

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

CZTS 薄膜的製備及其化學組成與微細結構之控制
Fabrication of CZTS film and its analysis toward chemical
composition and microstructures

計畫編號：1022001INER029

受委託機關(構)：國立清華大學 材料科學與工程學系

計畫主持人：闕郁倫 博士

聯絡電話：03-5715131 ext 33965

E-mail address：ylchueh@mx.nthu.edu.tw

核研所聯絡人員：洪慧芬 副研究員

報告日期：102 年 11 月 28 日

目 錄

目 錄	I
中文摘要	1
英文摘要	2
壹、計畫緣起與目的	4
貳、研究方法與過程	9
一、電鍍液的製備	10
二、電化學系統的架設	10
三、電解液濃度及電鍍參數的調整	10
四、硫化退火參數	11
五、薄膜相與成分及性質分析	11
參、主要發現與結論	11
一、電解液濃度對電鍍薄膜元素成分比的影響	11
二、電鍍 CZTS 薄膜表面形貌及膜厚	13
三、退火後薄膜相成分分析	14
四、退火溫度與 CZTS 薄膜表面形貌與晶粒大小的影響	16
五、退火與 CZTS 薄膜能隙大小關係影響	18
六、結論	18
七、硫化退火及氫化鉀清洗後薄膜相成分分析	19
八、硫化退火溫度與 CZTS 薄膜表面形貌與晶粒大小的影響	21
九、硫化退火與 CZTS 薄膜能隙大小關係影響	22
十、硫化退火溫度與 CZTS 薄膜光電轉換效率之關係	23
十一、總結	26
肆、參考文獻	27

中文摘要

薄膜光伏元件為當前世界各國太陽能電池研究主流，其中新銳材料銅鋅錫硫 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 或稱 CZTS，更被視為未來最具潛力取代 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 之太陽能電池材料。為了具備工業發展潛力與實際應用所需，開發大面積、低成本製程勢在必行，過去 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 曾發表高達 20 % 之光電轉換效率，使各界紛紛投入研究，然 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 材料系統具有銻礦缺乏的疑慮，必須與顯示器面板產業競爭銻礦含量，因而使得製程成本無法壓低，在發展發電成本每度 1 塊美金的標準下，使的 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 發展充滿挑戰，有鑑於此，新銳材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 取代 In 與 Ga 少量元素的使用，有效降低對少量蘊藏元素的依賴，進而降低材料成本，因此被視為最有潛力取代為 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 成為薄膜太陽能電池主流材料。在此計畫中，目標為建立非真空 CZTS 薄膜製程，並以電鍍法及油墨法分頭並行。計畫將從電鍍治具、溶劑純化步驟進而探討沉積前驅物條件再而經由最終熱處理步驟形成 CZTS 薄膜。另一方面，此計畫著重於探討非真空 CZTS 製程中各步驟機制、化學組成與微結構分析，並建立分析資料庫。分析將涵蓋化學組成、電性、表面結構、光性與少數載子生命週期等與各製程過程中產物的影響。藉由非真空 CZTS 製程開發與建立各步驟分析資料庫，此計畫所開發之非真空製程，將可提供未來國內各界研究 CZTS 光伏元件所需，為能源研發貢獻心力。

關鍵字: 銅鋅錫硫太陽能電池

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS) has been considered to be the most promising material to replace $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ for application in photovoltaics. One of the issue addressed to $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ is the shortage of indium owing to competition between the display industry. To overcome this issue, CZTS was developed as a promising substituted material due to its earth-abundant composition. All components (i.e. Cu, Zn, Sn and S) are abundant so that less cost on material budget is needed, which gives it a potential to meet the cost of US\$1 per watt as a future solar cell.

In this project, we propose a vacuum-free process to fabricate CZTS film, by electroplating and ink processes. The project will begin with facility design of electroplating, solvent purification process ink processes followed by deposition of precursor layer as well as final thermal Sulfurization/Selenization processes to complete all device fabrication for efficiency measurements. In addition, we will also focus on chemical composition, micro-structure, electrical properties, and optical properties. With the help of analysis results, we will further optimize the non-vacuum process of the CZTS film. The basic research from this project will be benefit for development of CZTS film in PV

field both in research and industry fields.

Keyword: CZTS Solar Cells

壹、計畫緣起與目的

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ 或簡稱 CZTS，為近年在薄膜太陽能電池發展備受矚目材料，因其組成元素皆為地殼豐富元素，被認為是最有潛力克服 $\text{Cu}(\text{In Ga})\text{Se}_2$ 常被詬病使用稀有元素銦礦缺乏的可能問題。以現階段薄膜太陽能電池發展而言，光電轉換效率仍屬最高，高達 20.3%^[1]。然而銦元素的使用，同時會與面板顯示器發展競爭，使得 $\text{Cu}(\text{In Ga})\text{Se}_2$ 長期發展受到限制。因此以長期發展替代能源的角度而言，發展以豐沛元素含量作為光伏元件材料勢在必行。CZTS 的出現，即是因應此發展趨勢。然而，CZTS 光伏元件發展仍尚未成熟，目前轉換效率仍不足以滿足實用需求，其挑戰在於：1. CZTS 製程易存在 Cu_2S 或 SnS_2 等雜相。2. 製程不易獲得單一光電轉換效率較佳之 kesterite 結構，常存在 stannite 與 kesterite 之混合。3. 不易以一般分析儀器分辨存在 CZTS 中之二次相^[2]。有鑑於此，在發展具實用需求之 CZTS 光伏元件上，必須採用減少二次相生成、大面積均勻性及材料使用率高的製程進行，來達成高光電轉換效率及大面積均勻性之穩定 CZTS 光伏元件。而相較於真空製程，非真空製程由於大幅提升材料使用率、巨幅降低真空製程所需設備成本以及具有大面積塗佈優勢被認為是製備 CZTS 極具潛力製程。

電化學沉積法為一相當穩定及成熟的技術，且已被廣泛運用在工業生產上，如防護塗層或印刷電路板等，此製程方式主要具有以

下優點：1. 使用非真空系統，降低設備成本。2. 可大面積成長均勻薄膜。3. 可用易取得之原料來源（低純度之鹽類或溶劑）製備高品質薄膜。4. 製程溫度低，降低薄膜間熱應力，增加介面接合度。5. 可在複雜形狀之基材表面進行沉積。6. 可以調控沉積速率及材料使用量，能有效利用原料。7. 鍍浴中的陽離子可自陽極補充使鍍浴可長時間甚至回收利用。8. 可整合至卷對卷連續製程上，增加製程速度。而在太陽能產業方面，以 CdTe 太陽能廠為例，2002 年，BP Solar 即利用電化學沉積法製作模組效率達 10.6 %、面積 0.94 m² 的太陽能模組，最大輸出功率達 91.5 W^[3]；在 CuInS₂ 太陽能電池方面，Odersun 使用電化學沉積法在連續的銅帶上沉積銻薄膜，配合快速升溫退火硫化，可降低成本並且適合大面積快速生產，Supercells 尺寸最大可達 120x50 cm²^[4]；另外在 CIGS 太陽能電池方面，SoloPower 採用卷對卷，在不銹鋼基板上以電化學沉積法沉積前驅物，再以快速升溫退火硒化得到 CIGS 薄膜，此製程可做出小面積效率達 14% 的太陽能電池、大面積 120 cm² 則效率可達 12.5 %^[5]。以上實例都說明了電化學沉積法在太陽能電池領域發展的可行性。

電化學沉積法製備 CZTS 薄膜近年來已成為熱門的研究，依其製程方式可分為兩類：1. 單步驟方式：如 2010 年，Pawar 等人以共電鍍（Co-electrodeposition）方式沉積薄膜，再於 550 °C 退火 1 小時得到 CZTS 薄膜^[6]。2. 兩步驟方式：包含所有需要將電鍍前驅物層後

硫化處理 (Post-sulfurization) 的電鍍製程。就文獻上來看，兩步驟方式所獲得的 CZTS 太陽能電池轉換效率普遍高於單一步驟電化學沉積法。例如在 2010 年，Scragg 等人，利用電化學沉積法依序沉積 Cu/Sn/Cu/Zn 前驅物層，且使用轉盤電極 (Rotating disk electrode, RDE) 增加了薄膜的均勻性，之後再以固態硫源在 500 mbar 的 10 % H_2 混合 N_2 之氣氛下，於 575 °C 退火 2 小時，製成之元件之效率可達 3.2 %^[7]，其 SEM 斷面圖如圖 1(a)所示，在 CZTS 薄膜底部可看到細小的晶粒以及一些空孔，此種現象在電化學沉積法製備 $CuInSe_2$ 上也同樣出現，且被認為是對元件有不良影響^[8]。除了以疊層前驅物的方式外，尚有 Araki 等人於 2009 年發表了使用共電鍍方式沉積 Cu-Zn-Sn 前驅物層於 Mo 背電極上，再使用固態硫源於 1 bar 的 N_2 之氣氛下，以 10 °C 之升溫速率升溫至 600 °C 退火兩個小時，此種方式所獲得之 CZTS 元件效率達 3.16 %^[9]。在同一年，Ennaoui 等人亦使用共電鍍方式沉積 Cu-Zn-Sn 前驅物層，唯不同的是其硫化方式為使用 5% H_2S 混合 Ar 氣體，製程溫度曲線如圖 2(a)所示，先以 10°C/min 升至 200°C 後，再以 2 °C/min 之升溫速率升至 550 °C 並持溫 2 小時，之後改以 N_2 氣氛下冷卻，製成的元件效率達到 3.4 %^[10]。

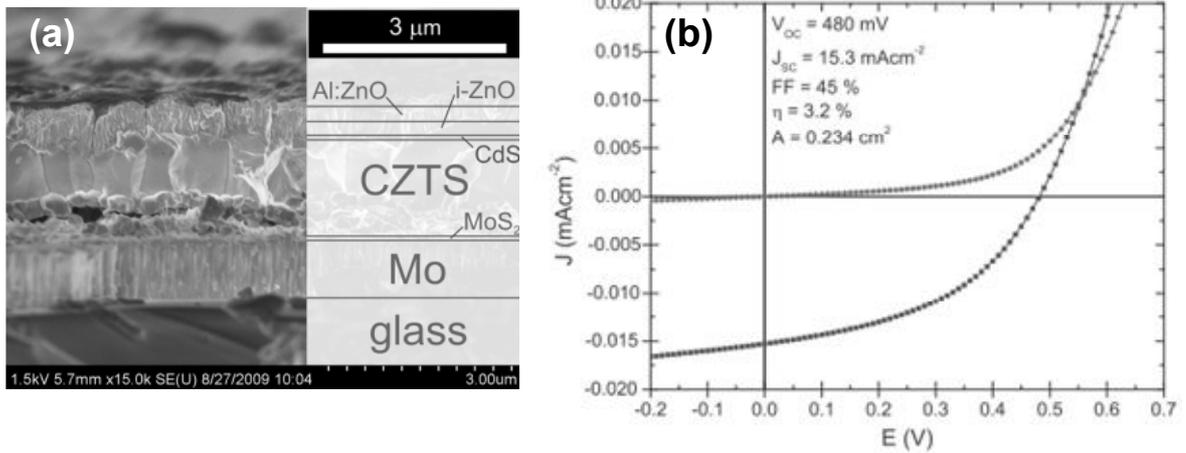


圖 1. (a)以電化學沉積法製備之 CZTS 元件之 SEM 斷面圖以及結構示意圖。(b)亮及暗電流表現，開路電壓 $V_{oc} = 480\text{mV}$ ，短路電流 $J_{sc} = 15.3 \text{ mA/cm}^2$ ，填充因子 $F.F. = 45\%$ ，光電轉換效率 3.2% ^[7]。

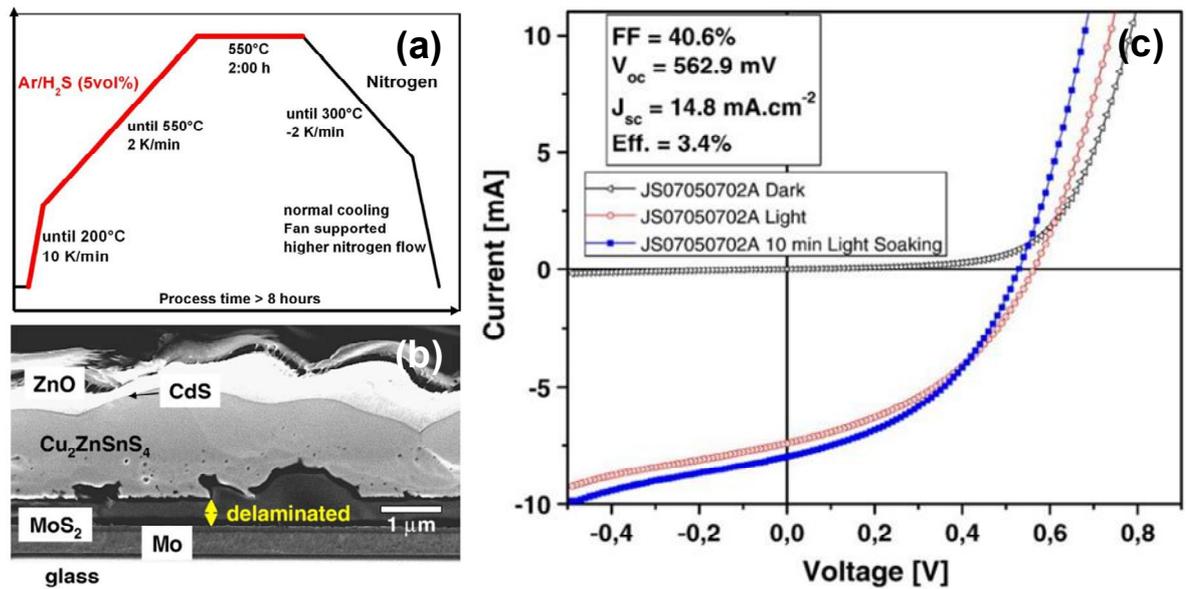


圖 2. (a)硫化反應製程溫度對時間曲線。(b)CZTS 元件斷面 SEM 圖。(c)元件之亮電流表現，開路電壓 $V_{oc} = 562.9 \text{ mV}$ ，短路電流 $J_{sc} = 14.8 \text{ mA/cm}^2$ ，填充因子 $F.F. = 40.6\%$ ，光電轉換效率 3.4% ^[10]。

在兩步驟方式中，除了電鍍前驅物層之外，硫化條件對 CZTS 薄膜的成長影響甚鉅，在硫化反應中 CZTS 薄膜的成長機制方面，Schurr 等人在 2009 年發表了透過臨場 X 光繞射 (In-situ XRD) 對硫化 Cu-Zn-Sn 前驅物層的分析結果，其發現不論前驅物層是貧銅 (copper-poor, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.9\sim 0.96$) 或是富銅 (copper-rich, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.5\sim 1.6$) 條件，CZTS 薄膜的成長都是藉由 Cu_2SnS_3 與 ZnS 反應完成，而此反應發生在溫度 570°C 左右^[11]。另一方面，有鑑於兩步驟方式中硫化製程所需時間過長的缺點，Shafaat 在今年發表了改良的硫化方式，其製程步驟為將電鍍前驅物層先在低溫 ($210^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$) N_2 氣氛下退火，待使其形成 (Cu, Zn) 以及 (Cu, Sn) 合金之後，再升溫至 $550^\circ\text{C}\sim 590^\circ\text{C}$ 進行硫化處理，此種製程方式只需要在 585°C 持溫 12 分鐘即可硫化完成，不僅大幅縮短熱處理時間，製成之元件效率最高可達 7.3 %^[12]，這也說明了以電化學沉積法配合後硫化法製備 CZTS 薄膜太陽能電池的方式仍極具潛力。

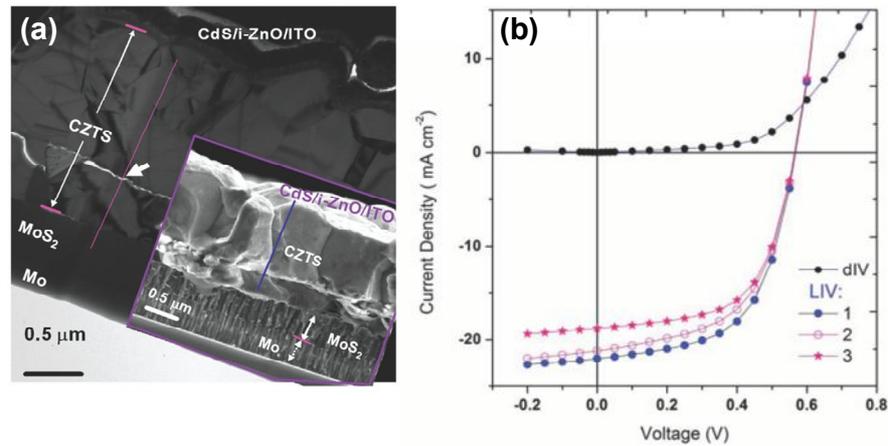


圖 3. (a) CZTS 元件之斷面 TEM 圖以及 SEM 圖。(b) 元件之亮電及暗電流表現，開路電壓 $V_{oc} = 562.9$ mV，短路電流 $J_{sc} = 22$ mA/cm²，填充因子 F.F. = 58.1%，光電轉換效率 7.3%^[12]。

貳、研究方法與過程

在 CZTS 薄膜製備上，為達到縱深成分均勻目的，我們捨棄兩步驟：即先鍍銅、鋅、錫等前驅層，再進行後續硫化以形成 CZTS；反之我們選用單步驟電鍍方式直接電鍍銅、鋅、錫、硫四種元素於鉬玻璃基板上，而在電鍍形式的選擇，我們使用目前電鍍 CZTS 薄膜文獻常見的恆電位電鍍及目前尚無文獻討論的脈衝式電位電鍍兩種方式同時進行。雖然目前仍無脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜文獻發表，但從先前脈衝式電位電鍍銅膜文獻上可以得知，脈衝式電位電鍍方式能對薄膜厚度均勻性有一定改善^[13]，因此我們期望將這種電鍍方式應用在 CZTS 薄膜上也能收到同樣的改善效果。

一、電鍍液的製備：

本研究的電鍍液使用去離子水作為溶劑，因此在藥品選擇上，以水合物化合物為優先考量，一來也較無水的化合物價格更為低廉，若未來有機會商業化，在成本的支出上會有較大優勢。我們使用五水硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸鋅($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、二水氯化亞錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、五水硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)作為銅、鋅、錫、硫四種元素來源，再加入螯合劑二水檸檬酸鈉($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以避免沉澱物的析出。

二、電化學系統的架設：

三電極系統的選用，能更精確的控制施加於試片上的偏壓，我們使用 Ag/AgCl 作為參考電極、石墨碳棒作為輔助電極、由直流濺鍍 500 奈米鉬薄膜在鈉玻璃上的基板則作為工作電極，再利用不同條件的電鍍方式將 CZTS 電鍍在基板上，並於電鍍的過程中輔以磁石攪拌子，均勻電鍍液溶質濃度的分布。

三、電解液濃度及電鍍參數的調整：

電鍍參數的制訂上分成兩個部分，恆電位和脈衝式電位。恆電位方式中電位的選定是參考目前已有文獻上的資料，並固定於 -1.2 V 的電位，電鍍的時間則會影響膜厚的厚度；脈衝式電位則是分成 on-time -4 V 施加 0.05 秒，off-time 0 V 施加 0.45 秒總共 0.5 秒為一

個循環，循環次數的多寡也是會影響膜厚的厚度。電解液濃度的調整則是利用反覆試驗法(trial and error method)不斷微調電解液中各化合物的濃度，以讓電鍍出來的薄膜成分越接近理想值。

四、硫化退火參數：

電鍍後的薄膜，會再經過退火的步驟以形成 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 相並增強結晶性，退火過程中分成是否使用硫蒸氣輔助，我們所選用的硫蒸氣來源為固態硫，再將固態硫加熱到 200°C 以得到硫蒸氣。退火參數則是探討 500°C 、 550°C 及 600°C 三種溫度下退火 30 min，對薄膜 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 相及結晶性的影響。

五、薄膜相與成分及性質分析：

在薄膜的材料分析上，我們使用了 SEM 觀察電鍍薄膜的表面形貌，以及側面觀察薄膜厚度，並以 SEM 附屬 EDS 功能鑑定薄膜元素成分比。退火後的相成分則是由 XRD 和 Raman 光譜儀鑑定，最後再用 UV-vis 光譜儀測量 CZTS 薄膜的吸收光譜以得知 CZTS 能階大小。

參、主要發現與結論

一、電解液濃度對電鍍薄膜元素成分比的影響：

為了簡單化表示電鍍薄膜元素成分比與理想值之間的差距大

小，我們定義了一個偏差係數 Deviation (δ)來表示，其 δ 的定義如下：

C: x %, Z: y %, T: z %, S: k % (x+y+z+k = 100)

$$\delta = [(25-x)^2 + (12.5-y)^2 + (12.5-z)^2 + (50-k)^2]^{1/2}$$

當 δ 值越小，表示電鍍薄膜元素成分比越接近理想值。一開始我們以同樣的電鍍液來進行恆電位電鍍及脈衝式電位電鍍試驗，但發現到電鍍液濃度的調整，無法同時滿足恆電位電鍍及脈衝式電位電鍍兩種方式，其結果顯示如下圖 4(a)至(e)。

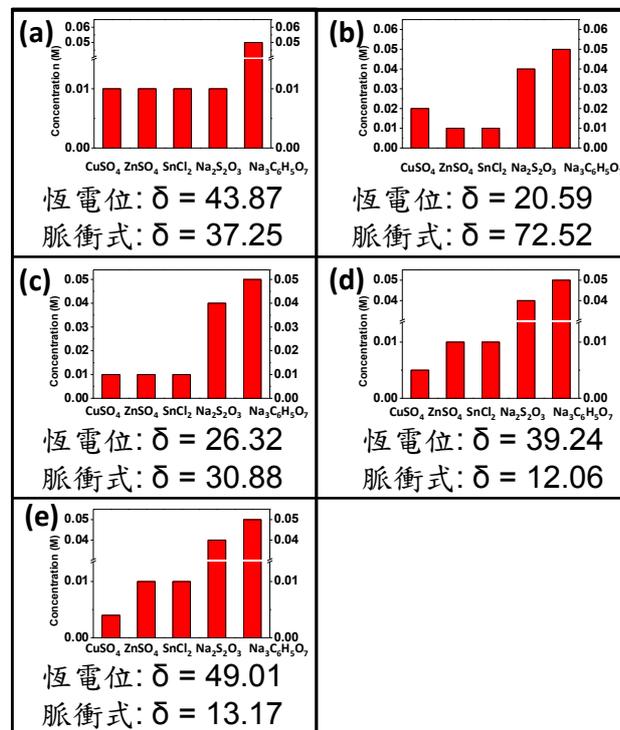


圖 4. (a)-(e)恆電位與脈衝式電位下，不同濃度的電解液對電鍍薄膜元素成分偏差係數 δ 的影響。

因此我們便個別針對恆電位及脈衝式電位進行電解液濃度的調整，分別試驗出目前最佳化的電解液參數，恆電位電鍍方式下，最佳化薄膜元素成分偏差係數 δ 為 15.12；脈衝式電位電鍍方式的最佳化薄膜元素成分偏差係數 δ 為 5.72，電解液濃度及薄膜元素成分 EDS

結果顯示如下圖 5(a)和(b)。

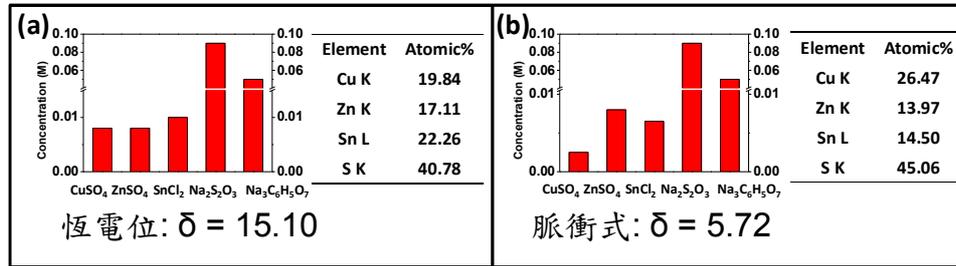


圖 5. (a)-(b)恆電位與脈衝式電位下，最佳化電解液濃度與電鍍薄膜元素成分偏差係數 δ 。

二、電鍍 CZTS 薄膜表面形貌及膜厚：

利用電子顯微鏡可以觀察到脈衝式電位方式得到的 CZTS 薄膜其晶粒大小會略大於恆電位方式，從側面圖可以看出，不論是恆電位或脈衝式電位方式，在電鍍初期薄膜厚度約小於 200 奈米的情況下，CZTS 薄膜會均勻的電鍍在鈦玻璃基板上，然而隨著電鍍時間的增加，薄膜厚度的增長，開始會有球狀電鍍物生成，造成薄膜厚度均勻性下降，這在未來要做成元件上，會是個立即性須解決的問題。薄膜形貌的電子顯微鏡影像顯示如圖 6(a)-(d)。

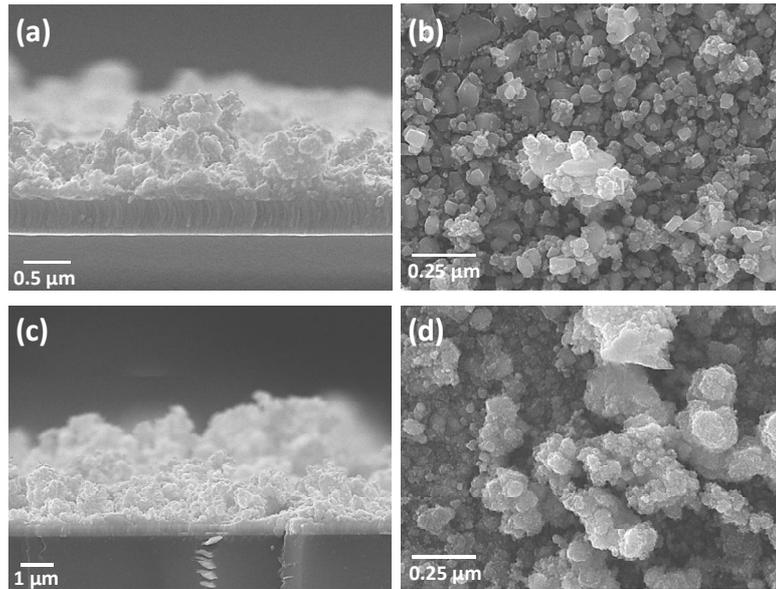


圖 6. (a)(b)恆電位電鍍 CZTS 薄膜的電子顯微鏡影像及
(c)(d)脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜的電子顯微鏡影像

三、退火後薄膜相成分分析

退火過程有分成輔以硫蒸氣的硫化退火及沒有硫蒸氣下單純退火，從 XRD 結果上來看有很大的差異，在硫蒸氣的幫助下，CZTS 相的 XRD 繞射峰的強度較強，也沒有觀察到單純退火下的氧化物生成狀況。而在 600°C 的硫化退火條件下，觀察到了二次相 Cu_2SnS_3 及 S 的繞射峰，XRD 的結果如圖 7 所示：

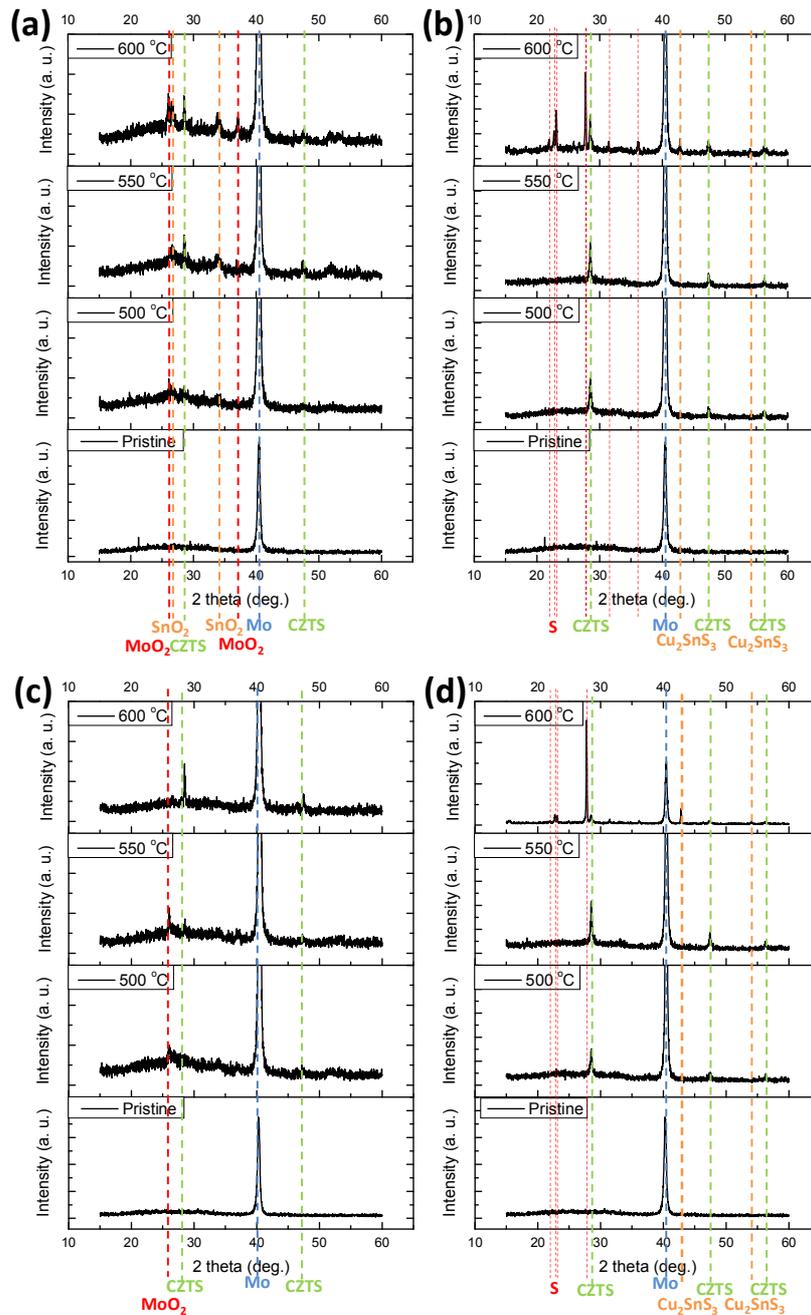


圖 7. 恆電位電鍍 CZTS 薄膜退火(a)及硫化退火(b)的 XRD 結果，脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜退火(c)及硫化退火(d)的 XRD 結果。

Raman 光譜圖的結果也與 XRD 的結果符合，硫化退火的薄膜，其 CZTS 訊號強度較強。而在脈衝式電位電鍍薄膜試片發現，當退火與硫化退火溫度高於 550°C 情況下，會出現許多不屬於 CZTS 訊

號的峰，結果如下圖 8 所示：

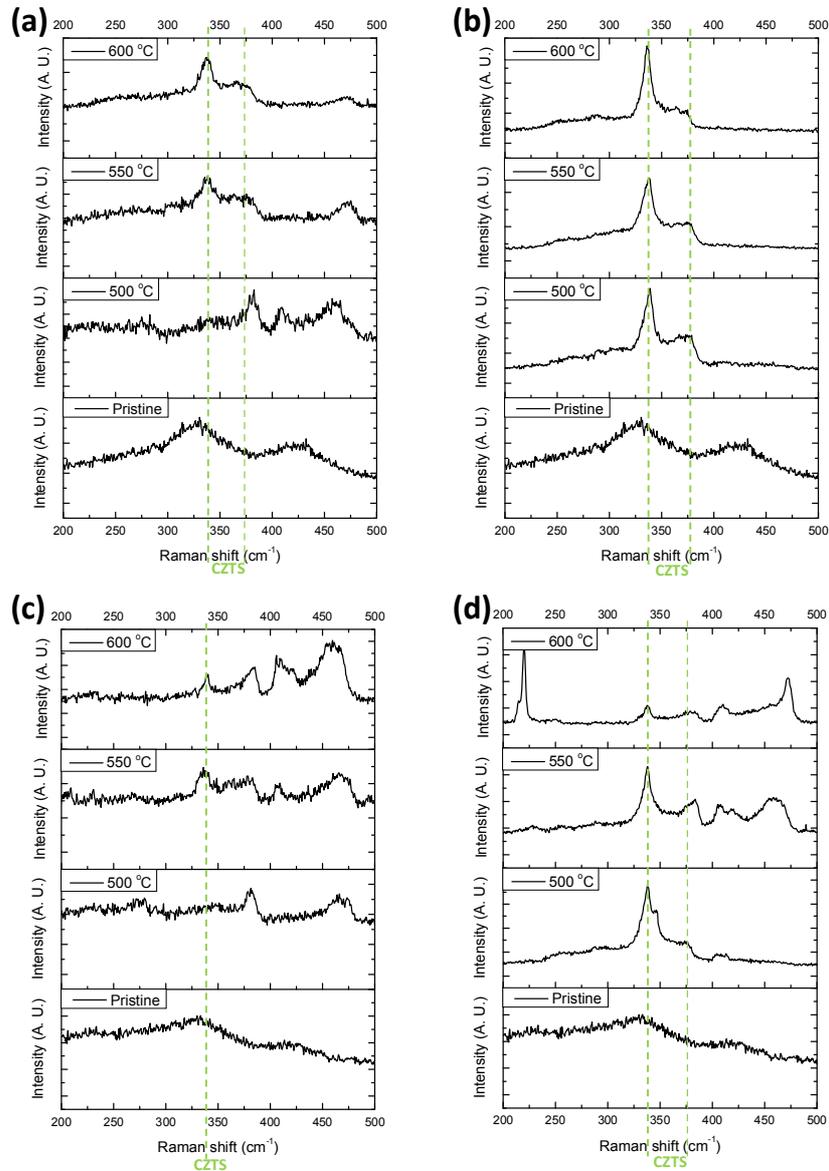


圖 8. 恆電位電鍍 CZTS 薄膜退火(a)及硫化退火(b)的 Raman 結果，脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜退火(c)及硫化退火(d)的 Raman 結果。

四、退火溫度與 CZTS 薄膜表面形貌與晶粒大小的影響

理想的 CZTS 晶粒大小約在 1 至 2 微米，橫跨緩衝層與底電極鉬電極之間，能有效減少晶界對載子傳輸的散射，降低串聯電阻 R_s 的貢獻。因此我們利用電子顯微鏡 scanning electron microscope (SEM)觀

察退火後的 CZTS 薄膜表面。從 SEM 圖中，可觀察到隨著退火溫度的升高，晶粒有變大的趨勢，但是晶粒成長的現象卻不是在薄膜上均勻發生，因此仍然能看到許多小晶粒存在薄膜之中如下圖 9 及圖 10 所示。除此之外，有成長的晶粒大小依然小於 1 微米，尚不足理想晶粒尺寸大小。

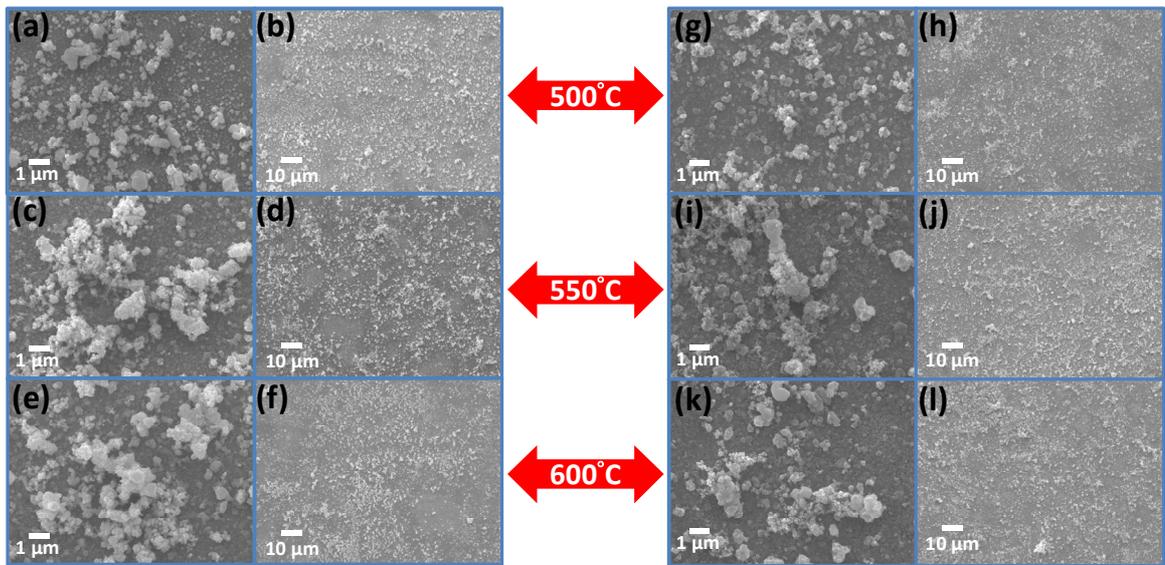


圖 9. 恆電位電鍍 CZTS 薄膜在不同溫度下退火(a)-(f)及硫化退火(g)-(l)的表面形貌 SEM 圖。

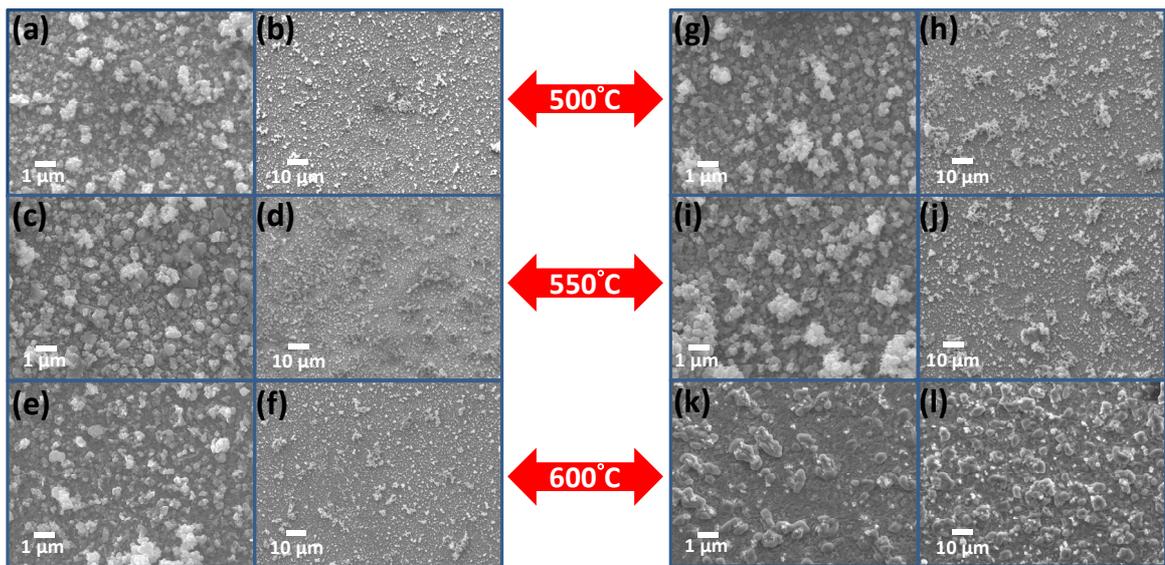


圖 10. 脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜在不同溫度下退火(a)-(f)

及硫化退火(g)-(l)的表面形貌 SEM 圖。

五、退火與 CZTS 薄膜能隙大小關係影響

我們用 UV-vis 光譜儀量測 CZTS 薄膜的反射光譜圖，由於試片不透光，因此假設不發生穿透的情況下，便可從反射光譜圖推得吸收光譜圖，當入射光波長能量大於 CZTS 薄膜能階時候，吸收光譜圖上會看到明顯的吸收變強，因此我們可以從吸收光譜圖計算 CZTS 薄膜能隙大小，計算出來得結果如下表一。硫化退火的溫度越高，CZTS 薄膜的能隙就越小，而單純退火的情況則較無規律性。

恆電位			
退火	Eg (eV)	硫化退火	Eg (eV)
500 °C	0.68	500 °C	1.55
550 °C	0.73	550 °C	1.19
600 °C	1.29	600 °C	0.78
脈衝式電位			
退火	Eg (eV)	硫化退火	Eg (eV)
500 °C	0.74	500 °C	1.38
550 °C	0.89	550 °C	1.08
600 °C	0.78	600 °C	0.87

表一：退火和硫化退火溫度與 CZTS 薄膜能隙大小結果

六、結論

單步驟恆電位電鍍 CZTS 的方法及脈衝式電位方式皆能成功電鍍出 CZTS 薄膜。硫蒸氣在退火過程中扮演的一個重要的腳色，能夠讓 CZTS 相更易生成。退火溫度上的選擇，也由 XRD、Raman 及

UV-Vis 量測結果的確認，XRD 與 Raman 結果顯示退火後的 CZTS 薄膜中參雜了二次相和其他雜相的存在，因此氫酸鉀清洗的步驟有其必要性。在硫化退火 500 °C 的條件下，所得到的 CZTS 薄膜能階落於 1.3~1.5 eV，符合文獻上的數據，也是適合做成太陽能電池的能階大小。CZTS 薄膜表面形貌 SEM 圖也提供了晶粒成長大小尚為不足的情況。

七、硫化退火及氫酸鉀清洗後薄膜相成分分析

先前的退火結果顯示，硫蒸氣對 CZTS 相的形成有很重大的幫助，退火後薄膜中除了 CZTS 相以及其他二次相和雜相的存在，因此決定增加氫酸鉀清洗步驟來移除二次相與其他雜相。此外晶粒尺寸太小也顯示退火時間的不足，所以，在這次退火條件選擇上，只選擇有硫蒸氣幫助的硫化退火，退火時間也從 30 分鐘延長至 60 分鐘，並討論四種硫化退火溫度(450 °C、500 °C、550 °C、600 °C)下的影響。圖 11 中 XRD 的結果顯示，四種硫化退火溫度下，都有觀察到 CZTS 相(112)、(220)、(312)面的繞射角，在恆電位電鍍 CZTS 薄膜於 550 °C 及 600 °C 硫化退火溫度，甚至有觀察到(200)面繞射角的訊號。圖 12 中 Raman 的結果顯示，四種硫化退火溫度條件下，恆電位電鍍 CZTS 薄膜除了顯示強度最強的 338 cm^{-1} Raman peak，尚有另一根強度較弱位於 375 cm^{-1} Raman peak；脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜也顯示強度最強的 335 cm^{-1} Raman peak，另一根強度較弱 Raman peak 則是位於 292 cm^{-1} 。

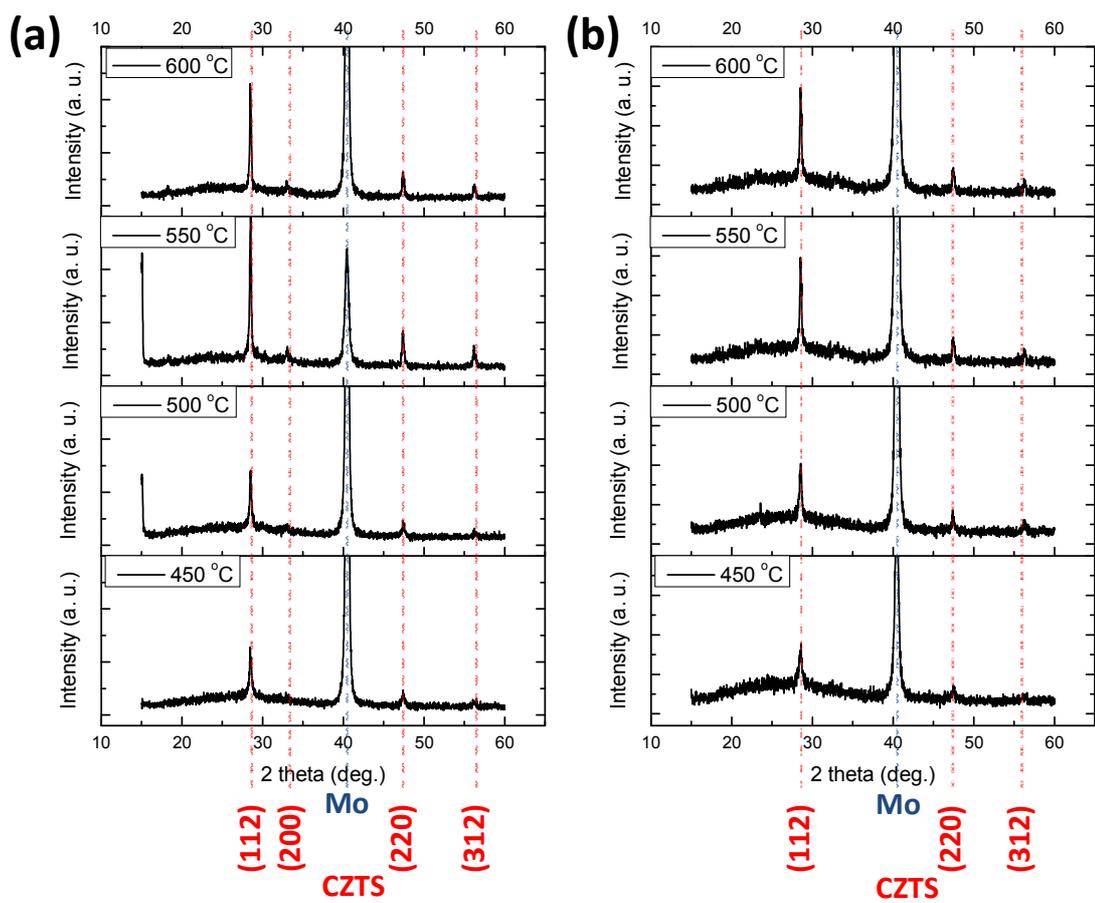


圖 11. 恆電位電鍍 CZTS 薄膜不同硫化退火溫度下(a)的 XRD 結果，脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜不同硫化退火溫度下(b)的 XRD 結果。

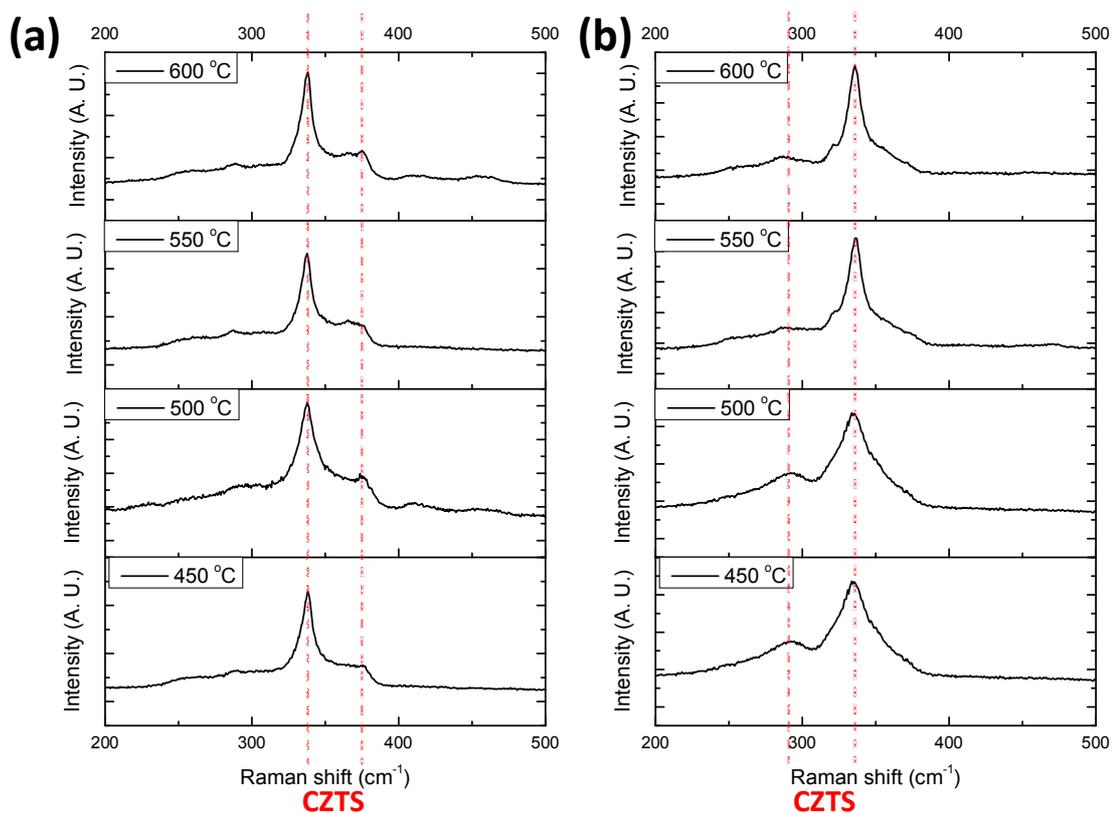


圖 12. 恆電位電鍍 CZTS 薄膜不同硫化退火溫度下(a)的 Raman 結果，脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜不同硫化退火溫度下(b)的 Raman 結果。

八、硫化退火溫度與 CZTS 薄膜表面形貌與晶粒大小的影響

越高的硫化退火溫度，所得到的 CZTS 晶粒有較大的趨勢，然而晶粒成長的不均勻性問題仍然存在兩種方式電鍍出來的 CZTS 薄膜，不過在一個小時的硫化退火時間下，恆電位電鍍 CZTS 薄膜顯示出較平坦的膜面，這對後續元件上緩衝層的製備，能得到較佳的 P-N 接面，SEM 圖如下圖 13 所示。

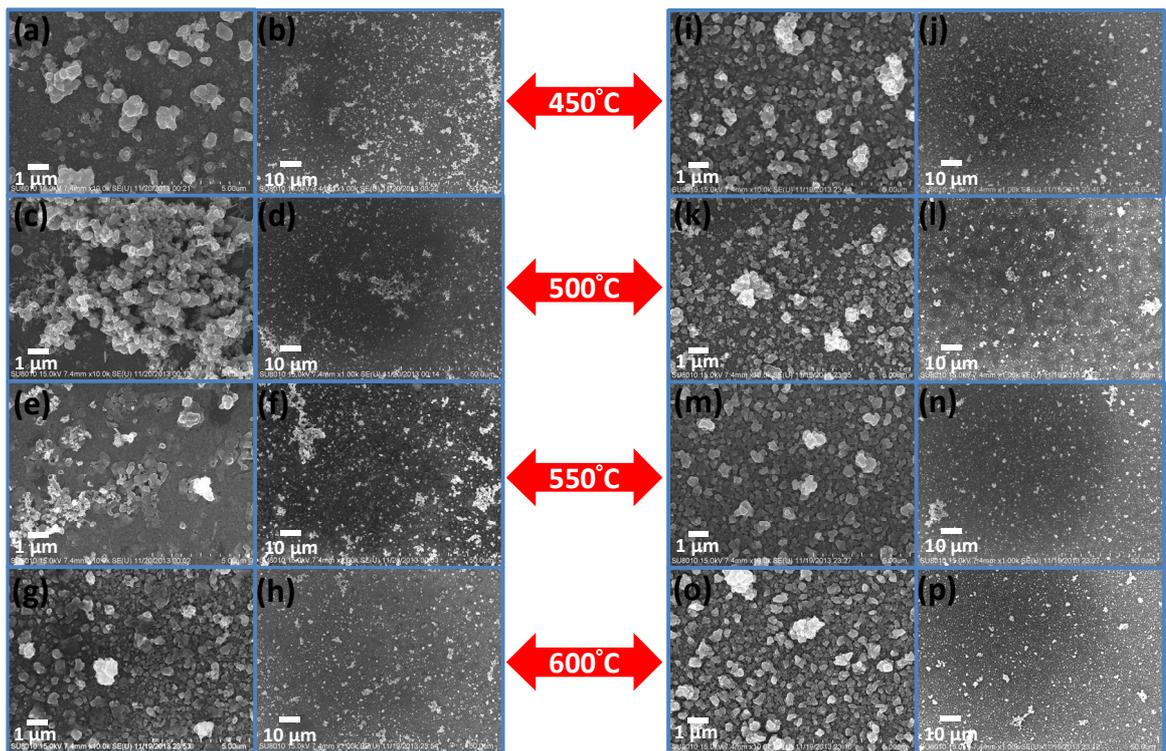


圖 13. 恆電位電鍍 CZTS 薄膜在不同溫度下硫化退火(a)-(h)的表面形貌 SEM 圖及脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜在不同溫度下硫化退火 (i)-(p)的表面形貌 SEM 圖。

九、硫化退火與 CZTS 薄膜能隙大小關係影響

四種硫化退火溫度下的 CZTS 薄膜能隙都落在 1 至 1.5 eV 之間，如下表二所示，這些能隙大小都是適合做成 P-N 接面太陽能電池，除了恆電位電鍍 CZTS 薄膜在 550 °C 硫化退火後呈現出略低的 0.8 eV 能隙。然而有觀察到在 550 °C 以上較高溫的硫化退火條件下，CZTS 薄膜能隙有變低的趨勢，推測可能原因跟 CZTS 薄膜組成成分在高溫下略有所變動有關。

恆電位		脈衝式電位	
硫化退火	Eg (eV)	硫化退火	Eg (eV)
450 °C	1.20	450 °C	1.18
500 °C	1.33	500 °C	1.42
550 °C	0.80	550 °C	1.31
600 °C	1.16	600 °C	1.03

表二：硫化退火溫度與 CZTS 薄膜能隙大小結果

十、硫化退火溫度與 CZTS 薄膜光電轉換效率之關係

元件的製備，首先利用水浴法長約 80 奈米 CdS 緩衝層，再用 sputter 濺鍍 100 奈米的 i-ZnO，接著在濺鍍上 500 奈米 ITO。元件光電表現是在標準 AM 1.5 solar spectrum 下量測，從下表三恆電位電鍍 CZTS 薄膜光電轉換效率結果顯示，在 550 °C 硫化退火條件下，會得到最佳的光電轉換效率，平均開路電壓達到 349 mV，平均填充因子為 0.367，然而短路電流密度過低，僅有 4.43 mA/cm²，因此在效率上的表現僅有 0.673%。脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜光電轉換效率結果顯示，在越高溫的硫化退火下，元件的會有較佳的表現，600 °C 硫化退火下，元件表現可達平均開路電壓 145 mV、平均短路電流密度 2.88 mA/cm²、平均填充因子 0.298 及平均效率 0.15 %，總體來說恆電位電鍍 CZTS 薄膜的光電轉換效率較佳。

恆電位電鍍 CZTS 薄膜				
	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
450 °C	92.9	2.00	0.289	0.0553
500 °C	178	2.57	0.296	0.161
550 °C	349	4.43	0.367	0.673

600 °C	80	2.17	0.273	0.0603
脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜				
	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
450 °C	66.7	1.41	0.265	0.0266
500 °C	145	1.47	0.286	0.0666
550 °C	130	1.74	0.278	0.0873
600 °C	145	2.88	0.298	0.15

表三：硫化退火溫度與 CZTS 薄膜光電轉換效率

除此之外，我們列出了恆電位電鍍 CZTS 薄膜及脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜在不同硫化溫度下，元件的 J-V characteristic，從 J-V characteristic 中，我們可以判斷 CZTS 與緩衝層間是否形成完好的 P-N 接面。從下圖 14、15 中可以明顯看到，550 °C 硫化退火條件下，元件 J-V characteristic 表現出較典型的 P-N 接面特性。

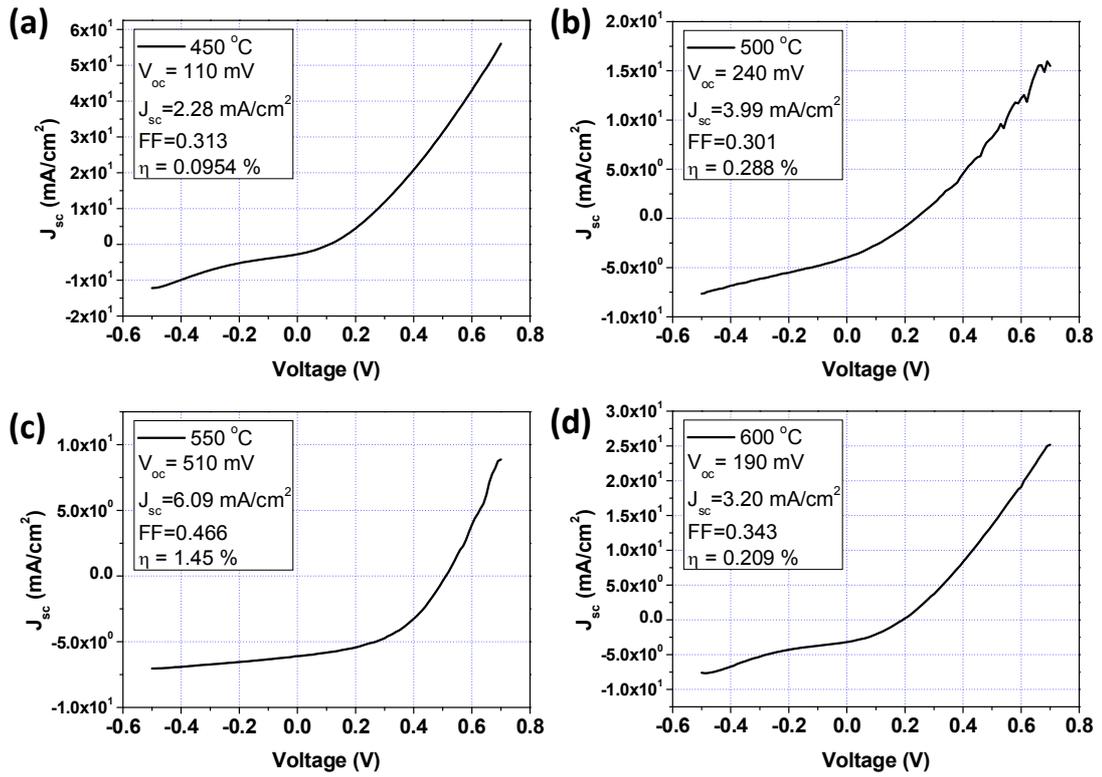


圖 14. 恆電位電鍍 CZTS 薄膜在不同硫化退火溫度下，元件的 J-V characteristics。

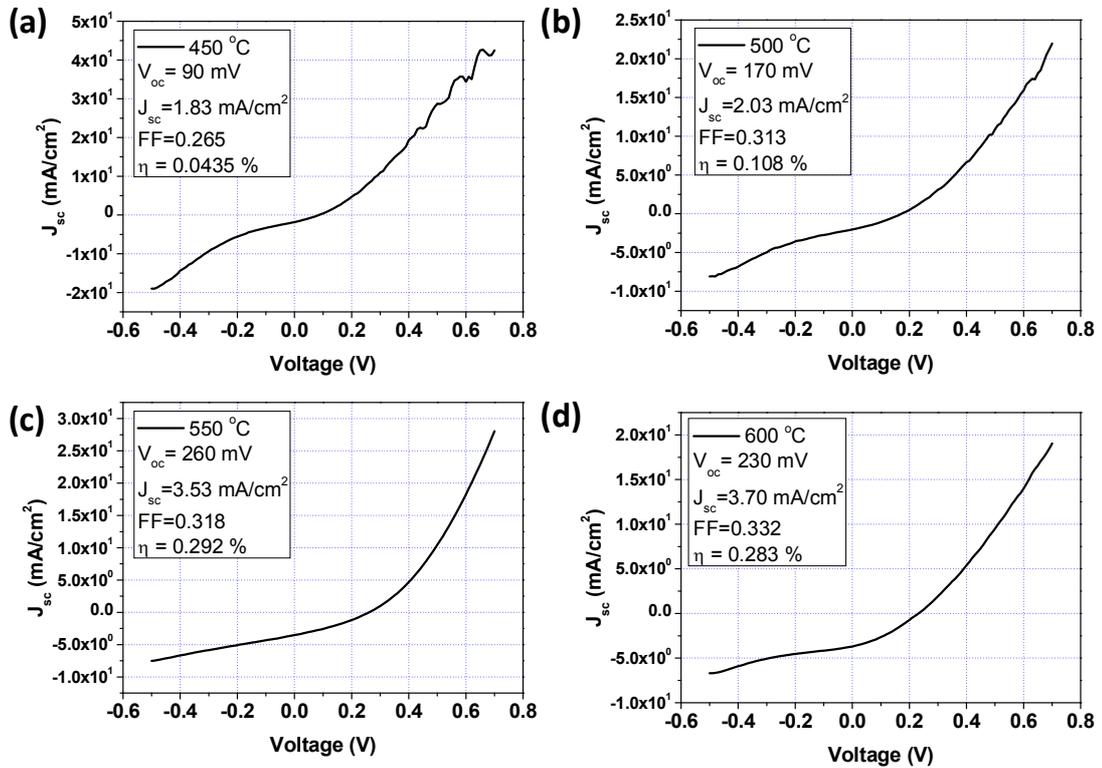


圖 15. 脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜在不同硫化退火溫度下，
元件的 J-V characteristic。

十一、總結

恆電位電鍍 CZTS 薄膜及脈衝式電位電鍍 CZTS 薄膜皆顯示出 550°C 以上的硫化退火溫度會有較佳的元件表現，電鍍薄膜的均勻性與表面粗糙度都是尚待改善的部分，也是影響電鍍方法製備 CZTS 太陽能電池的可行性。CZTS 晶粒尺寸結果也指出硫化退火時間可能需再延長，抑或增加退火過程中硫的蒸氣量。

肆、参考文献

- 1.M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2012**, *20*, 12-20.
- 2.S. Siebentritt, S. Schorr, *Prog. Photovoltaics* **2012**, *20*, 512-519.
- 3.D. Cunningham, M. Rubcich, D. Skinner, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2002**, *10*, 159-168.
- 4.M. Winkler, J. Griesche, I. Konovalov, J. Penndorf, J. Wienke, O. Tober, *Solar Energy* **2004**, *77*, 705-716.
- 5.S. Aksu, S. Lastella, A. Kleiman-Shwarsctein, M. Pinarbasi, in *15th International Symposium on Advanced Semiconductor-On-Insulator Technology and Related Physics/219th Meeting of the Electrochemical-Society/Symposium on Electrodeposition for Energy Applications 2, Vol. 35* (Eds.: S. R. Brankovic, L. Deligianni, K. Rajeshwar), Electrochemical Society Inc, Montreal, CANADA, **2011**, pp. 33-38.
- 6.S. M. Pawar, B. S. Pawar, A. V. Moholkar, D. S. Choi, J. H. Yun, J. H. Moon, S. S. Kolekar, J. H. Kim, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4057-4061.
- 7.J. J. Scragg, D. M. Berg, P. J. Dale, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *646*, 52-59.
- 8.S. Jost, F. Hergert, R. Hock, J. Schulze, A. Kirbs, T. Voss, M. Purwins, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1669-1675.
9. H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, in *16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Vol. 6*, WILEY-VCH Verlag, Berlin, GERMANY, **2009**, pp. 1266-1268.

10. A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H. W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2511-2514.
11. R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H. W. Schock, in *Symposium on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials held at the EMRS 2008 Spring Conference, Vol. 517*, Strasbourg, FRANCE, **2009**, pp. 2465-2468.
12. S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, H. Deligianni, *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 253-259.
13. A. R. Despic, K. I. Popov, *J Appl Electrochem* **1971**, *1*, 275-278.