

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

全固態離子型薄膜元件開發

Development and performance of a ionizable thin-film solid-state device

計畫編號：1022001INER015

受委託機關(構)：國立交通大學光電工程系/顯示科技研究所

計畫主持人：劉柏村 教授

聯絡電話：(03) 5712121 ext. 52994

E-mail address：ptliu@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：王敏全 博士

報告日期：102 年 12 月 05 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、太陽能電池損耗.....	3
二、氧化鋅奈米結構.....	6
貳、研究方法與過程.....	11
一、吸收層研究方法與過程.....	13
二、緩衝層研究方法與過程.....	14
三、高導電性氧化鋁鋅研究方法與過程.....	15
四、抗反射層製備.....	15
參、主要發現與結論.....	16
肆、參考文獻.....	22

中文摘要

本計畫主要目標是發展具有奈米抗反射層 (Anti-reflective coating; ARC) 結構的銅銦鎵硒 (Cu(In,Ga)Se₂; CIGS) 薄膜太陽能電池技術。利用奈米結構的抗反射層來增加光捕獲效果 (Light trapping)，以提昇 CIGS 太陽能電池的光電轉化效率。在此計劃中，我們不使用任何模板來輔助薄膜成長，即可利用簡易的水熱法來合成柱狀與花瓣狀的氧化鋅奈米結構層。藉由藥品溶液的濃度、試劑的化學計量、溫度與酸鹼度 (PH) 的優化，我們可以控制奈米結構的尺寸和幾何形狀。

最後，將氧化鋅奈米陣列應用於硒化銅銦鎵硒薄膜太陽能電池元件的製作，以達成全波段低反射效果與提昇太陽能電池元件光電轉換效率。在整個研究的過程中，我們也嘗試將硒化銅銦鎵硒薄膜應用在可撓式不鏽鋼基板上，作為可撓式 (R₂R) CIGS 薄膜太陽能電池的塑膠基板材料，朝向可撓性、高效能、低成本及環保製程為目標。

關鍵詞：銅銦鎵硒、水熱法、抗反射層

Abstract

Solar cells are one of the most important devices of renewable energy, because of their ability to convert sunlight directly to electrical energy. Therefore, efficiency boosting techniques like advanced antireflection coatings (ARCs) are highly demanded. In this project, we will propose a simple hydrothermal route to synthesize the rod-like and flower-like ZnO nanostructures without the use of any catalysts, in order to reduce the surface reflection of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin film solar cell device. Moreover, the size and shape of the nano-structures grown by this technique can be controlled by adjusting the growth parameters, such as the concentration of chemical solution, reagents stoichiometry, temperature and pH value. The crystallinity, structure, and morphology of ZnO nanoparticles will be examined and the formation mechanism will be discussed from the angle of nucleation and morphology. Furthermore, optical properties of as-synthesized ZnO nanostructures will be studied. Finally, the Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with ZnO nanorod antireflective coatings will be manufactured and studied for the improvement of conversion efficiency. In the study, we'll aim for flexible (Roll-to-Roll), high-efficiency, low-cost and environmentally friendly on the fabrication of the CIGS solar cells using the stainless-steel substrates.

Keywords: Cu(In,Ga)Se₂ 、 hydrothermal 、 antireflection coatings

壹、計畫緣起與目的

一、太陽能電池損耗

在自然界中，無窮盡的陽光是地球最豐富的能源，所產生的光和熱可孕育地球上所有的生命，陽光具有不易變化的特質，是屬於一種潔淨的再生能源。由陽光所轉化的太陽能，具有安全、方便及無污染等特性，可以降低溫室效應及石化燃料等污染，並解除地球能源不足的問題，因此，太陽能的開發與利用確有其必要性。然而，自 1954 年貝爾實驗室發明轉換效率 6% 的矽基材太陽能電池起，太陽能電池發電的成本一直高於傳統發電方法。近年來由於石油等自然資源減少與成本不斷上升，太陽能科技的發展再次受到了極大的重視。為了提升太陽能電池的光電轉換效率與降低成本，許多的半導體吸收層材料被發展出來，如表 1-1 所示[1]，為目前不同材料製成的太陽能電池與其效率。根據不同的太陽電池製程技術，其轉換效率並不一致，但整體的發電效率普遍偏低。碲化銅銦鎵太陽能電池具有很多優點，包括，(1) 高光電轉化效率，在標準照光情況下，效率最高可達 20%，(2) 在碲化銅銦鎵太陽能電池中，加入鎵(Ga)能增進材料整體光電特性，可以形成漸變式的能隙寬分佈以提供最佳元件效能。(3) 擁有極高的光吸收係數(大於 10^5cm^{-1})，僅需 2 μm 的吸收層厚度即可有效吸收光能，不僅節省成本，也易於應用。目前薄膜太陽電池在成本上比矽晶太陽電池具有優勢，但在效率上仍有相當大的提升空間，如何利用有效的面積，創造出最大效益的薄膜太陽電池，甚至是超越矽晶太陽電池，這都是業界與學術界的研究重點。

一般而言，太陽能電池無法將光能百分之百轉換成電能的關鍵可分為下面五個機制，這些機制會造成入射至元件的光能量造成耗損：(1) 入射光反射損耗，(2) 入射光透射損耗，(3) 光能不被全利用而損耗，(4) 再結合(recombination)損耗，以及 (5) 溫度上升損耗。若在設計太陽能電池時可以針對以上的關鍵問題進行改良與提升，則將能有效地使能量損耗程度降低，並提昇太陽能電池元件的光電轉換效率。因此，太陽能電池的光照面常會有抗反射層或粗糙化結構來減少入射陽光的反射，否則入射陽光會有約 30% 的反射損失，這對太陽能電池而言是影響相當大的。圖 1-1 呈現粗糙化處理的結構 [2]，會在表面留下如同金字塔結構，讓入射光至少要經過晶片表面的二次反射，可有效地減低入射光經過第一次反射就折回的機率。矽晶太陽能電池一般是使用氮化矽來形成抗反射層，它不僅能有效的減少入射光的反射，甚至能保護太陽能電池，有防刮傷、濕氣等功能。然而此技術的缺點是反射率將與入射光的波長相關，並非是全波長範圍內皆可降低光的反射(圖 1-2 所示 [3])，此外在成長氮化矽層通常是利用電漿增強式化學氣相沈積法(PECVD)，必須有抽真空及加熱的前置作業，基於成本考量，現在有許多研究都在尋找替代的方法。

本研究計畫的目的即是發展快速且低成本的化學溶液法，在太陽能電池元件表面上製作不同結構與形貌的奈米抗反射層，藉由光捕獲效果來提昇 CIGS 太陽能電池的光電轉化效率。水熱法可以合成大面積的氧化鋅垂直奈米柱陣列結構，而奈米結構所造成的梯度折射率能夠使得照射光時的全波段反射率降低，將此優勢應用在次世代銅銦鎳硒薄膜太陽能電池上，期待能對太陽能電池的轉換效率

能有更進一步的提升。由於 CIGS 太陽電池的發展瓶頸，在於大面積量產技術尚未成熟及量產成本過高，所以從量產製程的突破，也是發展的重要項目。未來我們也將本計畫奈米反射層技術轉移至軟性不銹鋼鍍鉬基板，開發捲繞式傳輸製程(R₂R, Roll to Roll)之技術平台。

Table 1. Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000W/m²) at 25°C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global).

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF ^d (%)	Test centre ^e (and date)	Description
<i>Silicon</i>							
Si (crystalline)	25.0 ± 0.5	4.00 (da)	0.706	42.7 ^f	82.8	Sandia (3/99) ^g	UNSW PERL [18]
Si (multicrystalline)	20.4 ± 0.5	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04) ^g	FhG-ISE [19]
Si (thin film transfer)	19.1 ± 0.4	3.983 (ap)	0.650	37.8 ^h	77.6	FhG-ISE (2/11)	ISFH (43-μm thick) [20]
Si (thin film submodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492 ⁱ	29.7	72.1	FhG-ISE (8/07) ^g	CSG Solar (1–2 μm on glass; 20 cells) [21]
<i>III-V cells</i>							
GaAs (thin film)	28.3 ± 0.8	0.9944 (ap)	1.107	29.47 ^j	86.7	NREL (8/11)	Alta devices [3]
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95) ^g	RTI, Ge substrate [22]
InP (crystalline)	22.1 ± 0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90) ^g	Spire, epitaxial [23]
<i>Thin film chalcogenide</i>							
CIGS (cell)	19.6 ± 0.6 ^k	0.996 (ap)	0.713	34.8 ^l	79.2	NREL (4/09)	NREL, CIGS on glass [24]
CIGS (submodule)	17.4 ± 0.5	15.993 (da)	0.6815 ⁱ	33.84 ⁱ	75.5	FhG-ISE (10/11)	Solibro, four serial cells [4]
CdTe (cell)	16.7 ± 0.5 ^k	1.032 (ap)	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01) ^g	NREL, mesa on glass [25]
<i>Amorphous/nanocrystalline Si</i>							
Si (amorphous)	10.1 ± 0.3 ^m	1.036 (ap)	0.886	16.75 ^l	67.0	NREL (7/09)	Oerlikon Solar Lab, Neuchatel [26]
Si (nanocrystalline)	10.1 ± 0.2 ⁿ	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JOA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass) [27]
<i>Photochemical</i>							
Dye sensitised	11.0 ± 0.3 ^o	1.007 (da)	0.714	21.93 ^h	70.3	AIST (9/11)	Sharp [5]
Dye sensitised (submodule)	9.9 ± 0.4 ^o	17.11 (ap)	0.719 ⁱ	19.4 ^l	71.4	AIST (8/10)	Sony, eight parallel cells [28]
<i>Organic</i>							
Organic thin film	10.0 ± 0.3 ^o	1.021 (ap)	0.899	16.75 ^l	66.1	AIST (10/11)	Mitsubishi Chemical [6]
Organic (submodule)	4.2 ± 0.2 ^o	294.5 (da)	0.714	12.26 ^l	47.7	AIST (9/11)	Sumitomo Chemical (10 series cells) [7]
<i>Multijunction devices</i>							
GaInP/GaInAs/Ge	34.1 ± 1.2	30.17 (t)	2.691	14.7 ⁱ	86.0	FhG-ISE (9/09)	AZUR (monolithic) [8]
a-Si _{nc} -Si _{nc} -Si (thin film)	12.4 ± 0.7 ^p	1.050 (ap)	1.936	8.96 ^h	71.5	NREL (3/11)	United Solar [29]
a-Si _{nc} -Si (thin film cell)	12.3 ± 0.3 ^q	0.962(ap)	1.365	12.93 ^l	69.4	AIST (7/11)	Kaneka [9]
a-Si _{nc} -Si (thin film submodule) ^j	11.7 ± 0.4 ^r	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)	Kaneka [30]

表 1-1、各種太陽電池效率之比較圖[1]

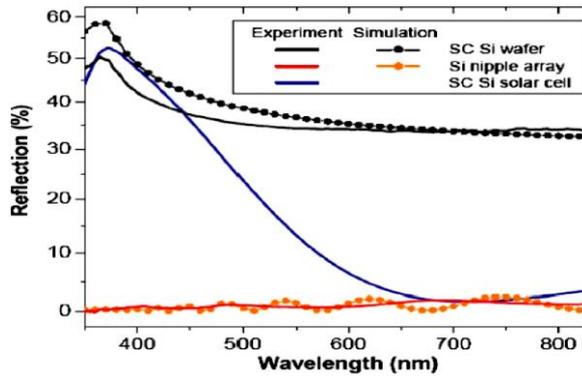
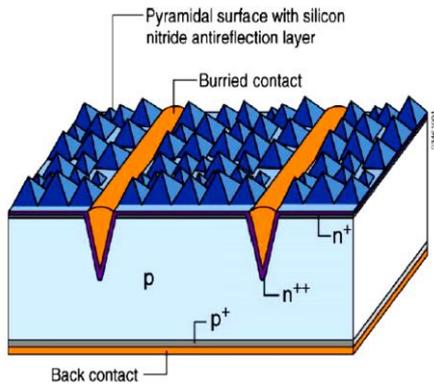


圖 1-1、矽晶電池表面粗糙化[2] 圖 1-2、氮化矽反射層之反射率[3]

二、氧化鋅奈米結構

氧化鋅材料為一種 II-VI 族的 n 型半導體陶瓷材料，其晶格結構圖與基本物理性質，如圖 1-3 與表 1-2 所示[4]。晶體結構屬於六方晶系(HCP)纖鋅礦結構(wurtzite structure)，鋅原子和氧原子在 c 軸方向不對稱分布，具有明顯極性生長特性，為一種極性晶體(polar crystal)。由於氧化鋅擁有此極性表面的特性，容易由設計製程方式來控制晶體成核及生長過程，得到多樣新穎的奈米結構，增強各種光電特性，晶格常數為 $c = 5.205 \text{ \AA}$ ， $a = 3.249 \text{ \AA}$ 。此外，氧化鋅材料具有寬能帶間隙(band gap) 以及較大的激子合能(binding energy)，其優越的半導體特性、光電特性、壓電特性、且在可見光波段有非常好的穿透能力，因此也被廣泛的應用於表面聲波元件(surface acoustic wavedevice, SAW) [5]、太陽能電池(solar cell) [6]、氣體感測器(gas sensor) [7]、透明導電面板 [8] 等元件上。

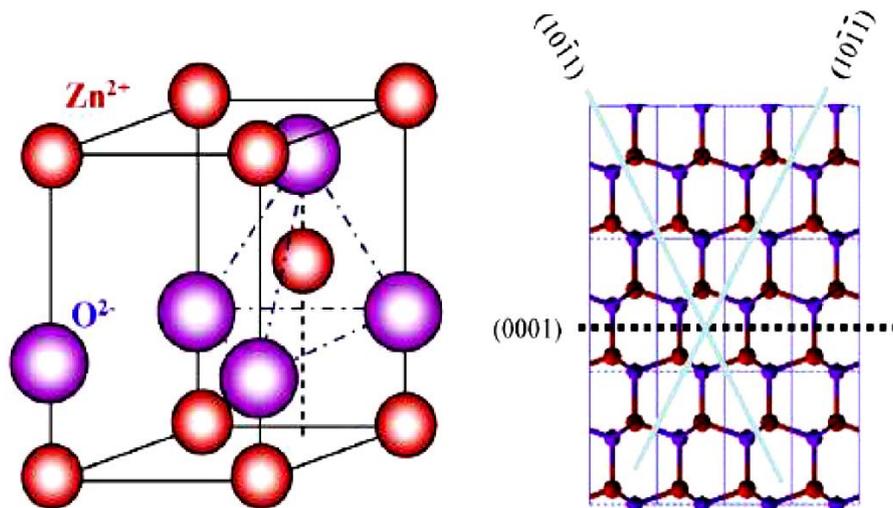


圖 1-3、氧化鋅晶格結構圖[4]

Band Gap (E_g)	3.2 eV (300 k)
Exciton binding energy	60 meV
Melting point	1975 C
Heat of formation	3.6 eV
Density	5.67 g/cm ³
Relative permittivity	8.1
Effective electron mass	0.28
Lattice parameters	a : 0.325 nm, c : 0.5207 nm
Thermal expansion	//c : 2.92, \perp c : 4.75 (300 k)
Thermal conductivity	0.006 cal/cm/K
Thermoelectric constant (573K)	1200 mV/K

表 1-2、氧化鋅材料特性[4]

在化學水浴法中晶體的成長行為主要取決於晶體結構及水浴的條件，如溫度、過飽和度，以及 pH 值等。氧化物的成長行為需以晶體成長機制進行討論。Zhong 等人 [9] 首先以成長單元模式解釋，將晶體成長過程，在水浴中存在的金屬離子與氫氧根離子所形成之與晶體配位數相同的錯合物稱之為成長單元，而晶體的成長則是藉由結晶體與成長單元之間所進行的去水(dehydration)反應而成長。Laudise 與 Ballman [10] 首先提出以水熱法成長氧化鋅晶體的長晶理論，並將水熱反應機構分成溶解析出(dissolution-precipitation)與原位生長(in-situ)兩種機構。在溶解析出的機構中認為水熱條件使固態原料溶解成均勻溶液，當溶液達到飽和狀態，開始成核，進而使結晶生成。其反應驅動力主要來自於結晶與起始溶液或中間物之溶解度的差異，而析出物質會成核並成長成自由能較低之穩定相。原位生長機構則認為其差異主要係來自於起始劑是以結晶結構重排及伴隨脫水反應之生成機構進行，因此金屬離子經由擴散、結晶結構再排列及脫水反應，而成核及成長。Li 等人[11]則對氧化鋅的結晶成長機制作了更進一步解釋，認為金屬離子與氫氧根離子所形成的錯合物先以去水反應形成結晶體內的晶胞，於結晶體內部的晶胞則藉由鄰近氧離子的共用形成鍵結，相較於內部晶體，在最末端的晶胞若有未達飽和鍵結的氧離子，則以氫氧根基團之形式存在。氧化鋅晶體的成長即是經由晶胞與氫氧根基團的結合而達成，如圖 1-4 所示。一維氧化鋅奈米結構的形成，可由單軸成長機制加以說明，氧化鋅奈米線具有極性與非極性的結晶平面，極性結晶平面分別為末端是鋅原子及末端是氧原子的(0001)與(000 $\bar{1}$)，而非極性的結晶平面為(1010)，由於極性與非極性平面在熱力學平衡上的差異，迫使

氧化鋅奈米線在晶體成長的過程中，必須藉由熱力學重整 (thermodynamic rearrangement) 的過程[13]以降低表面自由能，而使其表面電子重新分佈，得到一個熱力學較穩定的平面，加速單軸成長的能力。

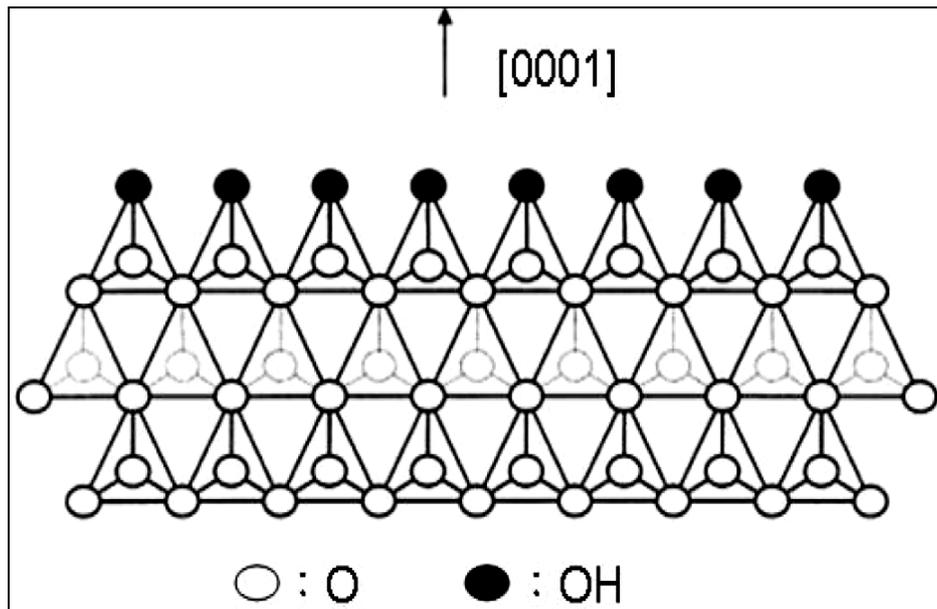
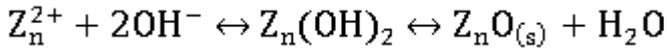
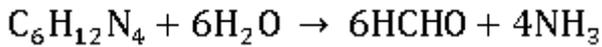


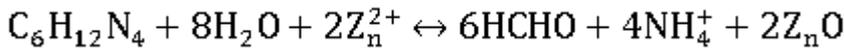
圖 1-4、氧化鋅在[0001]方向之理想界面結構圖[11]

Vayssiers 等人[12]首先以硝酸鋅以及六甲基四胺作為反應的前驅物使用水浴法在 ITO 基板上成長氧化鋅奈米線陣列，並利用反應時間的差異，在 ITO 及 FTO 玻璃上成長管狀氧化鋅奈米結構，和於矽基板上直接成長氧化鋅奈米線。Tian 等人[13]係首先將預先被覆之種晶與加於水浴中之檸檬酸鈉(sodium citrate)的反應方式結構，以獲得螺旋狀(helical)結構成長氧化鋅奈米結構。Greene 等人[14]則以旋轉塗佈的方式將氧化鋅奈米粒子被覆於 4 吋矽晶片上，以製備大面積之氧化鋅奈米柱陣列。而後亦曾利用熱裂解方式製作種晶層，其法是先將醋酸鋅溶解於酒精中並均勻地塗佈於矽基板上，再利用

高溫爐管加熱，在 350°C 進行氧化，獲得具(0002)優選方向的氧化鋅種晶層，以此種晶層可製備出更高度規則的一維氧化鋅奈米陣列 [15]。Sun 等人[16]研究指出硝酸鋅與六甲基四胺在水浴法成長氧化鋅的反應如下：



淨化學式為



而 Yu 等人[17]指出，在適當溫度下，鋅離子 Zn^{2+} 具有足夠能量以形成 $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{(n-2)-}$ (其中 $n = 2$ 或 4)，在而與同時水解反應產生的氧化鋅在溶液與基板之表面異質成核。Sun[18]等人指出 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 為氧化鋅成長單元，這些錯離子之間以共享氧離子的方式聚集，隨後則以具極性表面的(0001)面沿 c 軸之優選方向成長。Li [19]等人在利用 AZO 為緩衝層合成氧化鋅奈米線時，指出種晶層除了提供較低表面能而有利於異質成核的成核點之外，並藉此提供與預成長金屬氧化物相近的晶體結構薄膜，以降低與基板晶格不匹配的問題。而氧化鋅奈米線在成長的過程中，當晶體與晶體接觸時，為達降低表面能的目的，原本獨立的氧化鋅則有傾向於以熔合(fused bundle)成長的趨勢而形成較大尺寸的奈米線。Govender 等人 [20] 研究指出以硝酸鋅與六甲基四胺在水浴法成長氧化鋅，除具有基材選擇性高的優點外，尚可利用六甲基四胺以釋放出氨分子，而降低水中 pH 值之變化，使反應接近中性，所形成金屬之離子錯合物的濃度低，致使氧化鋅的結晶反應可以在較低的過飽和度下進行，而有利於基板

的異質成核。除此之外，易於調整反應濃度，改變合成環境之離子強度，可有效控制所得之氧化鋅的表面形貌。Wei 等人[21] 則以管狀氧化鋅的生長機制，說明在反應進行末期，由於水溶液中之正負離子經長時間之反應已消耗殆盡，故當反應物之離子濃度不足時，氧化鋅的溶解速度會大於析出速率，由於氧化鋅具有極性與非極性兩種平面，平行 c 軸的六個非極性表面的穩定性較佳，原子間的鍵結數較多，而垂直 c 軸的(0001)平面原子之間鍵結數較少，因此當溶液中之離子濃度不足，氧化鋅會先從極性平面溶解，因而形成管狀結構。

貳、研究方法與過程

對於銅銦鎵硒薄膜太陽能電池的結構，在最底層的基板通常使用的材質有玻璃或是具有可撓性的金屬(如鋁合金箔、銅箔等) 和 Polyimide (PI)。我們首先在玻璃或不銹鋼片上會濺鍍一層鈾背電極主要利於電傳導，往上一層為 P 型銅銦鎵硒吸收層，再上一層為 N 型半導體硫化鎘，功能具有緩衝作用之外，也可幫助電子能有效的傳導。而本質氧化鋅層主要是用來防止太陽能電池在進行發電過程中，受到 Shunting 的因素使得元件的效能減少，再上一層銦錫氧化物為透明導電層，此層除了作為上電極之外，還可能讓光線順利通過到達吸收層，最後會鍍上金屬鋁導線，詳細實驗流程如下圖 2-1 所示。在成長氧化鋅奈米柱之前，透明導電層就當作品種層來幫助成長。在化學溶液方面，以硝酸鋅 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 0.01M 與六亞甲基四胺 (HMTA) 0.01M，1 比 1 的比例混合攪拌，置放溫控器成長氧化鋅奈米柱，控制成長溫度 95°C ，可以成功成長出氧化鋅奈米結構

體。因為在一維奈米材料中，氧化鋅是相當受到注目的，由於它為 II-VI 族寬能隙半導體材料之一，屬於六方晶系中之纖鋅礦結構 (wurtzite)，在光電特性方面，具有較寬的直接能隙 ($E_g \sim 3.2 \text{ eV}$ at 300K) 以及很大的激子束縛能 ($\sim 60 \text{ meV}$)，由於有很大的激子束縛能，所以其化學穩定性良且發光效能和光電特性佳。

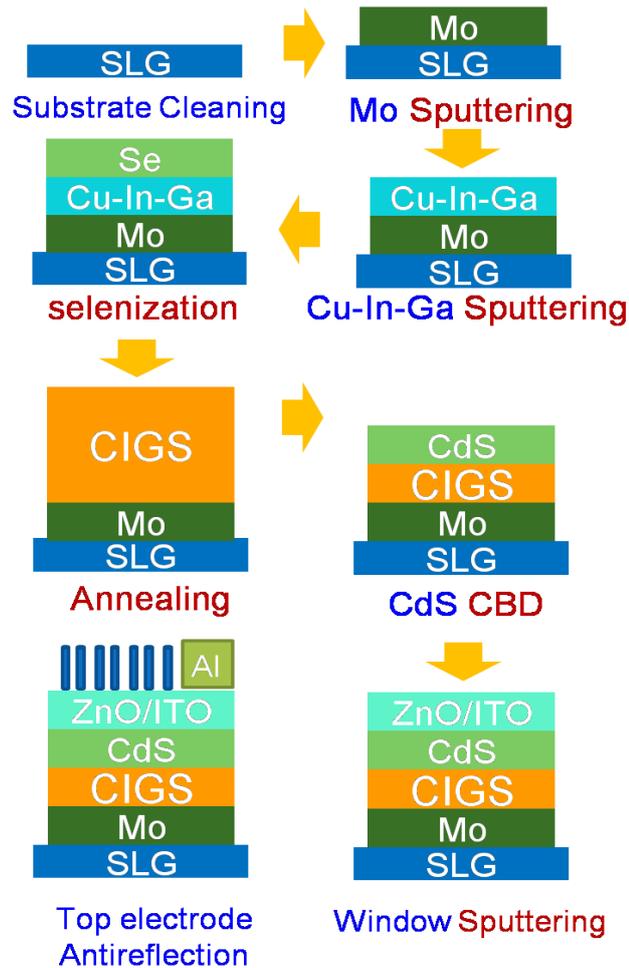


圖 2-1、實驗流程圖

本計畫太陽能電池各層薄膜研究主要分為以下三個方向為主軸：(一) 碲化銅銦鎳薄膜之研究與優化；(二) 化學水浴沉積硫化鋅薄膜；(三) 開發透明導電氧化物 TCO 材料；(四) 氧化鋅抗反射層製備。

一、吸收層研究方法與過程

本計劃中將使用核能研究所的濺鍍機來製備吸收層，所上同時提供三元與四元合金(CIG、CIGS)製備成份比為 Cu: (In+Ga):Se=1:1:2 均勻分佈之靶材，可形成符合需求的 CIG 先驅層，後續再搭配真空高溫硒化製程以達到單一黃銅礦晶相與多晶結構的 CIGS 吸收層。相較於其它方式需要通入劇毒的 H₂Se 氣體來進行硒化以完成 CIGS 結晶，本技術具有不錯的發展優勢與潛力。真空共濺鍍的製程簡單，不僅保護環境，並能於低溫及短時間內製造出高品質的材料。此外，我們也將優化濺鍍製程參數（濺鍍功率、工作壓力、氣體流量與比率、基板加熱溫度等），以調變 CIGS 吸收層之相關分析。將以 SEM 分析 CIGS 膜層之表面形貌及斷面結構，以了解其中之晶粒尺寸與分佈，斷面觀察可同時獲得膜厚資訊。平面式 TEM (Plan-view TEM, PTEM) 與橫截面式 TEM (Cross-sectional TEM, XTEM) 將分別用以分析 CIGS 層內部微觀結構及橫截面結構，晶粒尺寸與分佈之分析結果可與 SEM 之觀察比對；SEM 與 TEM 所附之 EDS 能譜儀將同時應用之以分析薄膜之成分組成，以確認前述 CIGS 結晶相之化學劑量比 (Stoichiometric Ratio) 是否符合所需。CIGS 薄膜亦將以 X 光繞射 (XRD) 進行，使用行政院核能研究所物理組的多功能高解析 X 光繞射儀，除了可進行傳統之繞射分析之外，亦可進行掠角繞射 (Grazing Incidence XRD, GIXRD)、晶粒大小 (Grain Size)、織構 (Texture)、應力 (Stress) 分析等，可提供 CIGS 薄膜結構的完整了解。另外，Raman 分析可偵測到 CIGS 薄膜是否有劣化元件效率的二次相(Cu₂Se)生成，也是我們要探討的重點之一。薄膜濺鍍系統亦具備基座加熱之功能，可提供 CIGS 薄膜之即時熱

處理，即時加熱 XRD 分析可以模擬初鍍 CIGS 膜經熱處理之過程，並同時獲得結晶結構變化資訊。

XPS/ESCA 將被使用以分析膜層成分與元素鍵結能階組態。必要時，國家奈米元件實驗室自有 AES 與貴儀中心之 SIMS 亦將用以分析，以確實了解 CIGS 成份組成。另外，可探討 CIGS 薄膜之光穿透/吸收光譜，以研究其於太陽能電池之適用性。橢圓儀與 NDL 的 n&k 分析儀可進行膜厚與重要光學參數（折射率、吸收係數等）之量測，對 CIGS 之光學性質亦可獲得一完整了解。

在 CIGS 薄膜中，載子種類、濃度、電阻率（Resistivity）、遷移率（Mobility）的分析對薄膜濺鍍製程參數的調整亦為重要之參考依據。本計畫將以不同濺鍍製程參數完成的 CIGS 薄膜進行霍爾效應儀的量測，以了解製程參數變化對 CIGS 膜層傳輸特性之影響。此項設備在單一膜層製備完成後即可進行物理性量測。

二、緩衝層研究方法與過程

傳統的緩衝層材料 CdS 有環境污染的疑慮，因此我們使用替代的新式緩衝層材料 ZnS，避開使用具環境污染性之元素，並研究此新式緩衝層與無硒化 CIGS 之間的技術相容性。我們使用化學水浴沈積法來沉積 ZnS 薄膜，透過調控藥品(硫酸鋅、硫脲($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)濃度、溶液溫度、攪拌速率、酸鹼值及沉積時間等參數，我們將可調控 ZnS 薄膜的沉積厚度及品質，達到符合 CIGS 太陽能電池緩衝層的厚度標準。另外緩衝層 ZnS 薄膜材性分析我們將著重於光穿透/吸收光譜，以探討其 ZnS 最佳能隙範圍，達到吸收層與緩衝層能隙匹配，進而提升整體薄膜太陽能電池的轉換效率。

三、高導電性氧化鋁鋅研究方法與過程

本計劃以製作摻雜 2.0 wt% Al_2O_3 和 0.33 wt% Y_2O_3 ZnO (AZO) 薄膜為研究主題，奈米高摻雜的氧化鋁鋅透明導電薄膜是一種半導體氧化物薄膜材料，通常經由摻雜鋁與鈮使得此層具有高導電性，具有較高的載子濃度和較大的光學能隙寬度，因而具有優異的光電性能。由於真空製程有較好的再現性，故此層我們使用直流磁控濺鍍 AZOY 靶材來製備薄膜，探討在不同壓力及不同功率下製作的透明導電膜是否有達銅銦鎵銻太陽能電池之低電阻率與高穿透度的前電極層要求。應用於太陽能電池的 TCO 薄膜須具備可見光波長範圍具有高穿透率，近紅外光 (Near Infrared, NIR) 波長範圍之穿透率須低，以防止吸收陽光熱能而造成元件劣化，摻雜的 ZnO 具備此一特性，但目前研究多討論元件應用，對材料之物理與低 NIR 穿透率之原因討論不多，故本計畫擬以既有靶材製作技術開發符合太陽能電池應用的 TCO 材料，整合於 CIGS 太陽能電池元件中，以能製成高轉換效率的太陽能電池元件。

四、抗反射層製備

隨著奈米科技的進步，形成奈米結構的方法有很多成功的例子，例如將奈米粒子、奈米線(柱)合成於溶液之中，進而能排列於基板表面，例如：垂直排列的奈米柱陣列、或是利用微影技術形成大面積整齊、規則的奈米結構，都具有很大的發展與應用潛力。全波段低反射奈米柱在薄膜型太陽電池是具相當發展與應用性。本計劃中，主要是利用低溫水熱法來沉積氧化鋅奈米柱薄膜，如圖 2-2 所示為水熱法成長氧化鋅奈米柱製作平台的示意圖，而水熱法沉積氧化鋅奈米柱薄膜的主要步驟如下列所示：

1. 調配等莫耳等量混合溶液的 Hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$ ，HMT)與 Zincnitrate ($Zn(NO_3)_2$)並加入去離子水(DI water)混合調配而成。以去離子水做為介質，用來促進結晶的形成與原子及分子再排列。在研究過程中，我們將研究不同溶液濃度、不同成長溫度以及不同之 PH 值對氧化鋅奈米柱成長之影響。
2. 燒杯中的水溫達到預備溫度時，將調配好的溶液與試片置入密封瓶中，並將密封瓶拴緊，以確保在加熱過程中，密封瓶因為其加熱的水蒸氣而達到加壓的目的。
3. 沉積完成取出試片並將試片置入去離子水清洗。
4. 然後將試片放置在 hot plate 上烤乾。
5. 建立其製程參數對於成長 ZnO 奈米柱的結晶特性、與表面特性之影響。

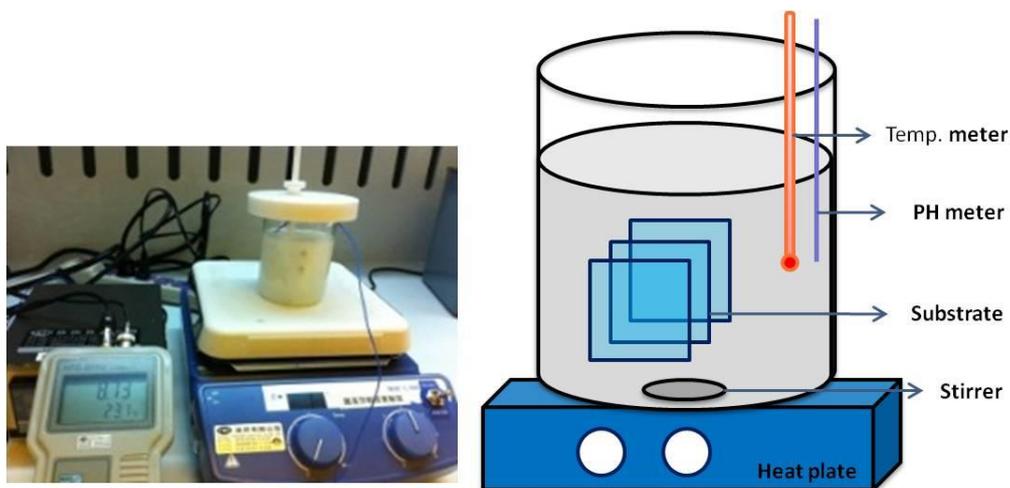


圖 2-2、化學水浴法合成奈米柱之平台

參、主要發現與結論

CISe 材料是屬於 I-III-VI₂ 族化合物半導體，其結構為黃銅礦結構 (chalcopyrite)，是由兩個閃鋅礦 (sphalerite) 結構相疊。從

$\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 擬二元相圖(Pseudo Phase Diagram)的觀點可知道在 Chalcopyrite 結構的相中，可以允許 5 mole% 的化學定比組成偏離，也就是說在 Cu/In 比值在 0.82-1.04 之間為該相的穩定組成範圍，這代表著當 Cu/In 不一樣時，其內部結構和本質缺陷(intrinsic defects)也會跟著改變，即材料本身為了應對組成比例的偏離，而以缺陷的方式來調變；因此，CISE 材料特性並非如 Si 一樣靠著 doping 原子的方式來控制導電形態，而是藉由本身的組成調變來改變導電的特性。依據上述的 CIGS 材料特性，我們應精準控制其化學當量比為 $\text{Cu}:(\text{In}+\text{Ga}):\text{Se}=1:1:2$ ，必須在缺銅(Cu-poor)與多銦(In-rich)條件下，才能研製出高效率的太陽能電池，而且存在的相圖範圍十分狹窄，即是 $[\text{Ga}]=(\text{[Ga]}+\text{[In]})=0.31-0.36$ ，而 $[\text{Cu}]=(\text{[Ga]}+\text{[In]})=0.82-0.91$ 。如果 CIGS 半導體薄膜成為多銅(Cu-rich)其電阻係數將變得很低，隨薄膜中 Cu/In 的比例增加，其 Carrier concentration 則會越高，Resistivity 則會下降；而當 Cu 比例濃度高達偏離化學計量最大時，載子濃度則會高達 10^{19}cm^{-3} ，不適合研製太陽電池。

本計劃銅銦鎵硒薄膜是使用濺鍍系統(銅銦鎵合金靶)完成銅銦鎵預鍍金屬層，再經由設計過的爐管系統將鍍上預鍍層的基板傳送至真空硒化爐進行第二段硒化製程。我們利用單一三元靶材濺鍍的金屬預鍍層並進行退火硒化之 SEM 和 EDS 分析。目前我們初步得到最佳化的退火參數，第一階段溫度在 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 左右，第二階段溫度介於 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 之間。由圖 3-1 到圖 3-4 FE-SEM 的結果可以看出 CIGS 長成之薄膜晶體，並配合圖 3-5 XRD 分析結果可以看出 CIGS 為此薄膜的主要成分，但還是有些許的雜相 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_2$ ，此相之材料特性容易導電，易破壞整體 CIGS 薄膜太陽能電池之特性表現，

故後續將持續調整實驗鍍膜參數(如鍍膜參數和硒化條件)，以避免 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_2$ 雜相之產生，並利用 EDS 等分析儀器進行 CIGS 四元素的成分組成比例，嘗試將 Cu 的比例降低至 22%-24%，Ga 比例提升到 25-35% 且 Se 比例接近 50% 的目標。

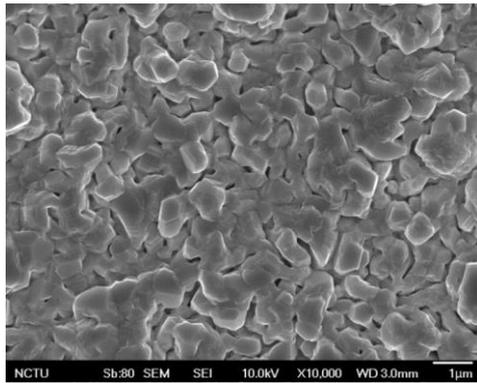


圖 3-1、CIGS 薄膜上視圖
(玻璃基板)

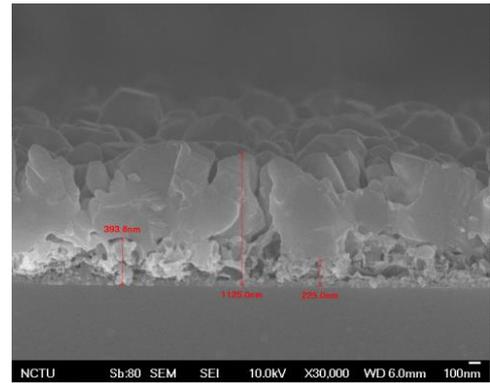


圖 3-2、CIGS 薄膜剖面圖
(玻璃基板)

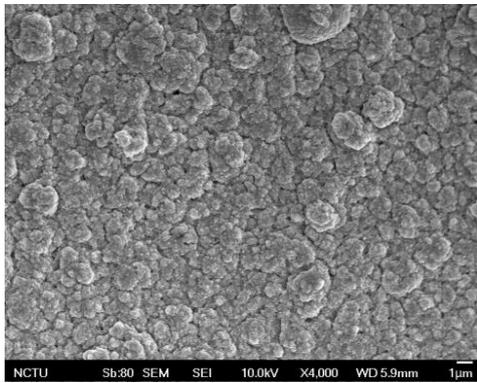


圖 3-3、CIGS 薄膜上視圖
(不鏽鋼基板)

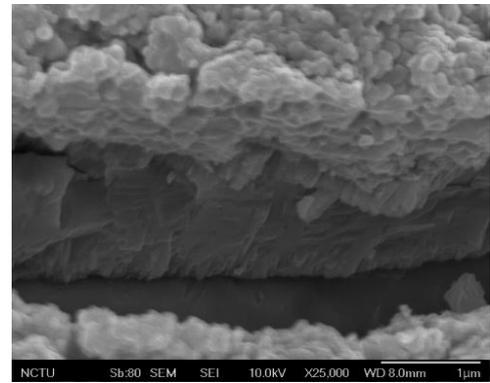


圖 3-4、CIGS 薄膜剖面圖
(不鏽鋼基板)

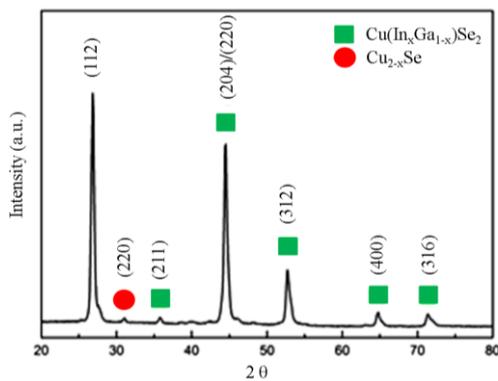


圖 3-5、CIGS 薄膜 X-光繞射

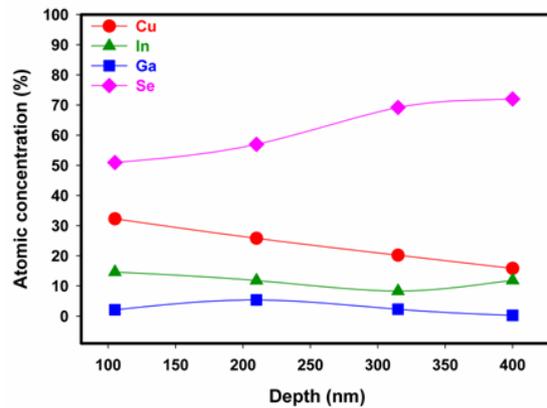


圖 3-6、CIGS 薄膜縱向 EDS

今年度我們研究團隊將水浴法技術應用到太陽能元件上有一些初步成果展現。已成功製作出如下圖 3-7 到圖 3-10 具有各種形狀奈米結構的抗反射層。在本計畫的執行中，我們建構的氧化鋅奈米柱陣列水熱法成長優化製程參數，滿足的條件如下：

$$(1) h \geq 0.4\lambda_{\max} \quad (2) \Lambda < \lambda_{\min}/n$$

透過改變水溶液的反應條件，包括酸鹼值、濃度、反應時間等製程參數，由圖 3-11 可觀察到，在不同酸鹼值製備條件下我們所製作的奈米柱應用於太陽能元件其反射率皆低於 4% 以下。在太陽能電池元件轉換效率的展現上，初步我們將玻璃基板轉移到不銹鋼基板可以製作出太陽電池元件轉換效率 1% 左右。最後將氧化鋅奈米柱應用於可撓式光伏元件，整體效率可高達 2% 如表 3-1 所示。

未來我們將持續建構完整的氧化鋅奈米柱陣列水熱法成長機制與優化吸收層製程參數，以提昇氧化鋅奈米柱於光伏元件的應用。本期研究計畫已經建立標準玻璃以及可撓式不銹鋼基板的 CIGS 太陽能製程技術。我們將以目前所成功發展的 CIGS 薄膜技術為根基，未來進一步研究材料缺陷能階及缺陷密度，實現高光電效率的

奈米薄膜太陽能電池技術。

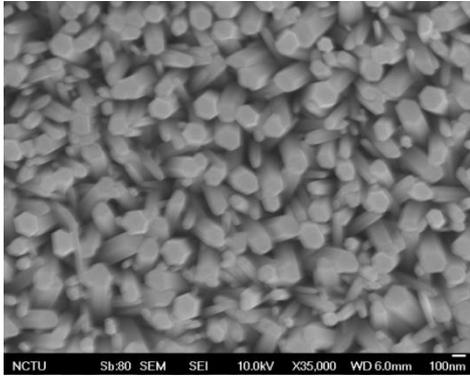


圖 3-7、PH=6.5

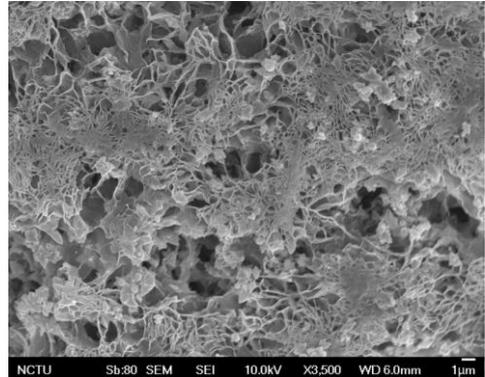


圖 3-8、PH=7.3

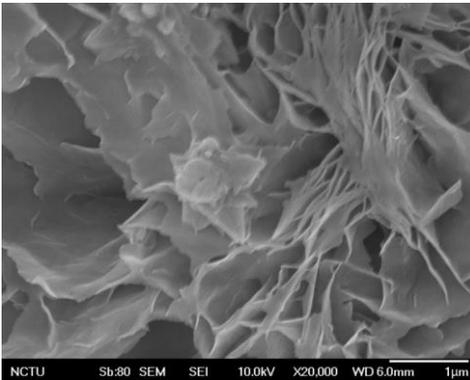


圖 3-9、PH=8.7

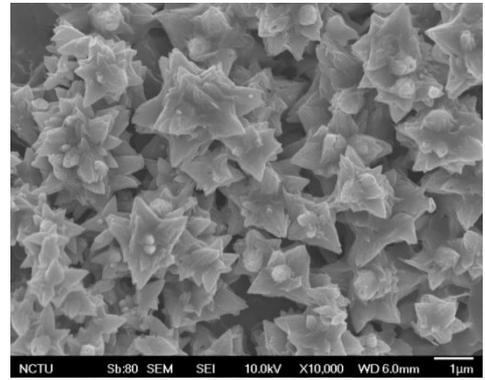


圖 3-10、PH=9.4

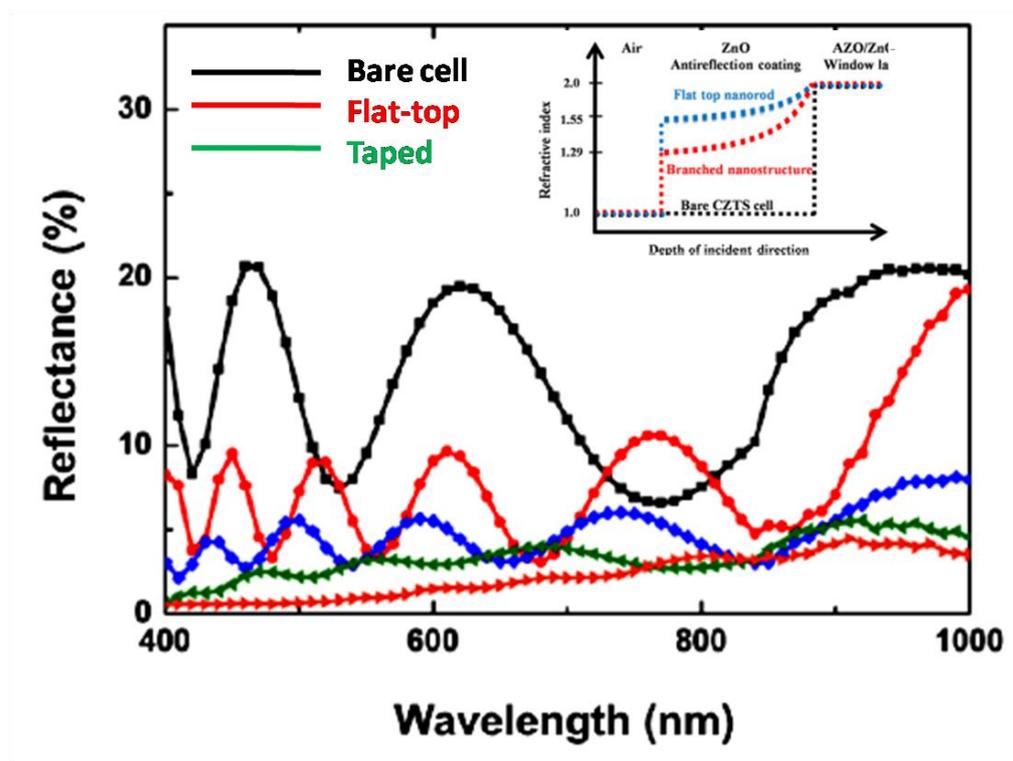


圖 3-11、不同形狀氧化鋅奈米柱之反射率特性

Sample	Substrate	V_{oc} (mV)	FF(%)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)
S1	Glass	476	47.6	22.4	5.5
S2	SS	412	37.8	17.5	1.4
	ZnO/SS	432	40.2	19.5	2.0
S3	Glass	479	48.2	23.8	6.1
S4	SS	362	35.5	16.8	0.8

表 3-1、不同基板可撓式太陽能元件特性

肆、参考文献

1. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2012; 20: 12–20.
2. Z. L. Wang, *Materials Science and Engineering R*, 64 (2009) 33–71.
3. S. Krishnamoorthy and A. A. Iliadis, *Solid-State Electronics*, 52 (2008) 1710–1716.
4. Z. L. Wang, *Materials Science and Engineering R*, 64 (2009) 33–71.
5. S. Krishnamoorthy and A. A. Iliadis, *Solid-State Electronics*, 52 (2008) 1710–1716.
6. A. Hajry, A. Umar, and D. H. Kim, *Superlattices and Microstructures*, 45 (6) (2009) 529–534.
7. C. D. Lokhande, P. M. Gondkar, R. S. Mane, V. R. Shinde, and S. H. Han, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 304–311.
8. R. B. H. Tahar, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 3301–3306.
9. L. Vayssieres, K. Keis, S. Eric Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 105, 3350 (2001).
10. L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, *Chem. Mater.*, 13, 4395 (2001).
11. L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, 15, 464 (2003).
12. L. Vayssieres, K. Keis, S. Eric Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 105, 3350 (2001).
13. Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Iu, B. Mckenzie, and M. J. Mcdermott, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12954 (2002).
14. L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, *Angew Chem. Int. Ed.*, 42, 3031

- (2003).
15. L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, *Nano Letters*, 5, 1231 (2005).
 16. Y. Sun, D. J. Riley, M. N. R. Ashfold, *J. Phys. Chem. B*, 110, 15186 (2006).
 17. K. Yu, Z. Jin, X. Liu, J. Zhao, and J. Feng, *Appl. Surface Sci.*, 253, 4072 (2007).
 18. X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng, and Y. D. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 78, 99 (2002).
 19. Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, and R. P. H. Chang, *Chem. Mater.*, 17, 1001 (2005).
 20. K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 14, 2575 (2004).
 21. A. Wei, W. Sun, C. X. Xu, Z. L. Dong, Y. Yang, S. T. Tan, and W. Hung, *Nanotechnology*, 17, 1740 (2006).