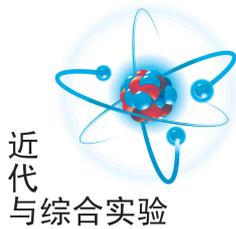


文章编号:1005-4642(2023)10-0017-10



近
代
与
综
合
实
验

铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池吸收层薄膜质量探究

王玲玲¹,王雁芹^{1,2}

(1. 东北师范大学 物理学院,吉林 长春 130024;

2. 淄博齐盛高级中学,山东 淄博 255095)

摘 要:铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池是低成本、有潜力的新型太阳能电池,其吸收层的质量决定太阳能电池器件的性能.溶液法是通过将预制膜硒化热处理来获得铜锌锡硫硒太阳能电池的吸收层材料,其中硒化处理是得到高质量吸收层的重要手段.为得到高质量吸收层,对硒化条件进行设计,分别从硒化程序组成(一步/两步硒化)、硒化温度及硒化时间 3 个方面探究了硒化过程对铜锌锡硫硒吸收层的相纯度、微观形貌及光电转换性能的影响.利用最优硒化参量制备电池器件,获得了 5.72% 的光电转换效率.

关键词:铜锌锡硫硒薄膜;薄膜太阳能电池;硒化工艺;结晶生长;光电转换性能

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2023.10.002

在众多太阳能电池中,铜锌锡硫硒[Cu₂ZnSn(S,Se)₄,CZTSSe]薄膜太阳能电池因具有吸光系数较高($>10^4\text{ cm}^{-1}$)、带隙结构可调(1.0~1.5 eV 连续可调)、组成元素无毒且地壳储量丰富等优点而受到人们的广泛关注^[1-2].自 1988 年观察到 Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 材料的优良光伏性能开始,对其研究已取得了较大的进展.1996 年,首个 CZTSSe 太阳能电池被制造,其效率仅为 0.7%^[3],在不断优化后,已取得了 13.8% 的最高效率^[4].CZTSSe 太阳能电池在光电转换效率上已经显示出独特的应用价值,有望成为适合大规模应用的高效率、低成本的太阳能电池,具有相对广泛的应用前景.

1 CZTSSe 太阳能电池

图 1 所示为 CZTSSe 太阳能电池的基本结构示意图,太阳能电池是由多层薄膜组合而成,制备过程如下:

1)底层以钠钙玻璃(SLG)作为衬底,在 SLG 上磁控溅射约 $1\ \mu\text{m}$ 的 Mo 作为背电极,用于收集空穴.

2)在 Mo 背电极上制备 CZTSSe 的吸收层作为 P 型半导体,即太阳能电池的主体部分.吸收

层是吸收和利用太阳光的关键,质量好的吸收层一般表面致密无孔,截面晶粒尺寸大,能够被单层大颗粒贯穿,厚度在 $1\ \mu\text{m}$ 以上.

3)通过化学水浴法沉积厚度约为 50 nm 的 CdS 作为缓冲层,CdS 在电池中充当 N 型半导体的一部分,主要用于减少吸收层与窗口层之间的晶格失配,同时调节二者之间的能带匹配.

4)在 CdS 之上再溅射 ZnO 和 ITO 窗口层,作为 N 型区材料,该结构是构成异质结及其内建电场的重要部分.

5)蒸镀 Al 栅极电极作为顶电极,用于收集电流.

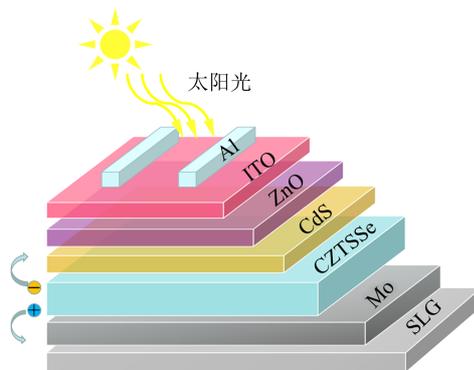


图 1 CZTSSe 太阳能电池的基本结构

收稿日期:2023-04-21;修改日期:2023-07-22

作者简介:王玲玲(1980—),女,吉林通化人,东北师范大学物理学院副教授,博士,研究方向为光功能材料与器件.
E-mail:wangll876@nenu.edu.cn

CZTSSe 吸收层的制备方法较多,主要分为真空法和非真空法^[5]. 真空法又包括溅射法和蒸镀法,真空法制备环境“干净”,不易引入其他杂质,但由于真空法需要高昂的真空设备、空间有限的真空腔室,生产成本较高,制约了其大规模生产应用^[6]. 而非真空法则可以降低生产成本,非真空法中的溶液法具有产量高、原料成本低的优点,且能制备均匀性高的大面积薄膜. 在 CZTSSe 太阳能电池的研究中,很多的溶液体系被采用,例如乙二硫醇+乙二胺体系、二甲基亚砜(DMSO)体系等^[7-8].

溶液法制备 CZTSSe 吸收层主要分为 3 步:

1) 将薄膜所需金属元素(Cu, Zn, Sn 等)溶解于特定溶剂中,获得前驱体溶液.

2) 将前驱体溶液旋涂在干净的 Mo 玻璃衬底上,通过加热预烧,缩聚成膜,重复多次,获得 CZTS 预制膜.

3) 将预制膜在 N_2 气氛下进行硒化退火处理,使其在高温下生长成为大晶粒.

在该过程中,第 3 步热处理过程(即硒化过程)对 CZTSSe 吸收层的晶体质量起着非常重要的作用,热处理的结果会直接影响吸收层的结晶质量和晶体结构等.

2 实验设计

硒化过程的很多因素会直播影响 CZTSSe 吸收层的质量,包括退火速率、退火温度、退火时间等. 首先退火速率会影响晶粒的成相方式,快速退火情况下,预制膜中生成的各种二次相会直接反应生成 CZTSSe 相;而在退火过程升温速率较慢的情况下,各种二次相会先形成三元的 Cu_2SnSe_3 相,然后再与 ZnSe 二次相形成 CZTSSe;在退火温度过高,退火时间过长的情况下,可能会引起 CZTSSe 相的分解^[4]. 文献[9]研究表明:高温($500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)时,CZTSSe 不稳定,容易重新分解为二次相,而二次相的不稳定挥发,可能会在吸收层表面造成较大孔洞;相反,硒化温度过低或者硒化时间过短,则会使 CZTSSe 结晶层底层存在大量未反应完全的富碳小粒子层,同时 CZTSSe 本身晶体尺寸也会明显变小,达不到高质量结晶的要求. 因此,制备高质量的薄膜太阳能电池吸收层需要兼顾热处理的升温速率、温度及时间等因素.

基于硒化过程对吸收层的重要影响,从硒化工艺改善角度,分别从成相方式、硒化温度以及硒化时间 3 个方面开展实验设计与探究.

1) 结合成相方式不同,尝试不同退火方式,设计了一步退火和两步退火 2 种硒化方式:一步退火是将温度从室温直接快速升温到硒化所需的温度 $560\text{ }^\circ\text{C}$,直接进行硒化;两步硒化是先将温度从室温升温到 $350\text{ }^\circ\text{C}$,保温一段时间,让 Se 蒸汽进入预制膜中,先形成三元相和二元相,然后再升温到 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 进行退火. 观察不同成相结晶方式对吸收层结晶、相纯度以及最后的 CZTSSe 太阳能电池性能的影响.

2) 系统地调节两步硒化的硒化温度和硒化时间,探究退火的温度及时间对薄膜的结晶度、相纯度等性质的影响,并在此基础上制备 CZTSSe 太阳能电池,研究硒化工艺对器件最终光电转换性能的影响.

3) 针对 CZTSSe 薄膜制备过程中影响薄膜质量的硒化过程,整合硒化步骤、温度、时间等制备条件,得出有效的 CZTSSe 薄膜制备硒化策略.

在实验过程中,通过完整的问题分析讨论、实验方案设计以及结果表征分析,可以培养学生的科学思维与探究能力,为理工学科综合型人才培养提供有效的参考模式. 本实验可作为大学本科材料物理等相关专业的探索类实验课程题目. 开设对象为大学二、三年级本科生,也可面向相关专业研究生开放,课时设置为 $16\sim 32$ 学时,分小组授课,授课人数每组 $6\sim 8$ 人. 考核从文献调研、实验操作、数据分析处理 3 方面综合考量,分别占比 20% , 20% 及 60% ,以综合评价学生的科学思维与探究能力.

3 实 验

3.1 CZTSSe 吸收层的制备

3.1.1 CZTS 预制膜的制备

图 2 所示为 CZTS 预制膜的制备过程,主要分为 2 部分:

1) 前驱体溶液的配制. 按照图 2 所示流程,将 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (1.12 mol/L), $ZnCl_2$ (0.81 mol/L), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.68 mol/L) 和硫脲 (3.02 mol/L) 溶于二甲基亚砜(DMSO)中,室温下搅拌 3 h,得到澄清透明的黄色溶液,即为 CZTS 前驱体溶液.

2) 旋涂制备预制膜. 将前驱体溶液和干净的 Mo 玻璃放入 N_2 气氛下的手套箱, 采用旋涂法制备厚度约为 $1 \mu\text{m}$ 的前驱膜.

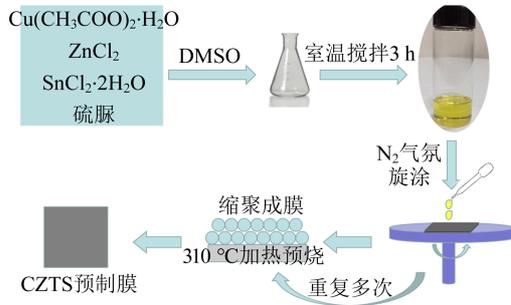


图 2 CZTS 预制膜的制备流程示意图

3.1.2 CZTS 预制膜硒化

硒化是将预制膜和 Se 粒放入石墨盒中, 并将石墨盒放入快速升温炉中, 进行 3~5 次的 N_2 吹扫, 使得管内充满 N_2 . 之后保持 120 mg/L 的 N_2 流速, 调控加热温度及时间, 得到 CZTSSe 吸收层

薄膜. 完整的硒化调控条件如表 1 所示.

硒化方法分为一步硒化和两步硒化. 一步硒化为: 经过 $t_{\text{升}1}$ 将温度从室温升温到 T_1 , 硒化时间为 $t_{\text{晒}1}$. 两步硒化为: 先经过 $t_{\text{升}1}$ 将温度从室温升温到 T_1 , 硒化时间为 $t_{\text{晒}1}$, 然后再经过 $t_{\text{升}2}$, 将温度从 T_1 升温到 T_2 , 硒化时间为 $t_{\text{晒}2}$.

硒化温度的调控是在其他条件固定的前提下, 分别改变第一次硒化温度 T_1 和第二次硒化温度 T_2 , 设置了 5 种条件(见表 1), 并分别讨论 5 种条件下的 CZTSSe 吸收层对太阳能电池性能的影响.

另外, 在固定第一次硒化温度($350 \text{ }^\circ\text{C}$)和硒化时间(5 min)的前提下, 将条件 1 下样品的第二次硒化时间从 15 min 延长到 20 min , 分别标记为: 条件 1(15 min)、条件 1(20 min); 将条件 2 下样品的第二次硒化时间从 15 min 减少到 10 min , 分别标记为: 条件 2(10 min)和条件 2(15 min). 对比分析硒化时间对太阳能电池的影响.

表 1 硒化调控条件表

硒化方法	$t_{\text{升}1}/\text{min}$	$T_1/^\circ\text{C}$	$t_{\text{晒}1}/\text{min}$	$t_{\text{升}2}/\text{min}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$t_{\text{晒}2}/\text{min}$	标记
一步硒化	1	560	15	—	—	—	—
		350			520		条件 1
		350			540		条件 2
两步硒化	0.5	350	5	0.5	560	15	条件 3
		320			540		条件 4
		380			540		条件 5

3.2 CZTSSe 太阳能电池的制备

1) CdS 缓冲层的制备. 采用化学水浴沉积的方法制备缓冲层. 将 0.12 g 的 CdSO_4 放入装有 300 mL 超纯水的烧杯中, 搅拌至完全溶解; 随后加入 18.75 mL 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 搅拌 15 min ; 最后加入 0.17 g 硫脲, 搅拌 5 min 以上, 待完全溶解后得到沉积溶液. 将装有样品的支架放入装有沉积溶液的烧杯中, 整个烧杯放入提前升温到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中, 沉积厚度约为 50 nm 的 CdS.

2) i-ZnO/ITO 窗口层的制备. 用射频磁控溅射的方法制备 i-ZnO 层, Ar 流量为 0.04 L/min , 溅射功率为 68 W , 溅射时间为 3 min , 得到的 i-ZnO 层厚度约为 60 nm ; 用直流磁控溅射的方法在 i-ZnO 层表面制备 ITO 层, Ar 流量为 0.01 L/min , 溅射功率为 58 W , 溅射时间为 5 min , 得到的

ITO 层厚度约为 260 nm .

3) 热蒸发制备 Al 电极. 将沉积完 i-ZnO/ITO 窗口层的样品放置于真空蒸镀仪器中, 抽真空, 蒸镀厚度约为 200 nm 的 Al 电极. 最终完成的电池有效面积为 0.19 cm^2 .

4 实验结果与讨论

4.1 分步硒化对 CZTSSe 吸收层和器件性能的影响

4.1.1 分步硒化制备的 CZTSSe 吸收层的物相和形貌分析

对一步硒化和两步硒化的样品进行 XRD 表征, 如图 3 所示. 对比 CZTSSe 的标准卡片 (PDF # 52-0868), 找到 2 种硒化方式下 CZTSSe 的特征峰 (110) (112) (103) (211) (204) (312) (400)

(332);可以看出,2种硒化方式均显示出了 MoSe_2 的特征峰,且两步硒化的 MoSe_2 特征峰比一步硒化的特征峰强,根据 MoSe_2 的形成方式^[10],猜测两步硒化比一步硒化更充分.另外,在一步硒化得到的吸收层中检测出了杂质峰,经对比这些峰属于 CuSe_2 和 $\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_2$ 的特征峰,说明一步硒化的样品吸收层中存在二次相.

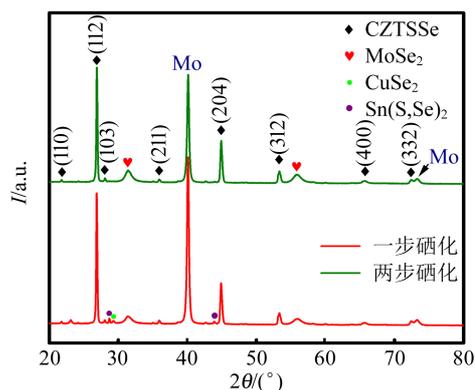


图3 一步硒化与两步硒化制备 CZTSSe 吸收层的 XRD 图谱

由于某些二次相(例如 ZnSe , Cu_2SnSe_3 等)的晶体结构与 CZTSSe 同属于闪锌矿结构,其特征峰与 CZTSSe 的特征峰重合,XRD 不易检测出,因此继续采用 488 nm 波长拉曼检测样品.如图 4 所示,在 173,197,236,242 cm^{-1} 处检测到属于 CZTSSe 的拉曼峰^[11],在 329 cm^{-1} 处检测到 CZTS 的振动峰,其中对于一步硒化的样品在 251 cm^{-1} 处检测到更强的 ZnSe 信号,这说明一步硒化的样品表面存在更多的二次相.结合图 3 的 XRD 分析,可以证明两步硒化更利于纯相 CZTSSe 的生成.

为了更直观地观察吸收层的表面和截面形貌,对 2 组样品进行了 SEM 测试,如图 5 所示.2 组样品的表面都较为稀疏,但是两步硒化的样品晶粒更大,说明结晶相对较好.无论经过一步还是两步硒化,薄膜样品的截面均呈现出双层晶粒结构,但对于一步硒化样品,CZTSSe 晶粒与底层 Mo 基底之间暴露出了较大的孔洞,这可能是由于一步硒化情况下 CZTSSe 相分解反应产生的 SnSe_2 二次相的挥发溢出所致.较大孔洞的存在,使得 CZTSSe 与 Mo 基底之间的接触变差,并可造成后续电池器件界面的更多复合.

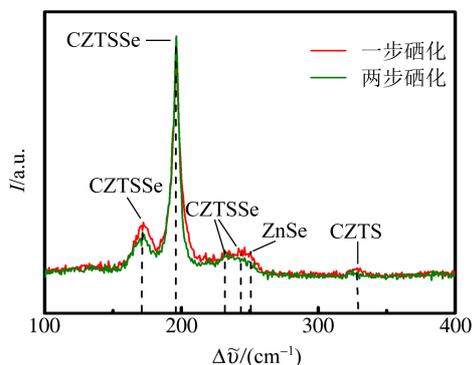
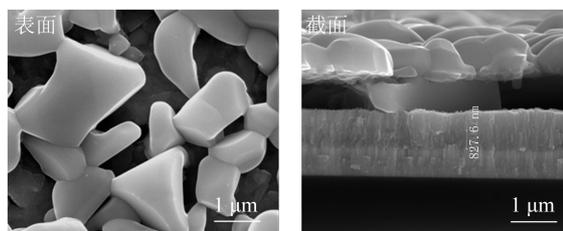
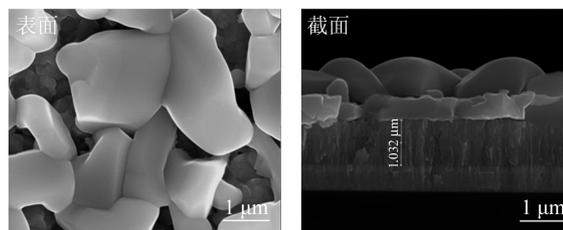


图4 一步硒化与两步硒化制备 CZTSSe 吸收层的拉曼图谱



(a)一步硒化



(b)两步硒化

图5 一步硒化与两步硒化制备 CZTSSe 吸收层的表面和截面形貌 SEM 图

4.1.2 分步硒化制备 CZTSSe 太阳能电池的性能分析

图 6 所示为 2 种硒化方式得到的 CZTSSe 电池的伏安特性($J-V$)曲线,同时对测试样品进行多次制备统计分析,以给出更可靠的参考数据.

表 2 列出了不同硒化方式下分别制备 9 块电池的 electrochemical parameters 平均值,括号内为单块最高效率电池的 electrochemical parameters. 结合表 2 给出的电池参数统计数据,可以看到两步硒化的器件平均效率 $\eta = 5.21\%$,而一步硒化的器件平均效率 $\eta = 4.05\%$. 其中两步硒化器件的短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc}

和填充因子 FF 较一步硒化均有小幅度提升,这主要是由于两步硒化样品比一步硒化样品的结晶性和背界面接触要好,使得两步硒化样品的吸收光子产生载流子能力以及载流子传输能力更好,同时背界面的复合减少,有利于器件性能的改善.

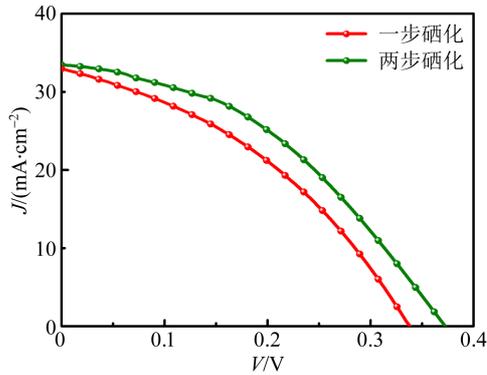


图 6 一步硒化与两步硒化制备 CZTSSe 太阳能电池的 J - V 曲线

表 2 一步硒化与两步硒化制备 CZTSSe 电池的电学参量

硒化方法	η	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF
一步硒化	4.05%	0.34	31.76	37.6%
	(4.22%)	(0.35)	(33.90)	(39.5%)
两步硒化	5.21%	0.35	33.64	39.47%
	(5.66%)	(0.37)	(36.50)	(42.30%)

注:表中数值均为测试 9 块电池的平均值,括号内为效率最高电池的电学参量.

为了测试 CZTSSe 薄膜太阳能电池在不同波长下的光响应情况,对电池进行了外部量子效率测试(EQE),如图 7 所示. 不同硒化方式下的电池对波长低于 520 nm 的太阳光的光响应相似,证明 2 种器件的性能差别并非来源于窗口层和缓冲层,而是在可见光和近红外波长范围内,而该范围内的光吸收主要来源于吸收层及背接触. 从 EQE 曲线可以明显看出:两步硒化的光响应更明显,证实了两步硒化吸收层的质量更好,同时两步硒化的样品在吸收层背面区域光生载流子收集能力要优于一步硒化的样品^[12]. 根据 EQE 曲线得到器件的积分电流分别为 31.14 mA/cm² 和 33.25 mA/cm²,在误差范围内与 J - V 曲线所测结果相符,证明了测试结果的准确性.

通过这部分实验,可以看出两步硒化样品较一步硒化样品具有更优异的光电性能,这主要取

决于两步硒化样品的吸收层和背界面的质量更优. 但是在 SEM 分析中,发现两步硒化样品仍然存在不足,例如吸收层表面晶粒不致密、MoSe₂ 层厚度较厚,这可能是由于硒化温度过高导致的硒化过度现象. 因此,下一步将通过降低硒化温度的方式,使硒化程度在适当范围内减弱,以制备更高质量的吸收层.

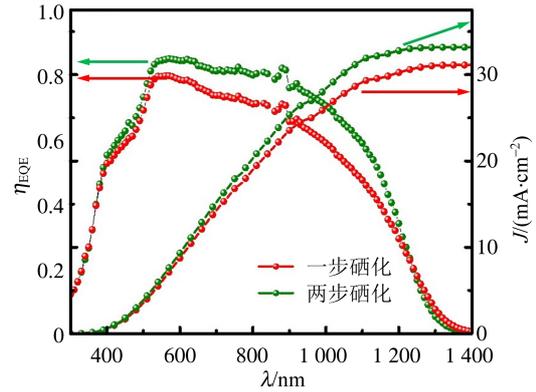


图 7 一步硒化与两步硒化制备 CZTSSe 太阳能电池的 EQE 曲线和积分电流曲线

4.2 硒化温度对 CZTSSe 吸收层和器件性能的影响

4.2.1 不同硒化温度制备 CZTSSe 吸收层的物相和形貌分析

对硒化温度进行调节,具体温度调控条件详见表 1. 首先采用 XRD 对 5 种吸收层进行物相表征,结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出:5 种条件下硒化的薄膜,除了 CZTSSe 的特征峰之外,没有其他的杂相,说明不同硒化温度下制备的吸收层相纯度均较高. 除此之外,可以看到条件 3 下的 MoSe₂ 峰最高,其他条件下的 MoSe₂ 峰相对较弱,证明了通过适当减小硒化温度可使 MoSe₂ 层变薄.

为了更加直观地观察形貌,对样品进行了 SEM 表征,如图 9 所示. 从表面形貌来看,条件 1 和条件 2 的样品均比条件 3 的样品更加致密,条件 1 的样品晶粒相对较小,同时截面形貌是 3 层结构,由上下 2 层大颗粒、中间夹着 1 层小粒子层组成,这可能是由于反应温度较低导致硒化不完全所致;而条件 2 的样品则是常见的双层大颗粒结构. 条件 1 和条件 2 的 MoSe₂ 厚度相当,均比条件 3 的薄,因此从条件 1~3 得出:条件 2 的样品吸收层的致密性和截面结构相对较好.

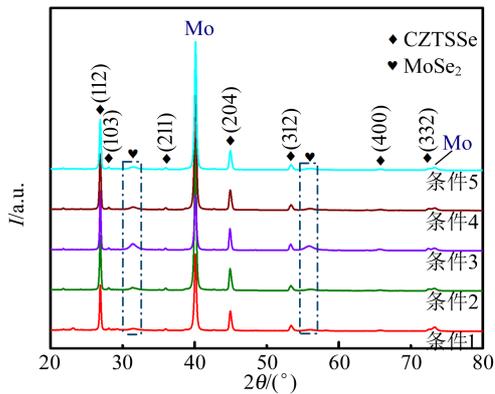
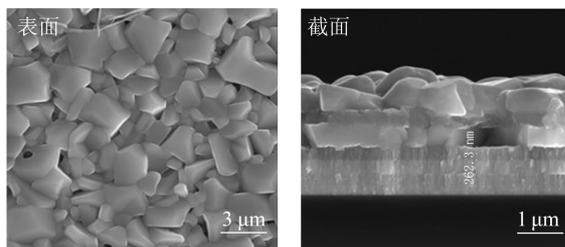
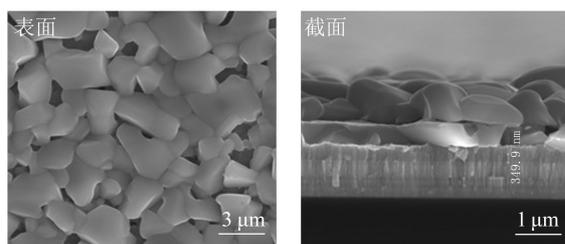


图 8 不同硒化温度制备 CZTSSe 吸收层的 XRD 图谱

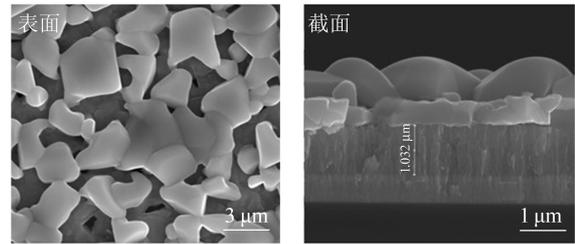
图 9 中的(d)~(e)分别为条件 4 和条件 5 下的样品结果,从 SEM 的结果看:条件 4 样品的吸收层形貌结构与条件 2 样品的结果非常相似,而条件 5 样品的吸收层表面晶粒较小,截面的下层颗粒比上层颗粒大,且有较多孔洞,生长不均匀,说明对于条件 5 样品,下层大颗粒生长更加充分,这可能是由于第一步硒化温度高时有利于促进 Se 蒸汽进入,促进了下层大颗粒生长。根据文献 [13]得到下层晶粒与上层晶粒彼此之间是竞争组分生长的关系,在硒化初期,上下 2 层开始形成大颗粒,然后随着硒化的进行,彼此向中间生长,逐步消耗掉中间的组分,硒化进行到最后,2 层大颗粒因为足够稳定,最后并不会相互融合,而是形成 2 层大颗粒结构。因此,如果下层颗粒生长过大,反而会阻碍上层组分的结晶。



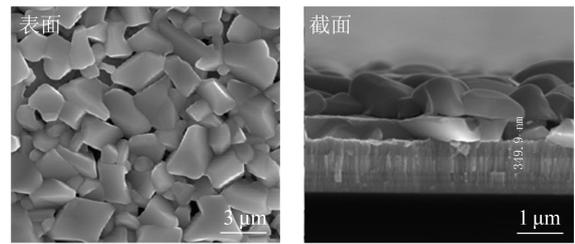
(a) 条件 1



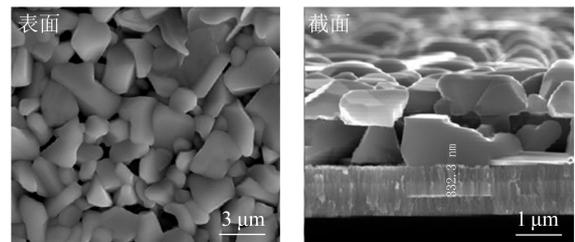
(b) 条件 2



(c) 条件 3



(d) 条件 4



(e) 条件 5

图 9 不同硒化温度制备 CZTSSe 吸收层的表面和截面形貌 SEM 图

综上,从 SEM 形貌能够初步分析在条件 2 (350~540 °C)下的吸收层质量相对较好,第二步温度过高或温度过低会导致硒化过度或者硒化不充分。硒化温度过高会使 MoSe₂ 的厚度过厚,吸收层表面不致密;而硒化温度过低时,吸收层的晶粒没有足够长大,截面小粒子层未被消耗掉,会导致截面界面层较多。另外,第一步硒化温度过高会使下层大颗粒生长过大,吸收组分过多,阻碍上层的结晶,从而造成不利影响。

4.2.2 不同硒化温度制备 CZTSSe 太阳能电池的性能分析

图 10 所示为不同硒化温度下制备电池的 $J-V$ 曲线,表 3 给出了 9 块电池的电学参量统计数据,可以看出:随着硒化温度的升高,开路电压 V_{oc} 下降。 V_{oc} 的下降归因于硒化温度升高后,硒化程度变大,CZTSSe 的带隙减小。在条件 2 下制备

的电池,其短路电流 J_{sc} 和填充因子 FF 最高,主要是因为该条件下样品吸收层表面比较致密,能够有效地吸收光子产生载流子,因此在该条件下的平均效率达到 5.72%。条件 4 和条件 5 中,条件 4 样品的吸收层表面形貌与条件 2 样品较为类似平均效率为 5.58%,其短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 和填充因子 FF 均略低于条件 2。条件 5 下的样品性能较差,可能是由于吸收层截面结构较差,富含孔洞所导致的复合较多。

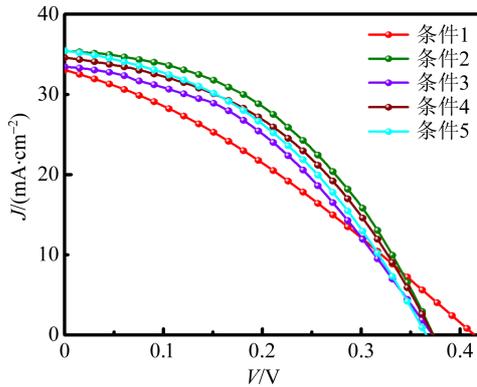


图 10 不同硒化温度下制备 CZTSSe 太阳能电池的 J - V 曲线

表 3 不同硒化温度下制备 CZTSSe 电池的电学参量

条件	η	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF
1	4.39%	0.408	32.88	31.29%
	(4.94%)	(0.413)	(35.50)	(33.98%)
2	5.72%	0.374	35.64	42.17%
	(5.91%)	(0.390)	(37.65)	(45.82%)
3	5.21%	0.351	33.64	39.47%
	(5.66%)	(0.376)	(36.50)	(42.30%)
4	5.58%	0.367	34.45	40.96%
	(5.74%)	(0.389)	(38.34)	(46.30%)
5	5.03%	0.373	34.97	38.49%
	(5.63%)	(0.401)	(36.02)	(40.97%)

注:表中数值均为测试 9 块电池的平均值,括号内为效率最高电池的电学参量。

测试不同条件下 CZTSSe 薄膜太阳能电池的 EQE,并通过相应计算得到各电池的光学带隙。从图 11 中可以看出:各条件下的电池在相应波长下的响应趋势相似,而最优性能(条件 2)的样品在各波长的光响应最强。图 12 中显示了各电池的光学带隙,正如之前的猜测,随着硒化更加充分,带隙减小,从而导致开路电压减小^[14]。

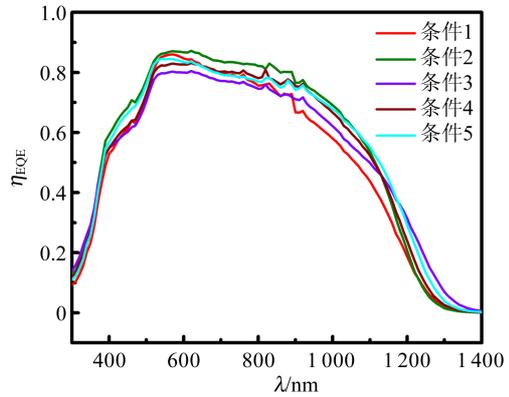


图 11 不同硒化温度制备 CZTSSe 太阳能电池的 EQE 曲线

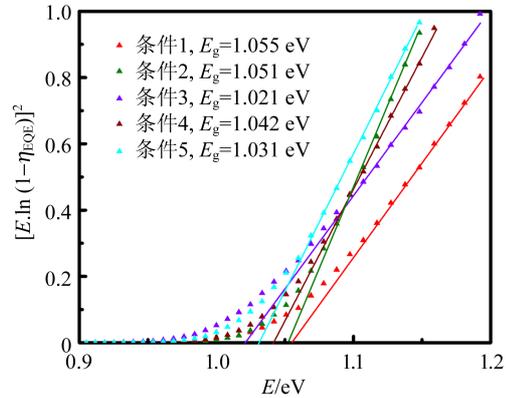


图 12 由不同硒化温度 CZTSSe 太阳能电池的 EQE 曲线计算得到的 E_g 图

另外,还发现对于条件 1 样品,最终吸收层形成了 3 层结构,中间的小粒子层可能是由于硒化不够充分导致,在文献[15]中也能看到相似现象,该现象可通过后续增加硒化时间得到改进。

对于条件 3 和条件 5 的样品,均存在硒化过度的问题,直接导致上层大颗粒或下层大颗粒生长不协调,造成一系列的孔洞,增加了载流子的复合,因此导致最终性能较差。

综上,较为优异的硒化条件为:从室温升温至 350 °C 硒化 5 min 后,再从 350 °C 升温至 540 °C 硒化 15 min,即条件 2 样品性能最佳。

4.3 硒化时间对 CZTSSe 吸收层和器件性能的影响

4.3.1 不同硒化时间制备 CZTSSe 吸收层的物相和形貌分析

针对条件 1 下的样品存在硒化不足的问题,

将第一步硒化时间固定,延长第二步硒化时间,将原来的第二步硒化时间由 15 min 增加到 20 min,所制备的样品分别标记为:条件 1(15 min)和条件 1(20min). 考虑到 4.2 节中性能最优的条件 2 样品的吸收层没有达到非常致密,通过减少第二步的硒化时间(将 15 min 减为 10 min),探究能否让其吸收层表面更加致密,所制备的样品分别标记为:条件 2(10 min)和条件 2(15min).

对 4 种样品进行 XRD 表征,并将 CZTSSe 的主峰(112)放大,如图 13 所示. 从(112)特征峰放大图谱来看,条件 2(15 min)样品的特征峰最高,结晶性最好;其次是条件 2(10 min)的样品,而对于条件 1 样品,无论是硒化 15 min 还是 20 min,结晶性都较差,这可能是由于硒化温度过低所致^[15].

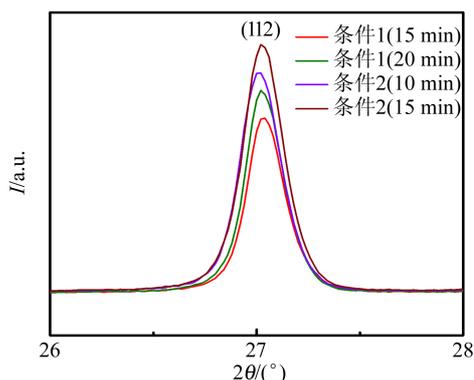
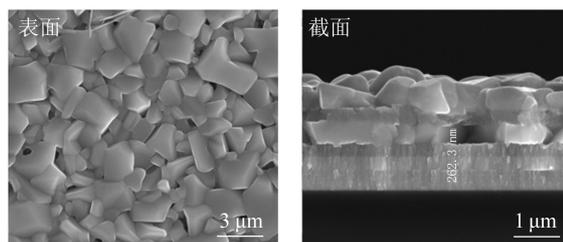


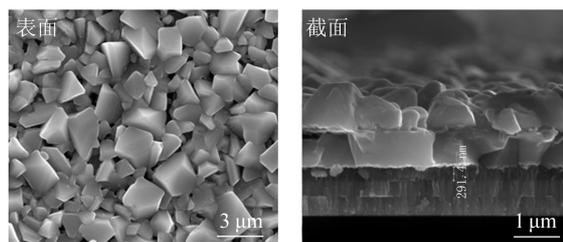
图 13 不同硒化时间制备 CZTSSe 吸收层的 XRD (112)特征峰放大图谱

图 14 为不同条件和硒化时间下样品吸收层的 SEM 图,从图 14 中可以看出:条件 1 样品在增加硒化时间后可以促使中间的小粒子层消失,但是表面晶粒仍然较小,且由于硒化时间过长,表面不够致密,说明延长硒化时间只能使硒化过程继续,不能促进表面晶粒长大. 对于不同硒化时间的条件 2 样品,可以看出:硒化 10 min 的样品,其表面的晶粒和致密性并没有 15 min 的大和致密,这可能是由于当达到 2 层大颗粒后,上层晶粒会吞噬下层颗粒,吸收下层大颗粒的组分,而硒化 10 min 的样品并没有到达这个阶段,从而导致上层颗粒比下层颗粒小.

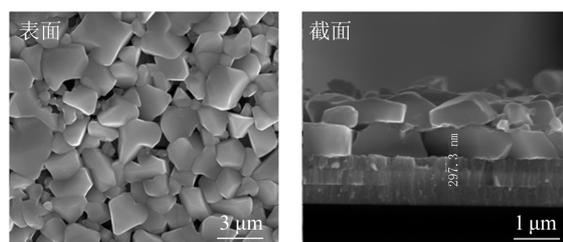
综上,从 XRD 和 SEM 的表征结果来看,依旧是条件 2(15 min)下的样品在结晶形貌上表现最好.



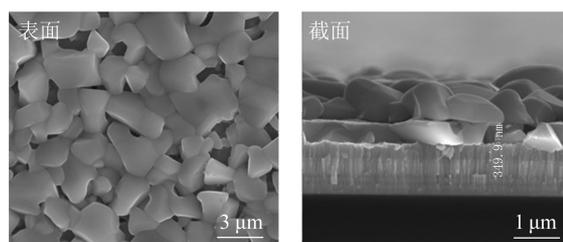
(a) 条件 1(15 min)



(b) 条件 1(20 min)



(c) 条件 2(10 min)



(d) 条件 2(15 min)

图 14 不同硒化时间制备 CZTSSe 吸收层的表面和截面形貌 SEM 图

4.3.2 不同硒化时间制备 CZTSSe 太阳能电池的性能分析

图 15 所示为不同硒化时间制备电池的 $J-V$ 曲线,表 4 给出了电池参量的统计数据. 对于条件 1 样品,硒化时间变长后,反而使电池性能变差,平均效率由原来的 4.39% 降低到 2.76%,从电池参量来看, V_{oc} , J_{sc} 和 FF 均变差. 而对于条

件 2 样品,性能均优于条件 1 样品,即使样品在条件 2 下的硒化时间降到 10 min,其平均效率也能达到 4.75%,优于条件 1 样品. 比较表 4 中不同条件下各电池的平均性能可知,条件 2(15 min)样品的光电转换性能最好.

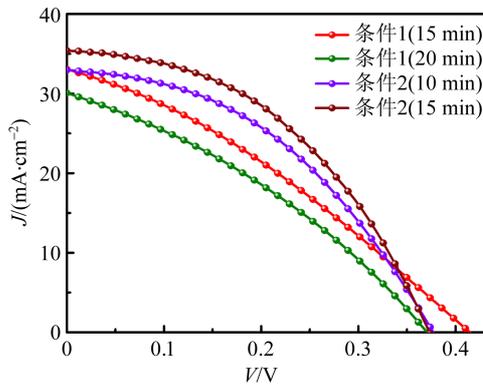


图 15 不同硒化时间制备 CZTSSe 太阳能电池的 J - V 曲线

表 4 不同硒化时间制备 CZTSSe 电池的电学参量

条件	$t_{\text{硒化}}/\text{min}$	η	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF
1	15	4.39%	0.408	32.88	31.29%
		(4.94%) (0.413)	(35.50)	(33.98%)	
2	20	2.76%	0.348	29.78	28.21%
		(3.72%) (0.371)	(32.56)	(33.51%)	
2	10	4.75%	0.363	32.57	39.32%
		(5.37%) (0.379)	(33.94)	(42.30%)	
2	15	5.72%	0.374	35.64	42.17%
		(5.91%) (0.390)	(37.65)	(45.82%)	

注:表中数值均为测试 9 块电池的平均值,括号内为效率最高电池的电学参量.

5 结束语

针对 DMSO 溶液体系,成功制备了分步硒化、不同硒化温度、不同硒化时间的 CZTSSe 吸收层,并通过 XRD 和 SEM 表征,分析了不同硒化工艺对吸收层结晶和形貌的影响,并在此基础上制备了 CZTSSe 薄膜太阳能电池,通过 J - V 曲线测试确定了最优的硒化方式为两步硒化,且在 350 °C 硒化 5 min,再在 540 °C 硒化 15 min 的条件下,取得了平均效率为 5.72% 的优异性能. 本工作虽然从硒化的步骤、温度和时间角度对硒化工艺进行了相对全面的讨论,并取得成效,但仍有不足. 例如,在硒化过程中,快速退火炉的升温速率、 N_2 流量和炉内气压等也对硒化薄膜的质量具

有重要影响,这也是今后硒化工艺探究中需要继续探究的因素. 该研究作为实验学科类学生的科研探索类课程,通过文献调研、科学问题的提出、实验方案的设计、测试分析方法的表征、数据分析与讨论,让学生经历完整的科研训练,培养学生的实验动手能力,提高学生分析解决问题的能力,是培养新时期综合型人才的有效途径.

参考文献:

- [1] Kaur K, Kumar N, Kumar M. Strategic review of interface carrier recombination in earth abundant Cu-Zn-Sn-S-Se solar cells: Current challenges and future prospects [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,5(7):3069-3090.
- [2] Gour K S, Karade V, Babar P, et al. Potential role of kesterites in development of earth-abundant elements-based next generation technology [J]. *Solar RRL*, 2021,5(4):2000815.
- [3] 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(1/4):407-414.
- [4] Zhou J Z, Xu X, Wu H J, et al. Control of the phase evolution of kesterite by tuning of the selenium partial pressure for solar cells with 13.8% certified efficiency [J]. *Nature Energy*, 2023,8(5):526-535.
- [5] Mitzi D B, Gunawan O, Todorov T K, 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.
- [6] Wallace S K, Mitzi D B, Walsh A. The steady rise of kesterite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2017,2(4):776-779.
- [7] Zhao Y G, Xu C Y, Yu N, et al. A MSO/MOE mixed solvent system for improving the morphology and efficiency of kesterite solar cell [J]. *Solar Energy*, 2023,258:294-303.
- [8] Wang L J, Wang Y F, Zhou Z J, et al. Progress and perspectives of solution-processed kesterite absorbers for photovoltaic applications [J]. *Nanoscale*, 2023,15(20):8900-8924.
- [9] Scragg J J, Kubart T, Wätjen J T, et al. Effects of back contact instability on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ devices and processes [J]. *Chemistry of Materials*, 2013,25

- (15):3162-3171.
- [10] Scragg J J, Dale P J, Colombara D, et al. Thermodynamic aspects of the synthesis of thin-film materials for solar cells [J]. *ChemPhysChem* 2012,13(12):3035-3046.
- [11] Altosaar M, Raudoja J, Timmo K. et al. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells [J]. *Physica Status Solidi A*, 2008,205(1):167-170.
- [12] Sheer R, Schock H W. Chalcogenide photovoltaics: Physics, technologies, and thin film devices [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011:9-128.
- [13] 于晴. 高质量铜锌锡硫硒薄膜的溶液法制备及光伏器件性能研究[D]. 北京:中国科学院物理研究所,2020.
- [14] Winkler M T, Wang W, Gunawan O, et al. Optical designs that improve the efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014,7(3):1029-1036.
- [15] 滕丽芳. CZTSSe 薄膜太阳能电池制备及性能改善研究[D]. 长春:东北师范大学,2019.

Study on selenization process of absorption layer for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ thin film solar cell

WANG Lingling¹, WANG Yanqin^{1,2}

- (1. School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;
2. Zibo Qisheng Senior High School, Zibo 255095, China)

Abstract: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) thin film solar cell is a kind of low-cost and promising solar cell. The qualities of its absorption layer play an important role in the performance of the whole solar cell device. The absorption layer prepared by solution method is obtained by selenized the precursor thin films at high temperature. And this selenization process is very important for obtain high-quality CZTSSe absorption layer film. Many factors will affect the qualities of the absorption layer in the selenization process. In order to obtain high-quality absorption layer film, we had designed the experimental plan, and explored the effects of selenization process on the phase purity, micro-morphology and photoelectric conversion property of CZTSSe absorption layer from the perspectives of selenization program composition (one step/two steps selenization), selenization temperature, and selenization time. Finally, the optimal selenization parameters were obtained, and an optimized solar cell device with a photoelectric conversion efficiency of 5.72% was built.

Key words: CZTSSe; thin film solar cell; selenization process; crystal growth; photoelectric conversion performance

[编辑:龙玉梅]