

磁控溅射制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太阳电池

李新毓, 张道永, 李 祥, 李秋莲, 刘 信, 王书荣

(云南师范大学, 云南省农村能源工程重点实验室, 昆明 650500)

摘 要: 为解决硫化过程中 Sn 元素损失的问题以及减少 MoS_2 的厚度, 采用磁控溅射技术, 在基于钼的钠钙玻璃衬底上采用双周期溅射的方法, 以 $\text{ZnO}/\text{SnO}_2/\text{Cu}$ 的顺序制备了含氧的 Cu-Zn-Sn 预制层。结果表明: SnO_2 以及 ZnO 的使用很好的抑制了 Sn 元素的损失以及 MoS_2 层的形成, 而且在 590 °C 的硫化温度下能制备出表面平整、晶粒致密、晶体结构较好的单相 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 吸收层薄膜。最后, 制备出结构完整的 CZTS 薄膜太阳电池, 在 590 °C 硫化制备的 CZTS 薄膜太阳电池效率最高, 其开路电压为 590 mV, 短路电流密度为 22.09 mA/cm^2 , 填充因子为 39.28%, 光电转换效率达到 5.12%, 为今后制备高效 CZTS 薄膜太阳电池起到了推动作用。

关键词: 铜锌锡硫; 薄膜太阳电池; 磁控溅射; 二氧化锡靶; 硫化工艺

中图分类号: TM914.4+2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1257-06

网络出版时间: 2022-04-01



Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Solar Cells Based on Magnetron Sputtering

LI Xinyu, ZHANG Daoyong, LI Xiang, LI Qiulian, LIU Xin, WANG Shurong

(Key Laboratory of Rural Energy Engineering in Yunnan Province, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to solve a problem of Sn-loss and reduce the thickness of MoS_2 during the sulfurization process, the oxygen containing Cu-Zn-Sn precursor thin films were prepared on Mo-coated soda lime glasses via magnetron sputtering $\text{ZnO}/\text{SnO}_2/\text{Cu}$. The results show that the Sn-loss and the formation of MoS_2 are well inhibited by the utilization of SnO_2 and ZnO. The single-phase CZTS absorbed thin films with the smooth surface, dense grains and good crystal structure can be prepared at 590 °C. Also, the CZTS solar cells from oxygen containing precursors annealed at 590 °C have an optimum power conversion efficiency (PCE) of 5.12% with an open circuit voltage of 590 mV, a short circuit current density of 22.09 mA/cm^2 and a fill factor of 39.28%.

Keywords: copper-zinc-tin-sulfur; thin-film solar cells; magnetron sputtering; SnO_2 target; sulfurization process

随着能源的紧缺与人们环保意识的增强, 新型无污染的太阳能成为人们研究的焦点。一些化合物半导体材料为直接带隙半导体材料、具有较高的光吸收系数, 所以备受研究者的广泛关注。目前, 已经用于商业生产化的二元化合物半导体材料碲化镉(CdTe)和砷化镓(GaAs)薄膜太阳能电池的最高转换效率分别达 22.7% 和 29.1%^[1-2], 而四元化合物半导体材料铜铟镓硒 $[\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2]$ 薄膜太阳能电池的最高转换效率已经达到 23.35%^[3]。由于 CdTe 和 GaAs 薄膜太阳能电池原材料中含有的 Cd、As 和 Te

元素均为有毒元素, 且 Ga 和 In 元素在地壳中含量较少, 属于稀有元素, 其昂贵的价格限制了未来大规模的商业化生产需求。而 p 型直接带隙半导体材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 具有和 CIGS 相似的黄铜矿结构, 其组成元素无毒且在地壳中含量丰富。再者, 其带隙为 1.5 eV 且具有较高的光学吸收系数(大于 10^4 cm^{-1}), 与高效率的单结太阳能电池的光学带隙相匹配。重要的是它的理论转换效率达 32.2%^[4-5], 因此, CZTS 薄膜太阳能电池成为有望替代 CIGS 的新型薄膜太阳电池之一。

收稿日期: 2021-07-02。 修订日期: 2021-08-25。

基金项目: 国家自然科学基金(61941401)资助项目。

第一作者: 李新毓(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王书荣(1968—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-02. Revised date: 2021-08-25.

First author: LI Xinyu (1995—), female, Master candidate.

E-mail: Lixinyu@aliyun.com

Correspondent author: WANG Shurong (1968—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shrw88@aliyun.com

目前, 制备 CZTS 薄膜的方法主要有: 磁控溅射、溶胶-凝胶、喷雾热解、热蒸发和电化学沉积等^[6–10]。磁控溅射法是制备 CZTS 薄膜可控性最强的方法, 此方法可以通过调整溅射时间和溅射速率有效的控制薄膜的化学组分。1988 年, Ito 和 Nakazawa 报道了使用原子束溅射法制备了开路电压为 165 mV 的 CZTS 薄膜电池^[11]。1996 年, 日本的 Hironori Katagiri 等以分步蒸发法制备出效率为 0.66% 的 CZTS 太阳能电池^[12]。近年来, 随着 CZTS 薄膜太阳能电池的不断研究与发展, 澳大利亚新南威尔士大学的 Wei Li 等在 2018 年采用异质结热处理的方法将 CZTS 薄膜太阳能电池的效率提升到 11.01%^[13]。2020 年苏正华等通过掺锡及器件后退火的方法将 CZTS 薄膜太阳能电池的效率刷新到 12.6%^[14], 这也是目前世界上制备 CZTS 薄膜太阳能电池所得的最高效率, 但是这仍与 CZTS 基薄膜的太阳能电池的理论效率(32.2%)相差较多。目前影响太阳能电池效率提高的主要因素为较高的开路电压损失和低的填充因子。据报道, 澳大利亚新南威尔士大学在 Mo 电极与 CZTS 薄膜中间嵌入了 10 nm 厚的 ZnO 层, 以 ZnO 作为阻挡层来抑制 MoS₂ 的产生, 进而提高电池的短路电流与开路电压^[15]; Chen 等采用氧化物纳米粒子墨水的方法制备 CZTS 薄膜, 发现 SnO₂ 非常稳定, 很好的抑制了 Sn 的损失, 但是最终的效率仅为 1.47%^[16]。此外, 有研究发现通过控制 Sn 元素的氧化态, 使 Sn²⁺完全氧化成 Sn⁴⁺或在预制层中直接使用 Sn⁴⁺, 可抑制 SnS 等二次相的形成, 使吸收层组分更加均匀, 进一步促进薄膜太阳电池性能的提高^[17–18]。鉴于此, 本研究采用磁控溅射氧化物靶(ZnO、SnO₂)和单质靶(Cu)制备 CZTS 吸收层薄膜, ZnO 一方面可以提供 Zn 源, 另一方面可以作为阻挡层以抑制 MoS₂ 的形成; 利用 SnO₂ 的稳定性, 减少 Sn 的损失以提高开路电压和短路电流, 而且 SnO₂ 中的 Sn 元素为 Sn⁴⁺, 可以直接避免 SnS 等二次相的形成, 提高电池性能。

1 实验

1.1 CZTS 薄膜太阳电池的制备

将钠钙玻璃用去离子水冲洗并分别用丙酮和无水乙醇超声清洗干净后放入磁控溅射腔室, 之后在钠钙玻璃上通过直流磁控溅射制备总厚度约 1 μm 的 Mo 背电极, 由于 Mo 层与玻璃衬底的热膨胀系数不匹配, 因此制备双层 Mo 电极, 稀疏的 Mo 膜

用来解决应力问题而致密的 Mo 膜可提高导电性。制备双层 Mo 的腔室气压分别为 1.5 Pa 和 0.3 Pa, 溅射功率均为 200 W。随后, 在 0.3 Pa 的工作气压下, 使用射频磁控溅射的方法以 ZnO/SnO₂/Cu 的顺序制备含氧预制层薄膜, 靶材的纯度均为 99.99%, 溅射功率分别为 50、170 W 和 100 W, 溅射时预制层设计的化学组分比分别为: Cu 和 (Zn+Sn) 的化学组分比为 0.8, Zn 和 Sn 的化学组分比为 1.10, 为贫铜富锌型。将预制层放入石墨舟中在氮气(N₂)保护氛围下进行低温合金处理, 合金温度为 250 °C, 合金时间为 30 min, 以促进各元素之间的相互扩散。用硫粉作为硫源, 同样在 N₂ 的保护气氛下, 使用不同的温度将合金后的含氧预制层进行高温硫化, 硫化时间都为 25 min, 硫化后自然冷却到室温后得到 CZTS 吸收层薄膜。采用化学水浴沉积(CBD)的方法, 在 CZTS 吸收层薄膜表面沉积一层约 50 nm 厚的 n 型 CdS 缓冲层, 与 CZTS 吸收层形成 p-n 结。用射频磁控溅射的方法, 依次制备 50 nm 的本征氧化锌(i-ZnO)和 300 nm 的氧化铟锡(ITO)薄膜作为窗口层, 以便增强光生电子的横向收集。最后用热蒸发法蒸镀一层约为 2 μm 厚的 Ni-Al 电极, 并将结构完整的电池进行机械划分, 划分后每个电池的有效面积为 0.25 cm²。至此, 制备出了以 SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO/Ni-Al 为结构的 CZTS 薄膜太阳电池。

1.2 测试与表征

采用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Renishaw in Via 型 Raman 光谱仪(Raman)对所制备的 CZTS 吸收层薄膜的晶体结构和相的纯度进行了表征。采用配有能谱仪(EDS)的 FEI Quanta 2000 型扫描电子显微镜(SEM)对薄膜的表面形貌以及化学组分进行了表征分析。通过 Zolix SCS 100 QE 型外量子效率(η_{eq})测试薄膜在不同波段的光谱响应情况, 并在标准测试环境(AM1.5, 100 mW/cm², 25 °C)下, 以太阳模拟器(NEWPORT)作为光源, 采用美国 KEITHLEY 公司生产的 2400 数字源表对 CZTS 薄膜太阳电池进行 *I-V* 特性测试。

2 结果与讨论

图 1 为不同硫化温度下制备得到的 CZTS 薄膜的 XRD 谱。3 种 CZTS 薄膜分别记作 CZTS1(480 °C 硫化处理)、CZTS2(590 °C 硫化处理)、CZTS3(620 °C 硫化处理)。从图 1 可以看出 3 种硫化温度下均出现了 3 个明显的衍射峰, 其对应的 2θ 值分别为 28.4°、

47.3°和 56.2°, 与纯相的 CZTS 衍射卡片进行对比, 3 个衍射峰分别对应于 CZTS 的(112)、(220)和(312)晶面。硫化温度为 480 °C 时, XRD 衍射谱中显示仍有 SnO_2 相的衍射峰, 同时并未发现其他杂相的衍射峰, 说明 SnO_2 的稳定性极高。先前报道中表明, 在高温硫化过程中 Sn 极易以 SnS 的形式挥发进而造成 Sn 的损失^[19], 在本实验中, 由于 SnO_2 的稳定性极高, 可以很好的抑制 Sn 损失。硫化温度升到 590 °C 时, 所有的衍射峰均与纯相的 CZTS 衍射卡片一一对应, 且无其他杂相, 证实了 590 °C 时生成了纯相的 CZTS。同时, 从图 1 可以看出, 在 28.4° 时衍射峰最强, 说明具有明显的沿(112)面优先生长, 表明在硫化温度达到 590 °C 时, 可以得到结晶良好的 CZTS 薄膜。当硫化温度达到 620 °C 时, XRD 测试结果显示吸收层出现了 CuS 二次相, 这表明当温度再次升高时, 形成的 CZTS 薄膜发生了分解反应。综上所述, 基于含氧预制层所制备的 CZTS 吸收层薄膜的最佳硫化温度为 590 °C。

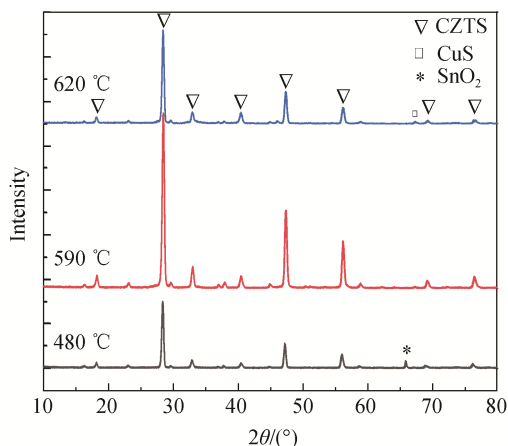
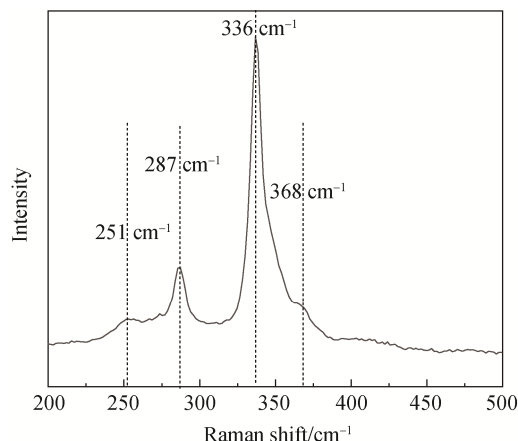


图 1 不同温度下硫化制备的 CZTS 吸收层薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the CZTS absorber films which prepared at different sulfuration temperatures.

立方相的 ZnS 和 Cu_2SnS_3 与 CZTS 具有相似的晶体结构, 晶格常数相差不大, 它们的 XRD 衍射峰与 CZTS 的主峰是重合的, 因此仅通过 XRD 谱很难区分薄膜中是否存在立方相的 ZnS 和 Cu_2SnS_3 杂相。但在 Raman 测试中, ZnS 、 Cu_2SnS_3 与 CZTS 的 Raman 散射位移主峰对应不同的位置, 因此, 为了进一步确定薄膜中 CZTS 相的纯度, 采用激发波长为 514 nm 的 Raman 光谱仪对 CZTS2 进行进一步的测试。图 2 为 CZTS2 所测得的 Raman 谱, 如图 2 所示, CZTS2 薄膜在 251、287、336、368 cm^{-1} 处均出现了 Raman 位移峰, 与 CZTS 的 Raman 主峰相对应且无其他峰值出现^[20]。Raman 测试与 XRD 测

试结果一致, 进一步说明硫化温度为 590 °C 时可制备出纯相的 CZTS 吸收层薄膜。



CZTS1–CZTS3: CZTS precursor film was sulfured under 480 °C, 590 °C, 620 °C respectively.

图 2 CZTS2 薄膜的 Raman 谱
Fig. 2 Raman spectra of CZTS2 thin film

图 3 为通过 SEM 测得的含氧预制层在 3 种不同硫化温度下制备的 CZTS 吸收层表面形貌图和截面图, 图 3a 和图 3d、图 3b 和图 3e、图 3c 和图 3f 分别对应 CZTS1、CZTS2 和 CZTS3 的表面形貌图与截面形貌图。从图 3a 可以看出, 硫化温度为 480 °C 时, 晶粒大小不均匀且薄膜表面粗糙, 同时晶粒之间存在较多孔洞, 这会导致在沉积 CdS 时, 若 CdS 薄膜沉积不均匀, 未被 CdS 完全覆盖的区域易形成一个漏电通道, 造成开路电压的损失; 从图 3d 可以看出, 整个 CZTS 薄膜的生长出现分层现象形成双层结构, 上层为大晶粒层, 在靠近 Mo 层的下层则出现了 1 层小晶粒层, 表明硫化温度为 480 °C 时反应不充分。而这种分层现象则会引入大量的界面态, 导致载流子复合严重, 不利于载流子的输运, 从而阻碍了短路电流的提升, 同时也会导致漏电通道的形成, 降低并联电阻, 从而降低填充因子而影响电池的性能。当硫化温度达到 590 °C 时, 硫化 25 min 后的样品表面形貌如图 3b 所示, 此时 CZTS 吸收层晶粒变得均匀致密且表面平整, 且晶粒尺寸与 CZTS1 相比较大, 晶粒尺寸的增加能够有效减少晶界数量, 进而减少了载流子在晶界处的复合, 提高了短路电流; 从图 3e 可以看出, CZTS 薄膜贯穿了整个截面厚度, 没有出现分层现象, 这种单层结构的吸收层能够避免双层所带来的界面态, 进而促进载流子的纵向输运, 有利于提高电池性能。同时在 590 °C 硫化温度下, 由 SEM 的表面形貌和截面图可看出吸收层表面未出现空洞, 说明 SnO_2 的稳定性较

高,抑制了 Sn 的损失。但随着硫化温度继续升高至 620 °C 时,硫化 25 min 后的表面形貌和截面如图 3c 和图 3f 所示。从图 3c 可以看出,薄膜表面出现少量孔洞,这是由于硫化温度过高导致 SnO_2 分解,分解后的 Sn 元素以 SnS 或 SnS_2 的形式挥发并在薄膜表面留下孔洞,而这些孔洞会形成漏电通道,降低电池的开路电压;而在样品 CZTS3 的截面图中可以明显发现,吸收层与 Mo 电极间存在空洞,空洞的

产生为高温硫化时, CZTS 与 Mo 之间产生了严重的分解反应并带来相应的 CuS 相^[21],这与 XRD 测试结果一致。同时,在 3 个截面图中都未明显观察到较厚的 MoS_2 层,表明在 3 种不同硫化温度下都产生了较薄的 MoS_2 层,充分说明本实验在预制层底部溅射制备 ZnO 层,除提供 Zn 源外,一方面阻挡 S 原子扩散下面与 Mo 反应生成 MoS_2 ,另一方面在一定程度上阻挡 CZTS 与 Mo 层的分解生成 MoS_2 。

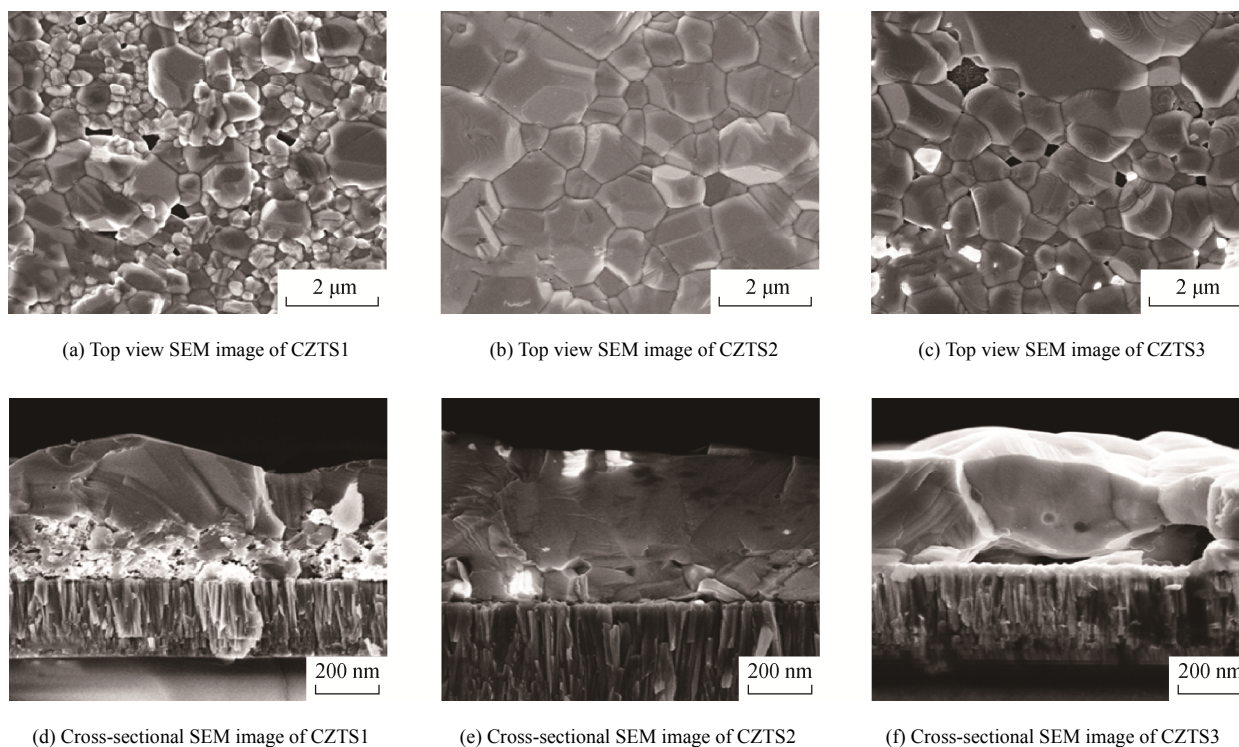


图 3 CZTS1、CZTS2、CZTS3 的表面与截面 SEM 照片

Fig. 3 Top view and cross-sectional SEM images for CZTS1, CZTS2, CZTS3

表 1 为不同硫化温度下所制备的 CZTS 吸收层薄膜的 EDS 测试结果,其中, $M=\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}$ 。如表 1 所示, CZTS1 和 CZTS2 中 Sn 所占比例变化不大,进一步说明 SnO_2 的稳定性较高,抑制了 Sn 的损失。当硫化温度过高时,在 CZTS3 中可看出, Sn 元素所占原子比明显下降,说明由于以 SnS 的形式挥发导致 Sn 元素的损失。而 SnS 主要是在较高硫化温度下 CZTS 分解所致;尽管如此,在 3 种不同温度下硫化所制备的 CZTS 薄膜的化学组分均为贫铜富锌型,其中, 590 °C 硫化的 CZTS 薄膜化学组分为 Cu 和 $(\text{Zn}+\text{Sn})$ 的化学组分比为 0.83, Zn 和 Sn 的化学组分比为 1.09,硫和金属元素的化学组分比为 0.99,较符合高效率 CZTS 太阳能电池吸收层薄膜组分的要求。由表 1 可知,含氧预制层经过高温硫化后, O 组分全部被 S 替代生成 CZTS 薄膜。

表 1 不同硫化温度下所制备的 CZTS 薄膜的化学组分和相应的原子比

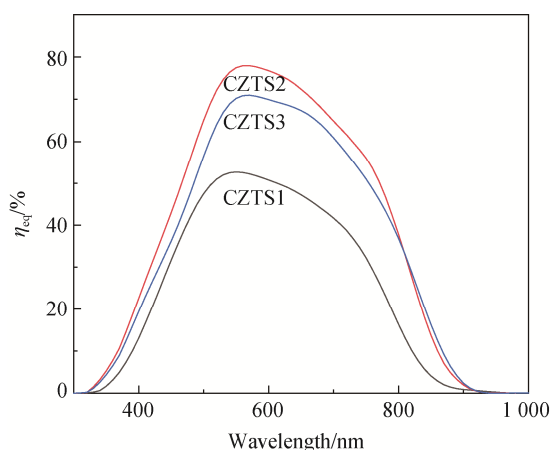
Table 1 Composition of CZTS thin films prepared at different sulfurization temperatures

Sample	Mole fraction/%				$n(\text{Cu})/n(\text{Zn}+\text{Sn})$	$n(\text{Zn})/n(\text{Sn})$	$n(\text{S})/n(\text{M})$
	Cu	Zn	Sn	S			
CZTS1	23.26	15.13	13.31	48.30	0.82	1.14	0.93
CZTS2	22.80	14.37	13.19	49.64	0.83	1.09	0.99
CZTS3	23.92	13.24	10.89	51.95	0.99	1.22	1.08

n is mole.

图 4 为不同硫化温度下所制备的 CZTS 薄膜太阳能电池的外量子效率(η_{eq})EQE 曲线。如图 4 所示,在可见光波段 3 种不同硫化处理的薄膜太阳能电池的 η_{eq} 分别达到了 52%、78%和 71%,显然 590 °C 硫化处理的样品所对应的量子效率最高。当波长大于 680 nm 时, η_{eq} 值迅速下降,这归因于样品中存

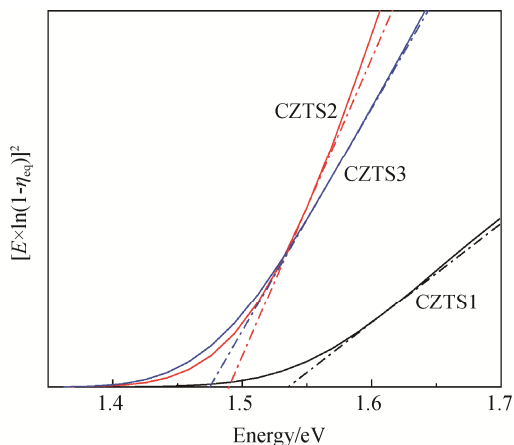
在的缺陷、界面和孔洞等因素导致的载流子的扩散长度较小和吸收层内的耗尽区宽度不够厚。而样品 CZTS1 的 η_{eq} 最差, 主要原因是样品 CZTS1 为双层结构, 吸收层底部的小晶粒层中由于引入大量界面态, 进而导致其在长波段的 η_{eq} 较低。图 5 为不同硫化温度下制备的薄膜的 $[E \times \ln(1 - \eta_{\text{eq}})]^2 \sim h\nu$ 曲线(其中: E 为光子能量 $h\nu$, η_{eq} 为外量子效率), 由此可以看出样品 CZTS1、CZTS2 和 CZTS3 的电学带隙分别为 1.54、1.49 eV 和 1.47 eV, 带隙都在多数文献报道的带隙(1.4~1.6 eV)之间。



η_{eq} is external quantum efficiency.

图 4 不同硫化温度下制备 CZTS 太阳电池的外量子效率 η_{eq}

Fig. 4 External quantum efficiency η_{eq} curves of CZTS solar cells prepared at different sulfurization temperature



E is photon energy.

图 5 根据 $[E \times \ln(1 - \eta_{\text{eq}})]^2$ 与 E 计算所得相应的带隙值

Fig. 5 Band gap determined by the $[E \times \ln(1 - \eta_{\text{eq}})]^2$ versus $h\nu$ curve

图 6 为不同硫化温度下所制备的基于含氧预制层的 CZTS 薄膜太阳电池的 $J-V$ 特性曲线, 表 2 为不同样品相应的电池性能参数。由表 2 可知, 随着硫化温度的升高, 薄膜电池的开路电压先由 458 mV 提升到 590 mV, 然后降低到 477 mV; 同理短路电流

密度的变化趋势与开路电压相似, 先由 14.19 mA/cm^2 提升至 22.09 mA/cm^2 , 然后又下降到 20.25 mA/cm^2 。CZTS1 薄膜电池的开路电压与短路电流密度较低主要是由于各元素之间反应不充分, 产生的双层结构和薄膜表面较为粗糙所致。而当硫化温度进一步升高时, CZTS 薄膜电池的开路电压由 590 mV 降到 477 mV, 其短路电流密度由 22.09 mA/cm^2 降为 20.25 mA/cm^2 。这是由于硫化温度过高时, CZTS 薄膜发生分解反应, 薄膜内部出现 CuS 和 ZnS 等二次相, 同时 SnO_2 分解造成了一定的 Sn 损失, 在 CZTS 和 Mo 层间存在空洞以及在薄膜表面留下了一些可能形成漏电通道的孔洞, 以上所有因素均可造成短路电流密度和开路电压较低, 从而影响电池的填充因子, 最终导致 CZTS3 薄膜太阳电池的光电转换效率降低。由表 2 可知, 3 种不同硫化温度下所制备的 CZTS 太阳电池的填充因子均偏低, 填充因子最高为 39.28%。这是由于吸收层内部存在的缺陷态较多, 造成了串联电阻较大且并联电阻较小, 导致了电池填充因子低, 这在样品 CZTS1 和 CZTS3 中体现更为明显。今后的研究工作将对含氧预制层的硫化工艺进一步优化以便制备出高质量的 CZTS

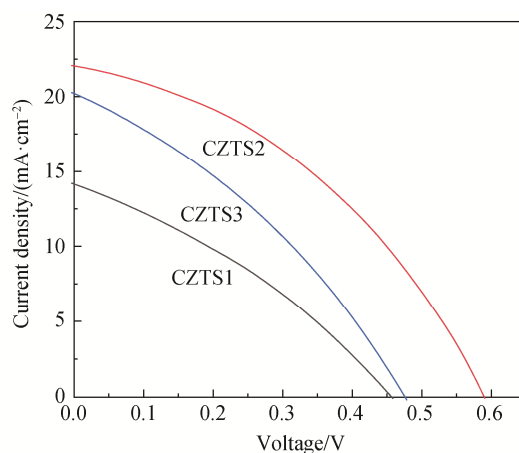


图 6 不同硫化温度下所制备的 CZTS 薄膜电池的 $J-V$ 曲线

Fig. 6 $J-V$ curves of CZTS thin film cells prepared at different sulfurization temperature

表 2 不同硫化温度下所制备的 CZTS 薄膜电池相应的性能参数

Table 2 Photovoltaic parameters of CZTS thin film cells prepared at different sulfurization temperatures

Sample	$\eta/\%$	V_{oc}/mV	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%
CZTS1	2.11	458	14.19	32.47
CZTS2	5.12	590	22.09	39.28
CZTS3	3.24	477	20.25	33.54

η : power conversion efficiency; V_{oc} : open-circuit voltage; J_{sc} : short-circuit current density; FF: fill factor.

薄膜吸收层, 通过提高开路电压, 尤其是填充因子的进一步改善, 有望采用含氧预制层制备出高效率的 CZTS 薄膜太阳能电池。

3 结论

采用双氧化物靶(ZnO 和 SnO_2)和 1 个单质靶(Cu)按照 $\text{ZnO}/\text{SnO}_2/\text{Cu}$ 的顺序通过磁控溅射的方法制备 CZT 含氧预制层, 并进行高温硫化制备 CZTS 吸收层薄膜, 进而制备出结构完整的 CZTS 薄膜太阳能电池。主要研究了不同硫化温度对 CZTS 薄膜及太阳能电池性能的影响。通过含氧预制层制备的 CZTS 薄膜太阳能电池, 一方面由于 SnO_2 的稳定性, 很好地抑制了 Sn 的损失, 提高了短路电流, 对薄膜太阳能电池的特性有所改善; 另一方面, ZnO 不仅可以提供 Zn 源, 而且可以充当阻挡层来抑制 MoS_2 的生长, 改善了薄膜太阳能电池的性能。测试结果表明: 在硫化温度为 590°C 时获得了均匀致密、结晶质量较好的 CZTS 薄膜, 且化学组分为贫铜富锌型, 与高效太阳能电池所需的组分条件一致。同时, 当硫化温度为 480°C 时, 由于 CZTS 未得到充分反应而导致薄膜表面粗糙、存在空洞以及出现双层结构。同时, 当硫化温度升高到 620°C 时, 过高的温度造成了 Sn 的损失以及 CZTS 的分解, 吸收层表面出现形成漏电通道的孔洞且在 CZTS 薄膜与 Mo 层中间出现空洞, 从而降低了电池开路电压和短路电流密度, 最终影响了电池的性能。综上所述, 最佳硫化温度为 590°C , 所制备的基于含氧预制层 CZTS 薄膜太阳能电池的效率为 5.12%, 其相应的开路电压为 590 mV, 短路电流密度为 $22.09\text{ mA}/\text{cm}^2$, 填充因子为 39.28%。然而, 填充因子与开路电压与目前报道的最高效率的纯 CZTS 薄膜太阳能电池相差甚远, 这是因为 CZTS 吸收层内部存在的深能级缺陷较多, 带来了大量的复合中心。因此, 消除体内缺陷以提高开路电压与填充因子是今后的重点研究工作; 通过进一步优化, 有望采用含氧预制层制备出高效率的 CZTS 薄膜太阳能电池。

参考文献:

- [1] First Solar Press Release. First Solar Achieve New Conversion Efficiency World Record CdTe Solar PV Cells[EB]. (Originally published on Sustainnovate, 2016), <https://clean.technica.com/2016/02/23>. Accessed 15 June 2021.
- [2] MARTIN A G, EWAN D D, JOCHEN H E, et al. Solar cell efficiency tables (version 56)[J]. Prog Photovolt, 2020, 28(7): 629–638.
- [3] Solar Frontier Press Release, Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency of 23.35%[EB]. 2019, Available at: <https://www.solar-frontier.com/eng/news/2019/0117>. Accessed 01 March 2019.
- [4] ZHENG X F, LIU Y F, ZHANG N, et al. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film solar cell devices based on printable nano-ink[J]. Bull Mater Sci, 2019, 42:68.
- [5] WILLIAM S, HANS J Q. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. J Appl Phys, 1961, 32(3): 510–519.
- [6] HIRONORI K, KAZUO J, WIN S M, et al. Development of CZTS-based thin film solar cells[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2455–2460.
- [7] KUNIHICO T, NORIKO M, HISAO U. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors[J]. Sol Energ Mater Sol C, 2007, 91(13): 1199–1201.
- [8] MASAMI A, KOICHIRO Y, HISASHI M. XPS depth profile study of CZTS thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Phys Status Solid C, 2013, 10(7–8): 1058–1061.
- [9] SANDIP D, KRISHNA C M. Comparison of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film properties prepared by thermal evaporation of elemental metals and binary sulfide sources[C]. 2012, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- [10] ZHENG M J, ZHANG L D, LI G H, et al. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique[J]. Chem Phys Lett, 2002, 363: 123–128.
- [11] KENTARO I, TATSUO N. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27(Part 1, No. 11): 2094–2097.
- [12] HIRONORI K, NOBUYUKI S, SHIMA H, et al. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors[J]. Sol Energ Mat Sol C, 1997, 49: 407–414.
- [13] YAN C, HUANG J L, SUN K W, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment[J]. Nat Energy, 2018, (3): 764–772.
- [14] SU Z H, LIANG G X, FAN P, et al. Device postannealing enabling over 12% efficient solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with Cd^{2+} substitution[J]. Adv Mater, 2020, DOI: 10.1002/adma.202000121.
- [15] LI W, CHEN J, CUI H T, et al. Inhibiting MoS_2 formation by introducing a ZnO intermediate layer for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells[J]. Mater Lett, 2014, 130: 87–90.
- [16] CHEN G L, YUAN C C, LIU J W, et al. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using oxides nanoparticles ink for solar cell[J]. J Power Sources, 2015, 276: 145–152.
- [17] LI J J, HUANG Y C, HUANG J L, et al. Defect control for 12.5% efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterite thin-film solar cells by engineering of local chemical environment[C]. 第七届新型太阳能电池材料科学与技术学术研讨会论文集中国可再生能源学会光化学专业委员会: 中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 2020: 297.
- [18] GONG Y C, ZHANG Y F, JEDLICKA E, et al. Sn^{4+} precursor enables 12.4% efficient kesterite solar cell from DMSO solution with open circuit voltage deficit below 0.30 V[J]. Sci China Mater, 2021, 64, 52–60.
- [19] WEBER A, MAINZ R, SCHOCK H W. On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum[J]. J Appl Phys, 2010, 107: 013516–013621.
- [20] MARCHIONNA S, GARATTINI P, DONNE A L, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells grown by sulphurisation of sputtered metal precursors[J]. Thin Solid Films, 2013, 542: 114–118.
- [21] SVEN E, NISHANT S, CHARLOTTE P-B. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ from annealing of compound co-sputtered precursors-recent results and open questions[J]. Sol Energy, 2018, 175: 84–93.