

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

銅鋅錫硫太陽電池薄膜硫化製程技術開發

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

計畫編號：1022001INER028

受委託機關(構)：財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室

計畫主持人：沈昌宏 博士

聯絡電話：0912-536492

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

核研所聯絡人員：黃厚穎

報告日期： 102 年 12 月 5 日

目 錄

目 錄	I
中文摘要	1
ABSTRACT	2
壹、計畫緣起與目的	4
貳、研究方法與過程	5
一、NDL 大面積氫氣輔助硒化太陽能電池服務平台	5
二、新穎無毒金屬硫化設備及技術之建立	13
參、主要發現與結論	15
一、Cu-III-VI ₂ 太陽能電池之表面硫化製程開發	15
二、表面硫化製程之 Cu-III-VI ₂ 薄膜缺陷分析	18
三、硒化應用於 CZTS 薄膜成果分析	21
肆、參考文獻	24

中文摘要

本研究基於本團隊建立之氫氣輔助製程方式製備大面積(30cm*40cm)合金後硒化 CIGSe 太陽能電池服務平台。氫氣用於太陽能電池上早有文獻出現，有研究指出氫氣在 a-Si 太陽能電池上可增加其表現，在 CIGSe 上也被認為藉由離子佈質方式通入氫有助於改善 PN 接面或在非真空 CIGSe 合成上應用，為製程上的方便及迅捷，本團隊在不影響製程及增加時間的前提下使氫氣直接與 CIGSe 反應並提升效率。合金後硒化製程為大面積量產 CIGSe 的主要方法，在硒化時氫氣及氮氣依比例運載硒顆粒進入腔體與 CIG 前驅物行硒化反應。氫氣及氮氣的比例控制在 0%~25%，並依照標準製程完成電池。效率顯示 0% 氫氣之效率最低，隨著氫氣比例的增加，在 15% 時效率、填滿因子及開路電壓均可達到最佳的數值，但隨著氫氣超過 15%，效率會隨之下降。材料分析部分：從 CIGSe 薄膜 SEM 結果可發現，未通入氫氣的試片會影響 CIGSe/Mo 接面造成試片效率的低落及短路；從 SIMS 觀測到表面銅缺乏及鈉聚集的現象，前者有助於形成 Cd_{Cu} ，使 CIGSe 形成同質 p-n 接面，後者則可幫助電子電洞對的分離。因此改善了開路電壓及光電轉換效率。

本研究基於本團隊所開發之濺鍍後硒化 CIGSe 太陽能電池(轉換效率 8%) 技術為出發，開發新穎無毒金屬硫化技術及 DLCP、QE 及 PL 等缺陷分析技術。藉由控制硫粉溫度及硫蒸氣通入時間，達成表面硫化的目的以及獲得元件特性改善之成果，特別是開路電壓(V_{oc})及效率(η)分別提升了 35% 及 25%。符合提升 20% $Cu(Ga,In)(S,Se)_2$ 太陽能電池轉換效率之目標。XRD 與 EQE 分析證明表面硫化產生的 CIGSSe 結晶相有助於提升開路電壓。TRPL、PL Mapping 及 DLCP 等分析則證明了表面硫化所產生的缺陷鈍化等效果。最佳化的 CIGSSe 轉換效率達 9.7%。

Abstract

This research based on the hydrogen-assisted large-area post-selenization process platform with 8% conversion efficiency. Hydrogen application in solar cell has already been researched by lots of groups. Research show that defect decreasing in a-Si solar cell results from hydrogen atom passivating Si dangling bonds. In CI(G)Se case, hydrogen ion implantation can improve p-n junction ,and non-vacuum CIGSe synthesis also use hydrogen approach to enhance quality. For the sake of manufacture convenience and more promising result, this thesis focus on CIGSe reacting with hydrogen directly and achieving high efficiency CIGS solar cell. Selenium particles would be carried by hydrogen and nitrogen which are mixed with specific ratio (0%~30%), and react with CIG precursor in the chamber. After selenization process, standard operation process completes the whole cell fabrication. With hydrogen ratio increase, there are the best performance of efficiency, FF and V_{OC} of the 15% hydrogen ratio. However, the degradation occurs when the ratio above 15%. Material analysis part, CIGS thin film SEM observes the CIGS/Mo interface problem without hydrogen treatment. SIMS results figure out the Cu-poor and Na-accumulation surface is existed, which is helpful to form buried homo-junction and local depletion region for carrier separation. Thus, open circuit voltage and efficiency is improved.

Our group's develop non-toxic sulfurization and related defect analysis techniques. By controlling sulfur tank temperature and dwell time, the surface

sulfurization is achieved. It enhanced V_{oc} and η for 35% and 25%, respectively, which meets the target of 20% improvement of conversion efficiency. In the XRD and EQE analysis, surface CIGSSe phase is observed and it is helpful to enhance V_{oc} . Other analysis, such as TRPL, PL Mapping as well as DLCP, prove the defect passivation effects by surface sulfurization. The optimized CIGSS solar cell shows the conversion efficiency of 9.7%.

壹、計畫緣起與目的

硫化銅銻(CIS)的能隙約為 1.4eV，更接近理想可見光吸收的頻譜範圍，結合傳統 CIGSe(共蒸鍍或是濺鍍後硒化)製程，可進一步提升 CIGSe 之能隙，幫助提升開路電壓(Voc)及改善元件輸出特性；目前較常見的 ZnS 緩衝層由於其能隙(3.7eV)比 CdS(2.4eV)更大，與 CuInSe₂ 的能隙(~1.0eV)差異更大，因此可利用硫化技術進行能帶匹配工程。

於可量產之濺鍍後硒化製程中，硫化鎘(CdS)緩衝層中的 Cd 離子會擴散進入 CIGS 中，並且部分取代 Cu 空缺形成 Cd_{Cu+}，此種取代為典型的 n-type Donor，電池的 pn Homojunction 於是產生，這也是為何在所有緩衝層材料中以 CdS 的表現最好。但為了符合無鎘緩衝層的環保需求，硫化鋅(ZnS)、硫化銻(InS)等緩衝層的導入並未有如同 Cd 離子的擴散行為，因此與 CIGS 間形成 pn Heterojunction，產生的缺陷更多，由於硫化可鈍化表面缺陷，日本的 Showa Shell 公司(現今 Solar Frontier 的前身)利用硒化後硫化技術(SAS, sulfurization after selenization)提升 CIGSe/CISe 之能隙並成功整合 ZnS 緩衝層[1]。目前小面積模組效率已可達到 16.0% ($V_{OC}/cell= 0.668\text{ V}$, $J_{SC}= 33.7\text{ mA/cm}^2$, $FF= 0.712$, $aperture\ area= 841\text{ cm}^2$)。

此外，從地殼中元素蘊藏量的觀點來看，相較於硫原子占地殼含量的 260ppm，硒原子約只占地殼含量的 0.05ppm，可以想見在不久的將來由於 CIGSe 的大量生產，硒的價格成本也將不斷提高，唯有利用硫原子來部分取代硒原子，才能降低成本。本研究將基於本團隊所開發之濺鍍後硒化 CIGSe 太陽能電池(轉換效率 8%)技術為出發，開發新穎無毒金屬硫化技術及 DLCP、Bias QE 及 PL 等缺陷分析技術，於第一年目標提升 10% Cu(Ga,In)(S,Se)₂ 太陽能電池之轉換效率，第二年目標提升 20% Cu(Ga,In)(S,Se)₂ 太陽能電池轉換效率。

貳、研究方法與過程

一、NDL 大面積氫氣輔助硒化太陽能電池服務平台

本實驗室於薄膜太陽能電池上有深厚的基礎及經驗，並提供代工服務平台(如圖 1 所示)給學界以及業界並支援國內頂尖大學之國家型計劃，包括台灣大學呂宗昕教授、清華大學賴志煌教授、中央大學張正揚教授、核能研究所、工研院等。代工服務平台包括以共蒸鍍法製作之無鎳銅銦硒薄膜太陽電池轉換效率已達 14%，受到 IEDM 2011 之肯定[2]；以及高密度電漿製備之可撓式矽薄膜太陽能電池受到 IEDM 2010 之肯定[3]。

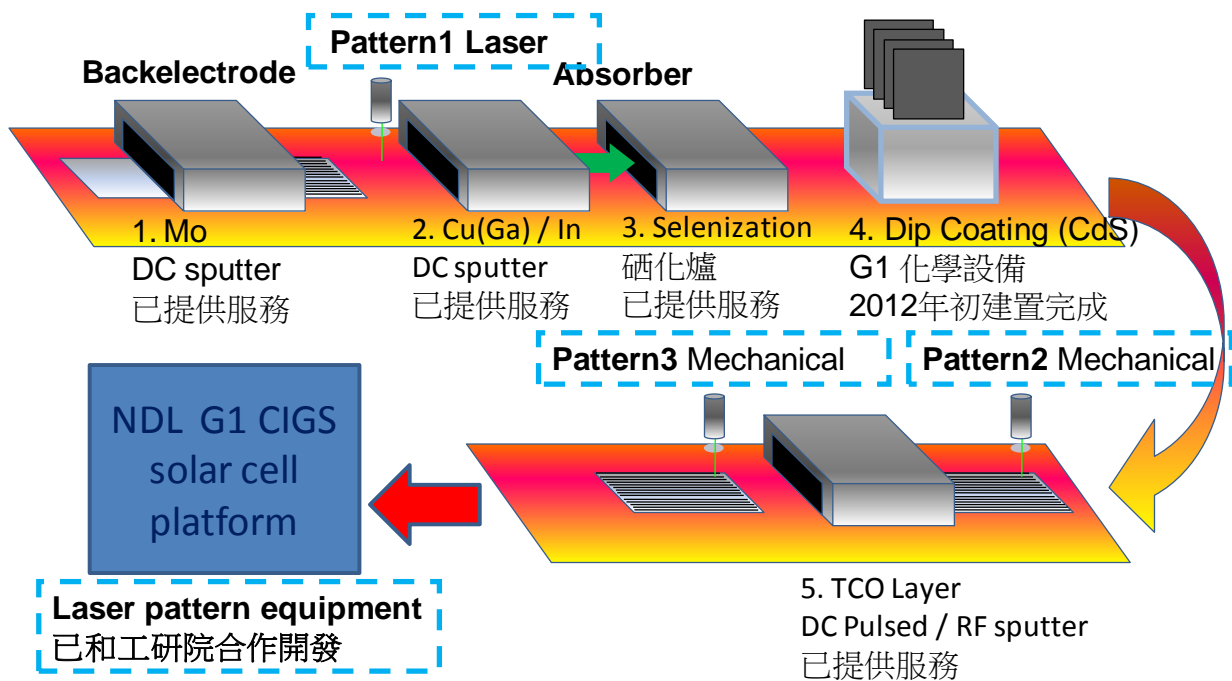


圖 1：NDL 提供之 CuInSe(CIGS)代工服務平台

綜觀本實驗室之 CIGSe 太陽能電池服務平台建立在氫氣輔助硒化之關鍵技術及能力上，氫氣使用在太陽能電池上早有文獻記載：amorphous-Si 非晶矽太陽能電池[4]藉由通入氫氣與懸浮鍵(dangling bond)的鍵結，減少表面懸浮鍵捕捉電子電洞對的機率。在 CIS 上也有研究團隊[5]發現藉由離子佈質方式打入氫離子有助於改善 p-n 接面，甚至在非真空化學合成[6]方面也發現其應用。固態硒蒸氣硒化雖有無毒製程這一優點，但其製程的元件良率及均勻性是其重要問題。本實驗在進行固態硒蒸氣硒化時，通入不同比例之氫氣及氮氣做為載子氣體進行硒化反應以改善上述缺失。此製程之便利及迅捷遠比上述提到之文獻更有市場之潛力與應用。可分為以下幾個部分：

1. CIGSe 薄膜微結構之改善—圖 2 為掃描式電子顯微鏡對不同比例氫氣之

CIGSe 薄膜俯瞰及側面圖。無氫氣處理之試片晶粒大小無明顯改變但不夠緻密且 CIGS/Mo 接面有大量的孔隙及細碎顆粒，此現象可從 Mo 厚度得到解釋：氫氣處理試片 Mo 厚度約為 400nm(圖 2(d)(f)(h)(j)(l))，而無氫處理試片(圖 2(b))之 Mo 厚度則為 740nm。兩者差異在於無氫處理試片 CIGS/Mo 介面生成過量的 MoSe_2 ，此層之存在可有效改善 CIGS/Mo 接面電性問題使其成為歐姆接觸。但 MoSe_2 體積為 Mo 之三倍，過量會使薄膜應力增大造成 CIGSe 底部龜裂甚至崩膜。實驗中，無氫氣處理電池之良率約為五成，損壞部分泰半來自此現象。氫處理試片可觀察到較緻密且平滑的晶體結構，且氫氣影響所帶來的鈉效應可使得硒化縱向穿透速度下降，造成整體均勻度提升，可預期氫處理會有顯著的改善效果。

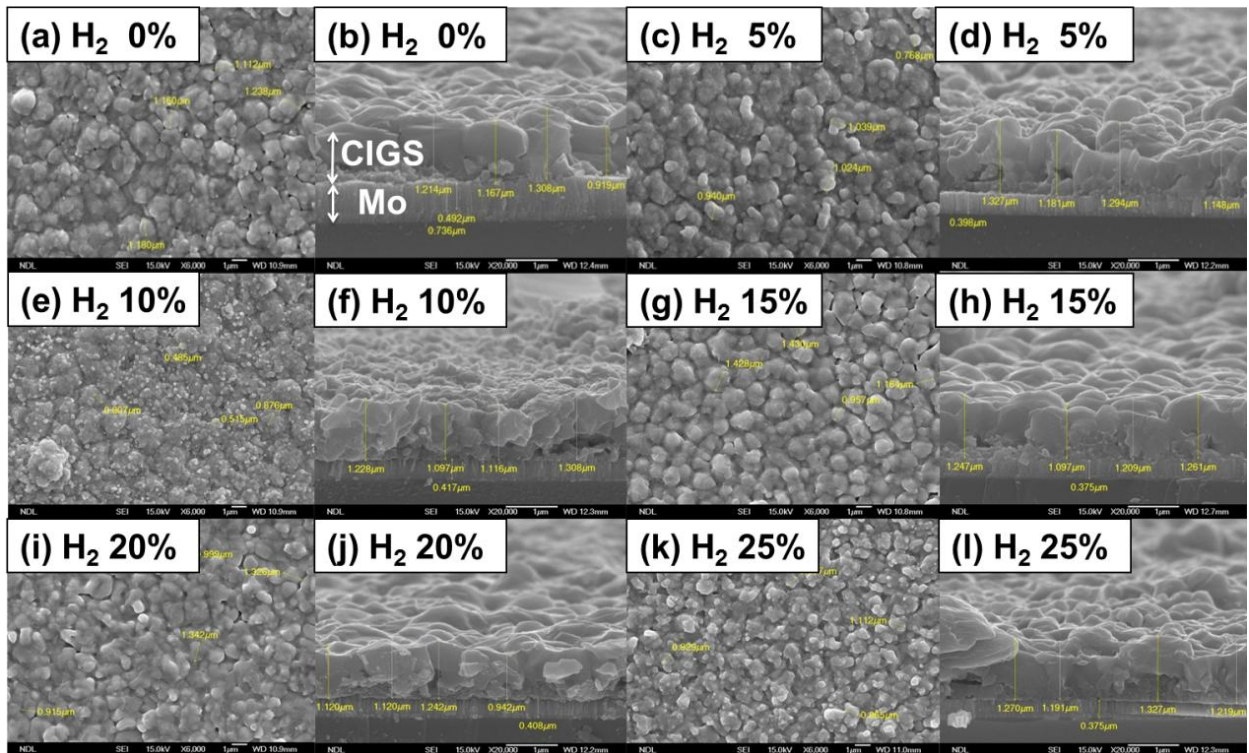


圖 2：不同氫氣比例下之 SEM 圖

2. CIGSe 薄膜成分縱深分布之影響—ESCA 量測結果發現表面含有多量的鈉。為證明 ESCA 結果正確(與文獻上結果差異甚多)，圖 3 為 SIMS 探測 CIGSe 薄膜從表面到深度 700nm 的量測結果二次離子質譜儀之探測可做為另一項表面鈉含量增加的證據。從圖 3(a)(b)比較中可發現氫處理過的表面有較多鈉的含量；鎳在無氫處理時可以較均勻的方式分布在薄膜中，但隨著氫比例增加，鎳逐漸往薄膜底部移動堆積；氫氣含量達到 25% 時表面鎳含量已大為減少則因為合金後硒化製程緣故，絕大部分沉積在底部；錳則與鎳相反，在表面有較多的含量；硒在氫處理過後在底部的含量較少，與 SEM 底部 MoSe_2 含量較少的結果互為映證；銅的分布則可以從圖 4 放大表面去做比較從圖 3(c)(d)放大表面去做比較，表面較寬($\sim 15\text{nm}$)的貧銅區域在氫處理過後顯現

出來。

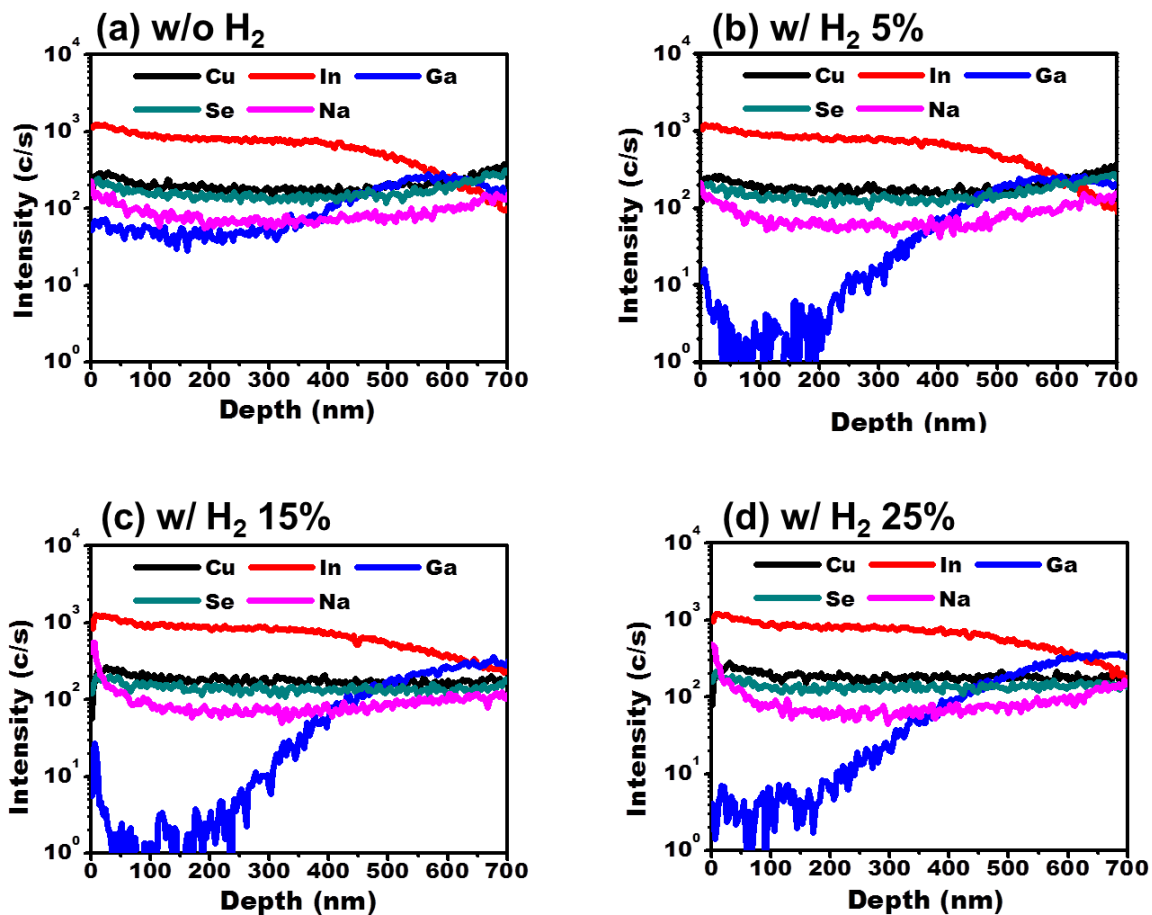


圖 3：不同比例氫氣之 SIMS 縱深成分分析

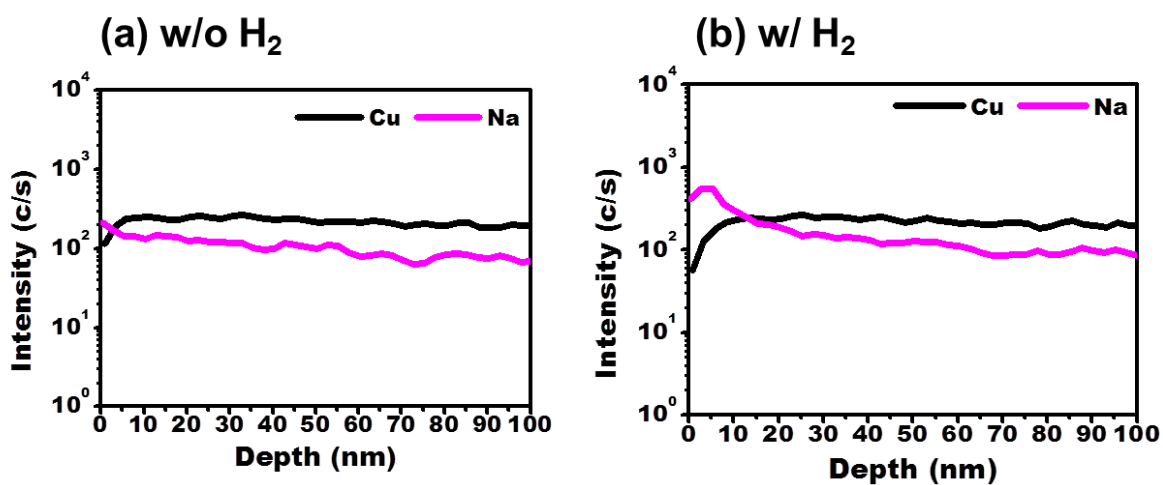


圖 4：有無氫氣比例之 SIMS 表面分析

3. 氫氣輔助硒化形成 CIGSe 之機制—圖 5 為氫處理之改善機制。圖 5 (a)是無氫處理的試片，從 SIMS 表面分析之結果可以推測表面依然有部份貧銅之區域，但程度不如氫處理過的試片。存在於晶界的鈉會吸引電子排斥電洞讓表面形成一地域性的空乏區[7]，此現象幫助電子電洞對的分離，但無氫處理試片可以從 SIMS 表面分析看出鈉含量的不足，使得此機制不明顯。從文獻上得知[8]：鈉會誘發 O-O 鍵結的斷裂，形成 In-O 鍵結。由於銻、氧電負度的差距顯著，連帶使得 Cu-Se 共價鍵的不穩定，迫使銅離開位置造成銅空缺(V_{Cu})的產生，而多量的鈉會促使此反應更為明顯如圖 5 (b)所示。在沉積完緩衝層 CdS 後，多量的鎘擴散進入 CIGSe 層行取代反應形成 Cd_{Cu} (圖 6)。 Cd_{Cu} 為一反型結構可使 CIGS 形成同質 p-n 接面，此現象之優點在於電子電洞對在空乏區分離時不會在晶格匹配度不佳的異質接面上使得複合機率大增[9, 10]。此外， Cd_{Cu} 帶有正電，會使能帶彎曲的程度增加，理論上可增加 V_{OC} 的表現。

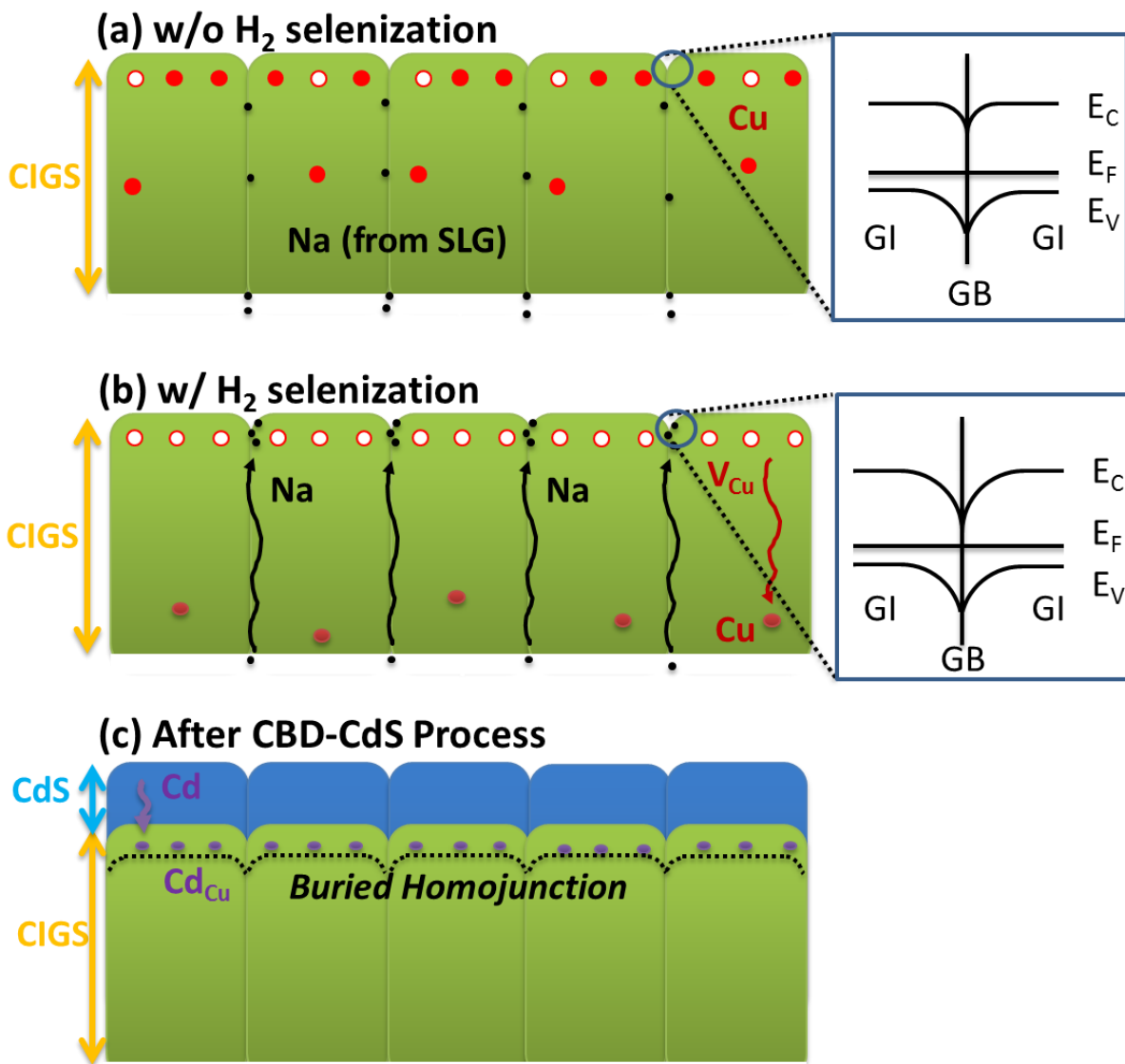


圖 5：氫處理之改善機制

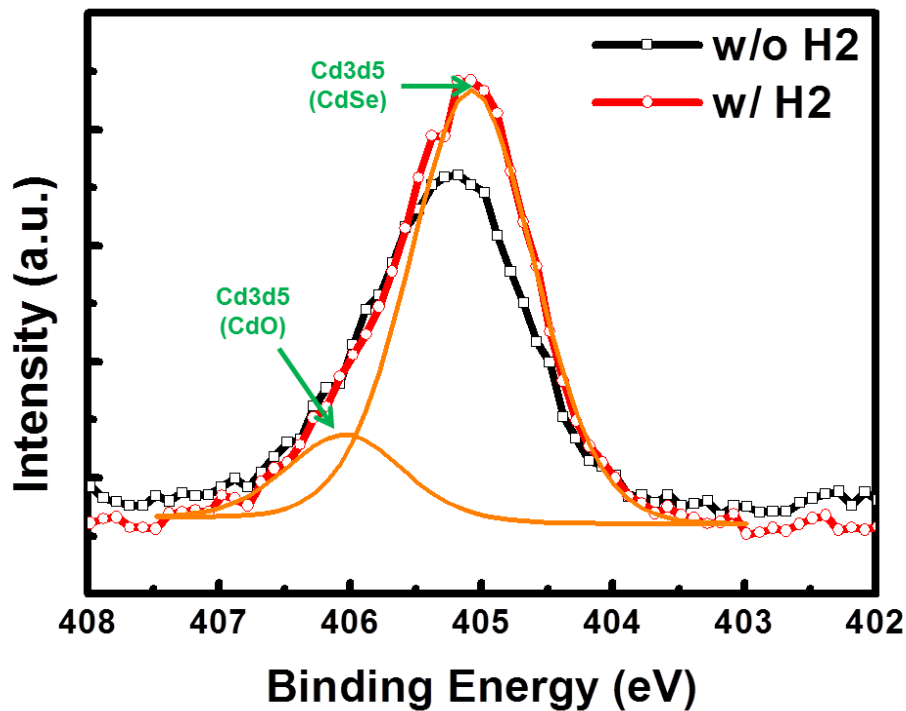


圖 6：CIGS 沉積 CdS 緩衝層之 ESCA 能譜圖

4. CIGSe 電池元件效率之改善—為求氫氣變化對 CIGSe 電性量測之準確，每組氫氣比例取七個位置(左上、左下、中上、中、中下、右上及右下)做電池，每個電池有六組元件共四十二組作分析，將有效的元件捨去前六好及後六不好效率然後予以平均，得出圖 7(a)之結果：氫氣比例 15%之效率平均可高達 8%，之後隨著氫氣比例增加效率也隨之滑落。但只要通入氫氣之元件表現皆優於無通入氫氣之元件。圖 7 (b)為 FF 平均之量測結果，在通入氫氣的各项比例中差別不大，我們在此視其為常數。圖 7 (c)表示 J_{SC} 之平均結果，從同質接面的證據可解釋；拆散之電子電洞對較不容易被缺陷捕捉複合，電流可改善 2 mA/cm^2 。隨著氫氣比例的增加至 25%後，從 ESCA 及 LT-PL 等分析儀

器中發現貧銅程度降低及 V_{se} 強度減少都顯示同質接面消失造成 J_{sc} 再度降低。圖 7(d) 為 V_{oc} 之結果，從改善機制圖中推測 V_{se} 及 Cd_{Cu} 帶有正電使得能帶彎曲程度增加確實在驗結果中被應證。使得 V_{oc} 從平均 0.37V 增至 0.52V。

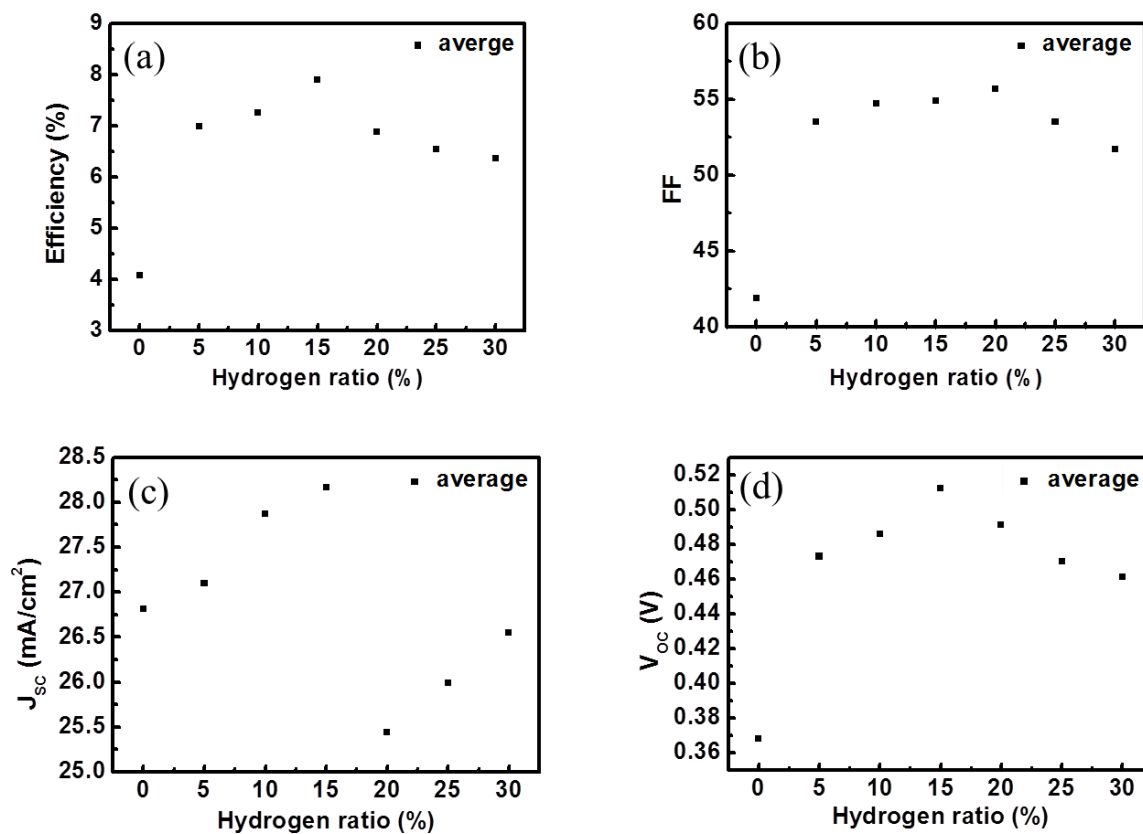


圖 7： CIGSe 電池電性量測平均結果

二、新穎無毒金屬硫化設備及技術之建立

本實驗室已具備成熟的金屬硫化經驗和設備，依此經驗，本團隊設計並建置新穎無毒金屬硫化設備來進行固態硫化法。研究各類硫化爐之設計，封閉式硫化爐(圖 8(a))，設計較為簡單，其硫粒與試片在同一加熱源上，但在進行無毒硫化過程時，由於無法獨立控制基板溫度及硫粉加熱器溫度，可能導致硫蒸氣壓的不足，無法達到最佳化之硫化製程。為此，本團隊應用已開發無毒金屬硫化系統之概念，將設計為分離式硫化設備，開發大面積(30X40cm²)分離式無毒金屬硫化設備，硫金屬與基板有獨立之加熱系統，高溫將硫粉蒸發後以氮氣帶入腔體內進行高溫熱退火以達成硫化的目的。本新穎無毒金屬硫化設備系統的優點有四：(1) 使用無毒之金屬硫粉取代劇毒 H₂S，可避免操作時人員及環境的風險。(2) 獨立之硫粉加熱系統(圖 8(b))，藉由氮氣當 carrier gas，可精準控制硫元素摻入量。此外，基板加熱器具良好控溫特性，可精準實現所設計之溫度曲線，最高溫可達 650°C，適合硫化製程。(3)無毒金屬硫化爐與氫電漿硫化爐為一真空整合系統，藉由 loadlock chamber 之傳輸，可於硫化製程結束後，在真空環境下，緊接著硫化製程，可避免環境對樣品產生之汙染。(4) 特殊金屬擴散板之設計，使大面積仍具有良好之均勻度。

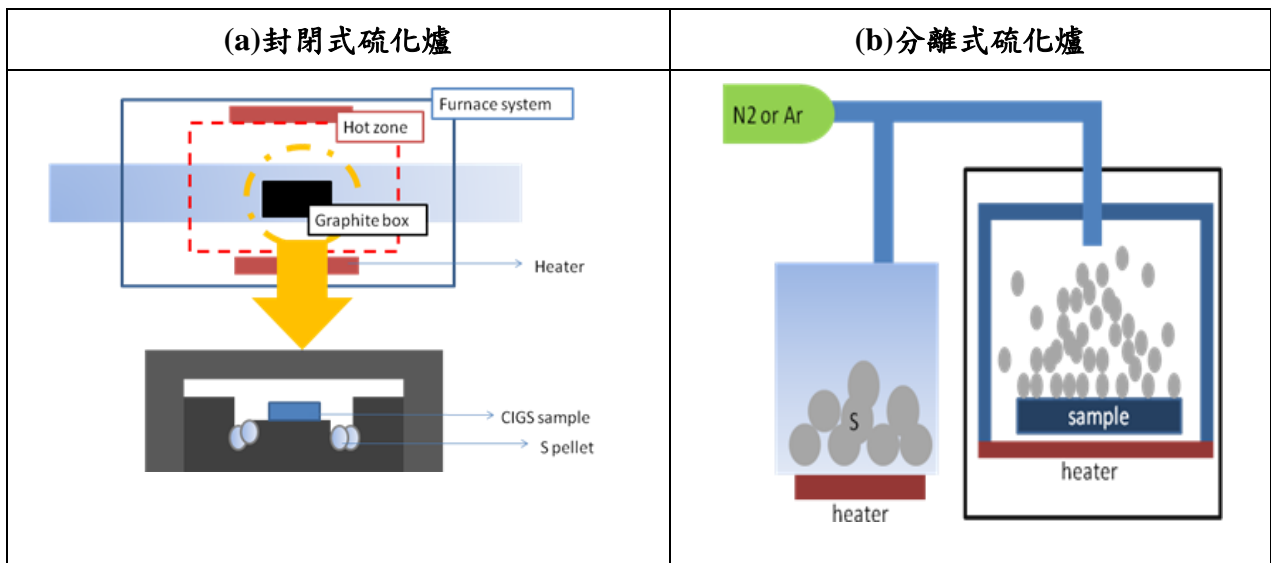


圖 8：硫化爐示意圖(a)封閉式，(b)分離式

參、主要發現與結論

一、Cu-III-VI₂ 太陽能電池之表面硫化製程開發

本團隊利用與國內廠商合作設計及開發之新穎無毒金屬硫化設備來進行固態硫化法，結合已建立之成熟的金屬硒化及元件製作經驗，達成表面硫化的目的以及獲得元件特性改善之成果，特別是開路電壓(V_{OC})及效率(η)分別提升了 35% 及 25%。針對硒化完之樣品進行表面硫化，以提升 CIGSSe 薄膜表面之能隙，進而改善開路電壓。其硫化升溫曲線設計如下圖 9：

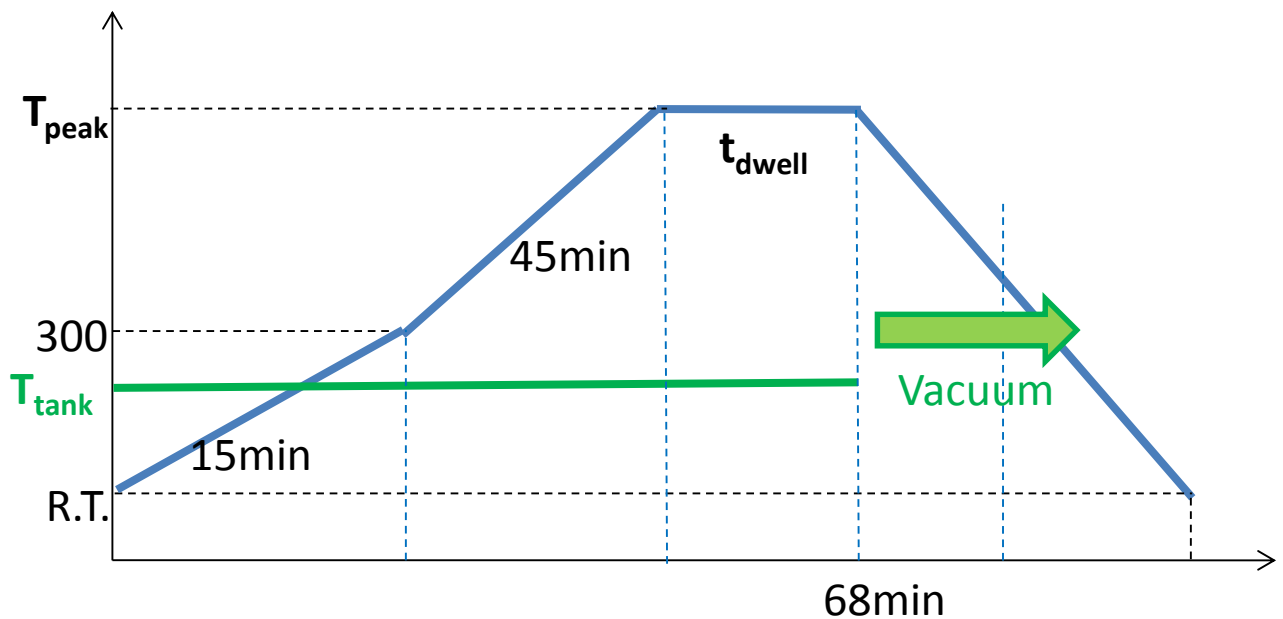


圖 9：表面硫化升溫曲線

實驗結果顯示，當硫粉溫度為 200°C/硫蒸氣通入時間小於 15 分鐘時，此時硫蒸氣的量適中，可達到表面硫化的效果，此為硫元素部分取代硒元素的結果。

針對 CIGSSe 薄膜進行成分縱深分析結果如下圖 10，對比硒化完對照組之成分分布曲線，硫化 5 分鐘條件之樣品呈現表面硫化之結果且硫元素分布在表面 300nm 以內，而硫化 15 分鐘條件之樣品呈現薄膜內部也被硫化之結果且硫元素分布深入到 1000nm 左右。由結晶繞射(XRD)之結果(圖 11)，呈現出隨著硫化程度的多寡，CIGS(112)的繞射角也往大角度偏移。

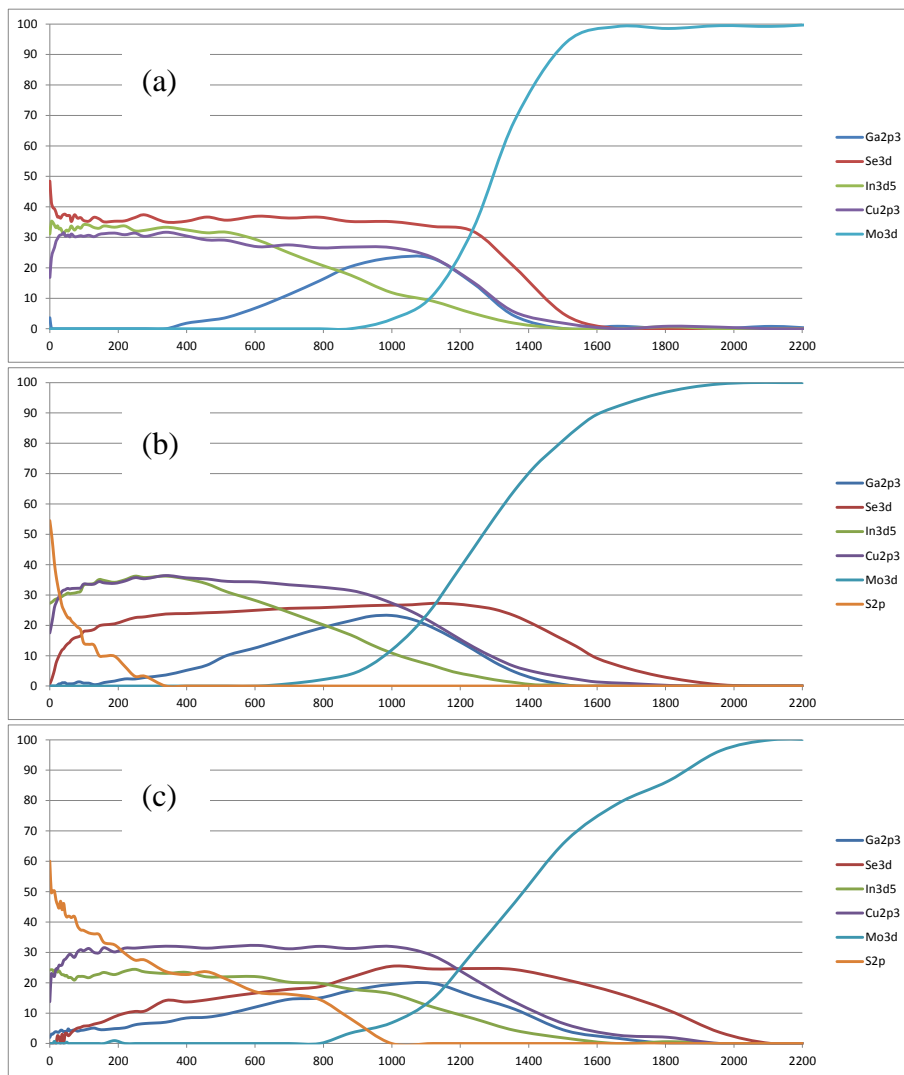


圖 10：CIGSSe 薄膜成分縱深分布，(a)無硫化，(b)硫化 5 分鐘，(c)硫化 15 分鐘

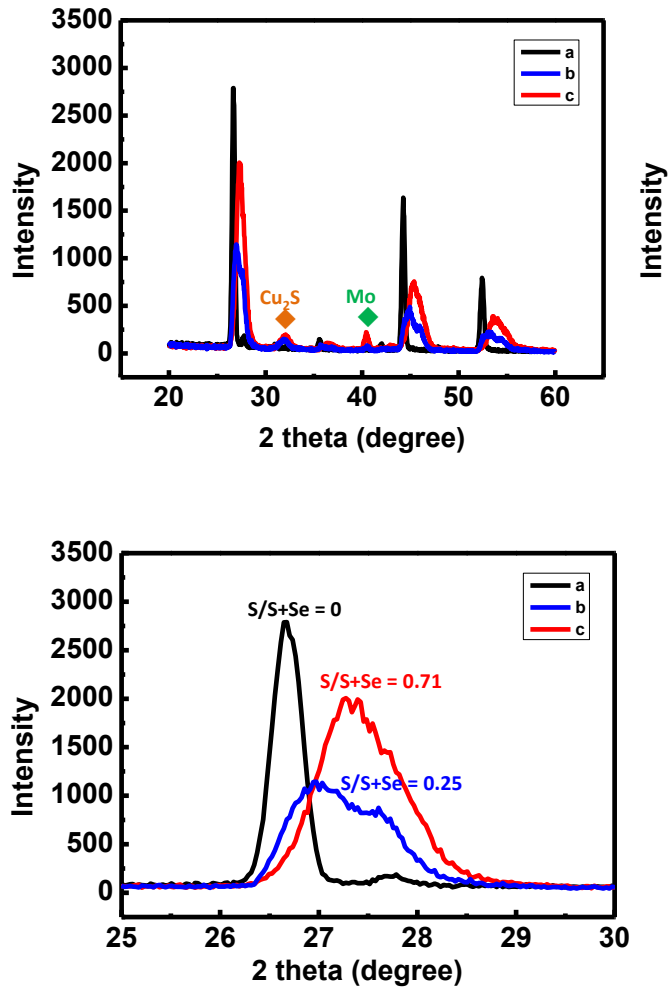


圖 11：CIGSSe 薄膜結晶繞射分析

表 1 為 S/S+Se 的成分定量結果由二次電子顯微鏡及能量散步光譜儀 (SEM-EDS) 所獲得，以及完成後續元件製程之電池特性量測 (I-V Curve) 結果，可得知當 CIGS 薄膜表面進行硫化後，適當控制硫與硒成分比例 (S/S+Se) 至 0.25 時，可有效提升開路電壓從 0.45V 至 0.61V，效率也從 7.78% 提升至 9.71%；但當 S/S+Se = 0.71 時，儘管開路電壓增加至 0.71V，但過多硫化產生的缺陷反而影響到短路電流 (J_{SC}) 及填充因子 (FF)，使得效率反而降低。進一步量測外部量子

效率(EQE)(圖 12)，由曲線截止(cut-off)對應的波長證明表面硫化使得 CIGSSe 薄膜表面能隙提升，改善了開路電壓，EQE 曲線的積分面積也進一步驗證短路電流隨著硫含量而先增加後遞減的趨勢。

表 1：CIGSSe 薄膜 S 成分分析及元件 I-V 特性量測結果

No.	Condition	S/S+Se Ratio	η	FF	Jsc	Voc
a	As selenized	0	7.78	60.7	25.62	0.45
b	Sulfurization 5min	0.25	9.71	57.4	27.74	0.61
c	Sulfurization 15min	0.71	4.21	49.8	11.91	0.71

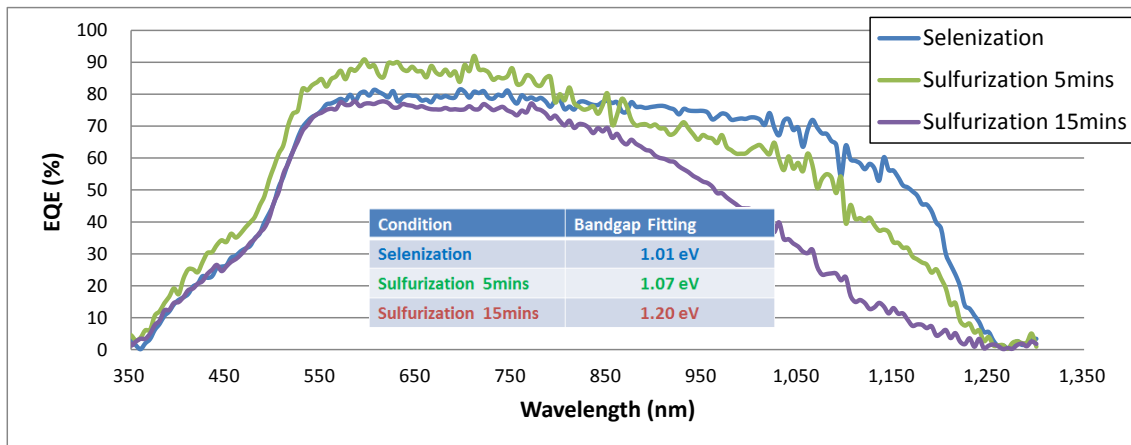


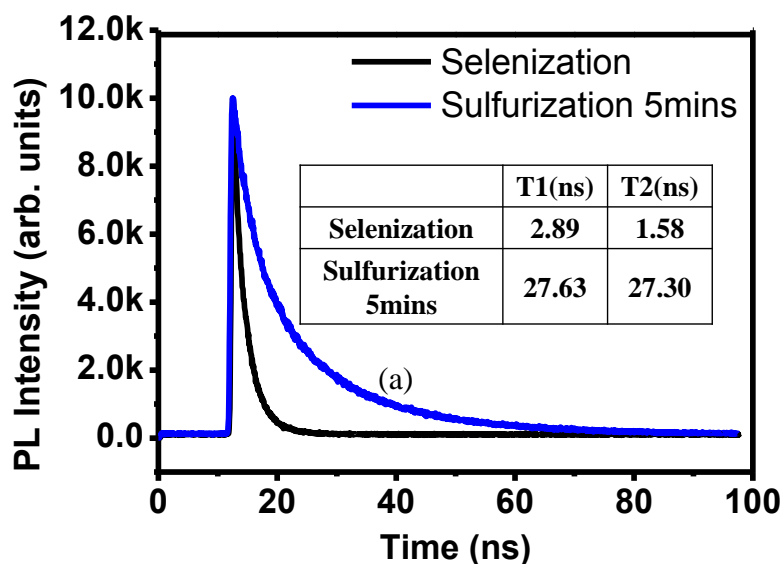
圖 12：表面硫化之外部量子效率量測(EQE)

二、表面硫化製程之 Cu-III-VI₂ 薄膜缺陷分析

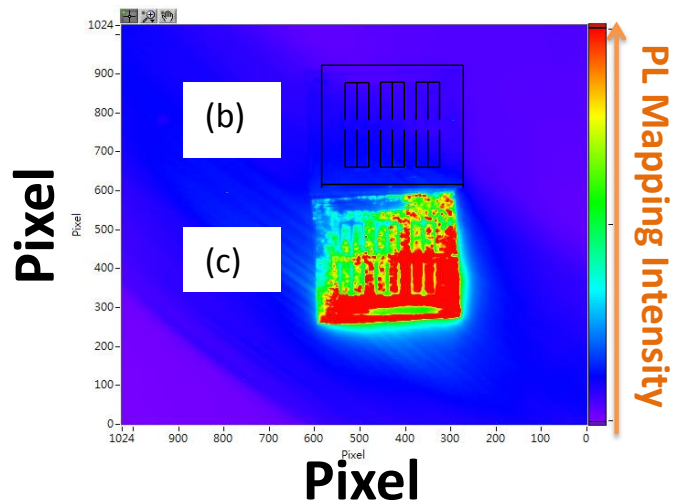
光激發螢光(Photoluminescence, PL)是研究半導體材料時常被使用的非破壞性量測技術，除了可以從其中了解到材料的能隙大小外，更可藉著不同形式的光激螢光量測方法，進一步研究出樣品許多特性，如活化能、載子生命期、樣品結構及 p-n 介面性質等等。本實驗量測之光激發螢光系統使用 633nm 紅光固

態雷射打在試片表面，並收集激發後的螢光，經由光譜儀和光電倍增管(PMT)將光子轉為電子訊號送至電腦做記錄處理。而時間鑑別光激發螢光(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)為量測光生電子電洞對生命週期的方法。現已有研究使用此技術搭配 CIGS 薄膜及電池量測分析薄膜品質[11]

本團隊進行之 TRPL 結果，從圖 13(a)可看出無表面硫化的試片，複合現象在沒多久就發生，反之表面硫化過的試片則經過一段時間才有複合現象產生並持續一段時間。從軟體計算結果可發現載子的生命週期從 2ns 增加到 27ns，推測是因為電子電洞被較少的缺陷所捕捉。進一步進行 PL Mapping 量測。從圖 13(b)可發現無表面硫化時 PL 訊號較低，而圖 13(c)經過表面硫化過之樣品，訊號較強。此結果也與 TRPL 相呼應。由 TRPL 及 PL Mapping 之結果可知道表面硫化可鈍化表面缺陷，使得 CIGSSe/CdS 接面結構改善，提高電池的表現及效率。



(a)



(b)

圖 13：表面硫化之 TRPL 及 PL Mapping 分析

激勵位準電容曲線(Drive-level capacitance profiling, DLCP)為量測試片缺陷及載子濃度的一種量測技術，其利用缺陷及載子對電壓(AC、DC)的響應，偵測不同深度下載子及缺陷的整體濃度[12]。利用公式： $E_e = -kT \ln(\omega / (2\pi\nu_0^2))$ ，可發現調整溫度及頻率可改變探測能量 E_e 取得不同能量深度下缺陷及載子濃度的和。如使用定頻變溫方式量測，EF 會因溫度的改變飄移，使得量測誤差增加，但可以量測較深的能量 E_e 。反之使用定溫變頻量測，可使量測較為精準，但不能探測較深的缺陷能級。

本團隊以持溫變頻的方式儀器為(Keithley 4200)量測 CIGS 電池得到 DLCP 載子濃度的訊號證明鈉效應的存在，圖 14(a)(b)分別表示有無表面硫化的樣品，其深度對上濃度量測結果，文獻指出隨著頻率升高訊號會從缺陷+載子濃度一路降低至載子濃度，雖然可以注意到量測結果並不是隨著頻率升高而嚴格遞

減，有些微量測誤差。但還是可以看出無表面硫化的情形下，載子濃度的範圍約略在 $2\sim 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ；而表面硫化過的載子濃度範圍則在 $3\sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ，證明確實有表面硫化效應將影響載子濃度。

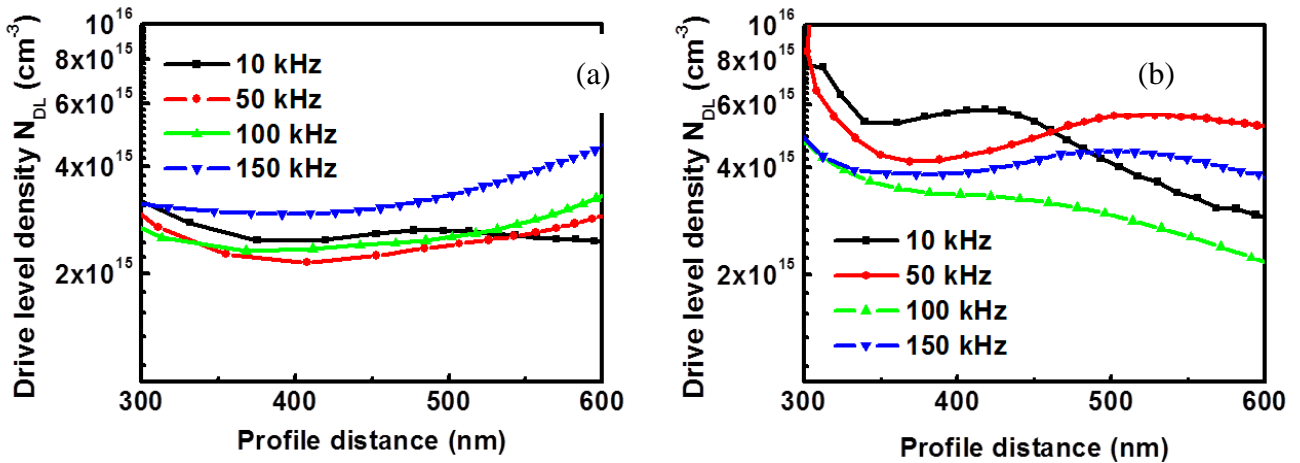


圖 14：表面硫化之 DLCP 分析

三、硒化應用於 CZTS 薄膜成果分析

本團隊利用前述無毒氫氣輔助硒化法，協助核研所將銅鋅錫前驅物樣品硒化，以電子束蒸鍍前驅物硒化完之樣品轉換效率達到 5%，相較本計畫執行之初轉換效率為 3%，可謂取得重大進展。樣品剖面如圖 15 所示，薄膜結構非常完整，且表面相當平整，證實本團隊開發之氫氣輔助硒化不僅可作為 CIGS 製程，亦可用於 CZTS 製程，然而薄膜底部仍存在小空穴，為未來需解決之問題。

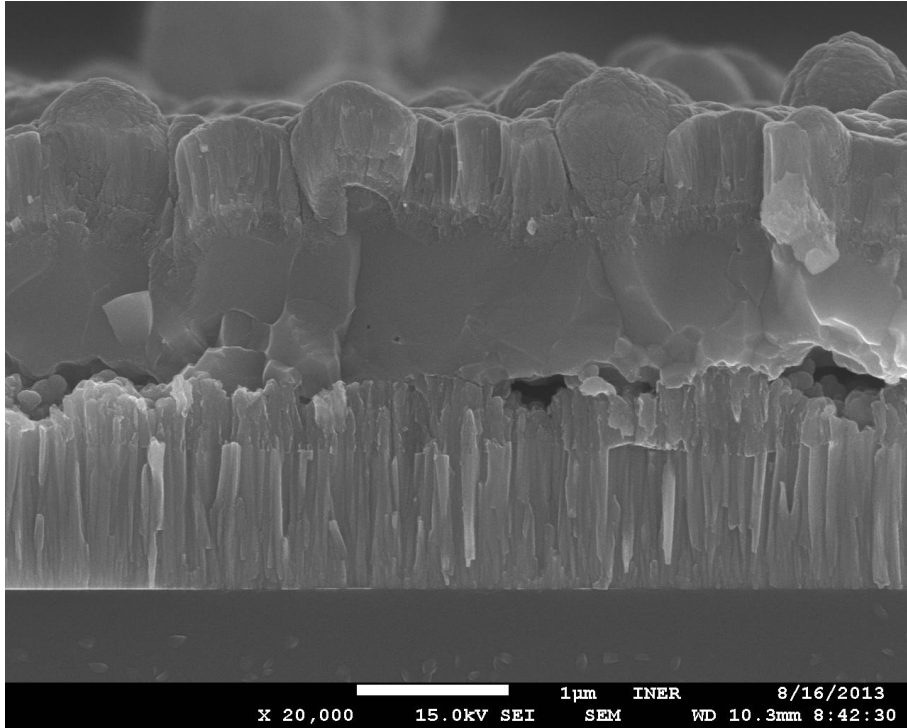


圖 15：CZTS 樣品之橫剖面

三、結論

本團隊成功以濺鍍法搭配電漿輔助式無毒金屬硒化製程配合無毒硫化法，成功製作高均勻性 G1 size (30X40cm²) CIGSSe 太陽能電池，轉換效率可達 10%，而無毒硒化法應用於 CZTS 太陽電池，轉換效率亦已達到 5%。

學術成就：應用相關成果，已發表兩篇國際期刊(APL and EDL)，一篇 2012 國際電子元件會議(IEDM)會議期刊。電漿輔助式無毒金屬硒化製程配合無毒硫化法為本團隊首創技術，已成功驗證於高效率大面積 CIGSS 太陽能電池面板，具量產價值。並已技轉一項無毒硒化關鍵技術給國內廠商，技轉金額達 65 萬。為協助國內太陽能電池廠發展之具體事蹟。藉此計畫，我們建立 CIGS 太陽能電池服務平台，目前支援國內支援多項能源國家型計畫，並已服務國內多所大專院校。對國內學術研究之發展，盡一份心力。

肆、参考文献

1. Kushiya K, Kase T, Tachiyuki M, Sugiyama I, Satoh Y, Satoh M, Takeshita H. Proceedings of 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996; 989.
2. Y.-J. Hsiao, T.-J. Hsueh, et al., “Bifacial CIGS(11% Efficiency)/Si Solar Cells by Cd-free and Sodium-Free Green Process Integrated with CIGS TFTs”, IEEE IEDM (2011).
3. C.-H. Shen et al., IEEE IEDM, p.700 (2010).
4. Nakamura, N., et al., The Influence of the Si-H₂ Bond on the Light-Induced Effect in a-Si Films and a-Si Solar Cells. Japanese Journal of Applied Physics. 28(Copyright (C) 1989 Publication Board, Japanese Journal of Applied Physics): p. 1762.
5. Otte, K., et al., Hydrogen in CuInSe₂. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003. 64(9–10): p. 1641-1647.
6. Bob, B., et al., The Development of Hydrazine-Processed Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Solar Cells. Advanced Energy Materials, 2012. 2(5): p. 504-522.
7. Jiang, C.S., et al., Does the local built-in potential on grain boundaries of Cu(In,Ga)Se₂ thin films benefit photovoltaic performance of the device? Applied Physics Letters, 2004. 85(13): p. 2625-2627.
8. Kronik, L., et al., Interface redox engineering of Cu(In,Ga)Se₂ – based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects. Thin Solid Films, 2000. 361–362(0): p. 353-359.
9. Yoon, J.-h., et al., Optical Diagnosis of the Microstructure of Mo Back Contact for CIGS Solar Cell. Meeting Abstracts, 2009. MA2009-02(9): p. 763.
10. Liao, D. and A. Rockett, Cu depletion at the CuInSe₂ surface. Applied Physics Letters, 2003. 82(17): p. 2829-2831.
11. Shirakata, S. and T. Nakada, Time-resolved photoluminescence in Cu(In,Ga)Se₂

thin films and solar cells. *Thin Solid Films*, 2007. 515(15): p. 6151-6154.

12. Heath, J.T., J.D. Cohen, and W.N. Shafarman, Bulk and metastable defects in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films using drive-level capacitance profiling. *Journal of Applied Physics*, 2004. 95(3): p. 1000-1010.