

硫化溫度對於 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池吸收層特性影響

陳俊宇¹ 姚品全^{2*}

¹大葉大學電機工程研究所 (彰化縣大村鄉學府路 168 號)

²大葉大學材料科學與工程學系 (彰化縣大村鄉學府路 168 號)

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

摘要

銅鋅錫硫化物($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)薄膜為 p 型直接能隙半導體，具有低成本、無毒性、材料來源充足及能隙值適合薄膜太陽電池吸收層使用之優點。本研究利用溶膠-凝膠法(sol-gel)製備 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太陽電池，利用 5 % H_2S + 95% N_2 混合氣體進行硫化，硫化溫度為 350、400、450、500 °C，探討 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太陽電池之結構及光電特性影響，X 射線繞射分析儀顯示，硫化溫度升高至 400 °C 時繞射強度開始下降，銅鋅錫硫化物薄膜在硫化溫度 450°C 最為緻密，且經 scherrer 公式計算平均晶粒尺寸，450 °C 平均晶粒尺寸為最小(21.00 nm)，其直接能隙為 1.56 電子伏特，且薄膜具有良好的光吸收係數 $1.568 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。

關鍵字：溶膠-凝膠法、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、薄膜太陽電池、硫化溫度。

A Study of Sulfurizing Temperature on Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar-cell Absorber Layers

CHUN-YU CHEN¹, PIN-CHUAN YAO^{2*}

¹Department of Electrical Engineering, Da Yeh University

No.168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan(R.O.C.)

²Department of Materials Science and Engineering, Da Yeh University

No.168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan(R.O.C.)

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) film is p-type direct band gap semiconductor, Because of its low cost, non-toxic, adequate sources of material and energy gap suitable for thin-film solar cell layer uses the advantages of absorption. This study to prepared thin film solar cells of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by sol-gel process. Mixed N_2 (95%) + H_2S (5%) atmosphere, at 350, 400, 450 and 500 °C for 30 min. Investigate the effect of structure and optical characteristics. From the experimental results, CZTS has the most uniform film at 450 °C, and minimum average grain size of 21 nm. The direct energy gap is 1.56 eV. All film structures are Kesterite from 350 °C to 500 °C, Thin film having a light absorption coefficient $1.568 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Keywords: sol-gel, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS thin-film, Sulfurization temperature.

一、前言

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)薄膜主要是由 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽能電池所延伸而來， $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽能電池的組成成分中銨和鎵(In,Ga)為稀有元素，且硒(Se)具有毒性，若以地球上蘊含量較多的鋅(Zn)、錫(Sn)與較無毒性的硫(S)將之取代 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜形成 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ，而銅、鋅、錫、硫在地球上的含量分別為 55、70、2.0 與 260 ppm[1]，因此 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜相較於 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜具有無毒、材料來源充足等優點，成為最具有潛力替代 CIGS 薄膜太陽能電池的材料。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜為， $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 族 p 型直接能隙半導體，其晶體結構為鋅黃錫礦結構(kesterite structure) [2]，能隙範圍由 1.4 到 1.6 電子伏特，接近太陽能電池吸收層的最佳值[3]，取具有良好的光吸收性，在可見光範圍吸收係數(absorption coefficient)大於 10^4 cm^{-1} [2,4-7]，僅需較薄厚度及可吸收大部分的入射光，加上良好的熱穩定性，因此相當適合做為高效率薄膜太陽能電池吸收層的使用。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜目前主要的沉積技術有：噴塗熱解法(spray pyrolysis)[8-9]，溶膠-凝膠法(sol-gel)[1,10-11]，濺鍍法(sputtering)[12-13]，電子束蒸鍍(electron-beam evaporation)[6,14]，共蒸鍍(co-evaporation)[15]，電化學沉積(electrochemical deposition)[16]，脈衝雷射沉積(pulsed laser deposition)[17-18]等。相較於其他成長技術，溶膠-凝膠法具有製成簡易、不需在真空環境下製備及低成本的優點，因此本研究利用溶膠-凝膠法成長 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜。

現今有許多文獻使用溶膠-凝膠法，據文獻所知 K. Tanaka 等人[11]第一個利用溶膠-凝膠法生長 CZTS 薄膜，他們使用 5 % H_2S + 95 % N_2 混合氣體通過退火製備 CZTS 薄膜；M. Y. Yeh 等人[19]使用金屬氯化物與硫脈，調查在空氣中退火 160 到 320 °C 的影響；A. Fischereder 等人[20]使用硫代乙酰胺做為硫源，在 ITO 薄膜上成長 CZTS。然而根據論文目前實驗室效率為 9.6% [21]，但 CZTS 理論效率為 32.2% [22]，因此需要更多的研究來改善 CZTS 薄膜。

由 N. Nakayama 等人研究[8]得知薄膜在純水的溶劑中成長所產生的薄膜有較高的硫缺陷，其硫的成分約

為 28-38 mol%，本研究嘗試使用乙醇做為溶劑以期改善純水溶劑有較高硫缺陷，並以 5 % H_2S + 95 % N_2 混合氣體作為硫源，並探討不同硫化溫度之薄膜結構及光電特性影響。

二、實驗方法

溶膠-凝膠金屬源使用：二水硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，氯化鋅(ZnCl_2)，二水氯化錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)混和，以乙醇做為溶劑，並加入聚乙二醇(分子量 2 萬)做為增稠劑，利用 40 °C 攪拌 30 分鐘，在使用旋轉塗佈機將溶液均勻塗佈於基板上，旋轉塗佈轉速為 1300 rpm 20 秒，塗佈完成後，分別以 250 °C 為堆疊溫度，使用 5 % H_2S + 95 % N_2 混合氣體做為硫源，逐層硫化堆疊，堆疊 10 層，再經由不同硫化溫度(350 °C 到 500 °C)進行硫化，硫化時間為 30 分鐘。

探討不同硫化溫度製程實驗對於製備 CZTS 薄膜性質進行量測分析：藉由場發射電子顯微鏡(Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy)進行觀察表面形貌，利用 X 射線繞射分析儀(X-Ray Diffractometer)測定材料中結晶結構，紫外光/可見光光譜儀(UV-VIS)測量光吸收係數及能隙量測。

三、結果與討論

其 CZTS 特徵峰為 28.56°，33.07°，47.44° 和 56.29°(JCPDS00-026-0575)，圖 1 可得知硫化溫度 300 °C 到 500 °C 薄膜皆為 Kesterite 結構，並無其他雜相。再經由圖 2 CZTS 薄膜(112)面 XRD 繞射峰半寬高與繞射強度變化曲線圖發現溫度升高，繞射強度為 400 °C 為最高，再經由半高寬(FWHM)分析[23]，硫化溫度 300 °C 到 500 °C 薄膜薄膜平均晶粒尺寸為 29.27、30.35、21.00、23.40 nm，由此可知薄膜隨著硫化溫度的變化，450 °C 平均晶粒尺寸為最小，400 °C 平均晶粒尺寸為最大，與 FE-SEM 分析有相同的趨勢。

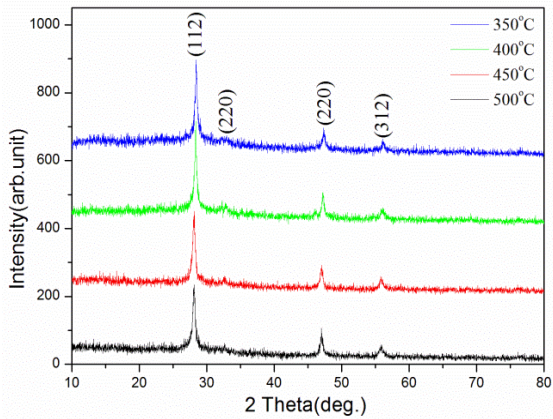


圖 1. 不同硫化溫度之 CZTS 薄膜 XRD 繞射圖

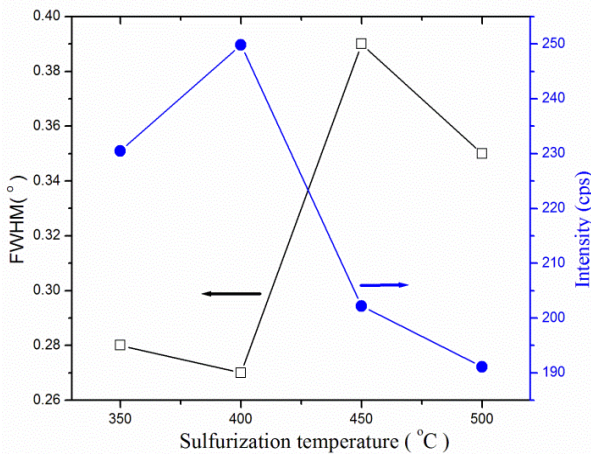


圖 2. 不同硫化溫度之 CZTS 薄膜(112)面 XRD 繞射峰半高寬與繞射強度變化曲線圖

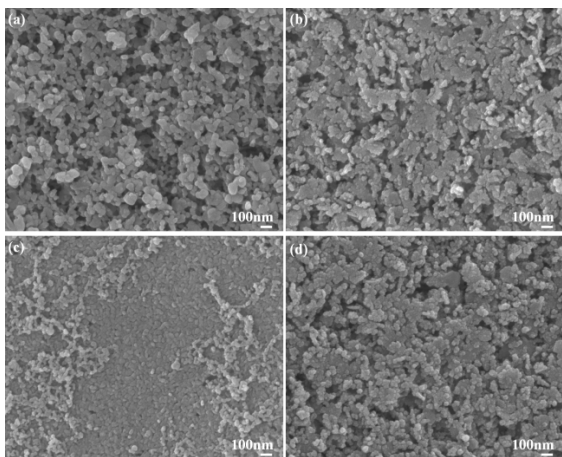


圖 3. 不同硫化溫度之 CZTS 薄膜 FE-SEM 圖

(a)350 °C (b)400 °C (c)450 °C (d)500 °C

如圖 3 所示為硫化溫度 300 °C 到 500 °C 之 CZTS FE-SEM 圖，由圖中發現在低硫化溫度時，薄膜孔洞問

題嚴重，在硫化溫度 400 °C 時，薄膜結晶狀態最佳，較無孔洞產生，當硫化溫度到達 500 °C 時，可能為溫度過高薄膜與基板間應力過大產生孔洞。

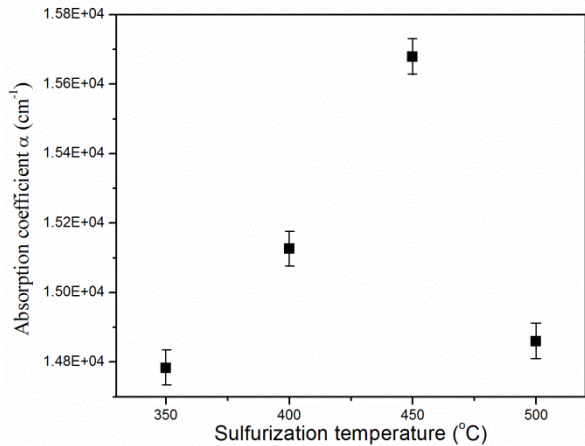


圖 4. 不同硫化溫度之 CZTS 薄膜光吸收係數圖

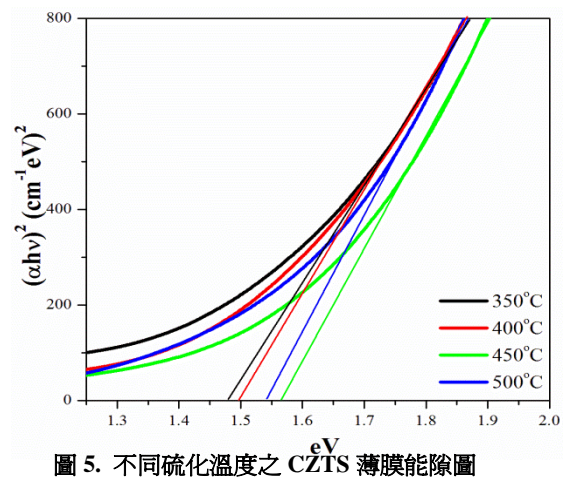


圖 5. 不同硫化溫度之 CZTS 薄膜能隙圖

吸收係數是研究太陽電池吸收層中重要的參數之一，其牽扯到薄膜的吸光特性問題，吸收係數的高低影響電池的轉換效率。吸收係數與能隙的換算主要是利用紫外光/可見光光譜儀所量測之光穿透率與反射率經公式換算之結果[24-25]，圖 4 所示為不同硫化溫度之 CZTS 薄膜光吸收係數圖，硫化溫度 350 °C 到 500 °C 光吸收係數分別為 1.478×10^4 ， 1.512×10^4 ， 1.568×10^4 ， 1.485×10^4 cm^{-1} ，隨著硫化溫度的上升到達 450 °C 有最佳的吸收係數，在提高溫度則光吸收係數開始下降，而所有的薄膜吸收係數皆在 10^4 cm^{-1} 以上與文獻相同[2,4-7]。能隙值取得是利用取縣中最大切線斜率所繪直線對應之 $(\alpha h \nu)^2$ 為零的地方為薄膜能隙值，由圖 5 所示，350 °C

到 500 °C 能隙值分別為 1.47, 1.49, 1.56, 1.52, 與能隙理論值相近[3], 硫化溫度的上升其能隙值有著上升的趨勢。

四、結論

本研究利用溶膠-凝膠法製備 CZTS 吸收層, 利用不同硫化溫度針對薄膜結構與光電特性分析, 由實驗結果發現隨著不同硫化溫度, 在 450°C 時有著最小的晶粒尺寸(21nm)及緻密的薄膜, 其直接能隙為 1.56 電子伏特, 且在光吸收係數($1.568 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)優於其餘硫化溫度 CZTS 薄膜。

參考文獻

1. Tanaka, K., N. Moritake, M. Oonuki, H. Uchiki (2008) Pre-Annealing of Precursors of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Sulfurizing Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 598-601.
2. Benedetto, F. D., G. P. Bernardini, D. Borrini, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer (2005) ^{57}Fe - and ^{119}Sn - Mossbauer Study on Stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) -Kesterite($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) Solid Solution, *Phys. Chem Minerals* **31**, 683-690
3. Daranf, W., M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert (2012) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds* **542**, 22-27.
4. Bernardini, G. P., D. Borrini, A. Caneschi, F. Di Benedetto, D. Gatteschi, S. Ristori, M. Romanelli (2000) EPR and SQUID magnetometry study of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (stannite) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (kesterite), *Phys. Chem. Minerals*, **27**, 453-461.
5. Ito, K., T. Nakazawa (1988) Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 2094-2097.
6. Katagiri, H., N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota (1997) Preparation and Evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Sulfurization of E-B Evaporated Precursors, *Sol. Energy Mater. & Sol Cells*, **49**, 407-414.
7. Seol, J. S., S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim (2003) Electrical and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering Process, *Sol. Energy Mater. & Sol Cells*, **75**, 155-162.
8. Nakayama, N., K. Ito (1996) Sprayed Films of Stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Appl. Surf. Sci.* **92**, 171-175.
9. Kamoun, N., H. Bouzouita, B. Rezig (2007) Fabrication and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique, *Thin Solid Films*, **515**, 5949-5952.
10. Miyamoto, Y., K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki (2008) Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Sol-Gel and Sulfurization Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 596-597.
11. Tanaka, K., N. Moritake, H. Uchiki (2007) Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Sulfurizing Sol-Gel Deposited Precursors, *Sol. Energy Mater. & Sol Cells* **91**, 1199-1201.
12. Seol, J. S., S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim (2003) Electrical and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering Process, *Sol. Energy Mater. & Sol Cells* , **75**, 155-162.
13. Jimbo, K., R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri (2007) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type Thin Film Solar Cells Using Abundant Materials, *Thin Solid Films* **515**, 5997-5999.
14. Katagiri, H., K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima (2001) Development of Thin Film Solar Cell Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films, *Sol. Energy Mater. & Sol Cells*, **65**, 141-148.
15. Tanaka, T., D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa (2006) Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Co-evaporation, *Phys. Stat. Sol.(c)* **3**, 2844-2847.
16. Pawar, S. M., B. S. Pawar, A. V. Moholkar, D. S. Choi, J. H. Yun, J. H. Moon, S. S. Kolekar, J. H. Kim

- (2010) Single step electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application *Electrochimica Acta* **55**, 4057
17. Sekiguchi, K., K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki (2006) Epitaxial Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition, *Phys. Stat. Sol.(c)* **3**, 2618-2621.
 18. Moriya, K., K. Tanaka, H. Uchiki (2007) Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin-Film Solar Cell Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5780-5781.
 19. Yeh, M. Y., C. C. Lee, D. S. Wu (2009) Influences of synthesizing temperatures on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prepared by sol-gel spin-coated deposition, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **52**, 65-68
 20. Fischereder, A., T. Rath, W. Haas, H. Amenitsch, J. Albring, D. Meischler, S. Larissegger, M. Edler, R. Saf, F. Hofer, G. Trimmel (2010) Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formation from metal salts and thioacetamide, *Chemistry of Materials*, **22**, 3399-3406
 21. Todorov, T. K., K. B. Reuter, D. B. Mitzi (2010) High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber Advanced, *Materials*, **22**, E156-E159
 22. Shockley, W. (1961) Problems related to p-n junctions in silicon, *Solid-State Electronics* **2**, 35-60
 23. Knuyt, G., C. Quaeys, J. D'Haen, L. M. Stals (1996) A model for thin film texture evolution driven by surface energy effects, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **195**, 179-193.