

高效率之銅鋅錫硒太陽能電池研究

Investigation of High Quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) Solar Cells

賴芳儀、楊瑞福、魏鈺凌、郭守義

Fang-I Lai, Jui-Fu Yang, Yu-Ling Wei, Shou-Yi Kuo

本文介紹蒸鍍—後硒化法製備高品質銅鋅錫硒- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) 薄膜，我們藉由改變不同硒化溫度來探討其對 CZTSe 薄膜的光電特性影響。從 X 光繞射 (XRD) 結果得知成長薄膜皆呈現 (112) 的優選取向，拉曼光譜 (Raman spectroscopy) 量測亦呈現 CZTSe 材料的單一特徵訊號。後續利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及能量散射 X 射線光譜儀 (EDS) 進行分析，可以明顯看出硒化溫度對薄膜微結構以及錫硒原子損耗程度的影響。光激螢光光譜 (PL) 的量測數據顯示薄膜能隙也受到原子比例變化影響，能隙值呈現 0.88–0.93 eV 的改變。整體而言，在硒化溫度 500 °C 下成長的 CZTSe 薄膜製作的太陽能電池擁有最佳光電轉換效率 7.18%。

Polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) thin films were fabricated by evaporation and following selenization. Single-phase CZTSe films were formed in the temperature range of 480–540 °C, with a selenization step of 30 min. X-ray diffraction and Raman spectroscopy revealed that these thin films exhibited high crystallinity and strong preferential orientation along the (112) direction, confirming the presence of the kesterite CZTSe phase. The films prepared at temperatures above 520 °C showed many voids at the bottom of the CZTSe absorber layer. This phenomenon is attributed to Sn loss during high-temperature growth and is confirmed by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy analyses. The band gaps (E_g) of the CZTSe thin films varied from 0.88 to 0.93 eV, depending on the SnSe_x loss during selenization. The solar cell fabricated with the CZTSe film grown at 500 °C showed the best conversion efficiency of 7.18%, with open-circuit voltage of 0.38 V, short-circuit current density of 42.34 mA/cm², and fill factor of 44%.

一、前言

工業蓬勃發展造就能源需求量呈現飛躍式的成長，然而目前全球發電源主要來自於火力發電，伴隨大量的二氧化碳產生，進而造成環境生態的大變化，因此永續能源的發展開始受到全球重視，太陽

能電池為永續能源發展重要選項之一。要成為永續能源的電池本身價格不能有昂貴、材料容易耗盡、或者對其環境有害之影響，否則便不能列入永續能源的選項⁽¹⁾。近幾年，太陽能市場著重於薄膜型太陽能電池開發，其中以 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGSe) 及 CdTe 最為受到重視，然而雖然 CdTe 及 CIGSe

研究團隊所發表的轉換效率已達到 19.6% 和 21.7% 的水準⁽²⁾⁽³⁾，但是因為都有著毒性、材料成本高及資源不足之潛在問題，影響其量產化之永續性。因此尋找取而代之的低成本、無毒性材料開發便成為重要之課題。而新一代的薄膜太陽能電池選項中，又以 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) 及 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se}_{1-x})_4$ 頗受重視⁽⁴⁾。CZTSe 薄膜本身具有高的吸收係數 (約 10^4 cm^{-1})⁽⁵⁾，能隙值約為 1.0 eV 且為 P 型半導體⁽⁶⁾，與太陽能頻譜相對應後可得知其材料可吸收大部分波長光，非常適合做為太陽能電池吸收層使用。而目前真空蒸鍍法製備 CZTSe 薄膜的發展來看，以共蒸鍍製程在 590 °C 環境下所成長之 CZTSe 晶粒有最佳之光電轉換效率，約為 11.6%⁽⁷⁾。

根據文獻報導指出，在早期的 CIGSe 材料開發過程中，我們發現成長溫度越高，晶粒尺寸理論而言會越大，預期對元件光電轉換效率理應更好⁽⁸⁾；而由 Zn、Sn 取代 In、Ga 所形成之 CZTSe 與 CIGSe 晶體結構極度相似，因此被期望擁有相同的成長特性。然而在實際的 CZTSe 材料開發過程中，當成長溫度被設定超過 350 °C 時，內部的 SnSe_x 可能會因為再蒸發 (re-evaporation) 而影響薄膜內的原子組成比例⁽⁸⁻¹⁵⁾。如果再蒸發現象太嚴重的話，甚至會造成多元相材料的形成，影響後續製備而成的元件光電轉換效率。因此在本篇文章中，我們將探討晶粒成長溫度對 SnSe_x 流失量以及 CZTSe 光伏元件的特性影響。

二、實驗步驟

本研究採用二階段製程－蒸鍍後硒化法製備不同硒化溫度之 CZTSe 薄膜，使用相較於 H_2Se 便宜、無毒的硒碲做為後硒化處理的硒原子來源。首先使用蒸鍍機依序沉積 Cu、Zn、Sn 前驅物於鉬 (Mo) 基板上，再將沉積好之前驅物與同硒碲放置石英盒，置入高溫爐管並通入 Ar 氣體進行硒化，分別進行 480、500、520 及 540 °C 的硒化製程，且持溫時間皆為 30 分鐘。其所製備之不同硒化溫度 CZTSe 薄膜，藉由 XRD、EDS、Raman、FE-SEM、PL、Hall 量測其薄膜特性後，再使用化學水浴法製備一層約 50 nm 之 CdS 薄膜，後依序沉積 i-ZnO (50 nm)、ZnO:Al (300 nm)、最後再使用濺鍍法製備鎳鋁合金做為上電極，並進行其 I-V 量測。

三、實驗結果與討論

圖 1(a)–(d) 分別對應為 480、500、520、540 °C 不同硒化溫度的 CZTSe 薄膜 SEM 俯視圖，從圖上可發現隨著硒化溫度的增加，晶粒尺寸逐漸變大，這個現象可歸因於高溫能量的增加，使組成晶粒的原子更有動能聚集。而在圖 1(e)–(h) 則對應不同硒化溫度 CZTSe 薄膜的 SEM 剖面圖，從圖中可發現到薄膜平均厚度約為 2 μm ，且在圖 1(g)、(h) 部分在背電極與吸收層界面處皆有孔洞的產

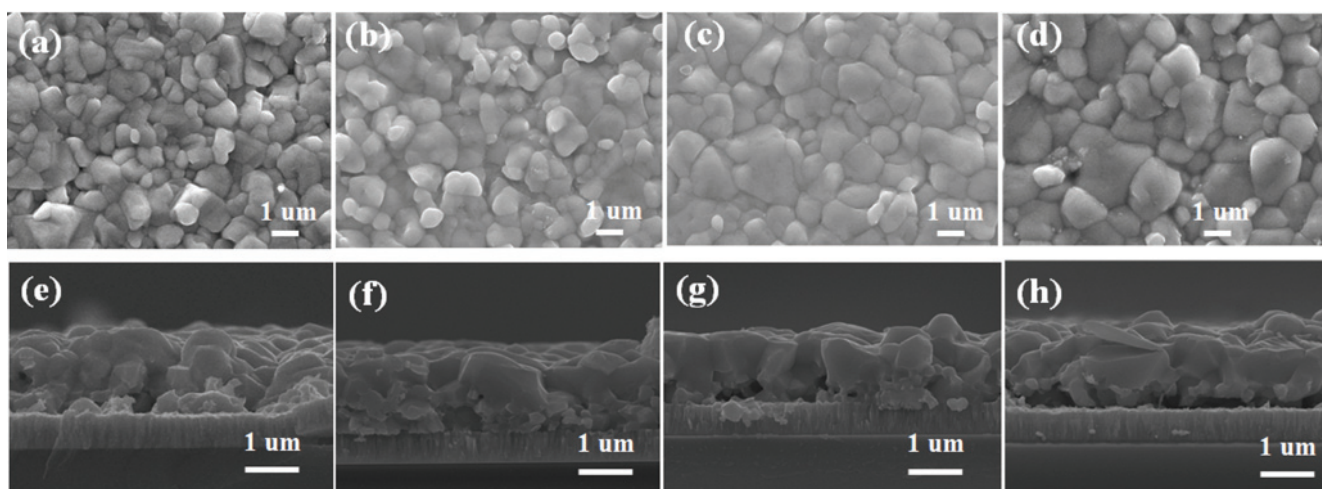


圖 1. 不同硒化溫度下成長的 CZTSe 薄膜 SEM 圖，由左至右分別為 480, 500, 520, 540 度 C。

生。根據先前研究文獻的報導，這些孔洞極有可能是因為 SnSe_x 的流失而造成的⁽¹⁶⁾。為了進一步確認，在 SEM 剖面圖部分經由 EDS (15 kV) 進行成分分析量測後，其結果如圖 2 所示。從圖上可明顯觀察到隨著硒化溫度的增加，錫原子的流失程度也隨之增加，最多流失了約 16.7%。而硒原子的流失現象在 500 °C 時還不明顯，然而到了 520 °C 後，便開始有了顯著的變化，這個原子損耗的情形應可歸因於高溫狀態時的 SnSe_x 再蒸發行為。

圖 3(a) 為不同硒化溫度之 CZTSe 薄膜 XRD 圖，從圖中可發現到除了 CZTSe 相關特徵訊號外，並無明顯二元相產生，且所有試片皆呈現 (112) 的優先取向成長。然而 XRD 本身屬於巨觀量測，況且其他多元相如 Cu_2SnSe_3 、 Cu_2Se 、及 ZnSe 的訊號峰值也與 CZTSe 相去不遠，因此我們可藉由拉曼光譜量測進一步確認。圖 3(b) 為不同硒化溫度的 CZTSe 薄膜拉曼頻譜圖，整體而言大約在 195 cm^{-1} 處有一明顯訊號，另一個強度較弱的在波峰出現在 171 cm^{-1} ，皆為常見的 CZTSe 訊號⁽¹⁷⁻¹⁸⁾，並無其他材料的特徵訊號，此結果與 XRD 量測的預測結果吻合。另外，我們參考 XRD 圖上的

各峰值強度，定義 R_1 為 (112) 峰值強度比上所有峰值強度之和；同理， R_2 為 (220) 峰值強度比上所有峰值強度之和，如式 (1) 與式 (2) 所示⁽¹⁹⁾。

$$R_1 = \frac{I_{(112)}}{\sum \text{all peak } I_{(hkl)}} \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{I_{(220)}}{\sum \text{all peak } I_{(hkl)}} \quad (2)$$

從 XRD 圖中可計算得知在 480、500、520、540 °C 下成長的 CZTSe 薄膜， R_1 值分別為 0.67、0.64、0.68、0.70，而 R_2 值則是 0.19、0.22、0.19、0.17。計算結果很明顯地可看出在硒化溫度為 500 °C 時，薄膜有較高之 R_2 值與較低之 R_1 值。根據文獻研究指出，黃銅礦與錳黃錫礦材料的 R_1 與 R_2 數值強弱特徵皆會影響其元件上的表現。以 CuInSe_2 (CISe) 為例， R_1 值會影響後續疊層間的晶格匹配度及鈉原子濃度擴散行為⁽²⁰⁻²¹⁾，假如鈉原子擴散至 CISe 中形成 NaInSe_2 化合物，將改變原有的 CuInSe_2 微結構，並強化其 (112) 方向的強度，使其有高轉換效率；而 R_2 值越大代表非輻射

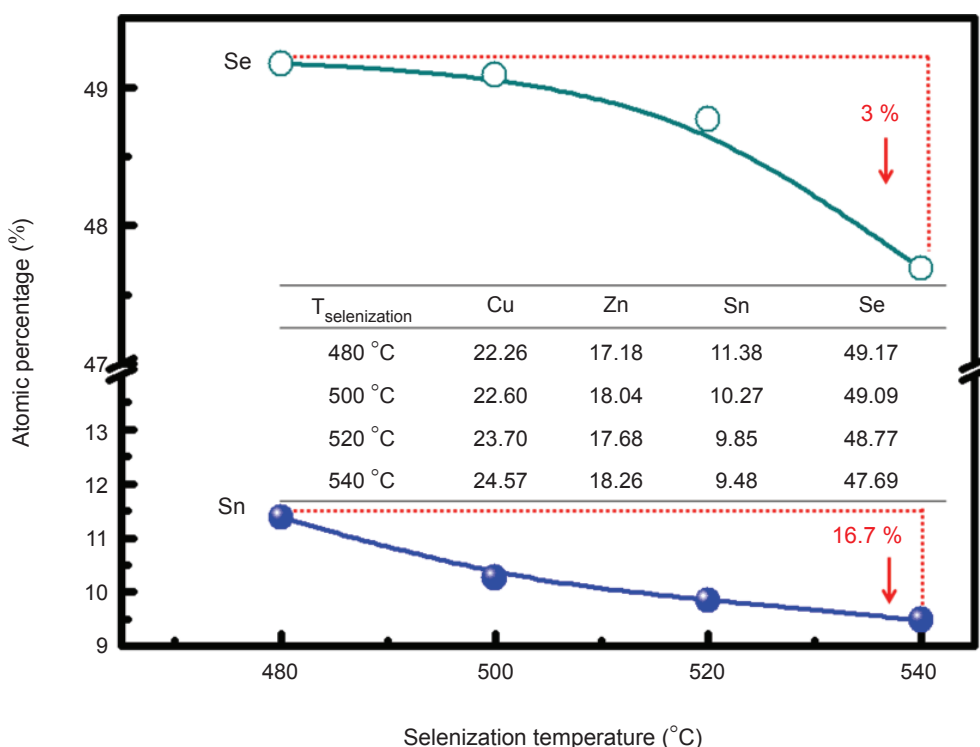


圖 2. 硒化溫度對 CZTSe 薄膜的原子組成百分比影響。

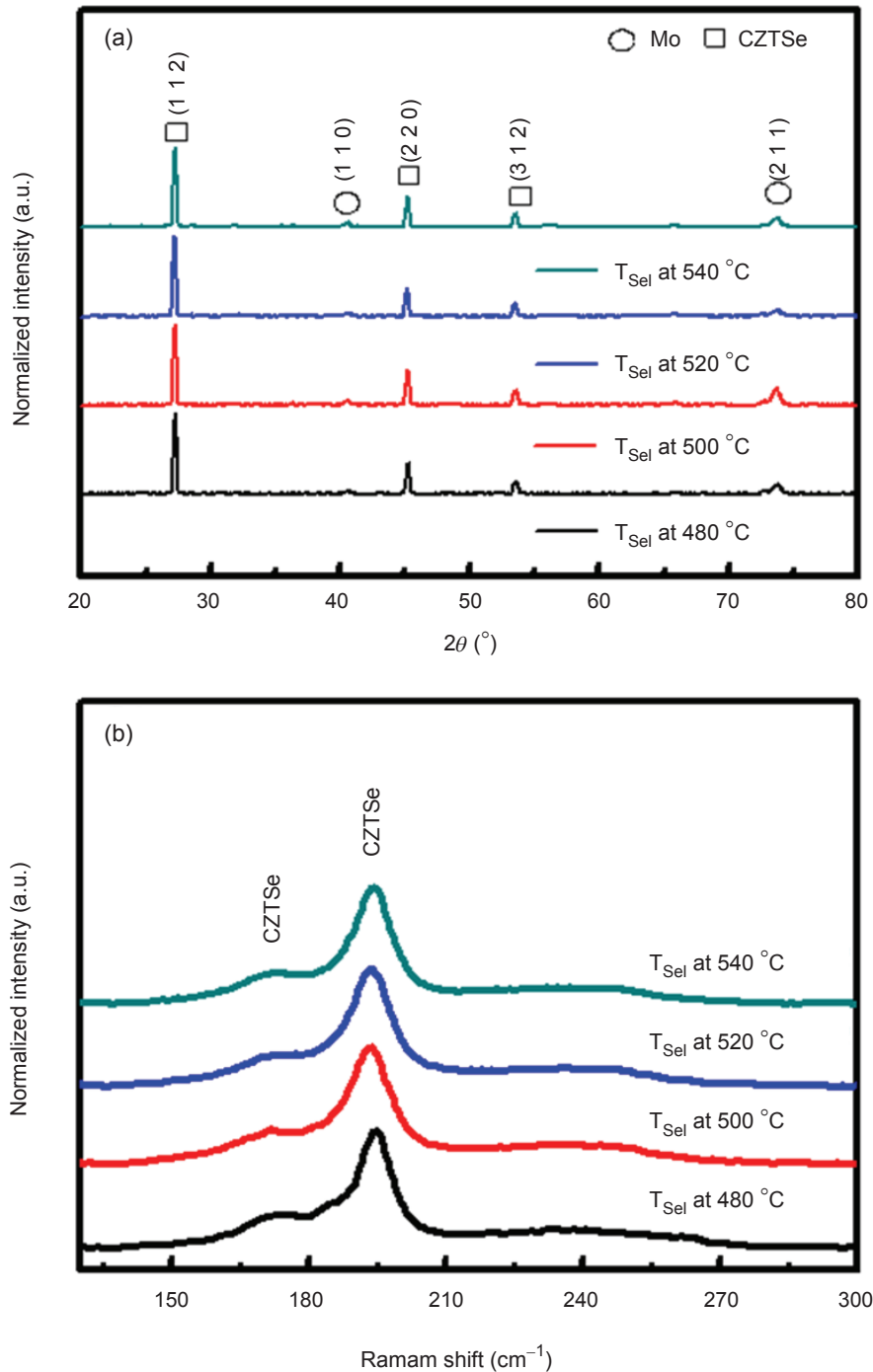


圖 3. 不同硒化溫度下成長的 CZTSe 薄膜 (a) XRD 圖與 (b) 拉曼光譜圖。

復合中心密度越低⁽²²⁾，開放結構⁽²¹⁾ 以及晶格邊界較不活躍之特性⁽²⁰⁾，能夠減少表面深層缺陷之濃度，使 CdS/CdSe 界面處能獲得更加之品質，進而提高轉換效率⁽²³⁾。雖然 R_1 、 R_2 值的特徵都對元件轉換效率有影響，然而其機制至今尚未完全明朗。根據美國國家再生能源實驗室 (national renewable

energy laboratory, NREL) 進行的模擬研究顯示， R_2 值越大的試片其光電轉換效率較高。將 CZTSe 與 CIGSe 兩類材料結構進行比較，CZTSe 可視為將 Zn 元素與 Sn 元素取代 CIGS 結構中的 In 元素與 Ga 元素，因此 CZTSe 繼承部分 CIGS 之特性，所以當 CZTSe 的 (220) 取向較強時，表示 CZTSe 薄

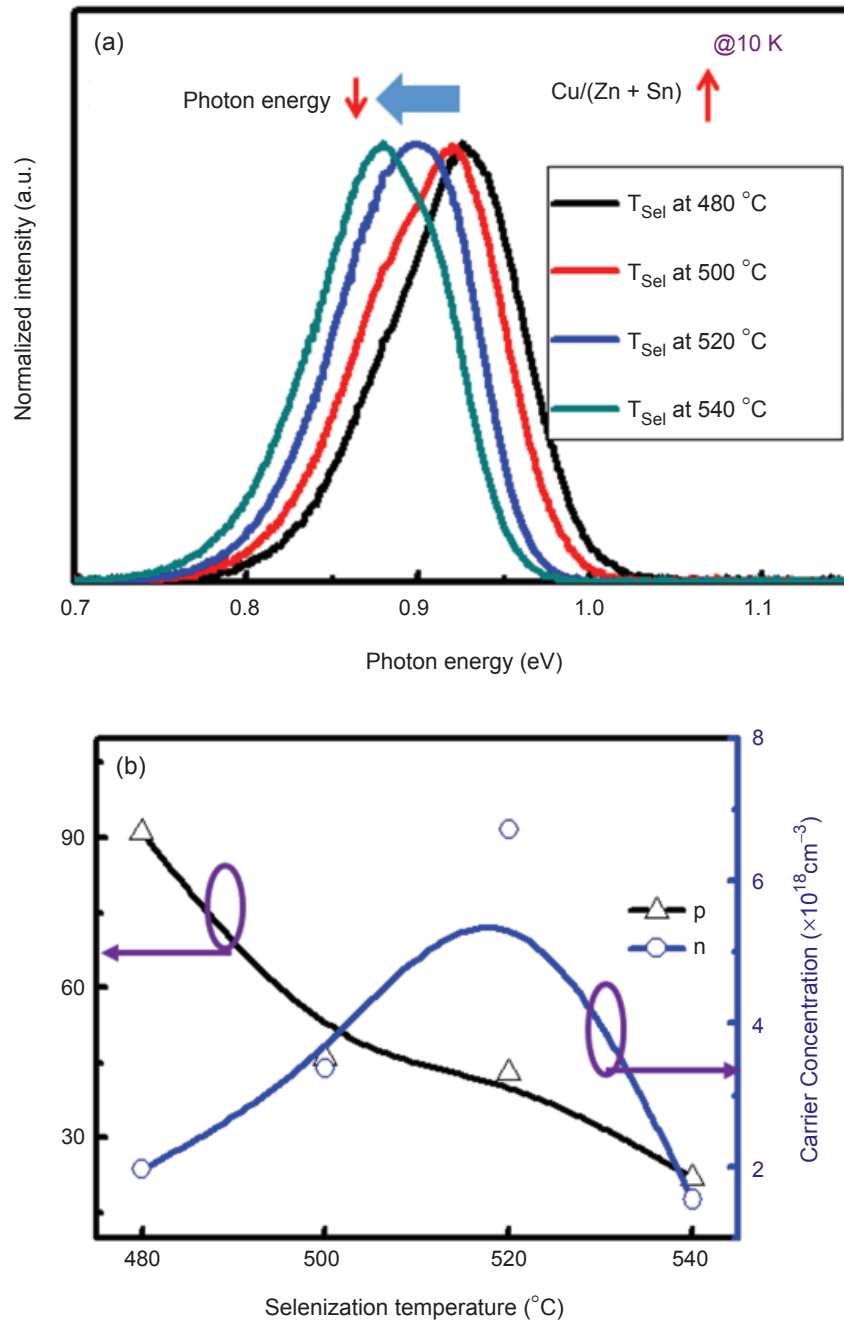


圖 4. 不同硒化溫度成長的 CZTSe 薄膜 (a) 螢光光譜圖與 (b) 霍爾量測。

膜具有更佳的光電性能。

圖 4(a) 為不同硒化溫度的 CZTSe 試片在低溫 10K 環境下量測的 PL 光譜圖、原子比例與其能隙變化圖，從圖中可清楚地發現到隨者硒化溫度增加，試片能隙值有往低能量位移之趨勢，這個趨勢同樣可歸因於硒化溫度增加所導致的 SnSe_x 流失，進而使 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ 比值增加，造成對應的能隙減少。這個現象可能是由於 Cu 元素之 d 軌域與 Se

元素之 p 軌域混合形成新的混成軌域，因而導致能隙值隨著 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ 比值增加而減少⁽²⁴⁾。圖 4(b) 為不同硒化溫度下的試片霍爾量測圖，結果顯示試片都為 P 型半導體。隨者硒化溫度的增加，試片的電阻率下降，這結果代表硒化溫度的增加有助於電性的改善。電性改善的原因可能為製程溫度的提高，使得薄膜在成長過程中較易形成大的晶粒、較小之晶界，有助於改善載子的傳導行為；然而，除

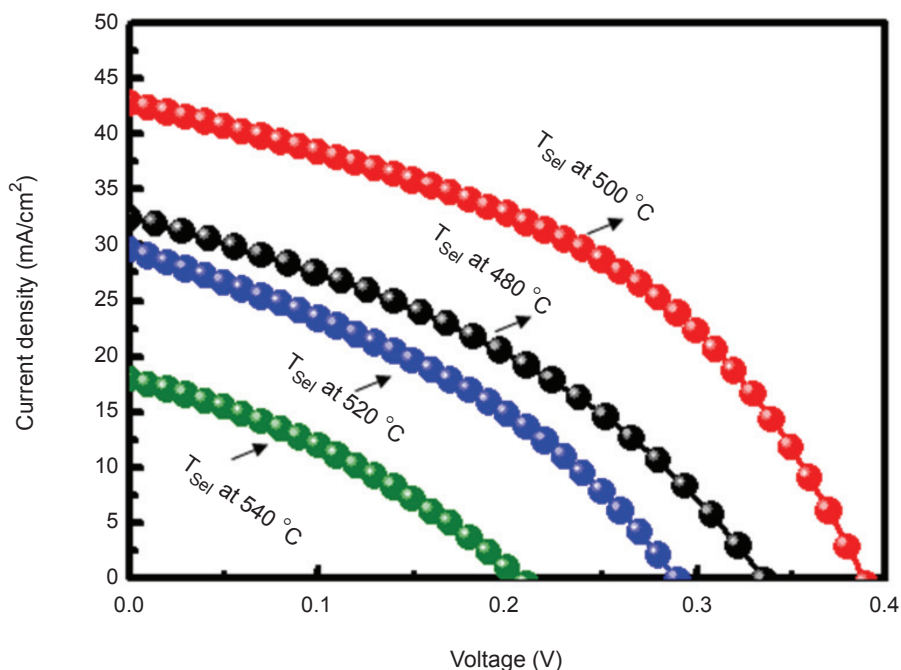


圖 5. 照光條件 AM 1.5G 下，不同硒化溫度所製作出 CZTSe 太陽能電池在室溫下測之電流－電壓圖。

了考慮晶粒尺寸變化的影響外，也需考慮之前提及的 SnSe_x 流失形成的點缺陷 V_{Sn} 。然而，這個點缺陷本身屬於深層缺陷，且形成 V_{Sn} 點缺陷所需能量約 3 eV，遠高於其他缺陷如 V_{Cu} 及 Z_{Sn} 的形成能，因此不太可能成為影響電性變化的主因，所以影響 CZTSe 載子傳輸行為的主要因素應以晶粒尺寸與 Z_{Sn} 缺陷濃度為主⁽²⁵⁻²⁶⁾。圖 4(b) 可看出載子濃度變化是先隨者硒化溫度的增加而遞增，然而在硒化溫度超過 520 °C 之後，載子濃度明顯下降。這個現象很有可能是因為高溫狀態下造成過多的硒原子流失，薄膜中容易產生大量之硒空位 (V_{Se}) 點缺陷，造成試片的載子濃度下降⁽²⁷⁾。

圖 5 是在 AM 1.5G 照光條件下的電流－電壓量測結果，圖中顯示當硒化溫度為 500 °C 時，所製作的 CZTSe 薄膜太陽能電池具有最高效

率 7.18%，其次依序為 480 °C (4.04%)、520 °C (3.05%) 與 540 °C (1.22%)。表 1 為其光電特性整理表，我們可將光電轉換效率的差異性歸因於硒化溫度造成的 SnSe_x 流失與晶粒成長間的相互競爭。當硒化溫度增加時， SnSe_x 流失比例增多可能造成其薄膜內產生孔洞，而這些孔洞可能產生漏電路徑；另一方面，硒化溫度時也有可能產生較大之晶粒，降低其載子傳導複合機率，進而影響其光電轉換效率。

四、結論

在本篇文章中，我們介紹採用二階段製程－蒸鍍後硒化法所製備不同硒化溫度下製作的 CZTSe 薄膜太陽能電池。過程中只使用硒錠作為硒原子的

$T_{\text{selenization}}$ (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
480	32.42	0.34	0.36	4.04
500	42.34	0.38	0.44	7.18
520	29.54	0.28	0.35	3.05
540	17.93	0.21	0.34	1.22

表 1. 不同硒化溫度之 CZTSe 太陽能電池 AM1.5 環境下之光電特性。

來源，並未使用 KCN 進行表面二次相的處理，硒化溫度變化範圍從 480 °C 到 540 °C，藉由 XRD、FESEM、EDS、Raman、PL、Hall 等量測，可得知 CZTSe 薄膜隨者硒化溫度升高，SnSe_x 流失比例也增多，造成薄膜內部形成孔洞，進一步影響其薄膜光電特性。這些孔洞的形成可能在後續製備元件時導致漏電路徑的產生，進而影響其載子傳輸特性。整體而言，元件的光電轉換效率會受到 SnSe_x 流失量、缺陷形成的多寡與晶粒尺寸等因素影響。本文中的 CZTSe 電池最高光電轉換效率為硒化溫度 500 °C 時的 7.18%。

參考文獻

1. V. Fthenakis, *Sustainability of photovoltaics*, **13**, 2746 (2009).
2. P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, *Phys. Status Solidi RRL*, **9**, 28 (2015).
3. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **21**, 827 (2013).
4. J. Ge, J. Chu, J. Jiang, Y. Yan, and P. Yang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 21118 (2014).
5. K. Ito, T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2094 (1988).
6. S. Chen, A. Walsh, J. H. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P. X. Yang, J. H. Chu, and S. H. Wei, *Physical Review B*, **83**, 125201 (2011).
7. Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, Supratik Guha, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401372 (2015).
8. K.H. Liao, C.Y. Su, Y.T. Ding, H.S. Koo, *Applied Surface Science*, **270**, 139 (2013).
9. J. Kim, H. Hiroi, T.K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y.S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, and D.B. Mitzi., *Advanced Energy Materials*, **26**, 7427 (2014).
10. T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D. B. Mitzi, *Advanced Energy Materials*, **3**, 34 (2013).
11. D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **20**, 6 (2012).
12. Q. Guo, G.M. Ford, W.C. Yang, B.C. Walker, E.A. Stach, H.W. Hillhouse, R. Agrawal, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 17384 (2010).
13. T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, *Advanced Materials*, **22**, 1 (2010).
14. K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, S. Guha, *Applied Physics Letters*, **97**, 143508-1 (2010).
15. A. Redinger, D. M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, *Journal of the American Chemical Society* 2011, **133**, 3320 (2011).
16. M. Oh, and W. K. Kim, *Journal of Alloys and Compounds*, **616**, 436 (2014).
17. A. Redinger, K. Hönes, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, N. Valle, A. Pérez-Rodríguez, S. Siebentritt, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 101907, (2011).
18. R. Djemour, M. Mousel, A. Redinger, L. Gütay, A. Crossay, D. Colombara, P.J. Dale and S. Siebentritt *Applied Physics Letters*, **102**, 222108 (2013).
19. J. Muller, J. Nowoczin, H. Schmitt, *Thin Solid Films*, **496**, 364 (2006).
20. M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **7**, 311 (1999).
21. N. Ott, G. Hanna, U. Rau, J. H. Werner, H. P. Strunk, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, S85 (2004).
22. M. A. Contreras, M. J. Romero, R. Noufi, *Thin Solid Films*, **511**, 51 (2006).
23. J.H. Yoon, W.M. Kim, J.K. Park, Y.J. Baik, T.Y. Seong, J.h Jeong, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **22**, 69 (2014).
24. R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir and K. H. Kim, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 1908 (2007).
25. E. Zillner, A. Paul, J. Jutimoosik, S. Chandarak, T. Monnor, S. Rujirawat, R. Yimnirun, X. Z. Lin, A. Ennaoui, Th. Dittrich, and M. Lux-Steiner, *Applied Physics Letters*, **102**, 221908 (2013).
26. D. Han, Y. Y. Sun, J. Bang, Y. Y. Zhang, H. B. Sun, X. B. Li, and S. B. Zhang, *Physical Review B*, **87**, 155206 (2013).
27. D. H. Kuo and J. T. Hsu, *Journal of electronic materials*, **43** (7), 2694 (2014).



賴芳儀小姐為國立交通大學光電工程博士，現任為元智大學光電工程系副教授。

Fang-I Lai received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Chiao Tung University. She is currently an associate professor in the Department of Photonics Engineering at Yuan Ze University.



楊瑞福先生為元智大學光電工程博士，現任為長庚大學博士後研究員。

Jui-Fu Yang received his Ph.D. in the department of electro-optical engineering from Yuan-Ze University. He is currently a postdoctoral fellow at Chang Gung University.



魏鈺凌小姐為長庚大學電子工程碩士，現任為新竹科學園區工程師。

Yu-Ling Wei received her M.S. in the department of electronic engineering from Chang Gung University. She is currently working in Hsinchu Science Park as an engineer



郭守義先生為國立交通大學光電工程博士，現任為長庚大學電子工程系教授。

Shou-Yi Kuo received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Chiao Tung University. He is currently a professor in the Department of Electronic Engineering at Chang Gung University.