
- [97] Kobayashi T, Jimbo K, Tsuchida K, Shinoda S, Oyanagi T, Katagiri H 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 783
- [98] Liu F Y, Zhang K, Lai Y Q, Li J, Zhang Z A, Liu Y X 2010 *Electrochem. Solid ST.* **13** 379
- [99] Chawla V, Clemens B 2012 *Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Austin, Texas, June 3–8, 2012 p2990
- [100] Pawar S M, Moholkar A V, Kim I K, Shin S W, Moon J H, Rhee J I, Kim J H 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** 565
- [101] Moholkar A V, Shinde S S, Babar A R, Sim K U, Lee H K, Rajpure K Y, Patil P S, Bhosale C H, Kim J H 2011 *J. Alloys. Compd.* **509** 7439
- [102] Scragg J J, Dale P J, Peter L M 2009 *Thin Solid Films* **517** 2481
- [103] Ge J, Jiang J C, Yang P X, Peng C, Huang Z P, Zuo S H, Yang L H, Chu J H 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **125** 20
- [104] Kim S Y, Kim J H 2013 *Thin Solid Films* **547** 178
- [105] Su Z H 2013 *Ph. D. Dissertation* (Changsha: Central South University) (in Chinese) [苏正华 2013 博士学位论文 (长沙: 中南大学)]
- [106] Todorov T, Sugimoto H, Gunawan O, Gokmen T, Mitzi D B 2014 *IEEE J. Photovolt.* **4** 483
- [107] Zhou Z H, Wang Y Y, Xu D, Zhang Y F 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 2042
- [108] Sun K W, Su Z H, Han Z L, Liu F Y, Lai Y Q, Li J, Liu Y X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 018801 (in Chinese) [孙凯文, 苏正华, 韩自力, 刘芳洋, 赖延清, 李劫, 刘业翔 2014 物理学报 **63** 018801]
- [109] Chen S Y, Walsh A, Gong X G, Wei S H 2013 *Adv. Mater.* **25** 1522
- [110] Zhang K, Su Z, Zhao L, Yan C, Liu F, Cui H, Hao X, Liu Y X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 141101
- [111] Washio T, Shinji T, Tajima S, Fukano T, Motohiro T, Jimbo K, Katagiri H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 4021
- [112] Chen L J, Chuang Y J 2013 *J. Power Sources* **241** 259
- [113] Miskin C K, Yang W C, Hages C J, Carter N J, Joglekar C S, Stach E A, Agrawal R 2014 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* DOI: 10.1002/pip.2472

Progress of application research on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film and its devices*

Liu Hao¹⁾²⁾ Xue Yu-Ming^{1)†} Qiao Zai-Xiang^{2)‡} Li Wei²⁾ Zhang Chao²⁾
Yin Fu-Hong¹⁾²⁾ Feng Shao-Jun¹⁾

1) (*School of Electronics Information Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China*)

2) (*Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300384, China*)

(Received 16 September 2014; revised manuscript received 21 October 2014)

Abstract

Recently, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) has emerged as one of the most promising thin film materials due to its being environment friendly, abundant in storage and low cost. To date, solar cell with up to 12.6% efficiency have been reached with using $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) absorber by hydrazine solution method. In this paper, the structural, optical, electrical, interface layer properties of CZTS thin films are introduced and the effect of sodium diffusion on the CZTS thin film is also discussed. Furthermore, different methods to fabricate CZTS thin films and the corresponding device performances are discussed. Finally, the existing problems and future researches are summarized.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, properties, fabrication, devices

PACS: 88.40.H-, 88.40.jn, 88.40.hj, 81.15.-z

DOI: [10.7498/aps.64.068801](https://doi.org/10.7498/aps.64.068801)

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2012AA050701).

† Corresponding author. E-mail: orwell.x@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: zxqiao@eyou.com