



国际电气工程先进技术译丛



Springer

铜锌锡硫薄膜太阳能电池： 电化学方法合成和表征

**Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics:
Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods**

[英] 乔纳森 J. 斯科拉格 (Jonathan J. Scragg) 著

严辉 张林睿 汪浩 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



关于本书

铜锌锡硫 ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) 材料与目前在薄膜太阳能电池领域表现出色的铜铟镓硒 [$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}$, CIGS] 材料具有相似的晶体结构, 且 CZTS 的组成元素在地球上含量丰富, 安全无毒, 非常适合用来发展高效、廉价的太阳电池。本书开发了一种电沉积制备 Cu-Zn-Sn 金属前驱物的技术, 并对薄膜的硫化退火工艺及光电性能进行了研究。



国际电气工程先进技术译丛

铜锌锡硫薄膜太阳能电池： 电化学方法合成和表征

[英] 乔纳森 J. 斯科拉格 (Jonathan J. Scragg) 著

严 辉 张林睿 汪 浩 等译



机械工业出版社

锌黄锡矿结构的铜锌锡硫 ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS) 材料与目前在薄膜太阳能电池领域表现出色的黄铜矿结构的铜铟镓硒 [$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}$, CIGS] 材料具有相似的晶体结构, 且 CZTS 的组成元素在地球上含量丰富, 安全无毒, 非常适合用来发展高效、廉价的太阳电池, 近期 CZTS 基太阳电池的最高效率已达到 12.6%, 在科研和产业领域引起了广泛的关注。

本书回顾了 CZTS 的发展历史, 对 CZTS 薄膜的制备方法、前驱物的电沉积技术、前驱物的硫化工艺, 以及 CZTS 薄膜光电性能表征技术进行了综述。在此基础上, 作者研究电沉积技术制备 Cu-Zn-Sn 金属前驱物, 在硫气氛中采用快速退火技术制备 CZTS 薄膜, 并对薄膜的光电性能进行了表征。

本书是在 CZTS 领域中较早的一部专著, 可供高等学校的研究生, 以及从事太阳电池、电化学研究、生产和应用的科研技术人员参考。

译者序

研究和开发太阳能是我国乃至全世界长期科学发展规划的优选主题。目前产业化占主导地位的是单晶硅太阳能电池、非晶硅薄膜太阳能电池和铜铟镓硒 [Cu (In, Ga) Se, CIGS] 薄膜太阳能电池。但是晶体硅太阳能电池成本高, 非晶硅薄膜电池有严重的光致效率衰退效应且大面积光电转换效率难以提高, CIGS 则需要大量使用低丰度的稀有金属 In。近年来, 新的铜硫系材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 引人注目, CZTS 与 CIGS 晶体结构相似, 具有较高的光吸收系数 ($>10^4\text{cm}^{-1}$), 禁带宽度约为 1.50eV, 与太阳电池所需要的最佳禁带宽度相匹配。且 CZTS 电池采用的均为丰度较高且绿色环保的元素, 可大大降低生产成本, 是一种绿色、廉价、安全、适合大规模生产的薄膜太阳能电池材料。因此, CZTS 电池很有希望成为未来太阳电池的主流。

本书回顾了 CZTS 的发展历史, 对 CZTS 薄膜的制备方法、前驱物的电沉积技术、前驱物的硫化工艺以及 CZTS 薄膜光电性能的表征技术进行了综述。在此基础上, 作者研究电沉积技术制备 Cu-Zn-Sn 金属前驱物, 对电化学沉积系统及沉积工艺进行了优化; 在硫气氛中采用快速退火技术制备 CZTS 薄膜, 探究了 Cu-Zn-Sn-S 体系的相图; 通过建立光电化学测试系统, 对 CZTS 薄膜的光电性能进行了表征。本书是在 CZTS 领域中较早的一部专著, 可供高等学校的研究生, 以及从事太阳能电池、电化学研究、生产和应用的科研技术人员参考。

我们期望本书的出版对国内太阳能电池及相关领域的发展有所帮助。如果能做到这一点, 我们将非常欣慰和鼓舞。

本书主要由北京工业大学的严辉教授、张林睿博士和汪浩教授翻译, 张永哲、刘晶冰也参与了部分内容的翻译。全书由严辉统稿。机械工业出版社顾谦老师为本书的翻译、编辑、加工、出版付出了辛勤的劳动, 在此深表谢意。由于时间仓促以及我们的知识面有限, 译文中肯定有疏漏或欠妥之处, 诚冀读者批评指正。

译者

作者导师序

能源是 21 世纪世界面临的最重要的技术问题之一。当今世界的功耗约为 13TW，超过 80% 以上来自石油、天然气和煤炭。人们正在寻求可持续发展的替代品，因为人们已经意识到人类对能源的需求已经导致了气候的变化，而这将对地球造成长期严重的后果。这个问题的解决方案一部分必须来自增加太阳能的利用。太阳能资源是巨大的：地球上的太阳能功率为 120000TW；换一种方式说，从太阳到达地球 1h 的能量比地球消耗一整年的能量还多。然而，太阳电池的广泛部署还需要考虑资源和可持续性问题。目前有 3 种主要的商业化光伏技术：硅、碲化镉（CdTe）和铜铟（镓）硒（CIGS）。CdTe 和 CIGS 采用薄膜技术，有可能比硅更便宜，并且只需更少的能耗用于制造。现在已经开始大规模部署 CdTe 和 CIGS 电池了，但是这两者都可能遇到可持续性的问题。碲和铟都是相对稀有的元素，并且镉还是有毒的，正因如此人们需要寻找资源丰富和无毒的替代材料。Jonathan J. Scragg 的这本书讨论了一种非常有前景且满足这些要求的材料：铜锌锡硫（CZTS）化合物。这个半导体是 CIGS 的潜在替代品，但是当 Jonathan 开始他的博士学位工作时，还只有很少的文献涉及它的制备和表征。这本书通过电沉积金属元素，然后在硫中退火制备 CZTS。Jonathan 在解析金属前驱物快速热处理过程中发生的反应方面做了大量的工作，他对电沉积退火方法制备的 CZTS 薄膜光电性能的表征，为这种新兴的可持续薄膜材料的进一步发展铺平了道路。这本书在 CZTS 的发展中将留下一个重要的章节。

Laurence Peter
英国，巴斯

原书致谢

首先，我要感谢我的导师，Laurence Peter 先生，他的广泛的兴趣使我能够自由地追寻到一个当初非常冷门的项目。他似乎一点也不知道，他一直是想法与灵感的宝贵的来源。首先，我感谢他给予我坚定不移的信心，使我知道我能够在这个项目中的每一个阶段做什么。

我还要感谢 Peter 小组的每一个成员，过去的和现在的，在我整个博士学位过程的磨练与艰难中成为最好的伙伴。

这个项目的启动绝不能没有 Phillip Dale，他让我进入到了 CZTS 这个领域，并且耐心地帮我设计我的博士论文研究。他的热情和奉献激励人心。同时也要感谢在卢森堡大学 Phil 小组的 Dominik Berg，与他进行了许多有趣的讨论。诺森比亚大学的 Guillaume Zoppi 提供了一些帮助、建议以及在很多时候的免费住宿，我非常感谢他的努力工作。

许多人对于 XRD 测试上的帮助是非常有价值的，包括巴斯的 Gabriele Kociok - Köhn，克兰菲尔德的 Omeed Karimi 和 Sophie Beckett。我还要感谢 Daniel Wolverson 提供的拉曼光谱的测试。

非常感谢 Paul Frith 制作的 RDE 装置，以及本项目中用到的其他各类设备。

最后，非常感谢我的父母以及姐姐，Jill、Ray 和 Rebecca，过去的数月中，在一些其他的事情上的帮助比如晚餐、校对以及提供给我“办公室”，他们的客厅。

在著作中所有的工作是作者本人完成的，除了以下例外：

1) 第 3 章和第 4 章中的拉曼光谱是由巴斯大学物理学院的 Daniel Wolverson 博士测试的。

2) 二次离子质谱是由诺森比亚大学光伏应用中心的 Guillaume Zoppi 博士测试的。

缩 略 语

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	原子吸收光谱
AFM	Atomic Force Microscopy	原子力显微镜
CE	Counter Electrode	对电极
CIGS		$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$
CIS		CuInS_2
CTS		Cu_2SnS_3
CZTS		$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
EDS	Energy Dispersive X – ray Spectroscopy	X 射线能量分散谱
EQE	External Quantum Efficiency	外量子效率
HER	Hydrogen Evolution Reaction	析氢反应
KCN	Potassium cyanide	氰化钾
NHE	Normal Hydrogen Electrode	标氢电极
OVC	Ordered Vacancy Compound	有序空位化合物
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry	卢瑟福背散射谱
RE	Reference Electrode	参比电极
RTP	Rapid Thermal Processor/Processing	快速热处理
SEL	Stacked Elemental Layer (s)	堆叠金属层
SEM	Scanning Electron Microscopy	扫描电子显微镜
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	二次离子质谱
SLG	Soda – Lime Glass	钠钙玻璃
TPD	Ternary Phase Diagram	二元相图
UPD	UnderPotential Deposition	欠电位沉积
WE	Working Electrode	工作电极
XRD	X – Ray Diffraction	X 射线衍射

物 理 量

A	面积 (cm^2)
α	吸收系数/转移系数/ $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ 成分比例 ($\text{cm}^{-1}/-/-$)
b	光谱通量密度 ($\text{Js}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$)
β	Zn/Sn 成分比例 (F) ($-$)
C_{hkl}	织构系数 ($-$)
C	电容 (F)
D	扩散系数 (cm^2s^{-1})
d_{hkl}	hkl 平面 ($\text{\AA}$) 的晶格间距 [⊖]
E	电极电位/光子能量 (V/eV)
E_{fb}	平带电位 (V)
E_{g}	带隙 (eV)
$E_{\text{i}}, E_{\text{i}}^0$	物质 i 的还原势, 物质 i (V) 的标准还原势
ε_0	真空介电常数 (F m^{-1})
ε_{r}	相对介电常数 ($-$)
η	过电位 (V)
F	法拉第常数 (C mol^{-1})
$\Delta_{\text{f}}G$	形成自由能 (kJ mol^{-1})
h, k, l	米勒指数 ($-$)
$h\nu$	光子能量 (eV)
I	光强 ($\text{Js}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$)
I_{hkl}	XRD 中 hkl 峰的强度 ($-$)
J	电流密度 (mA cm^{-2})
J_{sc}	短路电流密度 (mA cm^{-2})
k	波尔兹曼常数 (J K^{-1})
L_{n}	扩散长度 (m)
λ	波长 (nm)
m	质量 (kg)

⊖ $1\text{\AA} = 0.1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$ 。——译者注

$[M]$	浓度 (mol cm^{-3})
M_R	相对原子质量 (g mol^{-1})
N_a	受主浓度 (cm^{-3})
n	摩尔量/XRD 中峰数 (mol)
ν	动黏度 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
P	压强 (mbar) [⊖]
$\Delta\varphi$	能带弯曲度 (V)
Φ	外量子效率 (—)
φ	电沉积效率 (—)
Q	电荷 (C)
q	电子电荷/电荷密度 (C/C cm^{-2})
R	气体常数/反射系数 ($\text{J mol K}^{-1}/-$)
r	原子比例 (—)
ρ	密度 (g cm^{-3})
σ	择优取向度/膨胀系数 (—/—)
Σ	CZTS、CTS 或者 ZnS XRD 峰 (—)
T	温度/投射系数 ($^{\circ}\text{C}/-$)
t	时间/厚度 (s/m)
θ	衍射角 ($^{\circ}$)
V_{Cu}	Cu 空位 (—)
V	体积 (cm^3)
W	空间电荷区宽度 (m)
ω	旋转速率 (rad s^{-1})
x	间距 (m)
z	金属离子上的电荷系数 (—)

⊖ 1 bar = 10^5 Pa, 1 m bar = 100 Pa。——译者注

目 录

译者序

作者导师序

原书致谢

缩略语

物理量

第 1 章 绪论	1
1.1 薄膜光伏	1
1.2 CZTS: 性质、历史及器件效率	2
1.3 薄膜材料的制备过程	3
1.4 CZTS 前驱物的电沉积	3
1.5 CZTS 前驱物的硫化	4
1.6 CZTS 薄膜的光电性能测试	4
1.7 本研究的主要任务	5
1.8 本书的结构	5
参考文献	6
第 2 章 金属前驱物的电极沉积	8
2.1 电化学沉积 (电沉积)	8
2.1.1 电化学电池和沉积反应	8
2.1.2 三电极电池	9
2.1.3 电沉积的循环伏安法	10
2.1.4 析氢反应	12
2.1.5 恒电位电沉积	14
2.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 前驱物制备的实验方法	16
2.2.1 共沉积与 SEL 法	16
2.2.2 电沉积的形貌控制	18
2.2.3 电沉积的质量传输控制	18
2.3 Cu、Sn 和 Zn 的电极沉积	19
2.3.1 Cu 的电极沉积	19
2.3.2 Sn 的电极沉积	20

X 铜锌锡硫薄膜太阳能电池：电化学方法合成和表征

2.3.3 Zn 的电极沉积	20
2.4 电沉积方法的描述	21
2.4.1 衬底	21
2.4.2 电解液	21
2.4.3 电化学装置	21
2.4.4 循环伏安法	22
2.4.5 垂直工作电极的沉积过程	22
2.4.6 旋转圆盘电极的沉积过程	22
2.5 电极沉积薄膜的表征	23
2.6 Cu 的电沉积	24
2.6.1 衬底的考虑	24
2.6.2 铜的碱性山梨醇电解液的循环伏安	26
2.6.3 电极沉积物的形貌	27
2.7 Sn 的电极沉积：甲烷磺酸电解液	28
2.7.1 衬底	28
2.7.2 循环伏安	28
2.7.3 电极沉积物的形貌	29
2.8 酸性氯化物电解液中 Zn 的电极沉积	30
2.8.1 衬底	30
2.8.2 Zn 的酸性氯化物电解液的循环伏安	30
2.8.3 Zn 电极沉积的形貌	31
2.8.4 Cu 和 Sn 衬底上沉积 Zn 的差异	32
2.8.5 添加第二个铜层使 Zn 沉积	33
2.9 实现前驱物的宏观均匀性	34
2.9.1 在垂直工作电极上电沉积的问题	34
2.10 旋转圆盘电极电化学沉积	36
2.10.1 加强对流对循环伏安法的影响	36
2.10.2 使用 RDE 沉积薄膜的均匀性	36
2.11 确定前驱物对叠层的沉积条件	39
2.11.1 电沉积步骤的效率	40
2.11.2 前驱物厚度与成分的设计	42
2.11.3 前驱物设计中式 (2.32) 的应用	45
2.12 Cu Sn Cu Zn 叠层的表征	46
小结	47
参考文献	48

第 3 章 预制层转换为复合物半导体	50
3.1 前驱物合金	50
3.1.1 Cu-Zn 系统	51
3.1.2 Cu 和 Sn 的合金化	51
3.1.3 Sn 和 Zn 的合金化	52
3.1.4 Cu-Sn-Zn 三元体系	53
3.2 硫的结合: Cu-Zn-Sn-S 体系	54
3.2.1 样品成分的表示	54
3.2.2 在 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ 准三元体系中的相	55
3.3 Cu-Zn-Sn-S 体系中相的区分	57
3.3.1 X 射线衍射	57
3.3.2 拉曼光谱	59
3.3.3 区分物相的其他方法	59
3.4 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的晶体结构	59
3.4.1 锌黄锡矿和黄锡矿	59
3.5 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的形成反应	61
3.6 快速热处理过程	62
3.6.1 RTP 系统的介绍	62
3.6.2 两步过程中的硫源	62
3.7 前驱物的制备	63
3.8 退火/硫化过程	64
3.9 转换材料的表征	65
3.10 刻蚀	65
3.11 金属叠层在无硫氛围中退火	65
3.11.1 Cu-Zn 双层的退火	65
3.11.2 Cu-Sn 双层的退火	67
3.11.3 Cu-Sn-Zn 薄膜的退火	69
3.11.4 Cu/Sn/Cu/Zn 前驱物的退火	72
3.12 在硫的氛围中对前驱物叠层退火	75
3.12.1 前驱物中硫元素的结合	75
3.12.2 相形成与温度的关系	77
3.12.3 在 500°C 时, 相图的演变与时间的函数	83
3.12.4 Cu_2S 的表面偏析及空洞的形成	85

3.12.5 液相 Sn 的存在, Sn_xS_y 的缺失	87
3.13 在高的加热速率下提出的 CZTS 形成模型	90
3.13.1 在 500 ~ 550℃ 时的反应顺序	90
小结	92
参考文献	93
第 4 章 硫化条件及前驱物成分对 CZTS 相演变的影响	97
4.1 硫化条件对薄膜生长的影响	97
4.1.1 文献中的硫化条件	97
4.1.2 硫化过程中 Zn 的损失	98
4.1.3 硫化过程中 SnS 的损失	99
4.2 前驱物的成分对于薄膜生长的影响	99
4.2.1 Cu 的含量对 CuInSe_2 和 CuInS_2 薄膜生长的影响	99
4.2.2 Cu 含量对于 CZTS 薄膜生长的影响	100
4.3 硫化气压的影响	102
4.3.1 S 元素在硫化过程中的行为	102
4.3.2 硫化气压对硫化速率的影响	105
4.3.3 硫化气压对晶粒尺寸的影响	107
4.3.4 硫化气压对晶粒取向的影响	108
4.3.5 硫化气压对成分的影响	110
4.4 硫化时间的影响	112
4.4.1 S 蒸气的滞留时间	112
4.4.2 较长退火时间下的晶粒生长	114
4.4.3 硫化过程中的元素损失	115
4.5 改变 Cu 含量的影响	116
4.5.1 成分测试的实验方法	116
4.5.2 前驱物组分中 Cu 含量的研究	116
4.5.3 硫化样品的成分与相结构	116
4.5.4 KCN 刻蚀对于不同 Cu 含量样品的影响	119
4.5.5 Cu 含量对晶粒尺寸的影响	122
4.6 Zn/Sn 比例的一些影响	122
4.7 偏离化学计量比时生长模型的修正	124
4.8 硫化过程中元素损失的分析	125
4.8.1 Sn 损失的初步观测	125
4.8.2 元素损失对样品成分分布的影响	127

4.9 晶粒尺寸变化趋势的观测	130
小结	132
参考文献	134
第5章 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的光电特性：生长条件与前驱物成分的影响	136
5.1 文献中 CZTS 材料的特性	136
5.1.1 CZTS 的带隙	136
5.1.2 CuInSe_2 和 CZTS 中的缺陷	137
5.1.3 二次相对光电特性的影响	137
5.1.4 CZTS 器件的成分	139
5.2 光电化学表征技术	140
5.2.1 半导体-电解液界面的结的形成	140
5.2.2 半导体中载流子的产生	143
5.2.3 载流子收集及外量子效应	143
5.2.4 非辐射复合	144
5.2.5 暗电流	145
5.2.6 EQE 光谱的测试	145
5.2.7 电化学电池的反射与吸收的修正	146
5.2.8 EQE 光谱及 EQE 偏置曲线的分析	147
5.3 光电化学测试	150
5.3.1 样品的制备	150
5.3.2 光电化学电池	150
5.3.3 LED 光照下的光电流	150
5.3.4 光电流光谱 (EQE 的测试)	150
5.3.5 光电流的高频测试	151
5.3.6 偏置电容的测试	151
5.4 光电化学测试条件的确定	151
5.4.1 光电流-电压测试	151
5.4.2 KCN 刻蚀的影响	153
5.5 硫化时间的影响	153
5.5.1 光电流密度随硫化时间的演化	154
5.5.2 带隙随硫化时间的演化	156
5.5.3 空间电荷区的宽度和受主密度的改变	157
5.5.4 关于短路电流随硫化时间变化的解释	158
5.6 硫化过程中背景气压的影响	159

5.7 硫化温度的影响·····	161
5.8 Cu 含量的影响 ·····	162
5.9 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜带隙的变化趋势 ·····	164
5.9.1 假设 A: 锌黄锡矿 – 黄锡矿固溶体 ·····	165
5.9.2 假设 B: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ 的相互作用 ·····	168
小结 ·····	169
参考文献 ·····	170
第 6 章 进一步研究的结论与展望 ·····	172
6.1 硫化条件的作用·····	173
6.2 前驱物成分的作用 ·····	174
6.3 进一步研究的展望 ·····	177
参考文献 ·····	178

第 1 章 绪 论

本书关注了当前一个相对较新并且在光伏（PV）系统中具有较大潜力的化合物半导体材料。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ，简称为 CZTS，它与自 20 世纪 70 年代以来在光伏应用中发展起来的同一家族的材料（CIS）密切相关^[1]，并在近些年已得到大量的生产。光伏系统产生电能是将太阳光转变为电流这一直接能量转换的形式进行的，对于提供大量的可再生能源，其具有很大的潜力。这一事实长久以来就被人们所认可，但是一直以来由于光伏的成本较高并且制造能力太低，使得它不能对能源部门产生较大的影响。随着人们对气候改变所产生的影响及原因的持续关注，以及当前能源短缺、污染和不安全的事实，现在这一情况有所改变。

1.1 薄膜光伏

光伏市场成长最快的领域是基于薄膜的光伏技术。这里提到的薄膜材料是那些克服了晶硅限制、符合光伏材料基准并拥有直接带隙的半导体。这意味着它们的吸收系数非常高，并且非常薄的薄膜材料就能够吸收相同数量级的光子，使它们具有更少的材料损耗。大部分的薄膜材料是化合物 p 型半导体，主要体系有 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGS)、 CuInS_2 (CIS) 和 CdTe 。实验室规模的 CIGS 器件的最高能量转换记录最近已经超过了 20%^[2]。对比 Si 材料，这类材料的另外一个关键优势是它们对缺陷以及晶界的容忍度，因此不需要非常严格的质量需求^[3]。同时，化合物的本质意味着可以选择很多种工艺和方法来制备它们。唯一有可能阻止 CIGS、CIS 及 CdTe 成功的因素在于它们含有贵重、稀少的材料。In 的价格及资源是一个特别值得关注的问题，因为它将成为光伏在太瓦级规模发展预期下的巨大压力^[4,5]。

图 1.1 所示为一个典型的薄膜器件结构，通常 CIS 或 CIGS 器件都是这种结构。前面所讨论的 p 型材料形成了器件中的吸收层，入射光被吸收层吸收，导致电子的激发。光伏效应中最重要的是产生一个电势差，以引起电流的流动，这个过程发生在吸收层以及透明的 n 型半导体之间的界面。器件中 n 型的部分实际上常常由两层组成：一个非常薄的 CdS 缓冲层（约为 50nm）和一个稍厚一点的 ZnO 窗口层。电学接触主要是由在器件顶部制备的透明导电氧化物和金属栅极组成。吸收层制备在镀 Mo 衬底上，Mo 能够加强机械强度以及与薄膜背面的电学接触。