

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

CZTS 薄膜太陽電池化學合成製程技術開發

**Development the technology of CZTS thin films solar cell by chemical synthesis
process**

計畫編號：1012001INER033

受委託機關(構)：中原大學電子工程研究所

計畫主持人：籃山明

核研所聯絡人員：黃厚穎

聯絡電話：03-2654637

E-mail address：lanshan@cycu.edu.tw

報告日期：2010/12/05

目錄

中文摘要	1
英文摘要	2
壹、計畫緣起與目的	3
貳、研究方法與過程	7
參、主要發現與結論	10
肆、參考文獻	19
伍、附註	21

中文摘要

本計畫首創擬以 AP-MOCVD 技術來研究開發 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下簡稱 CZTS) 薄膜式太陽電池。其反應氣體採用二乙基鋅 $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ，以下簡稱 DEZ)，作為鋅源，至於銅與錫源，則是利用電子槍蒸鍍機系統所提供，而硫源則採用 H_2S 反應氣體，至於載動氣體(carrier gas) 可採用 N_2 或 H_2 ，在 Mo/Glass 起始基板上沉積，成長 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導體薄膜，做為太陽電池的吸收層。

調整上述四種反應源，使半導體薄膜的化學組成 Cu:Zn:Sn:S 之當量比成為 2:1:1:4，至於化學當量比，可藉由 EDAX(or EDS)量測之， $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導體的能隙可藉光譜吸收係數與 PL 光譜量測分析之。而半導體的載子濃度與電移率可藉由 Hall 量測之。

英文摘要

In this project, we will try for the first time to use the AP-MOCVD technology for developing the thin film solar cells of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Diethylzinc($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$) are used as Zn sources. Then we used the e-gun evaporator to evaporate the Cu and Sn. Hydrogen sulfide(H_2S) are used as S sources. The nitrogen(N_2) or hydrogen(H_2) is used as the carrier gas. The films of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ which used as the absorber of solar cells are deposited on the Mo/Glass substrates at $400\sim 500^\circ\text{C}$, then sulfurized at 540°C in $\text{H}_2+5\%\text{H}_2\text{S}$ atmosphere for 30mins.

The chemical composition ratio of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films should be controlled in this way $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S}=2:1:1:4$ by adjusting the gas flow-ratio of $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}$ and the thickness of Cu and Sn. The chemical composition can be determined by energy dispersion analysis x-ray(EDAX). The optical band-gap of film also can be determined with measurement of absorption coefficient and PL spectrum. The carrier concentration and mobility of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films can be analysed by Hall measurement.

壹、計畫緣起與目的

在太陽電池產業當中，以結晶矽(c-Si)太陽電池發展最為成熟，在世界市場中約占 80%以上，單晶矽太陽能電池的平均效率為 18%，而多晶矽的平均效率為 17%。國內已有多家廠商投入此項產業，例如：昱晶、台達電、英業達、茂迪、中美矽晶、綠能等。國內除矽原料外，其餘製程均已連線，從上游的晶錠與晶片製作，中游的 n⁺-p 接面製作，以及下游的封裝製作，均有廠商投入，成為一種新興產業，未來的課題主要是如何將太陽電池的效率提高至 20%以上，以及將 p-Si 基板改換成 n-Si 基板，以解決光衰變(photodegradation)問題。由於結晶矽的能隙為間接能隙(indirect bandgap)，因此吸收太陽光的厚度，至少要 25 μm ，再加上晶片的機械支撐強度，所以目前晶片設計在 200 μm 附近。

在薄膜式太陽電池中，最為看好的是 CdTe 與 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂(或簡寫 CIGS)太陽電池，這兩種半導體材料的能隙屬於直接能隙(direct bandgap)，加上其吸收係數介在 10⁴~10⁵cm⁻¹之間，所以其吸收厚度僅需 1~2 μm 之間，而且基板採用便宜的玻璃片或石墨片，目前 CdTe 太陽電池所得的最高效率為 16.7%，而 Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_ySe_{1-y})₂ (以下簡稱 CIGSSe)太陽電池則為 20.1%，在模組效率(module efficiency)前者大於 10%，而後者則大於 16%，因此 CdTe 太陽電池已有小型量產，其能量為 1GW/year，在 2011 年，

CIGSSe 太陽電池也開始小型量產，其能量預估為 GW/year，而國內的台積電也成立分公司，進行 CIGSSe 太陽電池的開發與生產。

雖然 CdTe 與 CIGSSe 太陽電池已逐漸進入量產規模，但這兩種太陽電池均須依賴碲(Te)與銦(In)這兩種稀有元素，據估計 Te 與 In 在地殼中的含量分別為 0.001ppm 與 0.05ppm，至於銅(Cu)、鋅(Zn)與錫(Sn)三種金屬元素在地殼中的含量分別為 25ppm、71ppm 與 5.5ppm，相較之下，Cd 與 In 金屬元素的含量確實太低了。另外在 CdTe 半導體中的 Cd 元素，在人體內會產生痛痛症，在環保上是一種隱憂，基於元素豐度與環保問題，上述的兩種太陽電池，未來要大量應用時，確實有障礙。

後來有些科學家基於太陽電池製作時所需的基本元素，必須在地殼中容易取得而且價格便宜，再加上半導體的毒性考量，終於提出 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ 化合物半導體來取代 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 與 CdTe 化合物半導體，因 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 化合物半導體的能隙為直接能隙，能隙介在 0.95eV~1.45eV 之間，且其少數載子生命期也很適當，很適合開發成為高效率太陽電池，因其毒性低，且其組成元素容易取得，未來能廣泛使用在太陽電池的應用。

在 1988 年，Nakazawa 等人，首先採用濺鍍法(sputtering)合成 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜在玻璃板上，再研製成太陽電池元件結構，發現其有光伏效應，其 V_{oc} 為 165mV，但未作轉換效率報導。在 1996 年，日本

教授 Katagiri，第一位使用真空蒸鍍法(evaporation)在溫度 150°C 玻璃基板上鍍 Cu/Sn/Zn 疊堆式金屬薄膜，然後在溫度 500°C 通入 H₂S 氣體進行硫化，而形成 Cu₂ZnSnS₄ 薄膜，再研製成太陽電池，其轉換效率為 0.66%。接著再以 ZnS 化合物取代 Zn 金屬，在蒸鍍時，基板溫度提高至 400°C，再研製成太陽電池，期轉換效率提昇至 2.62%。

接著世界各地的研究團隊，紛紛投入這項研究，大部份均採用真空沉積技術，包括濺鍍法與真空蒸鍍法合成 Cu₂ZnSnS₄ 半導體薄膜研製這種新型材料的太陽能電池，到了 2006 年，IBM 公司以共蒸鍍法 (co-evaporation) 合成 Cu₂ZnSnS₄ 薄膜，其太陽能電池的轉換效率再提昇至 6.8%。

在 2010 年，IBM 的另一個團隊採用聯氨(hydrazine)當作溶劑，將 Cu、Zn、Sn、S、Se 化學元素或化合物形成溶液，成為泥狀物 (slurry)，然後塗抹在 Mo/Glass 基板上，經過熱處理後，再研製成太陽能電池，其元件結構為 Glass/Mo/CZTSSe/CdS/ZnO; Al/Al，其轉換效率為 9.7%，隔年 2011 年，再調整 [S]/([S]+[Se]) 的比為 0.4 時，又將其效率再提升至 10.1%，已達到 CIGSSe 太陽能電池的一半，這是令人鼓舞的消息，但在此要特別注意，聯氨是很毒的，且會爆炸，所以其操作環境必須加強安全。

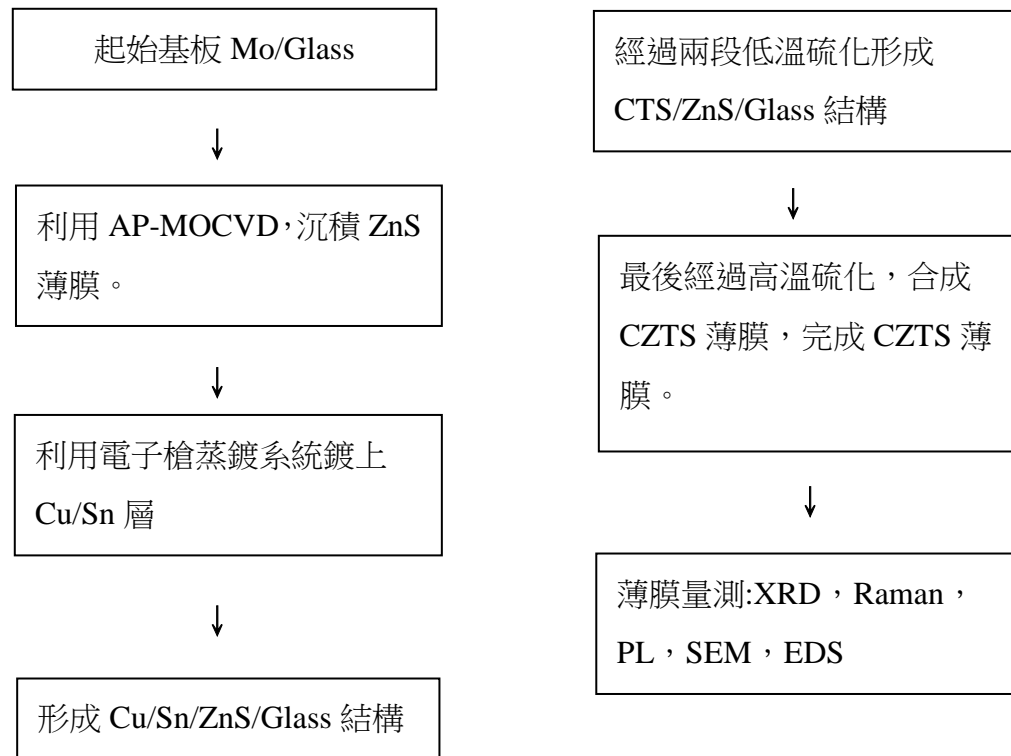
在國內研究開發 CZTSSe 這種新型太陽能電池的單位，所知的核

能研究所，已編列計畫，積極開發這種新型材料的太陽能電池，其目標希望達到CIGSSe的水準，並降低其製作成本，以期未來能廣泛應用。

雖然目前在文獻上尚未發現以MOCVD技術應用於CZTS半導體薄膜成長，但是經由過去在實驗室成長CIGS半導體薄膜的經驗，深信MOCVD亦可應用於 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 化合物半導體的成長。我們有常用的二乙基鋅($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ，簡稱DEZ)有機化合物產品，當作鋅源，而且利用電子槍蒸鍍機系統蒸鍍銅以及錫源。至於硫源可採用 H_2S 氣體，載動氣體(carrier gas)可採用 N_2 或 H_2 ，上述四種元素的化合物中，DEZ、 H_2S 以及Cu, Sn已備，並妥善安裝在MOCVD系統後，即可馬上進行 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導體薄膜的合成，其合成方法較其他方法簡便有效，調整四種源料的比例，即可在Mo/Glass起始基板上沉積，成長適合於研製太陽能電池的吸收層。

貳、研究方法與過程

以 MOCVD 技術開發 CZTS 太陽能電池薄膜其主要的流程如下圖：



本計畫的執行方法，最主要是採用 AP-MOCVD 技術，在 Mo/Glass 起始基板上沉積 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導體薄膜，隨後在溫度 540°C 下進行硫化-硒化與退火處理，作為太陽電池的吸收層。

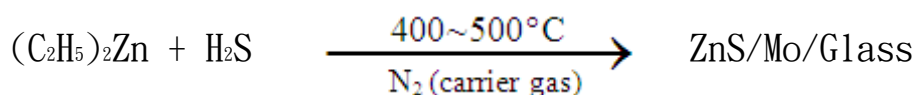
首先先利用 AP-MOCVD 沉積 ZnS，再藉由電子槍蒸鍍機技術，在基板上鍍一定厚度的銅層與錫層成為 Cu/Sn/ZnS/Mo/Glass or Sn/Cu/ZnS/Glass 結構，作為 MOCVD 的起始基板。

本計畫整個核心技術是以 MOCVD 方法，在起使基板上合成 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導體薄膜，合成 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 半導體的步驟，描述如下：

- a. 首先電子槍蒸鍍機系統，於玻璃板上鍍上鉬(Mo)與形成

Mo/Glass 結構，作為 MOCVD 的起始基板，Mo 的厚度為 2 μm 當作太陽電池基底的電極。

- b. 接著將 MOCVD 系統的溫度提升至 400~500°C 之間，並通入適量的 DEZ 有機氣體，並固定 H₂S 氣體，因此在 Mo/Glass 基板上沉積 ZnS 半導體薄膜，其化學反應式如下：



- c. 再來利用電子槍蒸鍍機系統於 ZnS/Mo/Glass 上，蒸鍍上 1000Å 與 1500Å 厚度的銅與錫，當作是銅與錫的來源，這樣就完成了硫化合成前的 CZTS 基板。
- d. 硫化: 將沉積完畢的基板保持在 MOCVD 系統中，將其溫度提升至 540°C 左右，並通入適量的 H₂S 氣體，經過約 30 分鐘，進行硫化處理，使沉積的 CuSnS₃ 薄膜與 ZnS 薄膜產生化學反應，形成 Cu₂ZnSnS₄ 多晶薄膜，成為太陽電池的吸收層。事實上，在進行薄膜沉積時，這兩種薄膜部分已經互相化合在一起，形成 Cu₂ZnS₄ 半導體，但再經硫化-硒化處理，可使這兩種半導體完全化合成 Cu₂ZnSnS₄ 半導體，並使其晶粒長大形成單相(single-phase)。

為了使 Cu₂ZnSnS₄ 半導體薄膜中 Cu:Zn:Sn 的化學當量比達到 2:1:1，可調整 DEZ 與流量比以及 Sn 薄膜沉積厚度。Cu:Zn:Sn:S 的化學當量比，可用 EDAX(or EDS)技術量測，再利用光譜吸收光係數與 PL 光譜量測分析，可驗證 CZTS 半導體的光學能隙，變化 S 化學當量比，其能隙可由 0.95eV 調整至 1.45eV，據文獻報導，當能隙接近 1.15eV 時，所研製的太陽電池效率最高。作此量測分析時，

玻璃板上的 Mo 金屬暫時不要鍍，以免擋住光線。

上面所述的 CZTS 薄膜，經過硫化後，盡量控制其化學當量比成為 Cu:Zn:Sn = 2:1:1，但在 2007 年，日本教授 Katagiri 發現 CZTS 半導體薄膜，必須在缺銅(Cu-poor)與多鋅(Zn-rich)條件下，才能研製出較高效率的太陽電池，而且存在的相圖範圍十分狹窄，即是 $[Zn]/[Sn] \doteq 1.25$ ，而 $[Cu]/\{[Zn]+[Sn]\} \doteq 0.9$ ，轉化成化學當量比則為 Cu:Zn:Sn=1.8:1.12:0.88，相反地，如果 CZTS 半導體薄膜成為多銅(Cu-rich)與多錫(Sn-rich)時，其電阻係數將變得很低，不適合研製太陽電池。由此項資訊，未來在進行 MOCVD 成長 CZTS 薄膜時，可藉控制 DEZ 的流量比以及 Sn 的沉積厚度以達到上述的化學當量比。

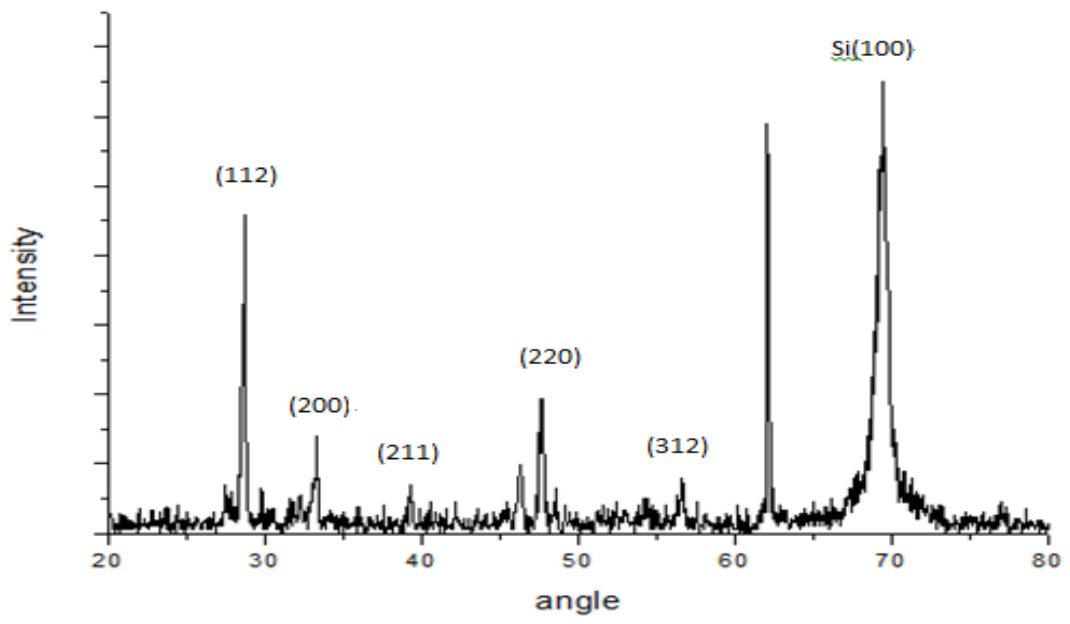
參、主要發現與結論

我們首先發現結構合成步驟若為於矽基板上利用自行組裝的 AP-MOCVD 成長厚度為 3500Å 的 ZnS 薄膜，接著利用 sputtering 鍍上一層厚度 1000Å 的 Cu，最後再利用電鍍法鍍上一層厚度為 1500Å 的 Sn，形成 Sn/Cu/ZnS/p⁺-Si(100)結構。由參考文獻上得知理想厚度比例為 1.44:1:3.38，且可以很接近我們所需的理想化學當量比 (Cu:Zn:Sn:S=2:1:1:4)。由於 Sn 在高溫硫化下會蒸發(約 500°C)，所以先在低溫下硫化(300°C)，利用 N₂ 當作載氣來驅動 H₂S(20 μmole/min)，硫化 30 分鐘，形成 SnS 的結構。最後再利用高溫硫化來將 metal stack 合金硫化，溫度約為 575°C，N₂ 當作載氣來驅動 H₂S(20 μmole/min)，硫化 30 分鐘，形成 CZTS 的結構，由基礎量測 XRD 與 Raman，可以知道 CZTS 的結晶情形，我們由圖一可以看出 CZTS 的主要晶向峰值(112), (200), (211), (220), (312)，與參考文獻中相符，由圖二可以看出 Raman 的頻譜所得到的峰值，也與參考文獻相符，我們只需要再確認 PL 光譜中的能隙大小，就可以確定 CZTS 的薄膜是否有成功合成。

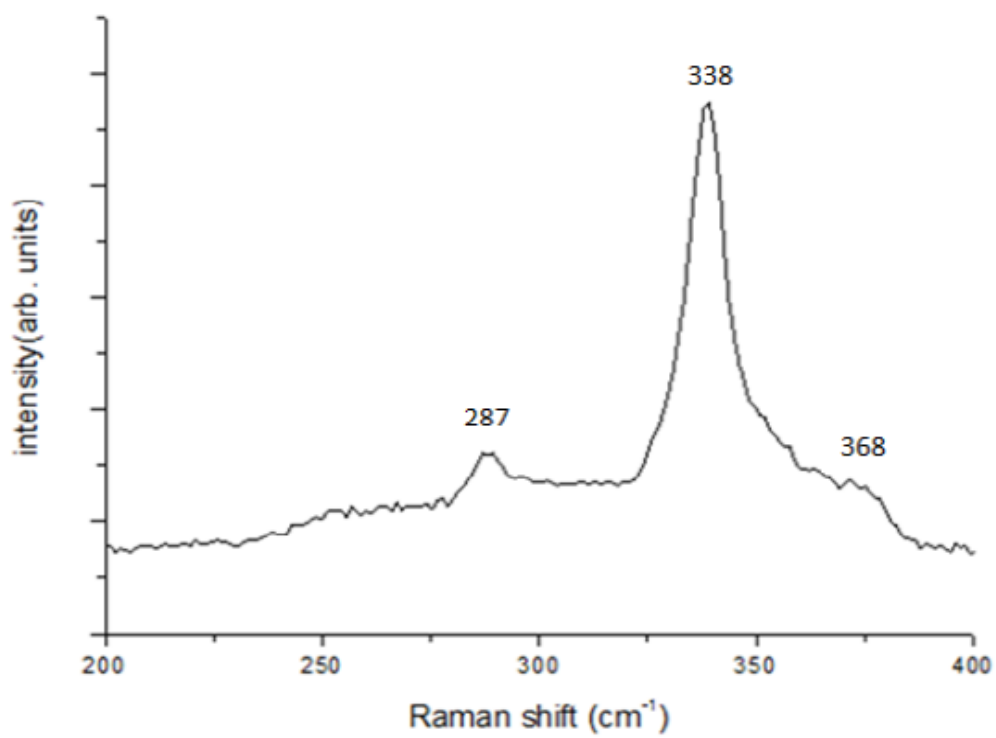
再來，於 Si 基板上，利用 AP-MOCVD 沉積厚度約為 3500Å 的 ZnS，再利用電子槍蒸鍍機系統，於 ZnS/Si 上面蒸鍍上 1500Å 與 1000Å 的錫與銅，形成 Cu/Sn/ZnS/Si，再利用氮氣作為硫化氫的載動氣體，經過三階段的硫化作用，去合成 CZTS 薄膜，首先於 250°C 硫化 10

分鐘，再來升高到 350°C，硫化 10 分鐘，目的是為了避免錫的蒸發現象，與初步的 CZTS 薄膜結晶，最後再升高到 575°C，硫化 20 分鐘，主要是想讓 CZTS 結晶的情形更加的良好，並使其晶粒長大形成單相 (single-phase)。由圖四中 PL 光譜可以看出，此 CZTS 薄膜的能隙為 1.41eV，很符合太陽能光譜吸收波段的條件(1.15eV~1.45eV)，所以我們可以知道 CZTS 薄膜已經接近完成。

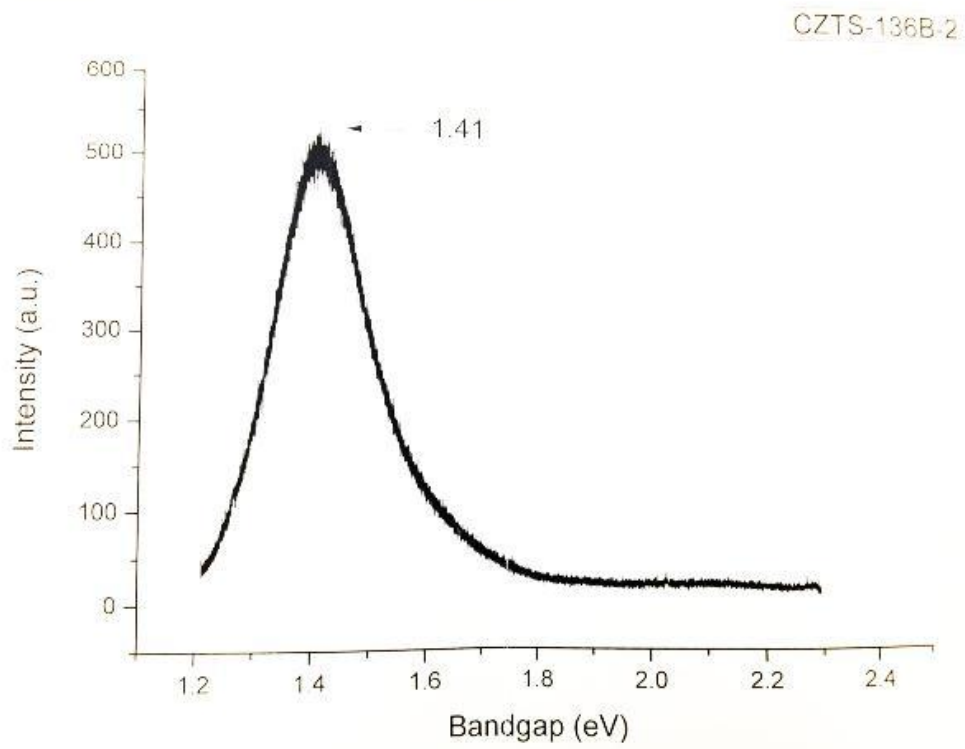
這一年研究下來，發現利用電子槍蒸鍍機直接於玻璃基板上蒸鍍，形成 Cu/Zn/Sn/Mo/Glass 結構，再經硫化過程，難以合成。由文獻上可以得知需要先於 Mo/Glass 起始基板上成長 CZTS 薄膜，再去沉積 ZnS，或是反之，最後利用硫化讓 ZnS 擴散至 CZTS 薄膜，較易形成 CZTS 薄膜。



圖一. CZTS 薄膜的 XRD spectra



圖二. CZTS薄膜的Raman spectra

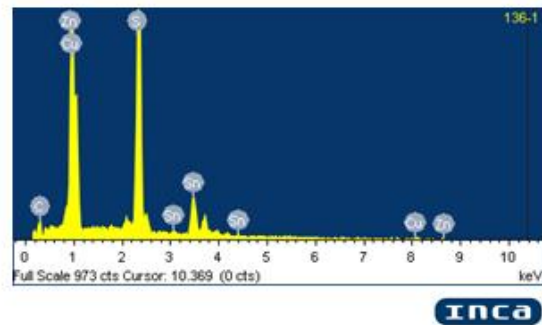
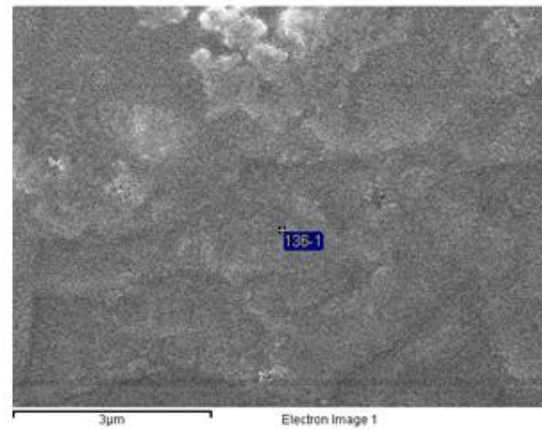


圖三. CZTS 薄膜的 PL spectra

Spectrum processing...
 Peak possibly omitted: 1.600 keV...
 Processing option: All elements analyzed (Normalised)...
 Number of iterations = 2...

Standard...
 C CaOOS 1-Jun-1999 12:00 AM...
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM...
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM...
 Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM...
 Sn Sn 1-Jun-1999 12:00 AM...

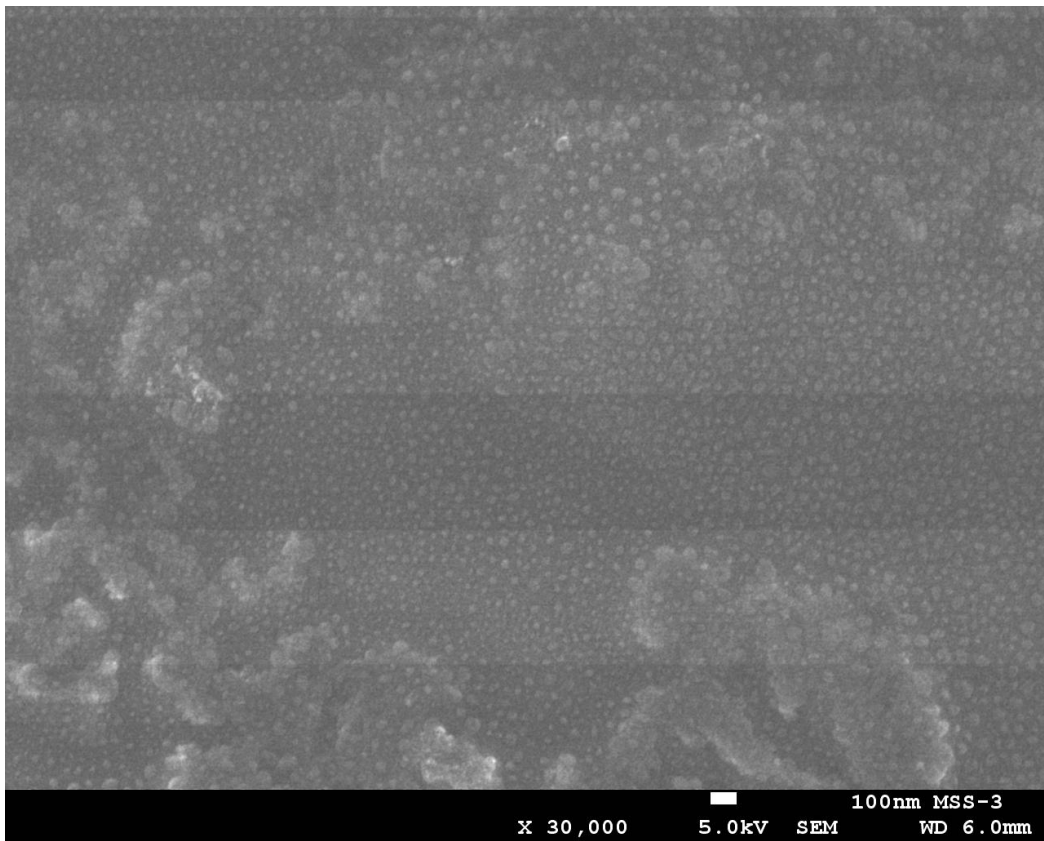
Element	Weight%	Atomic%
C K	8.34	23.72
S K	24.99	33.01
Cu L	28.17	19.98
Zn L	19.48	13.38
Sn L	20.92	7.91
Totals	100.00	



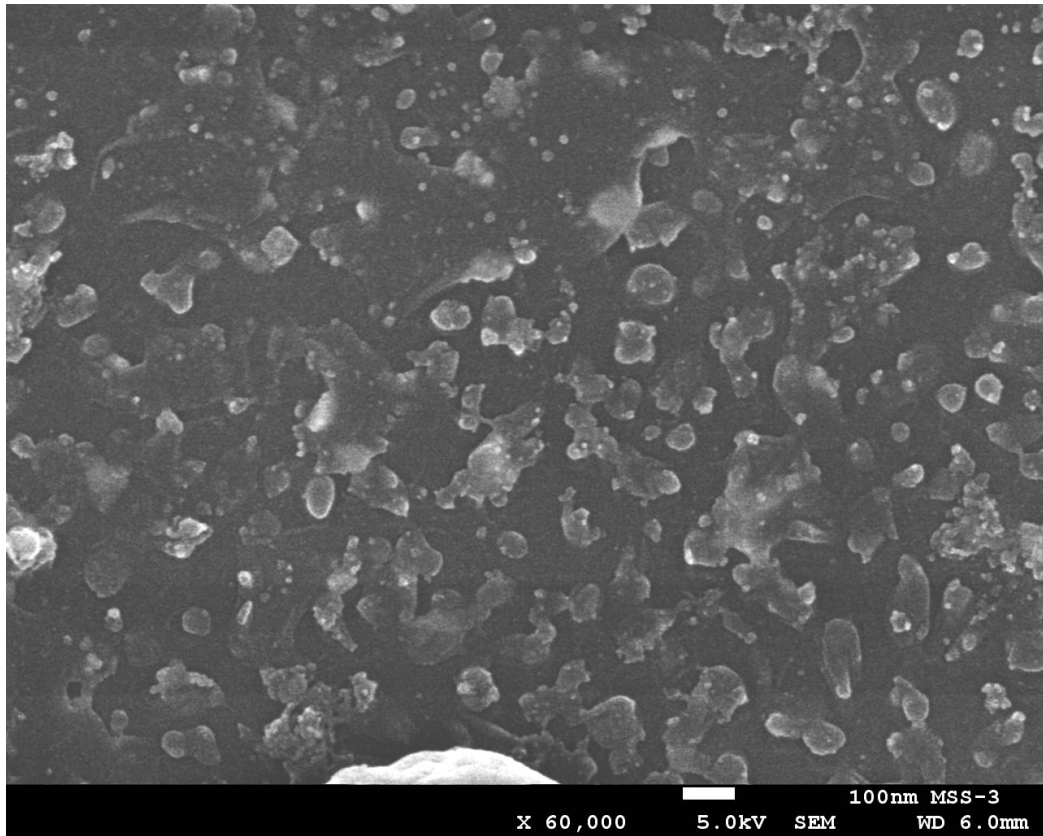
Comment:

圖四. CZTS 薄膜的 EDS

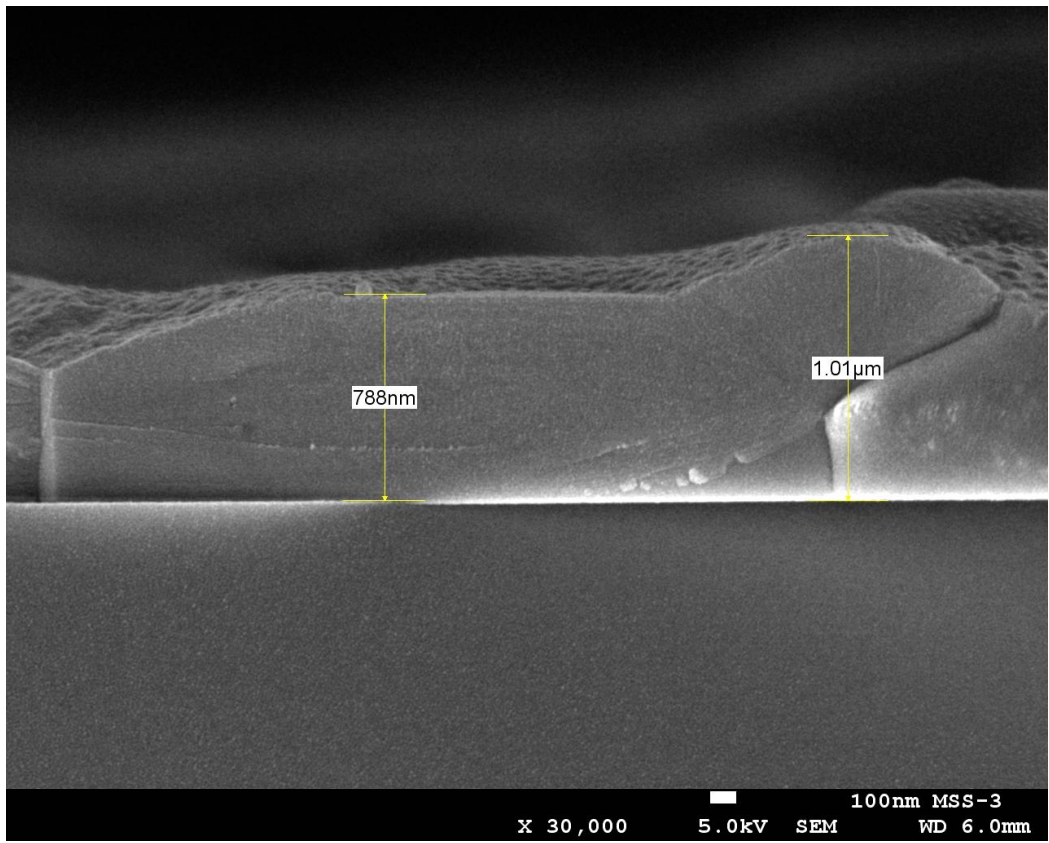
可以由 SEM 與 EDS 看出 CZTS 薄膜的化學當量比與組成，以及其薄膜生長的情形，由圖四可以估算出 Cu:Zn:Sn:S=2.6:1.7:1.1:4.6，已經接近其化學當量比，可以由 Top-view 與 Cross-section 看出，CZTS 薄膜的厚度已經可達 1-2 μm，CZTS 已經趨近成功合成了。



圖五. CZTS 薄膜的 SEM(Top-view)(3 萬倍)



圖六. CZTS 薄膜的 SEM(Top-view)(6 萬倍)



圖七. CZTS 薄膜的 SEM(Cross-section)

肆、参考文献

- [1]D.B.Mitzi, O.G.Gunawan, T.K.Todorov, K.Wang,and S.Guha,”The path toward a high-performance solution-processed Kesterite solar cell.” Solar Energy Materials & solar cells, 95 (2011) 1421-1436.
- [2]Visoly-Fisher, S.R.Cohen, A.Ruzin, D.Cahen,”How polycrystalline devices can outperform single-crystal ones: thin film CdTe/CdS solar cells”, Adv.Mater. 16 (2004) 879-883.
- [3]M.A.Green, K.Emery, Y.Hishikawa, W.Warta,”Solar cell efficiency tables (version 36), Prog. Photovoltaic:Res. Appl. 18 (2010) 346-352.
- [4]S.R.Taylor, S.M.McLennan,”The continental crust: its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rock,” Blackwell Scientific Publication, oxford, (1985) P1-312.
- [5]M.Kasuya, Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan, Water. Sci. Technol. 42 (2000) 147-155
- [6]K.Ito, T.Nakazawa,”Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films”, Jpn, J.Appl.phys. 27 (1988) 2094-2097.
- [7]K.Jimbo, R.Kimura, T.Kamimura, S.Yamada, W.S.Maw, H.Araki, K.Oishi, H.Katagiri, Cu₂ZnSnSe₄-type thin film solar cells using abundant materials, Thin solid film 515 (2007) 5997-5999.
- [8]H.Katagiri, K.Jimbo, M.Tahara, H.Araki, K.Oishi, The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells, Mater.Res, Soc.Symp Proc. 1165 (2009) M04-01.
- [9]H.Katagiri, K.Jimbo, S.Yamada, T.Kamimura, W.S.Maw, T.Kamimura, W.S.Maw,

T.Fukamo, T.Ito, T.Motohiro, Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cell by using preferential etching Technique, *Appl.phys. Express* 1.(2008) 41201 (299).

[10]H.Katagiri, K.Jimbo, W.S.Maw, K.Oishi, M.Yamazaki, H.Avaki, A.Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin solid Films* 517 (2009) 2455.

[11]T.K.Todorov, K.B.Reuter, D.B.Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, *Adv.Mater.*22 (2010) E156-E159.

[12]D.AaronR.Bark house, O.Gunawan, T.Gokmen, T.K.Todorov, and D.B.Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ solar cell. *Prog.Photovolt:Res. Appl.* (2011) DOI: 10, 1002/pip 1160.

[13]P.M.P. Salomé^{a,*}, J. Malaquias^a, P.A. Fernandes^{a,b}, M.S. Ferreira^{a,1}, J.P.Leitão^a, A.F. da Cunha^a, J.C González^c, F.N. Matinaga^c, G.M. Ribeiro^c, E.R. Viana^c, The influence of hydrogen in the incorporation of Zn during the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95(2011)3482-3489.

伍、附註

國際會議(研討會)發表:

Tsung-Ming Chen, Shan-Ming Lan, Wu-Yih Uen, You-Ming Chen, Jia-Xian Zeng, and Hou-Ying Huang,” Fabrication of CZTS thin films by AP-MOCVD”
International Electron Devices and Materials Symposium(IEDMS), November 29-30, 2012, Kaohsiung, Taiwan.

國內研討會發表:

陳宗旻, 籃山明, 溫武義, 洪慧芬, 黃厚穎, 葉庭竹, 陳又銘, 曾家賢 “利用 AP-MOCVD 與電子束蒸鍍技術合成 CZTS 薄膜”, 2013 物理年會, 1/29-1/31, 花蓮.
(審查中)

**IEDMS
2012**

IEDMS 2012

International Electron Devices and Materials Symposium

| Program |

Kaohsiung, Taiwan

November **29-30**, 2012

Organizers

I-Shou University
Electronics Device and Materials Association

Co-Organizers

National Science Council
Engineering and Technology Promotion Center, National Science Council
National Applied Research Laboratories
Green Technology Invention Society
Nano Facility Center, National Chiao Tung University
National Program on Nano Technology



CP43	Charge Retention Characteristics under Hot Hole Injection in Non-Overlapped Implantation nMOSFETS Chao-Fu Chen, C. H. Hsiao, S. W. Chou, and E. S. Jeng Chung Yuan Christian University, Taiwan
CP44	The Application of High Refractive Index of Titanium Dioxide Film to enhance the Extraction Rate of Flexible UV LED Light Fuh-Shyang Juang, Guan-Zhi Chen, Shu-Mei Chang, Jung-Ting Lin, Zhen-Yu Hu, Wei-Ping Chu National Formosa University, Tahan Optoelectronics Co., Ltd., National Taipei University of Technology, Taiwan
CP45	Structural property of InAs Nanowires Grown by GSMBE Wei-Chieh Chen, Li-Hsing Chen, Yan-Ting Lin, and Hao-Hsiung Lin National Taiwan University, Taiwan
CP46	Fabrication of CZTS thin films by AP-MOCVD Tsong-Ming Chen, Shan-Ming Lan, Wu-Yih Uen, You-Ming Chen, Jia-Xian Zeng, and, Hou-Ying Huang Chung Yuan Christian University, Institute of Nuclear Energy Research Solar Energy Program, Taiwan
CP47	Fabrication of compact grease detecting system using Indium Tin Oxide(ITO) interdigital devices Ya-Jhu Liao, Jui-Fu Cheng, Pei-Yi Lin, Yau-Wei Tian, Ting-Chu Yeh, Hui-Ling Kao Chung Yuan Christian University, National Army Academy, Taiwan
CP48	Nanostructures on AlGaInP-based LEDs prepared by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method. R. F. Chang, S. C. Shei, M. Lo, and, H. X. F. Zeng Nation University of Tainan, Aceplux Optoelectronic Incorporation, National Cheng Kung University, Taiwan
CP49	Reducing Contact Resistance of Organic Thin-Film Transistor by Using Planar Structure Ching-Lin Fan, Wei-Chun Lin, Yu-Zuo Lin, Min-Chi Shang, Bo-Jyun Li, and Chao-Hung Huang National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan
CP50	Preparation of Porous-Silicon Thin-Films with Si Nano-Particles for Development of Optical-Sensing Devices Kuen-Hsien Wu, Sheng-Chun Lin and Tsung-Han Liu Southern Taiwan University of Science and Technology, Taiwan

Fabrication of CZTS thin films by AP-MOCVD

Tsung-Ming Chen¹, Shan-Ming Lan^{1*}, Wu-Yih Uen¹, You-Ming Chen¹, Jia-Sian Zneg¹, and Hou-Ying Huang²

¹Department of Electronic Engineering, Chung Yuan Christian University, Chung-Li 32023, Taiwan, R.O.C.

²Institute of Nuclear Energy Research Solar Energy Program, P.O. Box 3-11, Langtan 32500, Taiwan, R.O.C.

Phone No.: (03)2654636, Fax No.:(03)2654699, e-mail:lanshan@cycu.edu.tw

Abstract

For the first time, atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition is used to deposit Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films on silicon substrates. The film structure is analyzed using the X-ray diffraction spectra of CZTS and the Raman spectrum. Moreover, the surface morphology and the grain size of CZTS are characterized by scanning electron microscope (SEM) images. So that we can know the data of CZTS thin film, and is success to build up at the first step.

Keywords: AP-MOCVD, CZTS, Sulfurization.

Introduction

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film is one of the most viable materials for low-cost solar cells compared to the CIGS because of the indium(In) is required for the latter. The content of indium is only about 1x10⁻⁵ % in the earth's crust and has become in shortage due to the wide use in industry. On the other hand, the CZTS-based thin-film solar cells can be produced from the materials which are abundant in earth. CZTS has a band-gap energy of 1.45 eV and an absorption coefficient of over 10⁴ cm⁻¹[1]. Fabrication of CZTS has been studied by several groups by using different methods, such as sputtering [2] and a hybrid solution-particle approach [3]. Todorov et al [3] used the hybrid solution-particle approach for preparing Cu₂ZnSn(S,Se)₄ where the precursor film was spin-cast from a hydrazine-based slurry of Cu-Zn-Sn chalcogenide. They achieved a world record efficiency of 9.7% for the cells fabricated. The advantages of atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition (AP-MOCVD) technology are: high-speed, mass production possible, and easy to control the parameter. We use the AP-MOCVD system to study the fabrication of CZTS thin films on Si substrates from an economic viewpoint since there are still many experimental parameters left to be resolved before the application of this material.

Experimental

First, the ZnS thin film was deposited on the silicon substrate by using the home-made AP-MOCVD system with a water-cooled vertical reactor, the schematic of it is shown in Fig. 1. The thickness of ZnS thin film is about 3500 Å recognized by the SEM image. Then, we used an sputtering system to deposit a copper film upon the ZnS thin film, and the thickness of copper film is 1000 Å. Finally, we used an electroplating method to grow a tin film upon the copper film, and the thickness of tin

film is 1500Å and therefore the structure of Sn/Cu/ZnS/Si was formed. The ideal ratio of Sn:Cu:ZnS for obtaining stoichiometric CZTS (Cu:Zn:Sn:S=2:1:1:4) film is reported to be about 1.5:1:3.3 [4], which has been followed by our experiments.

Because the tin film will evaporate when the sulfurization is conducted at high temperatures of about 500 °C, we therefore sulfurized the film surface at a lower temperature of about 300 °C for 30 minutes to avoid the above-mentioned problem. N₂ is used as the carrier gas H₂S. After the sulfurization process, the structure SnS/Cu/ZnS/Si was achieved.

A high-temperature sulfurization at about 575 °C was finally performed for 30 minutes to make the separate stacking of Sn and Cu films transform into the CZTS film and the structure CZTS/Si was completed.

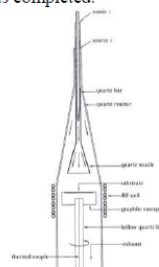


Fig. 1. Schematic of AP-MOCVD system.

Results and discussion

Fig.2 shows the XRD spectra of the CZTS film. From left to right, the XRD peaks of CZTS film was identified as (112),(200),(211),(220),(312), respectively [1]. However, it is hard to differentiate the XRD peaks corresponding to copper and tin sulfides from those of the CZTS film [1]. So, we used the Raman spectrum analysis to further examine the peaks of CZTS and to specify correctly the XRD spectra of CZTS film.

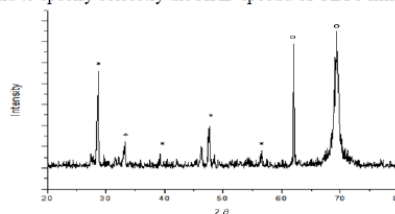


Fig. 2. XRD spectra of a CZTS film.(*:CZTS,o:Si).

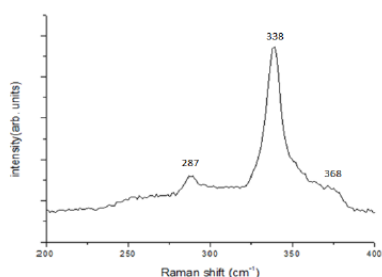


Fig. 3. Raman spectrum of the CZTS film.

As shown in Fig. 3, CZTS Raman peaks at 287, 338, and 368 cm^{-1} are observable. However, the Raman peaks related to copper and tin sulfides are absent. Therefore, Raman spectroscopy might reflect that copper and tin sulfides phases were not formed in our CZTS film and all the XRD peaks appearing in Fig. 2 can be considered to result from CZTS and the film fabricated is CZTS without the phases of Cu_2S or SnS . [5] It should be noted that the Raman signals of ZnS is quite weak and difficult to be detect [1].

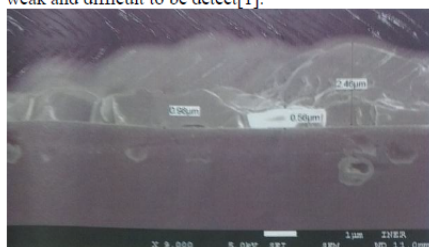


Fig. 4. SEM cross-sectional view of CZTS film.

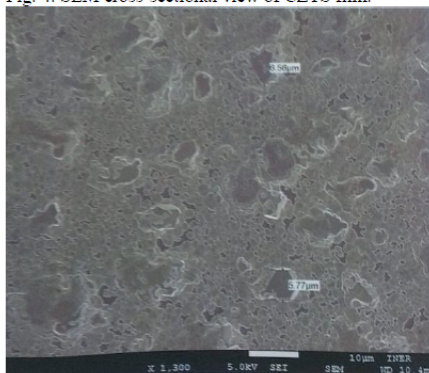


Fig. 5. Top-view SEM image of CZTS film.

Figs. 4 and 5 show the cross-sectional and top-view SEM images of CZTS film. As demonstrated in Fig. 4, the thickness of CZTS film is about 1-2.4 μm , and from Fig. 5 the grain size of about 5.7 - 6.6 μm can be recognized for CZTS film. It can be seen that during the sulfurization the conversion of CuZnSn

metal stack into the CZTS caused an expansion of volume [6]. Some issues are left to be solved, such as the grains with different sizes merged together and therefore resulted in a film with uneven surface. Also the merging of grains was not complete, causing the presence of uncovered regions of film where the substrate was observed. Possible reasons of these problems have been analyzed. One possibility is suggested to that the temperature of sulfurization was elevated too fast from 300°C to 575°C, the processing was completed in about 10 minutes, which might cause an uneven film surface. It's an important future work to optimize the sulfurization conditions.

Conclusions

It's the first time, we succeed to use the AP-MOCVD technology to deposit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films on silicon substrates. Then, the XRD peaks of CZTS film was identified as (112), (200), (211), (220), (312), respectively, and CZTS Raman peaks at 287, 338, and 368 cm^{-1} are observable. Finally, we used the SEM to observe the grain size and the cross-sectional view of CZTS. So, the CZTS thin film is success to build up at the first step. It's the future work to optimize the sulfurization conditions to complete the device of CZTS solar cells, and to measure the efficiency of CZTS solar cells.

Acknowledgement

This research is supported under the Republic of China Institute of Nuclear Energy Research No.1012001INER033. And the Republic of China National Science Council through Grant No. NSC 99-2632-E-033-001-MY3..

References

- [1] Francesco Biccari, Rosa Chierchia, Matteo Valentini, Pietro Mangiapane, Enrico Salza, Claudia Malerba, Cristy Leonor Azanza Ricardo, Loredana Mannarino, Paolo Scardi, Alberto Mittiga, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells by sulfurization of evaporated precursors", *Energy Procedia* 10 (2011) 187 – 191.
- [2] Kazuo Jimbo, Ryoichi Kimura, Tsuyoshi Kamimura, Satoru Yamada, Win Shwe Maw, Hideaki Araki, Koichiro Oishi, Hironori Katagiri, "Cu₂ZnSnS₄-type thin film solar cells using abundant materials", *Thin Solid Films* 515 (2007) 5997–5999.
- [3] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber", *Adv. Mater.* 2010, 22, E156–E159.
- [4] Hironori Katagiri, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells", *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 426–432.
- [5] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha, "Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering", *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7600– 7606.
- [6] Shafaat Ahmed, Kathleen B. Reuter, Oki Gunawan, Lian Guo, Lubomyr T. Romankiw, and Hariklia Deligianni, "A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell" *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 253–259.