

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

以濺鍍/無毒硒化製程製作銅銦鎵硒薄膜
太陽能電池

Fabrication of copper-indium-gallium-selenide thin film solar cell
by sputtering and non-toxic selenization methods

研究生：黃哲瑄

指導教授：謝嘉民、盧廷昌

中華民國一百年七月

以濺鍍/無毒硒化製程製作銅銦鎵硒薄膜太陽能電池

Fabrication of copper-indium-gallium-selenide thin film solar cell
by sputtering and non-toxic selenization methods

研究生：黃哲瑄

Student : Che-Hsuan Huang

指導教授：謝嘉民
盧廷昌

Advisor: Dr. Jia-Min Shieh
Dr. Tien-chang Lu

國立交通大學
照明與能源光電研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Lighting and Energy Photonics

June 2011

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

以濺鍍/無毒硒化製程製作銅銦鎵硒薄膜太陽能電池

學生：黃哲瑄

指導教授：謝嘉民

盧廷昌

國立交通大學照明與能源光電研究所碩士班

摘要

在鍍製 Mo 背電極時，採用『高製程壓力+低製程壓力』兩層薄膜的結構，高壓製備之薄膜可提供高附著力的薄膜，而低壓製備之薄膜則可提供低電阻率的薄膜，量測其電性可得 $2.12 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ 。Mo/CIGS 接面部分，量測 Mo/CIGS/Mo 結構的 I-V 曲線，結果證實本研究採用的 Mo 與 CIGS 薄膜確實可形成良好的 Mo/CIGS 歐姆接面。

主吸收層性質受到預製層與硒化製程的影響，製程溫度的提升可使薄膜結晶性提高，參考成分分析的結果，可歸納出結晶尺寸和銅元素的比例呈現正相關。

製程溫度提高可有效抑制薄膜拉曼訊號中的 Cu_2Se 訊號以及 CA 訊號，也可有效減少薄膜中二次相的存在。改變降溫時間的實驗結果可以歸納出 20 分鐘以上的降溫時間可有效抑制二次相的生長。另外於本研究中，我們已可製備出均勻度佳的大面積（30cm x 40cm）Mo/CIGS 結構。

因為 Cu_2Se 的存在會嚴重影響元件效能，在硒化製程後以 KCN 蝕刻 CIGS 薄膜表面，此蝕刻製程會造成 CIGS 形成粗糙表面，造成後續 CdS 製程的覆蓋率不佳，在確保 Mo/CIGS 部分差異不大的前提下進行 CdS 層的最佳化。可歸納出 42-47 分鐘的沉積時間下得到 60-80nm 的 CdS 薄膜為最佳參數。

對元件效率進行分析，在變預製層成分的比較中，開路電壓和 GGI 成正比，而 CGI 比值低的薄膜則會使接面理想因子上升，呈現複合電流主導的趨勢。在比

較照光態與暗態的實驗中，照光後的元件在並聯電導的比較上比暗態的元件高出一個數量級，而其它參數則呈現微幅上升的結果。變化峰值溫度的元件結果中，溫度與效率則無明顯直接相關性。

量測 ZnO 以及 AZO 的吸收係數推算能隙，分別得到 ZnO 及 AZO 的能隙為 3.19eV 以及 3.55eV，並比較外部量子效應，可以有效分析元件結構造成的量子轉換效率損失，造成損失主要來自能帶結構、反射以及電性的損失。



Fabrication of copper-indium-gallium-selenide thin film solar cell by sputtering and non-toxic selenization methods

Student : Che-Hsuan Huang

Advisor : Dr. Jia-Min Shieh

Dr. Tien-chang Lu

**Institute of Lighting and Energy Photonics
National Chiao Tung University**

Abstract

The bi-layer structure of Molybdenum back contact was deposited under higher working pressure and lower working pressure respectively. The one deposited at higher working pressure had good adhesion, and the one deposited at lower working pressure had low resistivity. Mo with bi-layer structure had a low resistivity $2.12 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$. By measuring the I-V curve for Mo/CIGS/Mo structure, the results shows that Mo/CIGS interface form a good ohmic contact.

The properties of CIGS absorber layers were affected by precursors and selenization process. As the process temperature increased, the CIGS film had larger grain size. Compared the analysis of composition, we could sum up the Cu composition was coherent with grain size.

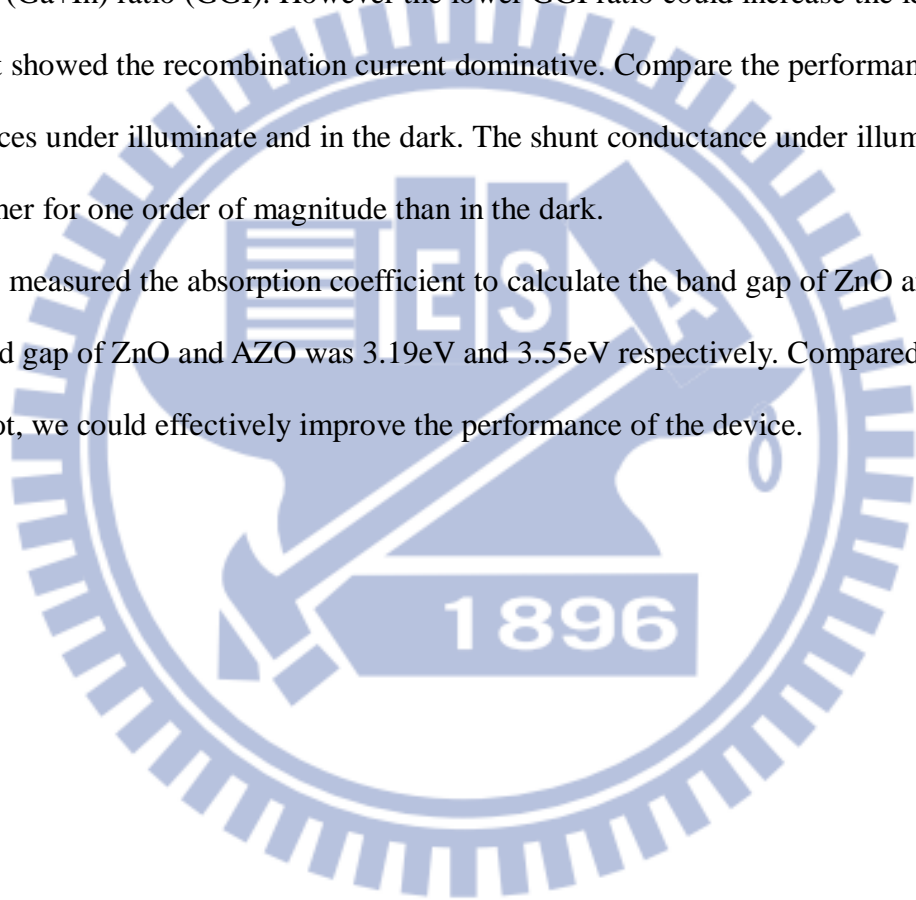
From the Raman spectrum analysis, high process temperature could suppress Cu_2Se signal and CIGS-CA signal. The various cooling time experiment showed the cooling time longer than 20 min could suppress the formation of binary compounds. The large-area (30cm x 40cm) Mo/CIGS could be also prepared by sputtering/non-toxic selenization process.

Because the Cu_2Se was harmful for device, it had to be removed from CIGS films'

surface. KCN etching could remove Cu_2Se from CIGS films' surface but the etching process caused the CIGS films' surface roughed. Rough surface caused poor CdS coverage. To estimate the influence of roughness, the following study was to optimize CdS layer. The optimization results could sum up the best deposition time was 42-47 min with thickness 60-80nm.

We studied various composition of CIGS film. Open voltage had positive relativity with $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ ratio (GGI). However the lower GGI ratio could increase the ideal factor, it showed the recombination current dominative. Compare the performance of the devices under illuminate and in the dark. The shunt conductance under illuminate was higher for one order of magnitude than in the dark.

We measured the absorption coefficient to calculate the band gap of ZnO and AZO. The band gap of ZnO and AZO was 3.19eV and 3.55eV respectively. Compared with EQE plot, we could effectively improve the performance of the device.



誌謝

時光飛逝，兩年的時光轉瞬即逝般的飛過，他在我們成長的過程裡給了我們太多的教誨，總記得初次踏上台南校區那時的緊張與不安，很感謝光電學院的每個老師們給我一個學習的舞台，在田野圍繞的奇美樓中仍存有人情味以及滋潤教育的幼苗。

這個研究題目是實驗室第一屆的題目，碩二這年，我筆路藍縷的開創向前的路，我在這條道路上學習到的事物更多、更廣，感謝謝嘉民老師以及沈昌宏博士、吳宗達工程師、黃文賢工程師、林耿正工程師、連佑中工程師、陳彥佑工程師在研究過程中給予我無限的支持以及啟發我源源不絕的研究靈感，也感謝國家奈米實驗室的蕭育仁博士以及薛丁仁博士，在研究初期時，對於許多元件判斷的經驗法則上的指教，幫助我在這個題目上得以早日開花結果。

感謝實驗室夥伴們，邱宥浦學長以及同學江佳霖、晉良豪、郭振豪、陳世杰，你們在這兩年期間內的互相扶持，這段期間內大家共同努力朝著同一目標邁進，兩年共同努力的日子讓我們更能堅持到底。

也感謝學弟黃郁翔、涂政輝以及蕭子軒在實驗上的幫忙，感謝你們，祝福你們在未來研究的路途上可以順順利利。

目錄

第一章、導論	1
1. 前言	1
2. 太陽能電池種類	2
3. CuInGaSe ₂ 薄膜太陽能電池的動機與優勢	3
4. 太陽能電池原理	6
4-1. 太陽能電池的等效電路及電性量測	11
5. CIGS 太陽能電池結構	13
5-1. 基板	14
5-2. Mo 背電極	15
5-3. CIGS 主吸收層	16
5-4. CdS 緩衝層	21
5-5. ZnO 以及 ZnO:Al 窗口層	22
第二章、實驗與分析儀器	23
1. 實驗儀器	23
1-1. 連續式真空濺鍍機	23
1-2. 硒化爐	24
2. 量測及分析儀器	24
2-1. 四點探針	24
2-2. X-ray 繞射儀	25
2-1. 拉曼光譜量測系統	26
2-2. UV-Visible 穿透光譜儀	27
2-3. 掃描式電子顯微鏡 SEM	27
2-4. 太陽能電池量測系統	28
3. 模擬工具——PC1D5.9 版	31
第三章、CIGS 薄膜太陽能電池製程	32
1. 各層結構製備	32
1-1. 基板清潔	32
1-2. Mo 背電極成長	32
1-3. CIGS 多晶薄膜之成長	33
1-4. CdS 緩衝層成長	35
1-5. ZnO/AZO/Al 濺鍍	36
2. 分析方法	36
第四章、實驗結果與討論	40
1. Mo 背電極	40
2. 硒化製程峰值溫度與降溫分析	43
2-1. 微結構及成份分析	44

圖 20	溫度 6000k 的黑體輻射和 AM0 以及 AM1.5 的太陽能光譜...	29
圖 21	太陽光入射基準	30
圖 22	太陽能電池量測系統架設圖	30
圖 23	太陽能電池量測系統架構示意圖	31
圖 24	濺鍍製程壓力對應力及阻值關係圖.....	33
圖 25	CuGa/In 結構預製層 SEM 剖面圖.....	34
圖 26	硒化溫度曲線及各段曲線的影響	35
圖 27	CIGS 元素反應溫度表	35
圖 28	多晶 CIGS 薄膜太陽能電池等效電路.....	36
圖 29	光電流擬合圖之一.....	38
圖 30	光電流擬合圖之二.....	38
圖 31	光電流擬合圖之三.....	39
圖 32	光電流擬合圖之四.....	39
圖 33	第一層 Mo 製程壓力對電阻變化曲線.....	41
圖 34	兩層結構 Mo 的 SEM 上視圖	41
圖 35	兩層結構 Mo 的 SEM 剖面圖	42
圖 36	歐姆接面量測樣品示意圖	42
圖 37	歐姆接觸 I V 量測結果.....	43
圖 38	硒化製程升溫曲線.....	43
圖 39	峰值溫度 400°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖	45
圖 40	峰值溫度 500°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖	45
圖 41	峰值溫度 550°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖	45
圖 42	峰值溫度 600°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖	45
圖 43	峰值溫度 700°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖	46
圖 44	峰值溫度 400°C 硒化 CIGS 薄膜的 XRD 圖形.....	47
圖 45	峰值溫度 550°C 硒化 CIGS 薄膜的 XRD 圖形.....	48
圖 46	峰值溫度 700°C 硒化 CIGS 薄膜的 XRD 圖形.....	49
圖 47	各峰值溫度下的 XRD 圖	50
圖 48	改變降溫時間之 XRD 圖形	51
圖 49	CIGS 拉曼光譜，此為峰值溫度為 600°C 之拉曼光譜.....	52
圖 50	硒化製程的峰值溫度 400°C 樣品之拉曼訊號.....	53
圖 51	不同峰值溫度之 Raman 光譜.....	54
圖 52	A1 訊號半高寬隨硒化峰值溫度變化圖	55
圖 53	改變降溫時間的拉曼光譜.....	57
圖 54	KCN 處理前的富銅 CIGS 薄膜上視圖	59
圖 55	KCN 處理後的富銅 CIGS 薄膜上視圖	59
圖 56	KCN 處理前的富錳 CIGS 薄膜上視圖	60
圖 57	KCN 處理後的富錳 CIGS 薄膜上視圖	60

圖 58	G 1 尺寸 CIGS 薄膜實際製程照片	63
圖 59	中心 CIGS 薄膜剖面圖	64
圖 60	邊緣 CIGS 薄膜剖面圖	64
圖 61	PC1D 軟體模擬 CdS 厚度對 IQE 的影響	67
圖 62	CdS 在 CIGS 薄膜上沉積速率圖	68
圖 63	CdS 沉積時間對元件影響	69
圖 64	沉積 37.5 分鐘 CdS 的 AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo 剖面圖	69
圖 65	不同沉積時間 CdS 製作之 CIGS 元件 IV 曲線圖	71
圖 66	將吸收係數 $(\alpha h\nu)^2$ 對光子能量作圖，ZnO 能隙為 3.19eV	72
圖 67	將吸收係數 $(\alpha h\nu)^2$ 對光子能量作圖，AZO 能隙為 3.55eV	72
圖 68	AZO 穿透率在 300-700nm 波段均大於 85%	73
圖 69	硒化製程峰值溫度 680°C 之貧銅薄膜 I-V 擬合圖	76
圖 70	硒化製程峰值溫度 680°C 之標準比例薄膜 I-V 擬合圖	76
圖 71	硒化製程峰值溫度 680°C 之富銅薄膜 I-V 擬合圖	77
圖 72	硒化製程峰值溫度 660°C 之標準比例薄膜 I-V 擬合圖	78
圖 73	硒化製程峰值溫度 660°C 之標準比例薄膜暗電流 I-V 擬合圖	78
圖 74	硒化製程峰值溫度 640°C 之標準比例薄膜 I-V 擬合圖	79
圖 75	大尺寸薄膜中心及邊緣處製作之元件 I-V 曲線圖	80
圖 76	CIGS 太陽能電池的外部量子效應圖	82

表目錄

表 1	CIGS 太陽能電池效率演進	4
表 2	CIS 薄膜材料特性	16
表 3	CIGS 薄膜缺陷類型及生成能	21
表 4	Mo 製程參數表	41
表 5	不同峰值溫度之樣品成分	46
表 6	黃銅礦結構各個振動模式之拉曼訊號位置	53
表 7	A ₁ 模式訊號分析	55
表 8	CH 結構和 CA 結構材料晶格常數	56
表 9	CA 結構之各個振動膜是對應之頻率	56
表 10	富銅 CIGS 於各製程薄膜組成成分表	61
表 11	富銅 CIGS 於各製程薄膜組成成分表	62
表 12	G 1 尺寸的中心及邊緣處具有相近的元素組成比例	65
表 13	i-ZnO/CdS/CIGS 模擬參數表	66
表 14	不同沉積時間 CdS 製作之 CIGS 太陽能電池光電流擬合結果	71
表 15	硒化製程峰值溫度和元件效能關係	80

第一章、導論

1. 前言

據 IEA 國際能源署之資料統計結果，石化燃料之全球蘊藏量均不超過百年，除二氧化碳排放量最高的煤之外，傳統發電之燃料成本勢必逐漸增加，促使替代性能源的提前來到。前述所提的能源危機，不僅威脅了人類使用能源的習慣，同時造成了嚴重的溫室效應，對全球生態都造成嚴重的影響，因此能源及環保問題是世界上未來最重要的課程也是最嚴重的威脅。

此外為因應全球暖化問題，京都議定書已於 2005 年 2 月正式生效，明確表示簽約國必須抑制其二氧化碳排放量，以防止全球暖化及臭氧層破壞發生。由於目前大部分的發電系統所使用的石化燃料，皆具有二氧化碳的排放，在京都議定書生效後，歐盟及日本等各國政府皆紛紛實施限制碳排放量之政策，此舉將導致傳統石化燃料發電技術成本逐漸升高。在資源耗竭與環保議題的推動下，加強「再生能源」及「綠色能源」已成為全球共同追求之趨勢。

若以目前而言，各種再生能源中包括：太陽能、水力發電、風力發電和燃料電池和鋰電池等，僅太陽能電池為一種將太陽光直接轉換為電能之光電元件，一旦當石油枯竭，最直接能夠應用在一般日常生活所需的能源，然而，目前太陽能僅佔所有能源來源的 0.03%。太陽能無疑是最大無碳能源的供給來源，太陽一年約產生 1.76×10^5 兆瓦。然而，目前太陽能電池(Solar cells)的發電成本相對於石油發電而言尚過於昂貴(\$3.5/W)。若太陽能電池技術能持續發展，其發電成本可逐年降至 0.5\$/W 以下，其成本等同於現行火力發電的成本，屆時全球的能源形態將會發生一重大的革命性改變。如圖 1 中，未來一百年中，太陽能將成為未來能源的主要來源。

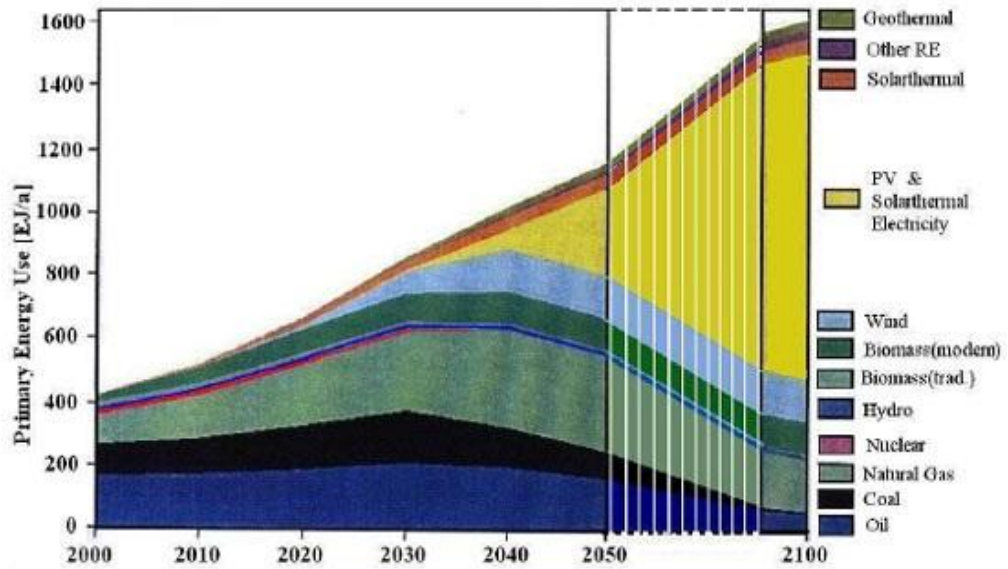


圖 1 未來一百年能源類型預測趨勢 [1]

2. 太陽能電池種類

太陽能電池的源起是由於法國物理學 A.-E. Becquerel 在 1839 年發現光伏效應(photovoltaic effect)，即光生電流現象，隨後科學家們以此物理現象為基礎，廣泛的研發各類型的太陽能電池。1883 年，美國科學家 C. Fritts 使用金屬硒與氧化銅等材料研製出世界第一顆太陽能電池，當時效率僅僅只有 1%。1954 年，美國貝爾實驗室的科學家們研發出具有 6% 效率的矽太陽能電池。直到 1973 年發生了石油能源危機，各國越來越重視替代能源的開發，而隨著對替代能源的重視，取之不盡、用之不竭的太陽能研發正蓬勃發展中；世界各國正積極尋求適合的材料以達到低成本、高光電轉換效率的目標。從過去到現在有許多種類的太陽能電池被研發出來，包含矽基系列、化合物半導體系列以及其他新穎材料的太陽能電池，如圖 2。

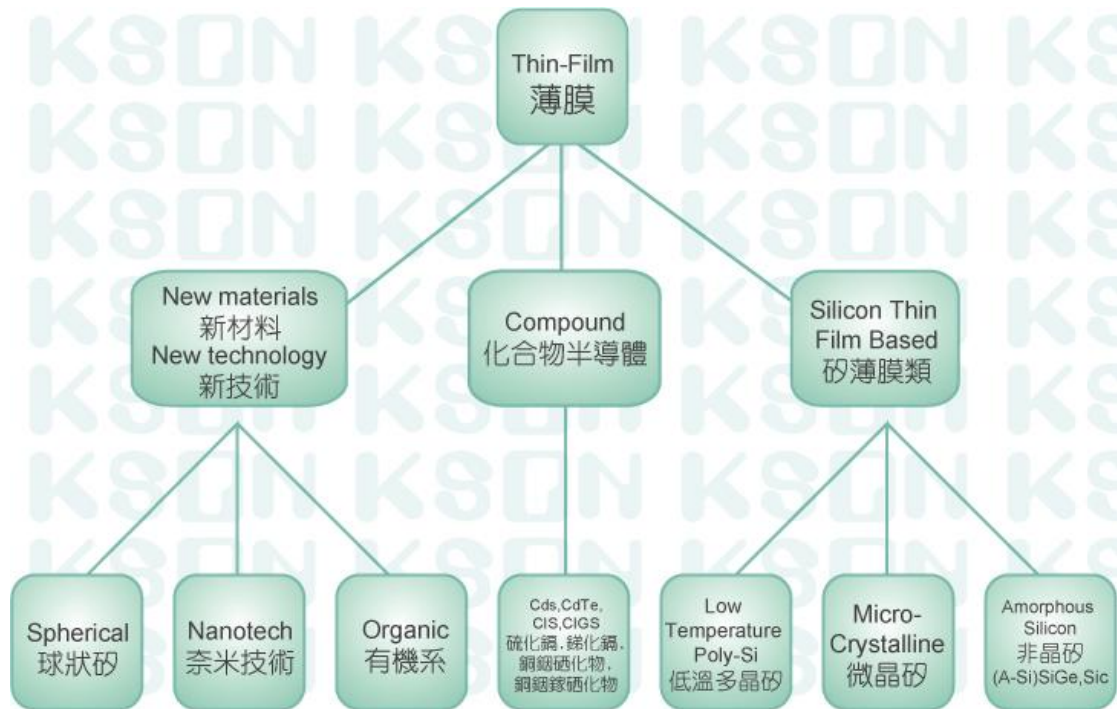


圖 2 太陽能電池種類[51]

3. CuInGaSe₂ 薄膜太陽能電池的動機與優勢

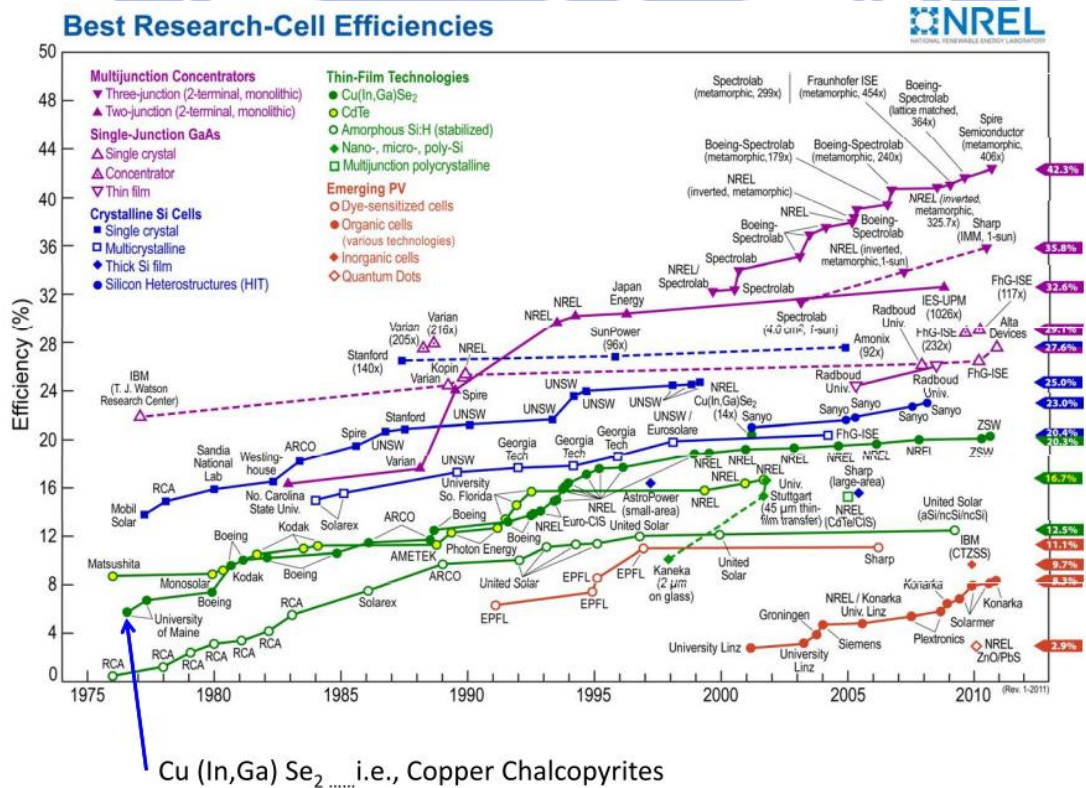


圖 3 各太陽能電池效率演進

如圖 3，各類型的太陽能電池經過長期的發展，光電轉換效率上已有大幅度的成長，其中 CIGS 薄膜太陽能電池具有以下特點：(1) CIS(CuInSe₂) 薄膜的能隙為 1.04eV，通入適量的 Ga 取代 In 可在 1.04~1.67eV 之間連續調整能帶寬度。

2 CIGS 是一種直接能隙材料，其可見光的吸收係數高達 10⁵cm⁻¹ 數量級，相較於矽基系列(mono-Si, a-Si)，更多了約 100 倍以上的吸收，非常適合做為薄膜太陽能電池的吸收層，見圖 4[3]。(3) 技術成熟後，製造成本和回收時間將遠低於晶體矽太陽能電池。(4) 抗輻射能力強。(5) 高光電轉換效率，目前 CIGS 的最高轉換效率已達 20.3%，是所有薄膜太陽能電池中的最高紀錄，效率演進整理如表 1。(6) 電池穩定性佳，效率穩定幾乎不衰減。(7) 弱光特性好。因此 CIGS 薄膜太陽能電池可望成為新一代太陽能電池的主流產品之一。

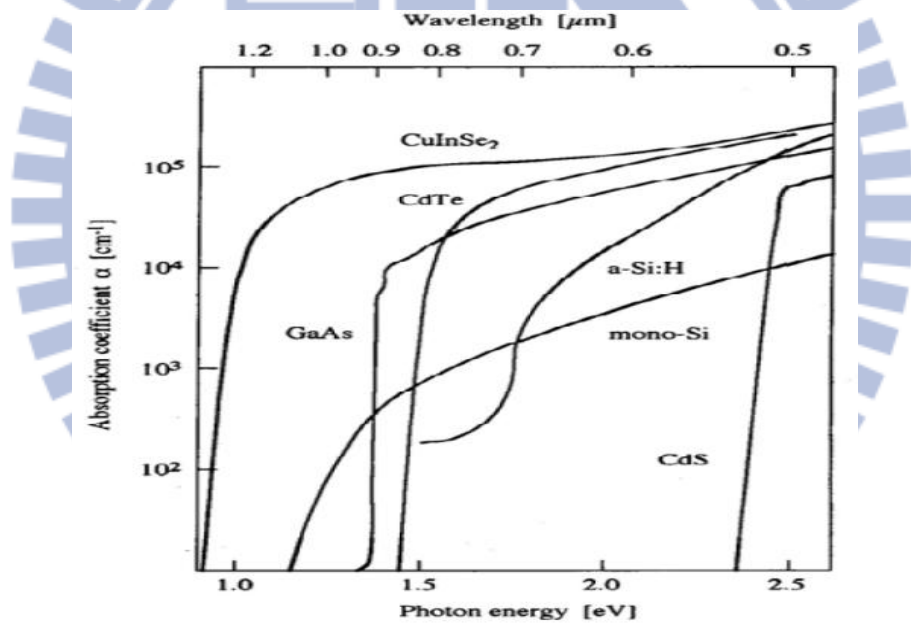


圖 4 吸收係數比較圖

Eff.(%)	Size(cm ²)	Co./Lab	Publish	Process	Remark
20.3	0.503	ZSW	2010	Co-evapo.	
20.0	0.41	NREL	2008	Co-evapo.	
15.2	7128	Showa Shell	2007	Sputtering	Cd free
14.1	6500	Wurth Solar	2010	Co-evapo.	
13.1	5400	Avancis	2003	Sputtering	
10.2	8390	Global Solar	2005	Co-evapo.	Flexible

表 1 CIGS 太陽能電池效率演進

CIGS 太陽電池的製程相當多種，大致可分為共蒸鍍法、金屬預製層後硒化法以及非真空沉積方法和混合法技術；目前 CIGS 太陽能電池中最高效率是以共蒸鍍法製作而成，美國 NREL 和 ZSW 均利用共蒸鍍三步法[4]製備出轉換效率逾 20% 以上之太陽能電池，雖共蒸鍍法製作出的薄膜品質良好，且具有高光電轉換效率的特點，但以共蒸鍍法量產大面積 CIGS 薄膜所耗的成本相當高，因此以商業需求而言，此製程的成本仍過於昂貴。

另一主流技術是金屬預製層後硒化法，金屬預製層的製作方式分為真空技術和非真空技術，真空技術包含濺鍍法(Sputtering)以及蒸發法(Evaporation)，非真空技術則有電沉積(Electrodeposition)、噴灑熱解法(Spray pyrolysis)和化學鍍膜法(Paste coating)，如圖 5 所示。其中濺鍍預製層後硒化法已成為目前獲得高效率太陽能電池元件的主要技術。

硒化製程的硒源大多使用 H_2Se ，氣態 H_2Se 能分解成原子態的 Se，其活性大且用於 Cu-In-Ga 預製層化合反應可得到高品質的 CIGS 薄膜，的特性目前使用 H_2Se 硒化最成功的技術是快速退火技術 (RTP)，德國的 Shell solar GmbH 用此法製備 30cm x 30cm 的模組轉換效率已達到 14% 以上，且已能夠進行量產。雖 H_2Se 具有相當良好的反應活性，但 H_2Se 作為硒源的最大缺點是有劇毒且易揮發，需要以高壓容器儲存。

由於 H_2Se 作為硒源會產生劇毒，因此採用固態硒源作為硒化的硒源，以此作為硒源的優點是無毒、廉價，但其缺點是硒活性較差，需要對其施以外加能量激發，但基於操作人員的安全性考量，無毒硒化製程的研發是相當重要的。

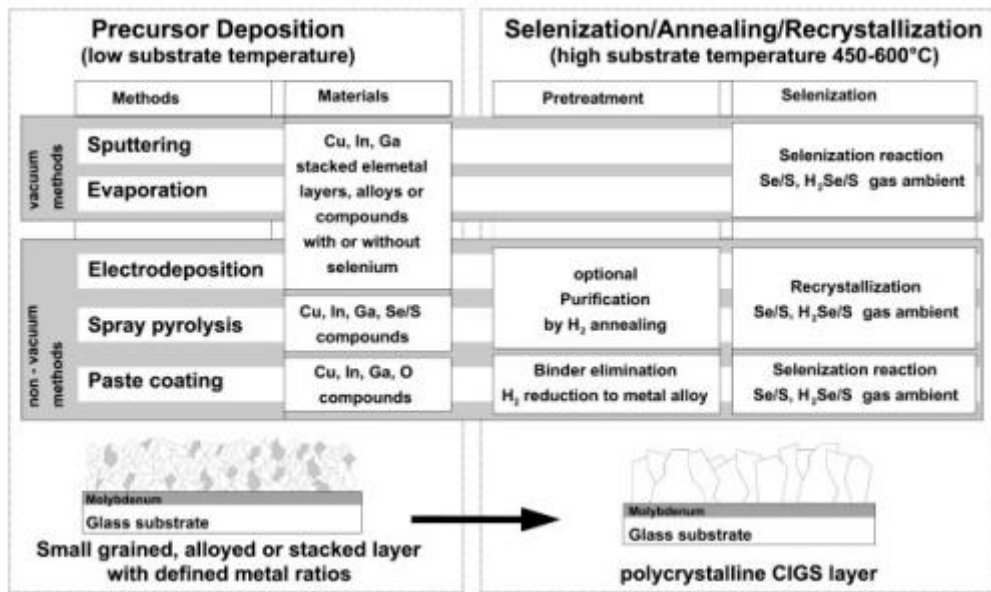


圖 5 後硒化技術製備 CIGS 薄膜的流程圖[4]

除共蒸鍍法與硒化法外，尚有許多如蒸鍍/濺鍍混合法[5]、光誘導合成法[6,7]、噴霧高溫分解法[8]等...技術。

4. 太陽能電池原理

基本的太陽能電池是由一個 p-n 二極體組成，當 n 型和 p 型半導體接觸時會形成 p-n 接面，而在接面附近，電子會從濃度較高的 n 型區域擴散至濃度低的 p 型區域；同理電洞會從濃度較高的 p 型區域擴散至濃度低的 n 型區域，因此在接面附近的區域，其電中性會被打破。n 型區域在接面附近會有因電子擴散後形成施體正離子裸露而產生正電荷區，而 p 型區域在接面附近會有受體負離子裸露而產生負電荷區，n 型區正電荷區域和 p 型區負電荷區域我們總稱為空間電荷區(space charge region)。因此 n 型區正電荷區域和 p 型區負電荷區域會形成一個內建電場，其空間電荷區的內建電場方向是從 n 型區域指向 p 型區域。當元件吸收到入射光時，電子受到激發而躍遷至較高能階，產生一組可游離的電子-電洞對，受到內建電場的影響分別往不同的方向流動，電子會向 n 型區域移動，相對的，電洞會向 p 型區域移動。也就是說入射光子在空乏區被吸收產生電子電洞對，因為內建電場

而分別向 p 型和 n 型移動而產生漂移電流，入射光子以如此的型式轉換成電子迴路，這就是所謂的光伏打電池所產生的光電流[9-10]，如圖 6 所示之示意圖。

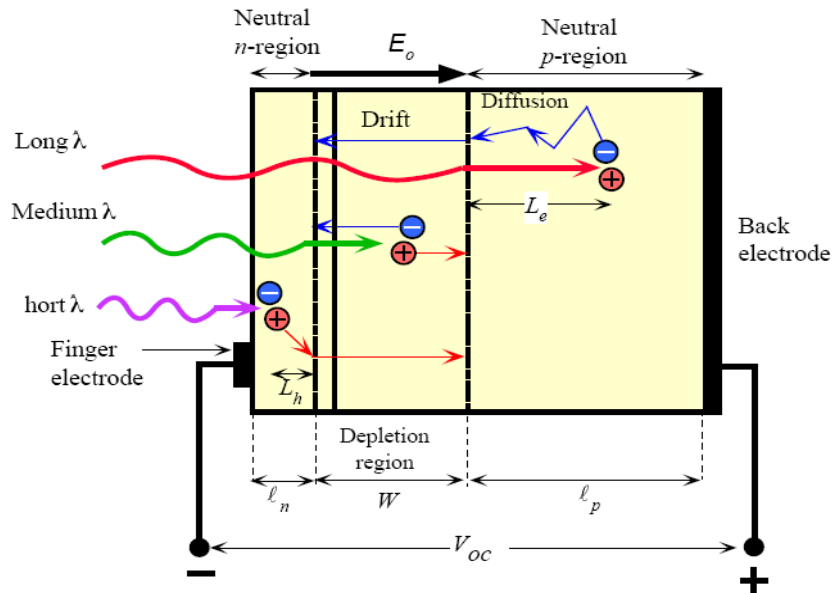


圖 6 太陽能電池內自由載子的產生和移動示意圖

一個太陽能電池在沒有照光的情況下，其特性就是一個 p-n 接面二極體。一個理想的二極體其電流-電壓關係如下：

$$I = I_0(e^{V/V_T} - 1) \quad (1)$$

其中 I 代表電流， V 代表電壓， I_0 代表飽和電流， $V_T \equiv k_B T / q_0$ ，其中 k_B 代表波茲曼(Boltzmann)常數， q_0 是單位電量， T 是溫度。在室溫下， $V_T \approx 0.026V$ 。p-n 二極體的電流方向是定義在元件內從 p 型流向 n 型，電壓的正負值是定義為 p 型端電壓減去 n 型端電壓。因此，太陽能電池工作時，其電壓值為正，電流值為負。

當 p-n 二極體照射到光源時，會產生光電流和光電壓，當吸收的光子能量大於半導體能隙時，在 n 型區域會產生過量的電洞少數載子，向著 p 型區域擴散；同理在 p 型區域會產生過量的電子少數載子，向著 n 型區域擴散。電子和電洞都會因為照光而有載子流動的情形，各自因流動產生電流，分別記為 $i_{e,ph}$ 和 $i_{h,ph}$ ，如圖 7 所示。因為照光產生的電子電洞漂移量，會讓半導體元件產生一組光電流 i_{ph} ，可

表示成下式：

$$i_{ph} = i_{e,ph} + i_{h,ph} \quad (2)$$

此光電流值和入射光通量的大小有正相關系，但和外界施加的偏壓無關。在開路電路圖 7(a)的情況下，沒有電流被吸引出形成迴路，產生的光電流會因為電子-電洞再復合(recombination)而流失掉，此時開路電壓(open-circuit voltage)為 V_{oc} ，而在結合接面電流會和產生光電流相消，可記為：

$$i_{ph} - i_j(V_{oc}) = 0 \quad (3)$$

當開路電路時， qV_{oc} 是因為兩邊不同接面的費米能階差異而形成，因此太陽電池 V_{oc} 的值會和半導體的材料種類有相關。圖 7(b)是當太陽電池照光時的短路電路情形，此時電池可以在零電壓情況下輸出最大量的電流。在不考慮內部接面電阻和外加偏壓時，短路電流(short-circuit current) i_{sc} 可以記為：

$$i_{sc} = |i_{ph}| \quad (4)$$

當施予元件一外部偏壓時，產生的電流會介於開路電路和短路電路狀態之間，當外加偏壓為 V_j ，產生的電流 i ：

$$i = i_{ph} - i_j(V_j) \quad (5)$$

其中 $i_j(V_j)$ 是由偏壓產生載子復合所引起的暗電流(dark current)，其和電壓的關係與一般二極體電流方程式類似：

$$i_j(V_j) = i_0 \left(e^{\frac{qV_j}{\beta kT}} - 1 \right) \quad (6)$$

β 是二極體理想因子，非理想接面注入載子會因為復合而損失，通常理想因子介於 $1 < \beta < 2$ 。光電流產生的量和入射的光通量大小有關，將(6)式代入(5)式可得太陽電池照光下的電流-電壓關係式：

$$i = i_{ph} - i_0 \left(e^{\frac{qV_j}{\beta kT}} - 1 \right) \quad (7)$$

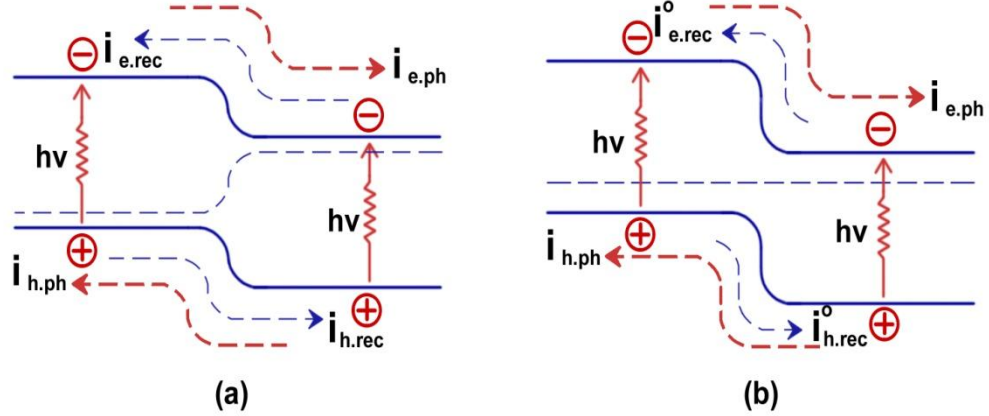


圖 7 太陽能電池元件照光吸收光子能量：

(a)開路電路情況 (b)短路電路情況

太陽電池元件在未照光和照光時的電流-電壓關係圖如圖 8，輸出最大功率時的電壓和電流分別為 V_{mp} 和 I_{mp} ，輸出的功率是由 IV 的乘積所定，也就是在 I-V 曲線內可畫出的方形面積值，而在開路電路和短路電路時的輸出功率皆為零。輸出最大功率值是在 V_{mp} 和 I_{mp} 所繪出的方形區域（即陰影的區域），其面積和 I-V 曲線的比值百分率定義為填充因子(Fill factor) η_{fill} ，其數學關係可以寫為：

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (8)$$

一般太陽電池中，填充因子約在 70%~80%之間，而較差的電池則會降至 0.5 以下。由式子(7)，當我們設開路電流 $i = 0$ 時，此時的開路電壓 V_{oc} 為：

$$V_{oc} = \left(\frac{\beta kT}{q} \right) \ln \left(1 + \frac{i_{ph}}{i_0} \right) \approx \frac{\beta kT}{q} \ln \left(\frac{i_{ph}}{i_0} \right) \quad (9)$$

而短路電流因光電流只和光照通量大小有關而不會被偏壓電壓影響，因此短路電流密度也可以記為：

$$J_{sc} = q \int b_s(E) QE(E) dE \quad (10)$$

$b_s(E)$ 是入射光頻譜的通量密度，而 $QE(E)$ 則是量子效率(quantum efficiency)，意義為太陽電池內入射光子可以激發電子送到外接迴路的機率。公式為：

$$QE = \frac{\text{electrons}}{\text{photons}} = \frac{\text{current}/(\text{charge of 1 electron})}{(\text{total power of photons})/(\text{energy of 1 photon})} \quad (11)$$

量子效率是評量一個太陽電池元件工作效率好壞的重要參數，決定於太陽電池材料吸光係數，載子分離效率和電荷收集率。對於一個轉換效率高的太陽電池， V_{oc} 和 i_{sc} 都希望越高越好， V_{oc} 的極限值主要決定於半導體材料接面的內建電壓勢，即熱平衡後功函數的壓降差，所以 V_{oc} 極限值就等於半導體能， i_{sc} 則和光子激發產生的載子收集率有關，一般而言可達到 80~90% 的吸收光頻譜轉換效率。

太陽電池的功率表現，定義為可輸出的最大功率除以入射光能量的功率。由數學式子表達可以寫為：

$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{E_0^s} = \eta_{fill} \frac{i_{sc} V_{oc}}{E_0^s} \quad (12)$$

E_0^s 是太陽光入射照量(瓦特/面積)，入射光通量加大可增加光電流而增加效率。

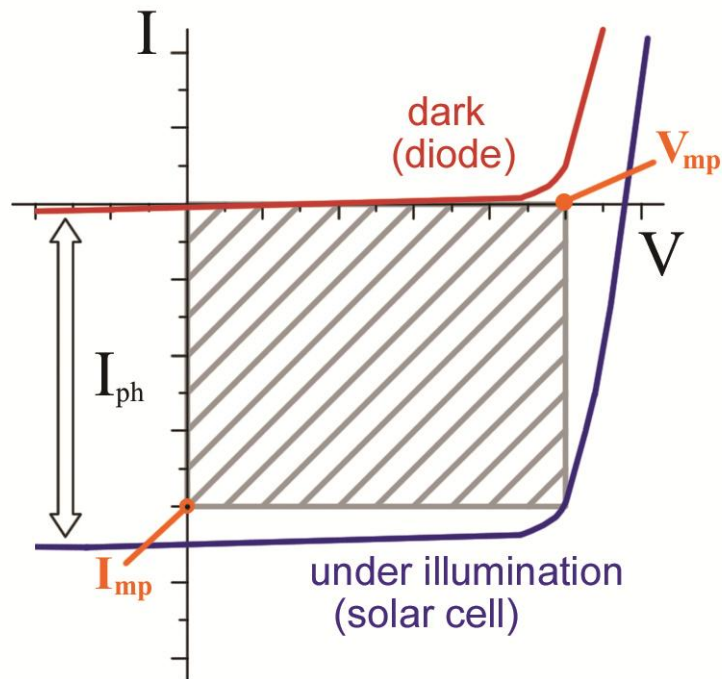


圖 8 太陽電池在照光下和未照光下時的電壓-電流曲線

4-1. 太陽能電池的等效電路及電性量測

太陽電池元件的等效電路圖可以畫出如圖 9，其中包含了一個理想 p-n 接面二極體、電流源 I_L 、串聯電阻 R_s 和並聯電阻 R_{sh} ，組成了這組太陽電池工作等效電路圖。由柯西荷夫電壓定律，可以算得輸出電流 I 和輸出電壓 V 的關係：

$$I = I_0 \left[e^{\frac{(V - IR_s)}{V_T}} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L \quad (13)$$

等效電路電流源 I_L 即為照光產生的光電流，在一個理想的太陽電池裡，串聯電阻 R_s 會非常的小至可以忽略，而並聯電阻 R_{sh} 會非常的大，使的電池的輸出功率可以完全傳送到負載端，由此可以簡化公式(2-13)為：

$$I = I_0 \cdot (e^{\frac{V}{V_T}} - 1) - I_L \quad (14)$$

而由式(13)可看出，當光電流值夠大時，並聯電阻 R_{sh} 的影響很小可以忽

略，而主要以串聯電阻 R_s 的影響為主，此時可表示成：

$$V = V_T \ln\left(\frac{I + I_L}{I_0} + 1\right) + IR_s \quad (15)$$

串聯電阻關係到了太陽電池效率的表現，材料本身電阻阻抗和材料與電極間的異質界面阻值，都會形成等效串聯電阻。太陽電池產生大量的光電流後，串聯阻抗會是影響太陽電池效率不容易上升的關鍵原因。

太陽電池的電性量測方面，一般實驗室會在模擬太陽光的照光條件下，進行太陽電池的電性量測。從量測太陽電池電流-電壓關係圖，我們可以得到太陽電池的重要參數短路電流 I_{sc} 、開路電壓 V_{oc} 、填充因子 FF 和轉換效率 η 。以下對這些重要的量測參數解說：

(1) 短路電流 (short-circuit current, I_{sc})：

為太陽電池在外部電路短路時的輸出電流，此時的輸出電壓為零，對於理想的太陽電池短路電流會等於元件照光產生的光電流。

(2) 開路電壓 (open-circuit voltage, V_{oc})：

外部電路斷路時太陽電池的輸出電壓，此時輸出電流為零，由式(9)可得 V_{oc} 會隨著光電流 i_{ph} 增加而提升，也會因為反向飽和電流 i_0 增高而降低。

(3) 填充因子(fill factor, FF)：

其定義為太陽電池元件最大輸出功率時，輸出功率值 P_{max} 和 V_{oc} 、 i_{sc} 兩者乘積的百分比。在太陽電池量測 I-V 曲線上，(V_{max} 、 I_{max})點與原點構成的方形區域面積，即可算出太陽電池的最大輸出功率。

(4) 轉換效率(efficiency, η)：

定義為電池最大輸出功率 P_{max} 和入射光功率 P_{in} 的百分比，公式可以寫為：

$$P = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (16)$$

由此公式可從 i_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 等值推算出太陽電池光電轉換效率。

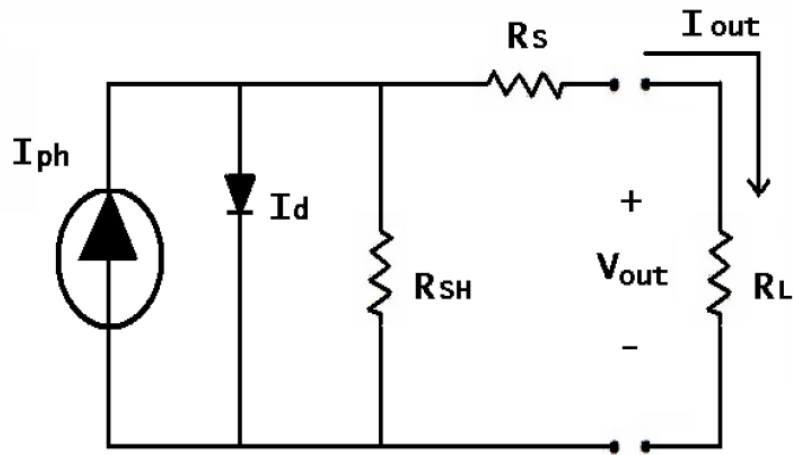


圖 9 太陽電池等效電路圖，包含一個二極體、電流源 I_{ph} 、串聯電阻 R_s 和並聯電阻 R_{sh} ， R_L 為太陽電池負載端

5. CIGS 太陽能電池結構

本研究採用的 CIGS 太陽能電池結構如圖 10 所示，於鈉玻璃基板上依序成長鉬金屬背電極、銅銦鎳硒主吸收層、硫化鎘緩衝層、氧化鋅及參雜鋁氧化鋅窗口層以及鋁金屬柵電極。接下來將依序介紹各層薄膜的功能及特性。

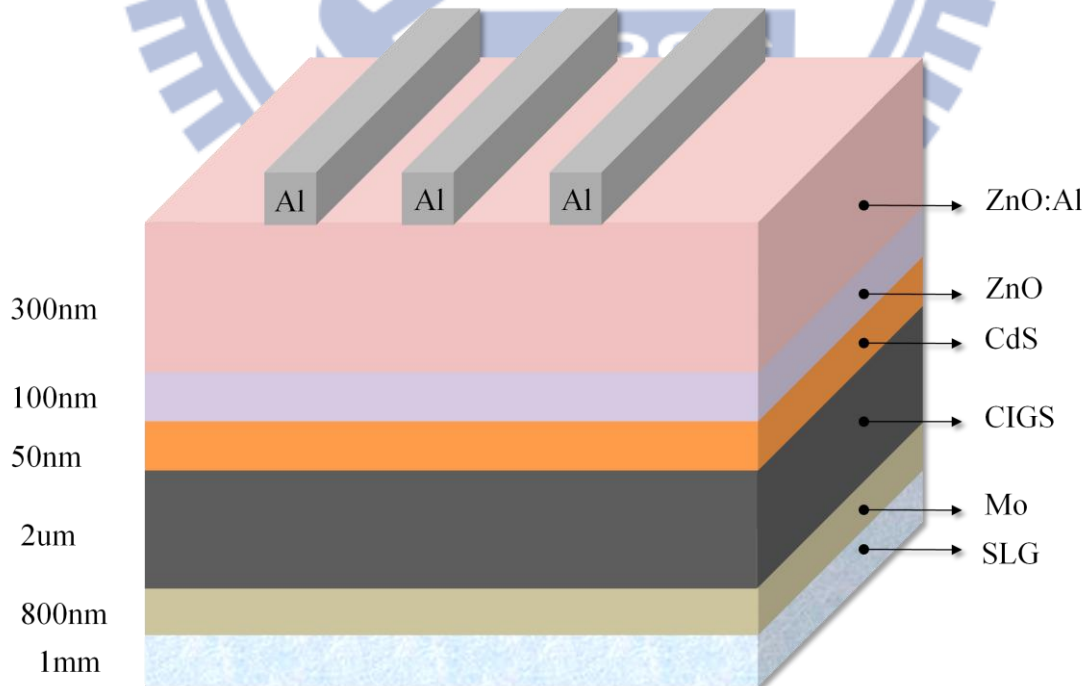


圖 10 CIGS 薄膜太陽能電池結構示意圖

5-1. 基板

二十多年前人們就發現以鈉玻璃為基板的 CIS 薄膜太陽能電池的性能遠優於以其他基板製作的太陽能電池；研究證實，是鈉進入 CIS 薄膜中起到優化的作用。只要鈉在 CIGS 薄膜中占 0.01%~0.1% 的原子比例就能明顯提升太陽能電池的光電轉換效率，此後鈉元素就被認為是製作高效率 CIGS 太陽能電池中必不可少的成分。

多年來，人們對鈉在 CIGS 薄膜太陽能電池的作用機制進行了廣泛且深入的研究，提出了許多看法，大致上有以下兩種說法[11]：

(1)如果鈉的量足夠大，鈉會取代銅形成更加穩定的 NaInSe_2 化合物， CuInSe_2 中八分之一的銅原子被鈉取代，依理論推測能隙將增加 0.11eV，能隙的提高可以增加開路電壓。另外 NaInSe_2 的存在可以改變的 CuInSe_2 微結構，使 CIGS 薄膜具有 (112) 的擇優取向。

(2)少量的鈉摻入會形成點缺陷，而不是形成類似材料體的二次相，與鈉的相關缺陷如下：

1.1 Na_{Cu} 取代型缺陷：一般情況下，CIS 中僅部分銅空位被鈉取代形成 Na_{Cu} ， Na_{Cu} 在電性上的活性不高，在 CIS 中無法提供能階。

1.2 Na_{In} 取代型缺陷： Na_{In} 形成比 Cu_{In} 更淺的施子能階，這提高了 CIS 中的空洞密度。如果銅原子填補銅空缺的位置，會產生 In_{Cu} 施子缺陷，鈉能有效減少 In_{Cu} 施子缺陷提高空洞密度。後者的影響在 CIGS 中可能是最重要的，因為高效率的 CIGS 太陽能電池都是缺銅的，含有大量 In_{Cu} 施子缺陷束縛著受子 V_{Cu} 。因為 ODC(ordered defect compound, 有序缺陷化合物)是重複的 $(2\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ 缺陷對，鈉的存在可以去除 In_{Cu} 空位，抑制形成 ODC。

1.3 鈉誘導的氧點缺陷：鈉在 CIGS 表面催化分解氧氣(O_2)成為氧原子取代

硒空位(淺施子,)把他們轉化成 O_{Se} 。 O_{Se} 是一種深能階缺陷。這等同於增加了 CIGS 層的受子濃度,這對貧銅(Cu-poor)的 CIGS 層是相當重要的。可以認為由於鈉的上述作用,使 CIGS 薄膜對於組成比偏差的容忍度大大增加。

除了鈉離子於物理上的效應外,鈉玻璃的成本也比一般無鈉玻璃廉價,綜合物理特性及商業考量,本研究採用鈉玻璃作為成長元件的基板。

5-2. Mo 背電極

背電極是 CIGS 薄膜太陽能電池的最底層,與主動層直接接觸,因此背電極的選擇必須要求與吸收層之間有良好的歐姆接觸,以及盡量減少兩者之間的界面態。同時背電極層作為整個電池的底電極,承擔著輸出電池功率的責任,因此背電極必須要有良好的導電性以及附著性,並要求與 CIGS 主吸收層不發生化學反應,經過大量的研究與實驗證明[12,13]金屬 Mo 是 CIGS 薄膜太陽能電池背電極層的最佳選擇。下圖 11 為 Mo/CIS 間的能帶圖,可以看出,由於 Mo 和 CIS 之間形成了 0.3eV 的低能障,為一個很好的歐姆接觸。[14]因此選擇 Mo 金屬作為 CIGS 薄膜太陽能電池的背電極。

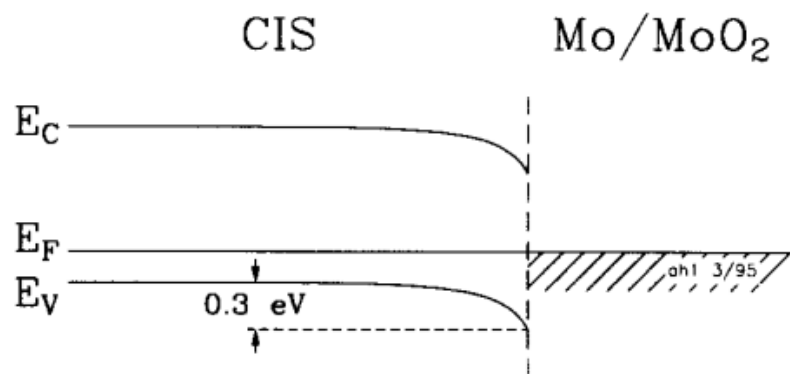


圖 11 Mo/CIS 歐姆接觸能帶圖

5-3. CIGS 主吸收層

5-3-1 CIGS 薄膜材料特性[15]

CIGS 是 I-III-VI 族化合物半導體材料，結構與 II-VI 族化合物半導體材料相近。由於 CIGS 材料的研究起源於 CIGS 薄膜太陽能電池的研究與發展，所以對於 CIGS 多晶薄膜的研究較單晶 CIGS 多，儘管存在晶界的影響，單晶和多晶薄膜材料仍然有許多相似的特性，表 2 列出 CIS 薄膜一般的特徵參數，[15]。

Property	Value	Unit	Reference
Formula	CuInSe ₂		
Molecular weight	336.28		
Density	5.77	g cm ⁻³	130
Color	grey		
Transition to sphalerite structure	810	°C	24
Melting temperature	986	°C	24
Symmetry	Chalcopyrite		
Space group	<i>I42d-D_{2d}¹³</i>		130
Lattice parameters			
<i>a</i> ₀	0.5789	nm	131
<i>c</i> ₀	1.162	nm	131
Thermal expansion coefficient (at 273 K)			
(<i>a</i> axis)	8.32×10^{-6}	K ⁻¹	102
(<i>c</i> axis)	7.89×10^{-6}	K ⁻¹	102
Thermal conductivity	0.086	W cm ⁻¹ K ⁻¹	95,102
Specific heat ^a			
<i>c</i> ₁	-7.67×10^{-4}	K ⁻¹	102
<i>c</i> ₂	4.06×10^{-6}	K ⁻²	102
<i>c</i> ₃	4.3×10^{-9}	K ⁻³	102
Debye temperature	221.9	K	102
Microhardness (112 face)	3.2×10^9	N m ⁻²	102
Compressibility	1.4×10^{-11}	m ² N ⁻¹	102
Dielectric constant			
Low frequency	13.6 ± 2.4		95
High frequency	8.1 ± 1.4		95
Sound velocity (longitudinal)	2.2×10^3	cm s ⁻¹	95
Electrical resistivity (polycrystalline thin films)			
Cu-rich	0.001	Ω cm	
In-rich	> 100		
Mobility			
electrons ($n = 10^{14}$ - 10^{17} cm ⁻³)	100-1000 (at 300 K)	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	88
holes ($p = 8 \times 10^{15}$ - 6×10^{16} cm ⁻³)	50-180 (at 300 K)	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	88
Effective mass			
Electrons	0.09	<i>m_e</i>	104
Holes (heavy)	0.71	<i>m_e</i>	104
(light)	0.092	<i>m_e</i>	104
Energy gap (In-rich polycrystalline films)	1.02	eV	104
Temperature dependence of gap			
<i>dE_g/dT</i> (77-300 K)	$-2 \pm 1 \times 10^{-4}$	eV K ⁻¹	104
Pressure dependence of gap			
<i>dE_g/dP</i>	2.8×10^{-11}	eV Pa ⁻¹	132

^aSpecific heat: $C_p(T) = 12R[F(\Theta_D/T) + c_1T + c_2T^2 + c_3T^3]$, where R is the molar gas constant and F is the Debye function.

表 2 CIS 薄膜材料特性

5-3-2 CIGS 的晶體結構[16]

熱力學分析指出，CIS 固態相變溫度分別為 665°C 和 810°C 而熔點為 987°C，

低於 665°C 時，CIS 以黃銅礦結構晶體存在。當溫度高於 810°C 時，呈現閃鋅礦結構。溫度介於 665°C 和 810°C 之間時為過渡結構。CIS 的兩種典型結構如下圖 12 (a)、(b) 所示。圖 12(b) 中，在 CIS 晶體中每個陽離子 (Cu, In) 有四個最鄰近的陰離子 (Se)，以陽離子為中心，陰離子位於體心立方的四個不相鄰的角落上。同樣地，每個陰離子 (Se) 最鄰近有兩個陽離子，以陽離子為中心，兩個 Cu 離子和兩個 In 離子位於四個角上。由於 Cu 和 In 原子的化學性質完全不同，導致 Cu-Se 和 In-Se 鍵的長度和離子性質完全不同。以 Se 原子為中心構成的四面體也並非完全對稱。為了完整地顯示黃銅礦晶胞的特點，黃銅礦晶胞由四個分子構成，即包含四個 Cu、四個 In 和八個 Se 原子。由於 Ga 原子的原子半徑較 In 小，因此 CIS 材料在加入 Ga 取代 In 形成 CIGS 後會使晶格常數變小，如果 Cu 和 In 原子在他們的子晶格位置上任意排列，則對應到閃鋅礦結構，如圖 12(a) 所示。

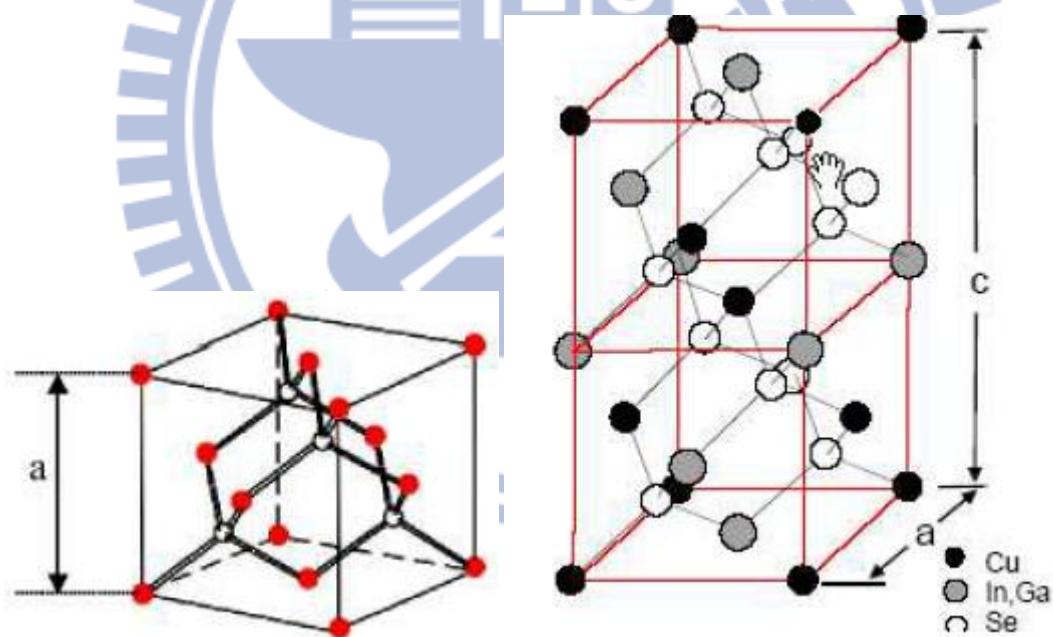


圖 12 (a) 閃鋅礦

(b) 黃銅礦

5-3-3 CIGS 的相關相圖

CIS 三元材料的物理和化學性質與其結晶狀態以及組成有密切相關，相圖正是這些多元體系化合物的狀態隨溫度、壓力及其成分組成的改變而變化的直觀描述。

與之相關的相圖相當多種，包括 In-Se、Cu-Se、Ga-Se 和 $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ 等許多二組分相圖。

$\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 相圖如圖 13 所示，低於 780°C 時，光伏應用的單相 $\alpha\text{-CuInSe}_2$ 相存在範圍在 Cu 含量 24%~24.5% 原子百分比的狹小區域內。隨著富 Cu 量的增大，薄膜為富 Cu 相和 $\alpha\text{-CuInSe}_2$ 的兩相混合物。在相圖貧 Cu 一側存在著其它相，隨著 Cu 含量的降低，依次存在著 $\beta\text{-CIS}(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$ 、 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ 和 $\gamma\text{-CIS}(\text{CuIn}_5\text{Se}_8)$ ，最終到 In_2Se_3 。 $\delta\text{-CIS}$ 是 $\alpha\text{-CIS}$ 的高溫相，在室溫下不能穩定存在。 $\delta\text{-CIS}$ 具有閃鋅礦結構，當 $\alpha\text{-CIS}$ 轉向 $\delta\text{-CIS}$ 的轉變稱為『有序—無序轉變』

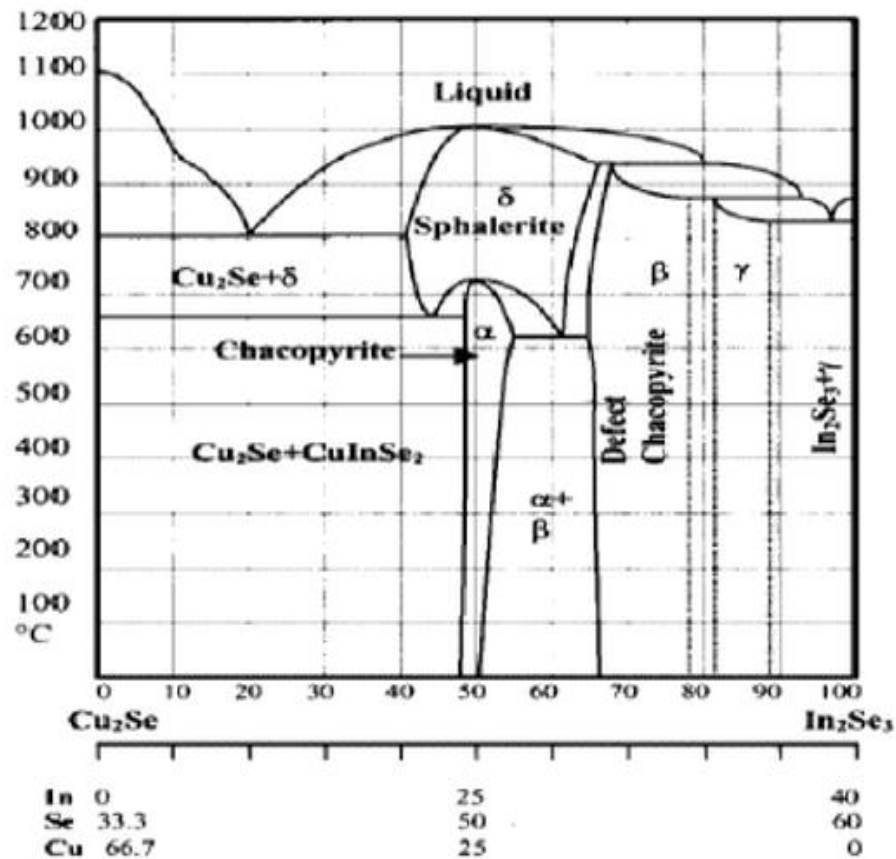


圖 13 $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 擬二元相圖 [17]

圖 14 為 Cu-In-Se 元素組成的相圖，此圖中 Cu 和 Se 形成 2 比 1 的 Cu_2Se 相以及 In 和 Se 形成 2 比 3 的 In_2Se_3 二次相，這兩種二次相在互相反應後形成符合化學定量比的 CuInSe_2 ，此相圖指出在缺 Se 相時容易產生 Se 位置被空洞取代的缺陷，此種缺陷會造成薄膜電性轉為 n 型半導體；另一方面，過量的 Se 則會造成 I、III 族

元素位置被空洞取代的缺陷，足量或過量的 Se 則使薄膜電性成為 p 型半導體。In 和 Cu 比例則是過量的一方可能會取代另一方的晶格位置形成缺陷以及穩定存在的 1-5-8(CuIn_5Se_8)、1-3-5(CuIn_3Se_5)或 2-4-7($\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$)等有序缺陷化合物(ordered defect compound, ODC)。

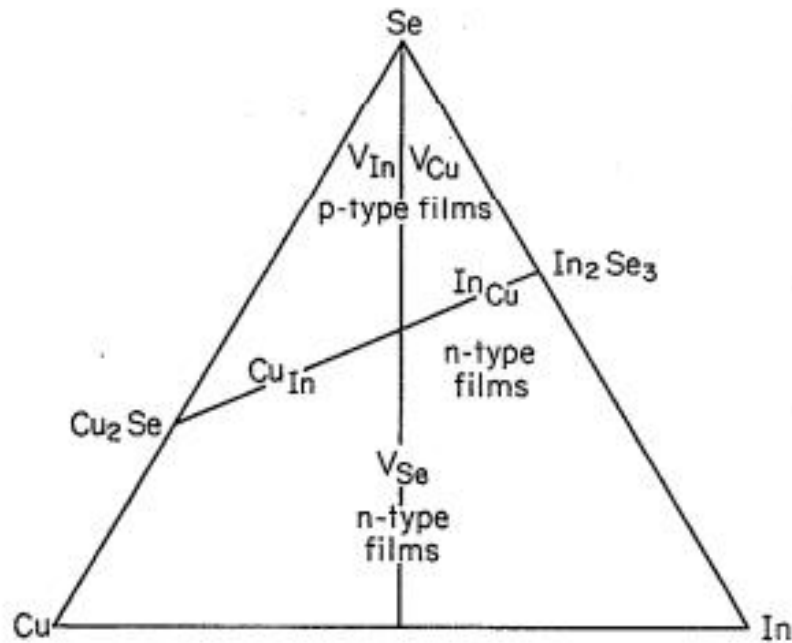


圖 14 Cu-In-Se 相圖 [18]

5-3-4 CIGS 薄膜材料的光吸收和光學能隙

半導體材料的光吸收過程與能帶結構密切相關，CIGS 是一種直接能隙的半導體材料，具有高達 10^5cm^{-1} 的光吸收係數，是製做薄膜太陽能電池的理想材料，圖 4 中則指出幾種半導體材料吸收與光子能量關係，CIGS 材料有吸收係數大且波段寬廣的特點。

CIGS 為一直接能隙材料，其能隙和 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ (簡稱 GGI) 的比值直接相關，同時也與 Cu 含量相關。當薄膜中 Ga 原子的含量為 0 時，即為 CIS 薄膜，能隙約為 1.02eV；當 Ga 原子含量為 100% 時，即 CGS 薄膜，能隙為 1.67eV；能隙隨著 GGI 值在 1.02~1.67eV 變化[19]。假設薄膜中的 Ga 分布是均勻的，則能隙與薄膜

Ga 原子百分含量的關係式如下：[20]

$$E_{gCIGS}(x)=(1-x)E_{gCIS}+xE_{gCGS}-bx(1-x) \quad (17)$$

式中， b 為彎曲係數，數值約為 $0.15\sim 0.24\text{eV}$ ， $x=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 。

5-3-5CIGS 薄膜的缺陷與導電類型

缺陷在 CIGS 結構中扮演重要的角色。文獻指出，CIGS 內存在著大量的本質缺陷(Intrinsic defects)[21]。這些缺陷被視為深層複合中心(Deep recombination center)，而影響了太陽能電池的效能。但是同時也是因為這些缺陷的存在，使得 CuInSe_2 可以藉由改變自身組成比例來達到摻雜的效果[22]。表 3 為 CuInSe_2 結晶的本質缺陷種類及形成能量。 Cu/In 比例的不同，可以預期存在著不同種類的缺陷，在富銅的 CuInSe_2 複晶薄膜中，主要的缺陷有 Cu_{In} 、 V_{In} 兩種。這兩種缺陷都屬於受體載子，因此富銅的 CuInSe_2 複晶薄膜傾向 P 型半導體的導電性質；同樣的道理，富錫的 CuInSe_2 複晶薄膜呈現 N 型半導體的性質[11]。藉由改變 Cu/In 的比例，可達到摻雜的效果。

CIGS 結構中，將上述的部分 In 原子以 Ga 取代，則可以達到材料性質調變以及光電特性調變的結果，含 Ga 結構的缺陷基本上和 In 形成的結構差不多。

Defect	Estimated formation energy (eV)	Defect type
In-on-Cu site	1.4	Donor
Cu-on-In site	1.5	Acceptor
Se vacancy	2.4	Donor
Cu vacancy	2.6	Acceptor
In vacancy	2.8	Acceptor
Cu interstitial	4.4	Donor
In-on-Se site	5.0	Donor
Se-on-In site	5.5	Acceptor
Cu-on-Se site	7.5	Acceptor
In interstitial	9.1	Donor
Se interstitial	22.4	Acceptor

表 3 CIGS 薄膜缺陷類型及生成能

5-4. CdS 緩衝層

高效率 CIGS 太陽能電池大多會在 ZnO 窗口層和 CIGS 吸收層之間引入一層緩衝層。目前使用最多且得到最高效率的 II-VI 族化合物半導體 CdS 薄膜。它是一種直接能隙的 n 型半導體，能隙為 2.4eV。它在低能隙的 CIGS 吸收層和高能隙的 ZnO 層之間形成過渡，減少了兩者之間的能隙梯度和改善晶格不匹配的現象，對於改善 PN 接面性能相當重要作用。

雖然 CdS 和 CIGS 接面會形成能障，但根據 Takashi Minemoto 於 2001 年發表的論文[52]指出，當能障高度為 0-0.4eV 時 J_{sc} 並不減少，且 V_{oc} 及 FF 也在此區間達到飽和，因此適度的能障並不會對元件造成不良的影響。

CdS 層還有兩個主要作用：(1)防止射頻濺鍍 ZnO 時對 CIGS 吸收層的轟擊；(2)Cd 和 S 元素向 CIGS 吸收層中擴散，S 元素可以鈍化表面缺陷，Cd 元素則可以使表面反型。

CdS 薄膜可用蒸鍍法和化學水浴法(CBD)製備。因 CBD 法具有以下優點：(1)為了減少串聯電阻，緩衝層應盡量做薄，而為了更好地覆蓋粗糙的 CIGS 薄膜表面，使之免受大氣環境溫度的影響以及避免濺鍍 ZnO 時的離子轟擊，要求 CdS 層要緻密無孔洞。蒸鍍法製備的薄膜很難達到此要求，CBD 法則可做出既薄且緻密無孔

洞的 CdS 薄膜；(2)CBD 法沉積過程中，氨水可溶解 CIGS 表面的自然氧化物，起到清潔的作用；(3)Cd 離子可與 CIGS 薄膜表面發生反應生成 CdSe 並像貧 Cu 表面層擴散，形成 Cd_{Cu} 施體，促使 CdS/CIGS 表面反型，使 CIGS 表面缺陷得到部分修復；(4)CBD 技術沉積溫度低，只有 60~80°C，且技術簡單。因此，在本研究中，採用化學水浴法製備 CdS 緩衝層。

5-5. ZnO 以及 ZnO:Al 窗口層

在 CIGS 太陽能電池中，通常將生長於 N 型 CdS 層上的 ZnO 稱為窗口層。它包含本徵氧化鋅(i-ZnO)和鋁摻雜氧化鋅(ZnO:Al)兩層。ZnO 在 CIGS 薄膜太陽能電池中具有相當重要的功用，它既是太陽能電池 N 型區與 P 型 CIGS 組成異質界面成為內建電場的核心，又是電池的上表層，與電池的上電極一起成為電池功率輸出的主要通道。作為異質界面的 n 型區，ZnO 應有較大的少數載子生命週期(lifetime)和較適合的費米能階位置。而作為表面層則要求 ZnO 要具有較高的電導率和光穿透率。因此 ZnO 分為高、低電阻兩層，為了降低太陽能電池的串聯電阻，高電阻層要做的薄而低電阻層要厚，通常高電阻層厚度取 50~100 nm，而低電阻層厚度取 300~500 nm。

第二章、實驗與分析儀器

1. 實驗儀器

1-1. 連續式真空濺鍍機

下圖 15 為連續式真空濺鍍機 (Inline sputter)，採用軌道式移動載盤的濺鍍方式，可以提供均勻大尺寸薄膜(30cm x 40cm, G1 size)的濺鍍製程需求。此濺鍍機可容納十種靶材，可在不破真空狀態下完成本研究所需的所有濺鍍製程。製程的背景壓力為 1×10^{-6} Torr，本研究的 CIGS 結構中的 Mo、Cu、In、Ga、ZnO、AZO、Al 皆是由此機台濺鍍完成。另外可依製程需求更換靶材。



圖 15 連續式真空濺鍍機

1-2. 硒化爐

此篇論文中採用的硒化爐共有兩台，一是針對大尺寸薄膜硒化製程的大型硒化爐，另一是可提供較快速升降溫製程的中型硒化爐，下圖 16 為本研究中採用的硒化爐的機構設計示意圖；此機台共分為三個腔體，由左至右分別是硒蒸發源、反應腔體、樣品承載腔體(load-lock chamber);本研究所採用的硒源是無毒的 Se 錠，將硒源加熱至設定溫度後，通入載氣 (carrier gas)將硒蒸氣帶入反應腔體，配合加熱器的升溫曲線將樣品硒化。

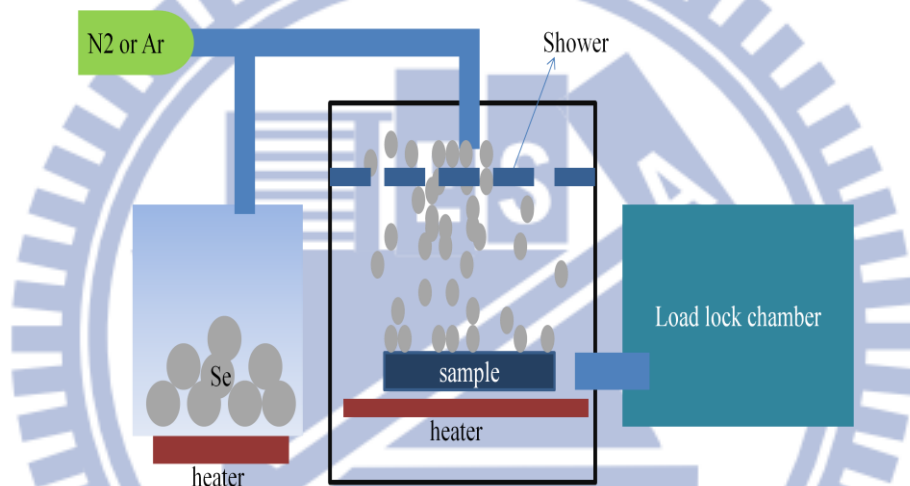


圖 16 硒化爐腔體示意圖

2. 量測及分析儀器

2-1. 四點探針

利用四根平行探針，間距為 1 mm，外側兩根探針通電流，內部兩根探針同時量測電壓，由獲得的電流電壓值，求得薄膜的片電阻及電阻率。計算方法如下：

$$R = \rho L / A = \rho L / (Wt)$$

，其中 R 代表電阻， ρ 為導體之電阻係數，L 為導線長度，A 為導線之截面積，若為長方型導線，則其截面積為寬度乘以厚度($W * t$)。而摻雜矽的電阻率 ρ 主要由雜

質濃度決定。

四點探針為最常被用來量測薄膜片電阻的工具，在其中兩個探針加上固定的電流，同時量測另外兩個探針的電壓差值，即可計算出薄膜的片電阻。如圖 17，探針之間隔為 1mm($S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$)。

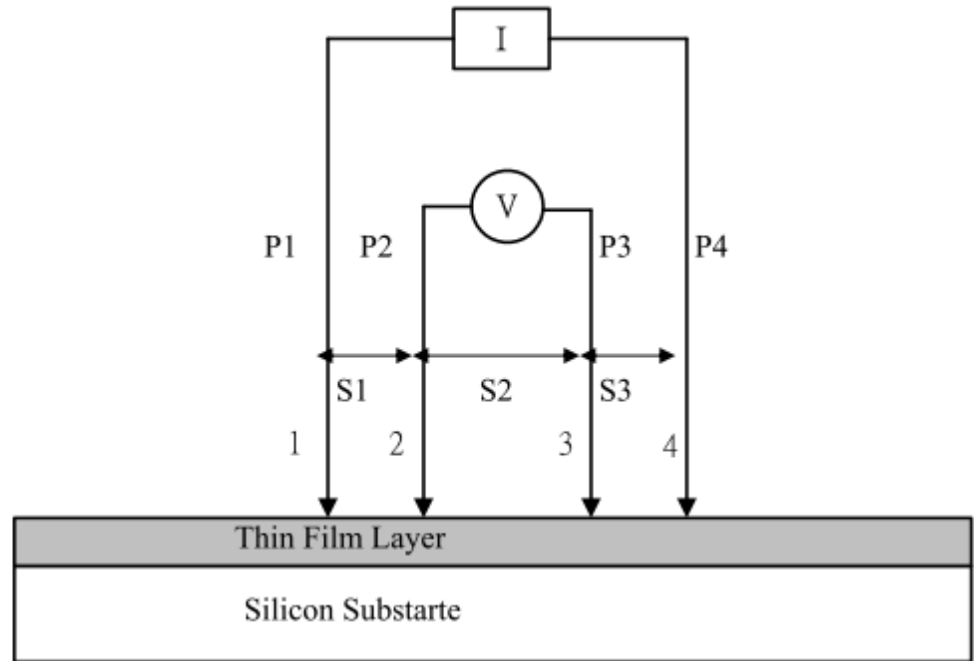


圖 17 四點探針示意圖

2-2. X-ray 繞射儀

本實驗使用的 X-射線繞射光譜儀是用銅靶的 K_{α} 特性 X-射線，透過裝有晶體的單光儀去除螢光，選擇波長很窄的波譜後投射到待測薄膜上，轉動待測薄膜則偵測器上可量出繞射強度與投射角的關係。

其原理主要藉由 Bragg's law, $n\lambda=2d*\sin\theta$, n 為整數, d 為原子層間的距離, θ 為 X 光照射到原子表面與之的夾角。如圖 18 若兩入射光入射到不同原子層的光程差(即 $2d*\sin\theta$)為波長的整數倍, 則為建設性干涉, 可由偵測器偵測到, 由此量測便可知原子層間的距離 d 。不同結晶化合物會產生不同強度與角度的組合, 2θ 提供晶格常數, 強度 I 提供晶體內部組成原子形態與結晶變形的資訊。一般的 X 射線繞射峰, 其強度和波形會受晶粒數目和晶粒大小影響, 通常晶粒在 $0.1\mu\text{m}$ 以

下時，繞射峰會明顯變寬，晶粒越小，繞射峰越寬。

當要量測薄膜結構而不是塊材結構，應採用低掠角入射繞射法，則折射光可與垂直於薄膜表面的晶面產生 2θ 繞射光束，收集待測薄膜表面垂直或近乎垂直的晶格面繞射數據，可獲得薄膜晶體的排列方向與基板的關係。

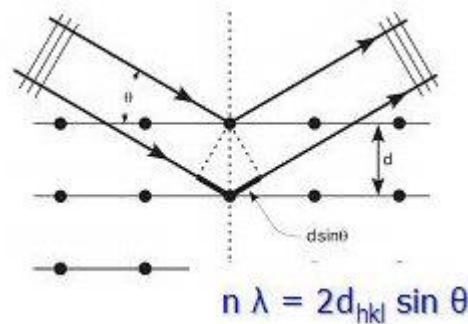


圖 18 布拉格繞射示意圖

2-1. 拉曼光譜量測系統

拉曼光譜(Raman spectroscopy)可用來分析晶格振動模態，其主要經由雷射光源打在樣品上，其光路設計如圖 19，入射光經過濾光片後，以一定波長的光源打到樣品上，能量守恆的觀點，其入射光源的能量等於分子振動能量加上光線散射能量，故量測到光線散射的能量即可得知分子振動能量。

拉曼量測主要是量測聲子的振動，不同元素或化合物鍵結會有不同能量的振動模式，因此可依靠拉曼量測的訊號分析薄膜內的組成，另外由於有些化合物的晶格常數相當接近，因此在 XRD 無法分辨出的訊號，有時可利用拉曼光譜區分出來。

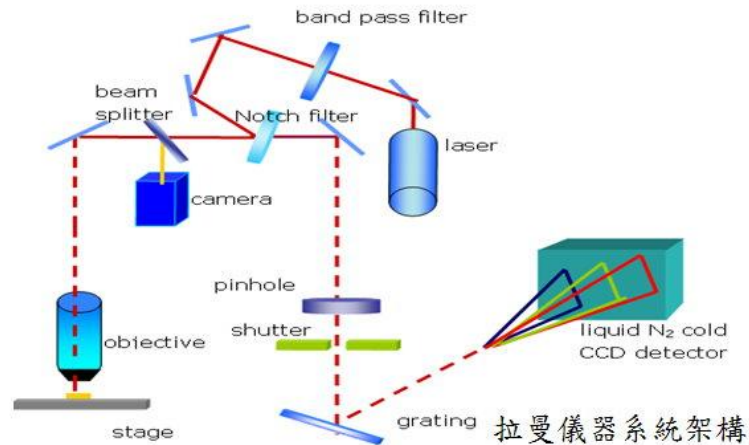


圖 19 拉曼系統架構圖

2-2. UV-Visible 穿透光譜儀

本實驗所用的穿透光譜(UV-Visible spectrum)系統可用於量測材料的吸光度及穿透度，其量測範圍為 200nm~1100nm。紫外光譜與可見光譜(ultraviolet and visible spectroscopy)是用來偵測分子的電子躍遷能量(或頻率)的技術，此技術利用紫外光與可見光和分子作用所產生的電子躍遷(electronic transition)的原理，當分子處於基態時受電磁波擾動(被激發)，使得電子自能量較低(基態)的分子軌域躍遷到另一個能量較高(激發態)的分子軌域，來記錄分子吸收光之後所呈在電子激發態時的振動模式，記錄吸收光的強度對波長所得的圖，即稱為紫外光譜與可見光譜，可作為鑑定分子之用。

其原理是偵測器所量測到的各波長穿過樣品後相對應的所剩強度，扣除掉參考片(玻璃)所吸收的強度後，其值與入射初始強度(各波長初始強度皆一樣)相除換算成百分比便是所謂薄膜的穿透率。一般說來，可見光的波長範圍指的是 $\lambda = 400\text{nm}$ 至 $\lambda=800\text{nm}$ ，紫外(UV)光的波長範圍指的是 $\lambda = 200\text{nm}$ 至 $\lambda=400\text{ nm}$ 。

2-3. 掃描式電子顯微鏡 SEM

使用機型為 JEOL JSM-6330TF 場放射型掃瞄式電子顯微鏡及 JEOL

JSM6400 掃瞄式電子顯微鏡，以加速電壓 15 KeV 加速電子以激發試片之二次電子，利用偵測器收集到二次電子的信號後，並送至同步掃瞄的螢幕上而呈現影像，藉此來觀察表面形貌或厚度。

2-4. 太陽電池量測系統

太陽光譜介紹

太陽電池吸收太陽光輻射能量進行光電效應轉換成電能，太陽光能量輻射強度對於太陽電池光電效率轉換的表現影響性相當大，因此對於太陽輻射能量的分佈分析是很重要的。太陽表面氫原子層吸收了大部分的內部輻射能量後，太陽的表面溫度約為 6000K，圖 20 是溫度 6000K 的黑體輻射能量波段圖，以及太陽光能亮輻射至地球大氣層上(AM 0)和地球表面(AM 1.5)的強度分佈。這裡要先定義空氣質量(Air Mass)[23]的意義，當太陽光照射入地球表面時，會受到大氣層中的空氣分子吸收、塵埃微粒的散射，而隨著行徑路徑的長短有不同程度的衰減，因此用空氣質量 AM 來定義太陽光能量的衰減程度。當太陽光經過一個大氣層厚度距離，垂直入射於地球的水平面，將此空氣質量定義為 AM 1，由此推算空氣質量公式如下：

$$\text{Air Mass} = 1/\cos\theta \quad (18)$$

其中 θ 為太陽光與垂直入射的夾角，其示意圖如圖 21 所示。美國太空總署(NASA)定出空氣質量與單位面積入射功率的標準如下：

AM 1：太陽光穿越大氣層垂直入射照於水平面的位置，入射功率密度約為 92.25 mW/cm²。

AM 0：太陽光照射於地球大氣層表面，入射功率密度約為 135mW/cm²。

AM 2：太陽光入射與垂直法線有著 60 度的夾角，其入射光路徑經過大氣層約多兩倍的距離，輻射能量也因此衰減，入射功率密度約為 69.1 mW/cm²。

AM 1.5：太陽光入射與垂直法線有著 48 度的夾角，入射功率密度約為 84.4

mW/cm^2 ，較符合一般地球環境的真實輻射能量。

AM 1.5G：除了直接入射的太陽光能量外，地球表面也會接收到許多散射的太陽光能量。為了量測光源基準測定照度，另外定義了 AM 1.5G 的太陽光能量基準，其單位面積內入射功率為 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

實驗室量測太陽電池的效率轉換，一般都會採用氙氣燈（XE Lamp）作為模擬太陽光譜的光源量測。

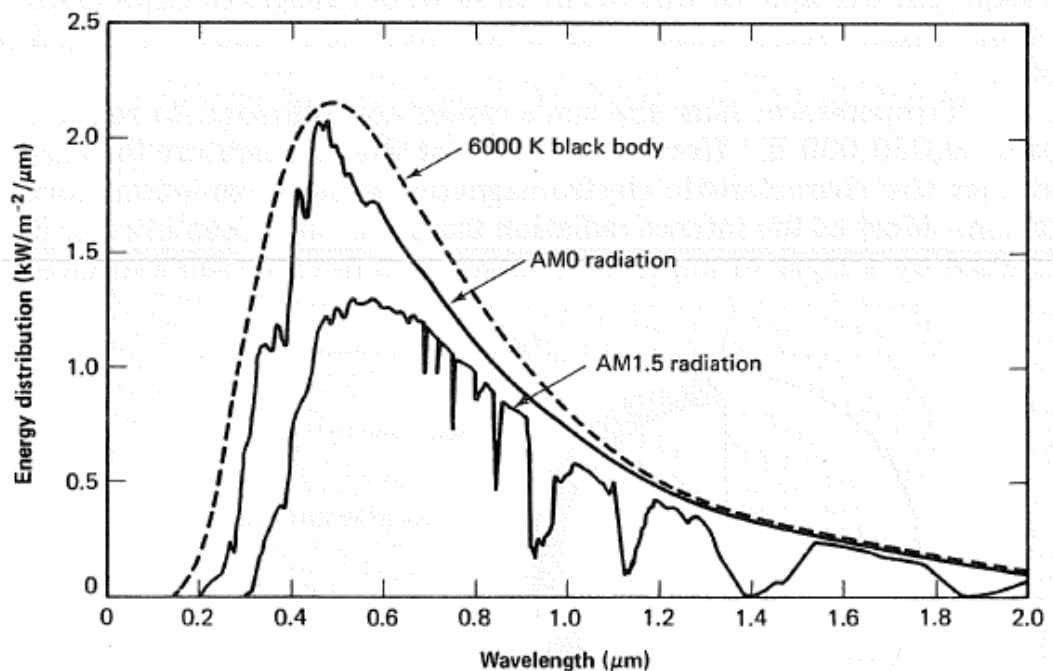


圖 20 溫度 6000k 的黑體輻射和在 AM0 以及 AM1.5 的太陽能光譜

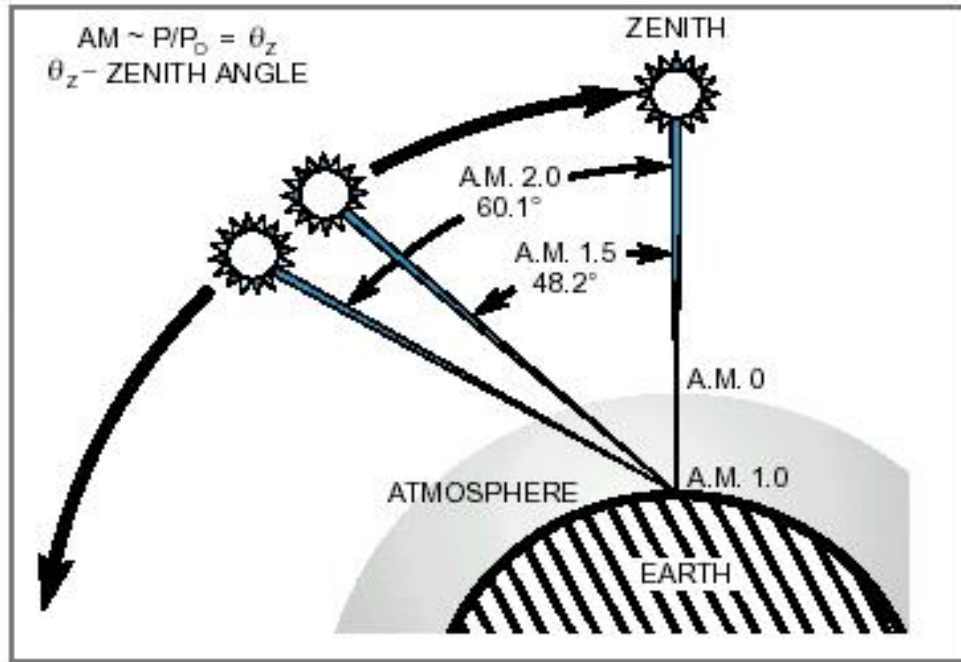


圖 21 太陽光入射基準

本研究使用的太陽電池量測系統，系統架設結構圖如所示，量測所使用的頻譜是 Class A 的 AM 1.5G 太陽模擬光源，將電池元件放置在特製的載台上，如圖 23 所示。探針點好後，打開燈源照光，然後通以電壓(在開路電壓以內)，接到負載後量測光感應電流，再由電腦 Labview 控制程式繪出圖形，從圖形中萃取太陽能電池的重要參數：

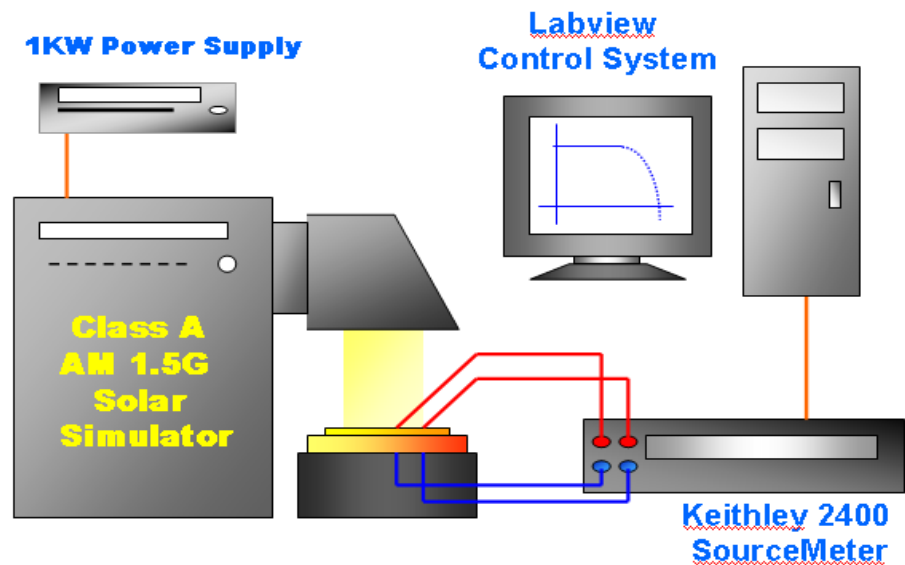


圖 22 太陽能電池量測系統架設圖

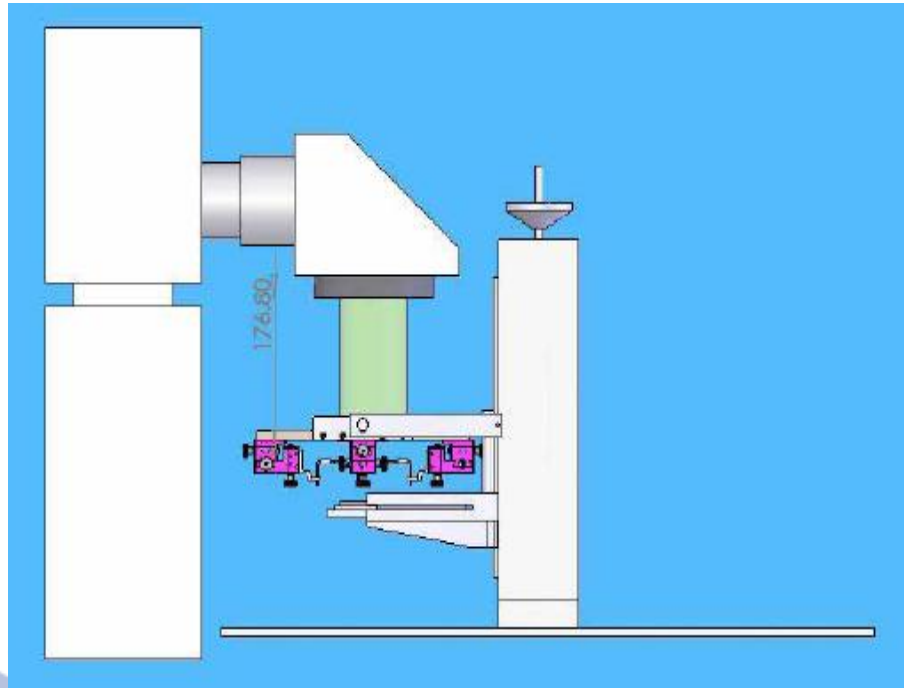


圖 23 太陽能電池量測系統架構示意圖

3. 模擬工具——PC1D5.9 版

此軟體由 UNSW 澳洲新南威爾斯大學研發，目前已獲得廣泛的應用，PC1D 主要是用來模擬單晶矽上的單層或是串接太陽能電池(Tandem Cell)，也就是以效率為導向的結構，與目前另一流行趨勢偏向於降低成本、有機會用在軟性基板(flexible substrate)上，而目前效率及穩定度卻都還有待加強的薄膜製程是不一樣的，但是其元件的基本物理原理都很相似，可以觸類旁通，目前軟體由 UNSW 免費提供。

第三章、CIGS 薄膜太陽能電池製程

1. 各層結構製備

1-1. 基板清潔

- (1) 雙氧水與硫酸 1 : 3 的比例調製約 120 毫升的卡硫酸溶液，使液面可以覆蓋玻璃表面。
- (2) 將玻璃置於卡硫酸溶液中加熱至 90C，此時卡硫酸呈沸騰狀態。
- (3) 待卡硫酸溶液不再冒氣泡後，取出玻璃並以超純水(DI water)將玻璃表面沖洗乾淨。
- (4) 將玻璃泡入異丙醇溶液中，並於超音波震盪器震 15 分鐘。
- (5) 取出玻璃以超純水將表面洗淨後以氮氣槍將水滴吹乾，完成玻璃清潔。

1-2. Mo 背電極成長

Mo 金屬採用直流濺鍍法濺鍍，沉積此層背電極時對於製程結果有兩點要求：(1)高附著性，(2)低電阻。而 Mo 的品質與濺鍍壓力有相當直接的關係，一般而言，在高壓狀態下濺鍍的 Mo 金屬具有高附著性及較高電阻率的特性；相反的，低壓環境下濺鍍的 Mo 則具備低附著性及低電阻率的特性，如圖 24 所示。美國再生能源實驗室 NREL 則利用兩層結構製作出兼具高附著力與低電阻的 Mo 背電極，第一層在 10mTorr 的氣壓下濺鍍 0.1 μm 的 Mo 層，此層與玻璃有較好的附著力，電阻率較高為 $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ；第二層在 1mTorr 的氣壓下濺鍍沉積 0.9 μm ，電阻率約為 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。這種雙層 Mo 的技術是目前製備高效率 CIGS 薄膜太陽能電池背電極最常採用的技術。

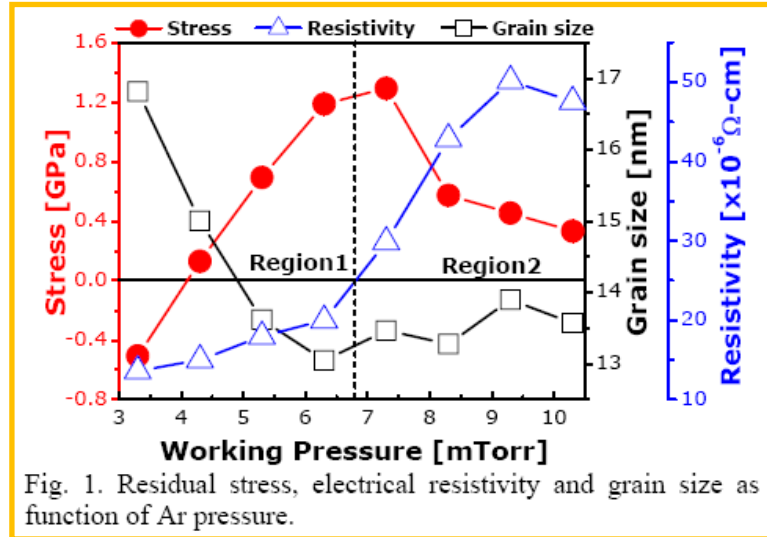


圖 24 濺鍍製程壓力對應力及阻值關係圖[24]

1-3. CIGS 多晶薄膜之成長

多晶 CIGS 薄膜有相當多種製程方式，真空製程中採用蒸鍍法或是濺鍍預製層後硒化法為最主流技術；濺鍍製程的優點是易於控制薄膜中各元素的化學計量比、膜的厚度和成分的均勻分布，且對設備要求不高，已經成為目前產業化的首選技術。後硒化法的製程是先在 Mo 金屬背電極上預先成長 Cu-In-Ga 合金預製層，再將此合金預製層於硒蒸氣下進行硒化處理，利用此方法製備滿足化學計量比的 CIGS 薄膜。

1-3-1 濺鍍法成長 CIG 預製層

本研究的預製層製程採用濺鍍製程，目前此製程為主要獲得高效率元件的主流製程。本研究以 Inline sputter 系統進行 Cu-In-Ga 預製層的濺鍍，預製層的結構會影響硒化後 CIGS 薄膜的成分比例以及微結構，[25]。

由於 In 和 Se 在較低溫時反應 [26]，且 In 的熔點較 CuGa 合金低，本研究論文所採用的 Cu-In-Ga 合金結構是以一元及二元靶材濺鍍具有較高成分自由度的 Mo/CuGa/In 結構，如下圖 25，CG 層和 In 有明顯的分層，可藉由調變厚度的方式調整成分比例，CG 層與 In 層的厚度比例約為 21:19，為探討組成成分對硒化的影

響，後續的實驗會再酌量增加 In 的厚度，以調變組成比例。

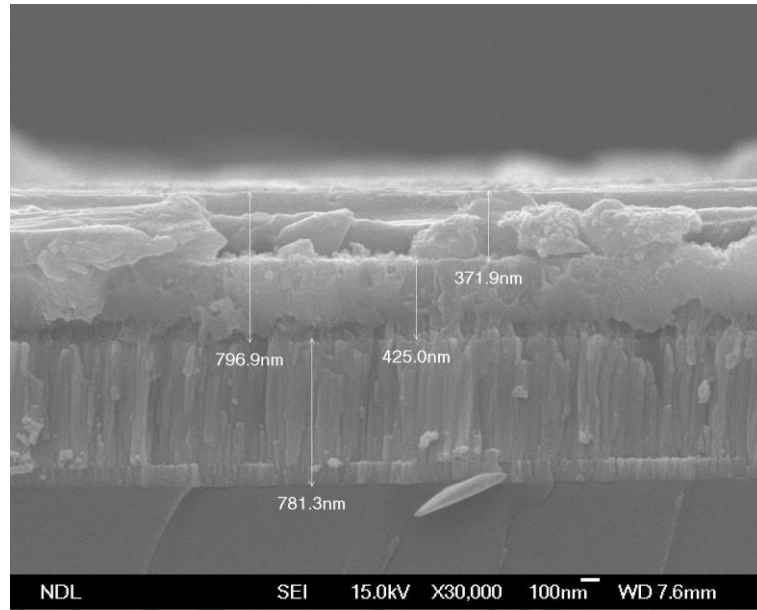


圖 25 CuGa/In 結構預製層 SEM 剖面圖

1-3-2 硒化製備 CIGS 多晶薄膜

將濺鍍完成的預製層置入硒蒸氣氣氛下退火，通常使用的硒蒸氣來源為含有劇毒的 H_2Se 以及加熱固體硒錠兩種來源，前者雖然具有較佳的活性，但因此種氣體為劇毒氣體，因此本研究採用的硒源是後者，加熱固態硒錠成為硒蒸氣做為硒的來源。

圖 26 為硒化製程的溫度曲線，研究指出，兩階段持溫的升溫曲線[27]相較於直接升溫退火的製程對元件有優化的作用，圖中 T1 表示第一階段持溫溫度，t1 表示第一階段持溫時間，R1 表示第一階段升溫速度，T2 表示第二階段持溫溫度，t2 表示第二階段持溫時間，R2 表示第二階段升溫速度。硒化製程的溫度曲線中，各段升降溫速度以及持溫皆對薄膜的成份以及微結構具有相當直接的影響。

升溫曲線的設計和 CIGS 薄膜的成分以及微結構息息相關，將化學反應與溫度製表如圖 27，不同溫度時，由於各元素的自由能 (Gibbs free energy) 不同[28]，各反應發生的溫度亦不相同，因此，溫度曲線的設計對於 CIGS 的硒化製程來講，是相當重要且具相當決定性的。關於此製程的研究將在下一章節有更加詳細的探

討。

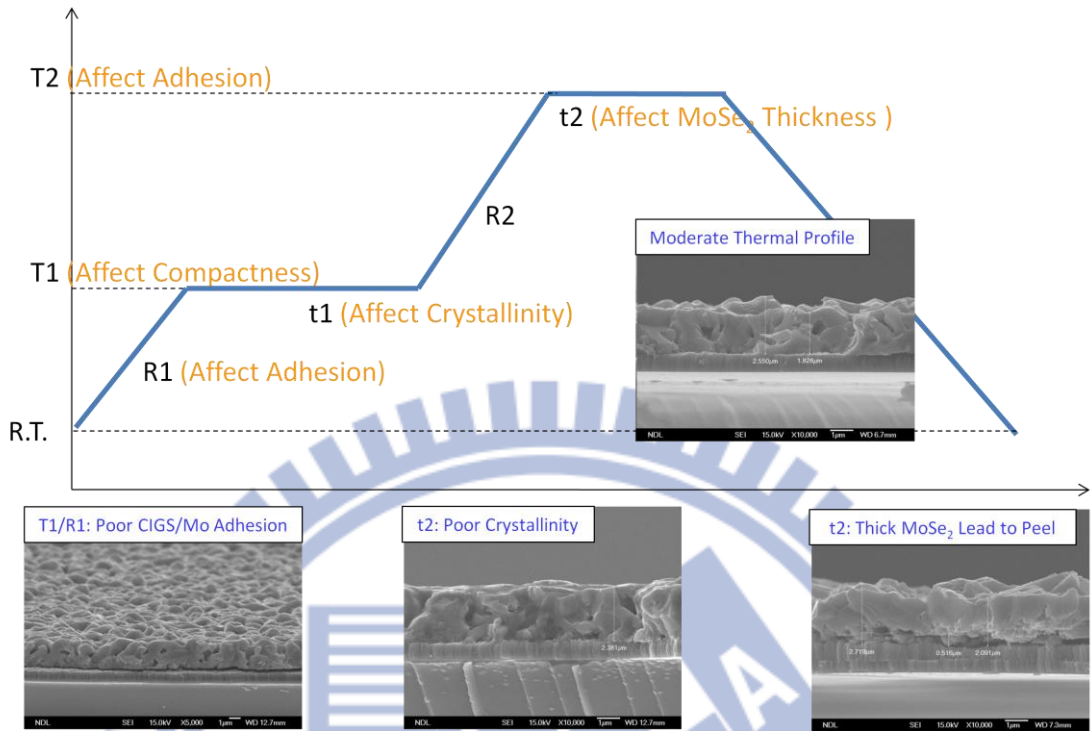


圖 26 硒化溫度曲線及各段曲線的影響

190	210	220	230	240	270	310	320	350	360	370	380	430	440	450	460	470	530	560	
Cu + Se → Cu _{2-x} Se		Temperature's ramping-up rate : 9K/min																	
In + Se → InSe + In ₄ Se ₃							Ga + Se → GaSe												
							GaSe → Ga ₂ Se ₃												
InSe + In ₄ Se ₃ → α-In ₂ Se ₃							In ₂ Se ₃ + Cu ₂ Se → CuInSe ₂												
							GaSe & Ga ₂ Se ₃ + Cu _{2-x} Se → CuGaSe ₂												
							CuInSe ₂ + CuGaSe ₂ → CuIn ₀₇ Ga ₀₃ Se ₂												

圖 27 CIGS 元素反應溫度表[29]

1-4. CdS 緩衝層成長

硒化製程後的 CIGS 薄膜表面粗糙度大，由於化學水浴法的覆蓋率較濺鍍製程佳，因此 CdS 層使用化學水浴法製備而成。

化學水浴法製備 CdS 使用的溶液一般是由鎘鹽、硫脲和氨水以一定比例配製而成的鹼性溶液，有時也加入氨鹽做為緩衝劑。其中鎘鹽可以是氯化鎘、醋酸鎘、

碘化鎘和硫酸鎘。原理上一般是在含 Cd^{2+} 的鹼性溶液中將硫脲分解成 S^{2-} 離子，在 CIGS 表面反應凝結形成薄膜。

製程是將 Mo/CIGS 樣品放入上述溶液中，溶液置於溫水浴槽中，從室溫加熱到 $60\text{-}80^\circ\text{C}$ 並以均勻攪拌，隔水加熱約 30 分鐘便可完成。

1-5. ZnO/AZO/Al 濺鍍

完成 CIGS/CdS 的 pn 接面後，再以濺鍍的製程分別鍍上 ZnO/AZO/Al 層；ZnO 的製備方法很多，其中磁控濺鍍方式具有沉積速率高、重複性和均勻性好等特點成為當今科學研究和生產中使用最多、最成熟的方法。以此方法沉積高阻值 ZnO 約 100nm。另以直流濺鍍方法沉積低阻值 AZO 層約 300nm，這兩層薄膜的穿透率要求皆要在 300-700nm 的波段要有大於 85% 以上的穿透率，另外電阻率則越低越好。Al 電極覆蓋在入光面上，因此會因 Al 指電極的面積造成入射光的損失，所以對於 Al 電極的要求則需要面積越小越好。

2. 分析方法

光電流擬合

過去的研究中常用元件的未照光暗電流 IV 曲線做元件二極體特性的擬合，但由於 CIGS 薄膜的缺陷結構複雜，照光後元件特性仍會有些微改變，因此參考文獻 [30] 的擬合方法進行照光後的元件 IV 曲線擬合，以求能得到照光後的元件狀態。

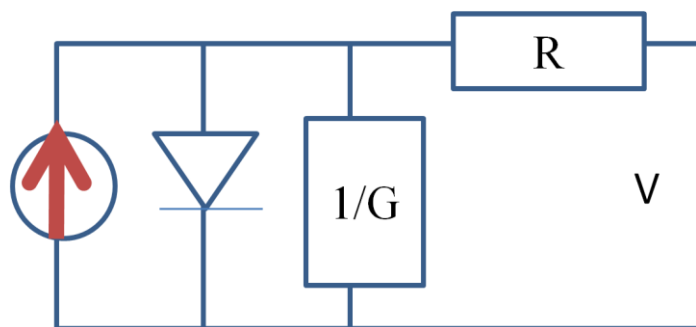


圖 28 多晶 CIGS 薄膜太陽能電池等效電路 G: 並聯電導 R: 串聯電阻

圖 28 為多晶及單晶元件太陽能電池的等效電路模型，電路模型的主要電路元件如先前章節提及的並聯電導 $G(1/R_{sh})$ 、串連電阻 $R(R_s)$ 以及二極體特性元件，並聯電導可以比較出元件漏電流的狀況，電導越小則表示元件的漏電流越少（亦即較大的並聯電阻 R_{sh} ），串聯電阻則可判斷元件的串聯電阻，另外二極體特性中包含有接面理想因子 A 以及逆向飽和電流 J_0 。下列各個擬合圖中皆包含光電流與暗電流曲線，此方式可用於照光與不照光狀態的擬合。

電流公式如下式(19)，電流公式中包含短路電流以及並聯電導的漏電流項以及二極體項，以電壓(V)為 X 軸電流(J)為 Y 軸作圖可得到如圖 29 光電流擬合圖之一的二極體曲線圖，暗電流的擬合則將短路電流設為零。再將電流密度對電壓做微分定義為 G ， G 對電壓(V)作圖可得到圖 30 的電導對電壓分佈，圖中的曲線在電壓小於零時趨近一定值，便取其定值為元件的並聯電導 G 。

$$J = J_0 \exp \left[\frac{q}{AkT} (V - JR) \right] + GV - J_{sc} \quad (19)$$

定義一參數 r 為電壓對電流的微分可得到近似的公式如(20)，並將 $(J+J_{sc})^{-1}$ 定為 X ， r 為 Y 作圖，可得到一直線如圖 31，其直線的斜率為 AkT/q ，利用直線斜率擬合可推算出理想接面因子 A ；此直線的 Y 軸截距為串聯電阻 R 。

$$r(J) \equiv \frac{dV}{dJ} = R + \frac{AkT}{q} (J + J_{sc})^{-1} \quad (20)$$

利用圖 30 以及式(20)所求出的並聯電導 G 和串聯電阻 R ，並設 $\ln(J+J_{sc}-GV)$ 為 Y ， $V-JR$ 為 X 作圖，如圖 32，理論上可得到一條直線，如下式(21)，此直線的 Y 軸截距為 $\ln(J_0)$ ，利用此截距擬合則可推得逆向飽和電流 J_0 。

$$\ln(J + J_{sc} - GV) = \ln(J_0) + \frac{q(V-JR)}{AkT} \quad (21)$$

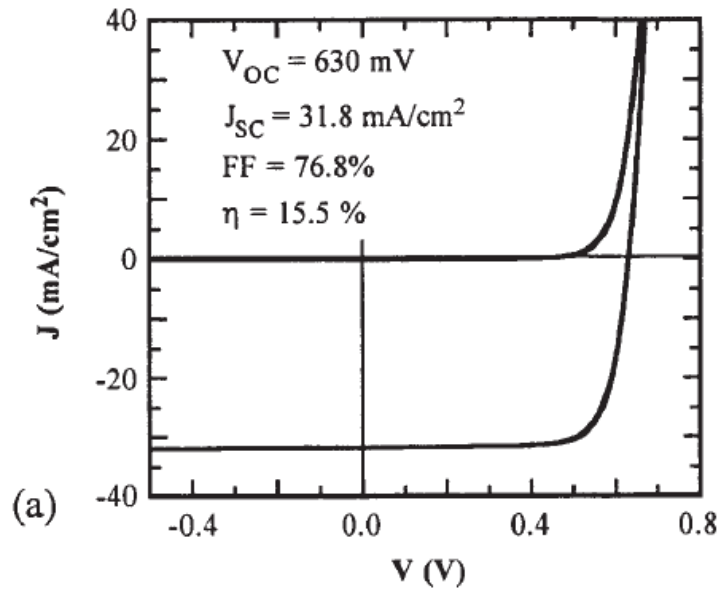


圖 29 光電流擬合圖之一[30]

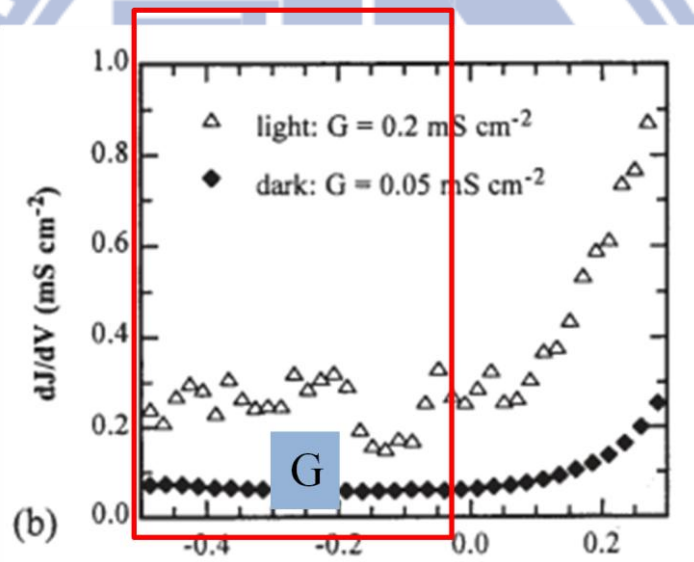


圖 30 光電流擬合圖之二[30]

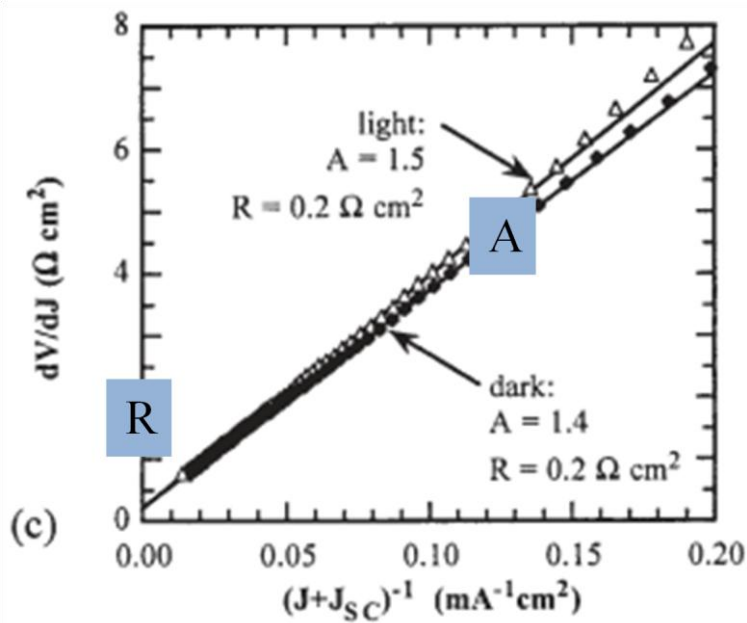


圖 31 光電流擬合圖之三[30]

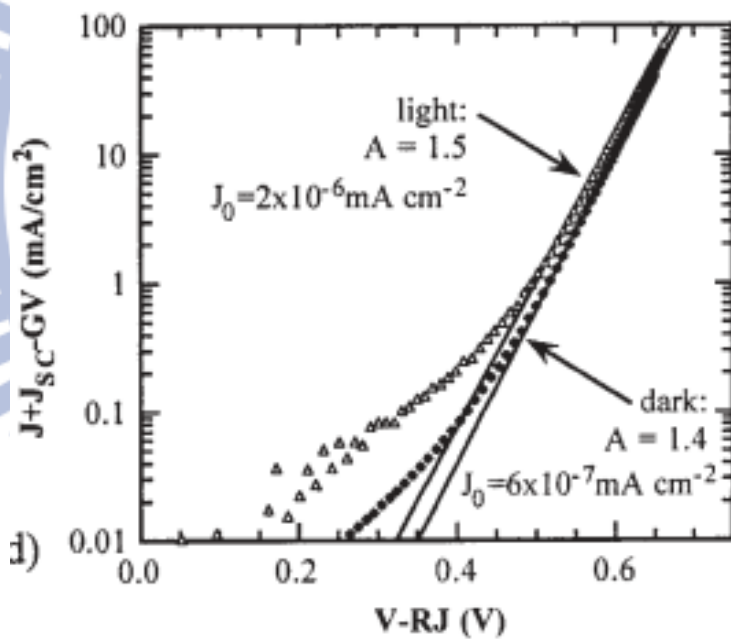


圖 32 光電流擬合圖之四[30]

第四章、實驗結果與討論

1. Mo 背電極

Mo 金屬做為背電極材料應具有低電阻以及與玻璃及高附著性的特性，研究指出[24]採用高壓的濺鍍條件可製備出較高附著力的 Mo 金屬薄膜；而低壓的濺鍍條件下，Mo 金屬薄膜則有較低阻值的特性，下表 4 是各製程壓力組合下製作之兩層結構 Mo 金屬結果比較，利用國際認證 IPC-TM-650 的膠帶測試方法進行附著力的測試；從膠帶測試的結果看來，第一層製程壓力在 5.2mTorr 以上的薄膜具有通過膠帶測試的附著力。另一方面，第二層壓力濺鍍之 Mo 薄膜電阻率特性如下圖 33，第二層 Mo 壓力為 3.6 以及 5.2 mTorr 對第一層 Mo 製程壓力變化下的電阻率趨勢圖，阻抗隨著製程壓力升高而提高，5.2mTorr 的曲線整個在 3.6mTorr 之上，為了兼顧附著力以及導電率，本製程採用 7mTorr+3.6mTorr 的製程，實驗結果如下圖 34 以及圖 35，此法製備出的 Mo 金屬薄膜第一層與第二層的厚度比例約為 1:9，電阻率為 $2.12 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ ，SEM 圖中，結晶為柱狀結構，但由圖 34 中可觀察到以濺鍍製程製作之 Mo 表面金屬排列有些微孔洞，孔洞結構可提供鈉玻璃基板中的鈉元素一個擴散路徑進入 CIGS 薄膜中，而鈉的摻雜可有效提高 CIGS 薄膜的品質與元件特性。[31]

NO.	Layer 1 Pressure	Layer 2 Pressure	Power (Watt)	Thickness (nm)	Sheet resist	Resistivity (ohm-cm)	Tape test
MO	3.6mtorr	3.6mtorr	1000W	263	652mΩ	1.71x10 ⁻⁵	X
MO	5.2mtorr	3.6mtorr	1000W	259	852mΩ	2.21x10 ⁻⁵	Pass
MO	7.0mtorr	3.6mtorr	1000W	257	823mΩ	2.12x10 ⁻⁵	Pass
MO	10.0mtorr	3.6mtorr	1000W	250	1.08Ω	2.7x10 ⁻⁵	Pass
MO	3.6mtorr	5.2mtorr	1000W	266	846mΩ	2.25x10 ⁻⁵	X
MO	5.2mtorr	5.2mtorr	1000W	268	947mΩ	2.54x10 ⁻⁵	Pass
MO	7.0mtorr	5.2mtorr	1000W	268	1.02Ω	2.73x10 ⁻⁵	Pass
MO	10.0mtorr	5.2mtorr	1000W	268	1.3Ω	3.48x10 ⁻⁵	Pass

表 4 Mo 製程參數表

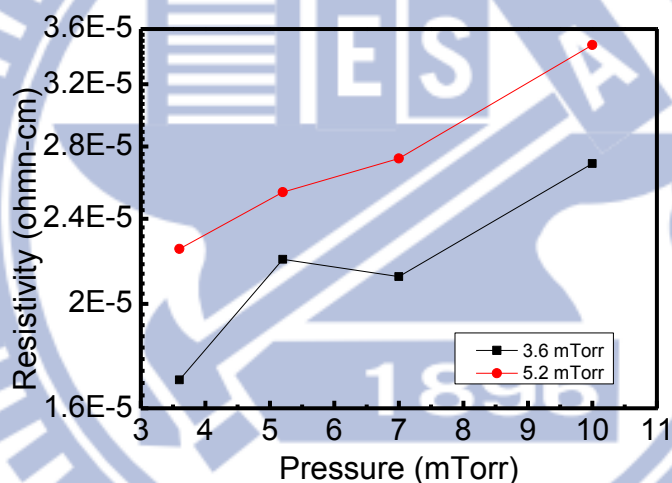


圖 33 第一層 Mo 製程壓力對電阻變化曲線

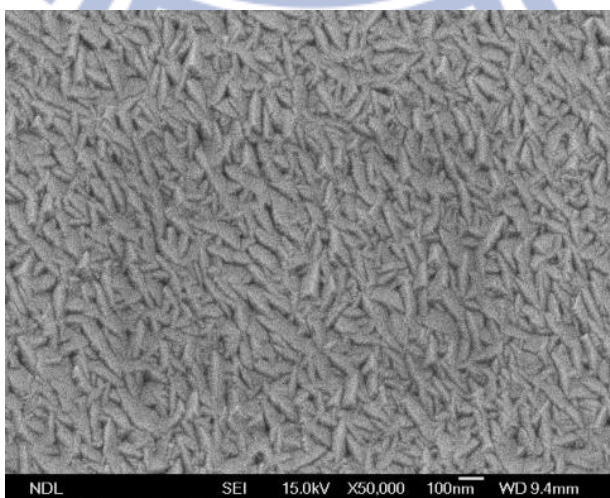


圖 34 兩層結構 Mo 的 SEM 上視圖

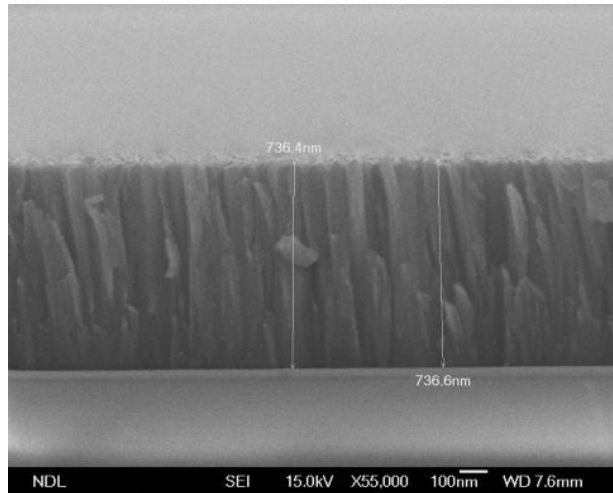


圖 35 兩層結構 Mo 的 SEM 剖面圖

選用 Mo 做為背電極的另一主要原因是 Mo 會與 CIGS 薄膜形成歐姆接觸，本研究以下圖 36，在 CIGS 薄膜上下皆鍍 Mo 金屬，再量測其 I-V 曲線以確認 CIGS/Mo 界面是否為歐姆接觸。圖 37 為歐姆接觸的量測結果，結果顯示此 IV 量測曲線為一斜直線，而斜率大小則和 Mo/CIGS 之間的串聯電阻以及元件面積有關，此實驗驗證本研究採用的 Mo 背電極可以和本研究於 500°C 硒化製程製備之 CIGS 薄膜形成歐姆接觸。

整合上述所有實驗結果，本研究所採用的 Mo 無論是電阻率、附著力以及界面品質皆能夠滿足元件結構所需的背電極條件。

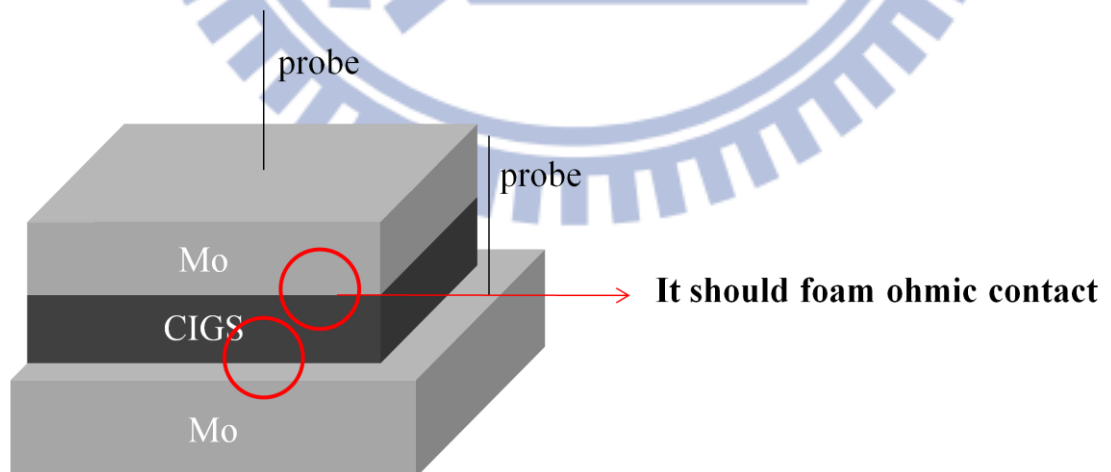


圖 36 歐姆接觸面量測樣品示意圖

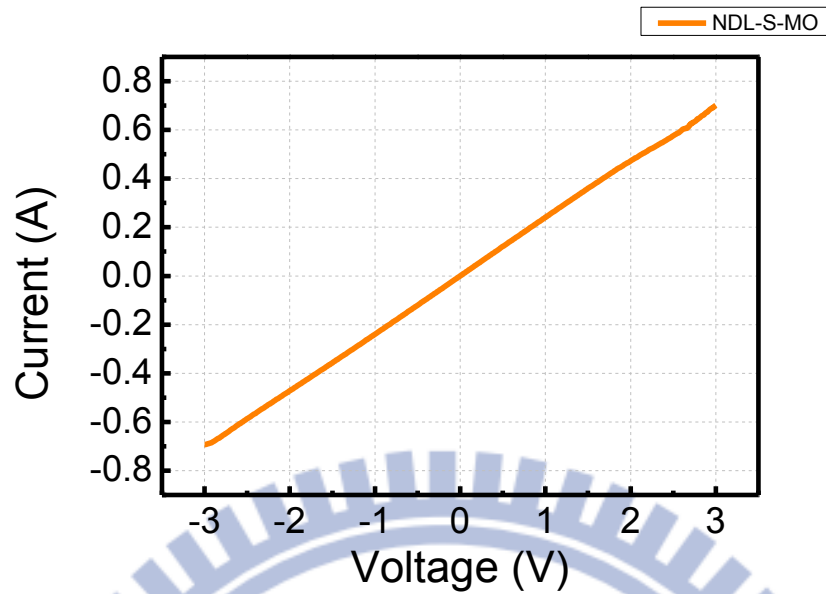


圖 37 歐姆接觸 I V 量測結果

2. 硒化製程峰值溫度與降溫分析

硒化製程的溫度以及降溫時間對 CIGS 薄膜性能有相當直接的影響，圖 38 為硒化製程溫度曲線圖。接下來將變化硒化製程的峰值溫度(peak temperature)以及降溫時間(cooling time)針對微結構、組成成份、XRD 以及拉曼光譜等材料特性進行分析。

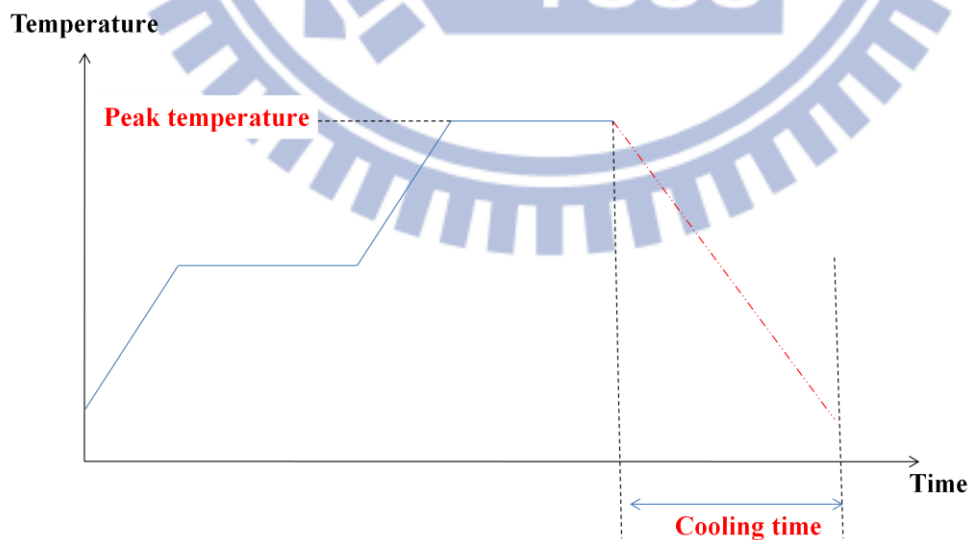


圖 38 硒化製程升溫曲線

2-1. 微結構及成份分析

2-1-1 改變峰值溫度之微結構及成份分析

硒化製程由室溫以 $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度加熱，並於 300°C 持溫 20-60 分鐘，分別於 400°C 、 500°C 、 550°C 、 600°C 以及 700°C 的峰值溫度持溫，微結構觀察分別如圖 39、圖 40、圖 41、圖 42 以及圖 43。

相較於共蒸鍍製備之 CIGS 薄膜等向成長的塊狀結晶，硒化製程製備的 CIGS 結晶形狀為垂直成長的柱狀結晶；CIGS 薄膜結晶品質和硒化製程峰值溫度及元素組成百分比息息相關，圖 39 中，峰值溫度 400°C 的表面由許多小尺寸結晶排列組成，從上視圖觀察，膜面存在許多晶界，觀察圖 39—圖 43 系列的上視圖，膜面的在峰值溫度 500°C 以下呈現較多細小顆粒以及較多晶界的表面形貌，峰值溫度 550°C 以及 600°C 時，由於能量的提高，表面晶界則明顯變少，膜面的結晶尺寸也逐漸變大，但表面仍有些許孔洞結構，根據硒化製程的隨溫度變化的反應研究，這些孔洞的產生是由於在反應過程中產生氣態的缺硒二次相 In_2Se 或是 Ga_2Se [29]；峰值溫度 700°C 時的薄膜表面結晶尺寸更大但有更多的氣態噴發孔洞的產生，成因可能是高溫使部分的表面的銅及其化合物揮發導致微結構形貌產生缺陷[29]。

從剖面圖的觀察，CIGS 薄膜的下半部有較多細小結晶，如圖 39-圖 43 系列，此現象和硒化過程中 Ga 元素會往 Mo 方向擴散，Cu 元素則往薄膜表面擴散，因 CuGaSe_2 的結晶較小，故在 CIGS 薄膜底層可以觀察到結晶尺寸較上半部小的結晶。

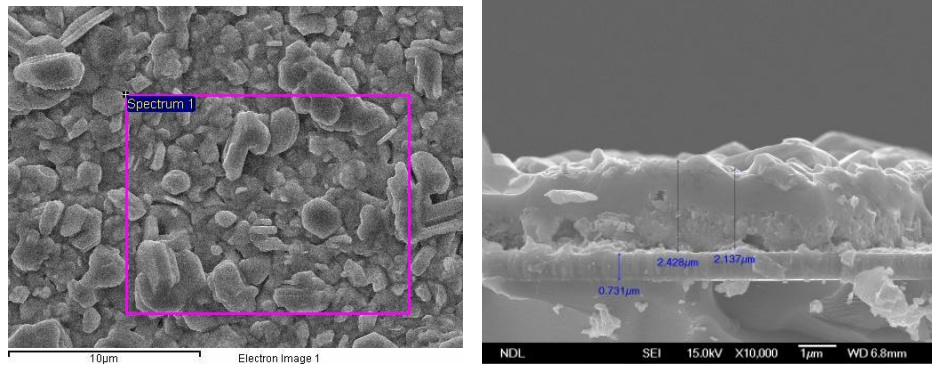


圖 39 峰值溫度 400°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖

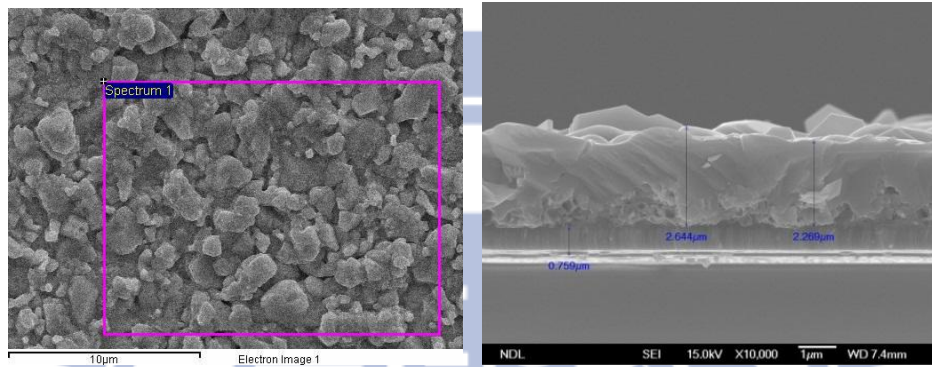


圖 40 峰值溫度 500°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖

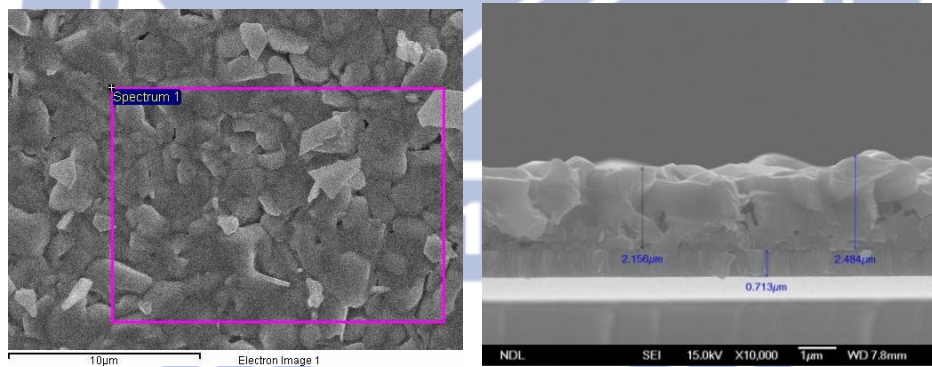


圖 41 峰值溫度 550°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖

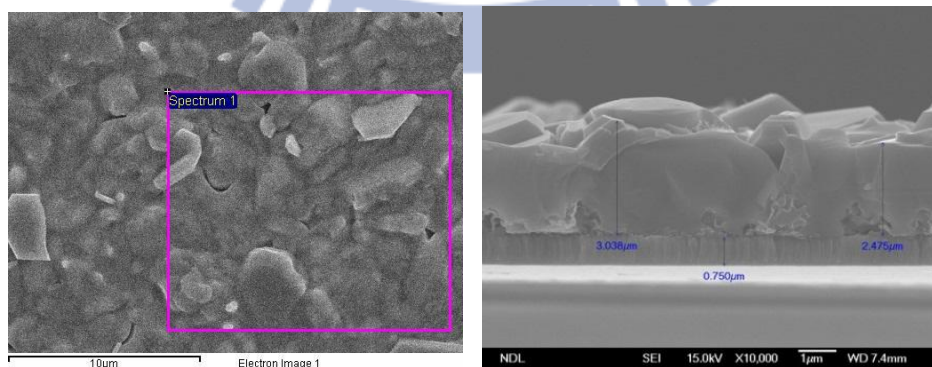


圖 42 峰值溫度 600°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖

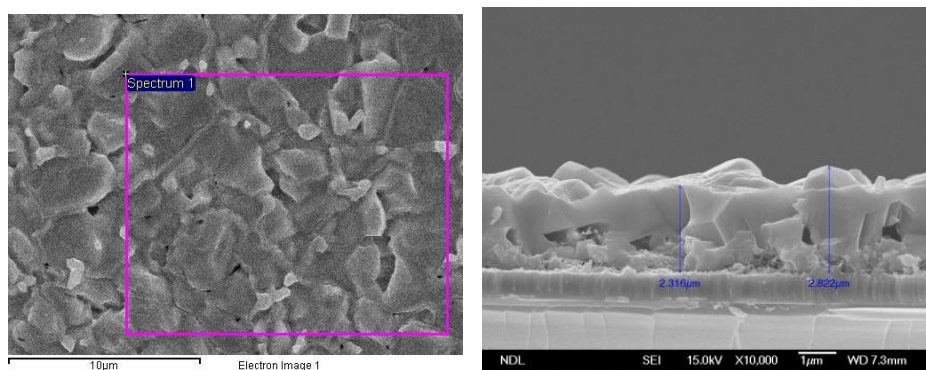


圖 43 峰值溫度 700°C 之 CIGS 薄膜 SEM 圖

溫度雖會對微結構有直接的影響，但影響結晶尺寸的因素不僅僅和製程溫度有關，此部分分析薄膜中 Cu 的成份對於結晶尺寸的影響，圖 39 中，400°C 時的薄膜從剖面圖觀察，薄膜呈現明顯的分層現象且無明顯晶界形成，此時的薄膜尚未反應完全；針對上視圖中紫色框框的範圍作成分組成分析，得到 Cu、In、Ga 和 Se 的組成百分比分別為 34.85、16.82、0.37 和 47.96，圖 40、圖 41、圖 42、圖 43 相對應的 Cu 元素組成百分比分別是 26.61、26.84、29.19、24.85，如表 5，結晶尺寸與組成成分的變化可歸納出結晶大小亦和 Cu 的成分呈正相關。

Peak temp.	Cu	In	Ga	Se
400	34.85	16.82	0.37	47.96
500	26.61	24.44	0.67	48.28
550	26.84	22.72	0.91	49.53
600	29.19	17.99	2.47	50.36
700	24.85	23.53	5.08	46.54

表 5 不同峰值溫度之樣品成分

2-2. XRD 圖形分析

2-2-1 改變峰值溫度之 XRD 圖形分析

改變硒化製程的峰值溫度製作 CIGS 薄膜，以 XRD 量測分析；圖 44 為硒化製程峰值溫度 400°C 時的 XRD 圖形，主要繞射峰出現在 $2\theta = 26.615^\circ$ (112)、 44.165° (204/220)和 52.325° (116/312)，而(112)/(220)強度比值為 1.63，根據 NREL 的研究指出，(112)/(220)強度比值小的 CIGS 薄膜製成元件後效率有較佳的趨勢[32]，另外在圖中還有許多小繞射峰，這些繞射峰大多為二次相，其中幾個重要的繞射峰分別是 $2\theta = 27.965^\circ$ 以及 45.965° 的 Cu_{2-x}Se 以及 $2\theta = 31.025^\circ$ 的 CuSe 和 $2\theta = 40.415^\circ$ 的 Mo ； Mo 的繞射峰是用來判斷每次 X-ray 的入射深度皆能達到整個薄膜，而 CuSe 二次相的產生則是因為較低的製程溫度無法提供足夠的能量使二次相互反應形成 CIGS 薄膜。

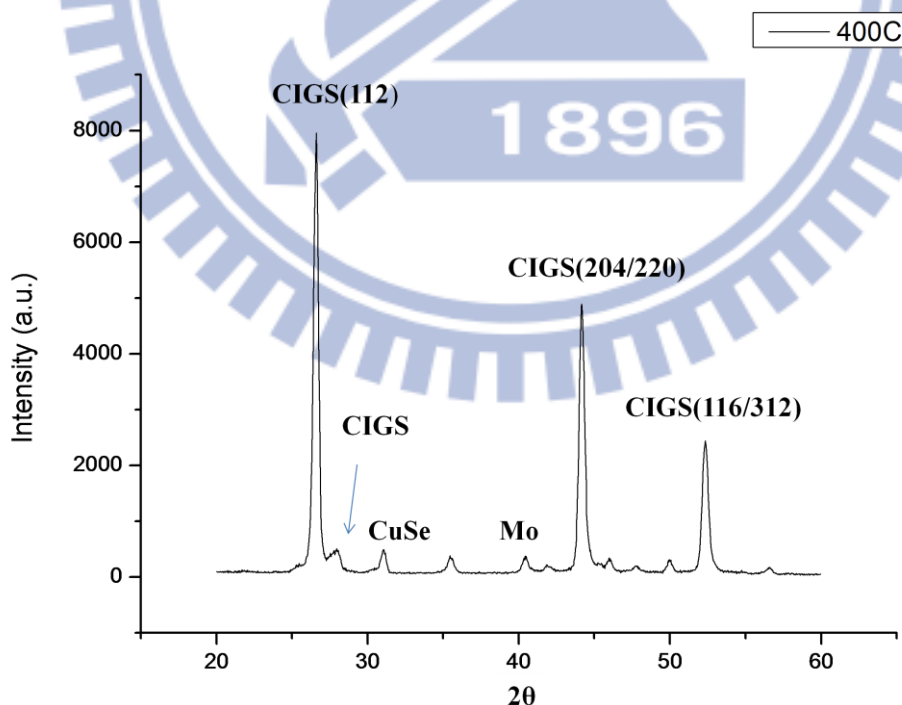


圖 44 峰值溫度 400°C 硒化 CIGS 薄膜的 XRD 圖形

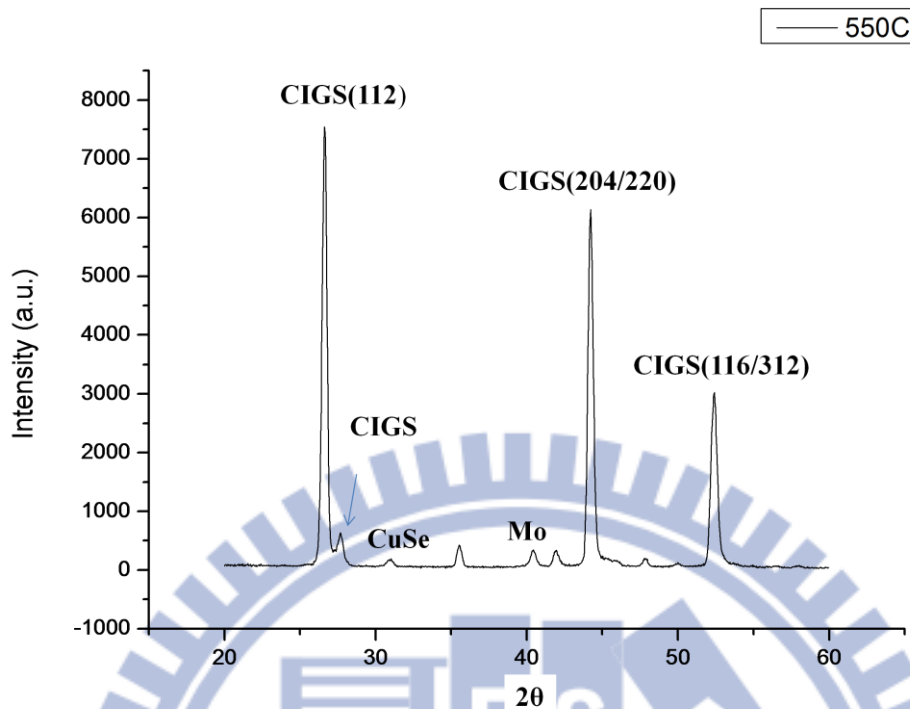


圖 45 峰值溫度 550°C 硒化 CIGS 薄膜的 XRD 圖形

圖 45 為硒化溫度峰值為 550°C 時的 XRD 繞射圖形，CIGS 主要繞射峰位置和 400°C 的圖形大致相同，分別為 $2\theta=26.615^\circ$ 、 44.225° 和 52.415° 的位置，(112)/(220) 強度比值為 1.23，另外也存在 CuSe 二次相，但相較於 400°C 的圖形，隨著溫度的提高，CuSe 二次相會漸漸變弱。XRD 圖形上的小繞射峰也變得比較少。

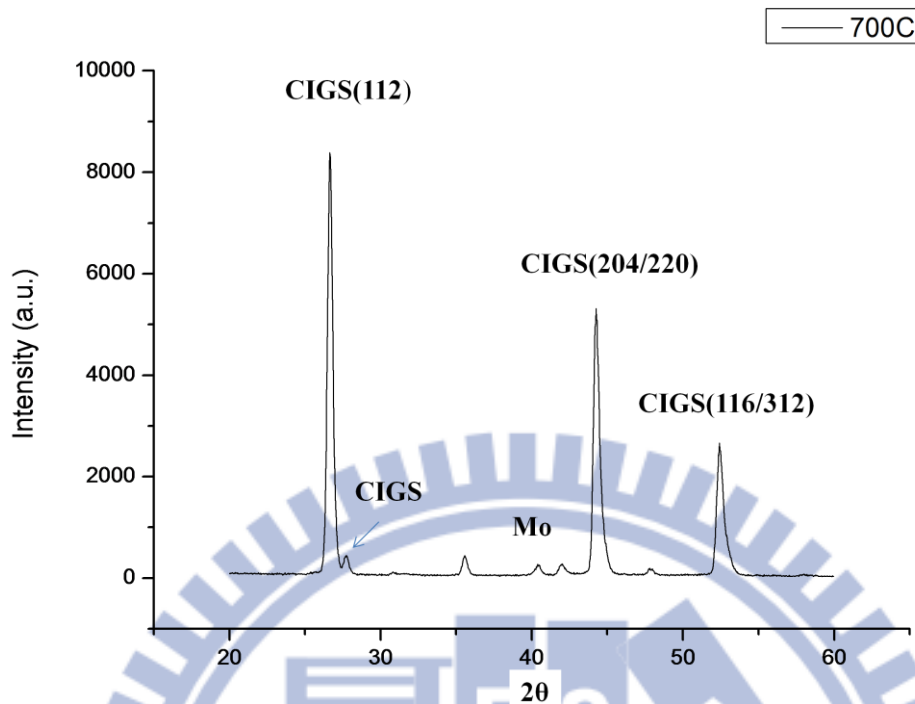


圖 46 峰值溫度 700°C 硒化 CIGS 薄膜的 XRD 圖形

圖 46 是峰值溫度 700°C 硒化 CIGS 薄膜的 XRD 圖形，圖中 CIGS 主要的繞射峰分別出現在 $2\theta=26.645^\circ$ 、 44.225° 和 52.415° 的位置，繞射峰的位置和較低溫的樣品相同，而(112)/(220)強度比值為 1.58，小繞射峰只有 CuSe 二次相以及 Mo 存在，在 $2\theta=31.025^\circ$ 已無 CuSe 繞射峰的訊號，溫度的提高可有效減少 CuSe 二次相。

雖隨峰值溫度的提高，CuSe 二次相有遞減趨勢，但由於另有 Cu_2Se 二次相在 XRD 圖形存在(204)繞射峰的邊緣，比較難以判斷其存在，因此為確保無二次相存在於薄膜中，將利用拉曼量測 CIGS 薄膜中的聲子振動模式。

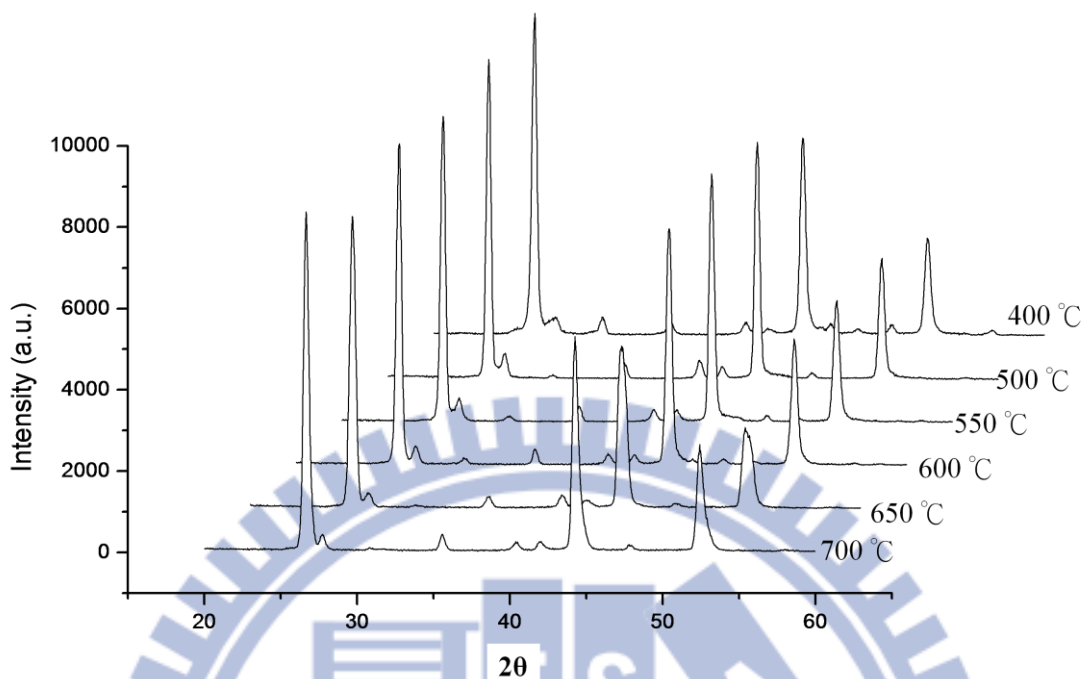


圖 47 各峰值溫度下的 XRD 圖

圖 47 是各峰值溫度下的 XRD 圖，從 400°C 到 700°C 的 (112)/(220) 強度比值依序是 1.63、1.35、1.23、1.35、1.8 以及 1.58，強度雖略有起伏，但彼此的落差不大，另外隨著峰值溫度提高也使二次相減少，因此後續將討論 500-700°C 的峰值溫度製作出的元件性能，以達到硒化製程峰值溫度的最佳化。

2-2-2 改變降溫時間之 XRD 圖形分析

以相同的試片改變降溫時間，進行 XRD 量測，如圖 48，圖中的 water cooling 是在峰值溫度持溫完成後立刻水冷，降溫時間為 10 分鐘，而其它樣品則依圖上標示的時間降溫，圖 48 中的 water cooling 和其它有降溫過程的樣品相比，可明顯的觀察到 CuSe 的繞射峰以及 Cu₂Se 的繞射峰；隨著降溫時間的延長，CuSe 繞射峰變得相當微弱，且已無法在 XRD 圖形中觀察到 Cu₂Se 相，是由於降溫時間的延長，使薄膜中化合物反應時間也隨之延長，長時間提供熱能的結果使薄膜中的 CuSe 以及 Cu₂Se 二次相得以被反應。

除了 water cooling 的樣品的 XRD 繞射圖形具有二次相以外，其它降溫時間的樣品在 XRD 分析上皆大同小異，在這個分析中我們能夠得到一結論：降溫時間超過 20 分鐘可以有效抑制二次相的產生。

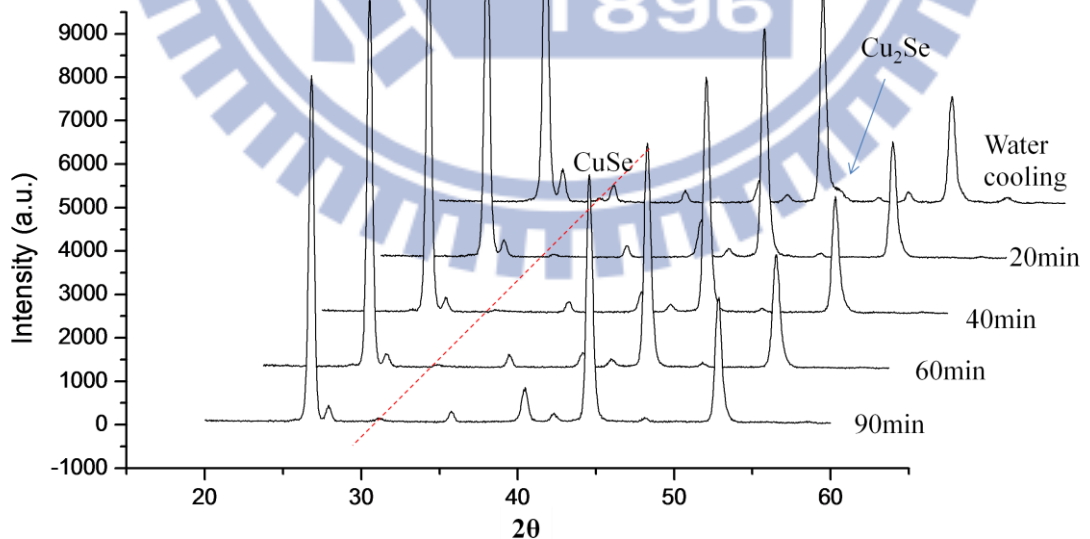


圖 48 改變降溫時間之 XRD 圖形

2-3. 拉曼光譜分析

2-3-1 改變峰值溫度之拉曼光譜分析

利用拉曼光譜分析 CuInGaSe_2 多晶矽薄膜，可以得到一典型的光譜圖如圖 49，圖 49 為硒化製程峰值溫度 600°C 的試片，光譜的範圍為 $100\text{-}300\text{cm}^{-1}$ ，其最強訊號出現在 173，其餘尚有 130、211、230、 260cm^{-1} 等處。

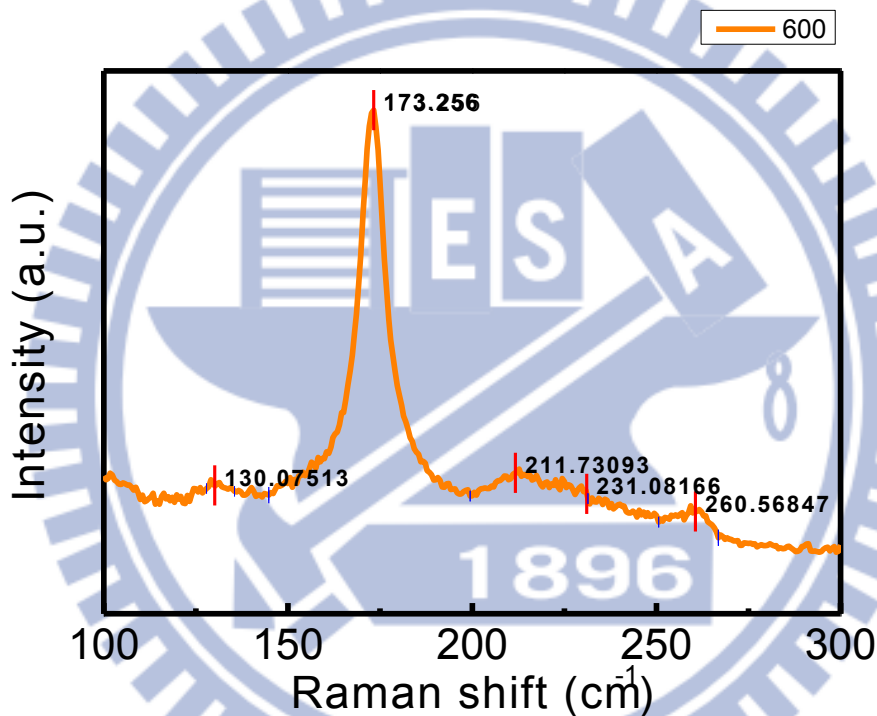


圖 49 CIGS 拉曼光譜，此為峰值溫度為 600°C 之拉曼光譜

CIGS 為黃銅礦結構(Space group $I4_2d$)，以群組理論(Group theory)推測黃銅礦結構具有 21 個振動模式(Optical vibrational modes)， $A_1+2A_2+3B_1+3B_2+6E$ 。這些模式中， B_2 及 E 模式具有紅外/拉曼活性， A_1 及 B_1 只有拉曼活性，不具紅外光活性，而 A_2 不具拉曼活性[33]。 A_1 模式為黃銅礦結構(CH)中最強的拉曼訊號，位置在 175cm^{-1} [34]。表 6 為黃銅礦結構各個振動模式之拉曼訊號位置，圖 49 中其它的訊號，如 260cm^{-1} 出現的訊號為 Cu_2Se 二次相之貢獻，而 211 及 231cm^{-1} 由表 6 可

之為 CH 結構之 E 模式訊號[33]，而 130cm^{-1} 的由來眾說紛紜，有一說為微弱的 124cm^{-1} 亦為 CH 震盪頻率[34]，另有一說為 In-Se 三聲子震動之頻率，為 134cm^{-1} 、 240cm^{-1} 和 311cm^{-1} [35]，也有一說是 CuAu-ordered 的 B_2 模式訊號[36]。

Proposed assignments	CuInSe ₂ (cm ⁻¹)
E(11,17) (L)	60
A ₁ (L)	175
B ₂ (9) (L)	198
E (12,18) (L)	212
E (12,18) (T)	216
E (15,21) (L)	230

表 6 黃銅礦結構各個振動模式之拉曼訊號位置

為比較 CIGS 薄膜在各個硒化峰值溫度的成長情形，於 $400\text{-}700^\circ\text{C}$ 峰值溫度下進行硒化製程，在以拉曼光譜進行分析。如圖 50 所示，溫度為 400°C 時，拉曼訊號的頻譜分布相較於典型的拉曼光譜訊號多了 148.12 的波包，此為有序缺陷化合物(Ordered-defect compound ,ODC)造成之波峰， 260cm^{-1} 的 Cu_2Se 訊號則在此時已經產生，另外 130 、 210 、 228cm^{-1} 的訊號由於在較低溫製程時，薄膜缺陷造成的雜訊使這三個訊號相當不明顯。

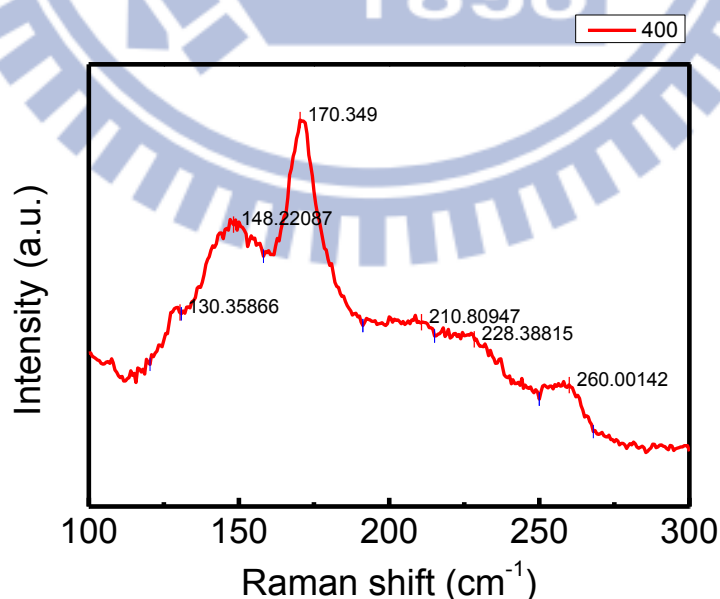


圖 50 硒化製程的峰值溫度 400°C 樣品之拉曼訊號

圖 51 中，當硒化製程峰值溫度逐漸升高到大於 500°C 後，CIGS 的拉曼訊號會漸漸和典型的 CIGS 光譜越來越相近，CH A₁ 訊號的強度也比 400°C 的拉曼光譜強且訊號峰值有窄化現象，如表 7，硒化峰值溫度 500°C 以上的半高寬皆小於 10cm⁻¹，此結果可歸因於提高溫度可提供較高的能量使晶格具有更長程的有序排列。另外在 260cm⁻¹ 處的 Cu₂Se 也隨著溫度的提高而逐漸降低，210 和 230cm⁻¹ 處的 E 模式則維持著一個微弱的波包狀態，並無消失也無增強，製程溫度對於 E 振動模式並無直接關聯。

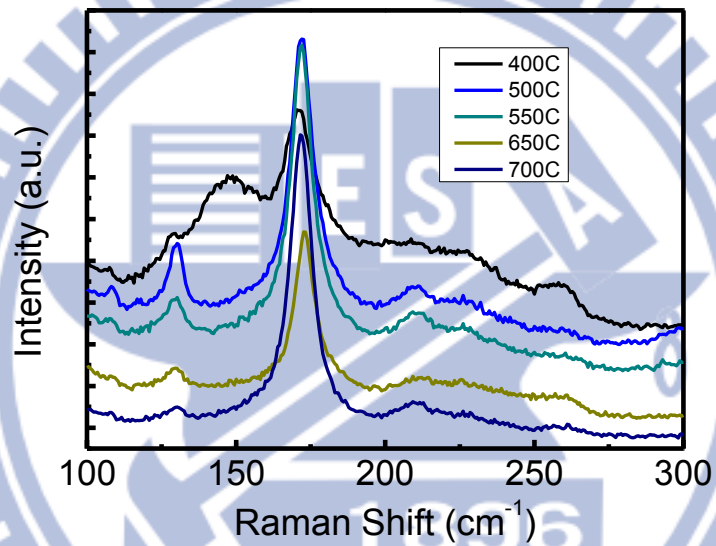


圖 51 不同峰值溫度之 Raman 光譜

CIGS 之理論波峰位置應在 175(CIS)-186(CGS)cm⁻¹ 之間[38]，但由於 A₁ 訊號位置與 Se 原子質量、Cu-Se 與 In-Se 鍵結強度有關[39]，實際上也可能因為缺陷造成額外的聲子損失，而使得 A₁ 訊號往低頻率的方向移動。表 7 為 CH A₁ 訊號的峰值中心以及半高寬資料，峰值溫度從 400-650 °C 的位移逐漸變小，歸因於提高溫度可消除二次相並減少薄膜缺陷；但在 700°C 時的位移變大，此現象推測可能是由於此薄膜的微結構形貌造成的缺陷導致拉曼訊號往頻率低處位移。參考圖 43。

Peak temp. (°C)	A ₁ peak center (cm ⁻¹)	Raman shift from 175 cm ⁻¹	FWHM(cm ⁻¹)
400	170.349	-4.651	17.56551
500	172.093	-2.907	9.10913
550	172.093	-2.907	8.37515
650	172.674	-2.326	8.46098
700	171.512	-3.488	8.61772

表 7 A₁ 模式訊號分析

由 A₁ 模式的半高寬(FWHM)來討論，170cm⁻¹ 的 CH A₁ 模式與的半高寬為 17.56551cm⁻¹，而隨著硒化製程峰值溫度的提高，A₁ 訊號的半高寬亦逐漸降低，此趨勢和已知溫度升高有助於 CIGS 薄膜成長的趨勢相符合，如圖 52，A₁ 訊號的半高寬在溫度高於 500°C 後皆明顯的窄化，可推得製程溫度超過 500°C 對於 CIGS 薄膜結晶品質是有明顯助益的。

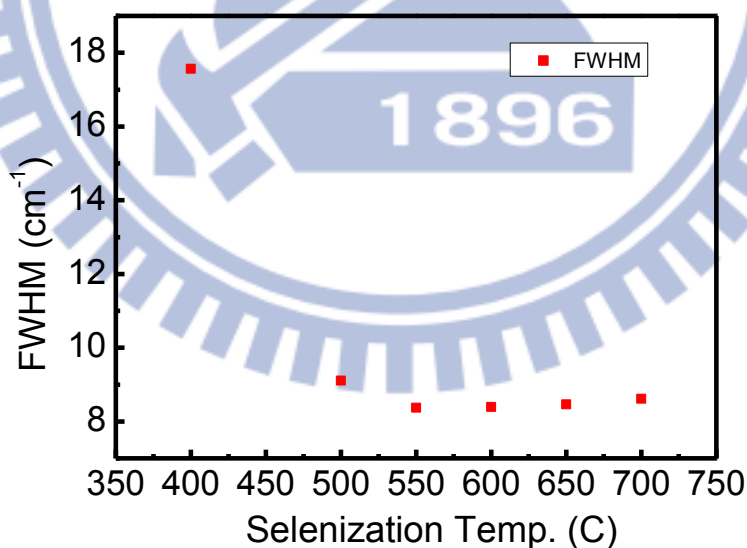


圖 52 A₁ 訊號半高寬隨硒化峰值溫度變化圖

比較不同硒化峰值溫度的拉曼訊號時，位於 130cm⁻¹ 的位置出現一 CuAu-ordered 結構(CA)的振動模式，此結構由於晶格常數和黃銅礦結構(CH)相近，如表 8，因此無法以 XRD 繞射圖形區別這兩種結構[36,40-44]。研究指出，由於獨

特的缺陷物理，CA 結構與 CH 結構具有非常相近的生成能(Formation energy)，CA 結構之 $\Delta E=-2318$ ，CH 結構之 $\Delta E=-2326$ [45]，也就是說，CH 結構和 CA 結構可以同時存在 CIGS 薄膜中。前文中提及由於晶格常數相近導致無法以 XRD 繞射圖形區分這兩種結構，但由於晶格振盪模式的不同，可藉由拉曼光譜分辨出此兩種結構。表 9 為 CA 結構之各個振盪模式對應之頻率，CA 結構通常伴隨著大量缺陷，常形成 $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ 與 CuIn_3Se_5 等結構， 130cm^{-1} 為本研究中較顯著的波峰，在圖 51 中，位於 130cm^{-1} 的波峰會隨著溫度的升高而逐漸寬化以及衰減，表示較高溫的硒化製程可以消除較多缺陷的 CA 結構。

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	u	$d_{\text{Cu-Se}}(\text{\AA})$	$d_{\text{In-Se}}(\text{\AA})$
Chalcopyrite	5.880	11.833	0.2177	2.447	2.665
	5.782(1)	11.620(1)	0.235(5)	2.458	2.559
	5.784(1)	11.616(5)	0.224(3)	2.424	2.598
	5.781(1)	11.642(3)	0.2260(2)	2.433	2.589
	5.760(4)	11.591(7)	0.2305(7)	2.436	2.565
CuAu-ordered	4.181	5.850	0.2181	2.449	2.663
	4.088	5.810	0.2245	2.425	2.596

表 8 CH 結構和 CA 結構材料晶格常數

Mode	Theory	Experiment
B_2^1	203/220	216/233
A_1	190	195
E^1	188/200	—/—
E^2	169/177	—/186
B_2^2	129/131	130/—
E^3	53/57	53/—

表 9 CA 結構之各個振盪膜是對應之頻率[36]

從拉曼光譜的分析，可得到一結論：峰值溫度對於 CIGS 薄膜的結晶品質以及二次相組成是相當重要且具決定性的，高溫可抑制 CA 結構的 CIGS 產生且對於消除 Cu_2Se 二次相有正面的幫助，提高峰值溫度可使拉曼訊號單純化，此結果和 XRD 量測有相同的結論。

2-3-2 改變降溫時間之拉曼光譜分析

如圖 53，此為以不同的降溫速度製備之 CIGS 樣品的拉曼光譜，對於 170cm^{-1} 的 CIGS 主峰強度並無明顯變化， 260cm^{-1} 的峰值則會隨降溫時間的延長而有明顯提高，此現象是因為拉曼光譜所偵測的訊號是樣品表面的訊號，而 XRD 則是量測整個薄膜厚度的訊號，隨著反應時間的延長，CIGS 結晶逐漸成長得更為緻密，存在晶界中的 Cu_2Se 被推擠到薄膜表面的量會隨之增加。

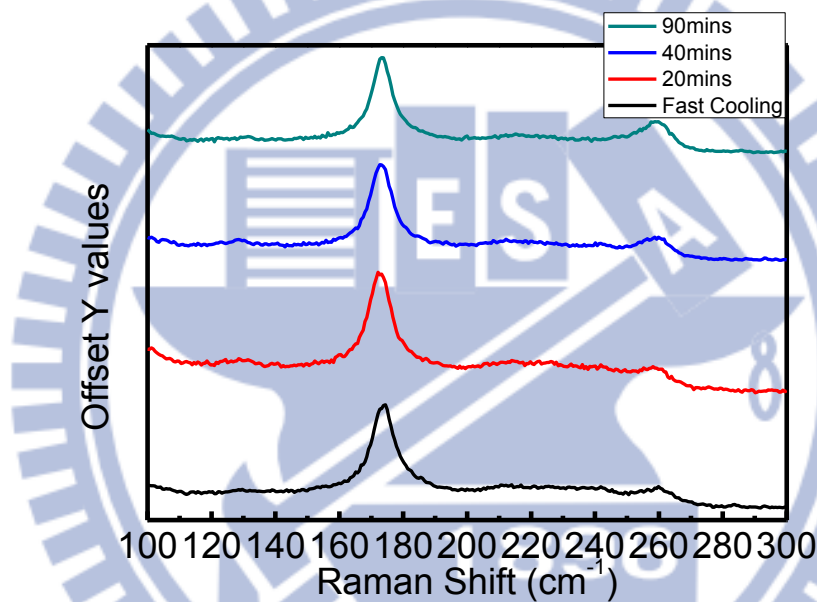


圖 53 改變降溫時間的拉曼光譜

3. KCN 蝕刻效應

CIGS 薄膜於硒化過程中會產生大量的二次相，如 Cu_2Se 、 In_2Se 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se 以及 Ga_2Se_3 等化合物，其中 Cu_2Se 為一種液態的低電阻物質，在硒化過程中會逐漸往表面擴散，最終形成在薄膜表面，此種二次相若存在在 CIGS 薄膜中會提供載子低電阻的漏電流路徑，因此如何有效抑制二次相的生長是 CIGS 薄膜製程的一大課題，在 R. Caballero 等人於 2004 年發表的期刊中即明確地指出，CIGS 薄膜表面在使用 KCN 處理過後，確實可有效消除 Cu_2Se 二次相。[46]

由於在硒化過程中， Cu_2Se 二次相的形成是不可避免的，且在硒化時，Cu 元素會逐漸往薄膜表面擴散，因此 Cu_2Se 二次相幾乎都形成在薄膜表面，以四點探針量測 KCN 處理前的 CIGS 薄膜表面，其電阻率大約為 $1\text{-}10\Omega\text{-cm}$ ，以半導體而言，此值過小，主要因為薄膜表面的 Cu_2Se 二次相為具有優良導電性化合物。為了消除此二次相，KCN 的使用是不可避免的，而在 KCN 處理後的 CIGS 薄膜表面的電阻率皆能得到 $10^4\text{-}10^6\Omega\text{-cm}$ 不等的電阻率，接下來將針對 KCN 製程對薄膜表面結構以及薄膜成分造成的影響進行分析與討論。

KCN 蝕刻對於不同成分組成的 CIGS 薄膜會造成的粗糙起伏結果也不同，下圖 54、圖 55 分別是富銅 CIGS 薄膜的 KCN 處理前後 SEM 上視圖，圖 54 中，KCN 處理前的 CIGS 膜面有約 $2\text{-}3\mu\text{m}$ 的結晶緻密排列，研究指出，含銅的化合物有較大的結晶尺寸[47]，在經過 KCN 處理後的表面如圖 55，表面出現許多明顯被蝕刻的坑洞，另一方面，富銮成分的 CIGS 薄膜在 KCN 蝕刻前後表面微結構分別如圖 56、圖 57，表面在 KCN 蝕刻前由直徑約 $2.3\text{-}2.7\mu\text{m}$ 的結晶緊密排列而成，如圖 56，相較於富銅成分的 CIGS 薄膜，此薄膜的結晶尺寸較小，而 KCN 處理後的富銮 CIGS 薄膜的結晶尺寸則變得更小，約 $1.5\text{-}2\mu\text{m}$ 。雖結晶尺寸有變小的趨勢，但表面並沒出現明顯的高低起伏，從微結構的結果來看，富銅的 CIGS 表面對於 KCN 處理較敏感，亦間接證明富銅 CIGS 薄膜在硒化過程中會產生較多量的

Cu₂Se 二次相。

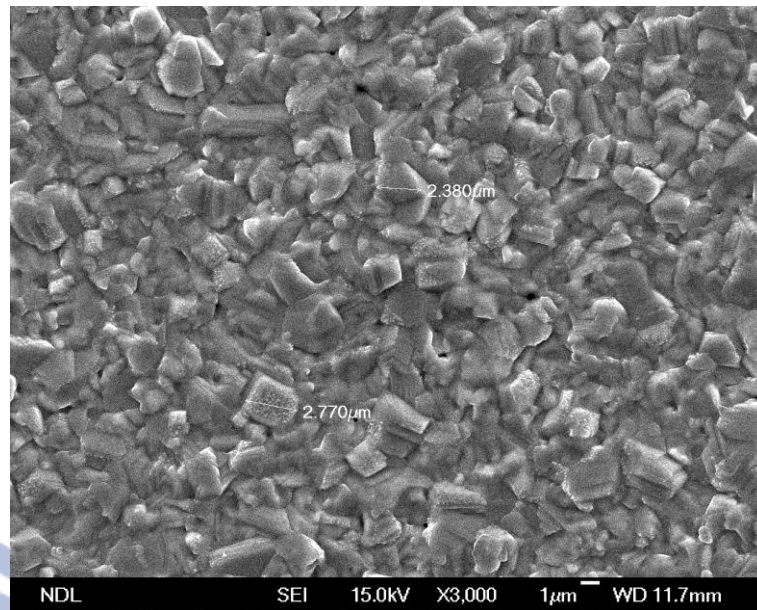


圖 54 KCN 處理前的富銅 CIGS 薄膜上視圖

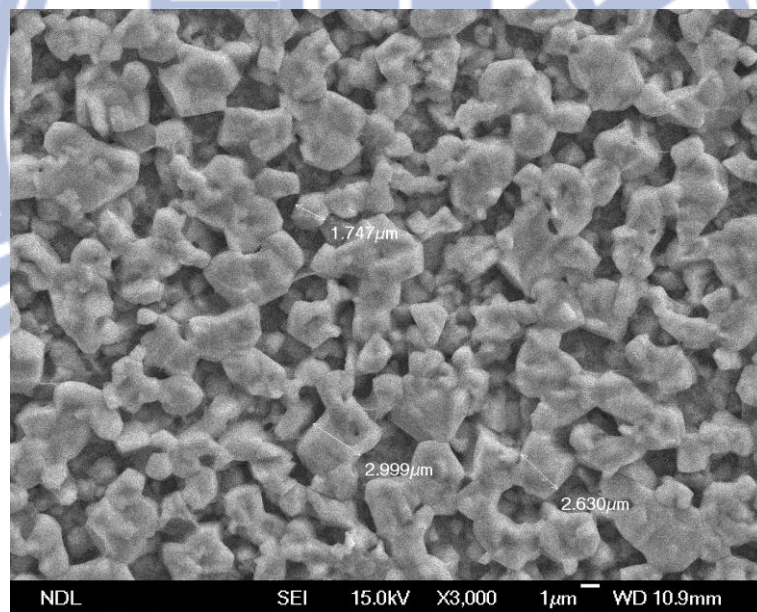


圖 55 KCN 處理後的富銅 CIGS 薄膜上視圖

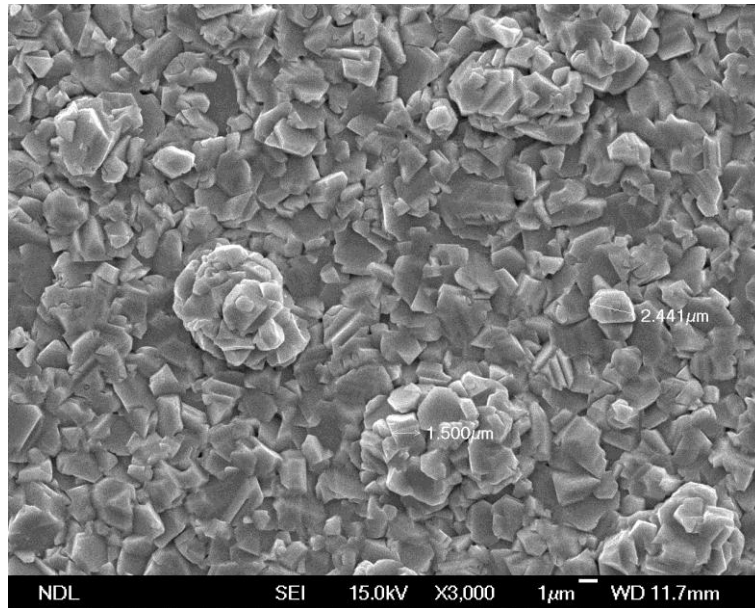


圖 56 KCN 處理前的富銻 CIGS 薄膜上視圖

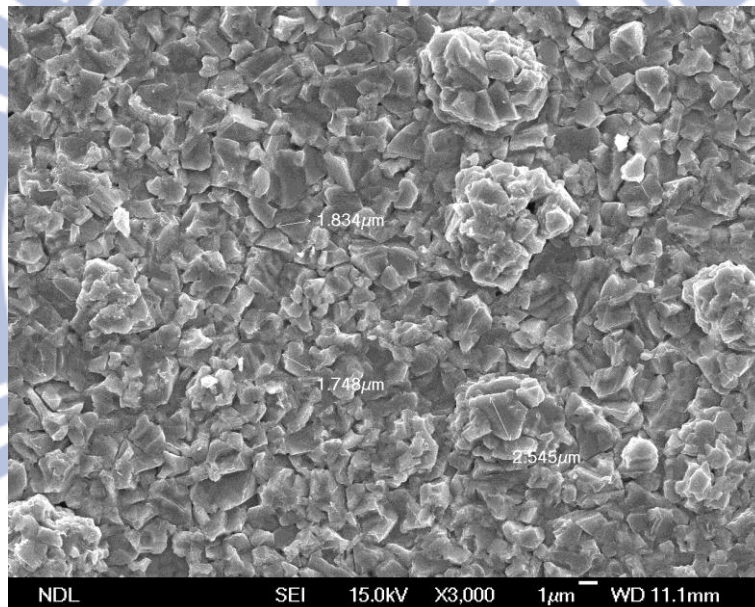


圖 57 KCN 處理後的富銻 CIGS 薄膜上視圖

4. CIGS 薄膜製程元素組成百分比分析

以 EDS 歸納分析富銅及富銦 CIGS 薄膜的組成，除各元素組成百分比外，Ga/(In+Ga)的比值為化學計量比 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜中的 x 值；另外定義 CIGS 偏離化學計量比的程度：

$$\Delta x = [\text{Cu}]/[\text{In}+\text{Ga}]-1 \quad \text{以及} \quad \Delta y = 2[\text{Se}]/([\text{Cu}]+3[\text{In}+\text{Ga}])-1$$

以元素組成偏差分析可初步分析 CIGS 中存在的缺陷類型和導電類型。

富銅 CIGS 薄膜的成分如表 10，以 CuGa/In 結構製作出 Cu、In、Ga 元素組成百分比分別為 58.32、28.76 以及 12.92 的金屬預製層；在硒化後 Cu、In、Ga、Se 元素組成百分比分別為 29.56、13.08、6.53 和 50.83，其中 Ga/(In+Ga)的比值為 0.332993， Δx 為 0.507394，此值討論銅元素組成比例的偏差程度， Δx 大於零表示此薄膜具有過多的銅，從表 10 中，富銅預製層在硒化製程後、KCN 處理前的銅偏差 Δx 從 0.399232 提高到 0.507394 是由於硒化時較低沸點的銦元素的揮發使得銅偏差 Δx 以及 Ga/(In+Ga)均提高，而硒偏差 Δy 大於零則表示此薄膜具有足量的硒成分。在完成 KCN 處理後 Cu、In、Ga、Se 元素組成百分比分別為 26.458、15.82、7.872 和 49.85，Ga/(In+Ga)的比值為 0.332264，此值和 KCN 處理前相近，顯見 KCN 處理對於銦和鎵的成分並無影響，另外銅偏差 Δx 則降低至 0.116748，確定了在 KCN 處理後可降低銅含量的效應；雖然硒元素的元素組成百分比低於理想化學計量比的 50，但在硒偏差 Δy 的計算上仍大於零，此結果歸因於銅元素百分比的下降，因為即使硒空位(V_{se})會造成鄰近的銅和銦失去共價電子而不穩定，但銅元素比例的降低可使得不穩定的共價鍵變少，抑制 CIGS 的 n 型導電性。

(at %)	Cu	In	Ga	Se	Ga/(In+Ga)	Δx	Δy
Precursor	58.32	28.76	12.92	--	0.309981	0.399232	
BF KCN	29.56	13.08	6.53	50.83	0.332993	0.507394	0.15013
AF KCN	26.458	15.82	7.872	49.85	0.332264	0.116748	0.022208

表 10 富銅 CIGS 於各製程薄膜組成成分表

富銦 CIGS 薄膜的成分如表 11，以 CuGa/In 結構製作出 Cu、In、Ga 元素組成

百分比分別為 46.82、43.26 以及 9.92 的金屬預製層；在硒化後 Cu、In、Ga、Se 元素組成百分比分別為 20.64、20.83、7.86 和 50.67，其中 Ga/(In+Ga)的比值為 0.273963， Δx 為-0.28059， Δx 小於零表示此薄膜的銅過少，此薄膜為富銅薄膜；在完成 KCN 處理後 Cu、In、Ga、Se 元素組成百分比分別為 19.8、22.24、8.82 和 49.14，Ga/(In+Ga)的比值為 0.283967，此值亦和 KCN 處理前相近，另外銅偏差 Δx 則降低至-0.36252，在 KCN 處理後，薄膜中銅元素的偏差越來越大，缺銅的現象更加嚴重。另外在硒偏差 Δy 的計算上則皆小於零，硒偏差小於零表示薄膜缺硒容易形成硒空位(V_{se})，造成鄰近銅和銦失去共價電子而不穩定而形成 n 型導電性的 CIGS 薄膜。

(at %)	Cu	In	Ga	Se	Ga/(In+Ga)	Δx	Δy
Precursor	46.82	43.26	9.92	--	0.186536	-0.11959	
BF KCN	20.64	20.83	7.86	50.67	0.273963	-0.28059	-0.05032
AF KCN	19.8	22.24	8.82	49.14	0.283967	-0.36252	-0.13011

表 11 富銅 CIGS 於各製程薄膜組成成分表

KCN 蝕刻會對膜面進行選擇性蝕刻，從微結構分析的結果看來，KCN 蝕刻會在膜面造成高低落差相當明顯的起伏，CIGS 表面的粗糙會對後續的製程最佳化造成相當大的影響，在後續的『CdS 最佳化』的章節中會再詳細分析此現象對元件效率的影響。

5. 大尺寸 CIGS 薄膜

以真空濺鍍製程與無毒硒化製程製作 CIGS 薄膜太陽能電池利於大面積的製程，此部分研究將針對薄膜的均勻性進行闡述；本論文採用的連續式真空濺鍍機可濺鍍 G1 尺寸(30cm x 40cm)薄膜，如圖 58(a)，以此濺鍍機分別濺鍍 Mo 背電極以及 Cu-In-Ga 金屬預製層，如圖 58(c)；再將已完成的 CuInGa/Mo/SLG 結構以硒化爐製備出 CIGS 薄膜，如圖 58(d)。圖 58 系列中，以照片觀察膜面，各製程均能達到相當均勻的大面積成果。

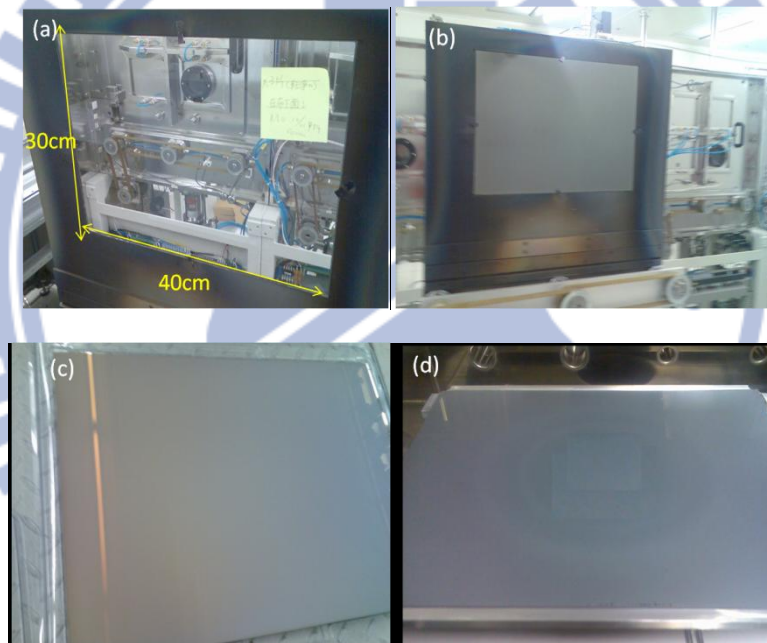


圖 58 G 1 尺寸 CIGS 薄膜實際製程照片

接著討論 G1 尺寸薄膜的均勻性，取 G1 尺寸薄膜的中心及邊緣處分別觀察微結構以及成分分析，以連續式真空濺鍍機製作之 Cu-In-Ga/Mo 結構在整個 G 1 尺寸的膜面都相當均勻，如圖 25，Mo 具有相當明顯的柱狀結晶，而 Cu-Ga/In 結構則有相當平整的表面。

硒化製程以加熱固態硒的蒸氣作為硒源，由於氣體在腔體內的分布難以控制，因此製作 G1 尺寸 CIGS 薄膜時，硒化製程的硒蒸氣氣流控制是大尺寸薄膜的關鍵。

在經過氣流參數的優化後，圖 59、圖 60 分別是 G1 尺寸 CIGS 薄膜硒化後的中心及邊緣部分的 SEM 剖面圖，首先，觀察圖 59 及圖 60 的厚度，不論是中心或是邊緣處的薄膜厚度皆約為 2 μm ，中心及邊緣處的薄膜厚度差異不超過 2%。

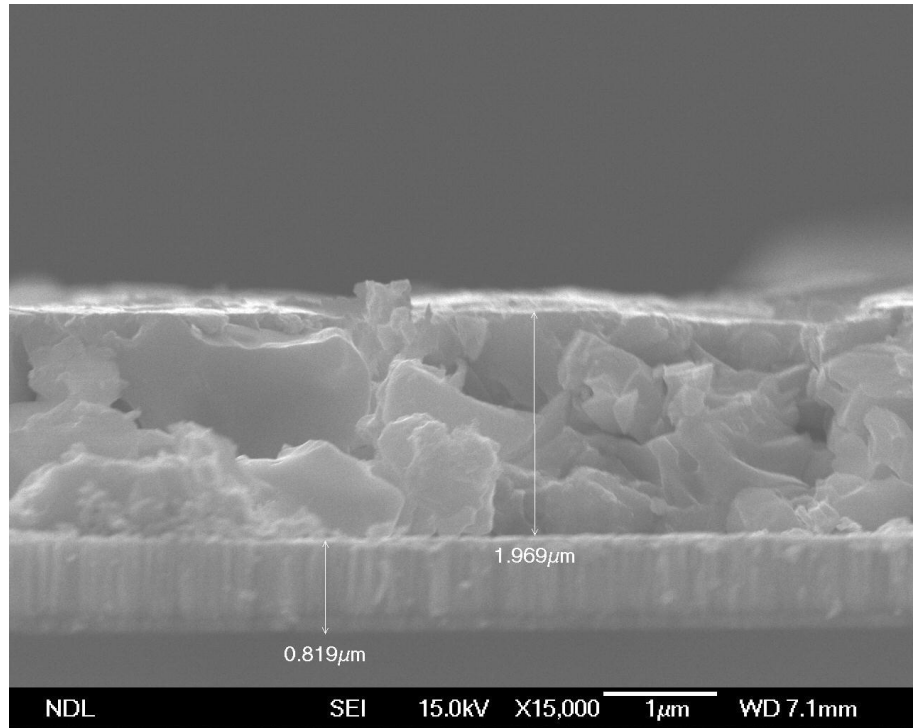


圖 59 中心 CIGS 薄膜剖面圖

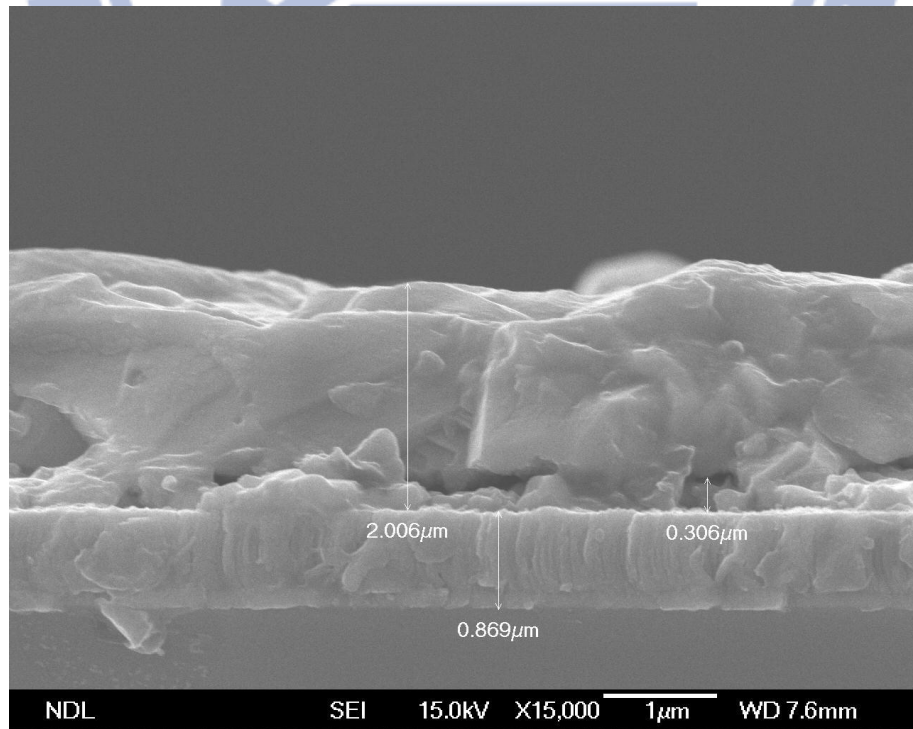


圖 60 邊緣 CIGS 薄膜剖面圖

表 12 為 KCN 處理後 CIGS 薄膜的元素組成百分比，從表中的趨勢看來，各元素的組成比例不論在中心或是邊緣處均差異不大，從微結構以及成分分析的觀點來看，此 G1 尺寸薄膜的均勻性都相當優良，在元件結果章節將再以元件效率的觀點去比較均勻性。

at%	Cu	In	Ga	Se
Center	24.34	17.08	11.18	47.46
Edge	24.21	17.68	10.25	47.85

表 12 G 1 尺寸的中心及邊緣處具有相近的元素組成比例

6. CdS 緩衝層

CdS 在元件中扮演 n 型緩衝層的角色，在製程上採用國家奈米元件實驗室研發之 CdS 製程參數，此製程採用的 CdS 材料具有元素組成百分比 Cd:S 為 25:26 接近理想的一比一之組成比例，以此材料特性之 CdS 薄膜進行 CdS 緩衝層最佳化的研究。

6-1. CdS 緩衝層厚度效應模擬

以 PC1D 軟體模擬 i-ZnO/CdS/CIGS 結構，由於 CdS 的載子複合速率大，因此其厚度對於光電流的影響相當顯著。此模擬研究的參數如下表 13。因主要在探討 CdS 厚度之效應，故先假設 CIGS 為一完美薄膜，亦即先不考慮其內部不同的缺陷型態分布，只針對 CdS 厚度對量子轉換效率(QE)以及 CdS 厚度對 IV 曲線變化的效應進行模擬。

下

圖 61 分別為 CdS 厚度 200、150、100、70、50、20 和 0.1nm 時的 IQE 圖比較；由於 CdS 的能隙為 2.4eV，換算成波長約為 516nm，此能隙材料只會對小於 516nm 的波段進行吸收，且因 CdS 材料的載子複合速率大，因此 CdS 層厚度對於量子轉換效率的影響只在小於 516nm 以下，另外 ZnO 層的能隙為 3.3eV，換算成波長約

為 375nm，此層為窗口層，會將小於 375nm 的高能量的光吸收，因此探討 CdS 對量子轉換效率的影響時只需考慮 375-516nm 的波段。在

圖 61 中可以看出越薄的 CdS 層厚度可以貢獻越大的量子轉換效率，此趨勢是由於較薄的厚度，載子的複合越少，而且一般 CIGS 元件設計的主吸收層為 CIGS 層，不希望 CdS 將 516nm 以下的光吸收掉，因此在理論上越薄的 CdS 緩衝層可以使元件有更良好的表現，但實際製程厚度則要考慮到 CIGS 表面粗糙度以及 CdS 的覆蓋率。

General Device Properties			
	Front	Back	
Φ_b [eV]	$\Phi_{bn} = 0.0$	$\Phi_{bp} = 0.2$	
S_e [cm/s]	10^7	10^7	
S_h [cm/s]	10^7	10^7	
Reflectivity R_f [1]	0.05	0.8	
Layer Properties			
	ZnO	CdS	CIGS
W [nm]	200	50	3000
ϵ/ϵ_0 [1]	9	10	13.6
μ_e [cm ² /Vs]	100	100	100
μ_h [cm ² /Vs]	25	25	25
n, p [cm ⁻³]	$n: 10^{18}$	$n: 10^{17}$	$p: 2 \times 10^{16}$
E_g [eV]	3.3	2.4	1.15
N_C [cm ⁻³]	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_V [cm ⁻³]	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
ΔE_C [eV]	-0.2	0.3	
Gaussian (midgap) Defect States			
	ZnO	CdS	CIGS
N_{DG}, N_{AG} [cm ⁻³]	D: 10^{17}	A: 10^{18}	D: 10^{14}
E_A, E_D [eV]	midgap	midgap	midgap
W_G [eV]	0.1	0.1	0.1
σ_e [cm ²]	10^{-12}	10^{-17}	5×10^{-13}
σ_h [cm ²]	10^{-15}	10^{-12}	10^{-13}

表 13 i-ZnO/CdS/CIGS 模擬參數表[48]

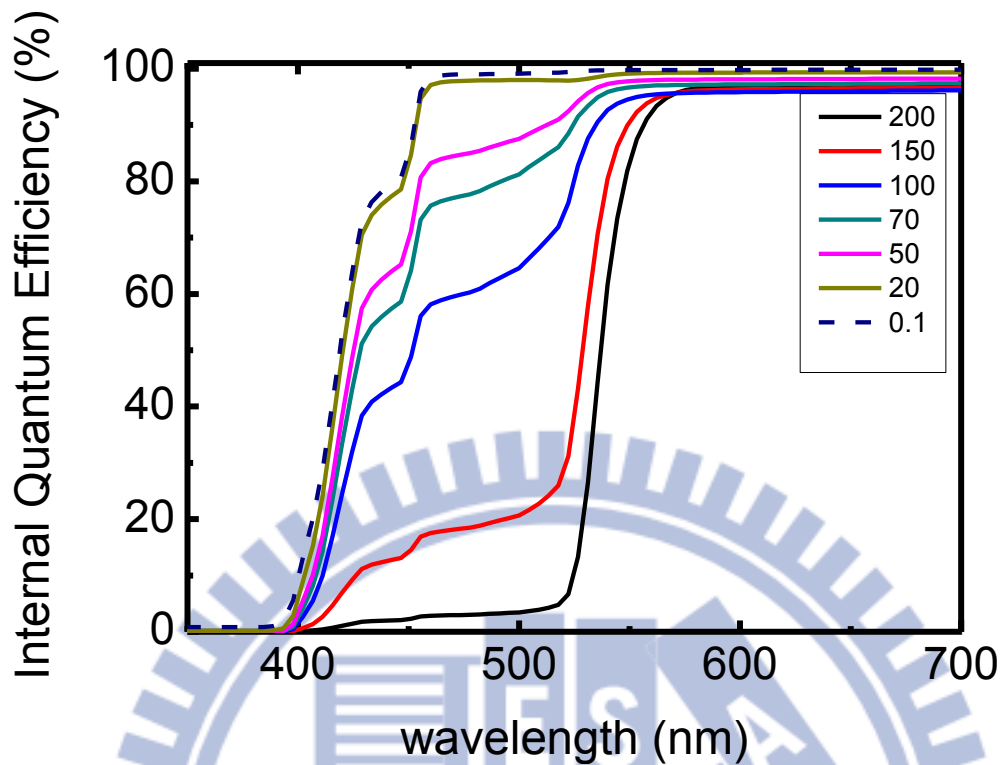


圖 61 PC1D 軟體模擬 CdS 厚度對 IQE 的影響

6-2. CdS 製程最佳化

下圖 62 為以化學水浴法沉積 CdS 薄膜的沉積時間對厚度作圖，薄膜的沉積速率在沉積時間 37.5-47 分鐘的區間相當線性；由於 KCN 蝕刻過後會導致更為粗糙的膜面，這使 CdS 在薄膜的覆蓋率變差，因此，除了量子效率模擬中的趨勢之外，厚度的最佳化仍要考慮到實際製程的狀況。因此，為了解 CdS 厚度實際情形的影響，將完全相同製程的 Mo/CIGS 樣品以不同厚度 CdS 製作元件，以元件結果進行 CdS 層厚度最佳化。

圖 63 為不同沉積時間的 CdS 層對元件效率各參數的趨勢圖，沉積時間少於 40 分鐘時，其 FF (填充因子)與 V_{oc} (開路電壓)較低，40 分鐘以後則逐步提升，45 分鐘以後則趨近飽和狀態，造成 FF 以及 V_{oc} 表現不佳的主要原因為較薄的 CdS(厚度低於 70nm)在粗糙 CIGS 表面無法完整覆蓋，造成未覆蓋 CdS 的 CIGS 在垂直載子傳輸方向的晶界會產生漏電流路徑，如圖 64 中標記的地方即為 KCN 蝕刻效應

以及 CdS 覆蓋率不佳造成之漏電流路徑，此現象可能會造成 pn 接面不理想。下一小節將會就 IV 曲線的擬合結果詳加討論。

在沉積時間大於 40 分鐘時，FF 的趨勢雖有略為上升，但都在 0.4-0.45 之間，波動幅度並不大，且在 47.5 與 50 分鐘時達到飽和，見圖 63。而 J_{sc} （短路電流）在沉積時間小於 40 分鐘時，會隨著 CdS 厚度的提升而逐漸提高，這是因為 CdS 薄膜在長厚之後對於粗糙 CIGS 的表面有更好的覆蓋性，形成較好的 pn 接面，下節將更詳細的定量分析此現象。

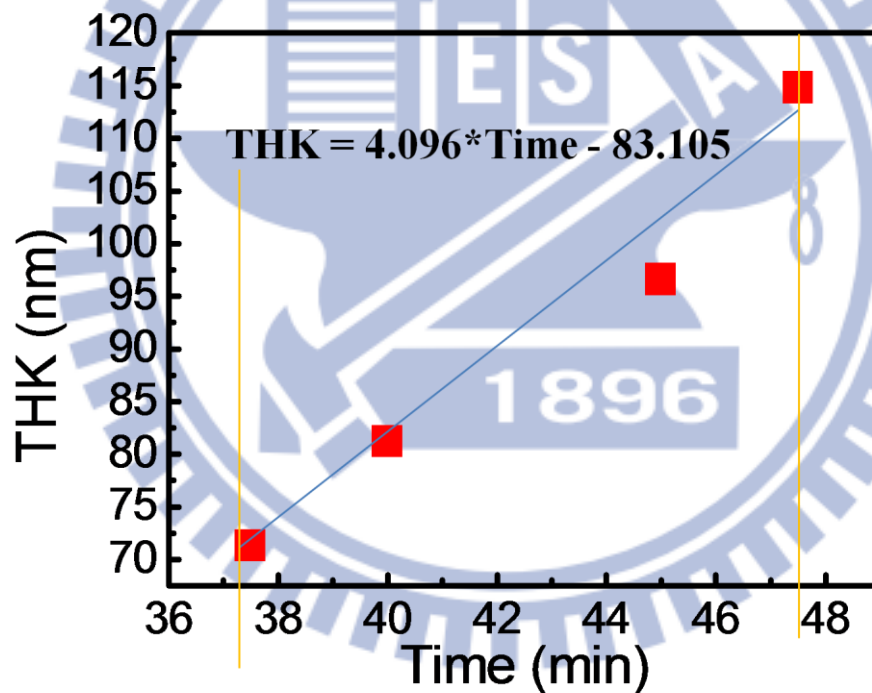


圖 62 CdS 在 CIGS 薄膜上沉積速率圖

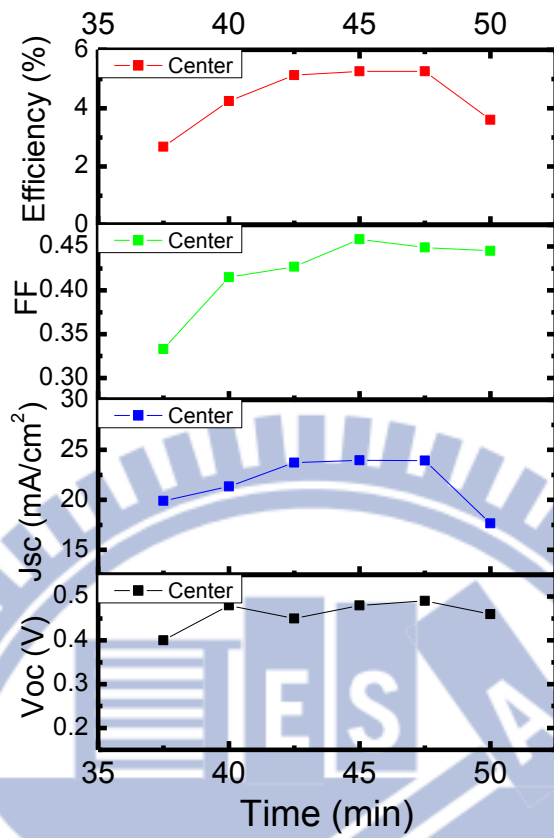


圖 63 CdS 沉積時間對元件影響

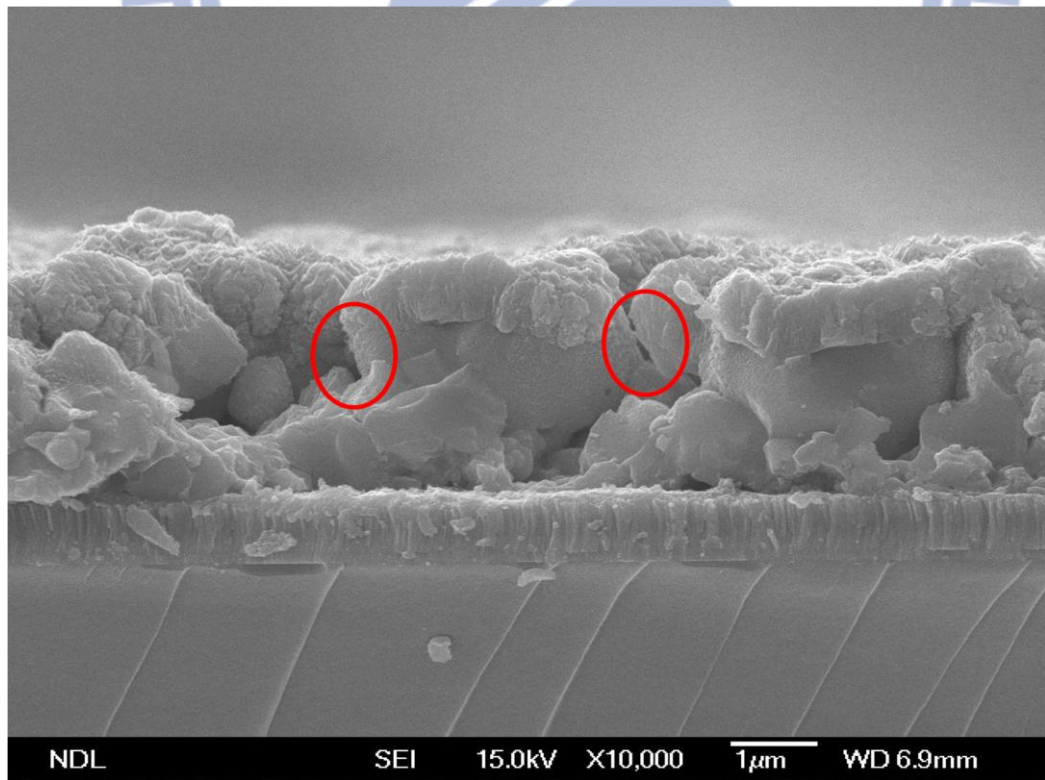


圖 64 沉積 37.5 分鐘 CdS 的 AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo 剖面圖

6-3. I-V 曲線擬合分析

取沉積 37.5、40、45、50 分鐘的電池做照光 IV 曲線擬合，37.5min 的曲線的填充因子相較於其他樣品明顯的小，為 0.332，其它樣品皆大於 0.4，如表 14。針對此現象對漏電流進行分析，發現隨著 CdS 沉積時間的提高，並聯電阻也從 36Ω 逐步提高到 100Ω，證明在粗糙 CIGS 的表面沉積 CdS 層較薄時容易造成漏電流，隨著沉積時間的提高，CdS 的覆蓋也更為完整。

從理想界面因子來看，在 37.5min 的沉積時間時，理想界面因子為 2.7，40min 以後約為 1.6-1.9，2.7 的理想界面因子為相當多複合的界面，除了 pn 界面的複合電流外另有其他機制造成額外的複合效應，像是表面缺陷以及許多會捕捉載子的缺陷態，當沉積時間大於 40min 後，並聯電阻的提高，以及理想界面因子從 2.7 降到 1.6 皆間接驗證了 CdS 覆蓋率不佳會對 pn 界面的品質有相當顯著的影響。

理想界面因子的理論值為 1 到 2，當 CdS 厚度增加時，理想界面因子會微幅上升，但都在理論值範圍中，唯 37.5min 樣品的理想界面因子高於理論值的範圍，大於 2 的理想界面因子推測是因為 CdS 覆蓋率不佳造成界面品質不良。

直觀的觀察，沉積時間會直接影響短路電流，從表 14 以及上述的分析中，可歸納出低覆蓋率以及沉積時間過長的樣品其短路電流會偏低，此現象會直接影響元件效率的表現。因此藉由 CdS 厚度的調變可達到最佳化的調整，綜合以上分析，適合本研究中粗糙 CIGS 薄膜表面的 CdS 最佳沉積時間約為 42-47 分鐘，厚度約為 60-80nm。

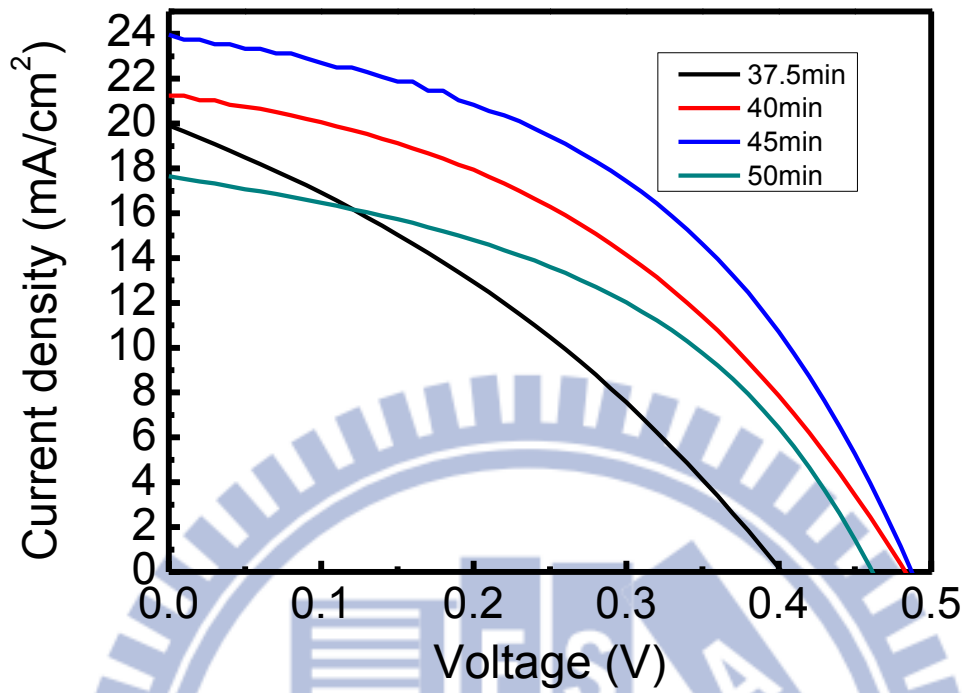


圖 65 不同沉積時間 CdS 製作之 CIGS 元件 IV 曲線圖

Deposited Time	Estimate Thickness	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Efficiency (%)	R_{sh} (Ω)	R_s (Ω)	Ideal factor
37.5min	78nm	0.4	19.9	0.332	2.645	36.9	3.05	2.7
40min	84nm	0.48	21.25	0.416	4.24	96	3.8	1.6
45min	95nm	0.48	23.95	0.457	5.26	96	1.44	1.82
50min	135nm	0.46	17.64	0.444	3.6	100	0.29	1.85

表 14 不同沉積時間 CdS 製作之 CIGS 太陽能電池光電流擬合結果

7. 濺鍍 ZnO 及 AZO 窗口層

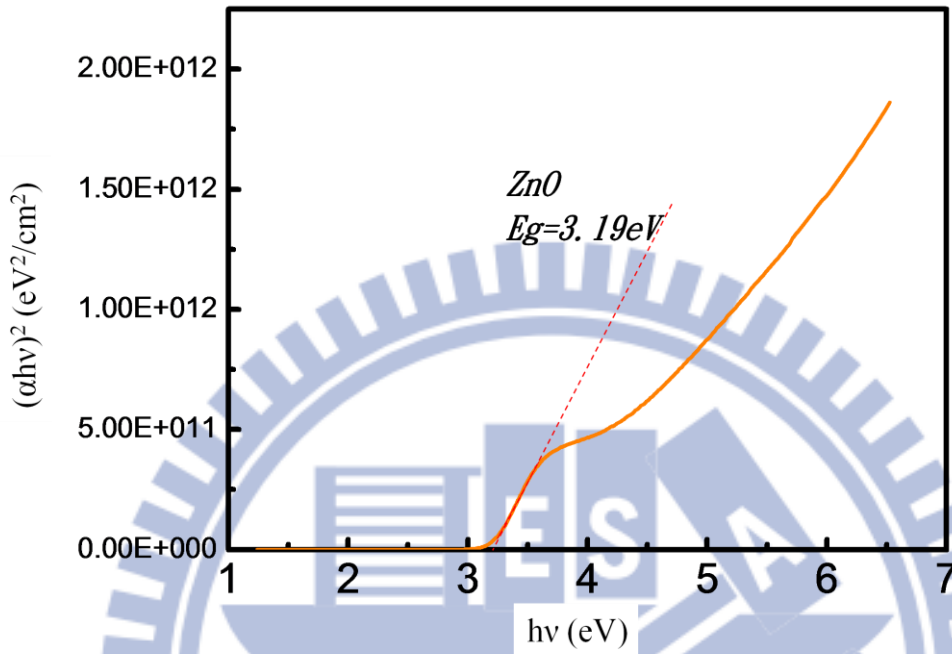


圖 66 將吸收係數 $(\alpha h\nu)^2$ 對光子能量作圖，得到 ZnO 能隙為 3.19eV

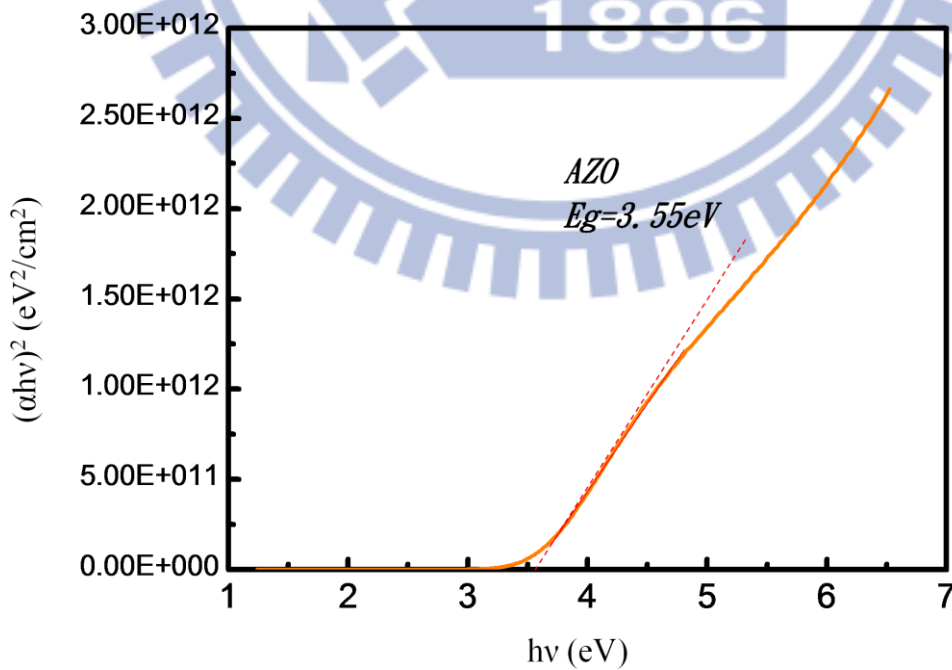


圖 67 將吸收係數 $(\alpha h\nu)^2$ 對光子能量作圖，得到 AZO 能隙為 3.55eV

以磁控濺鍍之 ZnO 的能隙擬合如圖 66，此為製程使用參數之 ZnO，厚度為 88.5nm，將吸收係數 $(\alpha hv)^2$ 對光子能量作圖，得到 ZnO 能隙為 3.19eV;並以四點探針以及量測其電性，可求得本製程使用之 ZnO 薄膜電阻率為 1.12k Ω -cm。

直流濺鍍之 AZO 的能隙擬合如圖 67，此為製程使用參數之 AZO，厚度為 312nm，將吸收係數 $(\alpha hv)^2$ 對光子能量作圖，得到 AZO 能隙為 3.55eV;並以四點探針以及量測其電性，可求得本製程使用之 AZO 薄膜電阻率為 5.98m Ω -cm。

ZnO/AZO 兩層結構在元件中扮演窗口層的角色，因此必須具備高穿透率的特性，圖 68 為 AZO 薄膜的穿透率，能滿足 300-700nm 波段的穿透率皆大於 85% 的基本要求。

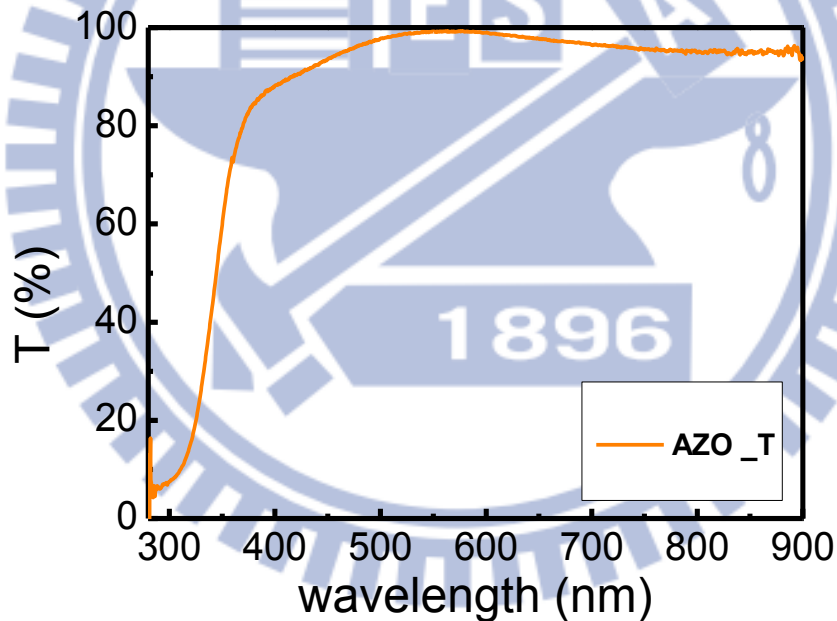


圖 68 AZO 穿透率在 300-700nm 波段均大於 85%

8. 元件結果

利用上述各薄膜的分析技術以及製程整合製備出 CIGS 薄膜太陽能電池，以下將討論本論文中提及的幾項元件結果，包含改變硒化製程參數的元件結果、大尺寸均勻 CIGS 薄膜的成果以及外部量子轉換效率的探討。

8-1. 硒化製程與元件結果

於前述 SEM、XRD 以及拉曼光譜的分析中，改變硒化峰值溫度對於薄膜特性的影響是相當敏感的，另外預製層成分對薄膜組成也具有決定性的影響，這小節將討論以不同峰值溫度以及不同組成成分預製層的製程搭配最佳化的 CdS 製程製作出 CIGS 薄膜太陽能電池，並搭配照光 I-V 曲線的擬合方法定量分析不同的硒化峰值溫度對元件效能的影響。

8-1-1 元素組成

此部分在硒化峰值溫度 680°C 下進行對不同比例 Cu-In-Ga 預製層的硒化，因使用的結構為 CuGa/In 結構，因此只要改變 In 和 CuGa 層的厚度比例即可調變薄膜組成比例。

使用三種組成比例的 Cu-In-Ga 金屬預製層，分為貧銻、標準以及富銻預製層，**圖 69** 為貧銻預製層硒化之 CIGS 元件的 I-V 曲線的擬合圖，得到結果為 $V_{oc}=0.44V$ 、 $J_{sc}=14.54mA/cm^2$ 、填充因子 $FF=0.512$ 、轉換效率為 3.273%，經過擬合的結果得到並聯電導 G 為 $6.8mS\cdot cm^2$ 、理想接面因子 $ideal\ factor=1.47$ 、串聯電阻 R 為 $0.81\Omega\cdot cm^2$ 。

圖 70 為接近化學計量比的預製層製備之 CIGS 元件的效能擬合圖，得到結果為 $V_{oc}=0.4V$ 、 $J_{sc}=27.46mA/cm^2$ 、填充因子 $FF=0.387$ 、轉換效率為 4.246%，經過擬合的結果得到並聯電導 G 為 $29.285mS\cdot cm^2$ 、理想接面因子 $ideal\ factor=1.86$ 、串

聯電阻 R 為 $0.65\Omega\text{-cm}^2$ 。

圖 71 為富銦預製層製備之 CIGS 元件的效能擬合圖，得到結果為 $V_{oc}=0.33V$ 、 $J_{sc}=33.92\text{mA/cm}^2$ 、填充因子 $FF=0.388$ 、轉換效率為 4.349%，經過擬合的結果得到並聯電導 G 為 35.714mS-cm^2 、理想接面因子 ideal factor=1.92、串聯電阻 R 為 $0.48\Omega\text{-cm}^2$ 。

貧銦試片的填充因子可達到 0.512，另外標準比例和富銦試片的填充因子皆只有約 0.38 的表現，觀察 J_{sc} 的趨勢，貧銦試片的 J_{sc} 只有 14.54mA/cm^2 ，而標準以及富銦試片的 J_{sc} 皆達到 27mA/cm^2 以上，再觀察並聯電導 G，貧銦試片的並聯電導只有 6.8mS-cm^2 ，標準以及富銦試片的並聯電導 G 皆達到 30mS-cm^2 以上，漏電流現象相當顯著，歸納以上現象，推測可能是標準以及富銦試片在 CdS 製程瑕疵造成。

開路電壓 V_{oc} 部分，貧銦、標準和富銦試片的開路電壓分別是 0.44V、0.4V 和 0.33V，隨著銦的比例提升，GGI(Ga/Ga+In)也隨之下降，鎳元素具有調變能隙的作用，能隙會隨 GGI 的升高而提高，而開路電壓和能隙大小則有正相關的關係，此實驗的結果和理論趨勢大致吻合。

理想接面因子理論值在 1 和 2 之間，趨近 1 表示擴散電流主導，趨近 2 則表示電流由複合電流主導[50]，貧銦、標準和富銦試片的理想接面因子依序為 1.47、1.86 和 1.92，理想接面因子隨銦的成份提高而趨向 2，表示隨著銦的增加，複合效應會主導薄膜內載子的傳導，推測造成此現象的原因是由於 CGI(Cu/In+Ga)的下降導致結晶尺寸較小，造成的晶界密度較大，提供薄膜更多的複合中心[49]。

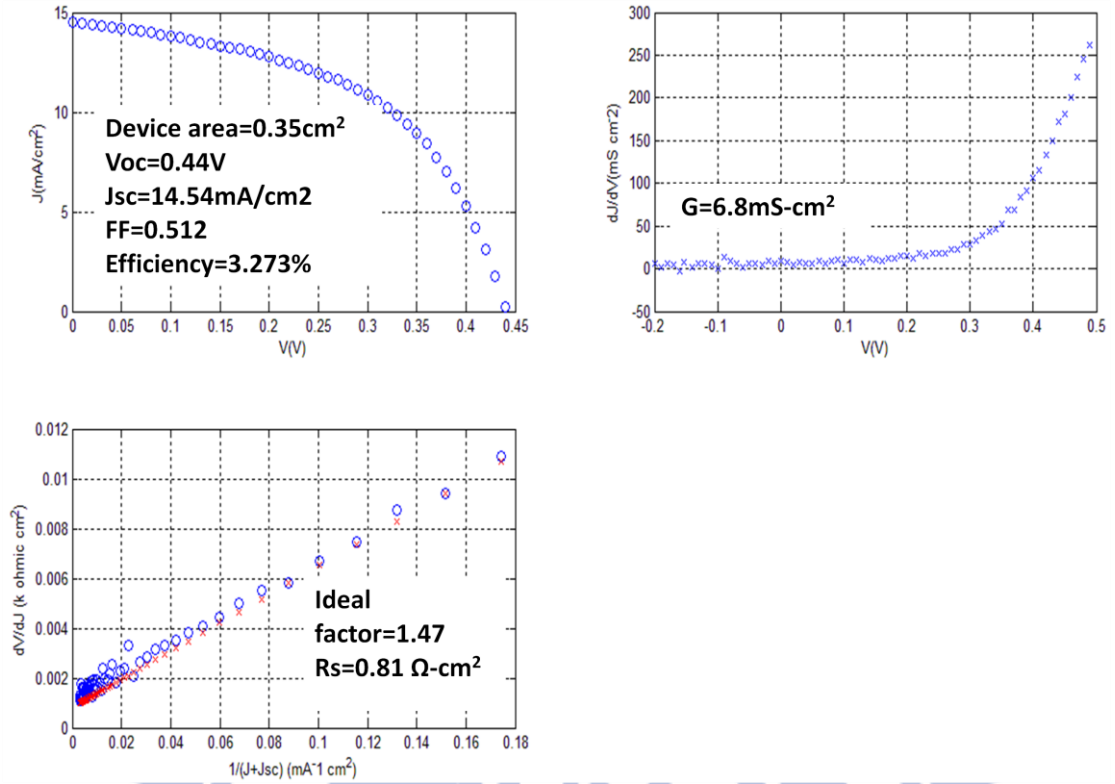


圖 69 硒化製程峰值溫度 680°C 之貧錫薄膜 I-V 特性擬合圖

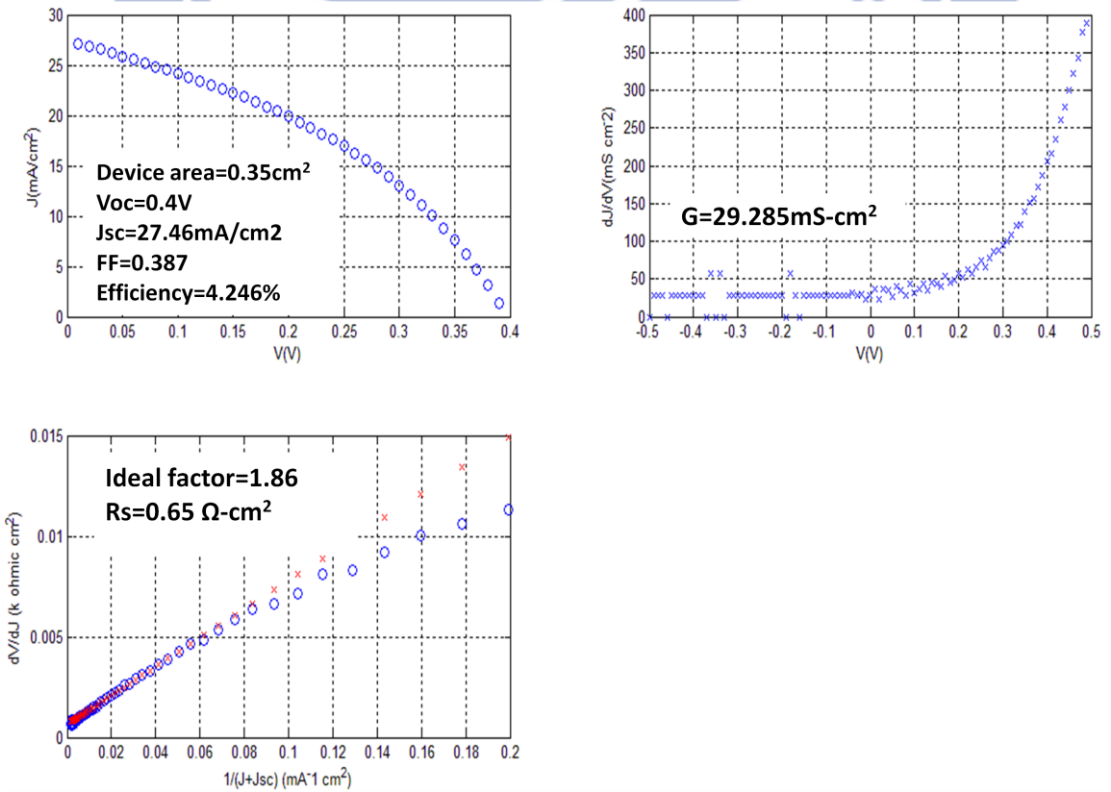


圖 70 硒化製程峰值溫度 680°C 之接近化學計量比標準薄膜 I-V 特性擬合圖

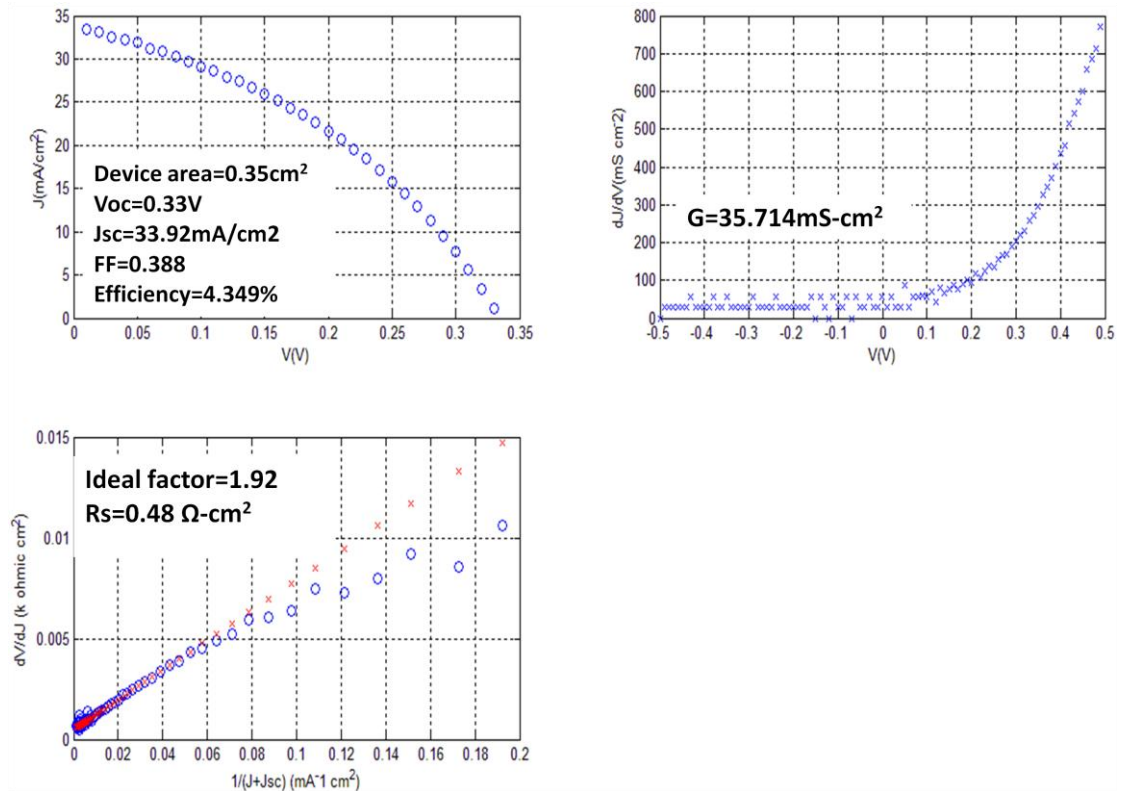


圖 71 硒化製程峰值溫度 680°C 之富銻薄膜 I-V 特性擬合圖

8-1-2 光電流與暗電流

照光會對半導體特性造成改變，接下來以硒化製程峰值溫度 660°C 下以標準比例試片製備之 CIGS 薄膜搭配 CdS 最佳化製程製作之 CIGS 薄膜太陽能電池，分別量測及擬合照光以及未照光之 I-V 曲線，圖 72 為照光之 I-V 曲線以及擬合圖，圖 73 為暗態之 I-V 曲線及擬合，比較其中幾個二極體以及元件結構參數，並聯電導 G 部分，照光態的並聯電導為 9.975mS·cm²，暗態的並聯電導則為 0.92mS·cm²，理想界面因子則是差異不大的 1.7 與 1.55，從以上分析可觀察到照光後會造成 CIGS 元件複合的略微增加。照光前後的差異和文獻[30]比對，此實驗結果相當正確。

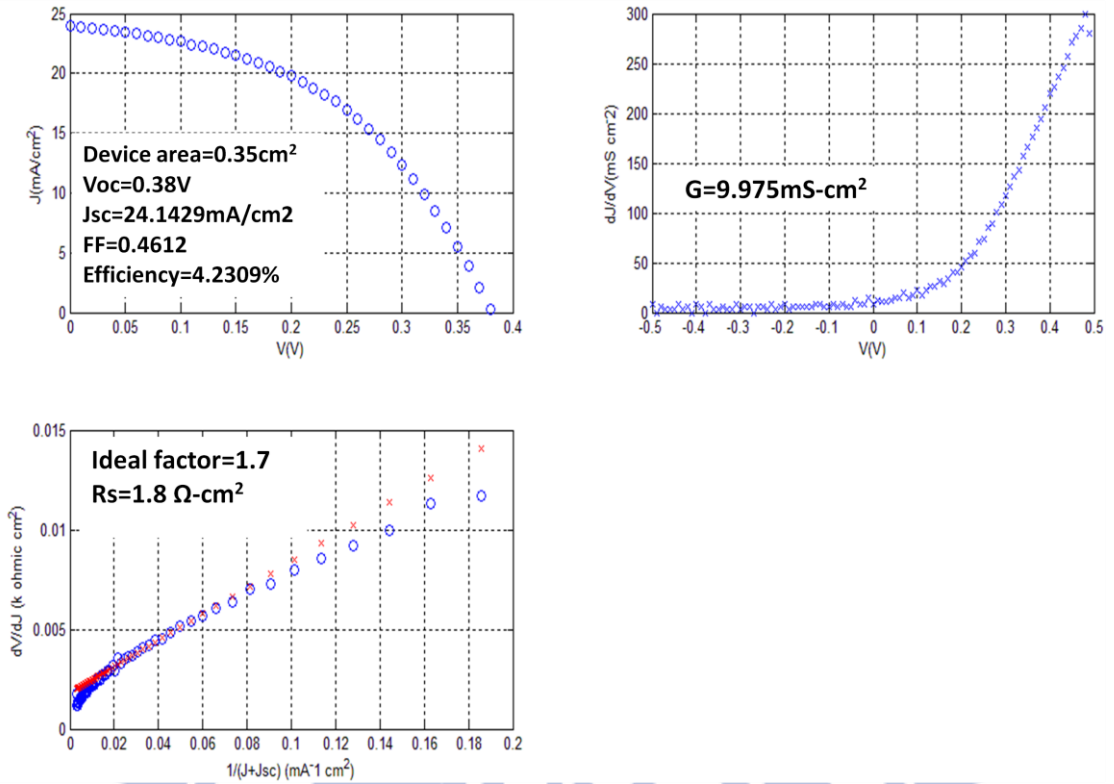


圖 72 碲化製程峰值溫度 660°C 之接近化學計量比薄膜 I-V 特性擬合圖

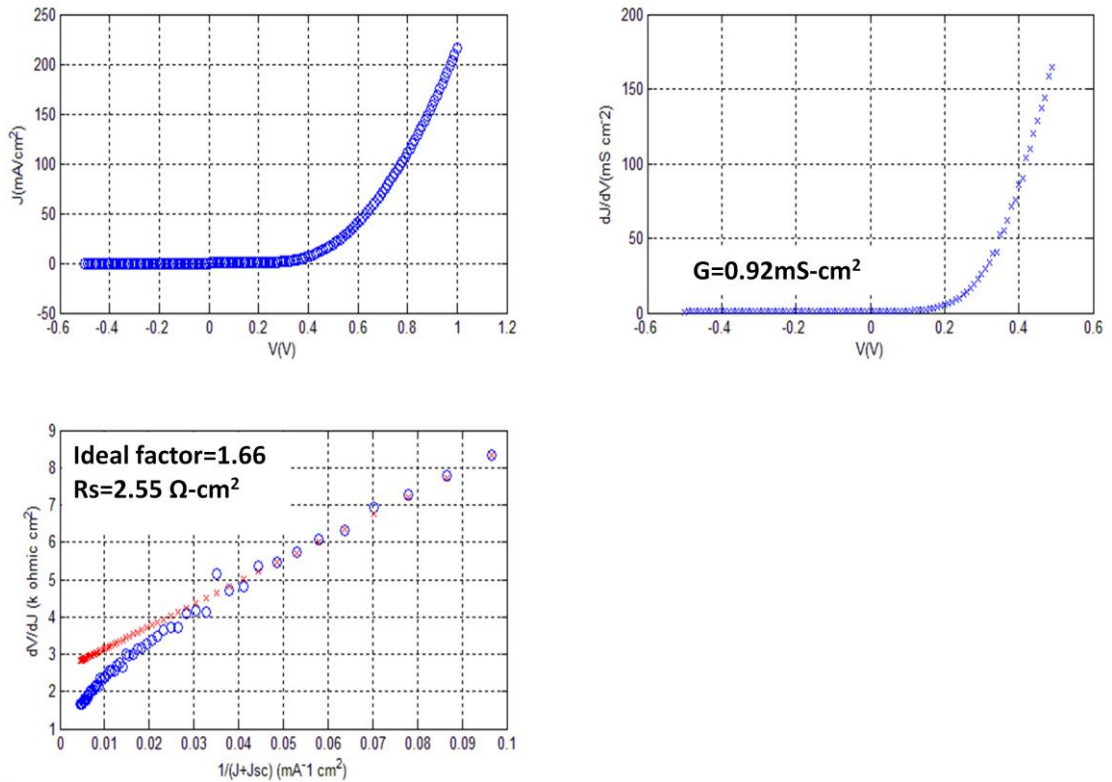


圖 73 碲化製程峰值溫度 660°C 之接近化學計量比薄膜暗電流 I-V 特性擬合圖

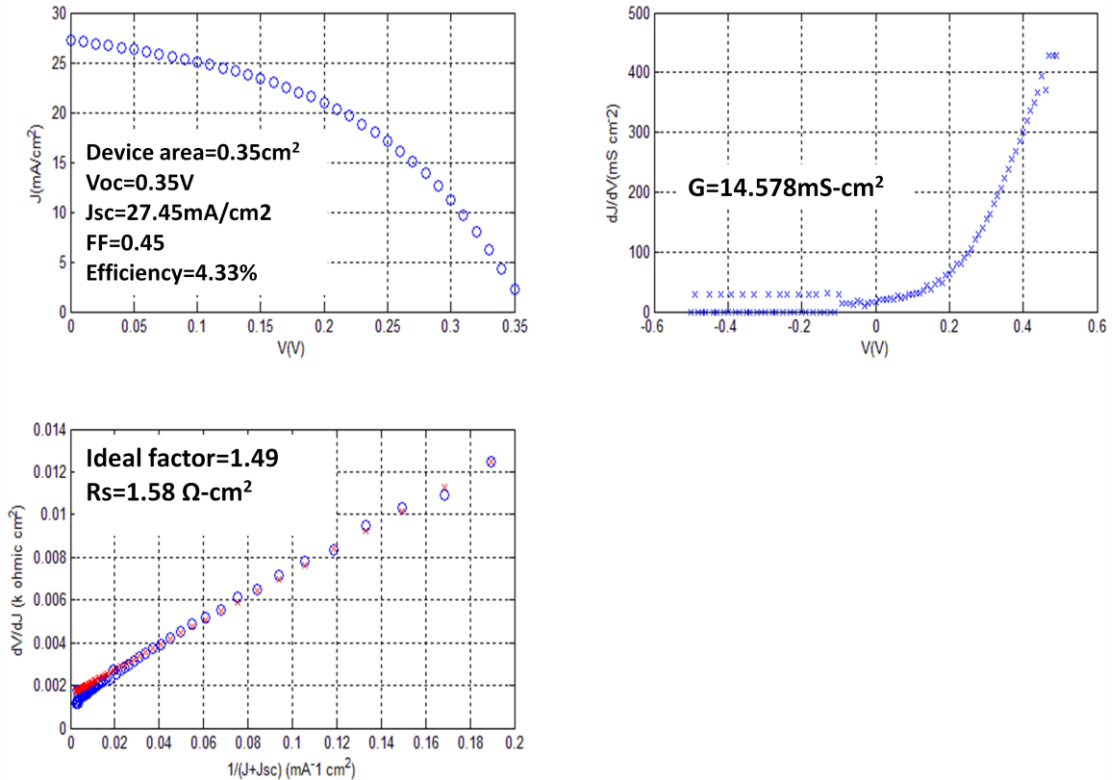


圖 74 硒化製程峰值溫度 640°C 之接近化學計量比薄膜 I-V 特性擬合圖

8-1-3 硒化峰值溫度

圖 74 為在硒化峰值溫度 640°C 下製作之 CIGS 薄膜太陽能電池元件之 I-V 圖以及擬合，可得到此元件結果為 $V_{oc}=0.35V$ 、 $J_{sc}=27.45mA/cm^2$ 、填充因子 $FF=0.45$ 、轉換效率為 4.33%，經過擬合的結果得到並聯電導 G 為 $14.578mS-cm^2$ 、理想界面因子 $ideal\ factor=1.49$ 、串聯電阻 R 為 $1.58\Omega-cm^2$ 。

比較圖 70、圖 72、圖 74 的結果，整理如下表，不論是以何種峰值溫度硒化，元件效率皆差異不大，除 V_{oc} 和理想界面因子隨溫度升高而上升以及 680°C 的並聯電導可能因 CdS 製程瑕疵而偏高外，其它參數表現皆差異不大。

	Voc	Jsc	FF	η	G	Rs	A
	(V)	(mA/cm ²)		(%)	(mS-cm ²)	(Ω -cm ²)	
680	0.4	27.46	0.387	4.24	29.285	0.65	1.86
660	0.38	24.149	0.46	4.23	9.975	1.8	1.7
640	0.35	27.45	0.45	4.33	14.57	1.58	1.49

表 15 硒化製程峰值溫度和元件效能關係

8-2. G1 尺寸均勻度的元件結果

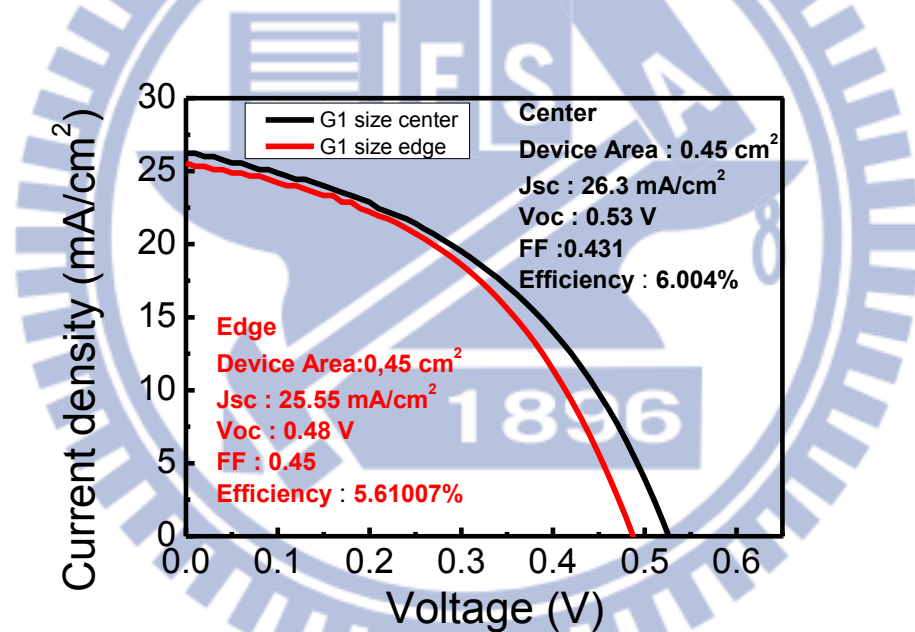


圖 75 大尺寸薄膜中心及邊緣處製作之元件 I-V 曲線圖

使用硒化製程的優點是在於大面積製程仍具有優良的均勻性，材料性質已於前文中討論，將 G1 尺寸的薄膜取出中心處(center)及邊緣處(edge)的部分進行相同的後續製程，得到結果如圖 75，中心處的元件表現參數為 Voc=0.53V、Jsc=26.3mA/cm²、填充因子 FF=0.431、轉換效率為 6.004%，邊緣處的元件表現為 Voc=0.48V、Jsc=25.55mA/cm²、填充因子 FF=0.45、轉換效率為 5.61%，中心處及邊緣處的元件表現均能達到 5.6% 以上的轉換效率，兩元件在效率上均有相當良好

的表現，但在 Voc 上兩者有較大差異，推測是因為製程中心及邊緣處加熱溫度略有不同造成成分或是微結構的差異，短路電流和填充因子兩項參數表現上，中心處和邊緣處均有非常相近的表現。

8-3. CIGS 薄膜的量子轉換效率

量子轉換效率可以反應出元件對各波段頻譜的響應，量子轉換效率頻譜和元件的結構息息相關，圖 76 是 CIGS 的量子轉換效率光譜，從圖中觀察到的量子轉換效率的損失大致可分為三種，分別是(1)能帶結構造成的量子轉換效率損失，(2)元件的光學損失，(3)材料性質本身造成之量子轉換效率損失。

8-3-1 能帶結構造成之損失

能帶結構造成的量子轉換效率損失：第一部分為元件的窗口層 AZO/ZnO 造成的量子轉換效率的損失，由先前的量測可知本研究中採用的窗口層能隙分別為 AZO:3.55eV 以及 ZnO:3.19eV，換算成波長分別是 349.3nm 和 388.7nm，在 349.3nm 以前波段的量子轉換效率為零，因為此短波長的光在窗口層即被吸收形成電子-電洞對，但不能收集形成電流。而在 349.3-388.7nm 之間仍有少許的量子轉換，此因元件設計 ZnO 的厚度不夠厚到足以完全將此波段的光吸收，部分光子入射到主吸收層中被吸收轉換成電子-電洞對。除了被窗口層濾掉的 388nm 以下的光，516.7nm 以下波段的光損失來自於 CdS 層吸收 516.7nm 以下的光。

8-3-2 元件的光學損失

元件的光學損失，來自於元件表面及介面間的反射和表面柵電極遮擋了電池表面，以上兩種現象均會造成入射光量減少的結果，造成量子轉換效率的損失。另一種損失是來自於薄膜厚度小於吸收係數的倒數($1/\alpha$)，造成 CIGS 主要吸收波段的光無法完全被吸收。

8-3-3材料電性造成之損失

從圖中 800nm 波段以下的量子轉換效率逐漸下降，此種損失來自於吸收層中的光生載流子不完全收集，這與材料本身的電性有關。另外有主吸收層能隙造成之量子轉換損失，但由於量測光源的波段不夠寬，無法清楚看到能隙造成的量子轉換效率的損失。

雖 CIGS 元件結構複雜，但利用其特殊的異質結構造成之量子轉換效率頻譜分布，對於元件結構的改良有相當大的助益。

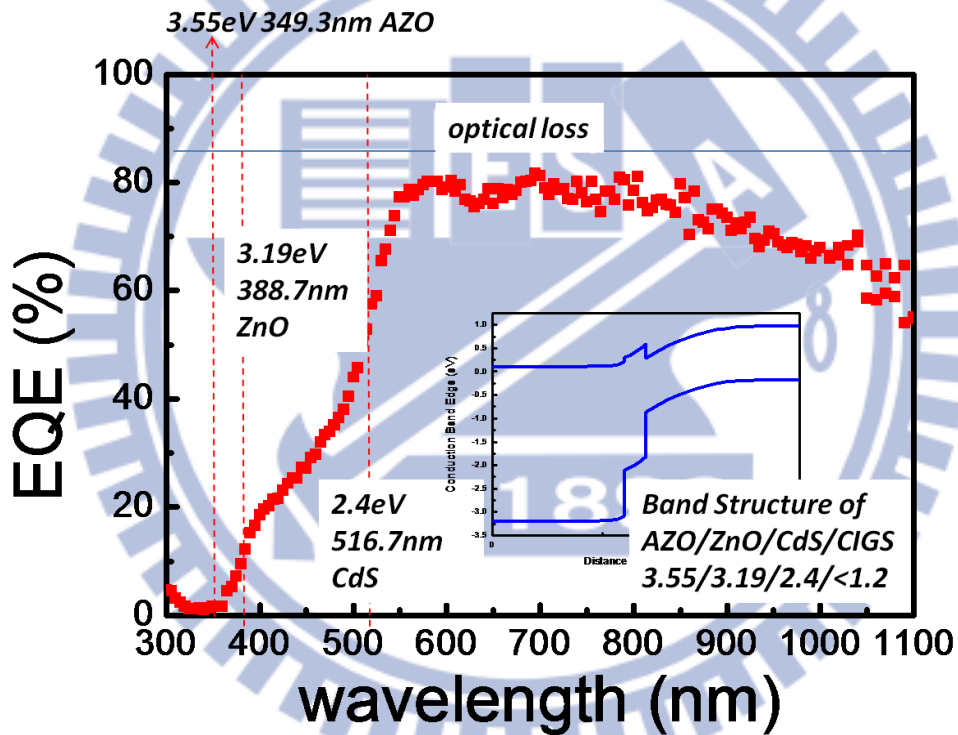


圖 76 CIGS 太陽能電池的外部量子效應圖

第五章、結論

濺鍍/無毒硒化製程製備 CIGS 太陽能電池對於量產上以及環保議題上皆具有獨特的優勢，發展無毒大面積製程為現今工業技術上的一大重點。

在鍍製 Mo 背電極時，結構採用『高製程壓力+低製程壓力』兩層薄膜的結構，高製程壓力條件可沉積與玻璃基板之間具有高附著力的薄膜，而低製程壓力條件則可沉積低電阻率的薄膜，隨後以國際規範的 IPC-TM-650 膠帶測試檢驗其附著力，可得到高附著力的結果，量測其電性可得 $2.12 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ 的高附著力低阻值薄膜。

主吸收層性質受到預製層與硒化製程的影響，製程溫度的提升可使薄膜結晶性提高，但溫度對於結晶性的助益有限，經由 EDS 技術進行成分分析，可歸納出結晶尺寸和銅元素的比例呈現正相關。拉曼分析中，製程溫度提高可有效減少薄膜中的 Cu_2Se 等二次相以及 CA 相 CIGS 的存在。改變降溫時間的實驗中，拉曼光譜訊號的二次相峰值的趨勢大致可歸納出降溫時間的延長會導致薄膜中的二次相往表面擴散。另外，於本研究中，我們已可製備出均勻度佳的大面積 (30cm x 40cm) Mo/CIGS 結構。

因為硒化完成後的 CIGS 薄膜表面存在一層二次相會嚴重影響元件效能，所以利用 KCN 蝕刻移除 CIGS 薄膜表面的 Cu_2Se ，雖然 KCN 蝕刻可以有效移除 Cu_2Se 二次相，但此製程會造成粗糙的表面，對於後續 CdS 的覆蓋率造成阻礙。利用均勻的大面積 CIGS 薄膜，可以在確保 Mo/CIGS 部分差異不大的前提下進行 CdS 緩衝層的厚度最佳化實驗。

利用 I-V 曲線的擬合技巧對元件效率進行分析，在改變預製層成分的元件比較中，開路電壓和 GGI 比例成正比，而 CGI 低的薄膜則會使接面理想因子上升，呈現複合電流主導的趨勢。在比較照光態與暗態實驗中，各元件擬合參數均呈現小幅上升的結果。變化峰值溫度的元件結果中，溫度與效率則無明顯直接相關性。

量測 ZnO 以及 AZO 的吸收係數推算能隙，並以外量子效應量測，可以有效

分析元件結構造成的量子轉換效率損失，量子效應的損失主要來自能帶結構、反射以及電性的損失。



第六章、Reference

- [1] European Roadmap for PV R&D. European Commission Joint Research Center, 2004EUR 21087EN
- [2] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H.W. Schock, *Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se₂*, Thin Solid Films, Volume 387, Issues 1-2, 29 May 2001, Pages 71-73
- [3] J.E Jaffe, A Zunger, *Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors*. Phys. Rev. B, 1984, 29:1882~1906.
- [4] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, et al. *Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe Solar Cells*. Prog.
- [5] B. Sang, L. Chen, M. Akhtar, et al, *simplified hybrid process: application to normal, sub-micro, and light-trapping CIGS devices*, U. S. DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting, Denver, 2005.
- [6] M.C. Joliet, C. Antoniadis, R. Andrew, *Laser-induced synthesis of thin CuInSe₂ films*. Appl. Phys. Lett., 1984, 46: 266-267
- [7] L. D. Laude, M.C. Joliet, C. Antoniadis, *Laser-induced synthesis of thin CuInSe₂ films*. Solar Cells, 1986, 16:199
- [8] Brown B J, *Chemical spray pyrolysis of copper indium diselenide/cadmium sulfide solar cells*, Stanford University, 1989
- [9] S. Sze and K. Ng, *Physics of semiconductor devices*: Wiley-Blackwell, 2007.
- [10] D. Neamen, *Semiconductor physics and devices*: McGraw-Hill, Inc. New York, NY, USA, 2002.
- [11] F.O. Adurodija, M.J. Carter, R. Hill, *A novel method of synthesizing*

p-CuInSe₂ thin films from the stacked elemental layers using a closed graphite box: Proceeding of IEEE PVSC, Hawaii, 1994.

- [12] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, et al. *Characterization of the Cu (In, Ga) Se₂/Mo interfaces in CIGS solar cells*. Thin Solids Films, 2001, 387 : 118~122.
- [13] K. Orgassa, H.W. Schock, J.H. Werner. Thin Solids Films, 2003, 431,432 : 387~391.
- [14] D. Schmid, M. Ruckh, H.W. Schock. *A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/Cds/ZnO solar cell structures*. Solar Energy Materials and Solar cells, 1996, 41/42 : 281~294.
- [15] A. Rockrtt, R.W. Birkmire, *CuInSe₂ for photovoltaic applications*, J. Appl. Phys, 1991, 70: R81-R97
- [16] D. Rudmann, *Effect of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells*, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), 2004.
- [17] B.J. Stanbery, *Cooper indium selenides and related materials for photovoltaic device*. Crit. Rev. Solid State, 2002, 27:73-117
- [18] H. Neumann and R. D. Tomlinson, *Relation between electrical properties and composition in CuInSe₂ single crystals* Sol. Calls 28, 301 (1990).
- [19] R. A. Mickelsen, W.S. Chen, Y.R. Hsiao, *Polycrystalline thin-film CuInSe₂/CdZnS solar cells*, Proc. IEEE PVSC, Kissimmee, Florida, 1984.
- [20] R.A. Michelsen, W.S. Chen, Proceedings of 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Snowmass, Colorado, 1986.
- [21] D. Cahen, *Some thoughts about defect chemistry in ternaries*,

- Proc. 7th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, p433-442, 1987
- [22] S.M. Wasim, Sol. Cells 16, p289, 1986
- [23] 楊德仁, 太陽能電池材料, 2 ed.: 五南圖書出版股份有限公司, 2009.
- [24] J.H Yoon et. al, *Optical diagnosis of the microstructure of Mo back contact for CIGS solar cell*
- [25] Q. Li, D. Zhuang, G. Zhang, C. Li, J. Song, *Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University Beijing 100084, China*
- [26] W. Liu, J.G. Tian, et al, *Novel in situ resistance measurement for the investigation of CIGS growth in a selenization process*, Semicond. Sci. Technol. 24 (2009) 035019
- [27] H. K. Song, J. K. Jeong, et al, *Fabrication of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin film solar cells by sputtering and selenization process*, Thin Solid Films 435 (2003) 186–192
- [28] R. Birkmire, M. Engelmann, *Chemical Kinetics and Equilibrium Analysis of I-III-VI Films*, Institute of Energy Conversion University of Delaware, Newark, DE 19716 USA
- [29] W. Liu, J.G. Tian, et al, *In-situ electrical resistance measurement of the selenization process in the CuInGa–Se system*, Thin Solid Films 519 (2010) 244–250
- [30] S. Steven. Hegedus, N, William. Shafarman, *Thin-Film Solar Cells: Device Measurements and Analysis*, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:155–176
- [31] Rudmann, A. F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, and A. N. Tiwari, Appl. Phys. Lett. Vol 84,7
- [32] M.A. Contreras, et al, *Preferred Orientation in Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Effect on Absorber Thin-Films and Devices*, May

- [33] C. Rincon, F.J. Ramirez, *Lattice vibrations in CuInSe₂ and CuGaSe₂ by Raman spectroscopy*, J. Appl. Phys. 72 (9), p4321 – 4324, 1992
- [34] H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie, *Raman spectra of CuInSe₂*, Phys. Rev. B 1 (23), p1323 – 1325, 1992
- [35] H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo and T. Irie *Raman spectra of CuInSe₂*, PHYSICAL REVIEW B Vol.45, NUMBER 23, 1992
- [36] J. Łazewski, H. Neumann, K. Parlinski, G. Lippold, B. J. Stanbery *Lattice dynamics of CuAu-ordered CuInSe₂*, PHYSICAL REVIEW B 68, 144108, 2003
- [37] E. Ahmed, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson, J. Leppavuori, J. Levoska, O. Kusmartseva, W. Ahmed, A. Afzal, *Deposition and characterization of copper indium gallium diselenide films by laser ablation and flash evaporation for use in solar cells*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 32, p5611–5613, 1997
- [38] H. Miyazaki, R. Mikamia, A. Yamada, M. Konagaia, *Cu(InGa)Se₂ thin film absorber with high Ga contents and its application to the solar cells*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 2055–2058
- [39] H. Neumann, *Lattice vibrations in A^IB^{III}C₂^{VI} chalcopyrite compound*, Helv. Phys. Acta p58, 337, 1985
- [40] J. Parkes, R.D. Tomlinson, and M.J. Hampshire, J. Appl. Crystallogr. p6, 414, 1973
- [41] H.W. Spiess, V. Haebleren, G. Brandt, A. Rüber, and J. Schneider, Phys. Status Solidi B p62, 183, 1974

- [42] J.M. Merino, J.L. Martin de Vidales, S. Mahanty, R. Diaz, and F.Rueda, *J. Appl. Phys.* p80, 5610, 1996
- [43] H. Yamaguchi, Y. Kuwahara, H. Oyanagi, H. Nakanishi, and T.Irie, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.* p32–3, 567, 1993
- [44] B.J. Stanbery, S. Kincaid, S. Kim, C.H. Chang, S.P. Ahrenkiel, G.Lippold, H. Neumann, T.J. Anderson, and O.D. Crisalle, *J. Appl.Phys.* p91, 3598, 2002
- [45] S.H. Wei, L.G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* p45, 2533, 1992
- [46] R. Caballero, C. Guilleín, *Structural and morphological properties of Cu(In, Ga)Se₂ thin films on Mo substrate*, *Applied Surface Science* 238(2004) 180–183
- [47] A. Virtuani, E. Lotter, and M. Powalla, et al, *Influence of Cu content on electronic transport and shunting behavior of Cu, In, GaSe₂ solar cells*, *J. Appl.Phys.*99,014906(2006)
- [48] M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch, and J.R. Sites, *NUMERICAL MODELING OF CIGS AND CdTe SOLAR CELLS:SETTING THE BASELINE*, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion May 11-18.2003 Osaka, Japan
- [49] U. Rau, K. Taretto, S. Siebentritt, *Grain boundaries in Cu(In,Ga)(Se, S)² thin-film solar cells*, *Appl Phys A* (2009) 96: 221–234
- [50] J.L. Gray, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Steven Hegedus John Wiley & Sons Ltd, 2002
- [51] http://www.kson.com.tw/chinese/study_23-8.htm
- [52] T. Minemoto, et al, *Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 83–88