

射频磁控溅射法制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜

文亚南¹, 李琳¹, 陈士荣¹, 史成武², 梁齐¹

(1. 合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 利用射频磁控溅射法在玻璃基片上制备了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜, 薄膜在室温下生长, 再在 Ar 气氛中快速退火。通过 X 射线衍射、X 射线电子能谱、原子力显微镜和吸收谱研究了退火温度对薄膜结构、组分、形貌和禁带宽度的影响。结果表明, 所制备样品为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 多晶薄膜, 具有较强的沿(112)晶面择优取向生长的特点, 薄膜组分均为富 S 贫 Cu, 样品表面形貌比较均匀。退火温度为 350, 400, 450 和 500 °C 的薄膜样品的禁带宽度分别是 1.49, 1.53, 1.51 和 1.46 eV。

关键词: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; 射频磁控溅射; 快速退火; 多晶薄膜; 择优取向

中图分类号: TN304.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2012) 07-0047-04

Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by RF magnetron sputtering

WEN Yanan¹, LI Lin¹, CHEN Shirong¹, SHI Chengwu², LIANG Qi¹

(1. School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China, 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were deposited on glass by RF magnetron sputtering method at room temperature, and annealed in Ar atmosphere rapidly. The effects of annealing temperature on the structure, composition, morphology and bandgap of CZTS films were studied by X-ray diffraction, X-ray energy disperse spectroscopy, atomic force microscopy and absorption spectrum. The results show that these prepared CZTS films are polycrystalline, which exhibit strong preferential orientation of grains along (112) plane, being S-rich and Cu-poor in composition and with a uniform surface morphology. The bandgaps of CZTS thin films annealed at 350, 400, 450 and 500 °C are derived to be 1.49, 1.53, 1.51 and 1.46 eV, respectively.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; RF magnetron sputtering; rapid thermal annealing; polycrystalline thin films; preferential orientation

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)是一种具有四方晶系类黝锡矿结构的 $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 四元化合物半导体材料, CZTS 中所包含的元素含量丰富无毒, 其具有与太阳光谱非常匹配的禁带宽度。理想的太阳能电池吸收层材料应该具备的能带结构为直接带隙且带隙为 1.3~1.5 eV, CZTS 的禁带宽度为 1.4~1.5 eV, 且其吸收系数大于 10^4 cm^{-1} , 理论转换效率达 32.2%^[1-4]。因此 CZTS 成为一种新型薄膜太阳能电池吸收层的最佳候选材料。目前有多种方法成功制备了 CZTS 薄膜, 如: 原子束溅射^[1]、混合溅射^[5]、热蒸发^[6]、电子束蒸发硫化法^[7-8]、电沉积^[9-10]、喷雾热解法^[11-12]、脉冲激光

沉积^[13-15]、磁控溅射硫化前驱体法^[16-17]以及射频磁控溅射^[18]等。

射频磁控溅射法制备 CZTS 薄膜, 可避免先制备多层薄膜前驱体再硫化的复杂过程, 工艺相对简单, 并可以在大面积基片上获得均匀、高质量的 CZTS 薄膜, 具有很高的工业化应用价值。笔者利用射频磁控溅射法制备了多晶 CZTS 薄膜, 薄膜是利用直接溅射 CZTS 化合物靶材沉积并经 Ar 气氛下快速退火处理制备的, 所制备 CZTS 薄膜的结晶质量比文献 [18]中所给出的结果有显著改善, 并且退火气氛中不含 S 成分。

收稿日期: 2012-05-02 通讯作者: 梁齐

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51072043)

作者简介: 梁齐 (1958—), 男, 安徽凤台人, 副教授, 主要从事半导体材料与器件的研究, E-mail: liangqi@126.com ;

文亚南 (1988—), 女, 山东济宁人, 研究生, 主要从事半导体薄膜材料与器件的研究, E-mail: jnwyn56@126.com 。

1 实验

利用射频磁控溅射法于室温下在玻璃上沉积并经 Ar 气氛快速退火制备 CZTS 薄膜, 退火温度分别为 350, 400, 450 和 500 °C。溅射所用靶材的制备: 将纯度为 99.99% 的 Cu_2S 、ZnS 和 SnS_2 粉末按 1:1:1 的摩尔比混合、研磨, 将混合均匀的粉末用压靶机压制成型, 压强为 40 MPa, 然后在温度为 550 °C 的条件下烧结, 靶材尺寸为 $\phi 60 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。玻璃衬底经丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声清洗 8 min, 烘干后放入溅射室进行镀膜。溅射时 Ar 气压强为 0.5 Pa, 溅射功率为 85 W。取出样品后放入快速退火炉 (RTP-1000D4, MTI) 在 Ar 气氛中进行退火处理, 升温速率为 5 °C/s, 退火时间为 5 min, 自然降温。利用 X 射线衍射 (XRD, D/MAX2500V, SHIMADZU) 对薄膜进行晶体结构分析; 利用 X 射线电子能谱 (EDS, JSM-6490LV, SHIMADZU) 测试对薄膜进行组分分析; 利用原子力显微镜 (AFM, CSPM4000, 本原纳米) 测试对薄膜的形貌进行表征; 利用紫外-可见分光光度计 (TU-1950, 北京普析) 测试薄膜的吸收光谱, 通过吸收光谱计算得到样品的禁带宽度。

2 结果与讨论

2.1 CZTS 靶材的表征分析

图 1 给出了 CZTS 靶材的 XRD 谱, 与标准 JCPD26-0575 卡片对比分析发现, 在 2θ 为 26.600°, 33.898° 及 51.805° 处都有衍射峰位与标准 JCPD26-0575 卡片不相吻合, 经分析这三个峰位与 ZnS 的 26.914°, 33.665° 及 52.036° 峰位相对应, 这对应于 ZnS 的 (100)、(107) 及 (1015) 晶面。其他峰位与标准 CZTS 相应的峰位基本吻合。这说明所制备的 CZTS 靶材为多晶结构, 且结晶良好。

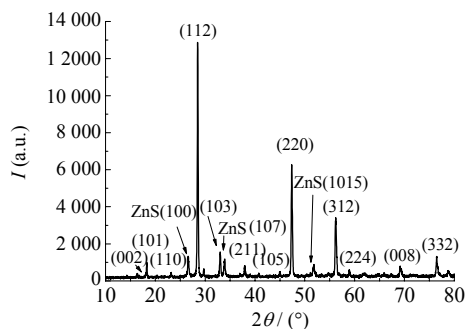


图 1 CZTS 靶材的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of CZTS target

图 2 给出靶材的 SEM (Scanning Electron Microscope) 照片, 由图可见, 靶材结晶颗粒较大且比较致密。

图 3 为 CZTS 靶材的 EDS 谱, CZTS 靶材组分的摩尔比 $r(\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S}) = 2.15:1.05:1.06:3.74$,

$r[\text{Cu}:(\text{Zn}+\text{Sn})]$ 的值为 1.02, $r(\text{Sn}:\text{Zn})$ 的值为 1.01, $r[\text{S}:(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})]$ 的值为 0.88。这表明所制备的 CZTS 靶材所含 S 量略偏少。

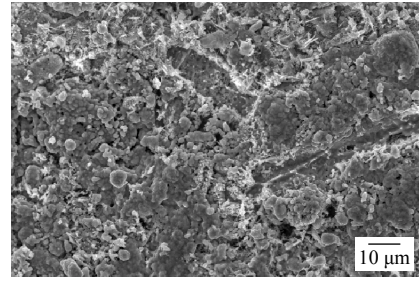


图 2 CZTS 靶材的 SEM 照片
Fig.2 SEM micrograph of CZTS target

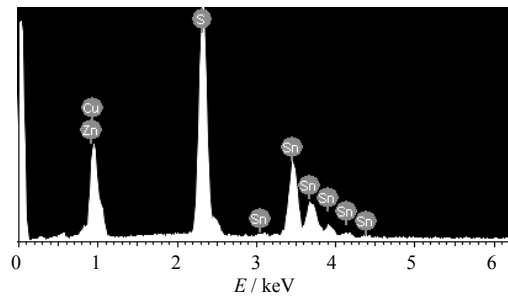


图 3 CZTS 靶材 EDS 谱
Fig.3 EDS image of CZTS target

2.2 CZTS 薄膜样品 XRD 测试分析

图 4 为薄膜样品的 XRD 谱。由图可知, 400~500 °C 退火的薄膜样品的衍射峰位与标准 JCPD26-0575 卡片中相应的衍射峰位能够很好地吻合。这表明在这三个退火温度下制备的薄膜样品均有良好的结晶性。所有退火温度下制备的 CZTS 薄膜均有对应于 (112)、(220) 和 (312) 晶面的衍射峰。(112)、(220) 和 (312) 晶面的标准衍射峰 2θ 分别位于 28.530°, 47.331° 和 56.177°。350~500 °C 下退火的薄膜样品 (112) 晶面所对应的衍射峰分别位于 $2\theta = 28.630^\circ, 28.510^\circ, 28.494^\circ$ 和 28.462° ; (220) 晶面所对应的衍射峰分别位于 $2\theta = 47.645^\circ, 47.464^\circ, 47.420^\circ$ 和 47.371° ; (312) 晶面对应的衍射峰分别位于 $2\theta = 56.327^\circ, 56.311^\circ, 56.273^\circ$ 和 56.213° 。在 350 °C 下退火的薄膜样品在 20.086° 和 21.420° 处有衍射峰, 经对比发现, 它们分别与标准 JCPD65-6467 卡片 S 的 (121) 和 ($\bar{2}02$) 衍射峰相对应, 这与薄膜富含 S 相的情况吻合。在 500 °C 退火条件下, 薄膜样品还出现了较弱的 (101) 及 (110) 衍射峰。所制备 CZTS 薄膜的 (112) 衍射峰强度均非常强, 其他衍射峰强度均较弱, 这表明退火后的 CZTS 样品为多晶薄膜, 且具有非常强的沿 (112) 晶面择优取向生长的特点。呈缓坡状的干扰峰来源于非晶的玻璃衬底对 X 射线的衍射。

由图 4 对比可知, 随着衬底温度的逐渐升高, 薄膜的 (112)、(220) 和 (312) 衍射峰的强度逐渐增强, 均在 500 °C 时达到最大。这说明退火温度的升高有

利于提高薄膜的结晶性, 有利于薄膜沿多个方向均匀生长, 改善薄膜的结晶质量。

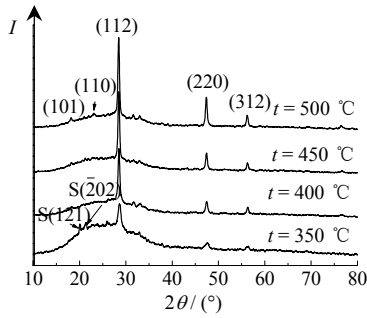


图 4 不同退火温度下制备 CZTS 薄膜样品 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of CZTS thin films annealed at different temperatures

晶面间距及晶格常数可由 *jade* 软件直接读出。350~500 °C 下制备的 CZTS 薄膜(112)晶面对应的晶面间距分别为 0.311 7, 0.312 8, 0.313 0, 0.313 3 nm, (112)晶面对应的晶面间距的标准值为 0.312 6 nm, 这表明所制备的 CZTS 薄膜的(112)晶面对应的晶面间距随着退火温度的升高而变大。表 1 给出了利用 XRD 测试通过 *jade* 软件得到的 CZTS 薄膜的晶格常数, 由表 1 可得, 在 400 °C 下退火得到的 CZTS 薄膜的晶格常数与标准值最为接近。

表 1 不同退火温度下制备的 CZTS 薄膜晶格常数与标准值对比

Tab.1 Comparison of observed and standard lattice constants of CZTS thin films annealed at different temperatures

$t / ^\circ\text{C}$	晶格常数/nm	
	a	c
350	0.530 8	1.128 5
400	0.542 2	1.083 2
450	0.542 2	1.087 9
500	0.545 2	1.081 9
标准值	0.542 7	1.084 8

薄膜样品的晶粒尺寸可由谢乐公式计算得出:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$$

式中: λ 为 X 射线 $\text{Cu K}\alpha$ 波长 (0.154 06 nm); β 为 (112) 晶面衍射峰的半高宽; θ 为布拉格衍射角。表 2 给出了利用 XRD 结果计算出的退火后 CZTS 薄膜样品的晶粒尺寸。由表 2 可知, 随着退火温度的升高, 样品薄膜的晶粒尺寸逐渐增大。

表 2 不同退火温度下制备的 CZTS 薄膜样品的晶粒尺寸

Tab.2 Crystallite sizes of CZTS thin films annealed at different temperatures

$t / ^\circ\text{C}$	$\beta / (^\circ)$	$2\theta / (^\circ)$	D / nm
350	0.451	28.618	18.2
400	0.333	28.510	24.6
450	0.299	28.494	27.4
500	0.279	28.462	29.4

2.3 薄膜组分分析

表 3 给出所制备薄膜样品经退火后的化学组分比, 所有的 CZTS 薄膜样品均是富 Sn 与 S, 贫 Cu。经分析得到 $r[\text{Cu}:(\text{Zn}+\text{Sn})]$, $r(\text{Sn}:\text{Zn})$ 的值均随着退火温度的升高而变大, 而所有 CZTS 薄膜样品的 $r[\text{S}:(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})]$ 的值均大于 1, $r[\text{Cu}:(\text{Zn}+\text{Sn})]$ 的值均小于 1。Htay 等^[19]利用硫化金属前驱体的方法制备

的 CZTS 薄膜中也出现类似 Cu 少 S 多的情况。

表 3 不同退火温度下制备的 CZTS 薄膜样品的组分摩尔比

Tab.3 Mole ratios of composition of CZTS thin films annealed at different temperatures

$t / ^\circ\text{C}$	化学组成摩尔比			
	$r[\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S}]$	$r[\text{Cu}:(\text{Zn}+\text{Sn})]$	$r(\text{Sn}:\text{Zn})$	$r[\text{S}:(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})]$
350	1.39:1:1.25:4.62	0.62	1.25	1.27
400	1.60:1:1.43:5.22	0.66	1.43	1.30
450	1.88:1:1.62:5.73	0.72	1.62	1.27
500	2.18:1:1.66:6.21	0.82	1.66	1.28

2.4 薄膜样品的表面形貌分析

退火后 CZTS 薄膜样品的表面形貌 AFM 测试结果如图 5 所示, 扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。由图可知, 350 °C 下退火的样品表面较为平整, 颗粒细小且均匀, 面粗糙度较小。退火温度为 400 °C 的样品平均颗粒直径变大, 并分布有少量尺寸约为 $1 \mu\text{m}$ 的大颗粒, 随着退火温度进一步升高至 450 °C, 薄膜样品表面的颗粒大小与分布都比较均匀, 平均颗粒直径最大; 退火温度为 500 °C 的薄膜样品的平均颗粒直径比退火温度为 450 °C 的薄膜样品略小, 但均匀性较差。

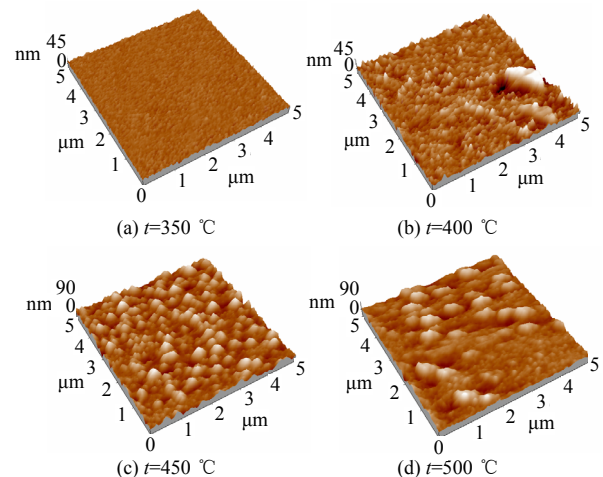


图 5 不同退火温度下制备的 CZTS 薄膜样品 AFM 三维表面形貌图

Fig.5 AFM 3-dimension surface images of CZTS thin films annealed at different temperatures

表 4 是图 5 的数据处理后的结果。从表 4 中可知, 在 450 °C 下退火后的样品薄膜的面平均粗糙度最大, 颗粒平均直径也最大。

表 4 不同退火温度下制备的 CZTS 薄膜样品的表面粗糙度及颗粒尺寸

Tab.4 The roughness and grain sizes of CZTS films annealed at different temperatures

$t / ^\circ\text{C}$	平均粗糙度/nm	均方根粗糙度/nm	平均颗粒直径/nm
350	1.42	1.81	86.9
400	4.28	6.02	138
450	9.6	12.1	178
500	7.55	10.2	175

2.5 薄膜样品的吸收系数及禁带宽度分析

由吸收光谱得到样品的吸收系数 α 在较宽的波长范围均大于 10^4cm^{-1} 。图 6 是退火后 CZTS 薄膜样品的 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 图。对于直接跃迁半导体, 频率为 ν 的光子, 有 $\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu$, 即光吸收系数的平方 α^2 与光子能量 $h\nu$ 有线性关系 $(ah\nu)^2 \propto (h\nu - E_g)$ 。作出 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线, 在吸收边附近作切线外推至横

轴, 可得到对应的直接禁带宽度 $E_g = hv$ 。由图 6 可得到退火温度为 350, 400, 450 和 500 °C 的 CZTS 薄膜样品的禁带宽度分别是 1.49, 1.53, 1.51 和 1.46 eV。

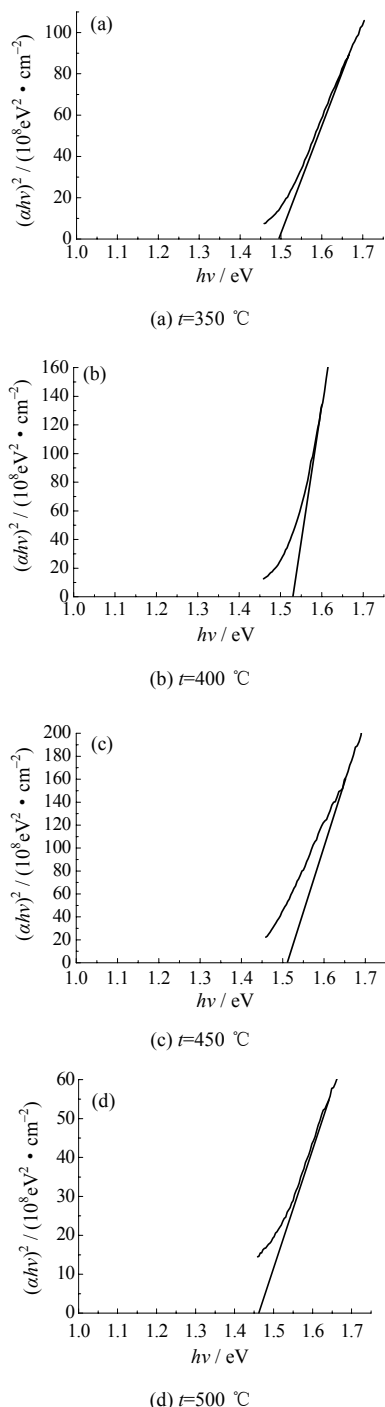


图 6 不同退火温度下制备的 CZTS 薄膜的 $(ahv)^2$ - hv 图

Fig.6 Plots of $(ahv)^2$ versus hv for CZTS thin films annealed at different temperatures

3 结论

利用射频磁控溅射法在玻璃衬底上沉积了 CZTS 薄膜, 并在 Ar 气氛中经 350~500 °C 的快速退火处理。退火温度为 400~500 °C 的样品结晶良好, 且具有非常强的沿(112)晶面择优取向生长的特点。

所有退火温度下制备的薄膜组分均为富 S 贫 Cu。薄膜样品表面形貌较均匀。其中在 450 °C 下退火的薄膜样品不仅平均颗粒直径最大, 表面粗糙度也是最大的。样品的吸收系数 α 均大于 10^4 cm^{-1} , 退火温度为 350, 400, 450 和 500 °C CZTS 薄膜样品的禁带宽度分别为 1.49, 1.53, 1.51 和 1.46 eV。

参考文献:

- [1] ITO K, NAKAZAWA T. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin film [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27(11): 2094-2097.
- [2] TANAKA T, NAGATOMO T, KAWASAKI D, et al. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering [J]. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66(11): 1978-1981.
- [3] KATAGIRI H. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480(SI): 426-432.
- [4] GUO Q J, HUGH W, HILLHOUSE, et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystal ink and its use for solar cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(33): 11672.
- [5] TANAKA T, NAGATOMO T, KAWASAKI D, et al. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering [J]. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66(11): 1978-1981.
- [6] OISHI K, SAITO G, EBINA K, et al. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517(4): 1449-1452.
- [7] KATAGIRI H, SASAGUCHI N, HANDO S, et al. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1997, 49(1/2/3/4): 407-414.
- [8] KATAGIRI H, SAITOH K, WASHIO T, et al. Development of thin films solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2001, 65(1/2/3/4): 141-148.
- [9] CHAN C P, LAM H, SURYA C. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94(2): 207-211.
- [10] ZHANG X, SHI X Z, YE W C, et al. Electrochemical deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential solar cell mater [J]. *Appl Phys A-Mater*, 2009, 94(2): 381-386.
- [11] KAMOUN N, BOUZOUITA H, REZIG B. Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15): 5949-5952.
- [12] KUMAR Y B K, BABU G S, BHASKAR P U, et al. Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93(8): 1230-1237.
- [13] MOHOLKAR A V, SHINDE S S, BABAR A R, et al. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: influence of pulse repetition rate [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 85(7): 1354-1363.
- [14] PAWAR S M, MOHOLKAR A V, KIM I K, et al. Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films [J]. *Curr Appl Phys*, 2010, 10(2): 565-569.
- [15] LIN S, JUN H, HUI K, et al. Structure, composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by pulsed laser deposition method [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95(10): 2907-2913.
- [16] KATAGIRI H, JIMBO K, KAMIMURA T, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15): 5997-5999.
- [17] YOO H, KIM J. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using sulfurization of stacked metallic films [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(22): 6567-6572.
- [18] JAE-SEUNG S, SANG-YUL L, JAE-CHOON L, et al. Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by RF magnetron sputtering process [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2003, 75(1/2): 155-162.
- [19] HTAY M, HASHIMOTO Y, MOMOSE N, et al. A cadmium-free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}$ heterojunction solar cell prepared by practicable processes [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2011, 50(3): 2301-2304.

(编辑: 邓学敏)