

Cu₂ZnSnS₄/Si 异质结器件的制备及特性研究 *

李 琳 ,文亚南 ,董 燕 ,汪壮兵 ,梁 齐

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院,安徽 合肥 230009)

摘 要:利用脉冲激光沉积法在不同电阻率的 n 型 Si(100)基片上沉积 Cu₂ZnSnS₄ 薄膜,制备 p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si 异质结。利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线能谱(EDS)和原子力显微镜(AFM)对 Cu₂ZnSnS₄ 薄膜的结构、组分和形貌进行表征,并对器件进行 I-V 测试,讨论不同电阻率的 Si 对异质结器件光电特性的影响。结果表明,器件有良好的整流特性,Si 电阻率大的器件光电响应比较好,而 Si 电阻率小的器件光伏效应比较明显。

关键词:脉冲激光沉积;Cu₂ZnSnS₄/Si 异质结;I-V 特性

中图分类号:O447;O448 文献标识码:A 文章编号:1002-0322(2012)05-0045-04

Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄/Si heterojunction devices

LI Lin, WEN Ya-nan, DONG Yan, WANG Zhuang-bing, LIANG Qi

(School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Cu₂ZnSnS₄ thin films were deposited on n-Si(100) substrates with different resistivities by pulsed laser deposition, and the p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si heterojunctions were fabricated. The structure, composition and morphology of Cu₂ZnSnS₄ films were characterized by X-ray diffraction, energy dispersive spectrometry and atomic force microscopy. I-V characteristics of the devices show that the different resistivities of silicon substrates have a significant influence on the device performance. The devices have good rectifying characteristics, and the device with high resistivity of Si has more significant photoelectric response, while the device with low resistivity of Si has more obvious photovoltaic effect.

Key words: Pulsed laser deposition; Cu₂ZnSnS₄/Si heterojunction; I-V characteristics

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)是一种具有黝锡矿结构的四元化合物,其禁带宽度为 1.4 eV~1.5 eV^[1-3],这与太阳能电池所要求的禁带宽度(1.5 eV)相匹配,且有超过 10⁴ cm⁻¹的吸收系数^[4,5],另外 CZTS 薄膜的组成成分含量丰富且是无毒的^[6-8],因而它成为最具潜力的新型薄膜太阳能电池吸收层材料。目前制备 CZTS 薄膜的方法有很多,例如,真空蒸镀^[9],直流溅射^[10],电子束蒸发^[11],磁控溅射^[12,13],脉冲激光沉积^[14-16]等。其中,脉冲激光沉积(PLD)法在制备含有复杂化学成分薄膜的过程中,具有易于保证薄膜与靶材的化学成分一致、生长快和薄膜结晶性好等优点^[14]。本文利用 PLD 法制备 CZTS 薄膜。

CZTS 材料在制备光电器件和太阳电池的接收层方面有很好的发展前途^[3,4],所以关于用 CZTS 薄膜制备异质结的研究越来越受到人们的关注。目前已经有一些关于此类异质结的制备以及特性的研究报道,但多为 CZTS/CdS 异质结^[6,11,17,18],如文献[6]是通过硫化不同的金属和金属硫化物多层薄膜前驱体来制备 CZTS 薄膜,从而制备不同的 CZTS/CdS 异质结,并研究不同器件的特性。有文献讨论关于 CZTS/Si 异质结器件的研究,如文献 [9,19]利用多源蒸发法通过在 Si 片上外延生长 CZTS 薄膜制备 CZTS/Si 异质结太阳能电池,转换效率为 5.74%;文献[20]利用溶胶-凝胶法制备 Al/n-Si/CZTS/Al 异质结光电二极管;文献[21]

收稿日期:2012-05-10

作者简介:李琳(1988-),女,山东省青岛市人,硕士生。

通讯作者:梁齐,副教授。

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072043)。

制备了 CZTS/a-Si 异质结太阳电池。但还未见研究 PLD 法制备 CZTS/Si 异质结器件以及不同电阻率衬底材料异质结特性对比的文献。本文利用 PLD 法在不同电阻率的 Si 基片制备 p-CZTS/n-Si 异质结,并研究所制备薄膜的结构、成分和形貌及器件的光电特性。

1 实验

1.1 异质结器件的结构

利用 PLD 法在 Si 片生长 CZTS 薄膜,制备 p-CZTS/n-Si 异质结,再利用磁控溅射法镀金属电极。之后,对制成的异质结进行表征测试分析。异质结器件的结构如图 1 所示。

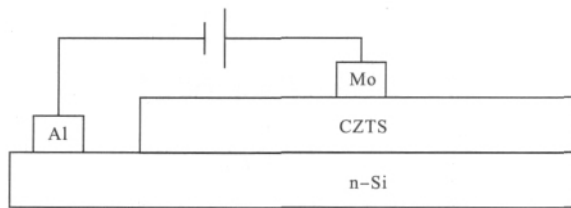


图 1 p-CZTS/n-Si 异质结器件示意图

Fig.1 Schematic of the p-CZTS/n-Si heterojunction device

1.2 异质结器件的制备

利用 PLD 法在不同电阻率的硅片上制备 CZTS 薄膜,实验中使用 n 型 Si(100)衬底材料,其电阻率分别为 $1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 和大于 $2000 \Omega \cdot \text{cm}$ 。制备 CZTS 薄膜所使用靶材是由合肥工业大学化工学院合成的 CZTS 粉末压制而成的。实验前,将切割好的 Si 片经丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗,烘干后,放入 PLD 的沉积室中进行沉积。

实验中 CZTS 薄膜层的生长条件:靶材与衬底的距离是 5 cm,脉冲激光能量为 100 mJ,激光重复频率为 3 Hz,沉积温度 400°C ,沉积时间为 100 min。

CZTS 薄膜层生长结束后再利用磁控溅射法制备电极,在沉积好的 CZTS 薄膜上沉积 Mo 电极,在 n 型 Si 衬底上沉积 Al 电极,以制备 CZTS/Si 异质结器件。

实验中 Al 电极的制备参数:溅射功率为 30 W,溅射气体(Ar)压强为 0.5 Pa,沉积时间为 4 min。Mo 电极的制备参数:溅射功率为 28 W,溅射气体(Ar)压强 0.5 Pa,沉积时间为 4 min。

1.3 CZTS 薄膜及异质结器件的表征

使用旋转 Cu 靶 X 射线衍射仪(D/Max-rB,日本 Rigaku 公司)对 CZTS 薄膜进行 X 射线衍射谱的测试,使用扫描电子显微镜(JSM-6490LV,日本电子)对 CZTS 薄膜进行 SEM-EDS 测试,使用扫

描探针显微镜(CSPM4000,本原纳米仪器公司)对 CZTS 薄膜进行表面形貌测试,使用半导体参数测试仪(4200-SCS/F,Keithley)对异质结器件的 I-V 特性进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 CZTS 薄膜的 XRD 分析

图 2 为 CZTS 样品的 XRD 谱图,从图中可以发现样品分别在 2θ 为 21.307° , 28.563° , 47.56° , 69.280° 出现衍射峰。由 PDF#26-0575 卡片得 CZTS 分别在 2θ 为 28.530° 与 47.331° 有(112)和(200)衍射峰,而图 2 XRD 谱中的峰位 28.563° 和 47.56° 分别略大于 CZTS 标准衍射峰 28.530° 和 47.331° ,这可能是因此条件下生长的 CZTS 薄膜存在一定的应力所致衍射峰有所偏移,因而可以推断图 2 中 2θ 为 28.563° , 47.56° 出现的衍射峰为 CZTS(112)和(200)晶面所对应的衍射峰。在 2θ 为 21.307° 出现的衍射峰对应 S(115)晶面, 69.280° 的峰为 Si 衬底衍射所致。在 XRD 图中观察到较强的 CZTS(112)和较弱的 CZTS(200)衍射峰,说明 CZTS 薄膜有良好的结晶性,且沿(112)晶面择优取向生长。另外出现较弱的 S(115)衍射峰,说明薄膜中含有少量硫相成分。

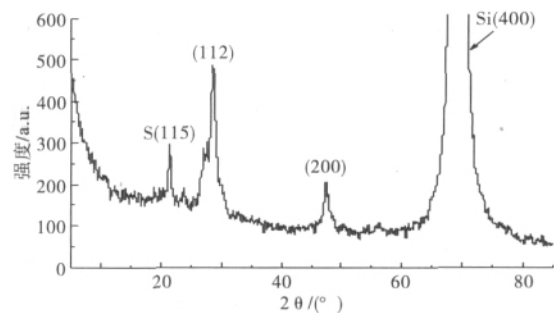


图 2 CZTS 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the CZTS sample

根据公式 $1/d^2=(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2$,其中 d 为(hkl)晶面间距,本实验样品(112)晶面间距 $d=3.106 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$)。将所测的衍射峰数据代入公式中,CZTS 薄膜的晶格常数 $a=5.81 \text{ \AA}$ ($c \approx 2a$),又由 Scherrer 公式 $D=k\lambda/\beta\cos\theta$,其中 k 为 Scherrer 常数 λ 为 X 射线的波长 β 为半高宽度值 θ 为衍射角的角度 D 为晶粒尺寸,经 jade 软件分析,在(112)峰处得到 $\beta=0.513^\circ$, $\theta=14.36^\circ$,代入公式得 $D=15.81 \text{ nm}$ 。

2.2 CZTS 薄膜的 EDS 分析

图 3 是 CZTS 薄膜的 EDS 图,由 EDS 测量分析得的原子比如下:Cu/(Zn+Sn)=0.99, Zn/Sn=0.80, S/metal=1.2,这与 CZTS 薄膜标准的化学配比相比,

Cu、Zn、Sn 的原子比与标准配比比较接近，而 S 的含量偏多。说明 CZTS 薄膜为富硫薄膜。

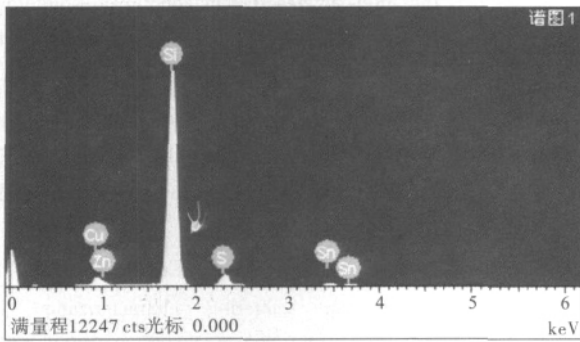


图 3 CZTS 薄膜的 EDS 图
Fig.3 EDS spectrum of CZTS film

2.3 CZTS 薄膜表面形貌的表征

图 4 为器件表面 CZTS 薄膜的三维 AFM 图像。图(a)为薄膜的扫描范围为 20 μm × 20 μm 的三维形貌图 图(b)为薄膜的扫描范围为 5 μm × 5 μm 的三维形貌图。由图 4 可见，薄膜表面除有部分大颗粒外，其他颗粒比较小，且生长均匀并具有良好的取向性。由表面粗糙度和颗粒尺度分析得知，算数平均粗糙度为 6.47 nm，方均根粗糙度为 10.2 nm，平均颗粒直径为 109 nm。

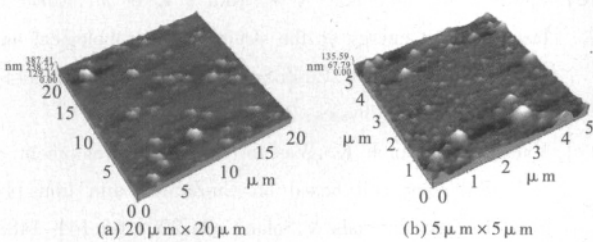


图 4 CZTS 薄膜的 AFM 三维形貌图
Fig.4 3-D AFM images of CZTS films

图 5 为 CZTS 薄膜表面形貌的 SEM 图，与图 4 结果基本符合，薄膜表面除有部分大颗粒外，其他颗粒生长均匀。

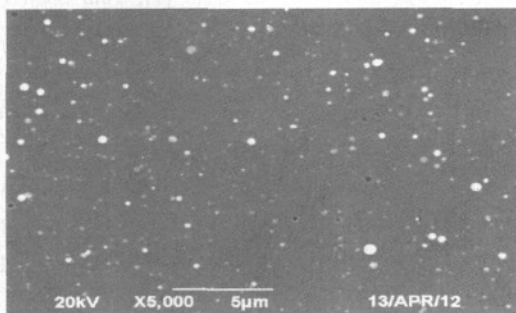


图 5 CZTS 薄膜表面形貌的 SEM 图
Fig.5 SEM image of the CZTS film

2.4 器件的 I-V 特性

图 6 和图 7 是器件中 Si 电阻率分别为 1 Ω·cm 和大于 2000 Ω·cm 的 I-V 特性曲线，

它们分别是器件在暗环境以及在单位面积光功率为 0.35 mW/cm² 的白光照射条件下测量的，从图 6 和图 7 可以看出，在暗环境下，器件的反向电流很小，而正向电流随电压加大而明显增大，说明器件具有良好的整流特性。从图中的右上角小图可以看出，有光照时的曲线经过第四象限，即当外加电压为 0 V 时有反向电流，说明用脉冲激光沉积法制备的 p-CZTS/n-Si 的异质结器件有一定的光伏效应。

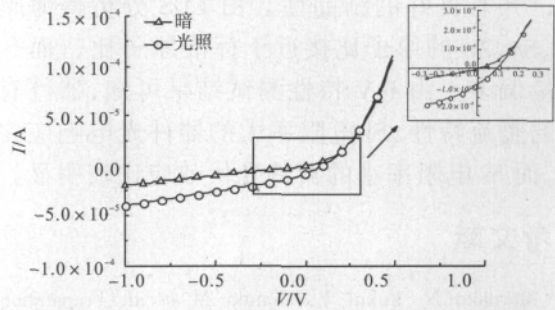


图 6 p-CZTS/n-Si(1~10 Ω·cm)异质结器件的 I-V 特性曲线
Fig.6 I-V characteristic curve of p-CZTS/n-Si(1~10 Ω·cm) heterojunction device

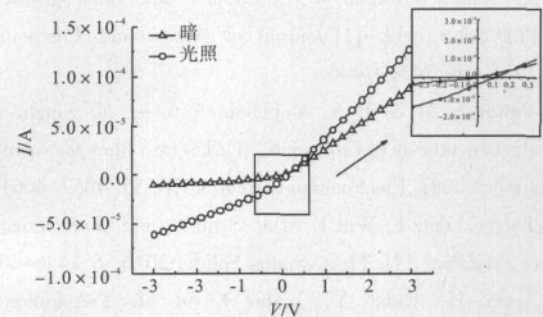


图 7 p-CZTS/n-Si(>2000 Ω·cm)异质结器件的 I-V 特性曲线
Fig.7 I-V characteristic curve of p-CZTS/n-Si(>2000 Ω·cm) heterojunction device

对比图 6 和图 7 得，当 Si 的电阻率不同时得到的器件的 I-V 特性曲线有明显的差异。首先，图 6 中两条曲线的正向电流比较接近，而反向电流有所差别，图 7 中两条曲线的正向电流和反向电流差别比较大，说明 Si 电阻率大的器件的光电响应比较好。其次从图 6 和图 7 中右上角的小图可以看出，图 6 中曲线在第四象限包围的面积比较大，说明在相同的光照条件下，Si 电阻率小的器件的光伏效应比较好。

本征理想因子 n 可反映 $p-n$ 结中扩散电流与复合电流的比例关系，与器件的可靠性有密切的关系，理想情况下 $n=1$ 。由公式 $I=I_0[\exp(qV/nkT)-1]$ 得 $n=(q/kT) \times [dV/d(\ln I)]$ 其中 I_0 为饱和电流， k 为波尔兹曼常数， n 为理想因子， T 为绝对温度， q 为电子电荷， V 是外加电压。经计算得图 6 中器

件的理想因子为 2.2, 图 7 中器件的理想因子为 4.3。结果显示 Si 电阻率小的器件理想因子比较小, 这说明两个器件相比之下, Si 电阻率大的器件比较容易偏离理想状态。

3 结论

在电阻率不同的 n-Si(100)的衬底上用脉冲激光沉积法制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜及 Mo/p-CZTS/n-Si/Al 的异质结器件。薄膜生长状况良好、颗粒分布均匀, 并有良好的结晶性。由 EDS 分析得薄膜的 Cu、Sn、Zn 的原子比接近于标准原子比, 而 S 的含量偏多。由 I-V 特性测试结果可知, 器件有良好的整流特性, Si 电阻率大的器件光电响应比较好, 而 Si 电阻率小的器件光伏效应比较明显。

参考文献

- [1] Moritake N, Fukul Y, Oonuki M *et al.* Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells under non-vacuum condition[J]. *Phys. Status Solidi*, 2009, 5: 1233-1236.
- [2] Moholkar A V, Shinde S S, Babar A R *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: Solar cells [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 7439-7446.
- [3] Pawar S M & B S, Moholkar A V *et al.* Single step electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 4057-4061.
- [4] Chory C, Zutz F, Witt F *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. *Phys. Status Solidi*, 2010, 6: 1486-1488.
- [5] Araki H, Kubo Y, Jimbo K *et al.* Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors [J]. *Phys. Status Solidi*, 2009, 5: 1266-1268.
- [6] Katagiri H. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 426-432.
- [7] Zhang J, Shao L X, Fu Y J *et al.* $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties [J]. *Rare Metals*, 2006: 315.
- [8] Zhang J, Shao L X. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors [J]. *Science China*, 2010, 4: 474.
- [9] Oishi K, Saito G, Ebine K *et al.* Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film on Si (100) substrates by multisource evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517: 1449-1452.
- [10] Liu F Y, Li Y, Zhang K *et al.* In situ growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by reactive magnetron co-sputtering [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94: 2431-2434.
- [11] 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]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, 49: 407-414.
- [12] Fernandes P A, Salome P M P, Cunha A F *et al.* Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2519-2523.
- [13] Seol J S, Lee S Y, Lee J C *et al.* Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 75: 155-162.
- [14] Moholkar A V, Shinda S S, Babar A R *et al.* Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate [J]. *Science Direct*, 2011, 85: 1354-1363.
- [15] Sekiguchi K, Tanaka K, Moriya K *et al.* Epitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition [J]. *Phys. Stat. Sol.* 2006, 8: 2618-2621.
- [16] 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]. *Current Applied Physics*, 2010, 10: 565-569.
- [17] Katagiri H, Saitoh K, Washio T *et al.* Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 65: 141-148.
- [18] Rajeshmon V G, Kartha C S, Vijayakumar K P *et al.* Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films [J]. *Solar Energy*, 2011, 85: 249-255.
- [19] Katagiri H, Jimbo K, Maw W S *et al.* Development of CZTS-based thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2455-2460.
- [20] Yakuphanoglu F. Nanostructure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film prepared by sol-gel for optoelectronic applications [J]. *Solar Energy*, 2011, 85: 2518-2523.
- [21] Jiang F, Shen H L, Wang W *et al.* Preparation and properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /amorphous silicon thin-film solar cell [J]. *Applied Physics Express*, 2011, 4: 074101.