

銅鋅錫硒光伏元件的發展

Recent Progress on Cu₂ZnSnSe₄ Photovoltaic Devices

魏鈺凌、郭守義*

Yu-Ling Wei, Shou-Yi Kuo*

長庚大學電子工程系

Department of Electronic Engineering, Chang Gung University, 259 Wen-Hwa 1st Road, Kwei-Shan, Tao-Yuan 333, Taiwan, R.O.C.

*E-mail: sykuo@mail.cgu.edu.tw

(Received Nov 09, 2015; Accepted Nov 26, 2015)

摘要

銅鋅錫硒 (CZTSe) 為 I-II-IV-VI 化合物半導體，吸收係數大於 10^4 cm^{-1} ，是相當合適的吸收層材料。相對於銅鋅錫硒 (CIGS) 吸收層，CZTSe 是由 II、IV 族的 Zn 及 Sn 取代 In 的角色，由於地表含 豐富的 Zn 與 Sn，尤其 Zn 的價格低廉，對於材料的普及是相當良好的。雖然近年來 CZTSe 在光電轉換效能方面已有不小的突破，從發表文獻中可知效率已由 2009 年的 6% 進展到現今超過 12%。不過即使是目前發表最佳的電池，不論是短路電流或是開路電壓的表現，其效能仍然遠低於相對發展成熟的薄膜型太陽電池 CdTe 與 CIGS，仍有努力的空間。本文將介紹 CZTSe 近期在真空與非真空製程上的研究成果，包含其薄膜物化特性與元件光電轉換效能，以及說明未來發展願景。

關鍵字：光伏元件、銅鋅錫硒、太陽能電池、蒸鍍、濺鍍

Abstract

The success of CuInSe₂ and CuInGaSe₂-based solar cells prompted some investigators recently to take up studies on other chalcopyrite-like compound semiconductors such as Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) and Cu₂ZnSnS₄ thin films, which use cheaper and abundant elements. CZTSe is a promising material as absorber in thin film solar cells owing to its direct band gap of 1.0 eV, high optical absorption coefficient and p-type electrical conductivity. In this review, the progress in CZTSe absorb layers prepared by vacuum and non-vacuum techniques are discussed, and the photovoltaic performance and future scope will be conducted as well.

keywords: Photovoltaic device, CZTSe, Solar Cell, Evaporation, Sputtering

一、前言

近年來由於文明的躍進，對於能源需求量暴增，導致傳統能源 - 火力發電產量遞增，而火力發電的附加產物 - 二氧化碳等…排放量增多，「氣候變遷」現象出現對於全球造成了巨大的影響，包含了自然生態、經濟脈絡、海平面上升及人體健康…等，給人類帶來十分嚴重的警訊。造成氣候變遷的主要原因是由於人類不斷使用天然氣、煤炭和石油等化石燃料，加上全球人口數不斷上升，經濟活動也越來越蓬勃發展。若不找到解決方案，地表溫度可能在 2100 年上升 $3.7\text{--}4.8^{\circ}\text{C}$ 。再加上近年來國際石油價格不穩定，引起了政府、有識人士，甚至一般民眾對能源的關心，讓各個國家政府開始紛紛尋找取代化石燃料的替代能源，以降低化石燃料供應所帶來的影響。有些國家開始使用核能發電來當作替代能源，但在 2011 年 3 月 11 號日本發生福島核災後，人類對於核能發電產生懷疑，在台灣也發起了不少反核的大遊行，因此再生能源漸漸受到矚目。

現今主要開發的再生能源包含：風力、水力、地熱、潮汐能與太陽能等，而台灣地處於亞熱帶地區，所以陽光充足，日照量大，或可部分地區採用太陽能來做為新能源。以往，有關太陽能的利用由於存在著成本高、轉換效率低的問題，所以研究進展有限。但近幾年來，地表蘊藏的資源過度開發，加上環保意識抬頭，先進國家已積極投入太陽能開發工作，使太陽能的研究及利用進展的十分快速，已逐漸降低成本和提升轉換效率。

太陽能電池 (Solar Cell) 是利用太陽光能源的發展之一，也稱為光伏電池 (photovoltaic device)，是一種能量轉換的光電元件。太陽光照射電池後，電池可以把光的能量轉換成電能。而太陽能電池的種類繁多，大概可分為矽基材料、化合物太陽能電池，新型太陽能電池三種種類，圖 1 為太陽能電池種類的概略分類表。



圖 1 太陽能電池材料種類

二、化合物太陽能電池

目前市場上大多以矽半導體太陽能電池為主，約佔了全世界整個太陽能電池產量的 90%；其中單晶矽為 40%，多晶矽為 60%。然而影響太陽能電池元件的好壞，材料佔了很重要的因素。染料敏化及有機高分子型太陽能電池因其有機染料長效穩定性的問題，且效率尚不如矽、化合物半導體太陽能電池高，雖然已有商品化產品輸出，目前發展空間仍受侷限。由於矽晶圓太陽能電池的製造原理和過程都和目前成熟的半導體電子產業相當接近，預期至少未來十多年內，矽晶圓太陽能電池仍然會是市場上的主流。然而主流矽晶圓的缺點為材料本身屬於間接能隙半導體，再加上矽基材料對太陽光之吸收係數不佳，而且電子產業對於矽原料的需求極大，化合物太陽能電池（銅銦鎵硒 (Copper Indium Gallium Diselenide, CIGS)、碲化鎘 (CdTe) 與新型太陽能電池（有機染料與染料敏化 DSSC 等）之產品擴展了太陽光電的可應用領域，將有助於整個產業的普及化。

化合物太陽能電池與新型太陽能電池，雖然有轉換效率偏低、量產良率不高及設備成本昂貴等問題，且在太陽能電池的市佔率不到一成。但以化合物太陽能電池為例，其太陽能電池所需材料較少、又可在價格低廉的玻璃、塑膠或不鏽鋼基板上大面積與客製化的製作、可製成可撓性元件、適用於多種用途應用彈性大等優點，已廣被各太陽光電業者、研究機構所看好而紛紛投入資源研究發展，如圖 2 所示。

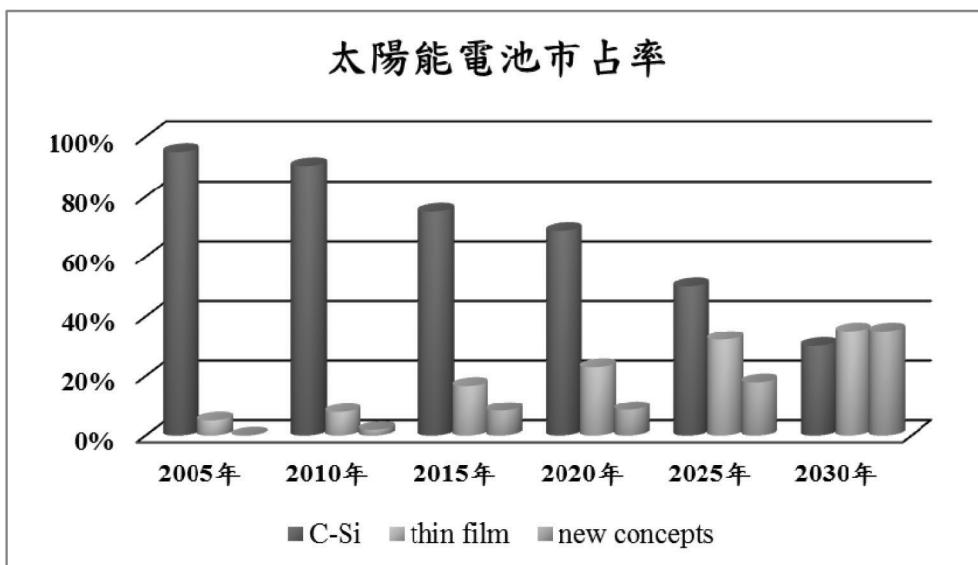


圖 2 薄膜太陽能電池市佔率預測

化合物太陽能電池中，銅銦硒或是銅銦鎵硒這兩種材料吸收光譜範圍很廣，且材料穩定性也相當好。目前化合物太陽能電池之轉換效率可達 30%，在標準環境下測試也已經可達到 21.7%^[1]，足以媲美單晶矽太陽電池的最佳轉換效率。除此之外，可撓式銅銦硒薄膜太陽能電池提供很多應用上的可能性，如應用在有弧度的建築物牆上、外太空科技的應用等。雖然銅銦硒太陽能電池有最高的轉換效益比，但地表上所蘊有銻之含量有限（如圖 3）^[2]，而目前全

世界 70 % 的銨產於中國大陸，因此原料取得容易受限。另外，銨、鎵也為全世界電子及面板業所必需原料，由圖 3 得知，元素蘊藏豐富的銅 (25 ppm)、鋅 (71 ppm)、錫 (5.5 ppm) 的組合相對於全球銨礦藏上限約 0.05 ppm 而言的銅銨鎵硒，摻雜鋅及錫的銅鋅錫硫 (硒) 被認為最具有成為取代銅銨鎵硒材料的潛力。

銅鋅錫硫(硒)的研究是近幾年才開始，據文獻回顧目前效率最高仍低於13%，且尚未符合商品化之規格，但銅鋅錫硫(硒)相關製程和銅銦鎵硒非常相近，可直接套用於現有業界硒化銅銦鎵太陽能電池生產線上，且其材料屬於直接能係在常溫下能隙約1 eV，其吸收係數大於 10^4 cm^{-1} ，可視為具有前瞻性之取代銅銦鎵硒材料。

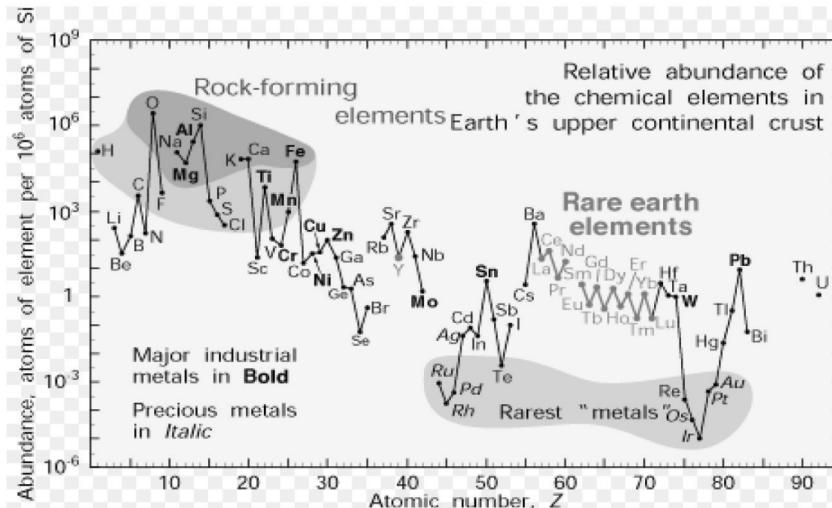


圖 3 地球元素含量圖。[2]

三、銅鋅錫硒(CZTSe)薄膜特性

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 是由 I-II-IV-VI 族所組成的四元化合物，為一個硒原子與兩個銅原子、一個鋅原子和一個錫原子鍵結。由文獻得知，CZTSe 主要分為 Kesterite (KS) 型晶體、Stannite(ST) 型晶體及 Wurtz-Stannite (PMCA) 三種結構存在^[3]，晶格排列如圖 4 所示。如表 1 所列。在三

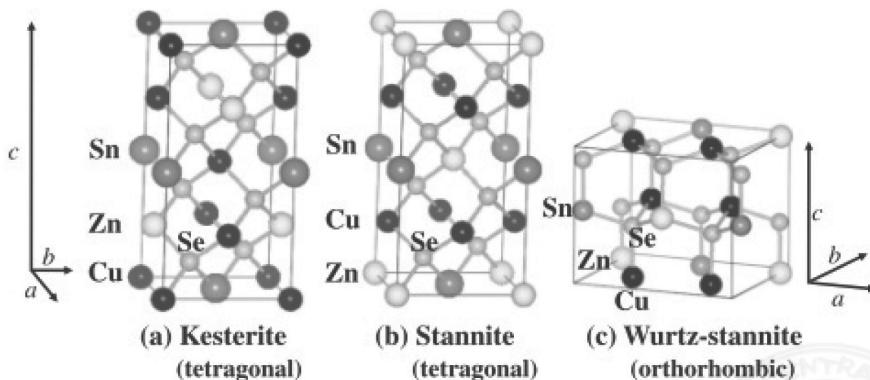
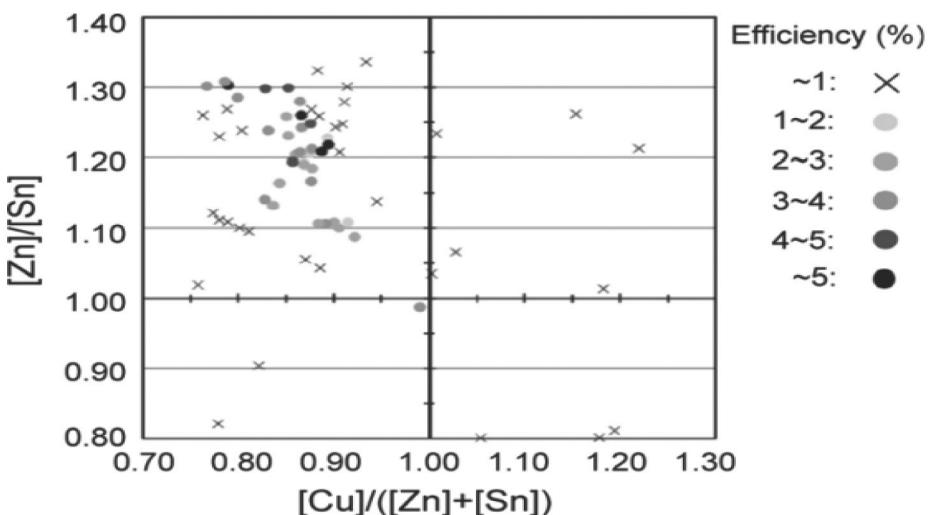


圖 4 CZTSe 結構 (A) Kesterite (B) Stannite (C) Wurtz-Stannite。^[3]

表 1 CZTSe 之晶格常數

Compound	Structure	Lattice constants		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
CZTSe	Kesterite	5.730	-	11.429
	Stannite	5.728	-	11.381
	Wurtz-stannite	8.086	6.944	6.646

種結構中，以 KS 結構的形成能 (formation energy) 最低，為 CZTSe 中最穩定的結構狀態^[3]。Cu₂ZnSnSe₄ 薄膜對光的吸收性佳，在可見光範圍吸收係數可大於 10⁴ cm⁻¹^[4-5]，因此吸收層不需太厚，即可吸收大部分的入射光。另外，Cu₂ZnSnSe₄ 為直接能隙半導體，其能隙值在 0.9~1.5 eV 範圍內備受爭議^[6-9]。造成材料能隙有如此大的變化，推測原因為材料組成和二次相 (secondary phases) 會影響其能隙之大小^[10]。目前在 CZTSe 光伏元件製程中，高效率電池的成分組成範圍以 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 5 所示^[11]。

圖 5 CZTSe 薄膜 Cu/(Zn+Sn) 與 Zn/Sn 對效率分布圖。^[11]

四、真空法製備銅鋅錫硒 (CZTSe) 吸收層

4-1 蒸鍍法 (Evaporation):

Volobujeva 研究團隊於 2013 年發表在 *Thin Solid Films* 期刊中^[12]，利用蒸鍍方式成長 CZTSe 薄膜。使用的蒸鍍源分別是高純度的 ZnSe、SnSe 和 CuSe。依序將前驅物疊成 CuSe/SnSe/ZnSe/Mo/glass 後，將試片置於蒸鍍腔體中做「預退火」，溫度設定為 400 °C，並持溫一個小時。之後再將前驅物置入石英盒中，硒化溫度從 420 °C 改變至 520 °C；持溫時間從 5 分鐘至 60 分鐘，並分別通入 Se 與 SnSe₂ 氣體，完成第二階段硒化動作。由圖 6 (a) SEM 圖

(I) 中可看出前驅物分層明顯，代表前驅物彼此間沒有發生相互作用。而圖 (II) 和 (III) 顯示無論在通入 Se 氣或 SnSe_2 氣體的硒化條件下，試片皆可形成大顆且緻密的結晶，但根據圖 6 (b) 圖拉曼量測，硒化時通入 SnSe_2 氣體可以明顯減少 MoSe_2 的產生，提高元件的效能。最後由圖 6 (c) 中的光學分析得知 CZTSe 的能隙大約為 1.14 eV，光伏元件的最佳效率為 3 %， $V_{\text{OC}}=333 \text{ mV}$ ， $J_{\text{sc}}=16.2 \text{ mA/cm}^2$ ，FF=57 %。

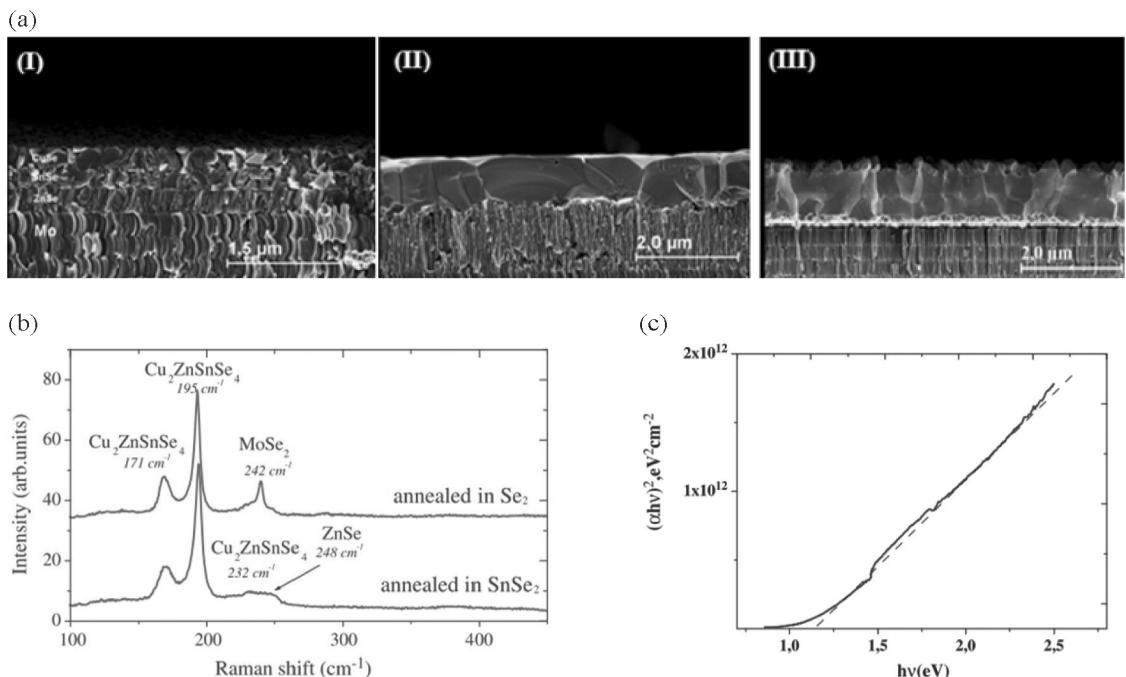


圖 6 Volobujeva 研究團隊製備 CZTSe 薄膜之分析結果：(a) SEM 剖面；(b) 拉曼量測圖；(c) 光學量測圖。^[12]

4-2 共蒸鍍法 (Co-evaporation):

共蒸鍍是利用四種元素以上的鍍膜技術，同時對四種元素鍍率進行調整，讓數種不同的原子與分子直接在基板上進行表面反應。因此可快速調整元素鍍率。相較於一般蒸鍍技術，共蒸鍍為一階段製程，無需後硒化處理。Repins 研究團隊於 2012 在 *Solar Energy Materials & Solar Cells* 期刊中^[13]，發表使用三段式共蒸鍍方式用於 CZTSe 製作上。他們在背電極上事先鍍上 NaF ，增加 Na 擴散機制，有助於改善吸收層的成長品質。隨後在高溫環境下沉積成顆粒較大的富銅 CZTSe 薄膜，之後再於基板溫度稍微低的環境下，蒸鍍鋅、錫及硒等元素，使其逐漸擴散進入 CZTSe 薄膜裡，最後在表面上蒸鍍一層 Se，使其表面形成多元相，防止 Sn 再蒸發掉。圖 7 (a) 的 SEM 剖面圖顯示無孔洞的存在，其晶粒大小約為 $1\text{--}2 \mu\text{m}$ ，且與 Mo 接觸面相當緊密，有助於載子傳導；圖 7 (b) 為 SEM 俯視圖，可看到表面皆為緊密大顆粒分布，並無明顯的小顆粒，可減少晶格邊界數量，降低晶格邊界散射。圖 7 (c) 的量子效率 (quantum efficiency, QE) 量測圖中可計算出材料所對應的能隙值，製作成電池後的效率為 9.15 %。



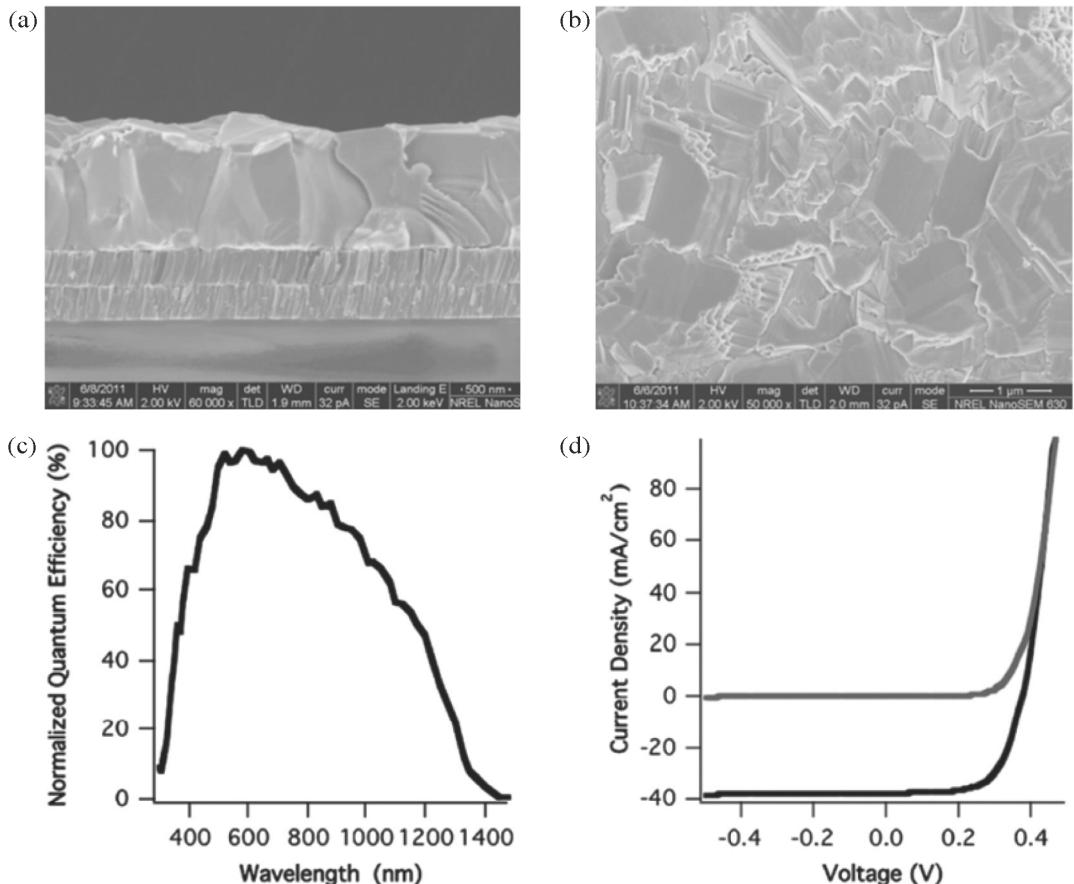
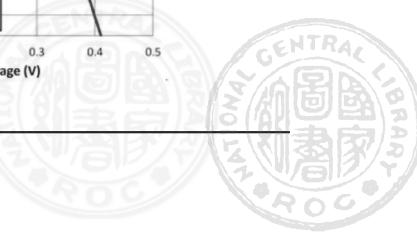
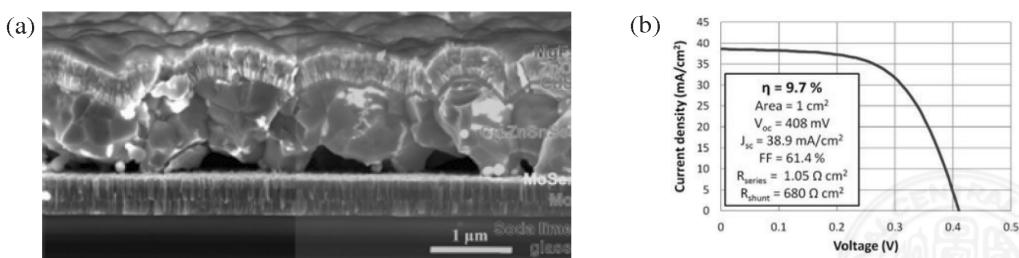


圖 7 Ingrid Repins 研究團隊製備 CZTSe 薄膜之分析結果：(a) SEM 剖面圖；(b) SEM 俯瞰圖；(c) QE 圖；(d) J-V 圖。^[13]

4-3 濺鍍法 (Sputtering):

Brammertz 研究團隊於 2013 年發表在 *Applied Physics Letters* 期刊中^[14]，使用銅靶材、鋅靶材和銅錫合金靶材濺鍍沉積前驅物，接著將前驅物在 460 °C 條件下通入 H₂Se 氣體做硒化步驟，形成 CZTSe 吸收層。吸收層製備完畢後，以 KCN 方式去除不必要的二次相，之後以一般正規方式疊成電池。圖 8 (a) 為電池元件之剖面圖，經由 AM1.5G 太陽光模擬器照射下得到 $V_{oc}=408$ mV, $J_{sc}=38.9$ mA/cm², FF=61.4 % 及 $\eta=9.7$ % 高效率的太陽能電池。由圖 8 (c) 的外部量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 量測分析得知，在可見光範圍的光電轉換效率接近 100 %，表示薄膜品質極佳。



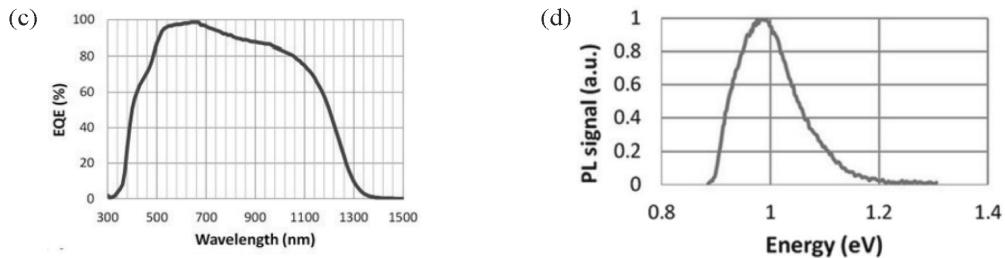


圖 8 Brammertz 研究團隊製備 CZTSe 薄膜之分析結果：(a) SEM 圖；(b) J-V 圖；(c) EQE 圖；(d) PL 圖^[14]

五、非真空法製備銅鋅錫硒 (CZTSe) 吸收層

5-1 噴墨印刷法 (Ink- printing):

噴墨印刷法是先將前驅物的原料加上一些化學溶劑調配出前驅物的漿料後，再利用反覆塗佈的方式塗在元件上。有研究團隊於 2013 年發表在 *Journal of Electronic Materials* 期刊中^[15]，利用噴墨印刷法製作 CZTSe 薄膜太陽能電池。使用非真空的製程方式，一般薄膜緻密性較差，因此需利用高溫退火的方式來改善薄膜結晶特性，故此研究採用的基板為可耐高溫的 Al_2O_3 基板。首先，將 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} = 0.8 : 0.55 : 0.5$ 的比例粉末調配成膏狀作為前驅物，之後將試片與 SnSe_2 和 CuSe_2 的顆粒狀物一同裝載於坩鍋中，放至爐管中進行不同階段的退火製程，升溫曲線如圖 9 (a) 所示。該研究團隊在升溫曲線中取四個點來拍攝掃式電子顯微鏡圖。由 SEM 圖顯示在 300°C 時尚未有任何結晶產生，溫度升高至 600°C 時，表面較為不均勻且粗糙， 700°C 時開始有不明顯的顆粒狀，在 700°C 持溫 60 分鐘後，表面呈現大顆的結晶狀。此光伏電池在 AM1.5 光照下得到的轉換效率為 1.14% ， $V_{\text{oc}}=130\text{ mV}$ ， $J_{\text{sc}}=33.1\text{ mA/cm}^2$ ， $\text{FF}=26.5\%$ 。

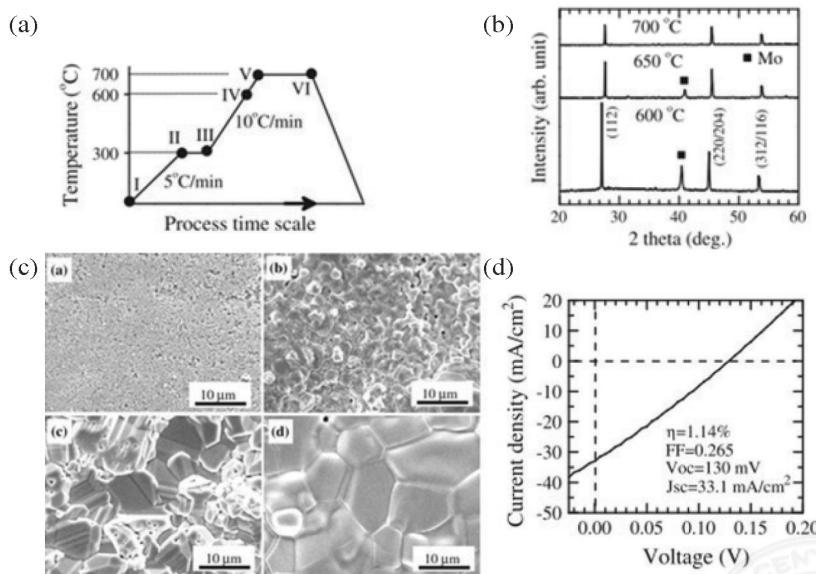


圖 9 Kuo 研究團隊製備 CZTSe 薄膜之分析結果：(a) 升溫曲線圖；(b)XRD 圖；(c) SEM 圖；(d) J-V 圖^[15]

5-2 旋轉塗佈法 (Spin-coating):

Ilari 研究團隊於 2012 年在 *Solar Energy Materials & Solar Cells* 期刊中^[16]，發表利用旋轉塗佈的方式將 CZTSe 的混合前驅物在鍍鉬的玻璃基板上旋塗不同次數後，再將試片進行後段高溫硒化，後續藉由 X 光繞射分析 (X-ray diffraction, XRD) 及拉曼 (Raman) 量測來分析 CZTSe 薄膜的結晶特性。如圖 10 所示，XRD 量測結果並沒有明顯的二次相，但從 Raman 光譜分析卻可以明顯看出有 CuSe 及 ZnSe 的二次相存在。而掃描式電子顯微影像也顯示，當試片旋轉次數越多時，因薄膜中有多餘的應力作用，故造成吸收層與金屬鉬間有明顯的孔洞。優化的旋塗次數在 6 次時，可得最佳效率為 2.76 %， $V_{oc}=381$ mV， $J_{sc}=15.8$ mA/cm² 及 FF=42.1 %。

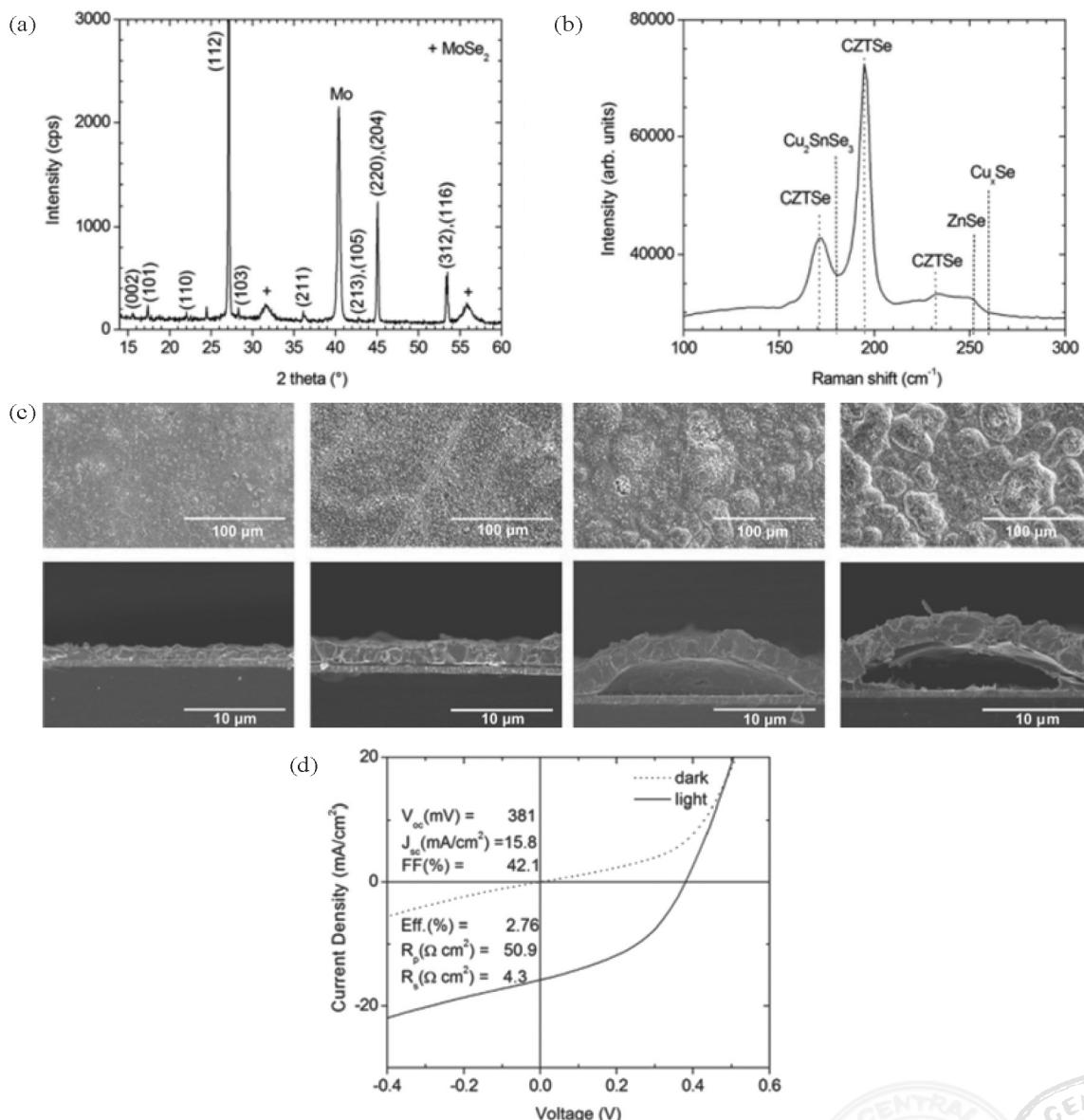


圖 10 Ilari 研究團隊製備 CZTSe 薄膜之分析結果：(a) XRD 圖；(b) 拉曼圖；(c) SEM 圖；(d) J-V 圖^[16]

5-3 電鍍法 (Electrodeposition):

電鍍原理是將被鍍物放置在陰極，利用電鍍液中的離子移動而導電，負離子會向陽極移動，陽離子會向陰極移動。釋放出電子發生氧化反應的電極稱為陽極，換言之，得到電子產生還原反應的電子稱為陰極。Septina 研究團隊於 2013 年發表在 *Phys. Status Solidi C* 期刊中^[17]，利用電鍍法來製作雙層結構的 CZTSe 太陽能電池。將試片分別在三個不同條件下退火，前兩個條件是在氬氣環境下分別以 475 °C 和 525 °C 作為退火條件；第三個條件則是加入硒粉通入氮氣在 575 °C 條件下硒化。由於 SnSe 容易散失造成 Zn 含量過高，這三個成長條件相較下，放入硒粉的環境下所成長的試片，其化學計量比較接近 CZTSe 太陽能電池的理想比例。如圖 11 所示，XRD 分析顯示薄膜皆有 CZTSe 的峰值，在放入硒粉退火條件下製作的試片則多了 MoSe₂ 的峰值。這個結果與 SEM 剖面圖中硒化鉬的厚度變化吻合。此實驗的最佳效率為 %。

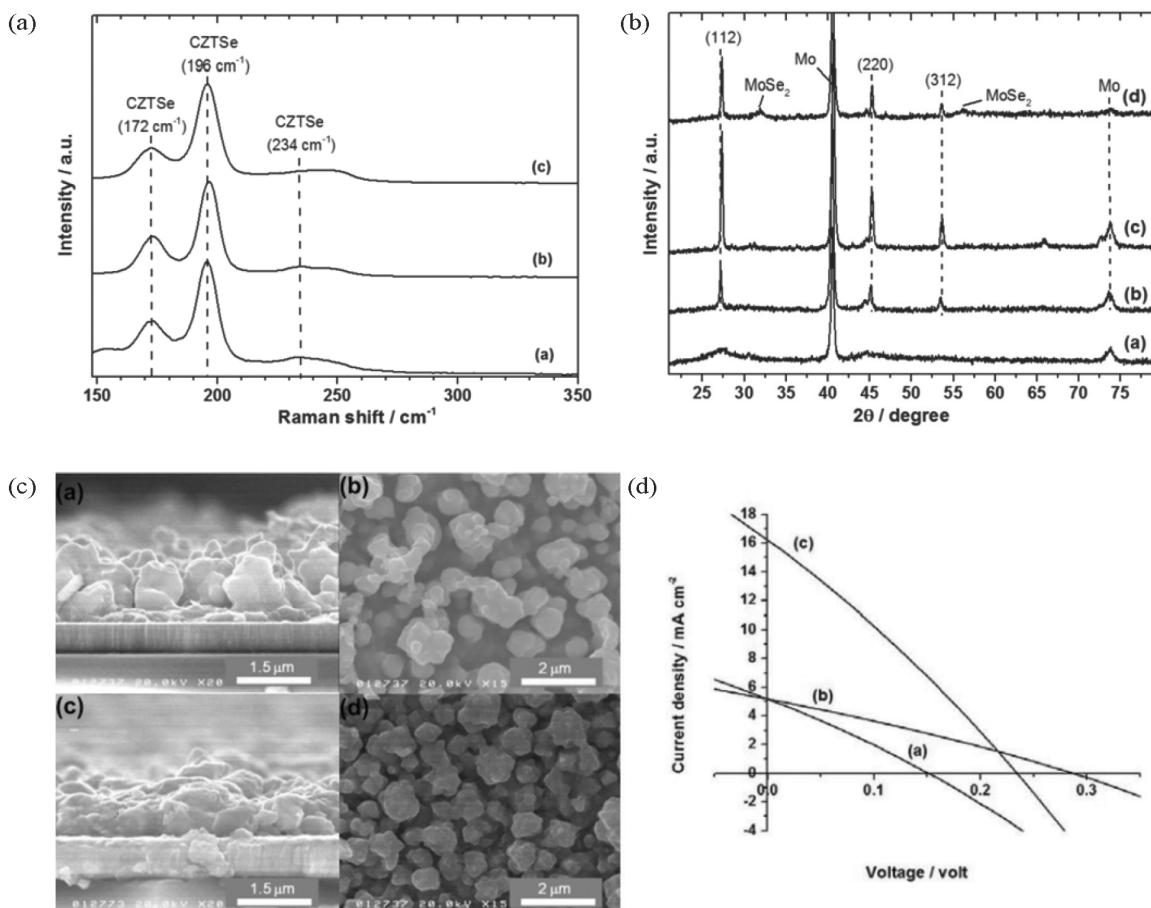


圖 11 Septina 研究團隊製備 CZTSe 薄膜之分析結果：(a) 拉曼圖；(b) XRD 圖；(c) SEM 圖；(d) J-V 圖^[17]

六、目前瓶頸與未來發展：

目前銅鋅錫硒吸收層在真空製程所遇到的問題在於 Sn 容易團聚，且 ZnSe 會於 Mo 背電



極處接面形成 MoSe_2 ，一旦厚度控制不佳，載子傳輸特性會嚴重惡化；而非真空製程雖然目前擁有較高的元件效率，不過製作過程中所使用的聯胺是具有危險性的材料，且會對環境造成汙染，因此非真空法用於業界量產還是有相當大的問題。現階段的真空製程還有很大的改善空間，不過這兩年在轉換效率上的進展相當快速，且目前商業化生產的銅鋅錫硒廠商多採用真空法製程，這是由於真空法製程薄膜品質較佳、可精準的控制厚度、且製程穩定性高、並可有效控制前驅層薄膜的組成比、可連續成膜、快速、可大面積製備…等優勢，因此銅鋅錫硒如能成功的取代銅鋅錫硒吸收層，將會是極具有發展潛能的薄膜型太陽能電池。

誌謝

感謝 MOST104-2622-E-182-003-CC3 與 MOST104-2112-M-182 -005 經費補助。

參考文獻

- [1] P. Jackson, D.. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, Phys. Status Solidi RRL 9, 28 (2015).
- [2] <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02>
- [3] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 121203 (2010).
- [4] C. Persson, J. Appl. Phys. 107, 053710 (2010).
- [5] R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim, J. Phys. Chem. Solids. 68, 1908 (2007).
- [6] M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, and M. Altosaar, Thin Solid Films 517, 2489 (2009).
- [7] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Appl. Phys. Lett. 94, 041903 (2009).
- [8] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, and L. M. Peter, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 17, 315 (2009).
- [9] M. L. Liu, F. Q. Huang, L. D. Chen, and I-W. Chen, Appl. Phys. Lett. 94, 202103 (2009).
- [10] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, and J. H. Yun, Appl. Phys. Lett. 97, 021905 (2010).
- [11] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95, 1421 (2011).
- [12] O. Volobujeva, S. Bereznev, J. Raudoja, K. Otto, M. Pilvet, and E. Mellikov, Thin Solid Films 535, 48 (2013).
- [13] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 101, 154 (2012).
- [14] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Ben Messaoud, S. Sahayaraj, C. Köble, M. Meuris, and J. Poortmans, Appl. Phys. Lett. 103, 163904 (2013).
- [15] D. H. Kuo, and T. R. Jan, J. Elec. Mat. 42, 1190 (2013).
- [16] G. M. Ilari, C. M. Fella, C. Ziegler, Al. R. Uhl, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 104, 125 (2012).
- [17] W. Septina, S. Ikeda, T. Harada, and M. Matsumura,, Phys. Status Solidi C 10, 1062 (2013).