

硫化物靶与单质靶制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的比较研究

徐信¹, 王书荣^{1,2}, 马逊¹, 杨帅¹, 李耀斌¹, 杨洪斌¹

(云南师范大学 1. 云南省农村能源工程重点实验室; 2. 云南省光电技术重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 为了验证磁控溅射硫化物靶替代单质靶制备 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)薄膜及太阳能电池的可行性与优越性, 采用多周期磁控溅射 ZnS-Sn-CuS 和 Zn-Sn-Cu 制备 CZTS 薄膜, 并分析了使用不同溅射靶材对薄膜晶体结构、相纯度、表面粗糙度、化学组分、表面、截面形貌及光电特性的影响。按 SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Ni-Al 结构制成完整的电池器件并测量了 J - V 曲线。结果显示采用 ZnS-Sn-CuS 靶制备的 CZTS 薄膜太阳能电池开路电压为 611 mV, 短路电流密度为 21.28 mA/cm², 光电转换效率达 5.11%; 而以单质靶为基础制备的太阳能电池开路电压为 594 mV, 短路电流密度为 18.56 mA/cm², 光电转换效率为 4.13%。这归因于采用 ZnS-Sn-CuS 制备的 CZTS 薄膜相比于单质靶更加平整致密, 纵向生长更好。证明了采用硫化物靶制备 CZTS 薄膜及太阳能电池相较于单质靶的优越性。

关键词: 铜锌锡硫薄膜; 太阳能电池; 二元硫化物靶; 金属单质靶

中图分类号: TN304 文献标识码: A

Comparative Study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Chalcogenide and Single Targets

XU Xin¹, WANG Shu-Rong^{1,2}, MA Xun¹, YANG Shuai¹, LI Yao-Bin¹, YANG Hong-Bin¹

(1. Key Laboratory of Rural Energy Engineering in Yunnan, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Key Lab of Opto-electronic Information Technology, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: To verify feasibility and superiority of preparing $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films and solar cells by sputtering chalcogenide targets instead of single targets, two kinds of CZTS thin films were synthesized *via* multi-period sputtering ZnS-Sn-CuS and Zn-Sn-Cu, respectively. Influence of different sputtering targets on crystal structure, phase purity, surface roughness, chemical composition, surface and cross-sectional morphology, and optical-electrical properties of CZTS thin films were investigated in detail. Subsequently, the complete devices were fabricated according to SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Ni-Al and J - V characteristics of cells were measured. The results show that the solar cell made of ZnS-Sn-CuS precursor owns an open-circuit voltage of 611 mV, short-circuit current density of 21.28 mA/cm² and efficiency of 5.11% while the solar cell based on single targets shows an open-circuit voltage of 594 mV, short-circuit current density of 18.56 mA/cm² and an efficiency of 4.13%. It is attributed to the fact that the CZTS thin films prepared by ZnS-Sn-CuS have smoother, denser surface and better longitudinal growth compared with those prepared by single targets. The result confirms the superiority of the CZTS thin film and solar cells prepared using the chalcogenide targets over those from single targets.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films; solar cells; binary sulfide target; single metal target

收稿日期: 2018-07-04 收到修改稿日期: 2018-12-17

基金项目: 西南地区可再生能源研究与开发协同创新中心项目(05300205020516009); 国家自然科学基金(61167003)

Collaborate Innovation Center of Research and Development of Renewable Energy in the Southwest Area (05300205020516009); National Natural Science Foundation of China (61167003)

作者简介: 徐信(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: xuxin18211710020@163.com

通讯作者: 王书荣, 副教授. E-mail: shrw88@aliyun.com

Cu(InGa)Se₂(CIGS)太阳电池,是目前发展最快的薄膜太阳电池之一,其实验室转换效率已达到 21.7%,并开始商业化生产应用^[1]。但其中的 In、Ga 元素资源稀缺且价格高昂,制约了 CIGS 太阳电池的大规模应用。Cu₂ZnSnS₄(CZTS)与 CIGS 同属黄铜矿结构,带隙(1.45 eV)与太阳光谱匹配得更好^[2],并且是直接带隙半导体,具有较高的光吸收系数(>10⁴ cm⁻¹),其理论效率可达 32.2%^[3]。此外,CZTS 组成元素无毒、环境友好、地壳中含量丰富且价格低廉,非常适合作为薄膜电池的吸收层,具有广阔的发展前景,因而被认为是 CIGS 的最佳替代品之一^[4]。目前制备 CZTS 薄膜的方法主要分为物理法(磁控溅射法^[5-6]、蒸发法^[7]、脉冲激光沉积等^[8])和化学法(溶胶-凝胶法,电化学法,喷雾热解法,旋涂法等^[9-12])。

2013 年 Fukano 等^[13]分步溅射 ZnS-Sn-Cu 后再高温硫化制备 CZTS 薄膜,随后以此作为吸收层,制备出转换效率为 7.6%的太阳电池。同年,Shin 等^[14]采用蒸发法制备出效率为 8.4%的 CZTS 薄膜电池。目前,新南威尔士大学 Yan 等^[15]制备出效率为 11%的 CZTS 薄膜电池,这也是纯 CZTS 薄膜电池已知的最高效率。尽管 CZTS 薄膜电池已经取得了很大的进步,但与其理论效率 32.2%相比还有很大的差距。

在 CZTS 薄膜制备过程中,研究者早先采用溅射金属单质靶 Zn-Sn-Cu 制备预制层再硫化。后发现采用 ZnS 靶代替 Zn 靶溅射制备出的 CZTS 薄膜具有表面平整致密的特点^[16]。同时用 ZnS、SnS 靶代替 Zn、Sn 靶,也可得到表面平整而致密的 CZTS 薄膜,但为了减少 SnS 所占的单层厚度,需采用 4 个或 4 个以上周期进行溅射,否则薄膜极易脱落^[17]。这是因为 SnS 相对密度较大,硫化时热应力不能及时释放,进而造成薄膜脱落。本文用 ZnS、CuS 靶代替 Zn 和 Cu 靶,有效避免了薄膜脱落的问题。为了保证所制备薄膜的均匀性,使用 2 个周期完成溅射,这也极大地简化了制备工艺。同时,为了比较分别采用金属单质靶和二元硫化物靶溅射制备预制层对 CZTS 薄膜质量和太阳电池效率产生的影响,通过双周期磁控溅射 ZnS-Sn-CuS 和 Zn-Sn-Cu 预置层再硫化的方法制备出两种不同的 CZTS 薄膜,并将其制备成完整的电池器件,对其薄膜的表面形貌、晶体结构和电池性能等进行研究对比,探究优化 CZTS 薄膜太阳电池的制备方法。结果表明,用 ZnS、CuS 靶代替 Zn、Cu 靶,可以获得表面平整且致密的 CZTS 薄膜,并有效避免了薄膜脱落的问题。重要的是用两个二元硫化物靶结合单质靶制备的

CZTS 薄膜太阳电池的效率要高于单纯用金属单质靶制备的 CZTS 薄膜电池。

1 实验方法

1.1 CZTS 薄膜及电池的制备过程

本实验采用新型太阳能电池磁控溅射成膜系统,用两个二元靶(ZnS 和 CuS)结合一个单质 Sn 靶在镀 Mo 的钠钙玻璃上按 ZnS/Sn/CuS 的顺序溅射制备 CZTS 预制层,溅射功率均为射频 50 W;同样用单质靶在 Mo 电极上按 Zn/Sn/Cu 的顺序溅射制备金属预制层,Zn 采用直流 50 W,Sn、Cu 分别采用射频功率 50、100 W,以上所用靶材纯度均为 99.99%。设计预制层厚度为 700 nm,组分原子比为:Cu/(Zn+Sn)≈0.8,Zn/Sn≈1.2。根据预先得出的生长速率,通过调整溅射时间以符合设计的厚度和组分比制备预制层。将溅射制备的两种预置层在 250 °C 短时间进行低温合金,随后将经过合金后的两种预置层同时放入石墨舟中,以硫粉为硫源,在 3000 Pa 高纯 N₂气氛下,以 30 °C/min 升温至 580 °C 并保持 35 min,制备出两种不同的 CZTS 薄膜,分别记为 CZTS1(两个二元硫化物靶结合单质靶)、CZTS2(金属单质靶)。最后将硫化后的两种 CZTS 薄膜按传统结构 Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Ni-Al 制备太阳电池 Cell-1 与 Cell-2(分别对应 CZTS1, CZTS2):即首先化学水浴沉积 60 nm 的 CdS 缓冲层;然后磁控溅射沉积 50 nm 的 i-ZnO 和 300 nm 的 ZnO:Al,溅射功率均为射频 80 W;最后采用蒸发法制备 2 μm 的 Ni-Al 电极得到 CZTS 薄膜太阳电池器件,并用针划开成面积为 0.16 cm²的子电池。

1.2 薄膜及电池的性能表征

采用日本理学 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)、显微拉曼光谱仪(Micro-Raman analysis, Renishaw Invia)及带有能谱仪(EDS Oxford X-MaxN)的扫描电子显微镜(FE-SEM, ZEISS SUPRA 55VP)对所制得的薄膜进行晶体结构、相纯度及组分原子比分析并对薄膜表面及截面形貌进行观察分析。采用原子力显微镜(AFM, NSK SPA400)分析薄膜的表面粗糙度。此外,利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis-NIR, UV-3600)及霍尔测试系统(Nanometrics HL5550)表征了 CZTS 薄膜的光电特性。电池制备完成后在标准条件(AM1.5, 100 mW/cm², 300 K)下测试其 J-V 曲线,测试采用 NEWPORT 太阳光模拟器作为光源,利用美国 KEITHLEY 公司的 2400 数字源表完成。

2 结果与讨论

2.1 CZTS 吸收层薄膜的测试与表征

对制备的 CZTS 薄膜分别进行 XRD 测试, 如图 1 所示。从图中可以看出, CZTS1 和 CZTS2 的衍射峰基本相同, 且除了在 40.7° 有一个 Mo 的峰之外, 其余峰的位置均符合 CZTS 的 XRD 标准卡(PDF #026-0575), 且具有明显的(112)面择优生长, 说明采用两种不同靶材溅射预制层都能得到晶化良好的 CZTS 薄膜。由于 ZnS 、 Cu_2SnS_3 与 CZTS 的晶体结构相似, 其 XRD 衍射峰与 CZTS 的主峰是重合的, 因而不能通过 XRD 单方面确定薄膜中没有杂相, 需通过拉曼测试进一步判断。图 2 为拉曼测试的结果, 图中显示两种薄膜在 251 、 288 、 339 和 371 cm^{-1} 处均有拉曼峰, 这与相关文献[18]中报道的 CZTS 拉曼主峰 $251\sim 252$ 、 $286\sim 288$ 、 $336\sim 339$ 和 $368\sim$

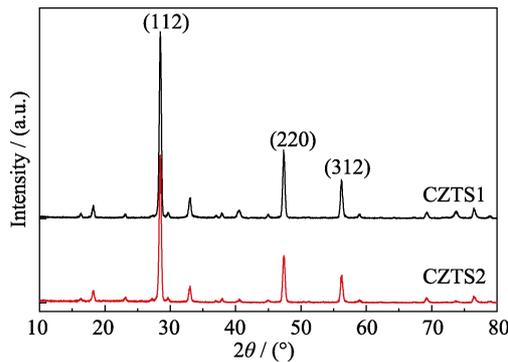


图 1 不同预制层制备的 CZTS 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the CZTS thin films obtained with different precursors

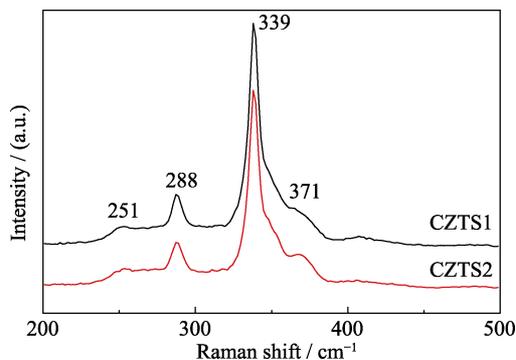


图 2 不同预制层制备的 CZTS 薄膜的拉曼图谱
Fig. 2 Raman spectra of the CZTS thin films obtained with different precursors

371 cm^{-1} 相吻合。说明采用上述两种不同靶材溅射预制层都能制备单相的 CZTS 薄膜。

图 3 为所制备的 CZTS 薄膜不同放大倍数的表面 SEM 照片, 其中(a, c)、(b, d)分别为 CZTS1、CZTS2 的 SEM 照片。从图中可以看出 CZTS2 的晶粒比 CZTS1 的晶粒大, 但存在较多孔洞, 易成为漏电通道, 导致开路电压降低。此外晶粒尺寸不均匀, 最大可达到 $2 \mu\text{m}$, 但小的却在 400 nm 左右, 这势必会造成薄膜表面不平整。同时从图中可以看出 CZTS1 晶粒尺寸虽明显小于单质靶制备的薄膜, 但其晶粒尺寸均匀一致, 都在 400 nm 左右, 表面平整致密, 孔洞较少, 这更易与后续沉积的 CdS 层获得良好的 pn 结特性。对不同靶材制备的 CZTS 薄膜进行 EDS 测试, 测得组分比如表 1 所示。高效 CZTS 薄膜太阳能电池要求 CZTS 薄膜在组分上为富锌贫铜, 且组分比应控制在 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8\sim 0.92$, $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.05\sim 1.25$ [19-20]。从表中可以看出, 制备的两组薄膜均满足条件。但 CZTS2 中 Cu 含量更高, 而 Zn 和 Sn 含量较低, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 值明显高于 CZTS1, 这与单质的 Zn 和 Sn 在合金及硫化时更易损失有关。有文献[21]报道, CZTS 薄膜中 Cu 含量越高, 则晶粒尺寸越大, 晶体质量越好。因此可以推断, CZTS2 的晶粒尺寸较大可能与其含铜量高有关。

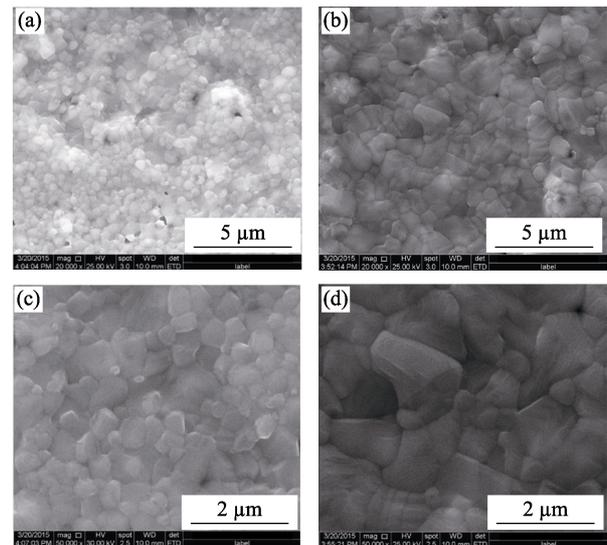


图 3 不同预制层制备的(a, c)CZTS1 和(b, d)CZTS2 薄膜的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of (a, c) CZTS1 and (b, d) CZTS2 thin films obtained via different precursors (a-b): $\times 20000$; (c-d): $\times 50000$

表 1 CZTS1 和 CZTS2 薄膜组分及元素比例

Table 1 Chemical composition of CZTS1 and CZTS2 thin film

Sample	Cu/at%	Zn/at%	Sn/at%	S/at%	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
CZTS1	20.52	13.47	11.24	54.75	0.83	1.2
CZTS2	21.63	13.31	10.75	54.31	0.90	1.23

为了进一步验证二元硫化物靶制备的 CZTS 薄膜比金属单质靶制备的 CZTS 薄膜表面更平整, 采用原子力显微镜测试了样品的表面粗糙度。图 4 为样品的原子力显微镜测试图像。(a~c)为在 CZTS1 样品上随机选取的三个测试点, RMS 分别为 3.5, 3.8 和 5.2 nm, 平均值为 4.2 nm; (d~f)则是在 CZTS2 样品上随机取的三个测试点, 测得 RMS 分别为 16.8, 24 和 30 nm, 平均值为 23.6 nm。可以看出, CZTS1 具有更低的表面粗糙度和更平整的表面, 而 CZTS2 表面则较为粗糙且晶粒尺寸不均匀。对于薄膜太阳能电池, 吸收层的表面越平整, 后期覆盖吸收层表面的缓冲层就能制备得越薄。由于缓冲层 CdS 的带隙为 2.42 eV, 可以吸收太阳光谱中的部分高能光子, 因此减薄缓冲层不仅可以节省材料, 还可以减少高能光子的损失。吸收层的表面不平整, 不仅需增加缓冲层厚度, 而且制备缓冲层时还容易在界面处产生空隙, 引入缺陷能级, 形成载流子复合中心, 导致太阳能电池的光电转换效率降低。但小尺寸晶粒因为晶界数目多, 容易形成晶界复合中心, 且阻碍载流子的输运, 使得串联电阻增大, 这也是目前采用二元靶制备太阳能电池所面临的一个问题。

为了测试采用二元硫化物靶及金属单质靶制备的 CZTS 薄膜的光电特性的差异, 按照 CZTS1 及 CZTS2 的制备条件直接在钠钙玻璃(SLG)上制备薄膜(分别记为 CZTS1*及 CZTS2*)。利用分光光度计表征了薄膜的光学特性。CZTS 薄膜光吸收系数可

由式(1)^[22]得到:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (1)$$

其中 α 为光吸收系数, d 为 CZTS 薄膜的厚度, T 为透射率, R 为反射率, CZTS 薄膜的禁带宽度可由式(2)^[22]得到:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

其中 A 为常数, E_g 为薄膜的禁带宽度。图 5(a)~(b)分别是 CZTS1*及 CZTS2*的光吸收图谱 $\alpha \sim h\nu$ 与 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 的曲线图, 由图 5(a)可以看出 CZTS1*及 CZTS2*在可见光范围内光吸收系数均在 10^4 cm^{-1} 以上, 且 CZTS1*的吸收系数要略高于 CZTS2*, 这可能是因为采用二元靶溅射制备的 CZTS 薄膜相对于单质靶溅射更加致密。由图 5(b)可以看出 CZTS1*及 CZTS2*的光学禁带宽度分别在 1.53 和 1.50 eV 左右, 这与相关报道的 CZTS 薄膜禁带宽度一致^[6, 10]。CZTS1*与 CZTS2*禁带宽度的微小差异可能是化学元素组分的差异所导致。

表 2 为通过霍尔测试得到的 CZTS1*与 CZTS2*的电学性能参数, 其中 CZTS1*的载流子迁移率要高于 CZTS2*, 这可能是因为 CZTS2*中的载流子浓度较 CZTS1*高一个数量级, 受到较多载流子的散射影响, 从而降低了迁移率。由于 CZTS 薄膜的 p 型载流子(空穴)主要由 V_{Cu} 和 Cu_{Zn} 受主型缺陷提供^[19], 这也说明了由金属靶制备的预制层在硫化过程中更

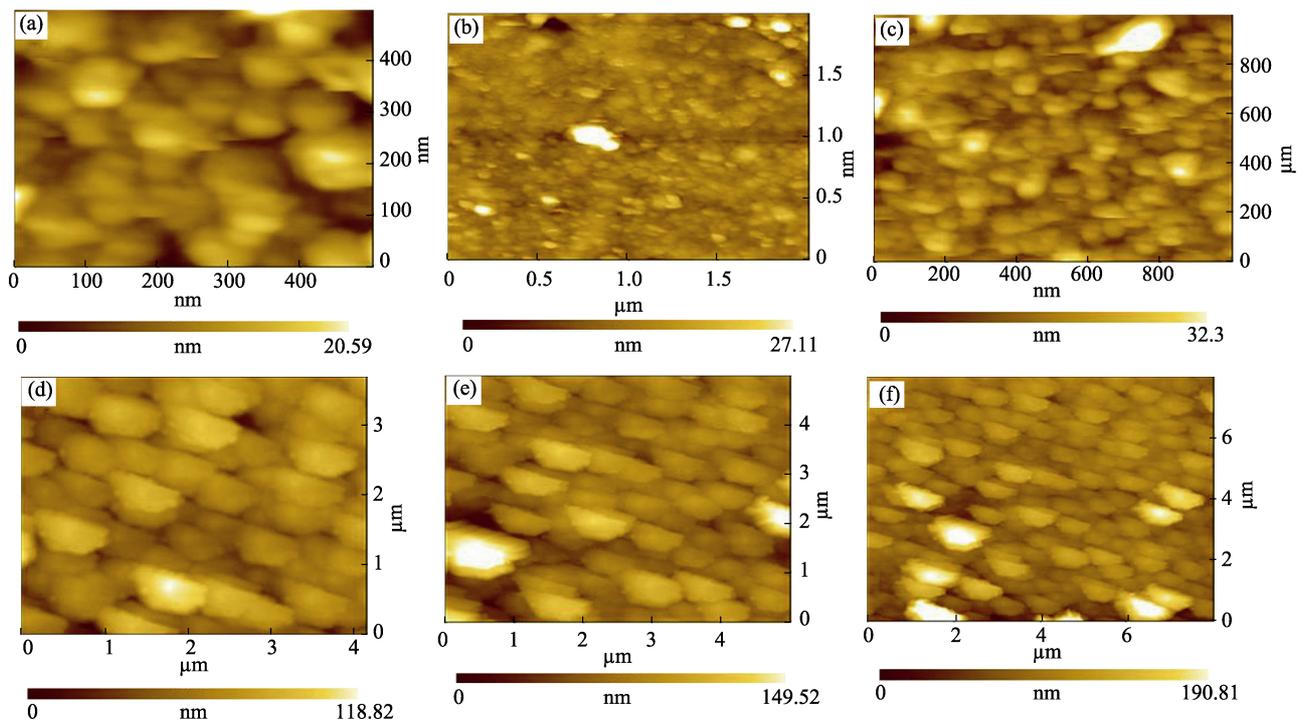


图 4 (a~c) CZTS1 和(d~f) CZTS2 的原子力显微镜图
Fig. 4 AFM images of (a-c) CZTS1 and (d-f) CZTS2 thin films

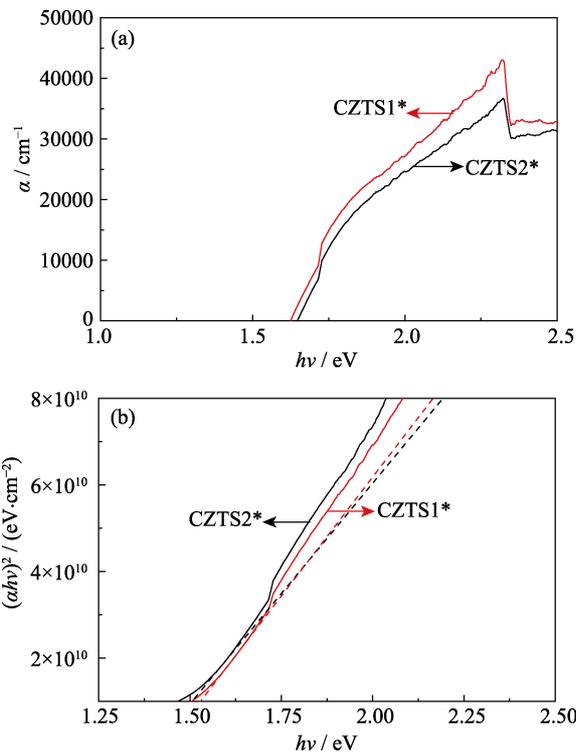


图 5 CZTS1*与 CZTS2*的(a)光吸收系数光谱图及(b)带隙图
Fig. 5 (a) Optical absorption coefficient and (b) plots of $(ah\nu)^2$ vs. photon energy ($h\nu$) of CZTS1* and CZTS2*

表 2 CZTS1*与 CZTS2*的电学性能参数

Table 2 Electrical properties of CZTS1* and CZTS2*

Sample	Mobility $/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	Charge carrier concentration/ cm^3	Resistivity $/(\Omega\cdot\text{cm})$
CZTS1*	5.65	8.58×10^{17}	0.94
CZTS2*	4.36	6.88×10^{18}	1.07

容易产生诸如 V_{Cu} 和 Cu_{Zn} 等受主型缺陷态。

2.2 CZTS 薄膜电池特性

图 6 为采用 CZTS1 和 CZTS2 薄膜制备的太阳能电池 Cell-1 和 Cell-2 的截面 SEM 照片。由照片可知, CZTS1 薄膜纵向晶粒生长整体性较好, 而 CZTS2 薄膜在纵向上形成双层结构(Bi-layer), 即整个 CZTS 薄膜由底部的较小颗粒层及顶部的块状大颗粒层组成。从 CZTS1 和 CZTS2 制备的太阳能电池 Cell-1 和 Cell-2 的截面 SEM 照片可以看到均存在一定厚度的 MoS_2 层, 且由于 CZTS2 薄膜存在双层结构, 导致 Cell-2 的 CZTS 层存在明显的界面分层。而纵向界面分层将会阻碍电流在纵向的运输, 不利于提高电池的短路电流。

图 7 为 Cell-1 和 Cell-2 的太阳能电池的 $J-V$ 曲线, 相应的电池参数列于表 3。对比这两种电池特性可知: 首先硫化物靶制备的 CZTS 薄膜电池的开路电压较高, 这是因为 CZTS1 的表面平整致密而孔洞较少所致, 另外考虑到 CZTS2 纵向的分层结构也会形

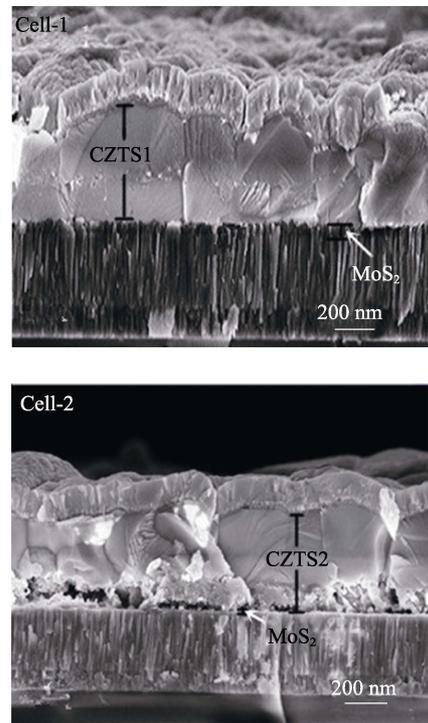


图 6 薄膜太阳能电池 Cell-1 和 Cell-2 的截面 SEM 照片
Fig. 6 Cross sectional SEM images of Cell-1 and Cell-2

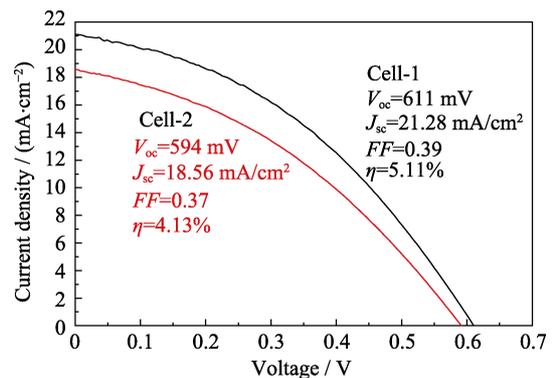


图 7 Cell-1 与 Cell-2 的 $J-V$ 曲线
Fig. 7 $J-V$ curves of the Cell-1 and Cell-2

表 3 Cell-1 与 Cell-2 的电池参数

Table 3 Parameters of cell-1 and Cell-2

Cell	V_{oc}/mV	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$	$FF/\%$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{sh}}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
Cell-1	611	21.28	5.11	39	12.7	151.8
Cell-2	594	18.56	4.13	37	14.4	135.1

成漏电通道, 降低了并联电阻, 这也会导致 Cell-2 的开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)降低。其次, 用金属单质靶制备的电池的短路电流密度(J_{sc})较低, 这主要是 CZTS2 薄膜的双层结构及体内较高的缺陷态数所致。最后, Cell-1 的填充因子稍高于 Cell-2, 这与 Cell-1 拥有较低的串联电阻(R_s)和较高的并联电阻(R_{sh})相一致。由上述结果可知, 采用硫化物靶相比金属单质靶更容易制备出高效率的 CZTS 薄膜太

阳电池,这也是目前国际上采用硫化物靶制备出最高光电转换效率的 CZTS 原因。虽然采用硫化物靶制备了效率高达 5.11% 的纯 CZTS 薄膜太阳电池,但仍低于目前国际最高效率 11%^[15],最主要的原因是所制备的 CZTS 薄膜太阳电池开路电压和填充因子较低,这是因为本工作制备的 CZTS 薄膜存在降低 V_{oc} 的漏电通道(降低了 R_{sh})与严重的界面复合,如 CZTS 与 CdS 缓冲层的界面复合等。另一方面,较高的 R_s 直接影响 J_{sc} ,最终导致 FF 较低。

3 结论

1) 采用磁控溅射两个二元硫化物靶 ZnS、CuS 结合单质靶 Sn 和溅射金属单质靶 Zn-Sn-Cu 制备了两种不同的预制层,在相同的硫化条件下制备出两种不同的 CZTS 薄膜(CZTS1, CZTS2)。结果表明采用两种不同靶材溅射预制层后都能制备出单相的 CZTS 薄膜。

2) 将制备的两种 CZTS 薄膜制备出完整的太阳电池器件,测试结果表明,采用两个二元硫化物靶结合单质靶制备的 CZTS 薄膜太阳电池(Cell-1)的开路电压为 611 mV,短路电流密度为 21.28 mA/cm²,填充因子为 0.39,高于采用金属单质靶研制的 CZTS 薄膜太阳电池(Cell-2, V_{oc} =594 mV, J_{sc} =18.56 mA/cm², FF =0.37)。这归因于 CZTS1 薄膜表面平整致密,晶粒分布均匀,且沿纵向生长整体性较好;而用金属单质靶制备的 CZTS2 薄膜晶粒尺寸更大,分布更不均匀,表面平整度较差且存在的孔洞造成了漏电,更严重的是纵向生长存在明显的双层结构和空洞,导致 CZTS2 及 Cell-2 有着较高的光生载流子复合几率和较大的串联电阻。

3) Cell-1 的光电转换效率(5.11%)高于采用金属单质靶研制的 Cell-2(4.13%),表明硫化物靶相比金属单质靶制备出的 CZTS 薄膜太阳电池效率更高。

参考文献:

- [1] JACKSON P, HARISKOS D, WUERZ, *et al.* Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2015, **9**(1): 28–31.
- [2] KATAGIRI H, SAITOH K, WASHIO T, *et al.* Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **65**(1): 141–148.
- [3] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2004, **32**(3): 510–519.
- [4] KATAGIRI H, JIMBO K, MAW W S, *et al.* Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(7): 2455–2460.
- [5] LU FANG-YANG, HUANG JIA-LIANG SUN KAI-WEI *et al.* Beyond 8% ultrathin kesterite Cu₂ZnSnS₄ solar cells by interface reaction route controlling and self-organized nanopattern at the back contact. *NPG Asia Materials*, 2017, **9**(7): e401–1–8.
- [6] XU XIN, WANG SHU-RONG, MA XUN, *et al.* Optimization of sulfurization time for properties of Cu₂ZnSnS₄ films and cells by sputtering method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, **29**(22): 19137–19146.
- [7] WANG K, GUNAWAN O, TODOROV T, *et al.* Thermally evaporated Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(14): 2455–1155.
- [8] MORIYA K, TANAKA K, UCHIKI H. Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, **46**(9A): 5780–5781.
- [9] CHAUDHARI J J, JOSHI U S. Effects of complexing agent on earth-abundant environmentally friendly Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by Sol-Gel deposition. *Applied Physics A*, 2018, **124**(7): 465–473.
- [10] TAO JIA-HUA, LIU JUN-FENG, CHEN LEI-LEI, *et al.* 7.1% efficient co-electroplated Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells with sputtered CdS buffer layers. *Green Chemistry*, 2016, **18**(2): 550–587.
- [11] ZENG X, TAI K F, ZHANH T L, *et al.* Cu₂ZnSn(S,Se)₄ kesterite solar with 5.1% efficiency using spray pyrolysis of aqueous precursor solution followed by selenization. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, **124**(5): 55–60.
- [12] ÖZDAL T, KAVAK H. Determination of crystallization threshold temperature for Sol-Gel spin coated Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Ceramics International*, 2018, **44**(15): 18928–1893.
- [13] FUKANO T, TAJIMA S, ITO T. Enhancement of conversion efficiency of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by improvement of sulfurization conditions. *Applied Physics Express*, 2013, **6**(6): 062301–1–3.
- [14] SHIN B, GUNAWAN O, ZHU Y, *et al.* Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2013, **21**(1): 72–76.
- [15] YAN HANG, HUANG JIA-LIANG, LIU FANG-YANG, *et al.* Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment. *Nature Energy*, 2018, **3**(9): 764–772.
- [16] YANG MIN, WANG SHURONG, JIANG ZHI, *et al.* Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by sulfurization of sputtered precursors. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **34**(Supplement): 222–226.
- [17] LI ZHI-SHAN, WANG SHU-RONG, JIANG ZHI, *et al.* Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by magnetron. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **34**(Supplement): 127–131.
- [18] LISCO F, KAMINSKI P M, ABBAS A, *et al.* High rate deposition of thin film cadmium sulphide by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2015, **574**(1): 43–51.
- [19] CHEN S, WANG L W, WALSH A, *et al.* Abundance of Cu_{Zn}+Sn_{Zn} and 2Cu_{Zn}+Sn_{Zn} defect clusters in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(22): 223901–1–4.
- [20] ZHAO WAN-GEN, WANG GANG, TIAN QING-WEN, *et al.* Fabrication of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells via an ethanol-based Sol-Gel route using SnS₂ as Sn source. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(15): 12650–12655.
- [21] MOUSEL M, SCHWARZ T, DJEMOUR R, *et al.* Cu-rich precursors improve kesterite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(2): 1300543–1–6.
- [22] FERNANDES P A, SALOME P M P, CUNHA A F D. Study of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2010, **43**(21): 215403–1–11.