

单靶溅射制备铜锌锡硫薄膜及原位退火研究

赵其琛 郝瑞亭 刘思佳 刘欣星 常发冉 杨敏 陆熠磊 王书荣

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sputtering quaternary compound target and the research of *in-situ* annealing

Zhao Qi-Chen Hao Rui-Ting Liu Si-Jia Liu Xin-Xing Chang Fa-Ran Yang Min Lu Yi-Lei Wang Shu-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 226801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.226801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.226801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多层纳米 AlGaIn 薄膜制备及其场发射性能

Preparations and field emission properties of multilayer AlGaIn nanofilm

物理学报.2016, 65(23): 236803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236803>

基底表面纳米织构对非晶四面体碳膜结构和摩擦特性的影响研究

Effect of ion-beam surface modification technology on the variation of surface texture

物理学报.2015, 64(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.036801>

纳米 FePt 颗粒: MgO 多层复合薄膜的外延生长、微观结构与磁性研究

Epitaxial growth micro-structure and magnetic studies of FePt nanoparticles: MgO multi-layer composite thin films

物理学报.2014, 63(16): 166801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.166801>

氢气引入对宽光谱 Mg 和 Ga 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的特性影响

Influence of H_2 introduction on wide-spectrum Mg and Ga co-doped ZnO transparent conductive thin films

物理学报.2014, 63(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.036801>

不同退火温度下氧化锌薄膜可见发光与 n 型导电研究

Investigation on visible emission and n-type conductivity of ZnO thin films annealed at different temperatures

物理学报.2013, 62(17): 176801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176801>

单靶溅射制备铜锌锡硫薄膜及原位退火研究*

赵其琛 郝瑞亭[†] 刘思佳 刘欣星 常发冉 杨敏 陆熠磊 王书荣

(云南师范大学太阳能研究所, 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南省农村能源工程重点实验室, 昆明 650500)

(2017年5月25日收到; 2017年7月4日收到修改稿)

采用衬底加热溅射铜锌锡硫 (CZTS) 四元化合物单靶制备 CZTS 薄膜, 并研究原位退火对制备薄膜的影响. 结果表明: 在溅射结束后快速升温并保持一段时间, 所得到的样品相比于未原位退火的 CZTS 薄膜结晶质量更好, 且表面更平整致密; 原位退火后的 CZTS 薄膜太阳能电池性能参数也相应地有所提升, 其开路电压 (V_{oc}) 为 575 mV, 短路电流密度 (J_{sc}) 为 8.32 mA/cm², 光电转换效率达到 1.82%.

关键词: 铜锌锡硫, 磁控溅射, 原位退火, 太阳能电池

PACS: 68.35.bg, 68.55.-a, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.66.226801

1 引言

铜锌锡硫 (Cu_2ZnSnS_4 , CZTS) 作为 P 型导电的四元化合物半导体, 具有黄铜矿结构, 与铜铟镓硒 (CIGS) 的黄铜矿结构相似^[1], 其组成元素无毒, 且在地壳中含量丰富, 禁带宽度为 1.5 eV, 具有较大的光吸收系数 (大于 10^4 cm⁻¹)^[2], 理论转换效率可达 32.2%, 被认为是薄膜太阳能电池材料的最佳选择之一^[3]. 从 Ito 和 Nakazaw 报道四元化合物 CZTS 薄膜太阳能电池具有光伏效应后, 用联氨法制备的以 CZTS 为基础的 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ (CZTSSe) 太阳能电池已经达到了 12.6% 的转化效率^[4]. Solar Frontier 通过真空蒸镀后硫化的方法制备出效率为 9.3% 的 CZTS 薄膜太阳能电池^[5]. 已使用多种化学和物理方法来制备 CZTS 薄膜太阳能电池, 在这些技术中, 磁控溅射方法能够较为精准地控制元素组分, 且成膜均匀性好, 这种方法已经在 CIGS 薄膜太阳能电池产业化中获得应用^[6,7]. 磁控溅射沉积 CZTS 薄膜主要有单靶溅射^[8]、多靶顺序溅射^[9] 和共溅射^[10] 三种方法, 其中单靶溅射

因制备过程简单和沉积的薄膜具有稳定的化学比例、平整的表面而备受关注^[11]. 华东师范大学使用单靶溅射制备出效率为 2.85% 的 CZTS 薄膜太阳能电池^[12]. Mohanty 等^[13] 通过溅射单个四元化合物靶 $Cu_{2.5}Zn_{1.5}SnSe_4$, 制备出效率为 4.16% 的薄膜太阳能电池. 日本长冈大学的 Nakamura 等^[14] 使用单靶溅射制备了效率为 4.4% 的薄膜太阳能电池. 磁控溅射四元化合物单靶制备 CZTS 薄膜太阳能电池的效率由中国台湾的国立台湾交通大学保持, 效率达到 5.2%^[15]. 单靶溅射制备 CZTS 薄膜太阳能电池已经取得了一些不错的结果.

在本文中, 实验采用衬底加热溅射 CZTS 四元化合物单靶然后原位退火制备 CZTS 薄膜, 与直接加热溅射制备薄膜相比, 使用原位退火工艺能够有效去除晶体生长过程中产生的缺陷, 有利于控制晶体生长界面, 增大晶粒尺寸, 使制备的薄膜更加平整致密^[16,17]. 实验表明这种方法不仅能够避免外部退火可能造成的污染, 还能够简化薄膜制备工艺, 极大地节约了制备时间, 有益于薄膜太阳能电池的工业化生产.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61774130, 11474248, 61176127, 61006085)、国际科技合作重点项目 (批准号: 2011DFA62380) 和教育部博士点基金 (批准号: 20105303120002) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ruitinghao@semi.ac.cn

2 实验

采用衬底加温溅射四元化合物单靶制备 CZTS 薄膜, 靶材由 Cu_2S , ZnS , SnS_2 和 S 的粉末按照 2 : 1.8 : 1 : 1.2 的摩尔比热压烧结而成, 所用原料的纯度为 99.99%. 烧结出的靶材直径为 3 英寸, 靶和衬底距离 70 mm. 衬底为镀 Mo (约 1 μm) 的钠钙玻璃. 首先, 使用分子泵将腔室本底真空抽至 5×10^{-4} Pa, 再将旋转基架上的 Mo 玻璃衬底升温至 500 $^\circ\text{C}$, 升温速率为 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 然后开始溅射, 溅射时间 120 min, 射频功率 70 W, 溅射时的工作气压维持在 0.5 Pa (腔室中充入适量的 Ar 气), 溅射结束后自然冷却至室温, 制备的 CZTS 薄膜样品命名为 S1. 与上述制备条件相同, 在溅射结束后将衬底温度快速升至 530 $^\circ\text{C}$, 升温速率为 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温 10 min 后自然冷却至室温, 制备的 CZTS 薄膜样品命名为 S2. 详细的溅射过程如图 1 (a) 和图 1 (b) 所示. 在 S1 和 S2 的基础上制备 CZTS 太阳能电池器件, 采用化学水浴法沉积膜厚为 70 nm 的 n 型 CdS

缓冲层, 采用磁控溅射分别沉积膜厚为 70 nm 的 ZnO 和 250 nm 的掺 Al 的 ZnO 作为窗口层, 最后使用蒸发法制备 Ni-Al 栅状电极, 最终制备出有效面积为 0.25 cm^2 的 CZTS 薄膜太阳能电池器件.

CZTS 薄膜的晶体结构采用日本理学 Ultima IV X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析, 采用 Renishaw in Via 拉曼光谱仪 (Raman) 对 CZTS 薄膜中各种物相进行表征. 利用配有能谱仪 (EDS) 的 ZEISS Supra 55vp 型扫描电子显微镜 (SEM) 对所制备薄膜的表面、截面进行观察与测量, 并对薄膜中的化学组分进行分析. 利用紫外分光光度计 (SHIMADZU UV-3600) 对薄膜的光学特性进行表征, 并利用相关理论公式计算出薄膜的带隙值. 使用 Nanometrics HL5500 霍尔效应测试仪 (Hall system) 对样品进行霍尔效应测试, 表征材料的电学性能. 采用 NEWPORT 太阳光模拟器作为光源配合美国 KEITHLEY 公司的 2400 数字源表在标准测试条件下 (AM1.5, 100 mW/cm^2 , 300 K), 对 CZTS 薄膜太阳能电池的 I - V 特性进行测试.

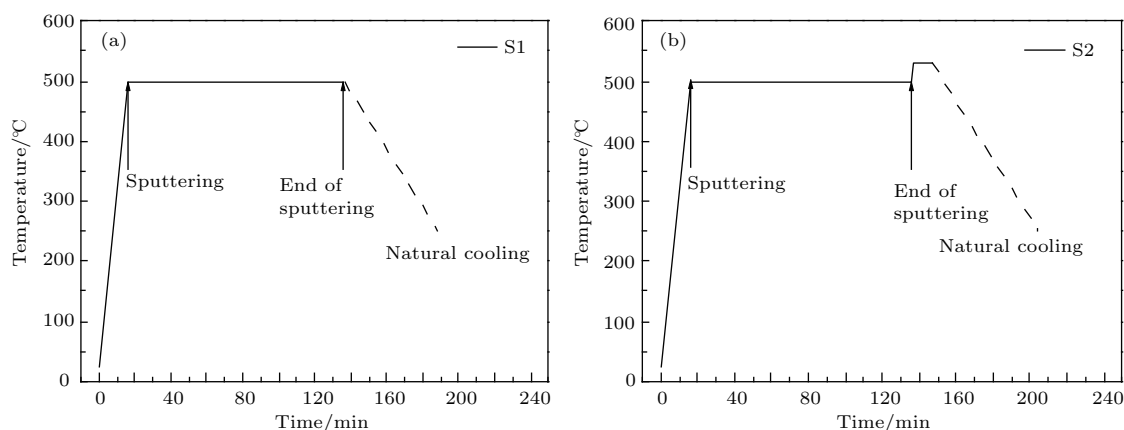


图 1 (a) 样品 S1 和 (b) 样品 S2 制备过程中的衬底温度

Fig. 1. Substrate temperature profiles for samples: (a) Sample S1; (b) Sample S2.

3 结果与讨论

3.1 CZTS 薄膜的特性表征

图 2 为样品 S1 和 S2 的 XRD 衍射图谱. 从图 2(a) 中可以看出, 两个样品的 (112), (220) 和 (312) 的三个晶面衍射峰都比较尖锐, 其中样品 S2(112) 晶面衍射峰的半高宽为 0.302° , 小于样品

S1 的 0.317° , 衍射图谱中的其他衍射峰都与 CZTS 的衍射峰 (JCPDS card: 26-0575) 相符合, 无明显二次相, 这说明原位退火前后制备的 CZTS 薄膜都有很好的结晶性, 但样品 S2 的结晶质量要好于样品 S1. 从图 2(b) 中可以看出, 样品 S2 的 (112) 峰在 $2\theta = 28.45^\circ$, 样品 S1 的 (112) 峰在 $2\theta = 28.52^\circ$, 这可能是由于温度升高引起的应力或者少量二次相所造成的.

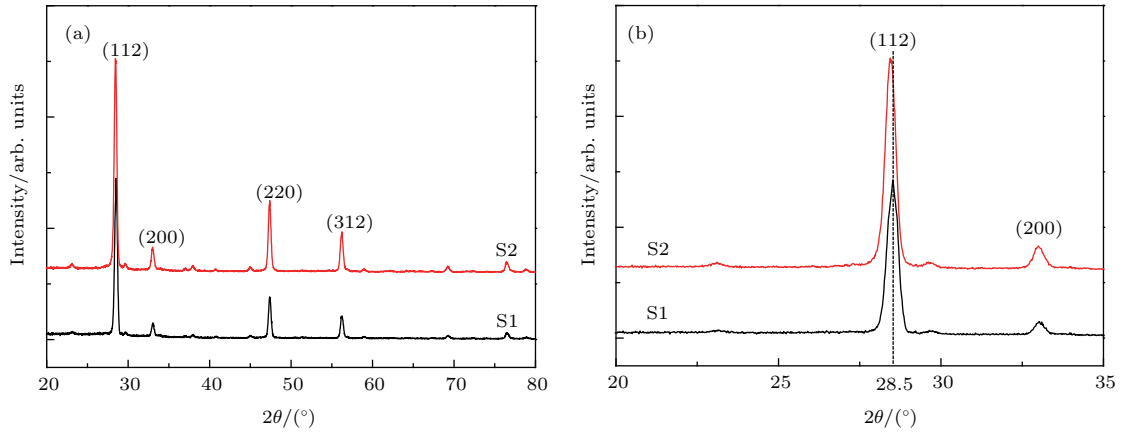


图2 (网刊彩色) 样品S1和S2的XRD衍射图谱 (a) $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$; (b) $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$

Fig. 2. (color online) XRD diffraction patterns of sample S1 and S2: (a) $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$; (b) $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$.

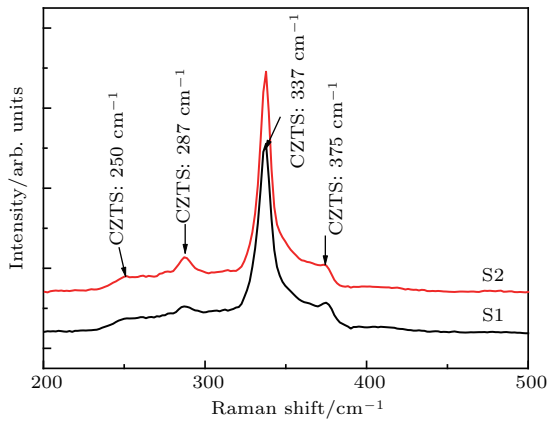


图3 (网刊彩色) 样品S1和S2的拉曼散射谱

Fig. 3. (color online) Raman scattering spectra of sample S1 and S2.

为进一步确认样品中是否含有二次相, 对所制备的两个样品进行拉曼散射光谱测试, 如图3所示. 从图中可以看出, 样品在 287, 337 和 375 cm^{-1} 有三个明显的峰, 这与文献 [18, 19] 报道的结果相符合. 此外, 在 250 cm^{-1} 出现了一个较弱的峰, 这与 CZTS 薄膜在 E/B 的频率对称模式相符合 [20]. 谱图中没有出现二次相的峰, 这表明薄膜中不存在二次相.

图4为薄膜样品的表面和横截面SEM图. 从图4(a)和图4(b)可以看出, 样品S1的晶粒大小很不均匀, 平均晶粒尺寸约为0.5—1 μm , 且存在较多孔隙. 相较于样品S1, S2具有更致密的表面, 且它的晶粒比S1大很多, 平均晶粒尺寸约为0.8—1.3 μm . 从图4(c)和图4(d)可以看出, 两个薄膜样品与Mo背电极都附着较好, 但样品S1比S2存在更多的孔隙, 可能会造成CdS缓冲层沉积不均匀,

以至于形成漏电通道, 进而影响 CZTS 太阳能电池器件的开路电压和短路电流.

在衬底加温溅射结束后再进行原位退火, 不仅会对薄膜晶体质量和表面形貌产生影响, 还会改变薄膜中元素的组分. 图5为薄膜样品S1和S2的元素组分图. 从图5(a)可以看出, 样品S2中Sn元素的损失多于样品S1, 这可能是快速升至更高温度时, Sn元素以具有较高饱和蒸气压的气态SnS形式流失 [21]. 从图5(b)可以看出, 样品S1和S2均表现出贫铜和富锌的特性, 与文献报道中 CZTS 薄膜最佳 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 0.85$ 和 $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.1 - 1.3$ 相符合 [22,23]. 说明衬底加温溅射得到的 CZTS 薄膜适合作为 CZTS 薄膜太阳能电池的吸收层. 结合图5(a)和图5(b)我们发现, 样品S2的Cu和Sn元素含量都比S1低, 而Zn元素含量比S1高, 两个样品相比较, S2属于“贫铜富锌贫锡”结构, 这是我们所期望的, 因为这样可以抑制铜空位 (V_{Cu}) 和金属阳离子反位缺陷 (Cu_{Zn} , Sn_{Zn} , Sn_{Cu}) 等造成开路电压损失的吸收层内缺陷 [24,25], 而目前 CZTS 薄膜太阳能电池的转换效率一直不能大幅提升就是因为开路电压过低. 所以, 通过原位退火可以控制薄膜中各元素组分, 进而达到抑制多种造成开路电压损失的缺陷.

采用紫外-可见分光光度计对 CZTS 薄膜的透射率 (T) 及反射率 (R) 进行了测试, 并利用 (1) 式计算出薄膜的吸收率 (α):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right]. \quad (1)$$

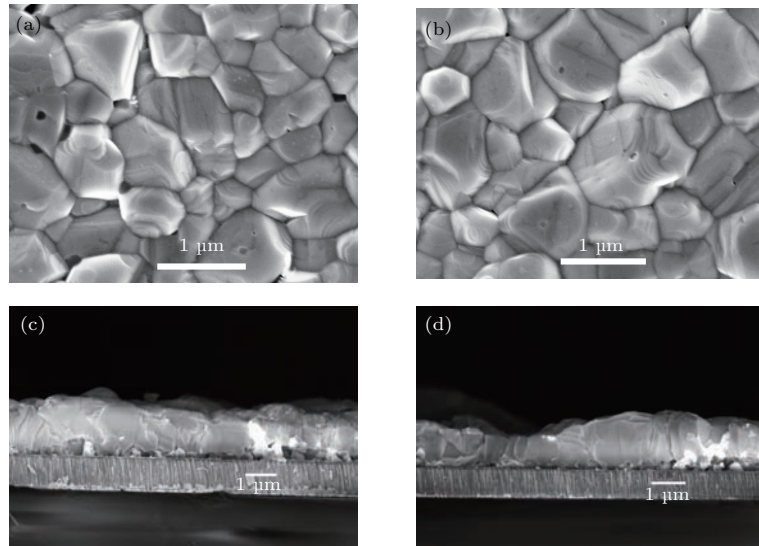


图4 (a), (b) 样品 S1 和 S2 的表面 SEM 图; (c), (d) 样品 S1 和 S2 的横截面 SEM 图

Fig. 4. SEM images of the CZTS thin films: (a), (b) Surface morphology of sample S1 and S2; (c), (d) cross-section image of sample S1 and S2.

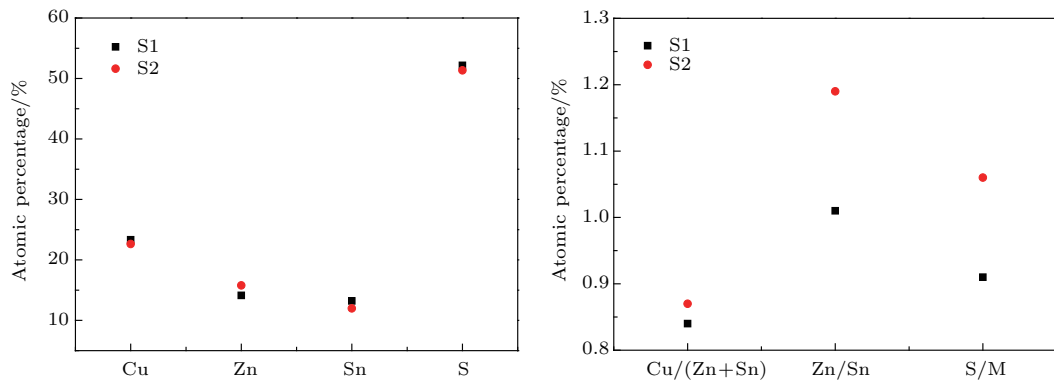


图5 (网刊彩色) 样品 S1 和 S2 的薄膜元素组分

Fig. 5. (color online) Chemical compositions of sample S1 and S2.

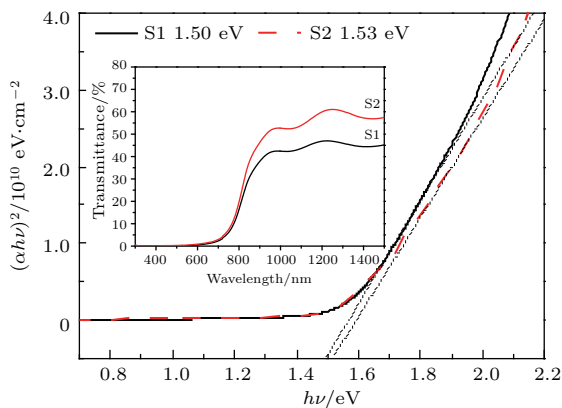


图6 (网刊彩色) 样品 S1 和 S2 的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系图, 内插图为样品 S1 和 S2 的透射谱图

Fig. 6. (color online) The plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of sample S1 and S2, inset shows the transmittance of sample S1 and S2.

再以 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 ($h\nu$) 的关系做图, 通过外推法得到了薄膜的带隙值^[26], 如图6所示. 从图中可以看出样品 S1 的带隙 (E_g) 为 1.50 eV, S2 的带隙为 1.53 eV, 均与文献中所报道的一致^[27-29]. 图6中的插图为样品 S1 和 S2 的透射谱, 可以看出, 样品 S2 相比于 S1 在红外波段具有更高的透射率, 可能是因为样品 S2 的结晶质量好, 薄膜表面更加致密, 而两者在波长为 800 nm 以下的透射率近乎为零, 这说明制备的薄膜在可见光范围内吸收较好.

霍尔效应测试表明, 样品 S1 和 S2 均具有高的载流子浓度, 分别是 $2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 相应的迁移率分别是 $3.62 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 $1.79 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 这可能是因为快速升温引起 Sn 元素

的损失,造成Zn/Sn增加.南开大学李建军等^[30,31]研究表明,自由载流子浓度(N_A)随着Zn元素的比例增加而增加,而CZTS太阳能电池器件开路电压(V_{oc})随着 N_A 的增加而增大.

3.2 CTZS 薄膜太阳能电池器件光电特性

图7为利用样品S1和S2制备的CZTS薄膜太阳能电池器件Cell 1和Cell 2的 J - V 特性曲线及得到的相关参数.从图中可以看出,电池Cell 1和Cell 2的光电转换效率分别为1.07%和1.82%;电池Cell 2的 V_{oc} 和 J_{sc} 均高于电池Cell 1,这可能是由于样品S2的晶粒较大,表面更加平整致密,具有“贫铜富锌贫锡”组分,降低了晶界间载流子的复合概率,减少了铜空位和金属阳离子反位缺陷造成的开路电压损失,从而减少了异质结的重组^[32].此外,Zn元素含量的增加和器件带隙的增大也是 V_{oc} 增加的重要原因.然而,两个电池的 J_{sc} 都还不够高,这可能是CZTS吸收层与Mo基底间形成了 MoS_2 、掺Al的ZnO的电阻率较大等因素增大了CZTS薄膜太阳能电池的串联电阻(R_s)所致^[33].在接下来的工作中,我们将通过改善溅射条件和器件工艺,进一步提升CZTS薄膜太阳能电池的光电转换效率.

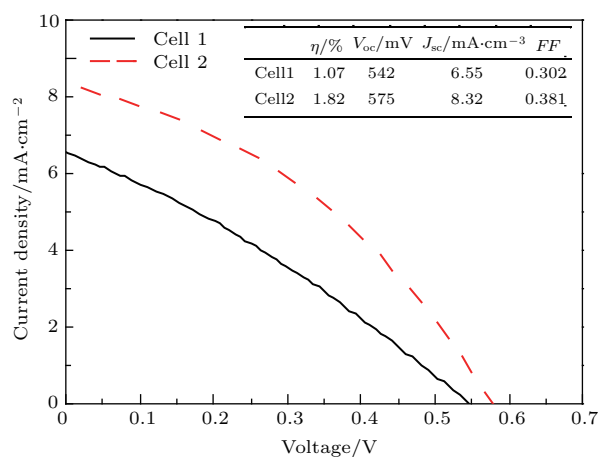


图7 (网刊彩色) CZTS薄膜太阳能电池Cell 1和Cell 2标准光照条件下的 J - V 特性曲线

Fig. 7. (color online) Illuminated J - V characteristics (AM1.5, 100 mW/cm², 300 K) of CZTS film solar cells.

4 总 结

本文通过溅射CZTS四元化合物单靶然后原位退火制备CZTS薄膜.结果表明,采用溅射结束后原位退火的方法能够得到表面平整致密、晶粒

大且均匀的CZTS薄膜,其具有“贫铜富锌贫锡”的组分特点,这可以抑制铜空位(V_{Cu})和金属阳离子反位缺陷(Cu_{Zn} , Sn_{Zn} , Sn_{Cu})等造成的开路电压损失,在此基础上制备了CZTS薄膜太阳能电池器件,其开路电压(V_{oc})为575 mV,短路电流密度(J_{sc})为8.32 mA/cm²,填充因子(FF)为0.381,光电转换效率为1.82%,比未原位退火的样品要高.薄膜组分的优化及器件性能的提升将作为今后研究的重点,以期制备出更高效率的CZTS薄膜太阳能电池.

参考文献

- [1] Jiang M L, Yan X Z 2013 *Sol. Cells Res. Appl. Prospect.* **5** 107
- [2] Liu H, Xue Y M, Qiao Z X, Li W, Zhang C, Yin F H, Feng S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 068801 (in Chinese) [刘浩, 薛玉明, 乔在祥, 李微, 张超, 尹富红, 冯少君 2015 物理学报 **64** 068801]
- [3] Yan C, Chen J, Liu F Y 2014 *J. Alloy. Compod.* **610** 486
- [4] Wang W, Winkler M T 2014 *Energy Mater.* **4** 7
- [5] Kato T, Hiroi H, Sakai N 2012 *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* Frankfurt, Germany 2236
- [6] 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]
- [7] 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]
- [8] 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]
- [9] Brammertz G, Buffière M, Oueslati S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 163904
- [10] Katagiri H, Jimbo K, Maw W S 2009 *Thin Solid Films* **517** 2455
- [11] Xie M, Zhuang D, Zhao M, Li B J, Cao M J, Song J 2014 *Vacuum* **101** 146
- [12] He J, Sun L, Chen Y, Jiang J C, Yang P X, Chu J H 2014 *RSC Adv.* **4** 43080
- [13] Jo Y H, Mohanty B C, Yeon D H 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132** 136
- [14] Nakamura R, Kunihiro T, Hisao U 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 02BC10
- [15] Lin Y P, Chi Y F, Hsieh T E 2016 *J. Alloy. Compod.* **654** 498
- [16] Shi G, Li Y J, Zuo S H, Jiang J C, Hu G J, Chu J H 2011 *Infrared Millim. Waves.* **30** 1001
- [17] Jiang F, Ikeda S 2014 *Energy Mater.* **4** 403
- [18] Ericson T, Kubart T, Scragg J J 2012 *Thin Solid Films* **520** 7093

- [19] Gurel T, Sevik C, Ça G 2011 *Phys. Rev. B: Condens.* **84** 896
- [20] Tanaka T, Kawasaki D 2016 *Phys. Status Solidi Topics* **36** 67
- [21] Chalapathi U, Jayasree Y, Uthana S, Sundara R V 2015 *Vacuum* **117** 121
- [22] Katagiri H, Jimbo K 2011 *IEEE Photovolt. Spec. Conf.* **23** 003516
- [23] Tanaka K, Fukui Y, Moritake N, Uchiki H 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 838
- [24] Chen S Y, Wang L W, Walsh A 2012 *Appl. Phys.* **101** 223901
- [25] Fernandes P A, Salom P M P, Cunha A F 2010 *Appl. Phys.* **43** 215403
- [26] Sammi K, Misol O, Woo K K 2013 *Thin Solid Films.* **549** 59
- [27] Tapas K C, Devendra T 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **101** 46
- [28] Zhang J, Long B, Cheng S Y 2013 *Int. J. Photoenergy ID* **986076** 1
- [29] Vipul K, Patel K K, Patel S J 2013 *J. Crystal Growth* **362** 174
- [30] Li J, Wang H, Luo M 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **149** 242
- [31] Li J, Kim S Y, Nam D 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159** 447
- [32] Sun K W, Su Z H, Han Z L, Liu F Y, Lai T 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]
- [33] Kong F T, Gunawan O, Kuwahara M 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **6** 184

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sputtering quaternary compound target and the research of *in-situ* annealing*

Zhao Qi-Chen Hao Rui-Ting[†] Liu Si-Jia Liu Xin-Xing Chang Fa-Ran Yang Min
Lu Yi-Lei Wang Shu-Rong

(Institute of Solar Energy, Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education, Provincial Key Laboratory of Rural Energy Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

(Received 25 May 2017; revised manuscript received 4 July 2017)

Abstract

The kesterite compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is one of the most interesting materials for absorber layers of thin-film solar cells, not only because it is composed of earth abundant and non-toxic elements, but also owing to the fact that its absorption coefficient is high (on the order of 10^4 cm^{-1}) and its optimal band gap is 1.5 eV for single-junction solar cells.

Plenty of methods are used to deposit the CZTS layer, such as evaporation, sputtering, spray-pyrolysis, sol-gel, pulsed laser deposition and electro-chemical deposition. Among these methods, sputtering is considered as one of the most viable deposition techniques for producing a large-scale panel of thin film solar cells with demonstrable productivity and easy adjustment. In this paper, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films are prepared by *in-situ* annealing after being sputtered with a quaternary compound target. This technology can reduce the extrinsic defects in the thin film. It is desirable to control the growth of grain boundary, increase grain size and make the thin film more compact and smooth.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61774130, 11474248, 61176127, 61006085), the Key Program for International S&T Cooperation Projects of China (Grant No. 2011DFA62380), and the Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20105303120002).

[†] Corresponding author. E-mail: ruiyinghao@semi.ac.cn

The *in-situ* annealing is a method which can heat a work piece fast to a certain temperature and maintain the temperature for some time after sputtering. As is well known, one of the major reasons for affecting CZTS device performance is the low open circuit voltage (V_{oc}), and it is also a challenge to obtain a high value because there are a lot of defect states at the grain boundaries. The experiment shows that using the method of *in-situ* annealing after sputtering can obtain large size grains and smooth and compact surface. The obtained thin films are Cu-poor, Zn-rich and Sn-poor, which can restrain the Cu vacancies (V_{Cu}) and anti-site defects (Cu_{Zn} , Sn_{Zn} , and Sn_{Cu}). The free carrier concentration (N_A) increases with the increase of Zn content, while the open circuit voltage of CZTS solar cells increases with the increase of N_A .

In order to develop CZTS solar cells based on the thin films, the n-type CdS buffer layer (70 nm) is grown using chemical bath deposition, and intrinsic ZnO (70 nm) and ZnO:Al (250 nm) films are deposited by RF-magnetron sputtering. In the end, Ni-Al metal grids as the top electrode are prepared by thermal evaporation. The final solar cells with an active area of 0.25 cm² are determined by mechanical scribing. The solar cell based the CZTS film with *in-situ* annealing has better-performance parameters, its open circuit voltage and short-circuit current density are 575 mV and 8.32 mA/cm², respectively. The photoelectric conversion efficiency of 1.82% is achieved. In order to enhance the efficiency of device, it is important to minimize Cu/Zn disorder in CZTS film and control the element composition by optimizing high-temperature crystallization process. The relevant research work on reducing defects in the films, increasing the carrier collection and enhancing the J_{sc} is under way.

This method not only avoids the contamination caused by the external annealing but also simplifies the preparation process of the thin film, which greatly saves the preparation time of the solar cell and is beneficial to industrial production.

Keywords: Cu_2ZnSnS_4 , magnetron sputtering, *in-situ* annealing, solar cell

PACS: 68.35.bg, 68.55.-a, 88.40.hj

DOI: [10.7498/aps.66.226801](https://doi.org/10.7498/aps.66.226801)