

## CZTS/CZTSe 吸收層特性

太陽電池吸收層的主要功能是吸收外部光子使激發出光電子後，使電子-電洞對分離，而CZTS/CZTSe本身具備有良好的光吸收係數 $\alpha$  約 $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ 且能隙寬約1.5eV又屬直接能隙半導體，可用1~2 $\mu\text{m}$ 厚的材料即達到吸收太陽光的效果[19]。

如前所述，CZTS/CZTSe源自的CIGS結構，其有等電子體，意指具有相同價電子數並且具有相同結構。鋅原子和錫原子分別取代銅原子或銲原子。因此CZTS有一些類似的CIGS的性能。這方面的一個主要優點是標準的太陽能電池結構。當然在不知道CZTS/CZTSe這個材料是否能與CdS和ZnO組合後能否產生好的結果，但CZTS在開始的情況下並沒有花太多時間在尋找元件裝置之結構。相反集中在CZTS吸收層上面的研究。

CZTS/CZTSe 是  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  族的四元化合物半導體，在 CZTS 中此薄膜在 Kesterite (Space group  $\bar{1}4$ )晶體[22]結構下被證實為最穩定的相[20]，其結構從 Chalcopyrite (Space group  $\bar{1}42d$ )晶體[24]結構演變而來 [21]，可導出為閃鋅礦(Sphalerite) 晶體[24]結構重複單元，晶體結構如圖 2-10 所示，其 II族 Zn 和IV族 Sn 元素取代III的 In 原子的位子，而VI 族 S 原子維持不變，當 Zn 與 Sn 原子規則地填入原來 III 族原子的位置後。每個 I(Cu)、II(Zn)或IV(Sn) 原子有四個鍵結到VI (Se) 原子，其晶體結構示意圖如圖 2-10 所示[23]。其 CZTS 晶格常數為  $a = 0.54\text{nm}$  和  $c = 1.09\text{nm}$ [25]；CZTSe 晶格常數為  $a = 0.568\text{nm}$  和  $c = 1.135\text{nm}$ [14]。其圖 2-11 為 CZTS 三元相圖[27]，其圖 2-12 為 CZTSe 四元相圖[28]。

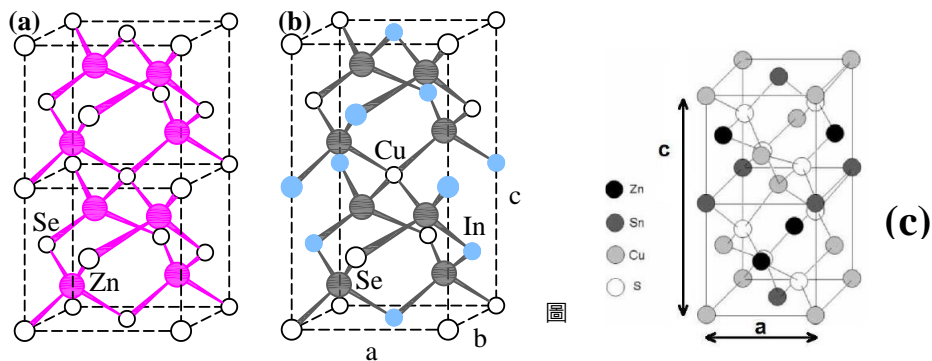


圖 2-9 (a) sphalerite 結構 (b) chalcopyrite 結構[24] (c) kesterite 結構[22]

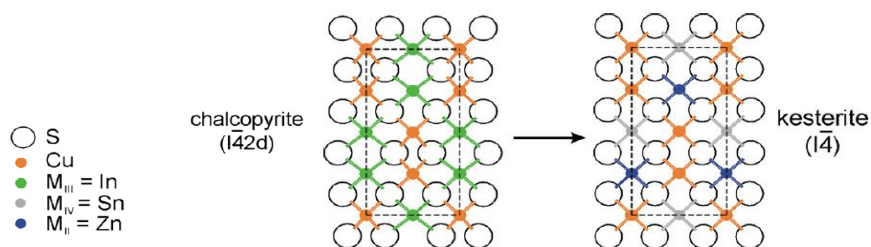


圖 2-10 晶體結構示意圖[23]

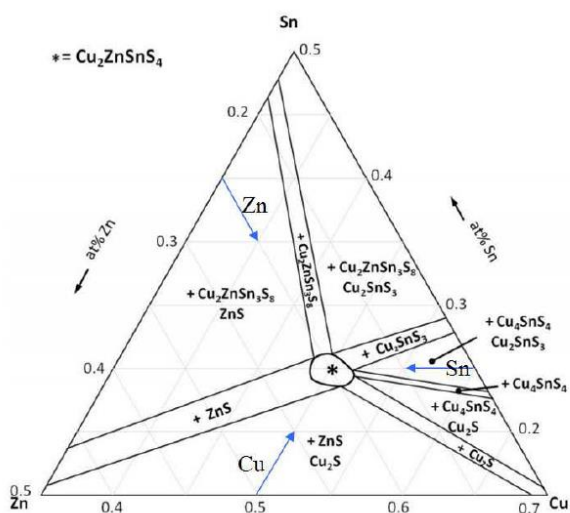


圖 2-11 CZTS 三元相圖[27]

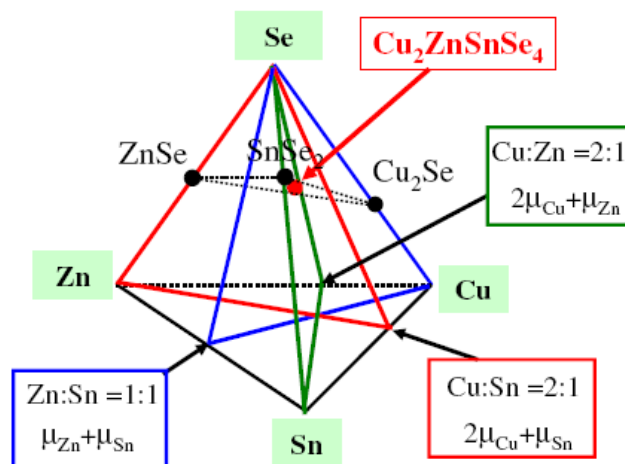


圖 2-12CZTSe 四元相圖[28]

## Reference

- [19] Ito, K. ; Nakazawa, T.: "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films". In: Japanese Journal of Applied Physics. 27 (1988), S.2094–2097
- [20] Maeda, T. ; Nakamura, S. ; Wada, T.: "Electronic Structure and Phase Stability of In-free Photovoltaic Semiconductors, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> by First-principles Calculation". In: Mmaterials Research Society Symposium Proceedings 1165 (2009)
- [21] W.Schäfer, R.Nitsche, "Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu<sub>2</sub>- II-IV-S<sub>4</sub>(Se<sub>4</sub>)", Materials Research Bulletin, 9(1974)645–654.
- [22] Bernardini, G. P. ; Borrini, D. ; Caneschi, A. ; Benedetto, F. D. ; Gatteschi, D. ; Ristori, S. ; Romanelli, M.: "EPR and SQUID agnetometry study of Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> (stannite) and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (kesterite)". In: Physics and Chemistry of Minerals 27 (2000), S. 453–461
- [23] DavidB.Mitzin, kiGunawan, TeodorK.Todorov, KejiaWang, Supratik Guha "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1421–1436
- [24] T. Markvart and L. Castaner, "Solar cells: materials and manufacture and operation", Oxford, Elsevier Advanced Technology, 2005.
- [25] Hall, S.R.; Szymanski, J.T.; Stewart, J.M.: "Kesterite, Cu<sub>2</sub>(Zn,Fe)SnS<sub>4</sub>, and stannite, Cu<sub>2</sub>(Fe,Zn)SnS<sub>4</sub>, structurally similar but distinct minerals". In: Canadian Mineralogist 16 (1978), S. 131–137
- [26] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé A.F. da Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films", Thin Solid Films 517 (2009) 2519–2523
- [27] Scragg, J. J.: "Studies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sulphurisation of electrodeposited precursors", University of Bath, Diss., 2010
- [28] Tsuyoshi Maeda, Satoshi Nakamura, Takahiro Wada, "First-principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>", Thin Solid Films 519 (2011) 7513–7516