

DOI:10.16356/j.1005-2615.2016.01.007

衬底温度对共溅射法制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜晶粒生长的影响

李金泽 沈鸿烈 姚函好 杨楠楠 李玉芳 吴斯泰

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:研究了衬底温度对采用 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 靶和 Cu 靶共溅射制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜晶粒生长的影响。采用拉曼光谱、X 射线能量色散谱仪、扫描电子显微镜和紫外-可见-近红外分光光度计对在不同衬底温度条件下制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的元素比例、形貌以及光学带隙进行了表征与分析。结果表明制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜晶粒生长遵循不同规律。室温衬底条件下制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜晶粒生长遵循两步法,导致颗粒尺寸和元素分布不均;而在 120~200 °C 衬底温度条件下制备的 Cu-Zn-Sn-S 预置层在溅射过程中已有 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 晶粒形成,这些晶粒在后续硫化生长过程中起到形核点的作用,促进了 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 晶粒的长大与元素的均匀分布。随着衬底温度的升高,Cu-Zn-Sn-S 预置层及由此制备出的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的结晶性变好, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的带隙先升高后减小至 1.55 eV。

关键词: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜;共溅射;衬底温度;晶粒生长

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2016)01-0042-06

Effect of Substrate Temperature on Grain Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Prepared by Co-sputtering Method

Li Jinze, Shen Honglie, Yao Hanyu, Yang Nannan, Li Yufang, Wu Sitai

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: The effect of substrate temperature on the grain growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film prepared by co-sputtering of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and Cu targets is studied. The chemical composition, morphology and band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films are characterized by Raman, energy dispersive spectrometer (EDS), scanning electron on icroscope (SEM) and UV-Vis-NIR spectrometer, respectively. The results show that the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film follows different mechanisms. When the substrate is under room temperature, the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grains follows the two-step mechanism, leading to the inhomogeneous distributions of particles and element of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film. However, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grains appear during the co-sputtering process in Cu-Zn-Sn-S precursor at substrate temperature from 120—200 °C, which act as nucleation seeds to promote the growth and homogeneous distribution of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grains in the post sulfurization process. With increasing substrate temperature, the crystallinity of Cu-Zn-Sn-S precursor and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film becomes better, and the band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films first increases then decreases to 1.55 eV.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film; co-sputtering; substrate temperature; grain growth

基金项目:国家自然科学基金(61176062)资助项目;江苏省工业支撑项目(BE2012103)资助项目;江苏省前瞻性联合创新项目(BY2013003-08)资助项目;江苏省高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-07-15;**修订日期:**2015-11-20

通信作者:沈鸿烈,男,教授,博士生导师,E-mail:hlshen@nuaa.edu.cn。

引用格式:李金泽,沈鸿烈,姚函好,等. 衬底温度对共溅射法制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜晶粒生长的影响[J]. 南京航空航天大学学报,2016,48(1):42-47. Li Jinze, Shen Honglie, Yao Hanyu, et al. Effect of substrate temperature on grain growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film prepared by co-sputtering method[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,2016,48(1):42-47.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜因其原料来源丰富、环境友好、带隙可调以及光吸收系数大等优点,已成为薄膜太阳能电池研究的热点。目前 CZTS 薄膜太阳能电池效率已经达到了 12.7%^[1],展现了该材料良好的发展前景。制备 CZTS 薄膜的方法很多,按制备工艺可分为真空法与非真空法^[2-6]。在真空法中,磁控溅射法制备的 CZTS 薄膜太阳能电池效率最高^[7]。此外,磁控溅射技术还具有成膜质量好、低沾污及易于大规模生产等优点。

磁控溅射法制备 CZTS 薄膜一般可分为两步:首先溅射金属或相关金属硫化物的预置层,然后在硫气氛下进行长时间的高温硫化形成 CZTS 晶粒^[8]。其中预置层的制备可分为溅射多层膜法与共溅射法,后者的优势是有利于实现原子级别的均匀混合、薄膜表面粗糙度小以及溅射效率高等。而若在溅射过程中引入适当的衬底温度则更有利于晶粒的结晶、加强薄膜与衬底之间的结合力以及改善薄膜的电学性能^[9]。Wang 等^[10]在共溅射过程中采用 100~300 °C 衬底温度制备出了晶粒形貌不同的 CZTS 薄膜,但其仅分析了该工艺对薄膜物相的影响。目前针对共溅射 CZTS 薄膜的研究主要集中在材料表征与器件制备阶段,对生长机理及其影响因素研究较为缺乏。

由于 Sn 的熔点较低而 Zn 的饱和蒸汽压较高^[11],过高的衬底温度会出现溅射过程中元素挥发导致薄膜元素控制困难,因此本文在室温(Room temperature, RT)至 200 °C 的较低衬底温度下采用 CZTS 靶与 Cu 靶共溅射制备了 Cu-Zn-Sn-S 预置层。同时通过分析其硫化前后晶粒形貌、元素成分及光学性能的变化,探索了衬底温度对 CZTS 薄膜沉积与晶粒生长的影响,有助于优化制备高质量的 CZTS 光电薄膜。

1 实验过程

CZTS 薄膜的制备分预置层共溅射沉积和后续硫化两步进行。首先以清洗干净的玻璃为衬底,共溅射时 CZTS 靶和 Cu 靶(南昌国材,纯度 99.99%)的功率分别为 50 W 和 20 W,溅射时间为 1 h,所得的预置层厚度约为 1 μm 。工作系统的本体真空为 6×10^{-4} Pa,引入氩气作工作气体,控制其流量为 20 sccm,溅射时工作气压为 5×10^{-2} Pa。衬底温度选为 RT, 120, 160, 200 °C。然后将共溅射沉积的 Cu-Zn-Sn-S 预置层样品转移到双温区管式炉中在 550 °C 进行 1 h 的常压硫化,升温速率 15 °C/min,结束后自然冷却。硫化过程中采用氮气作为载气,流量为 30 sccm,以硫粉作为

硫源,位于近气口的硫源区加热温度为 300 °C。作者前期工作已证实该硫化方法可制备出高质量的 CZTS 薄膜^[12],硫化后的薄膜厚度约为 1 μm 。

CZTS 薄膜的表面形貌和化学成分分别用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM) Hitachi S4800, X 射线能谱仪(Enrgy dispersive spectrometer, EDS) Bruke 进行表征。采用入射波长为 532 nm 的拉曼光谱仪(Raman, Thermo Fisher DXR)对薄膜的物相进行检测。薄膜在波长范围 350~1 100 nm 的透射谱由紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR spectrometer, Shimadzu UV3600)测得。

2 实验结果与分析

由于 Cu_2SnS_3 , ZnS 与 CZTS 的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)花样较为相似,不能区分三者,再考虑到预置层中有 S 存在的条件下金属或合金相极易与 S 发生反应,因此本文选用 Raman 光谱对薄膜物相进行分析。图 1 为溅射的 Cu-Zn-Sn-S 预置层的 Raman 图谱。由图 1 可知,当衬底温度为室温时,Raman 光谱仅检测到 330 cm^{-1} 波数处有一未知峰,且半高宽较宽,峰强较弱,因此推测预置层薄膜处于非晶的状态,由 Cu, Zn, Sn 和 S 4 种元素均匀混合而成。当在溅射过程中加热衬底时,335 cm^{-1} 波数附近的 CZTS 拉曼主峰已经出现^[13],因此推断此时在 Cu-Zn-Sn-S 预置层中已存在 CZTS 晶粒;随着衬底温度的提高,该主峰强度不断增强,说明薄膜中 CZTS 晶粒的结晶性变好。

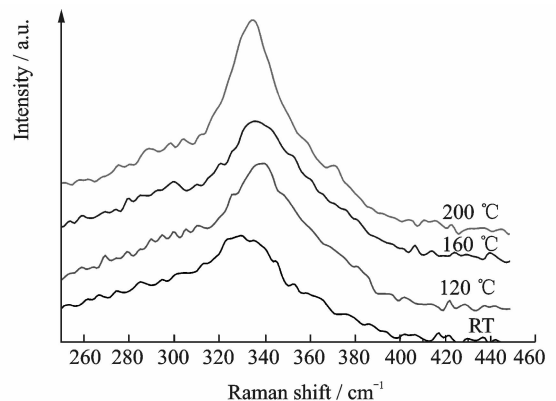


图 1 不同衬底温度制备的 Cu-Zn-Sn-S 预置层的 Raman 图谱

Fig. 1 Raman spectra of Cu-Zn-Sn-S precursors prepared under different substrate temperatures

当 Cu-Zn-Sn-S 预置层经过 1 h 硫化后,其拉曼图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,制备的 CZTS 薄膜在 288, 338 和 373 cm^{-1} 处有较为明显

的特征峰,这些特征峰都是 CZTS 标准散射峰,说明本方法制得的 CZTS 薄膜不含明显二元或三元杂相。相较于预置层中的 CZTS 主峰,硫化后的薄膜主峰位置发生了右移,这可能是由于随着晶粒结晶长大薄膜中的内应力释放导致的^[14]。同时,衬底温度为 200 °C 条件下制备的 CZTS 薄膜的拉曼特征峰出现了明显峰值增强、峰型变窄等特点,说明在该条件下制备的 CZTS 结晶性比其他 3 种样品更好。

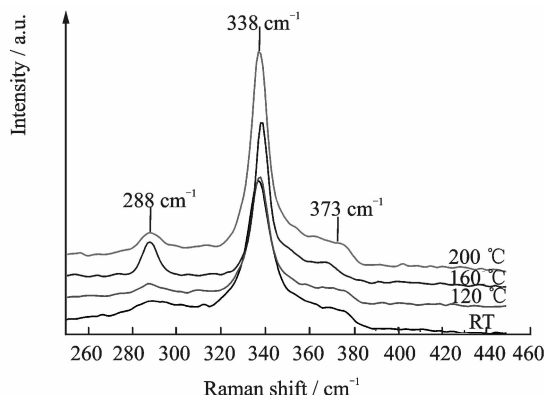


图 2 不同衬底温度制备的 CZTS 薄膜的 Raman 图谱
Fig. 2 Raman spectra of CZTS thin films prepared under different substrate temperatures

Cu-Zn-Sn-S 预置层的表面形貌如图 3 所示。当衬底温度为室温时,Cu-Zn-Sn-S 预置层表面较为平整,无明显颗粒为非晶状态。当提高衬底温度之后,Cu-Zn-Sn-S 预置层的表面形貌发生了很大变化,在衬底温度为 120,160,200 °C 条件下制备的 Cu-Zn-Sn-S 预置层薄膜表面均由大小为几十纳米的颗粒致密堆叠而成。据上述 Raman 测试分析,这些颗粒极有可能是在溅射过程中形成的 CZTS 晶粒。

图 4 为硫化后的 CZTS 薄膜的表面 SEM 图。由图可知,衬底温度为室温时制备的 CZTS 薄膜颗粒分散较不均匀,下层有明显胶联在一起的膜状物质,说明薄膜结晶性较差,颗粒大小相差也比较大。虽然无衬底加热条件下共溅射制备的 Cu-Zn-Sn-S 预置层中元素分布均匀,但 Cu,Zn,Sn 和 S 4 种元素扩散能力不同,其中 Cu 的扩散能力最强且倾向于优先与 Sn 或 S 反应形成中间相^[15],因此在硫化过程中极易造成局部元素不均。一般来说,通过金属单质与 S 反应生成 CZTS 晶粒遵循“两步法”^[16],即低温时铜的硫化物首先与锡的硫化物生成 Cu_2SnS_3 ,然后 Cu_2SnS_3 与 ZnS 在高温反应生成 CZTS。由此看来,铜的硫化物在 CZTS 生成反应中起到形核点的作用,同时也有实验证实铜的硫

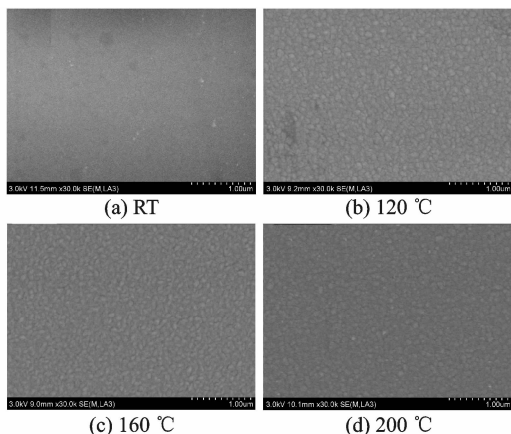


图 3 不同衬底温度制备的 Cu-Zn-Sn-S 预置层表面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Cu-Zn-Sn-S precursors prepared under different substrate temperatures

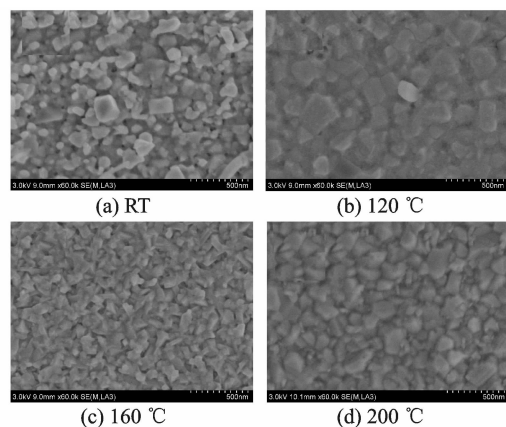


图 4 不同衬底温度制备的 CZTS 薄膜表面的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of CZTS thin films prepared under different substrate temperatures

化物在硫化过程中会溶解周边元素起到促进晶粒长大的作用^[17]。因此如果薄膜局部元素不均,某些富铜的区域会形成较大颗粒,而贫铜的区域形成的颗粒较小或结晶性差,也就造成了室温衬底时制备的 CZTS 薄膜颗粒大小不同、分布不均的情况。通过对室温衬底条件下制备的 CZTS 薄膜表面进行 EDS 分点测试,取点分布与分析结果分别如图 5(a)与表 1 所示,可以发现有大颗粒区域(点 A)元素基本接近 CZTS 化学计量比,而下层胶状物质(点 B)极其贫铜,该结果与本文推测一致。衬底温度为 120 °C 条件下制备的 CZTS 薄膜,颗粒较大,分布较均匀,但晶界并不十分明显,同时也存在下层胶联状的形貌,可能是由于反应温度不高造成的。当衬底温度为 160 °C 时,CZTS 薄膜晶界明显,表面致密,说明在此条件下 CZTS 结晶性较好。

同时如图 4(c) 所示, CZTS 大晶粒中能看到大小为 50~100 nm 的小颗粒, 这是引入较高衬底温度后在溅射过程中首先形成的较小的 CZTS 晶粒(图 3(b,c,d)), 这些 CZTS 晶粒在后续硫化过程中直接与周边其他 CZTS 晶粒反应融合, 生长成尺寸更大的 CZTS 晶粒。这说明在较高衬底温度条件共溅射下制备 CZTS 薄膜时, CZTS 晶粒生长方式为 CZTS 小晶粒相互融合长大, 这种反应机理与传统的“两步法”生成 CZTS 的机理完全不同。当衬底温度进一步提升至 200 °C 时, 薄膜颗粒堆叠更加致密, 且晶粒也进一步长大(图 4(d)), 说明衬底温度的提高对溅射过程中形成的 CZTS 晶粒有增加反应活性的作用, 在相同的反应时间内, CZTS 的结晶生长更为充分。同时本文以 200 °C 衬底温度条件下制备的 CZTS 薄膜为例, 进行 EDS 分点测试, 结果表明该条件下制备的 CZTS 薄膜元素分布均匀(图 5(b)和表 1)。

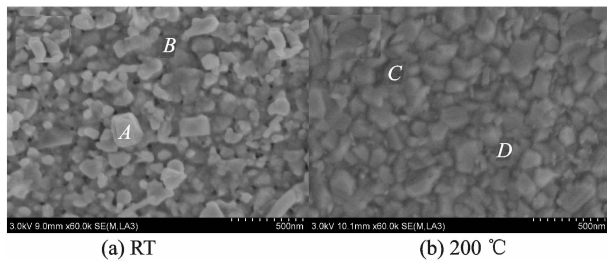


图 5 室温与 200 °C 衬底温度制备的 CZTS 薄膜表面的 EDS 取点位置图

Fig. 5 Selected point location map for EDS of CZTS thin films prepared at RT and 200 °C

表 1 室温与 200 °C 衬底温度制备的 CZTS 薄膜在不同表面取点处的原子组百分比

选取点	Cu/%	Zn/%	Sn/%	S/%
A	23.58	11.74	12.01	52.66
B	16.76	9.14	10.91	63.19
C	22.41	12.67	13.52	51.40
D	22.84	12.43	13.22	51.51

元素比例变化也是 CZTS 薄膜制备过程中需要重视的问题。表 2 中列出了 EDS 测量的 Cu-Zn-Sn-S 预置层硫化前后 4 种元素的原子组百分比。在室温衬底条件下制备的样品硫化前表面有富铜现象, 硫化过程中铜因向内扩散而有所减少, 同时该薄膜中略微富 Sn 是由于采用的 CZTS 靶材符合标准化学计量比, 而 Sn 的表面能较 Zn 小, 因此更易被溅射出沉积到衬底上^[18]。提高衬底温度后, 发现 EDS 检测到 120 °C 与 160 °C 衬底温度制备的 Cu-Zn-Sn-S 预置层表面 Cu 的含量较少。在 120 °C 与 160 °C 相对较低的温度条件下, Cu 元素不会以蒸发的形式从沉积的薄膜中逸出, 其原因可能是: 溅射过程中形成 CZTS 晶粒的反应并不完全, 依然有元素单质存在于薄膜中; 且即便在此相对较低的温度条件下, 在预置层沉积过程中 Cu 元素依然保持着趋向于向薄膜内部扩散的趋势, 而 Zn, Sn 则趋向于扩散至薄膜表面^[19]。经过 1 h 的硫化, 表面富集的 Zn 与 Sn, 尤其是 Sn, 会以 SnS 的形式蒸发损失掉^[20], 使得 CZTS 薄膜的化学计量比趋于标准。当衬底温度为 200 °C 时, 发现 Cu-Zn-Sn-S 预置层表面 4 种元素重新接近化学计量比, 说明较高的衬底温度能促进溅射过程中形成 CZTS 晶粒的反应, 导致薄膜中单种元素的存在量变少, 即此时单种元素的扩散行为并不明显, 这与 Raman 结果也一致。并且在此相对较高的温度下, 薄膜中 Sn 的含量已有所减少, 这是因为该衬底温度接近 Sn 的熔点, 在溅射过程中有部分 Sn 元素以挥发的方式损失了, 这样也有助于减轻因 4 种元素表面能不同造成的 CZTS 薄膜略微富 Sn 的情况。

由于 CZTS 属于直接带隙半导体, 其光学吸收系数和光学带隙有如下关系: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 式中: α 为薄膜光吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为光波频率; E_g 为薄膜光学带隙。按 Tauc 作图方法画出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线, 此时曲线线性部分延长线在 $h\nu$ 轴上的截距即为薄膜的带隙 E_g 。如图 6 所示, CZTS 薄膜的带隙从室温衬底温度制备下的 1.48 eV 增加到了 160 °C 的 1.63 eV, 这可能

表 2 硫化前后 CZTS 薄膜的原子组百分比

Tab. 2 Element ratio of CZTS thin films before and after sulfurization

制备温度	硫化前				硫化后			
	Cu/%	Zn/%	Sn/%	S/%	Cu/%	Zn/%	Sn/%	S/%
RT	26.51	10.94	15.84	46.71	22.97	10.05	14.16	52.82
120 °C	13.59	12.38	19.54	54.49	26.16	11.46	16.66	45.72
160 °C	14.11	12.83	18.91	54.15	22.65	12.69	18.61	46.05
200 °C	21.14	12.21	14.77	51.89	22.75	12.50	13.21	51.54

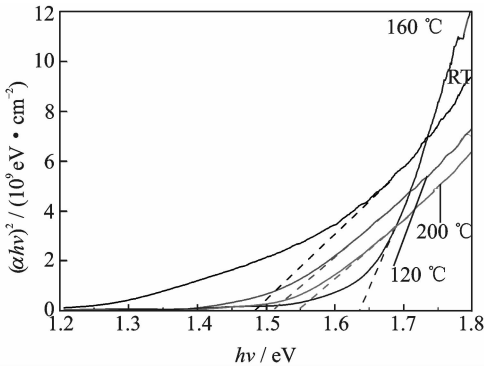


图6 不同衬底温度制备的 CZTS 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 6 $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ plot of CZTS thin films prepared at different substrate temperatures

是由于薄膜富 Sn 所致^[21], Sn 含量的增加会导致 CZTS 薄膜光学带隙的增加。在 200 °C 衬底温度条件制备下的 CZTS 薄膜由于 Sn 含量有所下降, 导致光学带隙的减小, 数值为 1.55 eV, 属于理想的 CZTS 的带隙。

3 结 论

(1) 采用 CZTS 靶与 Cu 靶共溅射沉积 Cu-Zn-Sn-S 预置层后再硫化的方法制备的 CZTS 薄膜不含其他杂相。

(2) 室温衬底温度条件下制备 CZTS 薄膜时, CZTS 晶粒生长遵循常见的“两步法”规律。采用较高的衬底温度后, 在溅射过程中会形成尺寸较小的 CZTS 晶粒, 它们在后续硫化过程中直接与周边的 CZTS 晶粒融合反应而长大。但在 120 °C 与 160 °C 衬底温度条件下制备 Cu-Zn-Sn-S 预置层硫化时仍存在 Cu 向内, Zn, Sn 向外扩散的现象, 导致预置层表面贫 Cu。

(3) 衬底温度提高到 200 °C 后 Cu-Zn-Sn-S 预置层的沉积过程中形成 CZTS 晶粒的反应更为充分, 元素分布均匀, 符合理想化学配比; 硫化过程中组分没有发生变化, 同时 CZTS 薄膜的结晶性得到进一步的提高, 其带隙为理想值 1.55 eV。

参考文献:

[1] Kim J, Hiroi H, Todorov T K, et al. High efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells by applying a double $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ emitter[J]. *Advanced Materials*, 2014, DOI:10.1002/adma.201402373.

[2] Fella C M, Romanyuk Y E, Tiwari A N. Technological status of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 119: 276-277.

[3] Brammertz G, Buffiere M, Mevel Y, et al. Correlation between physical, electrical, and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ based solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102: 013902.

[4] Shin B, Gunawan O, Zhu Y, et al. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2013, 21 (1): 72-76.

[5] Schnabel T, Löw M, Ahlswede E. Vacuum-free preparation of 7.5% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells based on metal salt precursors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 117: 324-328.

[6] Larramona G, Bourdais S, Jacob A, et al. 8.6% efficient CZTSSe solar cells sprayed from water-ethanol CZTS colloidal solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(21): 3763-3767.

[7] Chawla V, Clemens B. Effect of composition on high efficiency CZTSSe devices fabricated using co-sputtering of compound targets[C]//38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Austin: IEEE, 2012: 2990-2992.

[8] 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.

[9] Jheng B T, Huang K M, Chen S F, et al. Effects of substrate temperature on the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by radio-frequency sputtering with single target [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 564: 345-350.

[10] Wang J, Li S, Cai J, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: Facile and cost-effective preparation by RF-magnetron sputtering and texture control[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 552: 418-422.

[11] Tanaka T, Nagatomo T, Kawasaki D, et al. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(11): 1978-1981.

[12] Jiang F, Shen H. Fabrication and photovoltaic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{i-a-Si}/\text{n-a-Si}$ thin film solar cells [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 138-143.

[13] Woo K, Kim Y, Moon J. A non-toxic, solution-processed, earth abundant absorbing layer for thin-film

- solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5340-5345.
- [14] He J, Sun L, Zhang K, et al. Effect of post-sulfurization on the composition, structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 133-138.
- [15] Chalapathy R B V, Jung G S, Ahn B T. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95: 3216-3221.
- [16] Schorr S, Weber A, Honkimaki V, et al. In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2461-2464.
- [17] Zhang K, Su Z, Zhao L, et al. Improving the conversion efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by low pressure sulfurization [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 141101.
- [18] Seah M P, Clifford C A, Green F M, et al. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37: 444-458.
- [19] Zhong J, Xia Z, Luo M, et al. Sulfurization induced surface constitution and its correlation to the performance of solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells [J]. *Scientific Reports*, 2014, DOI: 10.1038/srep06288.
- [20] Leach M, Reddy K T, Reddy M V, et al. Tin sulphide thin films synthesised using a two step process [J]. *Energy Procedia*, 2012, 15: 371-378.
- [21] Malerba C, Biccari F, Ricardo C L A, et al. CZTS stoichiometry effects on the band gap energy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 582: 528-534.

