

# 基于相图的 CZTSe 光伏材料的形成路径设计 和实验探索

鲍浪<sup>1,2</sup> 李朝晖<sup>1</sup> 冯叶<sup>1</sup> 程冠铭<sup>1</sup> 刘壮<sup>1</sup> 罗海林<sup>1</sup> 肖旭东<sup>1</sup> 杨春雷<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

<sup>2</sup>(中国科学院大学 北京 100049)

**摘 要** 文章基于 CZTSe 光伏材料的相图, 从理论上研究了 (1) 基于富 Zn 相的生长路线; (2) 基于  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$  的两相反应生长路线; (3) 基于富 Cu 相的生长路线。同时, 文章研究了不同的合成路径 CZTSe 生长过程中杂相的形成可能, 分析了缺陷的形成能, 在此基础上得出了 CZTSe 体系易控制易生长的实验基础理论。并使用自主研发的“四室八源共蒸发系统”成功地监测到样品温度变化与样品处在不同相空间的关系, 并观测到相变过程中相限跨越的温度变化, 为以后制作高效率的 CZTSe 太阳电池提供了理论依据和实验指导。

**关键词** CZTSe( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ); 相图; 缺陷; 杂相; 共蒸发

**中图分类号** TM 914.4 **文献标志码** A

## The Design and Experimental Exploration of Growth Mechanisms of Photovoltaic Material CZTSe Based on Phase Diagram

BAO Lang<sup>1,2</sup> LI Zhaohui<sup>1</sup> FENG Ye<sup>1</sup> CHENG Guanming<sup>1</sup> LIU Zhuang<sup>1</sup>

LUO Hailin<sup>1</sup> XIAO Xudong<sup>1</sup> YANG Chunlei<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** In this paper, three different growth mechanisms of photovoltaic material CZTSe based on CZTSe phase diagram were analyzed in details: (1) growth pathway based on zinc-rich phase, (2) growth pathway based on  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$  reaction and (3) growth pathway based on Cu-rich phase. Then, the optimal reaction pathway was summarized for the growth of CZTSe films. The “4-chamber-8-source co-evaporated system” which was developed by SIAT was introduced to deposit the CZTSe films in this paper, and the system monitored the phase change during the growth of CZTSe successfully and different phase change processes corresponded with different temperature change pattern. These conclusions would be a significant guidance in future work.

**Keywords** CZTSe( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ); phase diagram; defect; secondary phase; coevaporation

收稿日期: 2014-03-26 修回日期: 2015-01-01

**作者简介:** 鲍浪, 硕士研究生, 研究方向为 CZTSe 外延生长; 李朝晖, 博士, 研究方向为薄膜太阳能电池; 冯叶, 博士, 研究方向为新一代薄膜太阳能电池工艺; 程冠铭, 硕士, 研究方向为太阳能电池器件的测试与分析; 刘壮, 博士, 研究方向为高效率大面积太阳能电池器件工艺与设备研发; 罗海林, 博士, 研究方向为高效率铜铟镓硒薄膜太阳能电池工艺研发; 肖旭东(通讯作者), 博士, 教授, 研究方向为表面科学、纳米科学及薄膜太阳能电池, E-mail: xdxiao@phy.cuhk.edu.hk; 杨春雷(通讯作者), 博士, 研究方向为半导体材料的 MBE 和 MOCVD 外延生长、半导体发光动力学和载流子输运过程、半导体中缺陷的表征和指认、半导体发光器件和光探测器件、半导体自旋电子学和自旋动力学等, E-mail: cl.yang@siat.ac.cn。

## 1 引 言

在过去几年里,以  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 为代表的锌黄锡矿结构半导体化合物的研究引起了人们越来越大的关注<sup>[1-6]</sup>。由于其是直接带隙半导体,能带宽度又刚好处于单结电池理论效率最高的区间,可以用来制作高效率的薄膜太阳能电池<sup>[7]</sup>。另外,该材料性能稳定,不存在使用寿命问题,所使用的元素具有资源丰富、价格便宜和环境友好的特点,不用担心资源储量和生产中的环境污染问题,是未来实现万亿瓦级薄膜太阳能电池的强有力竞争者<sup>[8]</sup>。目前 CZTS 器件转化效率已达到 12% 以上<sup>[9]</sup>,预测在未来 3~5 年有望突破 18% 的门槛,届时将引起光伏太阳能电池体系的重大变革。由于 CZTS 的预计成本比 CdTe 和  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS) 薄膜太阳能电池低,而且没有后两者的资源储量瓶颈,因此其未来发展前景被普遍看好。

CZTS 器件的制备方法众多,主要包括非真空法(如肼溶液法、水溶液法、电镀法、溶胶凝胶法等)和真空法(如溅射-硫化法、蒸发硫化法、共蒸发等)。目前 IBM 使用的肼溶液法可制备出最高效率为 12% 的器件<sup>[9]</sup>。共蒸发是一种接近于分子束外延原理的高真空镀膜方法,具有非常精确和灵活的组分控制能力。近十年中,多个 CIGS 效率的世界纪录都是采用共蒸发方法获得的<sup>[10,11]</sup>,显示出其相对于其他生长方法的明显优越性。虽然近期 National Renewable Energy Laboratory (NREL) 报导的利用共蒸发制备的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) 器件效率仅有 9.15%<sup>[12]</sup>,低于肼溶液法制备的器件,但是 NREL 报道的是窄带隙的 CZTSe,其开路电压低,而 IBM 的材料中掺入了 S,提高了能带宽度,所以电压也提高了 50% 以上<sup>[6]</sup>。如果以同样带隙的材料来比较,共蒸发获得的结果仍然比其他方法优越,所以笔者认为共蒸发仍然是获得高效率 CZTS

器件的最优手段之一。现在仅有 NREL 对该方法进行了初步探索,与对 CIGS 的研究相比,这些研究还远不够深入,尚未揭示材料性质与器件表现之间的关系,亦未对材料改善的方向给出指引。笔者认为,利用共蒸发的在线监测手段和组分精确控制能力,将为探索 CZTS 的生长路线、揭示其生长机理以及研究材料中的缺陷行为提供强有力的工具。

CZTS 电池存在的主要问题是开路电压严重偏低。笔者认为影响 CZTS 电池性能的最核心问题是材料中的缺陷,只有深入理解了缺陷相关的复合和缺陷的形成及调控机理,才能找到提升光生电荷收集效率和开路电压的实验途径。在高效率 CIGS 器件中,少子寿命一般高于 30 ns,而 CZTS 材料中少子寿命仅为 1~2 ns,这主要是由于材料中存在大量的深能级缺陷<sup>[13]</sup>。在 CIGS 中,由于  $[2\text{V}_{\text{Cu}^-} + \text{In}_{\text{Cu}^{2+}}]$  等缺陷簇的形成,使得原本的一些深能级成为电学良性而不会成为电子陷阱<sup>[13,14]</sup>;而在 CZTSe 中,由于组分失配更大,能够产生的深能级种类更多。理论计算表明,可能的缺陷来源主要包括 Sn 反位缺陷(包括  $\text{Sn}_{\text{Cu}}$  和  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ )、铜反位缺陷  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$  以及锌间隙位  $\text{Zn}_i$  和 S 或者 Se 的空位。除此之外,还包括与上述点缺陷相关的复合缺陷和缺陷团簇,如  $[\text{V}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ 、 $[\text{Cu}_{\text{Sn}} + \text{Sn}_{\text{Cu}}]$  和  $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$  等。在深入理解这些深能级的形成机制和对电荷的陷阱效应之后,才能有针对性地提出抑制有害深能级形成的方法。

由于缺陷形成能与生长过程中各元素的化学势有关,所以缺陷的类型和浓度与材料的生长工艺密切相关。本文将从 CZTS 材料体系的四元相形成路径设计入手,通过对相图的分析,利用共蒸发方法,尝试不同的材料形成路线,探寻材料中的缺陷与形成路径之间的关系,找出可抑制有害深中心的优化生长路径,最终实现 CZTS 光伏器件效率的突破。

## 2 基于相图的四元化合物中合成路线设计

在 Cu 和 Se 量足够高的情况下, 理论预测的 CZTSe 在 Zn 和 Sn 的化学势(配比量)空间中的相图如图 1<sup>[15]</sup>。图中显示纯的 CZTSe 相只能存在于黑色区域内, 其周围的相空间被分割成了 8 个小块, 每个小块中均存在一种或者多种杂相。由图可见, 为了获得 CZTSe 相, Zn 的化学势必须位于  $-1.3$  eV 到  $-1$  eV 区间, Sn 的化学势必须位于  $-1$  eV 到  $-0.5$  eV 区间, 否则就会产生各种杂相。由于 CZTSe 的相区间非常狭小, 所以一般很难精确地把几种元素的化学势同时设定到合适的值, 而通过逐渐改变每个元素的化学配比找出最优值需要异常庞大的实验工作量。

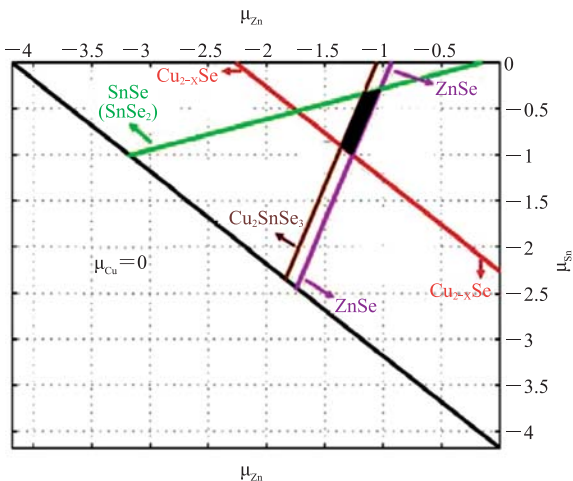


图 1 理论预测<sup>[15]</sup>的 CZTSe 及各种杂相在 Zn 和 Sn 的化学势相空间中的分布(黑色区域为 CZTSe 稳定存在相区间)

Fig. 1 The calculated chemical potential region of the CZTSe and various defects in the  $(\mu_{Zn}, \mu_{Sn})$  phase<sup>[15]</sup> (The black area shows the stable chemical potential of the CZTSe phase)

利用共蒸发方法的独特优势可以实现对 CZTS 的形成路径在相空间中的设计以及状态的在线监测, 从而获得可控的生长。具体方案是让体系的初始状态处于有某种杂相的区间, 如富 Zn 的 ZnSe 杂相区间或者富 Cu 的  $Cu_2Se$  杂相区间, 然后慢慢改变某种元素的化学势, 让体系的状态在相空间中沿着某个设定的路径移动, 最后

进入理想的相空间位置。

在上述路径设计中, 有几个基本问题需要解决, 包括: 如何确认该路线的初始状态在相空间中的位置; 如何通过控制实验参数实现所设计的相空间中运动轨迹; 在生长过程中, 当体系的状态点穿过不同相限时, 是否存在实时和可靠的判据; 以及是否可以准确判断体系已经进入理想化学配比区域从而确认到达合成路线的终点。

利用共蒸发手段可实现一系列不同的形成路径设计, 而且在共蒸发实验过程中可通过监测样品表面的辐射系数的变化, 准确判断当前样品是处于富 Zn 相还是富 Cu 相, 灵敏监测样品的初始状态和进入另一个相区间时的转变过程, 从而推断体系在相空间中的移动轨迹。

### 2.1 基于富 Zn 相的生长路线(路径 A)

基于富 Zn 相的生长路线设计采用的相图如图 2 所示。它与理论计算的相图的区别在于 SnSe 和  $SnSe_2$  二元杂相区间消失了, 这是因为当所选取的生长温度高于  $400^\circ\text{C}$  时, SnSe 和  $SnSe_2$  二元

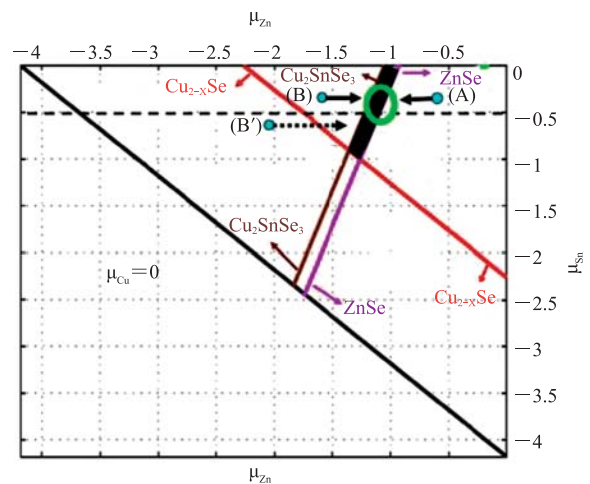


图 2 在 Sn-Se 相不存在的温区 ( $420\sim 480^\circ\text{C}$ ) 中 CZTSe 的相图(黑色区域为 CZTSe 稳定存在的相区间)

Fig. 2 The chemical potential region of CZTSe under the temperature of  $420\sim 480^\circ\text{C}$ , in which temperature region the Sn-Se phase is volatile (The black area shows the stable chemical potential region of the CZTSe phase)

杂相具有挥发性, 可以使 Sn 的化学势很高以确保 Sn 足够且不用担心 Sn 的富余。

使体系的初始状态处于相图中的 A 点, 此时体系处于富 Zn 相, 杂相是 ZnSe, 可以通过逐步降低 Zn 的化学势, 让体系沿着 A 处箭头所示方向在相空间中向左移动至最佳的绿色圆圈标注区域。

## 2.2 基于 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$ 的二元合金相的生长路线设计(路径 B)

使体系的初始状态处于图 2 中的 B 点, 此时体系处于贫 Zn 相, 杂相是  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 可以通过逐步增加 Zn 的化学势, 利用  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$  的二元合金相生成 CZTSe 四元相, 让体系沿着 B 处箭头所示方向在相空间中向右移动至最佳的绿色圆圈标注区域。相图中的 B' 点所标路径和 B 的本质相同, 但需经过两次相变才能到达所需的相空间位置。

对于 A 和 B(或 B')两个路线, 当体系从一个相限进入另一个相限时, 样品表面的辐射系数都会发生变化, 从而可以判断生长结束的时间点。

## 2.3 基于富 Cu 相的生长路线设计(路径 C)

当衬底温度高于  $490^\circ\text{C}$  时, 还存在一种富 Cu 相生长模式。 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  在  $480^\circ\text{C}$  时会发生分解生成  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , 此时 CZTSe 的相图如图 3 所示, 相空间将被切分为三个相限。当体系初始状态处于图中的 C 点时, 材料是富 Cu 相, 杂相是  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 。可通过提高 Zn 的化学势, 使得体系沿着 C 所示的箭头在相图中向右移动, 最后进入绿色圆圈所指的理想位置。

在该相图中还有另外一种情形, 即当在该生长温度下 Sn 的挥发很剧烈时, 无论如何增加 Sn 的供给量, Sn 的化学势都不会大于  $-1.0\text{ eV}$  (如只能处于水平虚线所示的  $-1.5\text{ eV}$  化学势的位置), 这种情况下无论怎样改变 Zn 的化学势, 体系都无法进入到黑色的四元相区间。然而此时, 材料可以进入贫 Cu 区域, 如图 3 中蓝色圆圈

所示区域, 但需要使用很高的 Zn 束流来提高其化学势, 从而在材料中生成大量的 ZnSe 杂相。因此需设置生长温度, 使得 Sn 的挥发不要太强烈, 以保证 Sn 的化学势可以高于  $-1.0\text{ eV}$ , 对于四元相的形成非常重要。

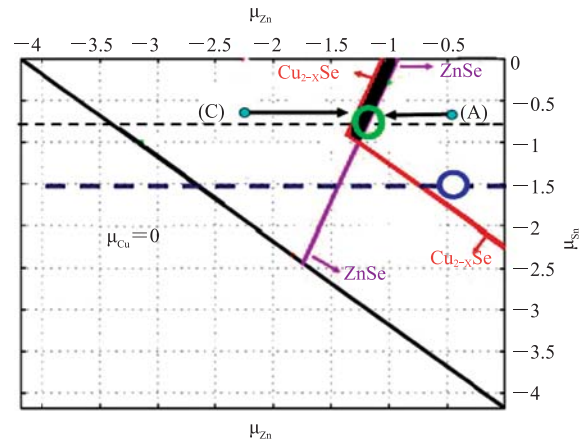


图 3 高温生长时 ( $>490^\circ\text{C}$ ) CZTSe 的相图(黑色区域为 CZTSe 稳定存在的相区间, Sn-Se 和 Cu-Sn-Se 相在该生长温度下都不能存在)

Fig. 3 The chemical potential region of CZTSe under the temperature of  $>490^\circ\text{C}$  (In this temperature region the Sn-Se phase is volatile and Cu-Sn-Se phase decomposes. The black area shows the stable chemical potential region of the CZTSe phase)

## 3 材料中的杂相与缺陷的种类及浓度与形成路径的关系问题

### 3.1 不同形成路径的 CZTSe 生长中的杂相分析

采用不同的 CZTSe 生成路线, 通过选取和确认初始状态在相空间的分布, 则能可控地设计薄膜中存在的杂相类型和浓度, 同时为系统研究杂相对材料和器件性能的影响提供了可靠的平台。

基于富 Zn 相的生长路线(路径 A)中, 最主要的杂相是 ZnSe, 由于固相 ZnSe 在薄膜中的扩散系数较小, 富余的 ZnSe 杂相可能主要聚集在薄膜的底部附近以及分布在薄膜中间的晶界处,



随着表面附近 Zn 化学势的降低, 表层 ZnSe 杂相会减少。虽然现在 ZnSe 杂相对器件特性的影响还没有定论, 但实验已经表明: 当 CZTS 和 CdS 的界面附近存在 ZnSe 杂相时, 器件的效率会显著变坏; CZTS/Mo 界面上的少量 ZnSe 对器件影响似乎不大; 对于 CZTS 体相中存在的 ZnSe, 目前尚没有足够的实验结果明确揭示它的影响, 还需要更多的实验探索。

基于  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$  的二元合金相的生长路线(路径 B)中, 开始时薄膜中的主要杂相是  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 随着 Zn 化学势的增加,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  杂相的数量将慢慢减少。考虑到  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  和 ZnSe 的反应较慢, 有可能出现  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  和 ZnSe 两种杂相共存的情况。该路线可以研究  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  三元杂相对器件特性的影响。

在富 Cu 相(路径 C)的形成路线中, 初始状态主要杂相为  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , 如果 Sn 不足, 也可能有 ZnSe 杂相。在提高 Zn 的化学势的过程中,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂项将扩散到表面形成 CZTSe, 底部的 ZnSe 杂相却不容易扩散到表面; 当表面变成贫 Cu 相以后, 继续补入 Zn 和 Sn, 则表面层可能的杂相是 ZnSe。

### 3.2 不同形成路径的 CZTSe 生长中的缺陷形成能分析

在 CZTSe 中, 主要有两类缺陷, 一类是与载流子来源相关的受主缺陷( $V_{\text{Cu}}$  和  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ )和施主缺陷( $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ), 受主和施主的补偿程度将决定材料中的本底电荷浓度。与 CIGS 体系相比, CZTSe 体系的本底空穴浓度高了近一个数量级, 使得 CZTSe 器件的耗尽层深度偏小, 影响了电荷的收集效率, 同时高浓度的电荷也会增大反向饱和电流密度。进一步降低 CZTSe 材料中的本底电荷密度是未来需要关注的一个重要方向, 可能的解决方案是通过设计生长路径提高施主缺陷( $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ )的浓度以产生更强的补偿。

另一类缺陷是深能级缺陷, 在 CZTSe 中,

由于组分失配大, 能够产生的深能级种类比 CIGS 体系多。可能的来源主要有 Sn 反位缺陷(包括  $\text{Sn}_{\text{Cu}}$  和  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ )、铜反位缺陷  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$  以及锌间隙位  $\text{Zn}_i$  和 S 或者 Se 的空位, 此外还有与上述点缺陷相关的复合缺陷甚至缺陷团簇 [ $V_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ]、 $[\text{Cu}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Cu}}]$ 和 $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$ 等。Chen 等<sup>[13]</sup>预测了各种主要的点缺陷在 CZTS 禁带中的位置, 理论计算表明, 在靠近禁带中心附近的深能级大部分都与 Sn 相关, 包括对导带影响较大的  $V_{\text{Sn}}$  和  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$ , 以及对价带的空穴影响较大的 Sn 反位缺陷  $\text{Sn}_{\text{Cu}}$  和  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  等。

由于 CZTSe 中各种缺陷的形成能强烈依赖于化学势, 所以不同生长路线所引入的缺陷种类也不同。如在富 Cu 相(方案 C)的形成路线中, 体系开始处于富 Cu 状态, 所以  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  受主的形成能很低, 受主浓度会很高,  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$  的形成能低; 而  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  施主的形成能会高,  $\text{Sn}_{\text{Cu}}$  深能级形成能也高。只有深入揭示这些深能级的形成机制, 才能结合四元相的形成路径提出抑制有害深能级形成的优化方法, 在引入需要的浅能级的同时, 尽量抑制有害深能级的浓度。

## 4 实验和讨论

### 4.1 实验设备

针对研究内容和拟解决的关键问题, 我们确定了清晰的实验路线, 并进行了共蒸发制备 CZTSe 薄膜的实验。图 4 是由中国科学院深圳先进技术研究院自主研发的“四室八源共蒸发系统”, 该系统同时配有 Cu、Zn、Sn、Ga、Fe、NaF、Se 和 S 等八个源炉, 可以为本研究提供高质量的样品。

经过多次对该设备的改造和调试, 我们发现使用双热偶可以实现对 CZTSe 的形成路径以及体系在相空间中位置移动的监控。测温示意图如图 5 所示, 旋转的样品用固定在炉盘上的石墨加



图 4 中国科学院深圳先进技术研究院自主研发的“四室八源共蒸发系统”

Fig. 4 The coevaporation system with 4-chamber-8-source developed at SIAT

热器加热。将热偶 1 的测温部位固定在其中一根石墨加热器和炉盘中间的狭缝处，在这个位置，由于石墨加热器的阻挡，热偶 1 只能感受到来自石墨加热器的温度，而不受样品温度的影响。将热偶 2 的测温部位固定在尽量靠近样品的位置，这样热偶 2 能很灵敏地感受到热辐射系数随样品表面状态的变化而发生的变化。在实验过程中，使用热偶 1 控制石墨加热器的温度不变，监控热偶 2 的温度变化，就可以实现对样品温度变化的

监控，从而实现对 CZTSe 的形成路径和体系在相空间中位置移动的监控。

#### 4.2 CZTSe 相空间的确认

目前，全球使用共蒸发法生长 CZTSe 获得高效率的研究组寥寥无几，目前只有 NREL 公布的效率达到 9.15%<sup>[12]</sup>，远远领先于其他的研究组（卢森堡大学的 7.5%，以及特拉华州立大学的 6.4%），除此以外，其他研究机构有该项报道的并不多<sup>[16]</sup>。在已经报道出的共蒸发生长 CZTSe 的文章中，只有 NREL 使用的共蒸发采用了两步法生长，观察到 CZTSe 晶体在富 Cu 与贫 Cu 两种状态之间转变时，可以监测到样品表面温度的变化<sup>[5,12]</sup>。然而，对于生长过程中 CZTSe 晶体可能处在哪一个相空间，以及相空间转变过程中的实验现象，并没有做过多的阐述和令人信服的解释。如果有足够的方法和经验判断 CZTSe 晶体在生长过程中处在什么样的相空间，并能合理地控制这些相空间的转变，那么我们向高效率的 CZTSe 太阳能电池又前进了一大步。

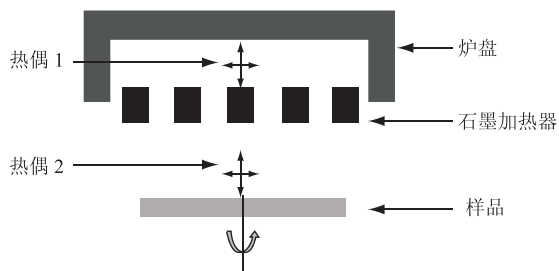


图 5 使用双热偶的控温、变温监控系统示意图

Fig. 5 The diagram of the temperature measurement system with double thermocouples

经过大量的实验探索, 我们发现用两步法生长 CZTSe 时, 可以利用生长过程中样品温度的变化趋势来判断第一步结束时 CZTSe 所处的相空间。如图 6(a) 所示, 曲线样品 1~5 都是 CZTSe 四元相生长过程中衬底温度变化的监测数据。从 CZTSe 生长开始, 每个样品的温度都会先下降, 然后随着组分的不同, 分别伴随着不同的温度变化趋势。

对于样品 1 和样品 2, 样品温度始终保持在 500°C 以上, 在此高温条件下, Sn 元素挥发强烈, 因此不会有  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  杂相存在。样品温度先下降到 503°C 后, 样品 1 的温度继续上升, 而样品 2 的温度下降。分析这两个样品的组分可知, 样品 1 处于富 Cu 状态, 可能的相组成是 CZTSe +  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (路径 C 中的 C 点), 而样品 2 处于富 Zn 状态, 可能的相组成是 CZTSe + ZnSe (路径 C 中的 A 点)。因此, 样品 1 可以通过增加 Zn 的化学势, 使样品的体系从  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂相区间向右边纯 CZTSe 区间移动; 样品 2 可以通过降低 Zn 的化学势, 使样品从 ZnSe 杂相区间向左边纯 CZTSe 区间移动。

对于样品 3、样品 4 和样品 5, 样品温度降低到 480°C 以下时, 含 Sn 的三元杂相  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  是可以存在的。样品温度先下降到 472°C, 样品 3 的温度继续上升, 与高温状态下的样品 1 类似, 此时, 该样品可能的组成相是 CZTSe +  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (路径 B 中的 B' 点), 该体系可以通过提升 Zn 的化学势, 使相空间向右移动, 先相变到 CZTSe +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  体系, 再相变到纯的 CZTSe 的相空间位置; 样品 4 的温度持续下降, 样品处于富 Zn 状态, 可能的组成相是 CZTSe + ZnSe (路径 A 中的 A 点), 该体系可以降低 Zn 的化学势, 使相空间向左移动至纯的 CZTSe 相空间区域。样品 5 的温度在到达 472°C 后保持不变, 样品处于贫 Zn 状态, 可能的组成相是 CZTSe +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (路径 B 中的 B 点), 该体系可以略

微提高 Zn 的化学势, 使相空间向右移动到纯的 CZTSe 相中。

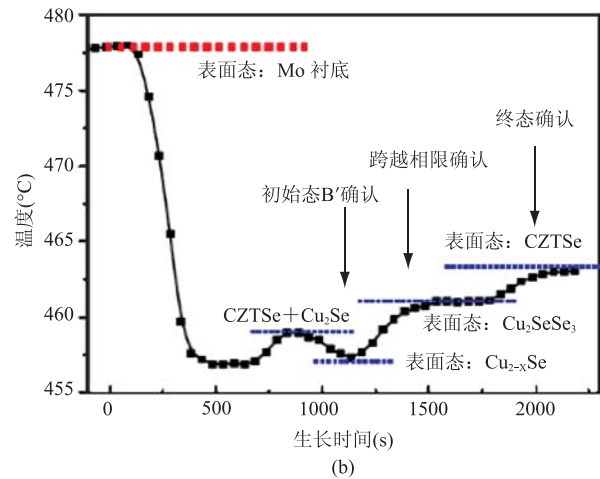
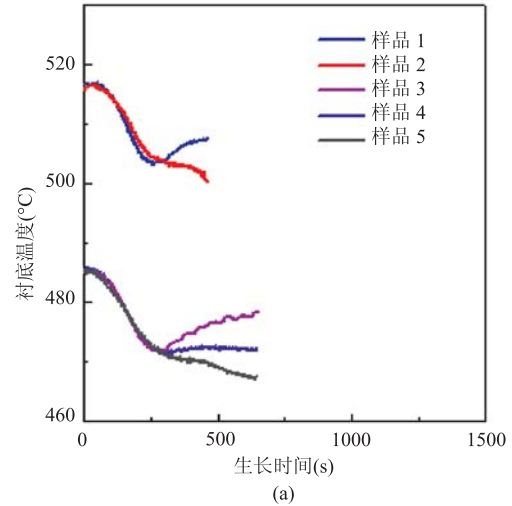


图 6 (a) 几种典型的 CZTSe 生长初期温度曲线 (b) 利用  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$  的二元合金相 (路径 B') 制备 CZTSe 的实验尝试

Fig. 6 (a) Typical substrate temperature profiles for the CZTSe growth under different conditions, (b) Substrate temperature profile for the CZTSe films grown under  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$  phase (pathway B')

### 4.3 CZTSe 相变的确认

图 6(b) 是生长过程中样品的典型表面温度的变化, 它反应了样品表面处于不同相时的不同辐射系数, 最低温度点的数值可以确认体系开始具有  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  杂相, 然后随着 Sn 的化学势的提高进



入  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  杂相区间(从图 2 中 B' 位置移动到了 B 位置)。此时能观察到样品表面温度有  $3\sim 4^\circ\text{C}$  的提升,接着随着 Zn 化学势的提高,体系从  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  杂相区间进入到纯 CZTSe 四元相区间,样品表面的温度有  $2^\circ\text{C}$  左右的提升,并最终保持不变,从而可以确认体系到达所需的相空间点。

#### 4.4 CZTSe 的性能表征

图 7(a)所示为 CZTSe 横截面的 SEM 照片,可看出 CZTSe 的晶粒大且致密、连贯,能贯穿整个  $1\ \mu\text{m}$  的薄膜。薄膜的表面较为平整,若后续工艺合适,在 CZTSe 表面能够形成性能良好的 PN 节。图 7(b)是 CZTSe 薄膜的 XRD 扫描结果,所有的峰均与 CZTSe 的特征峰吻合,没有出现明显的杂相峰。图 7(c)是 CZTSe 薄膜的拉曼测试结果。可看出样品的拉曼测试结果与 CZTSe 的特征峰相吻合,而两个主要的杂相 ZnSe 和  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  的特征峰并不明显。结合 XRD 和拉曼测试的结果,可以认为通过相转变过程生

长的 CZTSe 晶体能够有效地控制杂相的出现,获得高质量的 CZTSe。

## 5 结 论

本文对 CZTSe 相图中可能存在的合成路线进行了详细的理论分析,并对不同的合成路线可能得到的杂相和缺陷类型进行了初步的判断。笔者认为,在生长的过程中,若体系条件合适,CZTSe 体系可以从不同的相区间发生相变而获得,但哪种相变方式更容易发生,实验条件更容易控制,值得通过更多的实验来验证。接下来利用自主研发的“四室八源共蒸发系统”,成功监测到样品温度变化与样品处在不同相空间的关系,并观测到相变过程中相限跨越的温度变化。获得的 CZTSe 具有优良的表征结果。上述结果为将来制备高效率的 CZTSe 太阳能电池器件提供了实验指导依据。

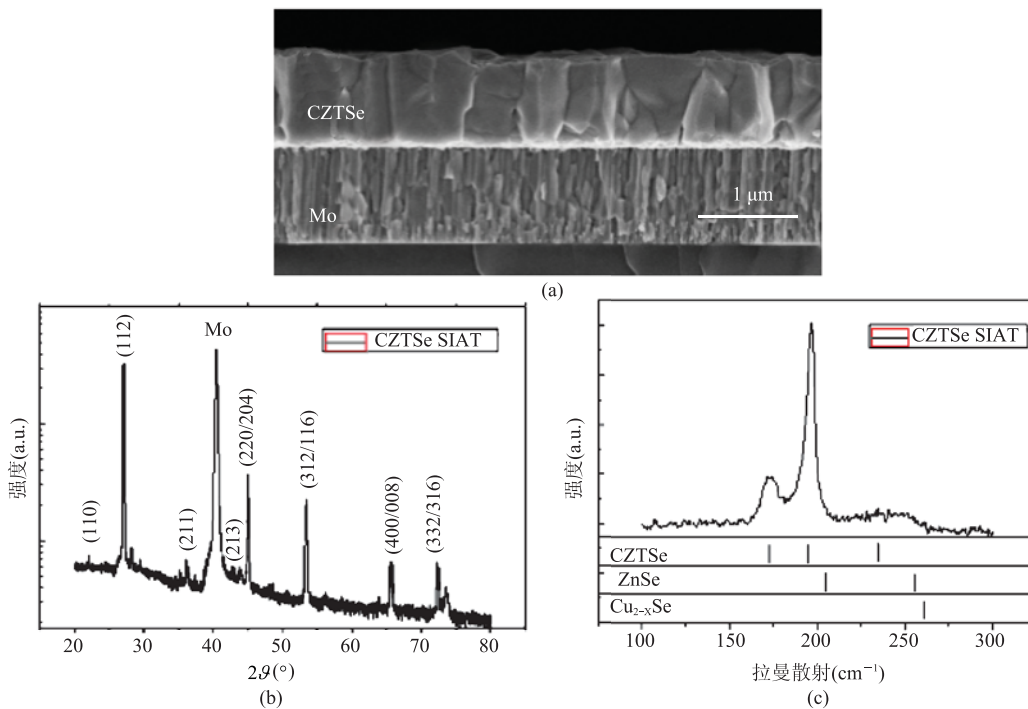


图 7 CZTSe 的横截面 SEM 照片(a), XRD 测试结果(b)和拉曼测试结果(c)

Fig. 7 Cross-sectional SEM (a), XRD (b), and Raman result of the coevaporated CZTSe films (c)



## 参 考 文 献

- [1] Guo Q, Ford GM, Yang WC, et al. Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (49): 17384-17386.
- [2] Kuo DH, Haung WD, Huang YS, et al. Single-step sputtered  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  films using the targets composed of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{SnSe}_2$  [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518 (24): 7218-7221.
- [3] Mitzi DB, Gunawan O, Todorov TK, et al. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95 (6): 1421-1436.
- [4] Guo L, Zhu Y, Gunawan O, et al. Electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cell with 7% power conversion efficiency [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, 22 (1): 58-68.
- [5] Hsu WC, Repins I, Beall C, et al. Growth mechanisms of co-evaporated kesterite: a comparison of Cu-rich and Zn-rich composition paths [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, 22 (1): 35-43.
- [6] Todorov TK, Tang J, Bag S, et al. Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  Solar Cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3 (1): 34-38.
- [7] Marcano G, De Chalbaud LM, Rincón C, et al. Crystal growth and structure of the semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [J]. *Materials Letters*, 2002, 53 (3): 151-154.
- [8] Katagiri H, Jimbo K, Maw WS, et al. Development of CZTS-based thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517 (7): 2455-2460.
- [9] Wang W, Winkler MT, Cunawan O, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 4 (7): 1301465.
- [10] Jackson P, Hariskos D, Wuerz R, et al. Compositional investigation of potassium doped  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  solar cells with efficiencies up to 20.8% [J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2014, 8 (3): 219-222.
- [11] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, et al. New world record efficiency for  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells beyond 20% [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19 (7): 894-897.
- [12] Repins I, Beall C, Vora N, et al. Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 101: 154-159.
- [13] Chen SY, Gong XG, Walsh A, et al. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96 (2): 021902.
- [14] Wei SH, Zhang SB, Zunger A. Effects of Ga addition to  $\text{CuInSe}_2$  on its electronic, structural, and defect properties [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72 (24): 3199-3201.
- [15] Katagiri H, Jimbo K, Tahara M, et al. The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells [J]. *MRS Proceedings*, 2009, 1165, doi: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-1165-M04-01>.
- [16] Fella CM, Romanyuk YE, Tiwari AN. 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.