

用于太阳能电池吸收层的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜 的制备及其光电特性*

邵乐喜^{1,†} 付玉军² 张 军^{1,2} 贺德衍²

(1 湛江师范学院物理科学与技术学院, 湛江 524048)

(2 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 采用真空蒸镀技术在钠钙玻璃衬底上蒸镀 Cu/Sn/ZnS 前驱体, 在氮气保护下, 硫化制备了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜. 运用 X 射线衍射仪 (XRD)、Hall 效应测试仪、紫外-可见光 (UV-VIS) 分光光度计对样品进行了表征分析, 研究了前驱体中预计原子比对 CZTS 薄膜的晶体结构及光电特性的依赖关系. 通过对蒸发源 Cu 的质量的控制与微调, 获得了具有单一相类黝锡矿结构的 CZTS 薄膜, 其对可见光的光吸收系数大于 10^4 cm^{-1} 、光学禁带宽度约为 1.51 eV, 薄膜的电阻率、载流子迁移率和载流子浓度分别为 $1.46 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $4.2 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $2.37 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 适合作为薄膜太阳能电池的吸收层.

关键词: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; 真空蒸镀; 硫化; 太阳能电池

PACC: 6855; 8115; 7865P

中图分类号: TN304.2*1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0337-04

1 引言

四元化合物半导体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 由于具有与太阳光谱非常匹配的直接带隙 (1.4~1.5 eV) 和对可见光的高吸收系数 (10^4 cm^{-1}) 而成为最具潜力的新型薄膜太阳能电池吸收层材料. CZTS 中 Zn 和 Sn 元素在地壳中的丰度分别为 75 和 2.2 ppm, 资源丰富且因不含毒性成分而对环境友好^[1~3]. 1967 年, Nitsche 和 Sargent^[4] 利用碘气相输运法成功制备出单晶 CZTS, 得到的 CZTS 晶体具有类似于 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 的黝锡矿结构^[5]; CZTS 的类黝锡矿结构可看作是由 Zn 和 Sn 原子分别取代具有黄铜矿结构的 CuInS_2 中一半的 In 原子而构成. 1988 年, Ito 和 Nakazawa^[1] 用原子束溅射技术首次成功制备了 CZTS 薄膜, 并报道了 CZTS/CTO 异质结二极管的开路电压为 165 mV. 1997 年, Friedlmeier^[6] 报道由真空蒸镀金属单质和二元硫化物的方法制备的 CZTS 薄膜与 CdS/ZnO 构成的 ZnO/CdS/CZTS 异质结, 具有 570 mV 的开路电压和 2.3% 的转换效率. 2003 年, Katagiri 的研究小组^[7] 在钠钙玻璃衬底上采用 ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo 的电池结构, 得到 5.45% 的转换效率. CZTS 薄膜为多元化合物, 其光电性能对原子配比及因晶格

匹配不当而产生的结构缺陷十分敏感, 致使以 CZTS 为吸收层的薄膜太阳能电池的转换效率远远低于 CuInSe_2 19.2% 的转换效率. 显然, 发展和完善高质量、高均匀度 CZTS 薄膜的制备技术, 在深入研究其结构特性与光电学性能的基础上, 掌握影响光电性能的关键因素及作用机制, 进而探索提升 CZTS 薄膜太阳能电池转换效率的有效途径, 成为当前该领域研究的重大课题.

本文采用工艺简单、成本低廉的真空蒸镀技术, 结合硫化方法制备了用于太阳能电池吸收层的高质量 CZTS 薄膜, 我们选用 ZnS 作为前驱体蒸镀材料, 以增加 CZTS 薄膜与衬底间的粘附力^[8]. 在对前驱体组成成分的化学配比进行控制和微调的基础上, 研究前驱体的化学比对薄膜的结构及光电学特性的影响.

2 实验

CZTS 薄膜的制备过程分两步进行: (1) 采用真空蒸镀技术在钠钙玻璃衬底上沉积 Cu/Sn/ZnS 前驱体; (2) 在氮气保护下, 硫化前驱体制备 CZTS 薄膜. 实验采用 DM-300B 型真空镀膜机, 通过控制蒸发源的质量 (Mettler-Toledo AE240 型分析天平称得), 调节前驱体组成成分的化学配比. 首先蒸镀

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 10574106)

† 通信作者. Email: shaolxmail@163.com

2007-01-05 收到, 2007-03-06 定稿

ZnS,再依次蒸镀金属 Sn 和 Cu,蒸发源完全蒸发.蒸发装置的三个蒸发源在同一个水平面上,蒸发源与衬底的距离为 30cm,为了增加薄膜的均匀性衬底可以在水平方向转动.具体实验条件如下:ZnS 晶粒、Sn 粒和 Cu 片的纯度为 99.99%;衬底为钠钙玻璃,经有机溶剂浸泡、超声波清洗,烘干后送入真空室,衬底不加热;ZnS 的蒸发舟为金属 Ta 制造,Sn 和 Cu 的蒸发舟为金属 Mo 制造;系统真空度高于 2×10^{-3} Pa;蒸发温度由电流源和热电偶共同控制,ZnS 的蒸发电流为 160A,温度为 1200℃,Sn 的蒸发电流为 90A,温度为 800℃,Cu 的蒸发电流为 110A,温度为 1100℃.

硫化装置如图 1 所示,前驱体样片位于硫化炉的中心处,温度为 550℃,单质硫放于钼舟内,改变钼舟在石英管中的位置,使其处于温度为 180℃处.将前驱体样片在常压下、流量为 10sccm 的氮气和硫蒸气的混合气流中硫化退火 3h.利用 X 射线衍射仪(Philips Rigaku D/Max-IIIIC)对样品进行 XRD 测试($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154056\text{nm}$),光吸收特性由紫外-可见光(UV-VIS)分光光度计(UV2300)测量,薄膜的电学性质由 Hall 效应测试仪(EGK HEM-2000)测量.

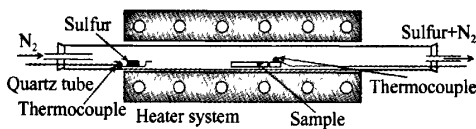


图 1 石英管电热硫化炉示意图

Fig. 1 Sulfurization system using a quartz glass tube furnace

3 结果与讨论

3.1 化学配比与 XRD 结果

我们固定蒸发源 ZnS、Sn 的质量,改变 Cu 的质量,在钠钙玻璃衬底上制备了 4 个 Cu/Sn/ZnS 前驱体,分别编号为 1,2,3 和 4,前驱体的各层所用蒸发源质量、预计原子比及部分测试数据列于表 1.

表 1 前驱体各层所用蒸发源的质量、预期原子比和 CZTS 薄膜(112)峰的半高宽

Table 1 Evaporation mass of each precursors layer and predicted atomic ratio, CZTS films FWHM of (112)

编号	各层所用蒸发源的质量/mg			预期原子比		半高宽 / (°)
	ZnS	Sn	Cu	Cu/(Zn + Sn)	Zn/Sn	
1	170.39	150.47	60.19	0.26	1.38	0.45
2	170.27	150.56	100.45	0.52	1.38	0.39
3	170.38	150.29	150.23	0.78	1.38	0.29
4	170.34	150.14	200.43	1.05	1.38	0.31

图 2 所示为由不同前驱体制备的 CZTS 薄膜样品的 XRD 图,前驱体经硫化制备的 CZTS 薄膜样品相应编号为 1#, 2#, 3# 和 4#. 图中 2#, 3# 和 4# 薄膜样品均在 $2\theta = 28.51^\circ, 33.11^\circ, 47.34^\circ$ 和 56.26° 处出现较强的衍射锐峰,分别对应类黝锡矿结构 CZTS 晶体(112), (200), (220)和(312)晶向的特征峰.1# 样品的(112)衍射峰较弱,这是由于制备 1 号前驱体的蒸发源 Cu 的质量过小,预计比值 Cu/(Zn + Sn)为 0.26,偏离化学计量比较大,薄膜中 CZTS 相(112)峰的半高宽(FWHM)为 0.45° ,结晶质量不高,但未观察到二次相的衍射峰.4# 样品的 XRD 图中 32.21° 和 46.41° 处分别代表 CZTS 薄膜中的 Cu_2S 和 $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ 二次相衍射峰,可以看出该薄膜中的晶相主要有 CZTS 和 $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$,但 CZTS 占主要比例.Cu/(Zn + Sn)为 1.05 时,薄膜中 Cu 过量,为富铜型 CZTS 多晶薄膜.所有薄膜的 XRD 图谱中没有观察到三元化合物 Cu_2SnS_3 的相,原因是制备前驱体时 ZnS 过量,使 Zn/Sn 原子比大于 1, Cu_2SnS_3 相不易形成^[9].由 XRD 衍射峰的强度与半高宽值对前驱体中预计比值 Cu/(Zn + Sn)的依赖关系可知,CZTS 薄膜的结晶质量随着 Cu/(Zn + Sn)的增大而提高,当 Cu/(Zn + Sn)为 0.78 时,3 号前驱体经硫化得到具有类黝锡矿结构的单一相 CZTS 薄膜.

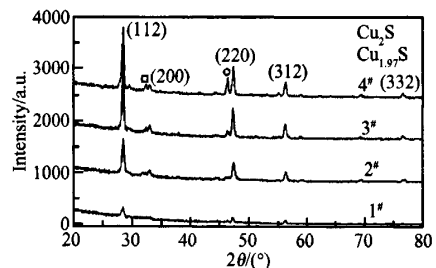


图 2 不同前驱体制备 CZTS 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the CZTS thin films prepared with various type precursors

3.2 光学性质

对 3# 薄膜样品进行光吸收测量,得到光学吸收系数 α 与入射光子能量 $h\nu$ 之间的吸收特性曲线,如图 3 所示.可以看出,CZTS 薄膜对可见光的吸收系数 α 高于 10^4cm^{-1} ,并随着入射光子能量的增大, α 逐渐增大.CZTS 薄膜作为一种直接带隙半导体材料,其光学禁带宽度可由(1)式求得.

$$(h\nu \ln(1/T))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

样品的 $(h\nu \ln(1/T))^2$ 与 $h\nu$ 的函数关系曲线如图 4 所示,将其线性部分延长交于横轴($(h\nu \times \ln(1/T))^2 = 0$),便可求得 E_g 的值,结果表明 CZTS

薄膜的光学带宽约为 1.51eV.

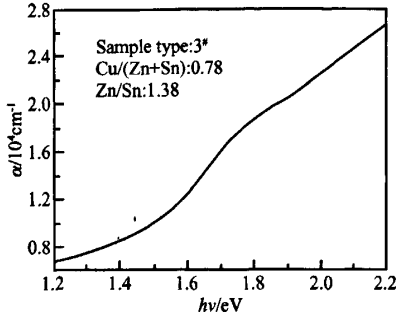


图3 CZTS 薄膜的吸收系数 α 与 $h\nu$ 的关系曲线图

Fig. 3 Relation between absorption coefficient α and $h\nu$ of the CZTS thin film

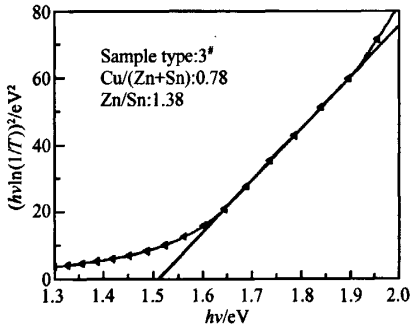


图4 CZTS 薄膜的 $(h\nu \ln(1/T))^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线图

Fig. 4 Relation between $(h\nu \ln(1/T))^2$ and $h\nu$ of the CZTS thin film

3.3 电学性质

由 Hall 效应测试仪测量得到的数据列于表 2, 数据显示所有薄膜都为 p 型半导体, 随着预计比值 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ 的改变, 薄膜的电阻率变化较大

表 2 CZTS 薄膜的 Hall 效应测试结果

Table 2 Results of the Hall effect measurements of the CZTS thin films

样品 No.	面电阻率 $/(\Omega \cdot \text{cm})$	载流子迁移率 $/(\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}))$	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}$	传导类型
1*	312.32	0.065	5.85×10^{16}	p
2*	63.79	0.872	5.31×10^{17}	p
3*	1.46	4.2	2.37×10^{18}	p
4*	5.52	2.48	7.75×10^{18}	p

(1.46~312.32 $\Omega \cdot \text{cm}$)、载流子浓度在 $5.85 \times 10^{16} \sim 7.75 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 之间变化, 4* 样品的载流子浓度较高 ($7.75 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), 是因为薄膜中有 Cu_2S , $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ 的二次相. 3* 薄膜样品的电阻率、载流子迁移率和载流子浓度分别为 1.46 $\Omega \cdot \text{cm}$, 4.2 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $2.37 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

4 结论

本文采用真空蒸镀前驱体后硫化的方法, 在钠钙玻璃衬底上成功制备了多晶 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜. 研究了前驱体中各成分的预期原子比对硫化法制备的 CZTS 薄膜的结构和光电特性的影响. 实验结果显示, CZTS 薄膜的晶体结构和光电特性强烈依赖于前驱体中各成分的化学配比, 通过对前驱体 Cu, Zn, Sn 原子比的优化, 制备出具有单一相类黝铜矿结构的 CZTS 薄膜, 该薄膜具有与太阳光谱非常匹配的直接宽带隙 (1.51eV) 和对可见光的高吸收系数 (10^4cm^{-1}), 薄膜的电阻率、载流子迁移率和载流子浓度分别为 1.46 $\Omega \cdot \text{cm}$, 4.2 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $2.37 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 适合作为薄膜太阳能电池的吸收层.

参考文献

- [1] Ito K, Nakazawa T. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin film. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: 2094
- [2] Tanaka T, Nagatomo T, Kawasaki D. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66: 1978
- [3] Katagiri H. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2005, 480/481: 426
- [4] Nitsche R, Sargent D F, Wild P. Crystal growth of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Chalcogenides by iodine vapor transport. *J Cryst Growth*, 1967, 1: 52
- [5] Schafer W, Nitsche R. Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$. *Mate Res Bull*, 1974, 9: 645
- [6] Friedlmeier Th M, Wieser N, Walter T, et al. Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, Bedford, 1997: 1242
- [7] Katagiri H, Jimbo K, Moriya K. Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, 2003: 2874
- [8] Katagiri H, Ishigaki N, Ishida T. Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: 500
- [9] Nakayama N, Ito K. Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Appl Surf Sci*, 1996, 92: 171

Electrical and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared for Solar Cell Absorber*

Shao Lexi^{1,†}, Fu Yujun², Zhang Jun^{1,2}, and He Deyan²

(1 School of Physics Science and Technology, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China)

(2 School of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were successfully prepared by sulfurization of vacuum evaporating Cu/Sn/ZnS precursors on soda-lime glass substrate. The crystallographic structures of the samples were determined by X-ray diffractometer. The electrical and optical properties were analyzed by Hall measurement and UV-VIS spectrophotometer. The influence of the predicted atomic ratio on electrical and optical properties of CZTS thin films was discussed. The single phase stannite-type structure CZTS thin films possesses the absorption coefficient more than 10^4 cm^{-1} , band gap energy of about 1.51 eV, low electrical resistivity and high mobility, so this thin film is suitable to the use as the absorber in thin film solar cells.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; vacuum evaporation; sulfurization; solar cell

PACC: 6855; 8115; 7865P

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0337-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10574106)

† Corresponding author. Email: shaolxmail@163.com

Received 5 January 2007, revised manuscript received 6 March 2007