

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

單一相 CZTS 薄膜的製備及其化學組成與微細結構之控制

Preparation of Single-Phase CZTS Thin Films and the Control of
Chemical Composition and Microstructure

計畫編號：1012001INER032

受委託機關(構)：國立中山大學材料與光電科學學系

計畫主持人：曾百亨 教授

聯絡電話：0986668701

E-mail address：baeheng@faculty.nsysu.edu.tw

核研所聯絡人員：黃厚穎

報告日期： 101 年 11 月 30 日

目 錄

目錄.....	I
中文摘要	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的	3
一、文獻回顧.....	4
(一) $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 材料特性	4
1. 結晶結構	4
2. 二次相	6
3. 電性	7
4. 光性	8
5. 薄膜製程	10
貳、研究方法與過程	13
一、研究方法與過程.....	13
二、分析方式.....	14
參、主要發現與結論	15
一、XRD、RAMAN 分析.....	15
二、EPMA 定量分析	17
三、光性量測.....	19
四、電性分析.....	23
五、顯微結構.....	25
六、結論	27
肆、參考文獻	29

中文摘要

我們採用 Sub/Zn/Sn/Cu/Se 元素疊層作為前驅物，於硒氣氛下將基板升溫至 550°C 持溫 30 分鐘進行硒化，已成功鍍製單一相 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (以下簡稱 CZTS) 薄膜。在設定比例 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.85\sim 0.9$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ 以及 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.3\sim 1.5$ 下可以得到單一相 CZTS 薄膜，在 X 光繞射圖下顯現三支 CZTS 繞射峰，分別為 $27.15^\circ(112)$ 、 $45.15^\circ(204)$ 、 $53.55^\circ(312)$ ；拉曼光譜圖的拉曼位移(Raman shift)顯現出 CZTS 的 A_1 mode 的信號峰值會隨著薄膜組成而有線性的位移；光性及電性方面，其能隙值介於 $0.8\text{eV}\sim 1.03\text{eV}$ 間，電阻率介於 $0.02\sim 0.06\Omega\cdot\text{cm}$ 。

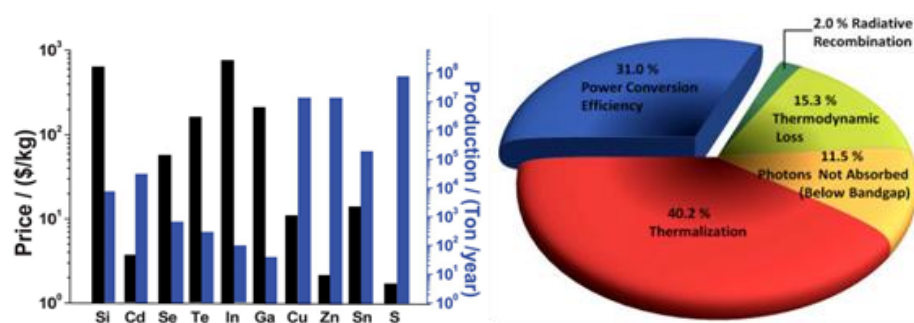
Abstract

In this study, Zn/Sn/Cu/Se is stacked as a precursor on the soda-lime glass substrate. The substrates are then heated to 550°C and held for 30 minutes for selenization. By suitable adjusting the composition of precursor, single-phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (hereinafter referred to as CZTS) films have been successfully synthesized through this process. The precursors with atomic ratio of the $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.85\sim 0.9$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ and $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.3\sim 1.5$ can lead to the formation of single-phase CZTS film. Since phase identification of the CZTS material cannot be simply accomplished by XRD and Raman spectroscopy, the measurements of bandgap and composition variations are also included for verifying pure phase of CZTS in the selenized films. Our results from Raman spectra of CZTS also show the monotonic dependence of the shift of Raman peak with A1 mode vibration.

壹、計畫緣起與目的

2011年3月日本大地震、海嘯造成的核電廠安全問題，使大家重新省思能源安全問題。核電無法完美的解決核廢料、輻射污染等問題，還是需要較安全可靠的替代性能源；而太陽能為安全、潔淨的能源，目前已漸漸被大家所重視並研究。

以銅銦鎵硒($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, CI(G)S)為主吸收層的薄膜太陽電池效率已達到 20.3%；但 CI(G)S 中選用的銦和鎵在地殼中存量稀少且具有毒性，而光電產業對於這兩種元素有一定的需求量，使其價格偏高，在商業量產的考量下，製造成本的問題隨之浮上檯面。近年來 CZTSe 的發展備受矚目，其利用 2 族元素 Zn 和 4 族元素 Sn 取代 3 族元素 In 和 Ga；如(圖一 a)所示，Zn、Sn 在地球上的含量多、毒性小和相對價格便宜，且 CZTSe 為直接能隙半導體，如(圖一 b)所示，其理論效率高達 31%；因其具有高吸收係數 ($>10^4/\text{cm}$)和材料結構、能隙(E_g)與 CIGS 相似等等優勢，讓 CZTSe 薄膜太陽電池俱發展潛力。



圖一 (a)常用太陽電池材料存量及價格 (b)CZTSe 理論效率

目前製備 CZTSe 的方法主要分為真空跟非真空製程，真空製程有共蒸鍍(效率 9.15%)、濺鍍硒化(3.2%)，非真空製程有水熱法、

電鍍、水溶液法(效率 9.6%)、脈衝雷射沉積，本研究以濺鍍硒化法(二階段製程:濺鍍前驅物層加上硒化步驟)作為 CZTSe 單一相薄膜製程之研究。

一、文獻回顧

(一) $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 材料特性

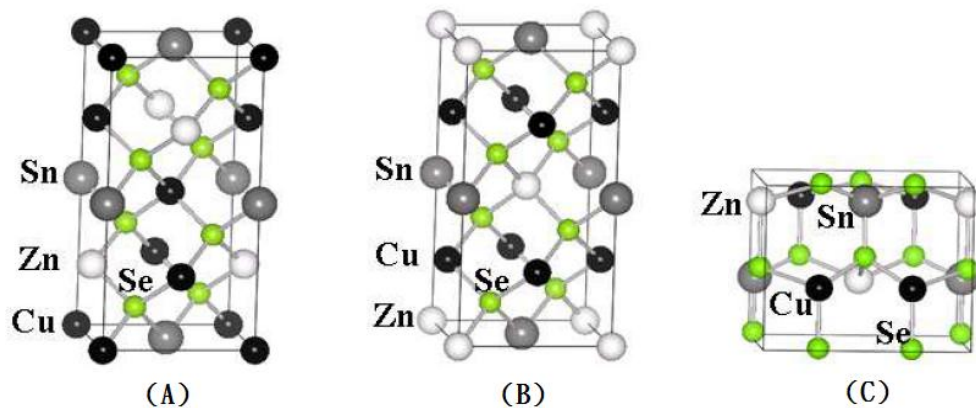
1. 結晶結構

CZTS 結構與 CIGS 黃銅礦(Chalcopyrite)結構相似，研究討論 CZTS 主要有 Kesterite (KS)、Stannite (ST)、Wurtz-Stannite (PMCA)三種結構存在，晶格排列如(圖二)所示 [3]，由於 Cu-Se、Zn-Se 和 Sn-Se 的鍵結強度在上述三種結構中不同，導致不同的晶格常數如(表一) [3]和能隙值 (E_g)，其中理論計算 KS、ST 和 Wurtz-Stannite 能隙值分別為 0.96 eV、0.82 eV 和 0.79 eV，而以 Sn-Se 的鍵長較短鍵結較強，為 CZTSe 主要結構 [4]，且因在移動原子在 Cu 和 Zn 平面所需 9.1 meV/atom，在 Cu 和 Sn 平面上移動需 77 meV/atom [5]，再者因 Cu 和 Sn 的化學性質和原子大小較 Cu 與 Zn 不匹配 [6]，其所造成的體積變化分別為 1.8%和 0.3%，故在三種結構中主要區別在於 Cu 和 Zn 原子排列差異 [5]，其中以 KS 結構的形成能(Formation energy)最低，

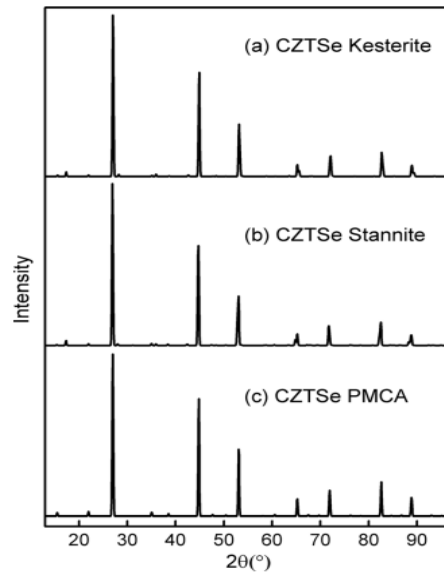
為最穩定的結構狀態，但構成 ST 結構的形成能約略高於 KS 結構 3meV/atom 左右，KS 與 ST 結構常伴隨著同時存在，此外亦可發現部分非規則性的 Cu、Zn 原子排列在 KS (001)面中的 Wurtzite-Stannite 結構，形成能量較 KS 大 9.1meV/atom [7]，由此三種結構的 XRD 繞射圖亦無法判斷，如(圖三) [8]，然而目前尚未有研究指出，KS 或 ST 單一結構對 CZTSe 薄膜品質和效率的直接關係。

		$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	cla	$d(\text{Cu-X})$	$d(\text{Zn-X})$	$d(\text{Sn-X})$
CZTSe	kesterite	5.731		11.423	1.99	2.415	2.500	2.595
	stannite	5.729		11.385	1.99	2.400	2.494	2.621
	wurtz-stannite	8.091	6.992	6.646		2.411	2.498	2.608
CZTS	kesterite	5.468		10.942	2.00	2.313	2.367	2.460
	stannite	5.465		10.943	2.00	2.308	2.373	2.488
	wurtz-stannite	7.709	6.686	6.3675		2.312	2.374	2.489

表一 CZTS 和 CZTSe 晶格常數與鍵長



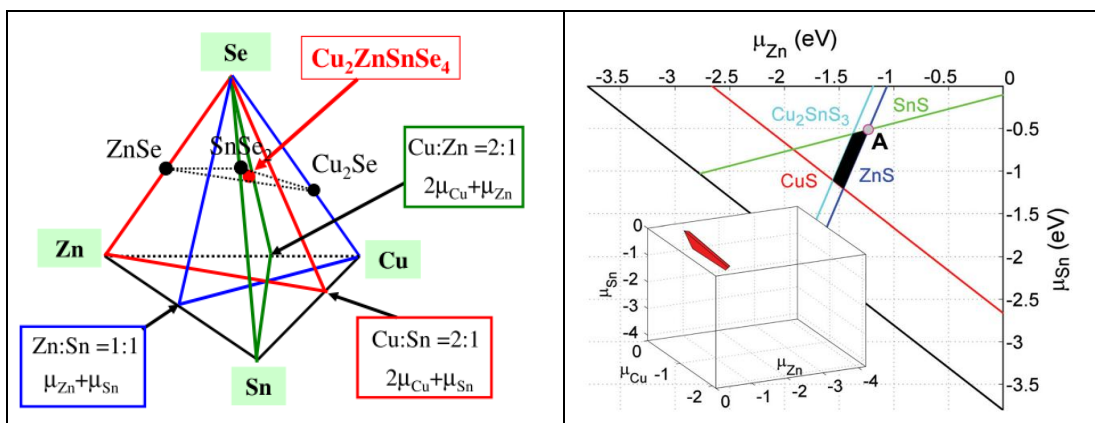
圖二 CZTSe 結構(A) Kesterite (B) Stannite(C)Wurtz-Stannite



圖三 比較 KS、ST 和 PMCA 結構的 XRD 峰值

2. 二次相

在 CZTSe 四元化合物薄膜生長過程中，容易伴隨著二元化合物(Cu_xSe 、 ZnSe 、 SnSe)、三元化合物(Cu_2SnSe_3)產生 [9]，其薄膜生長的單相區域相對 CIS、CIGS 來得較為狹窄如(圖四)，故在 CZTSe 的薄膜生長過程中，如何避免二次相產生以及其對薄膜電性和品質的影響相當重要，這也顯示製備 CZTSe 單一相薄膜的困難度。由(圖五) [6]顯示出，CZTSe 的單相區範圍沿著 Zn 化學能(μ_{Zn})穩定存在，可推論出 Zn 的含量對二次相產生較 Cu、Sn 大，Zn-rich 易產生 ZnSe，Zn-poor 易產生 Cu_2SnSe_3 。



圖四 Cu-Zn-Sn-Se 四元擬相圖

圖五 CZTSe 擬相圖

3. 電性

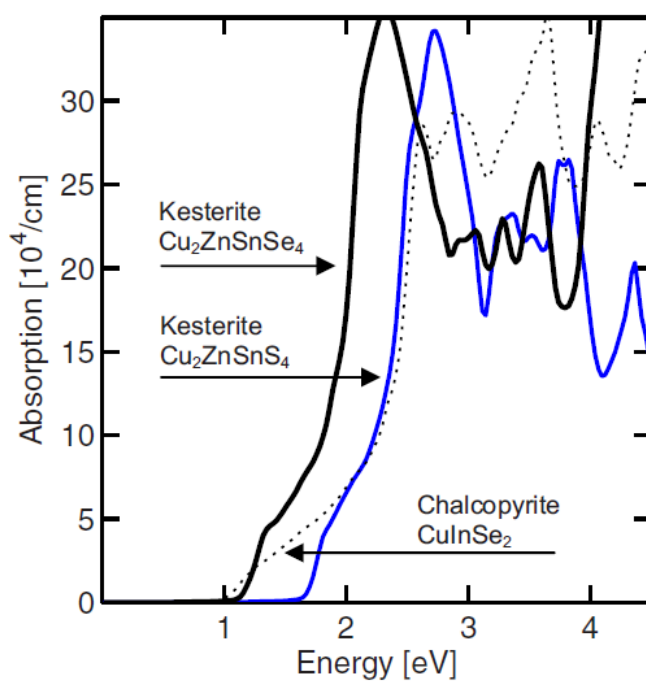
CZTSe 為直接能隙半導體，其能隙值(E_g)備受爭議約在 0.94~1.56 eV [10、11]，推論其能隙值的大小受材料組成和二次相影響 [12、13]，而單一相的 CZTSe 理論計算推估其能隙值落在 0.96 eV 左右 [5]， Cu_xSe 能隙值 2.2 eV [12]、 ZnSe 能隙值 2.83 eV [7]、 SnSe 能隙值 0.9eV [14]、 SnSe_2 能隙值 1.02 eV [14] 以及 Cu_2SnSe_3 能隙值 0.8~1.1 eV [15、16]，但理論計算 Cu_2SnSe_3 能隙值在 0.4 eV [17]，由(表二)指出一些常見二元化合物及三元化合物能隙值和導電型態，其中值得注意的 ZnSe 和 SnSe_2 為 n-type 導電型態，與 CZTSe p-type 相反。

	R ($\Omega\text{-cm}$)	Mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	type	E_g (eV)	Ref.
CZTSe	10	40~55	P		[18]
SnSe	0.14	150	P	0.9	[14]
SnSe ₂	10	30	N	1.02	[14]
ZnSe			N	2.83	[10]
Cu _x Se	1.4×10^{-3}		P	2.23~2.4	[19]
Cu ₂ SnSe ₃	0.18	3~10	P	0.84	[16]

表二 CZTSe、Cu_xSe、ZnSe、SnSe 與 Cu₂SnSe₃ 能隙值與電性比較

4. 光性

吸收係數約為 10^4 cm^{-1} ，如(圖六)所示 [20]，在 CZTSe 的相鑑定上，由於 ZnSe 和 Cu₂SnSe₃ 結構與 CZTSe 相似 [11]，和 XRD 對金屬元素位置排列移動不敏銳，故不易使用 XRD 判斷 ZnSe、Cu₂SnSe₃ 和 CZTSe，但利用結構對稱性質不相同，可由 Raman 光譜判別，如(表三) [18、21、22、23、24]。



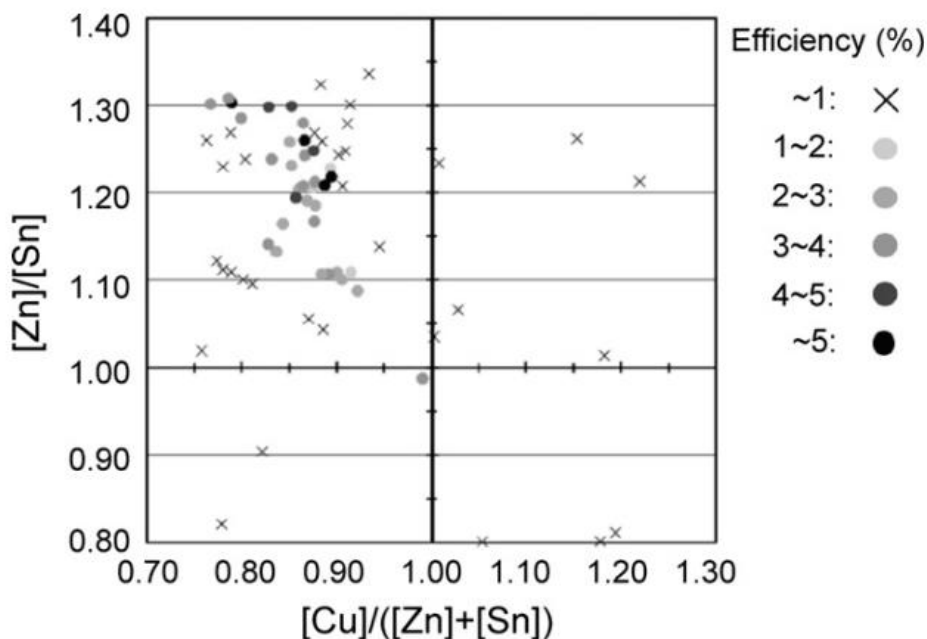
圖六 CIS、CZTS 與 CZTSe 吸收係數

	Raman shift (cm ⁻¹)
CZTSe	170~172、192~196、217、230~235、243~245
Cu ₂ SnSe ₃	147、180~182、230~236、251
SnSe	94~95、106、127、142~147、156、186
SnSe ₂	115、182~185
ZnSe	200、250~253
Cu _x Se	262~263
MoSe ₂	168、240、258、285、350

表三 CZTSe 常見 Raman 峰值

5. 薄膜製程

目前在 CZTSe 製程裡，主要組成範圍高效率組成以 Cu-poor 及 Zn-rich 為主，最高效率組成比例為 $Zn/Sn=1.2$ 和 $Cu/(Zn+Sn)=0.8$ ，如(圖七) [25]。



圖七 $Cu/(Zn+Sn)$ 與 Zn/Sn 對效率分佈圖

製備 CZTSe 的方法主要分為真空跟非真空製程，在一般薄膜真空製程裡，此製程可精確計算鍍率，維持薄膜高品質跟元素調控，然而在 CZTSe 面臨元素再蒸發的問題，增加了組成控制的困難度，其中元素 Zn 的高蒸氣壓，和 Sn 容易與 Se 形成化合物 SnSe，使得 Zn 和 Sn 的比例控制為主要關鍵。為了避免 Zn 和 Sn 的蒸發，可利用低溫($< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)

下成長 CZTSe 薄膜 [10、12、26、27、28]，可避免 CZTSe 高溫分解和增加 Zn 和 SnSe 的蒸氣壓，或是利用硒化過程中加入過量的 Sn [29]、SnSe、Se [30]，補足在薄膜成長過程逸失的 Sn 和 Se，和利用 N_2 和 Ar 增加壓力防止分解發生 [31]，以及在高溫下快速形成 CZTSe 以減少元素再蒸發，因其蒸氣壓 $SnSe > Cu_2SnSe_3 > Cu_2SnSe_4 > Cu_2ZnSnSe_4$ ，故快速 CZTSe 有助於減少 Sn 的控制，文獻進一步推測其反應方程式為 $CZTSe \leftrightarrow Cu_2Se + ZnSe + SnSe + Se$ [27、28、30]。而非真空製程中具有降低製程成本、適合大面積製作和薄膜生長快速等優點，但在組成控制上沒有真空系統來的準確，影響薄膜再現性。

真空系統主要可分為兩類，分別為蒸鍍和濺鍍，而非真空系統有電鍍、水溶液、hot injection、spray、screen printing、mono grain 等等，薄膜成長可利用一階段直接形成 CZTSe [32]，或以前驅物(Precursor)單元素 Cu、Zn、Sn 或其金屬二元硒化物(CuSe、Cu₂Se、ZnSe)和三元硒化物(Cu₂SnSe₃)等再硒化以形成 CZTSe 薄膜，(表四)為目前高效率 CZTS_{1-x}Se_x 的組成條件與效率比較。

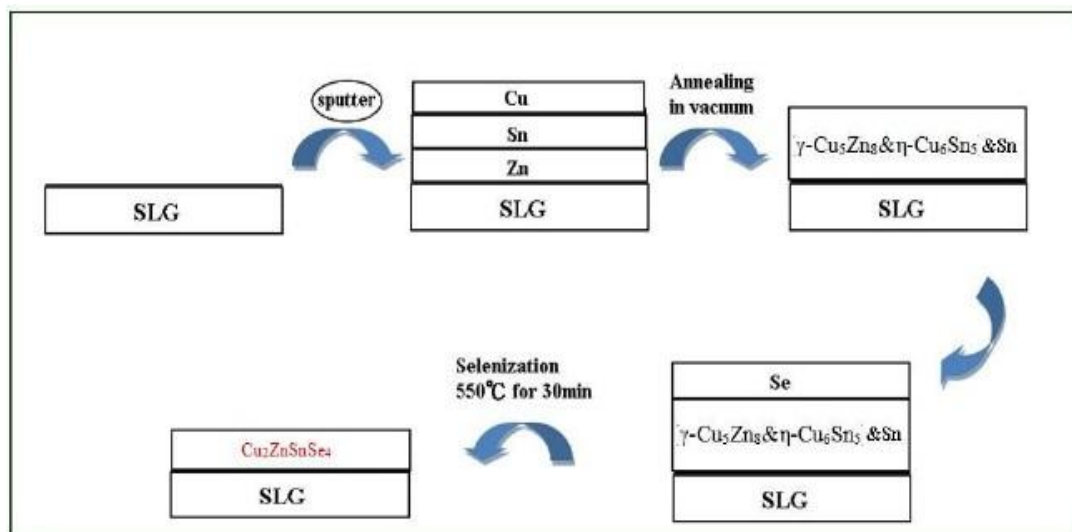
	CZTS _{0.03} Se _{0.97}	CZTS e	CZTSS e	CZTS _{0.15} Se _{0.85}	CZTS	CZTSe (ideal)
Cu/(Zn+S n)	0.8	0.86	0.79	0.91	0.78	
Zn/Sn	1.2	1.15	1.1	1.2	1.35	
V _{oc} (mV)	423	377	430	390	567	710
J _{sc} (mAcm ²)	38.7	37.4	31.2	31.5	22	51.4
FF	61.9	64.9	53.9	49	58.10	84.8
η(%)	10.1	9.15	7.23	6	7.3	31.0
Rs (Ω-cm ²)	1.43		4.93	2.8	4.10	
E _g (eV)	1.04	0.96		1.1	1.48	0.94
Ref.	[33]	[34]	[35]	[36]	[37]	[1]

表四 高效率 CZTS_{1-x}Se_x 元件比較

貳、研究方法與過程

一、研究方法與過程

本實驗於鈉玻璃基板(簡稱 SLG)或是鍍有背電極鉬(Mo)的鈉玻璃基板上以濺鍍法成長鋅、錫、銅等元素前驅物，再送入真空腔體中進行硒化，在升溫過程中小段時間回火再升溫至 550°C 持溫 30 分鐘，實驗流程如(圖八)。文獻中指出，在 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.85$ 以及 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ 時會有較好的效率，又因為同時改變 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 以及 Zn/Sn 會造成變數過多而無法比較，因此本實驗在設計上分為兩組，一組試片為固定 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$ ，另一組試片為固定 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ ，各試片成分比例設定如(表五)。



圖八 CZTSe 薄膜成長流程圖

試片編號	0612	0712	0812	08512	0912	1012
Cu/(Zn+Sn)	0.6	0.7	0.8	0.85	0.9	1.0
Zn/Sn	1.2					
試片編號	0812	0813	0814	0815		
Cu/(Zn+Sn)	0.8					
Zn/Sn	1.2	1.3	1.4	1.5		

表五 各試片成分比例設定

二、分析方式

完成 CZTSe 薄膜生長之基板，利用熱探針來判別半導體的導電型態：p-type、n-type、四點探針量測 CZTSe 薄膜電阻率、吸收光譜儀(穿透光譜儀)量測薄膜的光穿透率(T%)、SEM 觀察薄膜表面型態、拉曼光譜及 X 光繞射做相鑑定，而薄膜成分以電子探針微區分析儀做分析，分析儀器型號如表六所示。

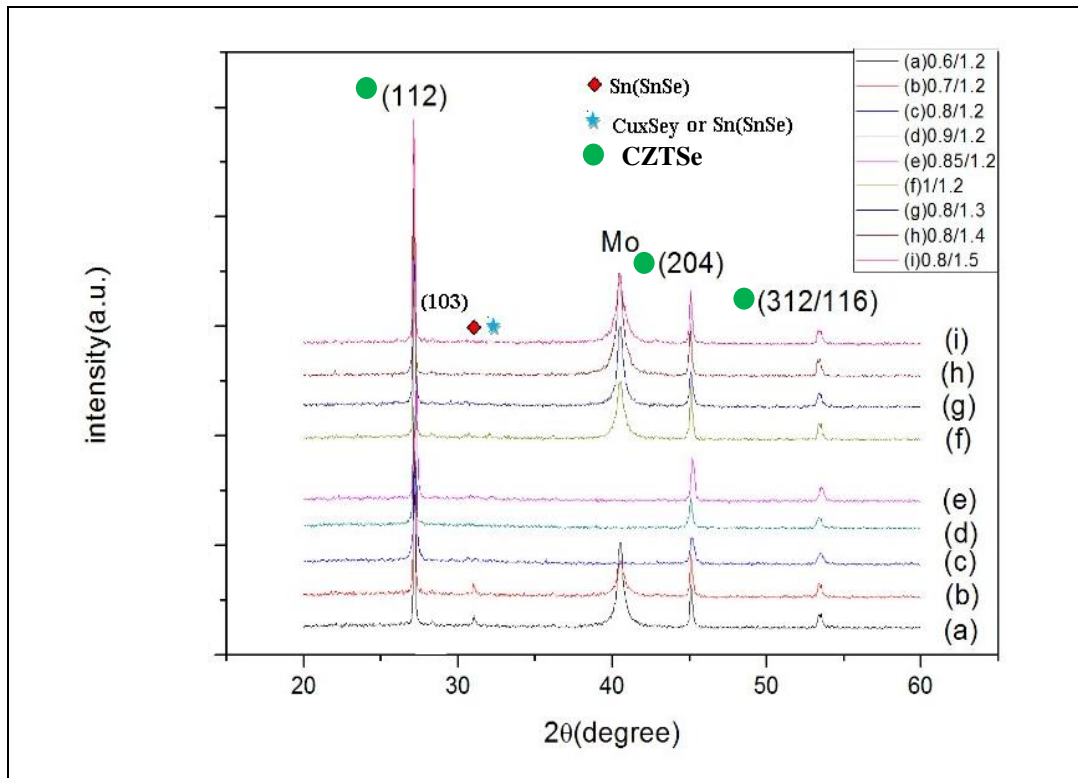
分析	項目	型號
電性	熱探針	HP-34401A
	四點探針(4-point)	TANDEL ENGINEERING
光性	吸收光譜儀	HITACHI U4100
特性 (相鑑定、 表面形貌)	掃描式電子顯微鏡(SEM)	JEOL JSM6700
	X 光繞射分析(XRD)	Bruker D8 Advance
	拉曼光譜(Raman)	HORIBA HR800
組成	電子探針微區分析儀(EPMA)	JEOL JXA-8900R

表六 分析儀器型號

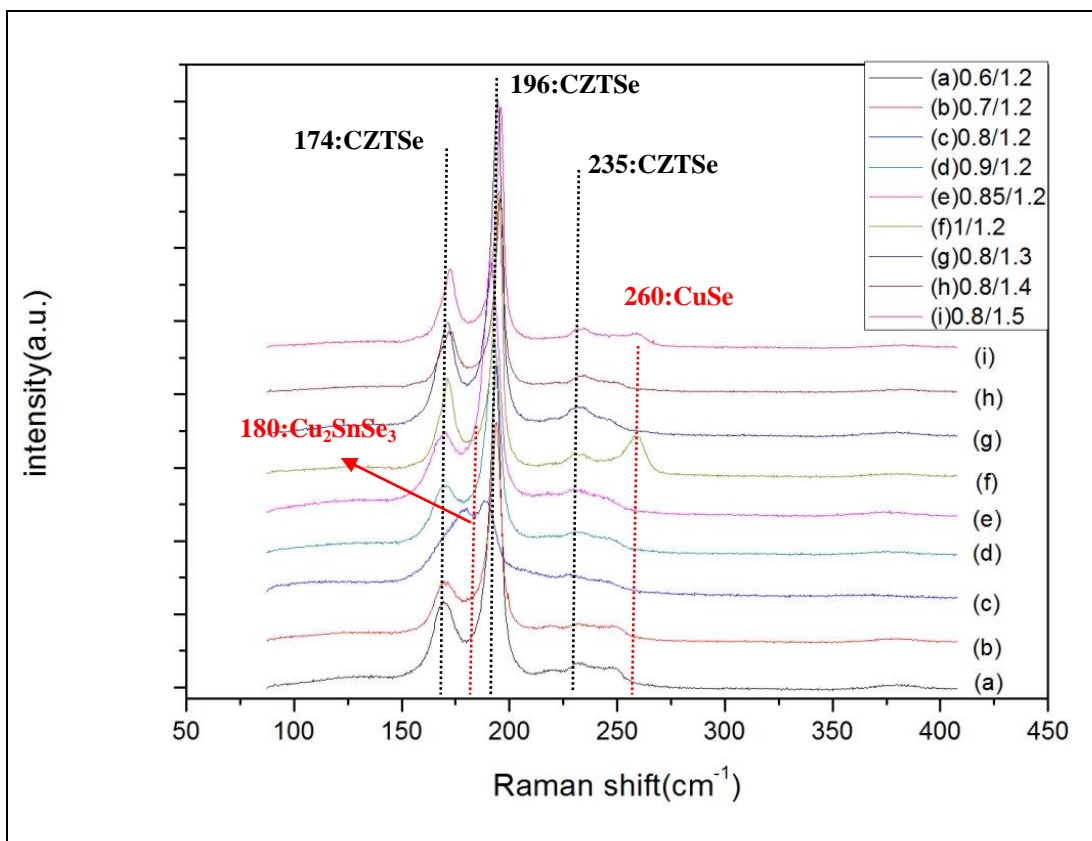
參、主要發現與結論

一、XRD、Raman 分析

由(圖九)可發現編號0612 & 0712此兩塊試片有明顯的二次相存在 $2\theta=31^\circ$ 應為SnSe相；另外搭配Raman做相分析(圖十)，編號0812試片有大量 Cu_2SnSe_3 相在 180cm^{-1} 的位置，而編號1/1.2的試片則出現CuSe相在 260cm^{-1} 的地方，綜合此兩種分析，得知在固定 $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ 下其較容易形成單一相CZTSe大約落在 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 0.8~1之間，而固定 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$ 下之 Zn/Sn 比例從1.3~1.5皆落在單一相範圍附近。

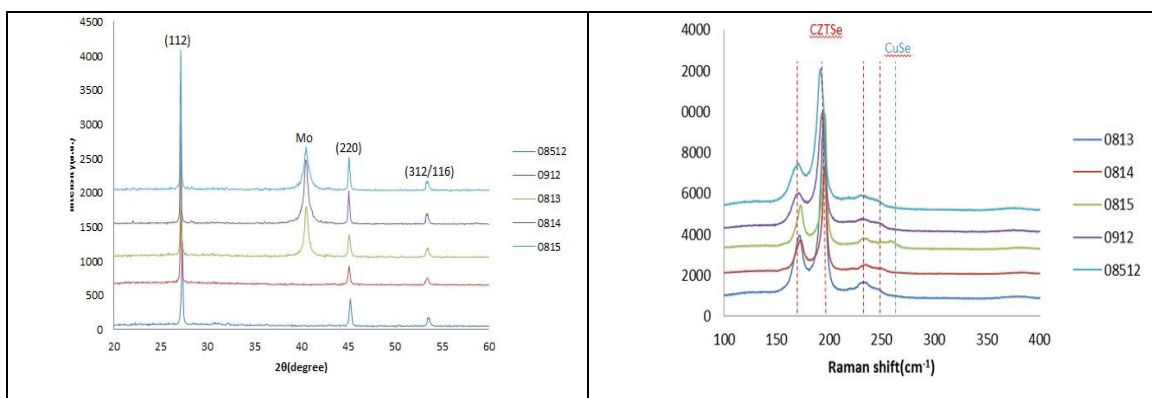


圖九 試片編號0612~1012、0813~0815 XRD圖



圖十 試片編號 0612~1012、0813~0815 Raman 圖譜

以下就接近單一相的試片來討論。接近單一相試片的 X 光繞射圖如(圖十一 a)所示，圖中三支皆為 CZTSe 繞射峰 $2\theta = 27.15^\circ(112)$ 、 $2\theta = 45.15^\circ(204)$ 、 $2\theta = 53.55^\circ(312)$ ，與文獻中所提相符；(圖十一 b)則為拉曼光譜圖，文獻中指出 CZTSe 的 Raman shift 主要出現在 $172\sim 173\text{cm}^{-1}$ 、 $194\sim 197\text{cm}^{-1}$ 、 $231\sim 235\text{cm}^{-1}$ 、 243cm^{-1} 顯現在薄膜表層主要為 CZTSe，二次相含量相對微少。



圖十一 (a) X 光繞射圖

(b) 拉曼光譜圖

此外也換算個別試片之峰值強度(112/204)&(112/312)之比例，由文獻[38]提到，在kesterite結構(112)/(204)的強度比2.5，(112)/(312)強度比約為4；而在stannite結構 (112)/(204)的強度比約為4，(112)/(312)強度比約為9。求得此九塊試片皆為stannite結構，如下(表七)所示：

試片編號	0612	0712	0812	08512	0912	1012	0813	0814	0815
強度比值									
(112)/(204)	3.2	3.5	3.5	3.0	3.8	3.7	4.0	4.0	4.0
(112)/(312)	9.2	9.2	7.2	8.0	9.1	10.3	8.9	11.5	12.7
晶格結構	Stannite								

表七 由XRD peak強度比值換算晶格結構

二、EPMA 定量分析

進一步對此兩組進單一相試片進行成分分析，各元素含量如(表八)所示，發現實際比例與所設定的比例不同，Cu/(Zn+Sn)比例上升且 Zn/Sn 比例下降，從各元素成分變動幅度可明顯看出 Zn 在薄膜中的原子數比例減少最多，而 Cu 與 Sn 的原子數則因 Zn 的原子數比例下降而上升，由(表八)可看出在相同溫度下 Zn 的蒸氣壓相較於 Cu、Sn 大上許多，因此推測是 Zn 在升溫過程中逸散而造成此比例變動。

試片編號 0813	設定 成分	實際 成分	組成 變動 (at%)	變動 幅度 (%)		試片編號 08512	設定 成分	實際 成分	組成 變動 (at%)	變動 幅度 (%)
Cu(at%)	22.22	24.52	+2.30	+10.4		Cu(at%)	22.97	25.99	+2.64	+11.5
Zn(at%)	15.70	13.13	-2.57	-16.4		Zn(at%)	14.74	11.85	-2.89	-19.6
Sn(at%)	12.08	14.42	+2.34	+19.4		Sn(at%)	12.29	13.38	+1.09	+8.9
Se(at%)	50.00	47.93	-2.07	-4.1		Se(at%)	50	48.78	-1.22	-2.4
Cu/(Zn+Sn)	0.8	0.89				Cu/(Zn+Sn)	0.85	1.01		
Zn/Sn	1.3	0.91				Zn/Sn	1.2	0.89		
試片編號 0814	設定 成分	實際 成分	組成 變動 (at%)	變動 幅度 (%)		試片編號 0912	設定 成分	實際 成分	組成 變動 (at%)	變動 幅度 (%)
Cu(at%)	22.22	23.42	+1.20	+5.4		Cu(at%)	23.69	25.15	+1.46	+6.2
Zn(at%)	16.20	13.49	-2.71	-16.7		Zn(at%)	14.35	11.21	-3.14	-21.9
Sn(at%)	11.58	14.79	+3.21	+27.7		Sn(at%)	11.96	14.94	+2.98	+24.9
Se(at%)	50.00	48.30	-1.70	3.4		Se(at%)	50	48.70	-1.3	-2.6
Cu/(Zn+Sn)	0.8	0.83				Cu/(Zn+Sn)	0.9	0.96		
Zn/Sn	1.4	0.91				Zn/Sn	1.2	0.75		
試片編號 0815	設定 成分	實際 成分	組成 變動 (at%)	變動 幅度 (%)						
Cu(at%)	22.22	23.21	+0.99	+4.5						
Zn(at%)	16.67	15.63	-1.04	-6.2						
Sn(at%)	11.11	13.15	+2.04	+18.4						
Se(at%)	50.00	48.01	-1.99	-4.0						
Cu/(Zn+Sn)	0.8	0.81								
Zn/Sn	1.5	1.19								

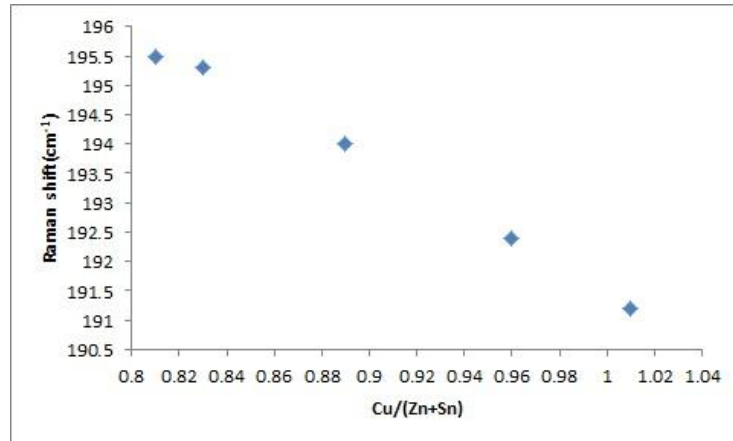
表八 各試片之 EPMA 組成分析結果與設定比例對照

拉曼光譜分析部分，將所得組成比例與 CZTSe 的 A_1 mode 拉曼位移做對照，如(表九)所示；有趣的地方是，在我們所做的五塊試片裡，將 CZTSe 的 A_1 mode 拉曼位移與 Cu/(Zn+Sn)作圖，發現了隨著 Cu/(Zn+Sn)下降，CZTSe 的 A_1 mode 拉曼位移

會增加，如(圖十二)，而且此現象並不會因為 Zn/Sn 不同而有變化。

Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	A ₁ mode(cm ⁻¹)	試片編號
0.89	0.91	194.0	0813
0.83	0.91	195.3	0814
0.81	1.19	195.5	0815
1.01	0.89	191.2	08512
0.96	0.75	192.4	0912

表九 組成與拉曼位移之對照

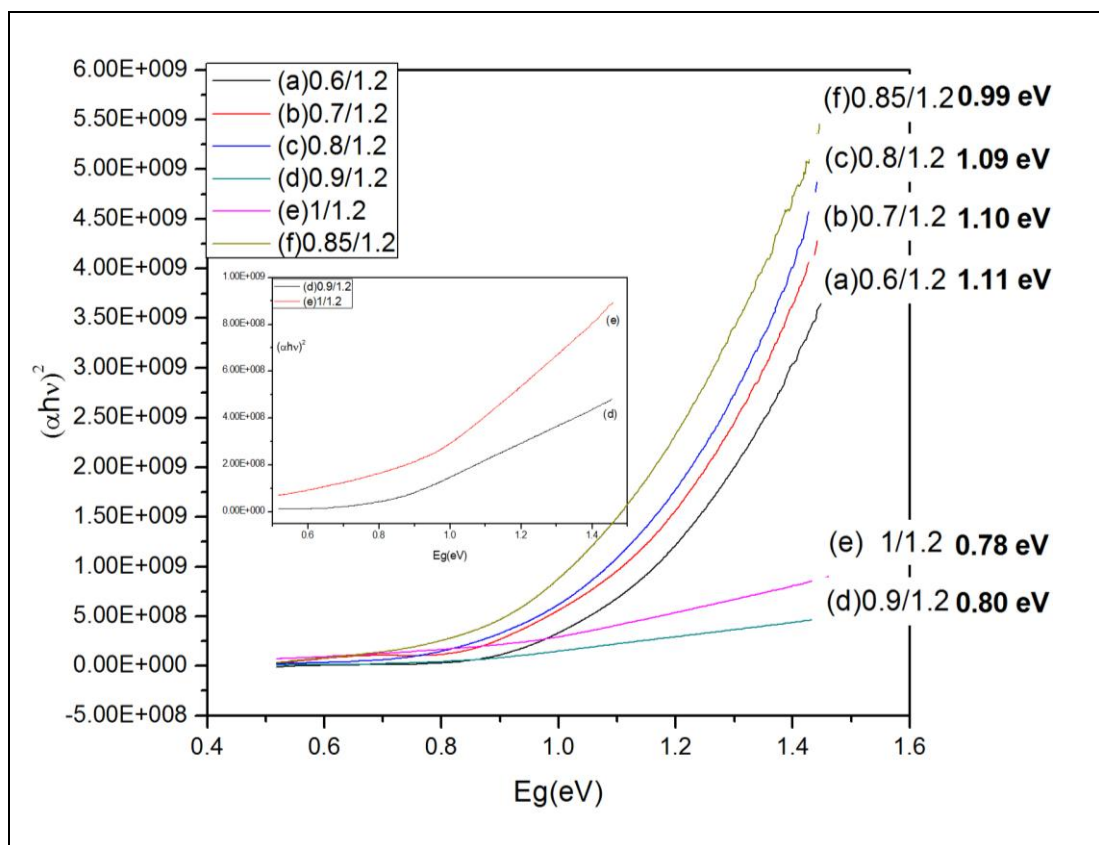


圖十二 CZTSe 的 A₁mode 拉曼位移隨 Cu/(Zn+Sn)之變化

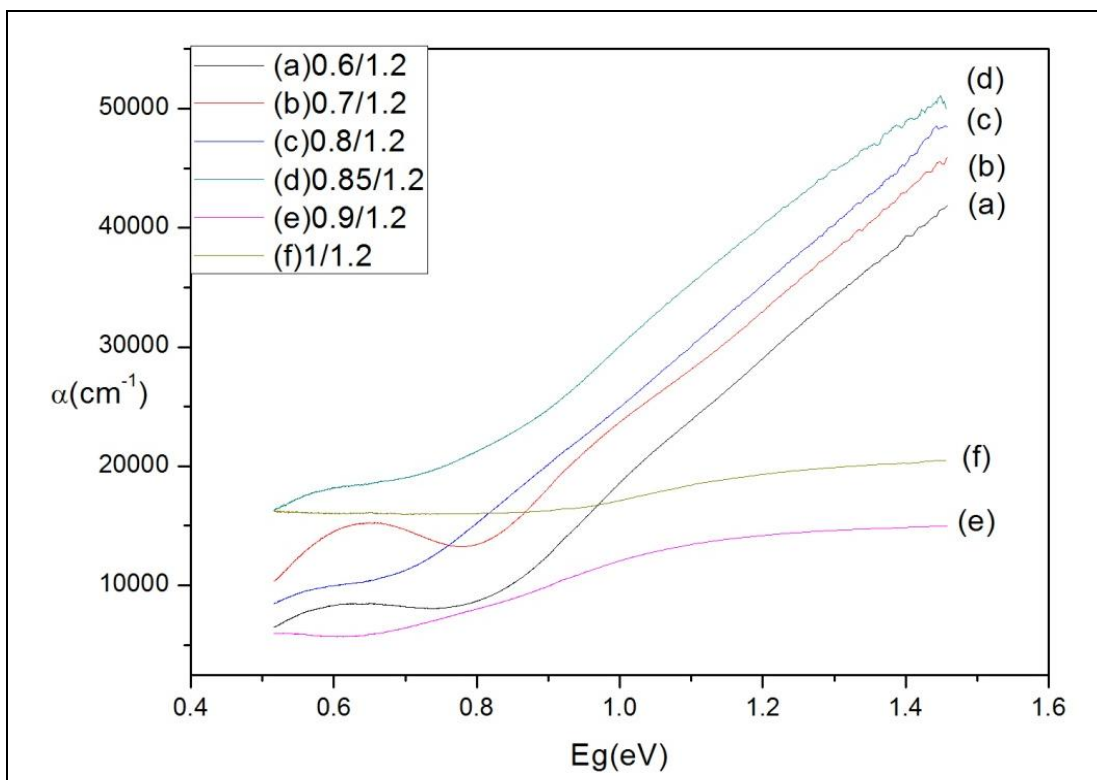
三、光性量測

將此九塊不同比例之試片做穿透光譜量測，將所得數據做計算轉換得到能隙值和吸收係數，由(圖十三 a & 圖十三 b) Zn/Sn=1.2 系列看出當銅比例由 0.6 遞增到 0.85 時時，能隙值隨著減小；而其中編號 0612&0712 之試片因在 XRD 裡有 SnSe 二次相存在(其能隙值為 1.26eV)，導致能隙值上升到 1.11eV。

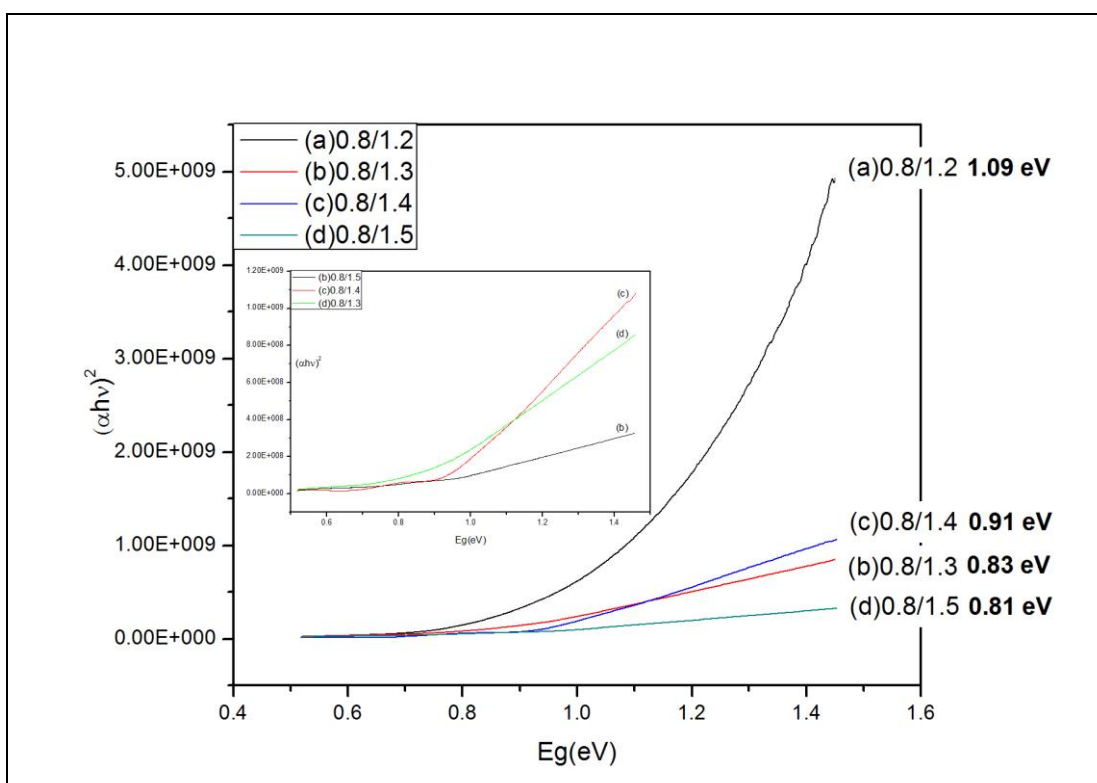
在 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$ 之一系列試片中編號 0813&0814&0815 三塊試片之光吸收係數和能隙值皆偏低(圖十四 a & 圖十四 b)；全部試片之光吸收係數比較如(圖十五)，編號 08512 試片為裡面最好的，若用做太陽電池元件主吸收層材料，其因吸收係數較高可以有效將太陽光譜吸收，可以減少此層膜厚度，減少材料用量，降低生產成本。



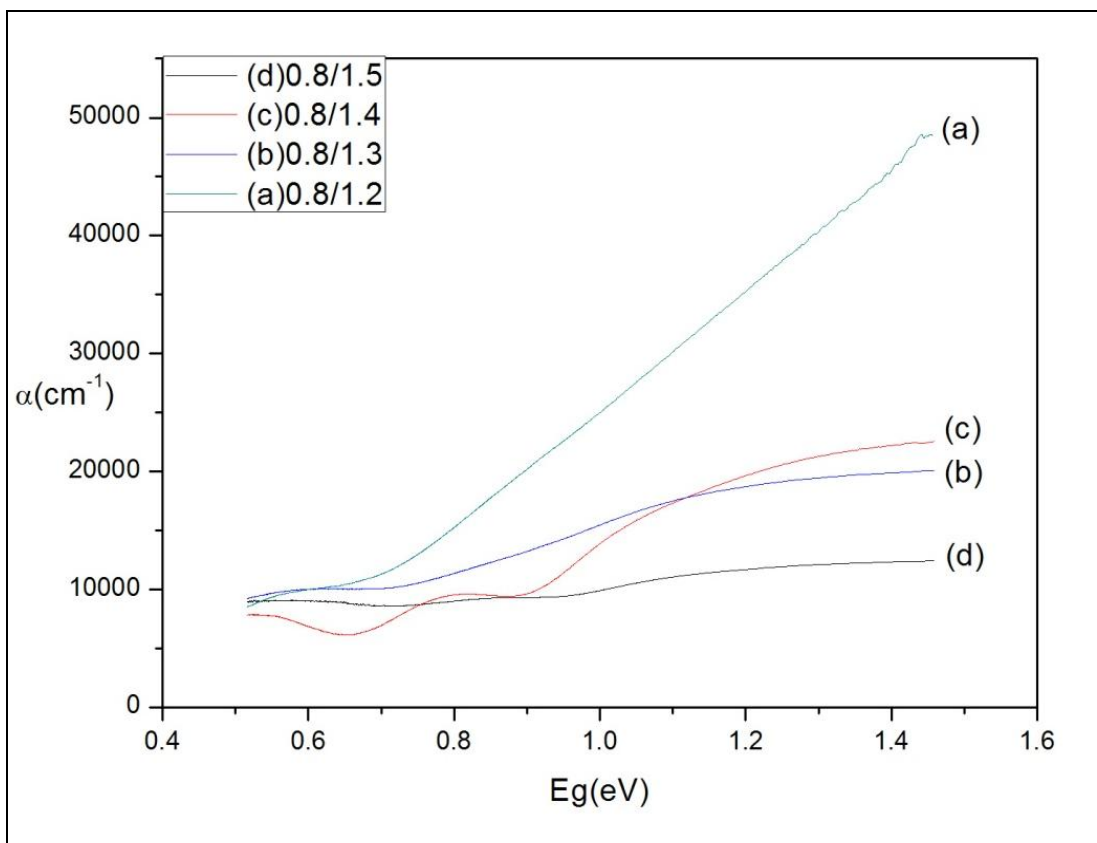
圖十三 (a) Zn/Sn 比 1.2 系列之能隙值比較



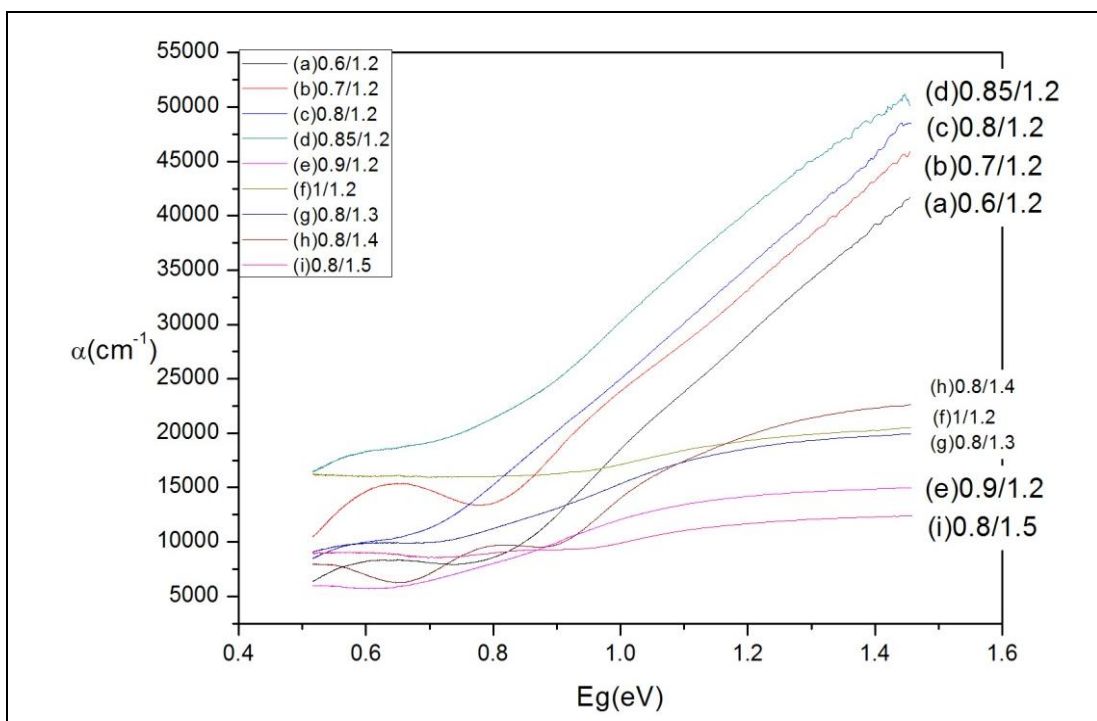
圖十三 (b) Zn/Sn 比 1.2 系列之光吸收係數比較



圖十四 (a) Cu/(Zn+Sn) 比例 0.8 系列之能隙值比較



圖十四 (b) Cu/(Zn+Sn)比例 0.8 系列之光吸收係數比較



圖十五 全系列之光吸收係數比較

四、電性分析

使用四點探針做電阻率和片電阻量測，每塊試片上取 3 到 4 點量測，將電阻率範圍記錄於下表十& 表十一，電阻率數據取到小數點以下第二位，而片電阻數據則由電阻率乘上 10^4 即為片電阻。Zn/Sn 比例 1.2 系列若不看編號 0912 試片，其電阻率隨著銅比例上升而下降，銅可降低其導電率，或許和最後在編號 1012 試片在拉曼下顯示出 Cu_xSe_y 導電二次相有關。

另外也使用熱探針做試片導電型態之量測，由量測結果顯示試片編號由 0612~1012、0812~0815 和 08512 不做 200°C 熱退火處理之試片，此十塊試片皆為 p-type 導電型態，其薄膜之主要傳導載子為電洞，符合太陽電池主吸收層所需之導電形式。

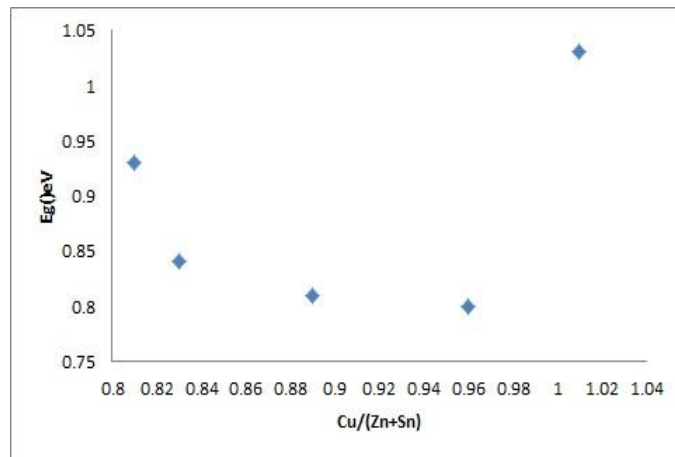
試片編號	0612	0712	0812	08512	0912	1012
電阻率 (Ω -cm)	132~138	0.44~0.47	0.27~0.43	0.02~0.03	0.06	0.01
片電阻 (Ω/\square)	$1.32 \times 10^6 \sim$ 1.38×10^6	4400 ~ 4700	2700 ~ 4300	200 ~ 300	600	100

表十 Zn/Sn 比例 1.2 系列之電性比較

試片編號	0812	0813	0814	0815
電阻率(Ω -cm)	0.27~0.43	0.03	0.07~0.13	0.03
片電阻 (Ω/\square)	2700 ~ 4300	300	700 ~ 1300	30

表十一 Cu/(Zn+Sn)比例 0.8 系列之電性比較

綜合光性、電性、成分分析，其組成比例與能隙對照如(圖十六 & 表十二)，在我們所做的五塊試片中，如果去除掉編號 08512 之試片，則能隙值會隨著 Cu/(Zn+Sn)上升而下降，此關係在文獻中也有提到，但此關係是否會受 Zn/Sn 影響而造成綜合的結果有待進一步研究；在(表十二)中也看出電阻率並未隨著 Cu/(Zn+Sn)或 Zn/Sn 而有明顯變化，這五塊試片電阻率變化不大，在 0.02Ω -cm 至 0.06Ω -cm 之間，導電型態皆為 P 型。



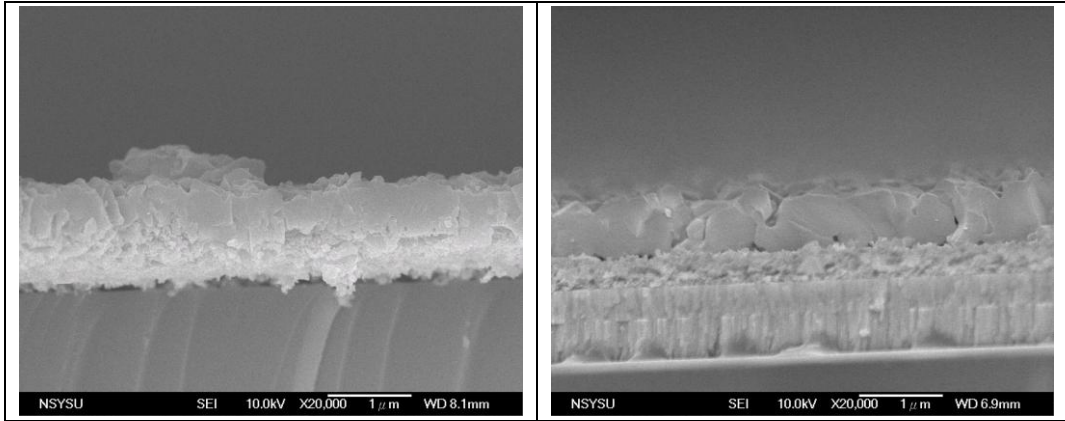
圖十六 Cu/(Zn+Sn)與能隙值之對應

Cu/ (Zn+Sn)	Zn/ Sn	能 隙 (eV)	電 阻 率 (Ω -cm)	試片編 號
0.89	0.91	0.84	0.03	0813
0.83	0.91	0.93	0.07	0814
0.81	1.19	0.8	0.03	0815
1.01	0.89	1.03	0.02	08512
0.96	0.75	0.8	0.06	0912

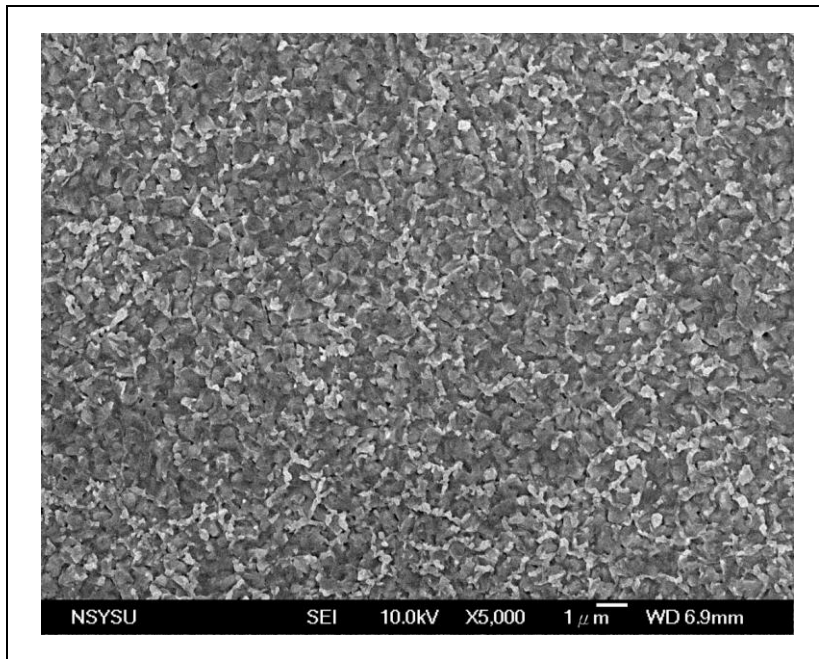
表十二 組成與能隙、電阻率之對應

五、顯微結構

試片 0912 與 1012 之截面(圖十七 & 圖十八)可觀察到其晶粒大小都在 500nm 以上，編號 0814 之薄膜表面在 5000x 的放大倍率下觀察到有狀似河流條狀物均勻分布在膜表面(圖十九)，此現象猜測是否表示薄膜成長反應在液態中成長的證據；另外在 EPMA 2000X 之顯微鏡照片中編號 0815 比例之試片也有河流條狀物分佈，其他比例之試片則無此現象。



圖十七 編號 0912 截面 2000X 圖十八 編號 1012 截面 2000X



圖十九 編號 0814 薄膜表面 5000x

六、結論

由以上分析結果可知，此製程可在特定區域範圍內調變 CZTSe 之成分比例，薄膜組成和薄膜性值隨著所使用之前驅層比例而改變，其實際比例和預估比例依然有落差，但在此特定區域內比例隨調動而變動，其薄膜在比例和性質有趨勢存在，

目前鑑定 CZTSe 此材料有一相當困難度存在，因產生之二次相與 CZTSe 單一相於 XRD 檢測下繞射角度相當接近，而 Raman 分析下亦有接近位置情況發生，故需搭配電性及光性檢測做多重重複性比對，鑑別出單一相與二次相的差異。

使用此製程之單一相範圍由 XRD 和 Raman 鑑定下，其單一相範圍落在前驅物比例在 $Zn/Sn=1.2$, $0.8 < Cu/(Zn+Sn) < 1$; $Cu/(Zn+Sn)=0.8$, $1.2 < Zn/Sn \leq 1.5$ 之間，顯示其單一相範圍並不大，此結果和文獻上使用鍵結所得出單一相範圍窄小結果相一致，其皆為 p-type 導電型態，電阻率落在 10^{-2} 至 $10^{-1} \Omega\text{-cm}$ 之間，隨著銅比例上升其電阻率有下降之趨勢，而能隙值落在 0.8~1.1eV 間；另外利用 EPMA 結果檢測預估與實際成分差異，進而達到調控比例，製備接近單一相之 CZTSe 材料。

此製程在薄膜附著性方面和光吸收係數在某些比例下數值偏低將是未來所需解決的問題，未來可嘗試將基板溫度降低至

500°C 或減少其在 550°C 持溫時間，減少其和基板和 Mo 膜之間
因熱膨脹所產生之晶格不匹配問題。

肆、参考文献

1. W. Ki and H. W. Hillhouse, A general route to earth abundant element absorber layers for thin film photovoltaic with high yield using molecular precursors and non-toxic solvents, IEEE, 978-1-4244-9965-6 (2011).
2. Y. Zhao, C. Burda, Development of plasmonic semiconductor nanomaterials with copper chalcogenides for a future with sustainable energy materials, Energy Environ Sci 5, 5564 (2012).
3. T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic semiconductors $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by first-principles calculation, Materials Research Society (2009).
4. T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, First Principles Calculations of Defect Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductors $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, Japanese Journal of Applied Physics 50, 04DP07 (2011).
5. S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, Applied Physics Letters 94, 041903 (2009).
6. A. Walsh, S. Chen, S. H. Wei, and X. G. Gong, Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Advance Energy Material 2, 400-409 (2012).
7. S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S. H. Wei, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, Applied Physics Letters 94, 041903 (2009).
8. A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D. J. Norris, M. Cococcioni, Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc

- tin chalcogenides and comparison to experiments, *Journal of Applied Physics* 111, 083707 (2012).
9. S. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Physical Review B* 81, 245204 (2010).
 10. S. Chen, A. Walsh, J. H. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P. X. Yang, J. H. Chu, and S. H. Wei, Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ alloys for thin film solar cells, *Physical Review B* 83, 125201 (2011).
 11. R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, K. H. Kim, Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments, *Journal of Applied Physics* 111, 083707 (2012).
 12. S. J. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, and J. H. Yun, Band gap determination of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *IEEE* (2011).
 13. G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar and V. Sundara Raja, Effect of $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratio on the properties of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 221–226 (2010).
 14. C. Julien, M. Eddrief, I. Samaras and M. Balkanski, Optical and electrical characterizations of SnSe , SnS_2 and SnSe_2 single crystals, *Materials Science and Engineering B* 15, 70-72 (1992).
 15. M. E. Norako, M. J. Greaney, and R. L. Brutchey, Synthesis and characterization of wurtzite-phase copper tin selenide nanocrystals, *JACS* 134, 23-26 (2012).
 16. D. H. Kuo, W. D. Haung, Y. S. Huang, J. D. Wu, Y. J. Lin, Effect of post-deposition annealing on the performance of D.C. sputtered Cu_2SnSe_3 thin films, *Surface and Coatings Technology* 205, S196-S200 (2010).
 17. Y. T. Zhai, S. Chen, J. H. Yang, H. J. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh, J.

- Kang, and S. H. Wei, Structural diversity and electronic properties of Cu_2SnX_3 (X=S, Se) :A first-principles investigation, *Physical Review B* 84, 075213 (2011).
- 18.A. Nagaoka,K. Yoshino, H. Taniguchi,T. Taniyama, H. Miyake, Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ single crystals from Sn solutions, S0022-0248 ,12, 00372-7.
- 19.Y. Z. Li, X. D. Gao, C. Yang, F. Q. Huang, The effects of sputtering power on optical and electrical properties of copper selenide thin films deposited by magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds* 505, 623-627 (2010).
- 20.C. Persson, Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, *Journal of Applied Physics* 107, 053710 (2010).
- 21.N. B. Mortazavi Amiri, A. V. Postnikov, Secondary phase Cu_2SnSe_3 vs. kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: similarities and differences in lattice vibration modes.
- 22.K. Muska, M. Kauk, M. Grossberg, M. Altosaar, J. Raudoja, O. Volobujeva, Influence of compositional deviations on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograin powders, *Energy Procedia*10, 323-327 (2011).
23. G. M. Ilari , C. M. Fella, C. Ziegler, A. R. Uhl, Y. E. Romanyukn , A. N. Tiwari, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cell absorbers spin-coated from amine-containing ether solutions, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 104, 125-130 (2012).
- 24.A. Redinger, K. Hönes, X. Fontané, V. I. Roca, E. Saucedo, Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin Films, *Applied Physics Letters* 98, 101907 (2011).
- 25.D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 1421-1436 (2011).
- 26.G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar and V.

- Sundara Raja, Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications, *Applied Physics Letters* 41, 205305 (2008).
- 27.M. Ganchev, J. Iljina, L. Kaupmees, T. Raadik, O. Volobujeva, A. Mere, M. Altosaar, J. Raudoja, E. Mellikov, Phase composition of selenized $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Thin Solid Films* 519 , 7394–7398 (2011).
- 28.A. Redinger and S. Siebentritt, Coevaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *Applied Physics Letters* 97, 092111 (2010).
- 29.S. Chen, A. Walsh, J. H. Yang, X.G. Gong, L. Sun, P. X. Yang, J. H. Chu and S. H. Wei, Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ alloys for thin film solar cells, *Physical Review B* 83, 125201 (2011).
- 30.A. Weber, R. Mainz, and H. W. Schock, On the Sn loss from thin films of the material system Cu-Zn-Sn-S in high Vacuum, *Journal of Applied Physics* 107,013516 (2010).
- 31.P. M. P. Salomé, P. A. Fernandes, and A. F. da Cunha, Influence of selenization pressure on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films from stacked metallic layers, *Physics* 3-4, 913-916 (2010).
- 32.M. H. Chiang, Y. S. Fu, T. F. Guo, H. L. Liu, Effects of Zn precursors on solvothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals, *Material Letters* (2012).
- 33.Q. Guo, G. M. Ford, W. C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, Fabrication of 7.2% Efficient CZTS Solar Cells Using CZTS Nanocrystals, *JACS*, 132, 17384-17386 (2010).
- 34.I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. Dehart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi, Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101, 154-159 (2012).

35. Q. Guo, G. M. Ford, W. C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals, *JACS*, 132, 17384-17386 (2010).
36. L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S. Noel, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101, 11-14 (2012).
37. S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, and H. Deligianni, A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell, *Advance Energy Material* 2, 253-259 (2012).
38. G Suresh Babu, Y B Kishore Kumar, P Uday Bhaskar and V Sundara Raja, "Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications" , *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 205305 (2008).