

國立臺灣大學材料科學與工程學系

博士論文

Department of Materials Science and Engineering

National Taiwan University

電鍍銅銦硒薄膜之材料特性、成長行為控制及電化學結

晶行為-應用於銅銦硒太陽能電池

Materials characteristics, growth control,  
electrocrystallization behaviors of the electrodeposited

CuInSe<sub>2</sub> for solar cell applications



黃憲中

Hsien-Chung Huang

指導教授：林招松 博士

Advisor: Chao-Sung Lin, Ph.D.

中華民國 102 年 3 月

March 2013

國立臺灣大學材料科學與工程學系

博士論文

Department of Materials Science and Engineering

National Taiwan University

電鍍銅銦硒薄膜之材料特性、成長行為控制及電化學結

晶行為-應用於銅銦硒太陽能電池

Materials characteristics, growth control,  
electrocrystallization behaviors of the electrodeposited

CuInSe<sub>2</sub> for solar cell applications



黃憲中

Hsien-Chung Huang

指導教授：林招松 博士

Advisor: Chao-Sung Lin, Ph.D.

中華民國 102 年 3 月

March 2013

國立臺灣大學博士學位論文  
口試委員會審定書

論文中文題目：電鍍銅銦硒薄膜之材料特性、成長行為控制與方法及電化學結晶行為-應用於銅銦硒太陽能電池

論文英文題目：Materials characteristics, growth control, electrocrystallization behaviors of the electrodeposited  $\text{CuInSe}_2$  for solar cell applications

本論文係黃憲中君 (D98527018) 在國立臺灣大學材料科學與工程學系、所完成之博士學位論文，於民國 102 年 03 月 15 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：林招松 林招松  
(指導教授)  
呂宗昕 呂宗昕  
李文錦 李文錦  
邱秋燕 邱秋燕  
蔡文達 蔡文達  
陳昇暉 陳昇暉  
楊聰仁 楊聰仁

系主任、所長高振宏 高振宏 (簽名)

## 中文摘要

本論文中利用單槽電鍍法於銅銻硒水溶液系統中製備出具有平整、緻密且符合劑量比之銅銻硒太陽能電池吸收層材料，而製程中的陰極電位、氯化鉀濃度 ( $0 \sim 500 \text{ mmol L}^{-1}$ )、濺鍍鉬基板、鉬基板前處理製程均被證實對所製備的銅銻硒薄膜性質與後硒化結果有重要的影響。另外，不同電位下 ( $-0.65 \sim -0.80 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ) 對銅銻硒化合物之電化學結晶行為與相對應之組成變化也被詳細而有系統地探討。實驗中並嘗試以單槽電鍍銅銻硒薄膜為基礎製作銅銻硒薄膜型太陽能電池，以求能透過電鍍製程的改善進一步提升電池的發電效率及製程穩定性。

實驗結果發現在適當濃度的電鍍液中，ex:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{KCl}$  進行定電位還原，並將還原電位控制在  $-0.5 \sim -0.8 \text{ V}_{\text{SCE}}$  左右時，鍍層含量可控制在  $\text{Cu}/\text{In} = 0.8 \sim 1.0$  及  $\text{Se}/\text{Cu}+\text{In}+\text{Se} \approx 0.5$  左右，含量控制雖然在製作太陽能電池吸收層之 P-N junction 中扮演著電性調控的重要角色，但是高平整性、高鍍層緻密性與成分均勻性才是電鍍法製作銅銻硒薄膜應用於高品質太陽能電池中最重要的條件，而這樣的材料特性在本研究中可藉由選擇適當的還原電位、控制鍍液氯化鉀濃度 ( $0 \sim 300 \text{ mmol L}^{-1}$ )、或利用 Mo 基板的改質製程來達到。氯化鉀一般認為是作為鍍液的導電鹽使用，並不會參予參與陰極反應，然而隨著氯化鉀濃度的上升，溶液中的活性物種 ex:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  於 pH1.55 水溶液中的穩定態，可透過不同機構的引導下，其還原量會產生差異，並導致銅銻硒薄膜成份偏離、在局部區域出現  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  二次相的比例上升、鍍層形貌從平整生長轉向結瘤狀或樹枝狀生長之結果。雖然在鍍層品質會因氯化鉀濃度提高而降低，但隨著氯化鉀濃度高於  $300 \text{ mmol L}^{-1}$ ， $\text{Cl}^-$  與  $\text{In}^{3+}$  會錯合成  $\text{InCl}_n^{3-n}$ ，降低銻硒氫氧化物沉澱機率，並提升鍍浴穩定性。另外，一般電鍍薄膜甚少會隨底材的變化而改變，然而研究發現濺鍍 Mo 基板對電鍍銅銻硒薄膜會帶來明顯且重要的改變，尤其是在為了維持鍍浴穩定的情況下，仍可透過控制基板條件保持高品質的銅銻硒薄膜，結果顯示濺鍍條件除了影響 Mo 基板結晶性外，將此基板做為工作電極置於銅銻硒電鍍液中，其開路電位亦會有系列性的改變，因此在定電位還原的情況下，不同 Mo 基板之過電位的差異進而影響銅銻硒薄膜的成分。此外不同濺鍍 Mo 基板含氧量的變化，亦會大大影響電鍍時的析氫效率，高含氧量 (29 at %) 的 Mo 基板將有利

於生成平整的銅銦硒薄膜。然而由於結晶性較差或是高含氧量的 Mo 基板電阻值較高，ex: 電阻值控制在 13 ~ 580  $\mu\Omega$  cm，因此嘗試利用 Mo 基板的表面改質或電鍍條件的調控，達成平整的電鍍 CIS 鍍層，並維持低電阻之背電極特性，其製程選擇包括了：利用真空製程製作  $\text{MoO}_x/\text{Mo}$  bilayer、300 °C 之熱空氣氧化、及酸性 HCl 溶液鈍化、多段式電位電鍍法於新鮮 Mo 表面。而實驗結果也證實確實有應用上的效益。

以電鍍法為基礎成長的銅銦硒結晶行為目前是較為開放的一個課題，本論文首次利用 TEM 碳膜上進行電鍍實驗，並利用電子顯微鏡直接分析成長初期化合物結晶成長行為，另外並透過數值分析解析其計時電流曲線，發現其為 2D 瞬時成核與 3D 瞬時成核的疊加，從 High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) 及 EDS 成分分析結果顯示銅銦硒在電鍍發生的初期 4 ms， $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  首先生成，並無任何元素態的 Se、Cu、In 等發現，經過 48 ms 後， $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  表面的  $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  濃度下降，相對  $\text{In}^{3+}$  離子濃度增加，最後在  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  核點外側，誘發  $\text{CuInSe}_2$  還原並生成核殼結構，開始主導整個電鍍過程。

關鍵字：電鍍銅銦硒薄膜、導電鹽、循環伏安法、濺鍍鉬電極、析氫反應、電化學成核、太陽能電池

## Abstract

The compact, smooth, with an expectative composition CuInSe<sub>2</sub> electrodeposits used in CIS solar cell were successfully prepared by single-bath CIS solution. Reduction potential, KCl concentration (0 ~ 500 mmol L<sup>-1</sup>), sputtering Mo coated glass, and pretreatment of Mo substrate were found to significantly influence the properties of the deposited CIS and selenized CIS. In addition, the electrocrystallization of CIS at different reduction potentials (-0.65 ~ -0.80 V<sub>SCE</sub>) and corresponding the composition were investigated. This study also attempted to fabricate a CIS solar cell based on the single-bath electrodeposition process for CIS adsorption layer. The improvements of the cell efficiency and reproducibility of electrodeposited CIS layer due to the modified processes were explored as well.

The experimental results indicated that the ratio of Cu to In between 0.8 ~ 1.0 and the ratio of Se to CIS slightly above 0.5 can be obtained potentiostatically at -0.5 ~ -0.8 V<sub>SCE</sub> in the selected CIS solution composed of CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> and KCl. CIS composition plays an important role in the electric properties of PN junction for the solar cell application. However, smooth surface with compact structure and uniform composition were confirmed to be the most important factors that led to the high quality adsorption later for the fabrication of CIS solar cell, especially for the electrodeposition process of CIS. Furthermore, these kinds of materials characteristics of electrodeposited CIS were preferably obtained at optimal deposition potential, appropriate KCl concentration (0 ~ 300 mmol L<sup>-1</sup>), “passivative” Mo substrate and multi-step potential deposition. In general, KCl has been widely used as a conductivity salt owing to its great ionic mobility and does not participate in the cathodic reaction. However, in CIS deposition, KCl was found to enhance the reduction current of individual electroactive species (ex: predominated ion of added salts, likes CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> at pH1.55) in varying degrees by different mechanism. Thus, the electrodeposited CIS results in the composition deviation from stoichiometry, appearance of secondary Cu<sub>2-x</sub>Se phases in local areas causing degradation of the device performance, and compact structure changed to granular or dendritic growth of CIS. Accordingly, the quality of CIS deposits were deteriorated by increasing KCl, though the stability of CIS solution was promoted as the KCl concentration was above 300 mmol L<sup>-1</sup> due to the competitive complexing; that is, complexes are formed between indium ions and chloride ion (InCl<sub>n</sub><sup>3-n</sup>) to avoid the

formation of indium selenide hydroxide suspensions. Furthermore, in common metal electrodeposition, the deposits are hardly influenced by different substrates. However, the sputtering Mo coatings strongly influenced the composition and morphology of the CIS deposits, especially, the deposits obtained from the higher KCl concentration for the purpose of stable electrolyte and without losing the smooth, compact CIS structure. Experimental results indicated that the sputter parameters influence the crystallinity, and the crystallinity of Mo coatings correlated very well of the open circuit potential in the electrolyte for CIS electrodeposition. Consequently, the Cu/In ratio of CIS deposits plated at a constant potential of  $-0.7 V_{SCE}$  varied with the distinct Mo coatings of different overpotentials. Various degree of hydrogen evolution reaction (HER) can also be retarded by the different amount of oxygen content in the Mo coatings. Higher content of oxygen of 29 at % can result in a compact CIS deposit. However the Mo coatings deficient in crystallinities or with higher oxygen content show higher conductivity were generally unfavorable to the electron transfer. Ex: the conductivity of distinct Mo substrate can vary within  $13 \sim 580 \mu\Omega \text{ cm}$ . Therefore, the surface modifications of high conductivity Mo substrates and the newly multi-step deposition were investigated to achieve the compact CIS deposits without sacrificing the electric conductivity. These processes included:  $\text{MoO}_x/\text{Mo}$  bilayer manufactured in vacuum process, oxidation in air atmosphere at  $300^\circ\text{C}$ , Mo passivated in HCl solution, potentiostatic deposition with multi-step. The experimental results have also been established.

However, the study of the electrocrystallization process in CIS electrodeposition is still absent. Here, we employed a new and straightforward approach to study the early electrocrystallization using carbon-coated nickel TEM grids as the substrate for  $\text{CuInSe}_2$  electroplating and directly observed it in the TEM. The potentiostatic current transients of the peak associated with  $\text{CuInSe}_2$  were also evaluated by numerical analysis and showed that the initial stage of deposition included a 2D instantaneous nucleation overlapped with a 3D instantaneous nucleation. High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and EDS reveals that nanocrystalline cubic structure  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  is deposited within the first 4 ms. No elementary Cu, In, Se can be detected. After 48 ms, as  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  around  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  nuclei become depleted,  $\text{In}^{+3}$  is then reduced and the tetragonal  $\text{CuInSe}_2$  nanocrystals start to deposit around the  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  nuclei surface to form core-shell

structures.

Key words: electrodeposition of CIS deposit, supporting electrolyte, cyclic voltammetry, sputtering Mo, hydrogen evolution reaction, electrocrystallization, solar cell





# 總目錄

中文摘要 .....	1
英文摘要 .....	3
總目錄 .....	6
表目錄 .....	9
圖目錄 .....	11
<b>第一章 前言</b> .....	22
<b>第二章 背景資料與文獻回顧</b> .....	25
2-1 太陽能電池簡介 .....	25
2-2 太陽能電池的種類 .....	28
2-3 CIS/CIGS 型太陽能電池 .....	30
2-4 CIS/CIGS 吸收層各種製備方法與其特性介紹 .....	37
2-5 電鍍 CIS/CIGS 半導體電性評估方式 .....	43
2-6 減少 Mo 電極表面析氫策略 .....	44
2-7 CIS 電化學結晶之評估方式 .....	45
<b>第三章 實驗方法與步驟</b> .....	77
3-1 CIS 太陽電池製備 .....	77
3-1-1 Mo 背電極製備 .....	77
3-1-2 電鍍 CuInSe <sub>2</sub> 薄膜 .....	78
3-1-3 硒化熱處理 .....	78
3-1-4 CdS 緩衝層製作 .....	79
3-1-5 i-ZnO/AZO 濺鍍薄膜製作 .....	80
3-2 CIS 太陽電池之材料特性分析 .....	80
3-2-1 顯微結構觀察 .....	80

3-2-2	化學組成與化學能譜分析 .....	81
3-2-3	結晶構造分析 .....	81
3-2-4	薄膜光電性質量測 .....	82
3-3	電化學特性評估 .....	82
3-3-1	循環伏安法 .....	82
3-3-2	陰極掃描法 .....	83
3-3-3	計時電流曲線量測 .....	83
<b>第四章</b>	<b>結果與討論 .....</b>	<b>97</b>
4-1	不同氯化鉀(KCl)濃度對電鍍 CIS 的影響 .....	97
4-1-1	定電位電鍍 CuInSe <sub>2</sub> 薄膜分析 .....	97
4-1-2	電鍍 CIS 於不同濃度 KCl 水溶液中之電化學性質 .....	101
4-1-3	結語 .....	106
4-2	不同結晶性之濺鍍 Mo 底材與電鍍 CIS 薄膜的關係 .....	121
4-2-1	濺鍍參數對 Mo 薄膜材料特性的影響 .....	121
4-2-2	濺鍍 Mo 底材對所沈積電鍍 CIS 薄膜的影響 .....	123
4-2-3	硒化後之電鍍 CIS 薄膜光電性質量測 .....	126
4-2-4	結語 .....	127
4-3	濺鍍 Mo 電極表面鈍化處理對後續電鍍 CIS 薄膜之影響 .....	143
4-3-1	濺鍍 Mo 薄膜電極之水溶液穩定性討論 .....	143
4-3-2	Mo 電極前處理對電鍍 CIS 薄膜的影響 .....	144
4-3-3	多段電位電鍍 CIS 薄膜 .....	147
4-3-4	結語 .....	148
4-4	單槽電鍍 CIS 之電化學結晶研究 .....	169
4-4-1	銻金屬電化學成核機構討論 .....	169

4-4-2 銅金屬電化學成核機構討論.....	171
4-4-3 CIS 電化學成核機構討論.....	172
4-4-4 結語.....	176
<b>第五章 結論</b> .....	<b>201</b>
<b>第六章 未來展望</b> .....	<b>204</b>
<b>參考文獻</b> .....	<b>210</b>



## 表目錄

Table 1- 1 CIGS technology performance metrics .....	21
Table 2-1 Advantages and disadvantages of photovoltaics.....	50
Table 2-2 List of the work functions and thermal expansion coefficients of the selective metals included Pt, Ag, Al, Au, Cr, Ni, Mo, CIS, and soda-lime glass.....	50
Table 2-3 Simulation parameters of conventional CIGS solar cell.....	51
Table 3-1 Experimental flow chart of the electrodeposited CIS solar cell .....	84
Table 4-1 List of the various electrolytes for the cyclic voltammogram study and corresponding uncompensated resistance ( $R_u$ ) measured by electrochemical impedance spectroscopy, EIS .....	107
Table 4-2 Analyses of the CIS deposits potentiostatically electroplated at $-0.7$ V in the plating solutions with different KCl concentrations, including the ratio of Cu to In, Se content, the ratio of the secondary phase to the CIS, the deposit thickness, and the quantity of electricity. Last column shows the elapsed time to form visible suspensions.....	108
Table 4-3 Thermodynamic data and standard potentials for the specific reaction in the ternary Cu+In+Se system at $25$ °C.....	109
Table 4-4 Lists of Mo grain size of different sputtering power and Ar pressure. ....	129
Table 4-5(a) Normalized electric resistivity and (b) Oxygen content of the different Mo coatings .....	130
Table 4-6 Electrochemical parameters obtained from the linear polarization curves	131
Table 4-7 EDS results (at%) of the as-deposited CIS on the various Mo-coated glass substrates.....	132
Table 4-8 OCP results of the as-deposited CIS on the various Mo-coated glass substrates.....	132

Table 4-9 Overpotential values of some common metals [165] .....	150
Table 4-10 Experimental details of different pretreatment on sputtering Mo substrates. The bottom row of each table shows the corresponding EDS results of the as-deposited CIS on the Mo substrates with different pretreatments .....	151
Table 4-11 The Lists of photoelectron lines for Mo 3d5/2 and 3d3/2 .....	152
Table 4-12 Experimental details of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition. This was accomplished by carrying out a short deposition treatment on the Mo electrode, at $-0.0$ V, using the same solution. After the elapsed time, the substrate was removed from the bath, rinsed, and dried, before continuing deposition at $-0.5$ V and followed by $-0.6$ V .....	152
Table 4-13 Corresponding EDS results from table 4-11 .....	153
Table 4-14 Kinetic parameters of the chronoamperometry for In nucleation on a tin oxide electrode.....	178
Table 4-15 Kinetic parameters of the chronoamperometry for Cu nucleation on a tin oxide electrode.....	179
Table 4-16 Fitting parameters of the chronoamperometry results for $\text{CuInSe}_2$ deposition on a carbon-coated nickel TEM grid .....	180
Table 4-17 The change in the deposit composition with the electroplating time when the electroplating was performed potentiostatically at $-0.7$ V .....	181
Table 6-1 Shareing experiences, something you must know .....	209

## 圖目錄

- Fig. 2-1 Schematic diagram of solar cell: (a) the electron-hole pairs are generated by sun light (photons), (b) free carriers have diffused across the pn junction....52
- Fig. 2-2 The example of the current-voltage characteristic of solar cell [2].....53
- Fig. 2-3 Simple solar cell circuit model,  $I_{dipole 1}$  represents the ideal diode;  $I_{dipole 2}$  represents the recombination current with the ideality factor of 2 [30] .....53
- Fig. 2-4 Best efficiency for various cell technologies measured under standard laboratory test conditions. Courtesy of Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL) .....54
- Fig. 2-5 Structure of buried-contact Si solar cell [31] .....55
- Fig. 2-6 Schematic representation of the density of electronic state distribution in  $\alpha$ -Si:H showing the conduction band edge ( $E_c$ ), the valence band edge ( $E_v$ ), the extended states, tail states, and defect states [30].....55
- Fig. 2-7 Schematic representation of High-Rate Vapor Transport Deposition which developed by First Solar [2,41] .....56
- Fig. 2-8 Crystal structure of chalcopyrite ABX<sub>2</sub> unit cell, the arrows and the denoted in-plane and out of plane directions show the anion displacements relative to the tetrahedral structure .....56
- Fig. 2-9 Band gaps of ternary chalcopyrite semiconductors with varying average lattice constant ( $2/3a+1/6c$ ) [46-52] .....57
- Fig. 2-10(a) Ternary phase diagram of the Cu-In-Se system, (b) Pseudobinary In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se equilibrium phase diagram denoted from the tie-line in Fig.2-10(a).  $\alpha$  is attributed to the chalcopyrite phase,  $\beta$  is the order defect phase (ODC) and  $\delta$  is the high temperature sphalerite phase [54] .....58
- Fig. 2-11 Representation of the composition of n-type (●) and p-type (○) samples with larger deviations from stoichiometry in the ternary phase field around CuInSe<sub>2</sub> (■) [55].....59
- Fig. 2-12 Electronic levels of intrinsic defects in CuInSe<sub>2</sub>. The height of the histogram columns in the right side represents the spread in the experimental data [56]

.....	59
Fig. 2-13 Adsorption coefficient of distinct solar cells with varying photon energy...	60
Fig. 2-14 SEM cross-sectional images of coevaporated CIGS adsorption layer on the bi-layer Mo substrate [24] .....	60
Fig. 2-15 Schematic diagram of CIGS solar cell .....	61
Fig. 2-16 Reflectance spectrum of the selective metals included Al, Cr, Mo, Ni, and Ag [65].....	62
Fig. 2-17 Quantum efficiency of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cells, $x=0, 0.24, 0.61$ .....	62
Fig. 2-18 Schematic diagram of spike-type and cliff-type conduction band offset, courtesy of Jim Sites, Colorado State University .....	63
Fig. 2-19(a) Band diagram of CIS and CGS solar cell at thermal equilibrium; (b) corresponding simulated J-V curve in Fig. 2-19(a) .....	64
Fig. 2-20 Current-voltage characteristics of CIGS solar cells with no treatment, Cd PE treatment, and CdS layer. All have ZnO window layers [81] .....	65
Fig. 2-21 SIMS profile of Cd, Cu and Se in $\text{CuInSe}_2$ thin films. Baseline refers to the as-grown film. The Cd PE treatment was done at $70^\circ\text{C}$ for 4 min [82].....	65
Fig. 2-22(a) Band diagram of CIGS solar cell with AZO and ITO conductive later, the electron affinity ( $\chi$ ) of ITO varying from 4.5 to 4.8; (b) corresponding simulated J-V curve in Fig. 2-23(a).....	66
Fig. 2-23 J-V characteristics of CIGS solar cell fabricated with i-ZnO layer of varying thickness [93].....	66
Fig. 2-24 Deposition data of co evaporation CIGS adsorption layer [24].....	67
Fig. 2-25 Ellingham diagram for the formation of one mole of $\text{CuInSe}_2$ by elenisation of $\text{Cu}+\text{In}$ , $\text{In}_x\text{Se}/\text{Cu}$ , and $\text{Cu}_x\text{Se}/\text{In}$ precursors and solids state reaction of $\text{Cu}_x\text{Se}$ and $\text{In}_x\text{Se}$ binaries. Reaction definitions given in right text [103].....	68
Fig. 2-26 Percent $\text{H}_2\text{Se}$ decomposed at various temperatures as a function of time at $P=$ $475\pm 15$ Torr [104].....	69
Fig. 2-27 Possible reaction pathways of absorber formation in the SAS method [106] .....	70

Fig. 2-28 Phase diagram of Cu-Se, In-Se, and Cu-In-Se [108] .....	71
Fig. 2-29 Schematic diagram for deposition domains in the Cu-In-Ga-Se system for elemental layer and binary compound layers [20].....	72
Fig. 2-30 Evolution of efficiencies on the single bath electrodeposited CIS/CIGS solar cell, black symbols correspond to as-deposited CIS with metals readjustment by coevaporation.....	72
Fig. 2-31 Pourbaix diagram Ga in 25°C water solution.....	73
Fig. 2-32 Band diagrams at the interface between a semiconductor and the electrolyte containing a redox couple, under the condition of dark and illumination [126] .....	74
Fig. 2-33 Band positions of several semiconductors in contact with aqueous electrolytes at pH 1. The energy scale is indicated in electron volts using either the normal hydrogen electrode (NHE) or the vacuum level as a reference. The CIGS semiconductor and the corresponding general redox couple (Cu/Cu <sup>2+</sup> ) are presented as blue color [127].....	75
Fig. 2-34 PEC signal observed for different CIS layers deposited at different cathodic potentials (vs. Ag/AgCl) [129] .....	76
Fig. 3-1 Schematic diagram of CIS solar cell.....	85
Fig. 3-2 RF sputter used for Mo thin film deposition.....	86
Fig. 3-3 Experimental set-up for the electrodeposition of CIS film .....	87
Fig. 3-4 Schematic diagram of semi-closed graphic box for the CIS selenisation [106] .....	88
Fig. 3-5 Vacuum quartz furnace for the CIS selenisation .....	88
Fig. 3-6 Experimental set-up used for the selenisation of CIS deposits by evaporation of Se .....	89
Fig. 3-7 Evaporation system for the CIS selenisation.....	90
Fig. 3-8 Layout of the PID controller .....	91
Fig. 3-9 Heating profiles for the CIS selenisation by evaporation of Se.....	92



Fig. 3-10 SEM cross-sectional images of selenized ED CIS with different amount of evaporated Se. (a) 1 g, (b) 2g, (c) 5 g .....	93
Fig. 3-11 Typical laboratory apparatus for chemical bath deposition of CdS [2].....	93
Fig. 3-12 SEM image of CBD CdS deposited at 73°C after 12 min.....	94
Fig. 3-13 (a) Transmission spectrum and (b) corresponding adsorption edge of CBD CdS deposited at 73°C after 12 min.....	94
Fig. 3-14 RF sputter system used for i-ZnO and AZO deposition .....	95
Fig. 3-15 Adsorption edge of RF sputtered i-ZnO and AZO (2 wt% Al doped ZnO) .	96
Fig. 4-1(a) SEM surface micrographs of the CIS deposits plated at different KCl concentrations, and (b) the corresponding cross-sectional structure of the CIS in Fig. 4-1(a) .....	110
Fig. 4-2(a) SEM micrograph of the as-deposited CIS and the corresponding AES mapping of (b) Cu, (c) In (c), and (d) Se .....	111
Fig. 4-3 XRD patterns of the CIS deposits plated at different KCl concentrations...	112
Fig. 4-4 (a) The CIS solution stability test by which the elapsed time for the formation of visible suspensions in the clear, glaucous CIS solution is recorded. The test solutions are statically stored in room temperature air. (b) SEM morphology and (c) corresponding XRD pattern of precipitations.....	114
Fig. 4-5(a) Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + x mmol L <sup>-1</sup> KCl, where x = 0 or 500. (b) Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + 500 mmol L <sup>-1</sup> KCl or 250 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	115
Fig. 4-6 Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of (a) 25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + x mmol L <sup>-1</sup> KCl and (b) 25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + x mmol L <sup>-1</sup> KCl, where x = 0 or 500 .....	116
Fig. 4-7 Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of (a) 11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> + x mmol L <sup>-1</sup> KCl, (b) 11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + x mmol L <sup>-1</sup> KCl, where x =0 or 500.....	117

Fig. 4-8(a) Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of 11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> +25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + x mmol L <sup>-1</sup> KCl, where x = 0 or 500. (b) Anodic stripping of several deposits obtained under different experimental conditions: (A)~(C) 11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> +25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + x mmol L <sup>-1</sup> KCl, where x = 100, 300, 500; E <sub>dep</sub> -0.7 V; time 600 s. (D) Selenized CIS without KCN treatment (Cu: 22.5 at%, In: 25.5 at%, Se: 52 at%).....	118
Fig. 4-9 Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode and the Mo-coated glass electrode in the solution composed of 11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> +25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + 500 mmol L <sup>-1</sup> KCl.....	119
Fig. 4-10 Cathodic polarization curves of the Mo-coated glass substrate in the various KCl solutions at pH 1.55 .....	120
Fig. 4-11(a) XRD patterns of the Mo coatings sputtered at 3 mTorr and sputtering powers ranging from 100 to 170 W; (b) XRD patterns of the Mo coatings sputtered at 115 W and Ar pressures ranging from 3 to 11 mTorr.....	133
Fig. 4-12 Cross-sectional TEM micrographs of the Mo coating sputtered at (a)115 W, 11 mTorr and (b) 170 W, 3 mTorr.....	134
Fig. 4-13(a) SEM surface morphology of the electrodeposited CIS on different Mo coatings, and (b) the corresponding cross-sectional structure of the CIS in Fig. 3(a).....	135
Fig. 4-14 Cathodic polarization of the various Mo coatings in pH1.55 HCl solution: (a) the effect of the sputtering power at a Ar pressure of 11 mTorr (b) the effect of the Ar pressure at a sputtering power of 115 W.....	136
Fig. 4-15 SEM surface morphology and cross-sectional image of the selenized CIS deposits on the Mo-coated glass sputtered at (a) 150 W, 3 mTorr and (b) 115 W, 11 mTorr.....	137
Fig. 4-16(a) XRD patterns of the CIS electrodeposits on the Mo-coated glass substrates sputtered at 3 mTorr and different sputtering powers; (b) XRD patterns of the as-deposited and selenized CIS on the Mo coating sputtered at 150 W, 11 mTorr .....	138
Fig. 4-17 XRD patterns variation of the as-deposited CIS, after selenisation, and post	

etching of selenized sample in 5 wt% KCN solution for 3 min .....	139
Fig. 4-18 Open circuit potential evolution of the Mo-coated glass substrates with the electroplating time in the CIS electrolyte .....	140
Fig. 4-19 Open circuit potential evolution of the Mo-coated glass substrates in 10 mmol L <sup>-1</sup> CuSO <sub>4</sub> solution with and without the white light illumination .....	141
Fig. 4-20 Optical absorption edges of the electrodeposited CIS measured by the UV/VIS/NIR Spectrophotometer.....	142
Fig. 4-21 Potential-pH equilibrium diagram for the molybdenum-water system at 25 °C [73].....	154
Fig. 4-22 SEM micrographs of as-deposited CIS layer on Mo substrates. The Mo substrates had immersed in 0.7 mol L <sup>-1</sup> HCl solution of different times. (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, and (f) 25 min. The left column is plane view images and the right column is cross-sectional images .....	156
Fig. 4-23 The effect of immersion time of Mo substrate to the composition of electrodeposited CIS films and their corresponding electrochemical properties during deposition such as, the OCP value and R <sub>u</sub> resistance. The OCP and R <sub>u</sub> resistance were measured at the beginning of deposition in plating solution .....	157
Fig. 4-24 XRD results of electrodeposited CIS on Mo substrates with various immersion times.....	158
Fig. 4-25 XPS depth profiles of electrodeposited CIS on Mo substrates with various immersion times: (a) 5, (b) 15, (c) 25 mins .....	158
Fig. 4-26 XPS spectrum of Mo 3d <sub>5/2</sub> and 3d <sub>3/2</sub> after acid immersion treatment.....	159
Fig. 4-27 SEM micrographs of as-deposited CIS layer on Mo substrates. The Mo substrates had annealed at 300 °C of different times. (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, and (f) 25 min. The left column is plane view images and the right column is cross-sectional images.....	161
Fig. 4-28 The effect of annealing time of Mo substrate to the composition of electrodeposited CIS films and their corresponding electrochemical properties	

during deposition such as, the OCP value and  $R_u$  resistance. The OCP and  $R_u$  resistance were measured at the beginning of deposition in plating solution ..... 162

Fig. 4-29 SEM micrographs of as-deposited CIS layer on Mo substrates. The  $MoO_x$  layers had deposited Mo substrate by R.F. sputtering of different Ar/ $O_2$  flows. (a) 6/0 sccm, (b) 6/1 sccm, (c) 6/2 sccm, (d) 6/3 sccm. The left column is plane view images and the right column is cross-sectional images ..... 164

Fig. 4-30 The effect of  $O_2$  flow of  $MoO_x$  layers to the composition of electrodeposited CIS films and their corresponding electrochemical properties during deposition such as, the OCP value and  $R_u$  resistance. The Ar flow during the sputter process of  $MoO_x$  is set as 6 sccm. The OCP and  $R_u$  resistance were measured at the beginning of deposition in plating solution ..... 165

Fig. 4-31 SEM images of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition. This was accomplished by carrying out a short deposition treatment on the Mo electrode, at  $-0.0$  V, using the same solution. After the elapsed time, the substrate was removed from the bath, rinsed, and dried, before continuing deposition at  $-0.5$  V and followed by  $-0.6$  V. The experimental details are listed in Table 4-12 ..... 166

Fig. 4-32 Corresponding SEM cross-sectional images of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition in Fig. 4-31 ..... 167

Fig. 4-33 Composition variations of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition. The experimental details are listed in Table 4-12..... 168

Fig. 4-34 Cyclic voltammograms on a tin oxide electrode in the solution composed of  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ ..... 182

Fig. 4-35 The potentiostatic current density transients for the deposition of In on tin oxide electrode at different potential, ( $\square$ ) $-0.93$  V, ( $\triangle$ )  $-0.96$  V, ( $\diamond$ )  $-1.00$  V, ( $\circ$ ) $-1.05$  V. The corresponding fitting results are shown in solid line..... 183

Fig. 4-36 The falling part of the current density transients for the deposition of In from Fig. 4-35, according to the Cottrell's equation linearity for diffusion controlled. The symbols are experimental values and the lines represent the linear adjustments ..... 183

- Fig. 4-37 A comparison of the theoretical non-dimensional plots,  $(j/j_m)^2$  vs.  $(t'/t_m')$  for instantaneous equation and progressive equation (solid line) nucleation with experimental data of the potentiostatic transients from Fig. 4-35. The imposed potentials were: ( $\square$ )  $-0.93$  V, ( $\triangle$ )  $-0.96$  V, ( $\diamond$ )  $-1.00$  V, ( $\circ$ )  $-1.05$  V..... 184
- Fig. 4-38 SEM micrographs of the In electrodeposits on a tin oxide electrode. The imposed potentials were (a) $-0.93$ , (b)  $-0.96$ , (c)  $-1.00$ , and (d)  $-1.05$  V for 1 min ..... 185
- Fig. 4-39 Cyclic voltammograms on a tin oxide electrode in the solution composed of  $11\text{mmol L}^{-1} \text{Cu}^{2+} + 500\text{ mmol L}^{-1} \text{KCl}$  ..... 186
- Fig. 4-40 The potentiostatic current density transients for the deposition of Cu on tin oxide electrode at different potential, ( $\square$ ) $-0.33$  V, ( $\triangle$ )  $-0.40$  V, ( $\diamond$ )  $-0.47$  V, ( $\circ$ ) $-0.54$  V. The corresponding fitting results are shown in solid line..... 187
- Fig. 4-41 The falling part of the current density transients for the deposition of Cu from Fig. 4-40, according to the Cottrell's equation linearity for diffusion controlled. The symbols are experimental values and the lines represent the linear adjustments ..... 187
- Fig. 4-42 A comparison of the theoretical non-dimensional plots,  $(j/j_m)^2$  vs.  $(t'/t_m')$  for instantaneous equation and progressive equation (solid line) nucleation with experimental data of the potentiostatic transients from Fig. 4-40. The imposed potentials were: ( $\square$ ) $-0.33$  V, ( $\triangle$ )  $-0.40$  V, ( $\diamond$ )  $-0.47$  V, ( $\circ$ ) $-0.54$  V..... 188
- Fig. 4-43 SEM micrographs of the Cu electrodeposits on a tin oxide electrode. The imposed potentials were (a)  $-0.33$  V, (b)  $-0.40$  V, (c)  $-0.47$  V, and (d)  $-0.54$  V for 1 min..... 189
- Fig. 4-44 Cyclic voltammograms for the carbon-coated nickel TEM grids in contact with the plating solution employed for  $\text{CuInSe}_2$  deposition (black solid line). This solution composed of  $13\text{ mmol L}^{-1} \text{CuCl}_2$ ,  $27\text{ mmol L}^{-1} \text{InCl}_3$ ,  $25\text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{SeO}_3$  and  $300\text{ mmol L}^{-1} \text{KCl}$ . Also shown are anodic stripping of potentiostatical ED deposits at  $E = -0.2$  V (red dash) and  $E = -0.7$  V (blue dot) acquired in the same plating solution ..... 190
- Fig. 4-45 Cathodic branches of the CVs for  $\text{CuInSe}_2$  deposition at various scan rates. The insert shows the peak current density as a function of scan rate ( $v^{1/2}$ ) for

peak C1 and C2.....	191
Fig. 4-46 The current density transients for the deposition of CuInSe <sub>2</sub> on carbon-coated nickel TEM grids at different potentials .....	192
Fig. 4-47(a) The current density transients for the deposition of CuInSe <sub>2</sub> on carbon-coated nickel TEM grids at different potentials. (b) The current transient fitting results (green circle) for experimental data of E= -0.65 V (black solid line) and a corresponding deconvoluted nucleation curve including DL charging (red short dash), 2D instantaneous nucleation (blue dot), and 3D instantaneous nucleation (pink dash). All the simulated parameters are shown in Table 4-16. The insert in Fig. 4-47(a) shows the current transient results for experimental data of E = -0.65 V with longer record time .....	194
Fig. 4-48 TEM bright field images of CuInSe <sub>2</sub> deposited on carbon-coated nickel TEM grids at E= -0.65 V, growth time varied from 4 ms to 8000 ms. All images with a scale bar of 200 nm .....	195
Fig. 4-49 CuInSe <sub>2</sub> deposited on carbon-coated nickel TEM grids at E= -0.65 V after 48 ms shows a smaller uniform-distributed particles and larger core-shell structure. (a) In TEM bright field image. (b)~(d) HAADF images with different magnification. (e)~(f) HAADF signals and EDS line profiles taken from fig. 4(d) .....	197
Fig. 4-50 Schematic crystal structure and corresponding reciprocal lattice of Cu <sub>2-x</sub> Se and CuInSe <sub>2</sub> . The plane (002) of Cu <sub>2-x</sub> Se denoted by red arrow and plane (200) of CuInSe <sub>2</sub> denoted by green arrow is used for identification of this both structure .....	197
Fig. 4-51 (a) HRTEM images of core-shell structure deposited on carbon-coated nickel TEM grids at E= -0.65 V, growth time was 45 ms. (b)-(j) The images of the respective fast Fourier transforms in fig. 6(a) .....	198
Fig. 4-52 Raman spectrums of electrodeposited films at E= -0.65 V, growth time varied from 4 ms to 8000 ms .....	199
Fig. 4-53 Schematic diagram of CuInSe <sub>2</sub> nucleation and growth model on carbon-coated nickel TEM grids.....	200

Fig. 6-1 ED CIS Cell efficiency compared between two adsorption layer processes: a compact structure process and a loss structure process .....207

Fig. 6-2 SEM cross-sectional images of a ED CIS cell with compact structure process (a)  $\times 1500$ , (b)  $\times 1000$  magnification .....208



## 第一章 前言

隨著人類演進、社會發展，台灣產業也隨著時間逐漸變化，從早期的農業經濟、石化鋼鐵內需市場、成功轉型成高科技電子產業，創造台灣的經濟奇蹟。今天，產業風向球轉向了綠色能源經濟，台灣也不例外，而又以太陽能電池最為主要。在2011年第一季，矽晶圓太陽能電池模組普遍報價在每瓦1.5美金左右，接近台灣平均電價，2012年第一季，政府宣佈平均電價調漲近30%，往後發電成本可預期的將會逐年提高，儘管太陽能發電成本已經降至市電水準，但目前為止仍未能大量普及，主要原因不外乎是短期的景氣低迷及德、義、西班牙等歐洲太陽能板採購大國取消或是降低補貼；長遠來看，太陽能供電的不穩定性及過低的發電效率，導致無法即時的取代現有能源，且因為太陽能電池賣的是「未來的電」，期初投資的成本大，導致消費者對於數年間無法回收的不確定性明顯卻步。美國能源部(Department of Energy, DOE)所規劃的 Solar Energy Technologies Program 2008 ~ 2012計畫[1]，即著眼於此課題，急欲開發更新一代價格更為低廉的太陽能電池， $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS)薄膜型太陽能電池即為其中一種，CIGS太陽能電池具有直接能隙、較寬的吸收光譜、高材料使用率及薄膜應用等效益[2-7]，具有成為新一代太陽能電池的潛力，目前世界上最高效率之CIGS太陽能電池是由德國太陽能暨氫能研究機構ZSW所開發成功，其主吸收層是使用真空共蒸鍍的方法製作，效率達20.3%[8]。

美國能源部於2008年所公佈的CIGS發展計畫中，將未來應用研究目標朝向五個方向：效率提升、成本降低、生產方式的改變、穩定度及成長速率，相關數據如表1-1所示，值得注意的是在表訂目標2015年時，設定模組成本將低至每瓦1美金左右，然而在2011年，工研院Industrial Economics & Knowledge Center (IEK)發表的CIGS模組成本仍徘徊在每瓦1.8美金左右，依照這個價格，距離大量商業化仍有一段距離，目前CIGS模組成本偏高的主要原因是，工業化製程皆採用共蒸鍍或濺鍍真空系統，真空系統除了設備造價高昂外，其材料利用率也偏低，嚴重影響CIGS中少量元素銻及鎘的購置成本，因此目前業界及學術界，都亟欲開發非真空製程技術來降低CIGS的生產成本。非真空製作CIGS吸收層依照製程方法主要可分為兩大類；(1)化學水浴法(chemical bath



deposition) [9-13]: 細分又分為solution-based [9-11], 即利用溶劑溶解銅銦鎵三元鹽類前驅物後, 直接在高溫硒蒸氣下, 還原成CIGS化合物, 或是particle based [12-13], 利用奈米級銅銦鎵氧化物混合後在硒化氫還原性氣氛下, 還原成CIGS化合物。此法在控制CIGS成份上十分方便, 且製程簡單, 較常見的困難點在於孔隙率高, 還原程度控制及殘留雜質; (2)電鍍法(electroplating) [14-20], 主要利用電化學方法以同一杯電鍍液(single bath deposition)同時還原四元金屬或分層(layer by layer)還原來生成CIGS薄膜, 電鍍液本身相對低廉穩定, 較前者不需要昂貴的奈米級金屬前驅物, 並可利用即時監控系統隨時控制金屬離子濃度, 材料使用率高, 工業界已廣泛應用的夾片或滾捲式連續電鍍線除了可滿足大尺寸化及高生產效率外, 還可將CIGS太陽能電池應用在軟性基板上面, 非常具有工業化大量生產及生活應用化的潛力。電鍍CIGS/CIS太陽能電池已被證實是性能不錯的太陽能電池材料, 採用single bath製程, 其效率可達8.7%以上 [21-22], 如果採用電鍍前驅薄膜輔以後蒸鍍修飾, 其效率可高達15.4% [23], 然而其最大的問題在於薄膜形貌的控制上, 大大地限制了其實用性, 目前文獻中大部分的電鍍CIGS/CIS薄膜, 在未添加額外有機類添加劑的情況下, 各種不同類型主鹽類( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )所電鍍出的薄膜大致上呈現結瘤狀形貌, 不利於元件上的製作與效率的提升。基於以上理由, 為了得到平整、均勻、且再現性極佳的薄膜, 尋求其他不需要額外添加劑, 且方法簡單、容易製作的製程方法, 是本論文的研究重點。

本論文在4-1節中將提出一種方便、簡單, 且快速的電鍍法, 同時共鍍 $\text{CuInSe}_2$ (CIS)三元化合物, 製得具有平整、成分可控且經過硒化製程後可生成大尺寸晶粒的CIS吸收層, 並探討KCl的添加對電化學行為的影響, 並搭配相對應的鍍層形貌與溶液穩定性。而在4-2節中將討論不同濺鍍製程之Mo基板對電鍍CIS薄膜各種材料特性深入而有系統的分析與探討, 了解影響CIS薄膜成長的關鍵因素, 並尋求得到最佳效率的製程條件。為提高Mo電極導電性, 以期能進一步提升電子傳導, 4-3節中即探討除了控制Mo基板條件外, 對Mo基板做適當的後處理、及電鍍參數的調控, 亦能促進獲得高品質CIS薄膜。最後, 於4-4中節嘗試利用於TEM碳膜上電鍍, 探討三種還原物種同時在陰極還原時的電化學結晶行為, 並分析其各種電化學動力學參數, 探討其結晶行為與對相對應成分的關係。本研究同時包含了整個元件的完成, 參考結構是根據美國再生能源實驗室所發表之

CIGS元件[24]。

Table 1-1 CIGS technology performance metrics [1]

Parameter	Present Status (2007)	Future Goal (2015)
Commercial module efficiency	5%–11%	10%–15%
Champion device efficiency	19.5%	21%–23%
Module cost (\$/W <sub>p</sub> )	Not established, estimated <\$2/W <sub>p</sub>	~\$1/W <sub>p</sub>
\$/watt installed cost	\$5–12/W <sub>p</sub> (similar to other flat-plate technologies)	\$3/W <sub>p</sub>
Reliability goal	0% to 6% annual degradation in pilot arrays	<1% annual power loss for commercial product
Overall process yield	Not available	>95%
New manufacturing methods	Pilot Flexible “roll-to-roll” manufacturing at Global Solar (initially packaged as a glass-to-glass laminate)	Develop new encapsulation schemes and appropriate accelerated life testing for flexible and rigid modules
Deposition rate and cell thickness	5 μm/h, 1.25–3 μm CIGS absorber thickness	30–40 μm/h <1 μm CIGS absorber thickness



## 第二章 背景資料與文獻回顧

### 2-1 太陽能電池簡介

由於石化能源的逐漸減少，尋求更經濟、有效率的綠色能源一直是各界所關心的課題，舉凡各種照明、數位產品、冰箱、生活必需品、交通工具、學校、醫院等有關於人類發展所必要的工具，都需要電能以維持其有效的運作。世界不停的再進步，能源的需求量也持續上升，從不同國家的人類發展指數(HDI)與能量消耗量不難看出，越是進步的國家，其所消耗的能源越大[25]，從發電方法與種類的觀點切入亦不難發現其相似之處，1831年 M. Faraday 發明了機械轉動的方式生成電，開啟了人類使用電的開端，經過了 50 年左右，也就是 T. Edison 發明了電燈及直流電源推波助瀾之第二次工業革命後，電力的大規模應用才有十足進步，起初在 1881 年 Siemens 參與了第一個商業用的供電發電機，當時還是利用水力發電，兩年不到 Edison 開始了第一個蒸氣發電站提供倫敦街上的夜間照明，十年後，General Electric 利用尼加拉瓜瀑布與交流電技術，蓋了一個可以提供數哩外水牛城城市用電的大規模發電廠。20 世紀中期人類文明蓬勃發展，用電量劇增，1942 年，E. Fermi 在芝加哥大學，堆成了第一座核反應器(Chicago Pile)，也證實人類可以自由控制核反應的進行，此後石化與核能發電主宰了 20 世紀末的能源供應。直到近年，全球暖化的緣故，石化能源開始備受質疑，核能的不安定性更在日本 2011 年福島核災後受到極大的注目，在今年 2012 年夏天，日本甚至完全停止了全國 50 座商業核子發電廠，而日本核能發電約佔總發電量的 26%，這些原因導致各種替代能源變的格外重要，其中包括了：生質能源、地熱、風力、潮汐、海水溫差發電、太陽能等。太陽能算是各種替代能源中，發展早且算是有市場規模的一種，且具有特殊的不可取代性。太陽能需要耗費大量的日照面積、且發電效率不高，在短時間內並不能夠取代現有的主流能源，不過相較於其他替代能源，太陽能電池擁有可小規模獨立發電的特性，常見的太陽能電池可應用於需要在應急或提供小高率電源的使用場合，包括作為手機的充電器、提供各種電子裝置運作等。對於處於偏遠郊區、無電力線覆蓋區域的家庭、個體戶而言，也是一個乾淨且無污染的能源選擇，除了小型家庭用電與特殊的外太空用途之外。在某些大城市也利用太陽能發電來穩定夏日的尖峰用電所需的瞬間能

量，另外對於某些日照強烈的地區及廣大的沙漠地帶也有利於發展大型太陽能電廠的潛力[26-28]，表 2-1 中整理了有關太陽能電池的優缺點。

一般而言太陽能電池的原理是根據光電效應(photoelectric effect)，入射光子利用半導體能階的特性將能階中的電子激發產生電子電洞對，並讓電子電洞對在複合(recombination)前被分開，而產生光電流，圖 2-1(a)為半導體受光激發產生電子電洞對的示意圖[2]。材料的能隙大小、直接能隙與否是影響電池性能的重要因素，為了吸收太陽光中紫外到近紅外光的區間，過大的能隙寬對光線吸收不利，過小的能隙寬亦會增加再結合的機率，降低光電流的生成[29]。受光激發的電子與電洞是透過pn junction的內建電場分離傳導至負載而產生電流，如圖 2-1(b)所示。在受光的情況下，考慮其為理想狀態，負載之電壓與電流的關係就如同一個理想二極體外加一個光電流平移項  $I_{ph}$ ，不過由於二極體定義正電流方向是 P 到 N 型，所以光生電流因為內建電場的分離緣故，在以下公式中是呈現負的電流：

$$I = I_{ph} - I_0(e^{V/V_T} - 1) \quad (2.1)$$

其中  $I_0$  為二極體的飽合電流， $I_{ph}$  為光激發生成之光電流， $V_T = kT/q$  為熱電壓(thermal voltage)， $k$  為波茲曼常數， $T$  為溫度， $q$  為電子電荷。當電池兩極用導線聯通短路的情況下， $V = 0$ ，則可得到短路電流  $I_{sc} = -I_{ph}$ ，反之在開路情況下  $I = 0$ ，則可得到開路電壓  $V_{oc}$  為：

$$V_{oc} = V_T \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right) \quad (2.2)$$

而太陽電池輸出的功率就是電流和電壓的乘積：

$$P = IV = I_{ph}V - I_0V(e^{V/V_T} - 1) \quad (2.3)$$

由於二極體特性的緣故，太陽電池輸出的功率並非是個固定值，而是會有一個極大值  $P_{max}$ ，可以利用  $dP/dV = 0$  來決定，如圖 2-2 所示。太陽電池的效率(cell efficiency)就是指太陽電池將入射光的功率  $P_{in}$  轉換成最大輸出之電功率的比例，也就是：

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (2.4)$$

一般的太陽電池的效率量測，都是使用固定日照輻射度(irradiance)為  $P_{in} = 1000 \text{ W m}^{-2}$  之類太陽輻射固定光源，即 AM 1.5 大氣質量。AM 是 air mass 的縮寫，也就是大氣質量的意思。由於太陽入射到地球不同維度的天頂角不同（入射光線與地面法線的夾角），也即光程不同，因此相對的等效大氣質量也不同。用公式  $AM \approx 1/\cos(z)$ ， $z$  為天頂角可知，AM1.5 對於與天頂角  $48.2^\circ$ ，包括中國，歐洲，美國在內的大部分國家都處在這個中緯度區域。因此一般地表上的太陽光譜用都用 AM1.5。實際的太陽能電池中，照光後之電流電壓曲線並不會如圖 2-2 這般的方正， $I_{\max}$  或  $V_{\max}$  往往小於理想情況，因此在討論太陽能電池的品質時，往往會引入填充因子 Fill factor (FF) 來表示一個元件的品質，方程式如下：

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.5)$$

造成 FF 下降的原因不外乎下列狀況並分別示於圖 2-3：(i) 串聯電阻(series resistance)：半導體、金屬電極本身、或是層間的接觸電阻，串聯電阻過大會使得 FF 及效率下降，並減低  $I_{sc}$ ，但不會對  $V_{oc}$  帶來影響；(ii) 並聯電阻(shunt resistance)：光電流產生部分光電流後透過其他電流通路複合，如晶界、元件邊緣、晶體表面，此部分光電流常定義為太陽電池的漏電流，也就是當分流電阻越小，就表示漏電流越大，常反映出  $V_{oc}$  減小，效率降低，而並聯電阻相較於串聯電阻而言，對效率的影響較小；(iii) 空乏區內因為缺陷或是深能階(deep level)發生 recombination 或 generation current，而表面懸浮鍵(dangling bond)發生 surface recombination，也會造成所謂的漏電流，因此圖中引入了 ideality factor 2 的 non-ideal diode 去擬合整個等效電路。如果將理想二極體外加以上三點因子，則太陽電池的電流-電壓關係則可寫成[30]：

$$I = I_{ph} - I_{01}(e^{V+IR_s/V_T} - 1) - I_{02}(e^{V+IR_s/V_T} - 1) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (2.6)$$

其中  $I_{01}$  是理想二極體的飽合電流， $I_{02}$  是 ideality factor 2 的再結合電流， $R_s$  是內建串聯電阻， $R_{sh}$  是並聯電阻， $V_T = kT/q$ 。

## 2-2 太陽能電池的種類

根據材料特性及應用範圍的不同，太陽能電池可分為兩大類，分別為矽基太陽能電池(silicon-based solar cell)以及薄膜型太陽能電池(thin film solar cell) [2,30]。前者以單晶及多晶矽作為吸收層，而後者則可依材料的不同再分為矽薄膜型以及 2-6 族 3-5 族型太陽能電池，近二十年來這兩大類之太陽能電池最高效率的演變如圖 2-4 所示，另外一種薄膜型太陽能電池 CIGS 則在 2000 年左右效率突破 19 %，其價格與效能優勢與多晶矽差異縮小，在近年來格外受到重視，以下即分別對這兩類太陽能的特性加以介紹與說明：

- (1) 矽基太陽能電池：材料選用上大致可分為 CZ(Czochralski)法所拉成之單晶矽以及鑄造多晶矽，多晶矽內的結晶缺陷使得電池效率略遜於單晶矽，不過由於成本相對低廉，目前商業用結晶矽佔了九成以上。矽基太陽能電池，利用 P 型矽晶片當基板，以熱擴散磷的方式製作出同質接面 pn junction。圖 2-5 為典型矽基太陽能電池結構示意圖[31]。由於矽對太陽光波長的反射率大概在 34 ~ 54 %左右，高反射是影響矽太陽電池效率的重要因素，1974 年 Haynos 等人首次成功的利用鹼性蝕刻液對矽晶表面做異相性蝕刻(anisotropical etching)製作出金字塔型的表面結構以減少光的反射，並將矽太陽能電池的效率從 15 %左右突破至 17 % [32]。由於矽基為非直接能隙，吸收層寬度往往大於 200 um 以上，不利於光電流的導出，因而開發出圖 2-5 中利用雷射雕刻的埋入式電極(buried contact)，BP Solar 在 1991 年報導了在使用同樣的商業用電池下，埋入式電極較網印電極可大幅提升  $I_{sc}$  並增加約 20 ~ 30 %效率[33]。另外在 1980 初期，新南威爾斯大學開發出的 PESC cell (passivated emitter solar cell)製程[34]，減少了接面表面 dangling bond 造成的輻合電流，除了提昇  $V_{oc}$  外更使得電池效率一舉突破 20 %。矽太陽能電池的系統具簡單、電極材料製作技術成熟等優勢，且單位面積效率也達一定的水準，目前是實際商業化應用的主流產品。
- (2) 薄膜型太陽能電池：各種薄膜與結晶矽太陽電池約同時在 1950 年開始發展，到了 1970 年代 p-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As/p-GaAs/n-GaAs 型異質接面太陽電池

發明，其效率超過了結晶矽，雖然生產成本偏高，但並不影響太陽能電池在太空領域的應用。其他薄膜類的太陽能電池到了 1980 年後才有突破性的發展(效率大於 10%)，包括了 Cu<sub>2</sub>S/CdS、α-Si、CdTe、CIS 型等等[35-39]，不過 Cu<sub>2</sub>S/CdS 因為穩定性不佳，很快的就被淘汰了。典型的 α-Si (amorphous Si) 太陽能電池基本結構，是由 p-i-n 的三明治結構所構成，並利用 PECVD 的方式，於 100~300°C 還原由 SiH<sub>4</sub>、BH<sub>3</sub>、PH<sub>5</sub> 組合的製程氣體分別得到摻雜與本質非晶矽薄膜，非晶矽薄膜相較於多晶矽最大的差別是，吸收係數約大於多晶矽一個級數，且其能隙寬是可變動的(常見於 1.7 eV)，最主要的原因是其原子排列無長程有序的結構，電子躍遷過程不受動量守恆定律的限制，所以可以有類似直接能隙的特色[40]，圖 2-6 為 α-Si 之電子態密度圖[30]，無序的原子結構使電子態密度呈現連續式的分布，並可藉由不同的製程(ex: α-Si:H)、或是不同合金化調控非晶矽薄膜的能隙寬，然而其缺陷濃度相對較高且在禁帶中生成多個缺陷能階，造成本質非晶矽薄膜設計上不宜太厚，這也是此類型太陽能電池通常都會採用多組 p-i-n 堆疊的結構，以便於同時兼具吸光效率以及光電轉換效率。p-CdTe/n-CdS 稱得上第一個成功商業量產的化合物半導體太陽能電池，最主要的原因除了其本身其具有直接能隙、高吸收係數外，簡易且成本低廉的生產特性是其成功的主要原因，例如如圖 2-7 所示，First Solar 公司所發展的 High-rate Vapor Transport Deposition (HR-VTD) 技術，將模組成本降低至每瓦 0.75 美金[41]。HR-VTD 類似於物理氣象蒸鍍的方式將固態 CdTe 昇華，並藉由載體氣體傳至基板，並生成晶粒大小適宜之薄膜。



CdTe 薄膜在成本上是十分具有競爭力的，除了必須考量 Cd 回收上的問題。另外，各種以有機染料光敏劑(Dye Sensitizer solar cell)及奈米多孔質半導體電極材料的有機無機混成太陽能電池(Hybrid organic/ inorganic solar cell)，在近年來也不斷的被提出與討論[42-45]。從科學歷程上觀察，多樣化的太陽能電池，不外乎是為了取代主流的結晶矽產品，以求降低電池生產成本及達成大尺寸化生產的目標。而薄膜太陽能電池存在

著幾個重要優點，(i) 具直接能隙，其吸收層厚度僅約 1-3  $\mu\text{m}$ ，遠低於矽晶電池(大於 200  $\mu\text{m}$ )，以一個矽晶電池來說，厚度越大的吸收層換言之需要更有高品質的材料以供光電子傳輸至外電路，高品質的矽往往需要高耗能的精煉(矽熔點為 1410  $^{\circ}\text{C}$ )，然而薄膜型的製程溫度卻相對來的低，例如： $\alpha\text{-Si}$ : 100 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$ ; CdTe: 400 ~ 600  $^{\circ}\text{C}$ ; CIGS: 450 ~ 600  $^{\circ}\text{C}$ ；(ii) 相對低的製程溫度，提供了軟性基板的選擇性，並可採用 roll-to-roll 製程大量生產，將軟性電池融入生活應用之中，例如：BIPV(Building-Integrated Photovoltaic [7]);(iii) 矽晶圓的供給受制於電子產業，且購置矽晶圓的成本約佔整體生產的 65 % [2]。

### 2-3 CIS/CIGS 型太陽能電池

三元黃銅礦結構(chalcopyrite)材料在 1970 年代即被發現具有良好的半導體特性與光學吸收性能，並應用於太陽能電池吸收材料[46-49]。三元黃銅礦  $\text{ABX}_2$  半導體結構有兩類，第一類為一三族  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ ,  $\text{A}=\text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B}=\text{Al, Ga, In, Tl}$ ;  $\text{X}=\text{S, Se, Te}$ ；第二類為二四族  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2^{\text{V}}$ ,  $\text{A}=\text{Zn, Cd}$ ;  $\text{B}=\text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X}=\text{P, As, Sb}$ 。空間群為  $\text{D}_{2d}^{12}$ ，一個 primitive unit cell 包含八個原子，類比於 ZnS 之超晶格結構(superlattice，即一個 primitive unit cell 包含兩個原子)，如圖 2-8 所示。從圖中可知陰離子被兩個 A 及兩個 B 陽離子所配位，而每個陽離子與四個陰離子形成四面體配位。 $\text{ABX}_2$  黃銅礦與 zinc-blende 最大的不同點有三個，分別為：(i) 有兩個陽離子次晶格(sublattice)而不是一個，且  $\text{R}_{\text{A-X}}$  bond 和  $\text{R}_{\text{B-X}}$  bond 有不同的鍵能(binding energy)；(ii) Tetragonal unit cell 存在一個 distortion parameter  $\eta=c/2a \neq 1$ ；(iii) 陰離子在四面體空缺位子具有一個位移  $\mu$ (圖中箭頭所示)。儘管同屬於  $\text{ABX}_2$  黃銅礦結構，由於( $\eta, \mu$ )結構上的差異以及 AB 原子自由度的不同，此  $\text{ABX}_2$  黃銅礦共可以產生 36 種具有不同物理化學特性半導體，因此可以應用在各種不同的光伏元件、發光二極體、及非線性光學用途[46]。圖 2-9 為常見的黃銅礦半導體化合物能隙寬與晶格常數的關係， $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ 類黃銅礦半導體其能隙寬大致落於 1.0 ~ 3.5 eV，十分適合用來作為太陽光吸收材料，其中又以紅色標定的區域最為常見，另外也有文獻指出以(Zn, Sn) or (Cd, Sn)取代少量元素(In, Ga)的類黃銅礦



型 chalcopyrite-based 太陽能電池 CZT(S,Se)，其能隙寬度以及晶格常數大致上也落在圖 2-9 附近[50-52]。第一類 CIS/CdS 薄膜太陽能電池在 1976 年由 Kazmerski 等人用蒸鍍的方法於飽合 Se 蒸氣下所製成，1982 年 Boeing 公司發展出共蒸鍍法並利用 Ga 取代部份 In，製作出效率達 9.4% 之 CIGS，直到現在共蒸鍍法仍持續突破電池的最高效率紀錄，在 2010 年最新紀錄為 20.3 % [8,38,53]。

圖 2-10(a) 為一典型的 CuInSe 三元相圖[54]，CuInSe<sub>2</sub> 可藉由控制在 tie-line 以及靠 Se-rich 的 order defect compounds (ODC) 附近而獲得，選擇 Se 方向稍微偏離 tie-line 的主要原因是：(i) Se 本身具有高的蒸氣壓，在進行硒化或是熱處理時往往會將 Se 控制在略高於劑量比來避免過多的 Se 散失；(ii) CIS 作為元件設計成 p 型半導體的前提下，Cu-rich 通常都為 P 型，而 In-rich 為 P 或 N 型(如圖 2-11)[55]，然而由於 Cu-rich 容易形成 Cu<sub>2-x</sub>Se 簡併半導體 (degenerated semiconductor)[22]、Cu<sub>In</sub>(2-/-) 即銅取代 In 位置及 V<sub>In</sub>(2-/-) 銦位置空缺，靠近復合中心等原因(圖 2-12)[56]，在實際應用上往往會選擇 In-rich 並在過飽合 Se 氣氛下退火，來使得 N 型轉換成 P 型半導體，反之硒不足的情況下便無法電性反轉；(iii) 另外 Se 過量的情況下，ODC 本屬於具有序本質缺陷的 chalcopyrite phase，反之 V<sub>Se</sub> 變會成為補償受體而呈現 N 型。為了提升 CIS 太陽能電池的 V<sub>oc</sub>，可藉由 CuGaSe<sub>2</sub> 的合金化過程，生成 CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>(CIGS) 化合物，其能隙變化如下方程式所示：

$$E_g = 1.010 + 0.626x - 0.167x(1-x) \quad (2.8)$$

而以上 x 值被發現與 E<sub>g</sub> 大致上有線性關係，可以 bowing coefficient 0.167 做雙曲擬合[2]。高品質的 CIGS 太陽能電池在 Se 稍微過量的情況下，其 Cu/(In+Ga) 比值大概落於 0.7 ~ 1.0 之間，從圖 2-10(b) 不難發現，各種不同製程包含了共蒸鍍、濺鍍、電鍍後硒化等，所製造之 CIGS 在 500 ~ 600 °C 製程溫度時，所能得到 CuInSe<sub>2</sub> 相的 Cu/In 比例大概也是落在 0.73 ~ 1.0 左右，然而從點缺陷的角度來看，一般半導體只要偏離計量比 1%，其缺陷濃度大概就會落在 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>，遠大於吸收層的可接受複合密度 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 及摻雜濃度 10<sup>17</sup> ~ 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 左右。有文獻指出 In-rich 所造成的 2V<sub>cu</sub>+In<sub>Cu</sub> 缺陷對，由於其具有極低的生成能(自發生成)，可使得單獨存在缺陷阱的深能階 In<sub>Cu</sub> 提升至導帶附近，明顯減少電活化特性，推估

為圖 2-12 中 D2 附近[56]，最後將此結論用來解釋在 Cu/In 比值偏離計量比至 0.7 的情況下，仍有不錯的光伏特性。除了 Ga 添加會增進 CIS 的效能外，Na 的併入也會對 CIS 的電性及晶粒成長帶來正向的改變，例如：P 型載子濃度上升、缺陷密度下降、 $V_{oc}$  上升、效率提升等。Na 的併入早先來自於白玻璃基板(soda-lime glass)中的鹼金屬元素，在蒸鍍或是後硒化的過程之中經由多孔質的 Mo 電極擴散進入 CIGS 吸收層。數種模型已被提出來描述 Na 的行為：(i) Na 取代了部份  $In_{Cu}$  受體缺陷，減低缺陷密度；(ii)  $Na_{In}$  受體雜質的增加；(iii) Na 的併入誘發 O 填補  $V_{Se}$  施體缺陷[57-62]等。後來為了取代白玻璃以利於應用在軟性基板之太陽電池，甚至開發出  $Na_2Se$ 、NaF 等預鍍層製程，來提供硒化過程所需要的 Na 元素。

由於  $CuInSe_2$  為直接能隙半導體，其光吸收範圍幾乎涵蓋所有的近紅外到可見光範圍(1.0 ~ 3.1 eV)，光吸收係數在光子能量大於 1.4 eV 時甚至大於  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，從方程式簡易計算得知理想狀況下僅要 1  $\mu\text{m}$  厚的材料就可以吸收 99% 以上的光子，而實際元件的厚度則約為 1 ~ 3  $\mu\text{m}$  不等，一個品質優良的 CIS/CIGS 吸收層，其平均晶粒大小則落在 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  左右，圖 2-14 為 NREL 所發表的 19.9% CIGS 電池 SEM 橫截面圖[24]。

圖 2-15 顯示現在常見的 CIGS 太陽能電池結構，現將針對各層的材料選擇與原理做一些簡單的整理與介紹：

- (1) 基板(substrate)：白玻璃(soda-lime glass)是最常用於 CIGS 太陽能電池的基板材料，材料本身的  $Na_2O$  可作為 Na 擴散用途，根據不同雜質含量以及升溫速率，白玻璃的  $T_g$  點大約在 540 ~ 580  $^{\circ}\text{C}$  之間，在經過短時間硒化後(~550  $^{\circ}\text{C}$ )仍能控制在可工作的形變量範圍之內。另外，無鹼玻璃如 corning 1737 可以將  $T_g$  點提昇至 675  $^{\circ}\text{C}$  左右，不過將會失去可供擴散的 Na 雜質。近年來為了滿足 roll-to-roll 滾捲製程及可彎式太陽能電池的應用，聚亞醯胺(polyimide, PI)、steel sheet 等軟性基板開始受到重視[63,64]，然而 PI 的  $T_g$  點過低(400 ~ 450  $^{\circ}\text{C}$ )、熱膨脹係數高並不是十分適合於現有 CIGS 製程，因此尋求一個更適當的軟性材料或是減低後硒化的時間與溫度是目前十分熱門且重要的研究課題，例如單槽電鍍

CuInSe<sub>2</sub> 製程，可以在室溫進行電鍍並獲得低結晶性的 CIS 黃銅礦結構，相較於三元濺鍍前驅物系統製程，以期可降低後硒化的時間與退火溫度。

- (2) 背電極(back electrode)：為了減低太陽能電池電子電洞流經半導體/金屬電極接面的損耗，電極需要與半導體必須形成良好的歐姆接觸(Ohmic contact)，在 P 型區也就是 CIGS，金屬必須選擇功函數大於半導體的電子親和力，才能使得電洞傳輸不經過位障並呈現歐姆特性。反之在 N 型區，金屬則必須選擇功函數小於半導體親和力才有利於電子傳輸，否則金屬與半導體界面會形成蕭特基接觸(Schottky contact)，具有整流特性。
- 表 2-2 是常見電極金屬的功函數與熱膨脹係數關係[2,65,66]，從表中可知，Mo、Ni、Cr、Pt、Au 可與 p-CIS or CIGS 形成歐姆接觸，另外 CIS/CIGS 的電子親和力隨著 Ga 含量、製程技術及量測方法的不同而落於 4.10 ~ 4.58 eV 之間 [67,68]。由於 Mo 具有高度的光反射性也是應用於太陽電池背電極的其中考量之一，如圖 2-16 為數種金屬的反射光譜，去除了昂貴的 Pt、Au 後，Mo 及 Cr 具有不錯的光學反射性，另外新鮮的 Mo 電極很容易在表面發生鈍化或是經由濺鍍過程中調整 Ar 分壓得到，形成 MoO<sub>x</sub>，值得注意的是 MoO<sub>x</sub> 屬於導電型氧化物，不但不會因此鈍化金屬半導體界面，更有媲美金屬 Mo 的高導電性[69-71]。Mo 金屬也是少數可以穩定存在 CIS 電鍍水溶液之金屬，CIS 電鍍水溶液隨著不同錯合劑及主鹽濃度的變化，其 pH 值可落在 1.55 ~ 2.40 中，十分適合做為電鍍 CIS 製程的背電極[72]。

Mo 背電極通常是使用直流濺鍍(DC sputtering)製程製作，主要是為了提升生產效率，少部分學者如 Jubault 等人[73]則提出射頻濺鍍(RF sputtering)的 Mo 在可見光光譜內有較高的反射性。Mo 基板在硒化過程中，如果 CIS/CIGS 層出現短路點(shunt path)或是本身結構缺陷明顯，飽和 Se 蒸氣也會透過 CIS 與 Mo 生成 MoSe<sub>2</sub> 介面層，過度成長的 MoSe<sub>2</sub> 會因為其膨脹係數不同於 Mo 基板使得整個 CIGS 吸收層分離[74]，然而數十奈米的 MoSe<sub>2</sub> 則有助於歐姆接觸的生成，Assmann 等人[75]發表了 Mo/MoSe<sub>2</sub>/CIGS 結構，此結構除了遵守歐姆特性外，其片電阻(sheet

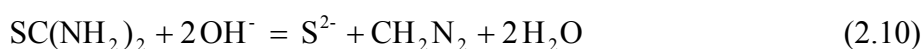
resistance)為  $0.08 \Omega/\square$ , 仍符合太陽能電池電極的應用  $0.2 \Omega/\square$ 。另外由於 Mo 金屬的熱膨脹係數與下方的玻璃基板及上方的 CIS 鍍層有明顯差異, 為了增加 Mo 基板對玻璃的附著性, Scofield 等人[76]便開發出藉由濺鍍參數的調控, 設計出利用張壓應力互相抵銷的雙層結構(bi-layer structure), 且此結構可以維持高度的導電性。

不論是真空或非真空製程所製備之 CIS/CIGS 往往也會受到 Mo 背電極製程的影響, 以真空系統為例: Schlenker 等人[77]發現將 CIGS 成長於多晶 Mo 基板上有利於 CIGS 之(112)面的生長, 然而成長於 110 方向之 Mo 單晶則利於 CIGS 的(220/204)面生長。對於電鍍 CIS/CIGS 系統而言, Martínez 等人[78] 嘗試利用低濺鍍功率及低 Ar 分壓製作出緻密且低應力的 Mo 鍍層, 有利於電鍍 CIS 的硒化再結晶過程。Calixto 等人[22]是首先嘗試從 Mo 電極析氫效率(hydrogen evolution reaction, HER)的觀點著手, 思考改善 CIGS 電鍍時的  $H_2$  共伴效應, 此團隊以低濃度主鹽( $2.56 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ ,  $2.4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ InCl}_3$ ,  $4.47 \sim 5.46 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ ,  $5.7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ GaCl}_3$ , and  $240 \text{ mmol L}^{-1} \text{ LiCl}$ )混以 pHydrion buffer pH3<sup>®</sup>緩衝劑, 此緩衝劑主要包含有氨基磺酸(sulfamic acid,  $\text{pK}_a=1.0$ )及鄰-苯二甲酸氫鉀(potassium hydrogen phthalate,  $\text{pK}_a=5.4$ ), 並在 pH 2.4 左右時, 施以兩階段電位電鍍, 分別在  $-0.5 \text{ V}$  (vs. SCE) 短時間電鍍覆蓋住 HER 活性高的 Mo 電極, 再偏壓至  $-0.6 \text{ V}$  完成接近劑量比的 CIGS 鍍層。另外, 也有許多研究針對 Mo 電極的電性、光性與顯微結構對真空製程 CIGS 太陽能電池的影響做了詳盡的探討, 不過在電化學電鍍的部份, 例如電極在溶液中之開路電位 OCP 對 CIS 成分、形貌等性質的影響仍相當缺乏, 因此本研究中 4-2 節將針對這些課題做更詳盡、有系統的分析與討論[79]。

- (3) CIS/CIGS 吸收層(absorption layer): p-CIS 具有高吸收性而被廣泛地應用於太陽能電池中, 並可藉由 Ga 的併入提升能隙寬度, 進而增加開路電位與發電效率, 文獻指出最佳的添加量約在  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.3$  左右, 主要原因有: (i) 可吸收光譜範圍隨著能隙上升而的下降, 如圖 2-17 所示; (ii) 由於隨著 Ga 含量上升, 在能隙增加的情況下其電子親和力也會隨

之上升[67]，最後迫使 CIGS 與 CdS 間的 conduction band offset (CBO) 增加，使界面處表現出 spike type alignment，不利於光激發載子流的分離，圖 2-18 中即分別說明異質界面常見的兩種 CBO，一般來說太大的 spike 不利於光電流傳輸，cliff 則不利於  $V_{oc}$ 。附帶一提，利用 AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures)[80] 所模擬的  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  的界面能帶結果中(圖 2-19)，發現其能帶變化行為與相對應的效率也類似於以上結論，模擬所選用的結構是參考常用的 CIGS 太陽能結構，且無本質氧化鋅 i-ZnO，AZO/CdS/CIGS 厚度分別為 500 nm/ 30 nm/ 1200 nm，詳細的物理常數列於表 2-3。

- (4) 緩衝層(buffer layer): CIGS 電池中，最常使用 n-CdS 做為緩衝層與 p-CIS 接合，其能隙寬 2.4 eV，可以與 AZO、CIGS 成遞變性能帶，可以明顯增加載流子的收集效率，目前最常使用且效能最佳的製作方法是化學水浴法(chemical bath deposition, CBD)，利用含  $\text{Cd}^{2+}$  的化合物，例如  $\text{CdSO}_4$ ， $\text{CdCl}_2$ ， $\text{CdI}_2$ ， $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  及硫脲(thiourea,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) 作為前驅物，在鹼性及 60 ~ 80 °C 之水溶液環境中能與氨水發生錯合反應，並在試片表面發生異質成核，經過適當的洗滌與乾燥之後即能得到所需之 CdS 奈米顆粒。反應式分別如下：



利用 CBD 水浴的方式製作緩衝層不僅方便快捷，鹼性溶液亦可幫助去除 CIGS 表面氧化層[81]。另外，Ramanathan 等人[82]發現在相同的 CdS CBD 溶液中，不添加硫脲的情況下，文中稱之為 Cd pretreatment (Cd PE)，也就是不完成 CdS 成長，僅浸泡在  $\text{Cd}^{2+}$  離子之水溶液中，對於所生成 CIGS 的元件效率與外部量子效率相較於完整的 CdS 製程差異不大，如圖 2-20，在適當的製程條件下所得到的電池效率可達 15.7%。這結果暗示二價的  $\text{Cd}^{2+}$  具有擴散進入吸收層的能力，並取代部分  $\text{Cu}^{2+}$  生成

n-type CIGS，(Cu 與 Cd 的離子半徑分別為 0.96, 0.97 nm)，形成電性反轉的埋藏式界面(buried junction)，圖 2-21 顯示 CIS 太陽能電池經過 Cd PE 處理後之 SIMS 結果[83]。由於 Cd 具有生物毒性，因此各種取代 CdS 的材料分別被提出，在此列舉幾種可用化學水浴法製作之無毒緩衝層：ZnS, Zn PE, Zn(O,S,OH), Zn(Se,OH),  $\text{In}_x(\text{OH,S})$  [84-88]。

- (5) 透明導電層(transparent conducting oxide, TCO)：如同 Mo 背電極一樣，上方的透明導電膜的片電阻值需要滿足  $5 \sim 10 \Omega/\square$  左右。TCO 大致上分成 ZnO、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  系列並使用 RF sputtering 製作，其中濺鍍  $\text{SnO}_2$  製程常須要在超過 Se 融點的溫度( $221^\circ\text{C}$ )下進行操作，因此限制了其在 CIGS 的應用。雖然 ITO 發展較早，電阻率亦低於 ZnO 系列， $\text{ITO} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$  而  $\text{AZO} \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ ，不過並不常見於主流 CIGS 所使用，主要原因是：(i) In 含量的缺乏，其成本約為 AZO 的 2~3 倍；(ii) Singh 等人[89] 提出  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  系列的透明導電膜並不是異質界面太陽能電池最適合的材料，因其具有過大的電子親和力，圖 2-22 顯示常見 CIGS 分別搭配 AZO 與 ITO 之模擬能帶圖，AZO 的電子親和力在 4.0 左右而 ITO 的電子親和力隨著製程不同而在 4.3 ~ 4.7 左右，值得注意的是 CdS 與 ITO 界面的 CBO 隨著 ITO 電子親和力提高而略微上升，並大大的減低發電效率。直到 1988 年後，各種摻雜 Al、Ga、B 的 ZnO 透明導電膜被提出，ZnO 才開始大量被應用於 CIGS 太陽能電池[90-92]。

目前標準的 CIGS 製作流程中，在鍍上 AZO 之前會再濺鍍上一層 20~100 nm 的本質氧化鋅 i-ZnO 緩衝層，Ishizuka 等人[93] 即曾經針對 20~180 nm 厚度之 i-ZnO 與 CIGS 太陽能電池各種電池性能的關係做過探討，其實驗結果發現 70 nm 左右可明顯提升發電效率，隨著厚度再增加，便會減少穿隧電流，如圖 2-23。目前有兩種說法闡明這項結果：(i) CIGS 表面的成分不均勻性造成部份區域會是漏電流較大的區域，適當厚度的高阻抗 i-ZnO 會減低這些區域的效應，但卻能保其他主動區的效能[94]；(ii) CIGS 吸收層中存在許多結構上的孔隙，尤其是以濺鍍或是電鍍法所製作的最為明顯，這些孔隙有機會穿透整個吸收層，而使得上方 AZO 與下方 Mo 電極短路，使得元件失效，因此在 AZO 之前濺鍍一

層 i-ZnO 來確保填補這些短路點(shunt path)[93]，提升元件良率。

- (6) 正電極(front contact)：正面金屬電極通常都是用蒸鍍法製作 Ni/Al 雙層結構，先蒸鍍上數 10 nm 左右的高熔點 Ni 避免後續鍍鋁時在介面生成高阻值的氧化鋁，隨後在 Ni 上方蒸鍍上 Al 電極，通常是使用硬遮罩(hard mask)來定義電極區域。

## 2-4 CIS/CIGS 吸收層各種製備方法與其特性介紹

CIS/CIGS 吸收層是太陽能電池的核心部份，不同的製程方式、前驅物，與各種後處理條件均為影響太陽電池的電性、結構，與效率的重要因素。其製作方法分別有蒸鍍(evaporation)、濺鍍(sputtering)、化學水浴法(chemical bath deposition)、電鍍法(electrodeposition)、金屬有機氣相沉積(metallic organic chemical vapor deposition, MOCVD)、分子束磊晶(molecular beam epitaxy, MBE)等，以下即針對文獻中有關 CIGS 吸收層的主流製備方式進行介紹，並說明各製程特性上的異同。

- (1) 共蒸鍍法(coevaporation)：

共蒸鍍法利用加熱方式揮發 Cu、In、Ga、Se 四個蒸發源，並沉積於基板之上，是目前產製最高實驗室效率的 CIGS 製程[8,24]，蒸鍍最大的特色是可以精準控制化合物的成分在  $Cu/(In+Ga)=0.8 \sim 0.9$ ； $Ga/(In+Ga)=0.3$ ，並可以利用階段性蒸發速率的改變，製作出可調式能帶分布，例如圖 2-24，Repins 等人[24]研究指出，當依序蒸鍍 In+Ga、Cu、In+Ga 後，由於 In 與 Ga 低熔點易擴散的特性，於基板溫度 400 °C 以上最後可以自發擴散形成 CIGS 黃銅礦結構，這種 V 型的能帶結構即 double grading band gap 有利於減少空乏區以及金屬接面的再結合電流，提升  $V_{oc}$  與電池效率，且製程結束後會持續在 Se 環境下退火 2.5 分鐘，此舉可以減少表面  $Cu_{2-x}Se$  的生成機率。該圖 Se 流量的不穩定也說明了，Se 具有高飽和蒸汽壓及相對於其他三種金屬低的黏滯係數(sticking coefficient)，所以通常在蒸鍍過程中，Se 的流量控制遠大於薄

膜所需要的 Se 含量；反之在 Se 不足的條件下，無法在高溫中快速生成穩定的 CIGS 相，In 及 Ga 就會因為生成穩定性較差的  $\text{In}_2\text{Se}_{(g)}$  及  $\text{Ga}_2\text{Se}_{(g)}$  逸散後而減少[95-97]，此結果與接下來要談的 CIGS 濺鍍製程[98]與 CIGS 化學法合成[99]後，因為硒化製程所碰到的問題類似。另外，蒸鍍法的缺點主要是蒸鍍源控制上的問題以及鍍率監控技術的改進，而這也是蒸鍍技術在大面積量產均勻化難度提升的主要因素，當然在材料利用率上面，蒸鍍法是無法與其它製程相匹配的。

## (2) 濺鍍法與後硒化製程(sputtering and selenisation)：

濺鍍法相較於蒸鍍法在大尺寸量產能力上市較有競爭力的，且其靶材之可回收性，大大減少材料的浪費。Chu 等學者[100]首先於高真空腔中，以金屬 Cu 及 In 為靶材利用濺鍍方式製作出 Cu/In 疊層，之後再將所得的試片於揮發的 Se 氣氛中進行後硒化製程，促使其轉變為黃銅礦結構之  $\text{CuInSe}_2$  吸收層，與蒸鍍法不同的地方在於 Cu 必須藏在底層以減少硒化過程高導電型  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  於表面生成的機率，直到 1988 年 ARCO Solar, Inc. 為了增加 CIS 均勻性，並簡化製程，才開始發展  $\text{H}_2\text{Se}$  氣體硒化以取代 Se 源揮發的方式[101]， $\text{H}_2\text{Se}$  氣體相較於 Se 固體蒸發源具有下列優點：(i)  $\text{H}_2\text{Se}$  氣體流量控制容易，相較於固體 Se 分子，如  $\text{Se}_2$ ,  $\text{Se}_4$ ,  $\text{Se}_6$  及  $\text{Se}_8$  其化學勢能較不穩定；(ii) Se 元素熔點為  $221^\circ\text{C}$  且蒸氣壓高，非常容易在反應腔體上凝結堆積，再加上  $\text{H}_2\text{Se}$  的高反應性，使得 Se 材料的耗損約為  $\text{H}_2\text{Se}$  的 40 倍 [57]，然而  $\text{H}_2\text{Se}$  最大的缺點就是具有人體劇毒性，使用上必須特別注意[102]。

$\text{H}_2\text{Se}$  及  $\text{Se}_{(g)}$  蒸氣的關係是一種複雜且微妙的，從熱力學平衡數據來看，由於存在方程式(2.12)的關係[103]。



$\Delta H^0=47.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^0=21.1 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，使得 Cu、In、 $\text{Cu}_x\text{In}$ 、Cu/In 疊層，與  $\text{Se}_{(g)}$  在不同溫度下的標準自由能差都小於與  $\text{H}_2\text{Se}$  之自由能差，詳細的 Ellingham diagram 如圖 2-25 所示，這項結果說明了，從熱

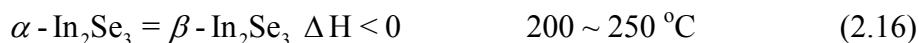


力學的角度切入，在硒化反應所需要的 400 ~ 550 °C 間不管是哪種預合成之前驅物都傾向與  $\text{Se}_{(g)}$  氣體發生反應 [103]；然而值得注意的是，儘管是使用  $\text{H}_2\text{Se}$  作硒化的氣體源，最後與前驅物發生再結晶的反應卻有很大的機會是  $\text{Se}_{(g)}$ ，圖 2-26 結果說明了壓力在 475 torr 之  $\text{H}_2\text{Se}$  氣體分別在 673、698、723、748 K 時，隨著不同時間裂解成  $\text{Se}_{(g)} + \text{H}_2$  之百分比，結果明顯的顯示，在硒化反應的溫度區間時，只要 8 分鐘左右，就有 50 % 的  $\text{H}_2\text{Se}$  發生裂解，而一般硒化處理的時間大約是落在 20-40 分鐘之間[104]，並再次印證了硒化反應的複雜程度及詳細氣體流量監控的重要性。另外一項硒化反應重要且有趣的課題，就是當要決定在多少溫度、時間、Se 流量下可以獲得單一  $\text{CuInSe}_2$  成分，而不會出現  $\text{In}_x\text{Se}$  逸散時，不能用平衡相圖來做準確預測。最主要的原因主要有：(i) In 具有低熔點，易擴散的特性，在製作完成疊層前驅物後，光是放在室溫下，隨著時間的增加就有可能會有程度上不同之  $\text{Cu}_x\text{In}$  化合物生成，並改變原來的成分及結構，當然這種效應會隨著溫度上升或是不同的硒化升溫曲線而有加乘的效應；(ii) 硒有很高的蒸氣壓，及低的黏滯係數，併入鍍層中的 Se，非常容易在未飽和的硒氣氛下再度經由擴散而揮發出去，十分不穩定。因此，討論硒化過程中前驅物的相變態過程，往往都是利用升溫過程的中斷實驗(time freeze experiments)結果分析得到，然而目前對於濺鍍 CIS 前驅物經過後硒化合成之反應機構尚未完全清楚，大致上能夠分成兩種：(i)  $\text{Cu/In}$  或是  $\text{Cu-Ga/In}$  前驅物於  $\text{H}_2\text{S}$  或是  $\text{Se}_{(g)}$  下硒化，即於室溫時 In 及會與 Cu 交互擴散生成  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  與 In 層，爾後隨著溫度上升，Se 擴散進入並生成一系列的二次相，如方程式所示：



Showa Shell solar 所發展的 SAS method 就是採用此方法，如圖 2-27 所示， $\text{Cu-Ga}$  置於元件底部形成單邊漸變能帶，有助於提升  $V_{oc}$ ，其模組效率目前可達 16 % [105]；(ii) 另一種就是硒本生就已經存在疊層結構中的情況，如  $\text{Mo/In/Cu/Se/In/Cu/Se}$  [106]， $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  與 In 在此研究中並不會於室溫中生成，然而其高溫後的相變態反應則與上者類似，詳細的方

程式如下所示：



從以上方程式簡單的推估，理想上若要獲得劑量比之  $\text{CuInSe}_2$ ，疊層中提供的硒含量至少需要大於劑量比的 1.75 倍，有學者根據實驗結果指出，至少需要 3 倍的 Se/CIS 量，才足以完成劑量比之  $\text{CuInSe}_2$ ，而不會有其餘二次相出現[107]。這些方程式所代表的相變態，確實的出現在 XRD 相鑑定中，但是其結果幾乎完全背離了相平衡圖，詳細相圖可參考圖 2-28 [108]。

另外，目前有許多學者在做元素硒化時，嘗試將反應物種放置於半密閉式的多孔性石墨盒腔體內進行硒化反應，創造出易飽和的狀態 [106,109]，為了在試片硒化反應發生前，讓足夠的硒揮發並均勻的散佈於試片，石墨盒硒化法的升溫曲線通常會包含兩段，而  $\text{H}_2\text{Se}$  僅有一段，第一階段持溫於  $190 \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$  使提供穩定足量的硒蒸氣；第二階段則持溫於  $450 \sim 530\text{ }^\circ\text{C}$ ，使發生 CIS 再結晶，充足的硒氣氛有助於減少  $\text{In}_x\text{Se}$  的揮發以及二次相的生成。第二階段完成後之降溫過程，往往採取較高斜率之升溫與降溫速率。然而工業界常使用紅外線加熱方式即 Rapid thermal annealing (RTA)作為硒化爐之加熱體，首先以蒸鍍的方式將 Se 覆蓋在試片表面，再快速進行熱退火。由於電鍍法製作吸收層的過程之中，雖然可以同時獲得成份比不錯的  $\text{CuInSe}_2$ ，不過因為其結晶性不佳，且含有二次相，所以後硒化製程是不可或缺的。

### (3) 電鍍法(electrodeposition)：

電鍍法製作 CIGS 其電鍍液主鹽包含了 Cu、In、Ga 離子及 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>，可以使用 layer by layer 疊層電鍍及 co-deposition 同時共鍍兩種方法將金屬沉積於基板上，早期 Kapur 等人[110]首先製作出 Cu/In 疊層再經由硒氣氛下退火得到 CIS 結構，然而此法除了需要多次電鍍設備外、電鍍介面的均勻性與下層的披覆性也受到考量，後處理硒化製程所需要的化學勢能亦較已內置的高，大幅增加能源與材料的損耗，因此研究方向朝向單槽一次性電鍍發展，然而 Cu<sup>2+</sup>、In<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 分別具有不同的還原電位，例如 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>: 0.51 V vs. SCE (standard calomel electrode), Cu<sup>2+</sup>: 0.1 V, In<sup>3+</sup>: -0.55 V, Ga<sup>3+</sup>: -0.77 V、離子速度(ion mobility)、離子強度和不同的被螯合能力，若進行同時共鍍 CIGS 法時，使得成分控制較為困難[111]。然而實驗顯示某些金屬硒化物，其化合物還原電位相較於單金屬環原較正，有類似於 under potential deposition, UPD 的效應；UPD 定義為功函數及生成能差異很大的兩個不同金屬，其化合物之電鍍還原電位會傾向還原電位較正的方向靠近[20]，如圖 2-29 及下方方程式所示：



控制電化學電鍍 CIS 薄膜成份，一般來說是利用電位調整及電活性物質的相對濃度來達成，Thouin 等人藉由控制到達電極表面的 selenium(IV) 與 copper(II) 的比例來調控鍍層中的 Cu/Se 比，再利用過量的 In(III) 與初鍍鍍層中的 Se 或是 Cu-Se 發生共鍍，鍍層中 In 比例便會因此受限於初鍍 Se 或是 Cu-Se[112]。

另外亦有學者嘗試使用添加各種不同的錯合劑來增加 Cu 或是 Se 的還原過電位，並解決各種金屬電位過於分散的問題，例如檸檬酸(citrate acid)、酒石酸(tartaric acid) 乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)、三乙醇胺(triethanolamine)等 [113-115]，然而這些添加劑都會有碳雜質併入的問題，不利於半導體的光電性質。另外，添加錯合能力較差的氯鹽系統也被 Bhattacharya 等人提出[116-118]，Bhattacharya 等人

利用LiCl作為添加劑，製作CIGS電鍍前驅物，爾後經過後續的PVD蒸鍍調整成分並增加Ga的含量，所製得之太陽能電池效率可達15.4%，文中稱之為hybrid “electrodeposition/evaporation”，是目前所有非真空系統製得之太陽能電池最高效率[119]，圖2-30是各種single bath電鍍CIS/CIGS太陽能電池的效率演進表[20]。一般來說LiCl具有優異的離子傳導性(ion mobility)，例如  $H^+=36.24$ ,  $K^+=7.62$ ,  $Na^+=5.19$ ,  $Li^+=4.01$ ,  $Cl^-=7.91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  常被用來作為導電鹽使用，導電鹽對於電鍍系統有下列影響：(i) 減少系統功率損耗；(ii) 阻抗下降有助於電位量測精準度與控制能力；(iii) 保持電雙層穩定並提供均勻的離子強度；(iv) 導電鹽的增加有助於減低電活性離子傳遞至電極表面的遷移/擴散比(migration/diffusion)，在擴散控制的情況下有利於獲得劑量比之化合物半導體[111]。此外 $Cl^-$ 濃度的不同亦會對各種金屬離子的還原性帶來影響，例如Muñoz等人[120]在電鍍In系統發現， $Cl^-$ 濃度的上升有助於提高 $InCl_2^+$ ,  $InCl_2^{2+}$ ,  $[InCl_2(H_2O)_n]^+$ 等物種的還原電流但不會對電位帶來明顯改變，並提出了In-Cl-In電子橋的概念，電子可以透過額外的 $Cl^-$ 架橋傳遞給溶液中的銻離子。然而，至目前為止對於導電鹽這一方面特性的了解與研究仍嫌不足，進一步的實驗探討確實有迫切的需要。本論文中的4-1節即針對不同KCl濃度對電鍍CIS的成分、形貌、鍍浴穩定性做完整的歸納以及探討，並指出最佳的KCl濃度所落在的範圍。

Single bath 單槽一次性電鍍從 CIS 演進至 CIGS 遇到了較大的困難，主要是 Ga 必須要在強鹼及強酸的環境下才能保持離子狀態，可見於圖2-31為Ga的Pourbaix diagram [72]，且其還原電位過負，往往造成CIGS在施加電位太大的情況下成長成結瘤狀或是樹枝狀結構。另外值得注意的是，電鍍過程中因為HER造成的電極表面pH值上升會促使 $Ga_2O_3$ 與 $Ga(OH)_3$ 生成，使得CIGS中Ga含量一直難以提升，文獻中提到電鍍CIGS效率之Ga含量僅約1.84 at%左右，另外，鍍層中的氧含量也偏高[121-122]，因此美國再生能源實驗室的團隊開始採用pHydrion buffer pH3<sup>®</sup> (Aldrich)的緩衝劑[123]，主要包含有氨基磺酸(sulfamic acid, pKa=1.0)及鄰-苯二甲酸氫鉀(Potassium hydrogen phthalate, pKa=5.4)，緩

衝劑另一個好處是可以略為提升電解液的 pH 值至 2.4，結果顯示 Ga 含量可以到達 6%，一個典型的 CIGS 的 Ga 含量大約在 7~8% 左右，不過文獻中並沒有提到碳及氧含量問題，這可能是緩衝劑無法大量使用的原因，且此團隊在兩年後指出無緩衝劑的 CIS 電池效率 8.7% 甚至還高過緩衝劑的 CIGS 的 3.1% [21]。因此目前很多研究傾向將 Ga 與 CIS 分開電鍍，例如 Ahmed 等人利用甲磺酸(methane sulfonic acid, pKa=-1.9) 搭配 GaCl<sub>3</sub> 製作出 Mo/Cu/In/Ga 的疊層結構，鍍層中的 Ga 與 In 在經過室溫放置數天後即會混合生成連續且緻密的 Ga-In 兩相[124]，Aksu 等人則嘗試製作 In-Se 及 Ga-Se 於 CIS 疊層的最上方[125]。

## 2-5 電鍍 CIS/CIGS 半導體電性評估方式

一般蒸鍍及濺鍍 CIS/CIGS 在量測電性的時候，可以將欲鍍物另外沉積在非導體基板上面，然後利用霍爾量測儀(Hall effect measurement)或是四點探針測量其電性與導電度，然而電鍍 CIS/CIGS 薄膜則因為必定要成長在導電基板上方，下方的電子導電基板會主導上方的半導體電性，此外利用樹脂黏著取下的方式也不適合用於附著性良好之 1~2 μm 薄膜，因此電鍍 CIS/CIGS 薄膜中常以光電化學電池(Photoelectrochemical cells, PEC)分析法以評估吸收層材料的電性，此法僅能分辨 n 或 p 型導電，仍無法準確測量載子濃度[126-129]。光電化學電池的原理類似於金屬半導體接面的特性，只不過此時金屬的部份改為水溶液，而金屬的費米能階類比於水溶液中可氧化還原之金屬離子(redox couple)的平衡電位，而還原電位與絕對電位的關係遵守下列方程式[130]：

$$E_{\text{vac}} = -E_{\text{sol (vs. NHE)}} - 4.44 \quad (2.21)$$

當所選擇的 redox couple 其還原電位靠近半導體的能隙中間時，n 型半導體其 conduction band minimum (CBM)向半導體的方向彎曲；反之 p 型半導體其 CBM 向水溶液方向彎曲，當照光後半導體產生之光電流會因為能帶的彎曲方向不同而傾向相反的方向移動，如圖 2-32 所示，當 n 型半導體相接的 redox couple 獲得電洞，則平衡電位下降，反之得到電子，平衡電位上升。利用這個方式可以將未知電性的 CIS/CIGS 半導體放置於合適的 redox couple 水溶液中，例如 Cu/Cu<sup>2+</sup>，其

平衡電位位於 CIGS 能隙中間附近，然後觀察照光與未照光的開路電位變化(open circle potential, OCP)，上升則為 p 型，反之 n 型，如圖 2-33 顯示各種半導體於常用的氧化還原物種水溶液中之真空絕對電位與平衡電位關係圖。Chaure 等人[129]甚至利用 PEC 的方式，判斷在不同電位下所沉積之 CIS 吸收層之電性，並製作出 p-i-n 型同質界面 CIS 電池，其 F.F.為 0.45，效率為 7.4 % (圖 2-34)。

## 2-6 減少 Mo 電極表面析氫策略

CIGS 太陽能系統中，Mo 電極的選擇在 2-3 節已詳細介紹，然而根據我們這幾年的經驗，由於電鍍法製作 CIS/CIGS 太陽電池所用之 Mo 背電極容易氧化的特性，也就是說在不管在濺鍍過程中、室溫大氣保存、或是電鍍過程中，都會因為表面狀況的不同，造成電鍍 CIS 薄膜製程穩定性無法提昇。另外，Mo 電極的 HER 過高，是造成電鍍 CIS/CIGS 的表面形貌不平整的主要原因之一[79]。本論文中提到可以利用調整 Mo 濺鍍參數來減少表面 HER，提升電鍍 CIS 的表面形貌，不過藉由此方式調整的 Mo 電極其電阻過高( $1 \Omega/\square$ )，並不適合做一個好的電極材料。因此本論文透過如何有效的在電鍍前得到均一性佳的 Mo 電極以利於後續電鍍 CIS 薄膜的成長，而本研究所採取的方式就是將鉬電極做適當的前處理，例如必須先將電極活化後再鈍化以得到穩定的鉬電極。實際的試驗也證實了以上的推論。

將規劃成兩大類方向進行，第一大類將著重於 Mo 基板的改善，第二大類則會對於電鍍 CIS 製程作改良，減少析氫發生。本論文所規劃的抑制方法如下所述：

### (1) Mo 基板的改善：

一個新鮮的 Mo 很容易在表面發生鈍化，形成  $\text{MoO}_x$ ，值得注意的是  $\text{MoO}_x$  屬於導電型氧化物，不僅有媲美金屬 Mo 的高導電性[69]，其功函數(5.3-6.8 eV)甚至比金屬鉬的功函數(4.6 eV)還高[70]，光學性質方面，在可見光範圍則具有不錯的透光性[71]，有學者亦嘗試在商用 CdS/CdTe 背電極 Ni 上面成長一層  $\text{MoO}_x$  buffer layer 來增加功函數，有

效的提升 CdS/CdTe 型電池效率( $\eta=8\%$  to  $11.2\%$ )[71]。如果能在高導電性鉬基板上面成長  $\text{MoO}_x$  並應用於電鍍 CIS，可能是非常有價值的創舉，因為  $\text{MoO}_x$  除了可維持很好的歐姆接點特性，最重要的是在水溶液系統之中， $\text{MoO}_x$  析氫效率低，對於成長電鍍 CIS 薄膜十分有利，實驗規畫製作之  $\text{MoO}_x$  將分成真空製程與非真空系統兩類。(i) 非真空法將高導電 Mo 基板，分別於酸性 HCl 溶液下鈍化 ( $\text{MoO}_x$ )及熱空氣氧化( $300\text{ }^\circ\text{C}$ )；(ii) 真空製程製作選用高導電濺鍍 Mo 製程，完成一定厚度後，再利用濺鍍成長  $\text{MoO}_x$  薄膜於 Mo 基板上，並探討不同氧化製程對電化學電鍍 CIS 帶來之影響。

## (2) 電鍍 CIS 製程改良：

另外考量到部份前處理可能對造成電極電阻上升的缺點，因此也嘗試使用多段電鍍(multi-step potential deposition)的方式，短時間於低過電位下，成長初鍍薄膜，此薄膜偏離劑量比(Cu-Se rich)，待將 Mo 電極表面覆蓋完成後再進行長時間的主吸收層沉積，此舉主要是因為 Mo 電極表面析氫除了會影響 CIS 電鍍薄膜的成長外，常造成新鮮鉬底材的裸露，這些地方往往是電流集中的區域，其成分會偏離  $\text{CuInSe}_2$  劑量比，有研究指出這些孔洞易生成穿過整層鍍層的二次相，並導致元件短路 [22]。減低氫離子濃度是降低 HER 的手段之一，然而過低的氫離子濃度，卻不能維持穩定的 In、Ga 離子水溶液，並減少 In、Ga 離子與  $\text{OH}^-$  錯合沉澱的機會。除非另外再添加與 In、Ga 離子錯合後具有強穩定常數  $\log\beta$  之配位基，ex:  $\text{In}^{3+}$  與  $\text{Cl}^-$  之  $\log\beta$  分別為  $\text{InL}$  1.42;  $\text{InL}_2$  2.23;  $\text{InL}_3$  3.23，但這會增加不純物共鍍及還原電位更負等缺點。多段電鍍的另外一項優點在於低過電位下，可幫助電解質中雜質金屬離子析出，提升後段高過電位沉積之主吸收層元素純淨度。

## 2-7 CIS 電化學結晶之評估方式

$\text{CuInSe}_2$  吸收層除了在成分上需均勻可控外，結構上也須避免樹枝狀或結瘤

狀成核成長，以減少主吸收層缺陷密度並增加後續製程的披覆完整性。因此嘗試利用單金屬電位控制之電化學結晶行為的數值模型，套用至多元共鍍半導體化合物之電化學結晶行為，目前並沒有相關文獻對多元化合物電鍍做結晶行為的探討，本文的方法與結果相信有一些價值在。電化學結晶的成核速率、多寡與後核生長行為會表現在電極電流上面，即單從成核過程中所觀察到的反應電流密度與時間的關係便可循序推測出：(i) 二維或是三維度成核；(ii) 動力控制或擴散控制；(iii) 瞬時成核或逐步成核；(iv) 核種形狀；(v) 核密度等。電化學結晶主要分為 2D 及 3D 成核，兩者成核機構又分為瞬時與逐步成核，在此分別做簡單的理論推演，各項符號代表意義如下：

i: current density	l: cylindrical height
z: charge transfer constant	$\rho$ : density
F: Faraday constant	M: Molecular weight
k: growth rate constant	t: time
a: cylindrical centre of radius	A: nucleation rate constant
$N_0$ : activities site of electrode	$N_\infty$ : activities site of electrode where overlapping

(1) 2D nucleation :

2D 成核常發生在 UPD(under potential deposition)的過程之中，屬於動力學控制的介面反應，與溶液中的離子濃度無關，根據 BFT 模型[131]推演，電流密度正比於圓柱體的側表面積大小即：

$$i = zFk2\pi alN \quad (2.22)$$

$$i(t) = zF2\pi lN \frac{M}{\rho} kt \quad (2.23)$$

此時假設瞬時成核及逐步成核核密度分別為：



$$N = f(t) = N_0 A \quad (2.24)$$

$$N = f(t) = N_0 A t \quad (2.25)$$

當核成長時間較長，會有擴散區重疊的問題，因此考慮兩不同半徑核 a, b 分別經過時間 v, u 後的重疊區域  $S_0$ ：

$$\begin{aligned} S_0 = & 4\pi l \int_{r=b-a}^{r=a+b} \int_{u=v}^{u=t} \int_{v=0}^{v=t} ar \cos^{-1} \left( \frac{a^2 + r^2 - b^2}{2ar} \right) f'(t-u) f'(t-v) dr du dv + \\ & 4\pi l \int_{r=0}^{r=b-a} \int_{u=v}^{u=t} \int_{v=0}^{v=t} \pi r f'(t-u) f'(t-v) dr du dv + \\ & 4\pi l \int_{r=a-b}^{r=a+b} \int_{u=0}^{u=v} \int_{v=0}^{v=t} ar \cos^{-1} \left( \frac{a^2 + r^2 - b^2}{2ar} \right) f'(t-u) f'(t-v) dr du dv \quad (2.26) \end{aligned}$$

利用方程式(2.23)、(2.25)、(2.26)可求出已經重疊區域  $S_0$  及成核的區域  $S$ ：

$$S_0 = \pi^2 l M^3 k^3 N_0^2 A^2 t^5 / 3 \rho^3 \quad (2.27)$$

$$S = \int_0^t 2\pi l N_0 A M k t dt / \rho = \pi l N_0 A M k t^2 / \rho \quad (2.28)$$

所以成核電流可表示為：

$$i = zF(S - S_0) = \frac{zF\pi l M k N_0 A t^2}{\rho} \left( 1 - \frac{\pi M^2 k^2 N_0 A t^3}{3\rho^2} \right) \quad (2.29)$$

這時候套用 Avrami 方程式來描述有限的成核空間：

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{\text{ext}}) \quad (2.30)$$

故可以將方程式(2.29)改成：

$$\begin{aligned} i = zF(S_0 - S) = & \frac{zF\pi l M k N_0 A t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 k^2 N_0 A t^3}{3\rho^2}\right) \\ & \text{(progressive nucleation)} \quad (2.31) \end{aligned}$$

重複以上動作並利用方程式(2.22)、(2.24)帶入方程式(2.28)可得：

$$i = zF(S_0 - S) = \frac{2zF\pi lMN_0k^2t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k^2t^2}{\rho^2}\right)$$

(instantaneous nucleation) (2.32)

最後將式(2.31)與式(2.32)做一次微分取  $i_m$  及對應之  $t_m$ ，並帶回(2.31)及(2.32)可簡化為下列( $i/i_m$ )對( $t/t_m$ )之無因次函數關係，在此所謂的  $i_m$  為計時電流曲線達到最大值得點，而  $t_m$  為最大電流所需要的時間，兩者可透過微分求極值得到。

$$\frac{i}{i_m} = \frac{t^2}{t_m^2} \exp\left[-\frac{2(t^3 - t_m^3)}{3t_m^3}\right] \quad (\text{progressive nucleation}) \quad (2.33)$$

$$\frac{i}{i_m} = \frac{t}{t_m} \exp\left(-\frac{t^2 - t_m^2}{2t_m^2}\right) \quad (\text{instantaneous nucleation}) \quad (2.34)$$

(2) 3D nucleation :

3D 成核發生在大部分金屬的電結晶過程之中，屬於擴散控制反應，與溶液中的離子濃度與擴散係數有關，由於核的大小與電極表面積相差許多，對各個核而言，來自其他方向的擴散必須加以考慮，因此一般都用平面電極之擴散行為來描述核的生成(ex: SH model[132])，所以 3D 成核模型會含有一個 Cottrell's equation 的項：

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} = mt^{-1/2} + b \quad (\text{Cottrell's equation}) \quad (2.35)$$

由於核是以擴散控制的速率成長，所以每個核種之擴散層隨時間增長可用下式表示：

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (2.36)$$

所以單一核種的擴散區域在時間  $t$  時所包含的平面面積為：

$$S_i = \pi\delta_i^2 = \pi(kDt) \quad (2.37)$$

此時假設瞬時成核及逐步成核核密度分別為：

$$N = f(t) = N_0A \quad (2.24)$$

$$N = f(t) = N_0 At \quad (2.25)$$

因此所有核在擴散區域未重疊前所包含的總面積與電極總面積之比例為：

$$\theta_{ext} = N\pi kDt \quad (2.38)$$

(2.38)這時候套用 Avrami 方程式(2.30)及(2.38)於式(2.35)中，來描述擴散電流如何受限於逐漸減少的成核空間，並使用(2.25)之 N 可得逐步成核之電流：

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [\theta] = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2A\pi N_0 kDt^2}{3}\right)\right] \quad (2.39)$$

(progressive nucleation)

若改用方程式(2.24)之 N 代入(2.35)可得到瞬時成核之電流：

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [\theta] = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-\pi N_0 kDt)] \quad (2.40)$$

(instantaneous nucleation)

同樣的為了計算上的方便將上式改成無因次化：

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \text{ (progressive nucleation)} \quad (2.41)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \text{ (instantaneous nucleation)} \quad (2.42)$$

實驗透過循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)選擇極限電流附近之電位，並利用計時電流法(chronoamperometry method) 做瞬時電流的量測，並將所得的瞬時電流曲線利用數值分析的方式，擬合成可解析之動力學參數。

Table 2-1 Advantages and disadvantages of photovoltaics [2]

Advantages of photovoltaics	Disadvantages of photovoltaics
Fuel source is vast and essentially infinite	Fuel source is diffuse (sunlight is a relatively low-density energy)
No emissions, no combustion or radioactive fuel for disposal (does not contribute perceptibly to global climate change or pollution)	
Low operating costs (no fuel)	High installation costs
No moving parts (no wear)	
Ambient temperature operation (no high temperature corrosion or safety issues)	
High reliability in modules (>20 years)	Poorer reliability of auxiliary (balance of system) elements including storage
Modular (small or large increments)	
Quick installation	
Can be integrated into new or existing building structures	
Can be installed at nearly any point-of-use	Lack of widespread commercially available system integration and installation so far
Daily output peak may match local demand	Lack of economical efficient energy storage
High public acceptance	
Excellent safety record	

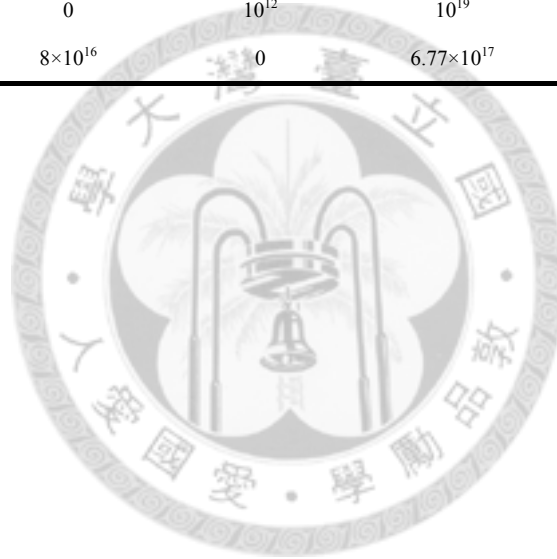


Table 2-2 List of the work functions and thermal expansion coefficients of the selective metals included Pt, Ag, Al, Au, Cr, Ni, Mo, CIS, and soda-lime glass [2,65,66]

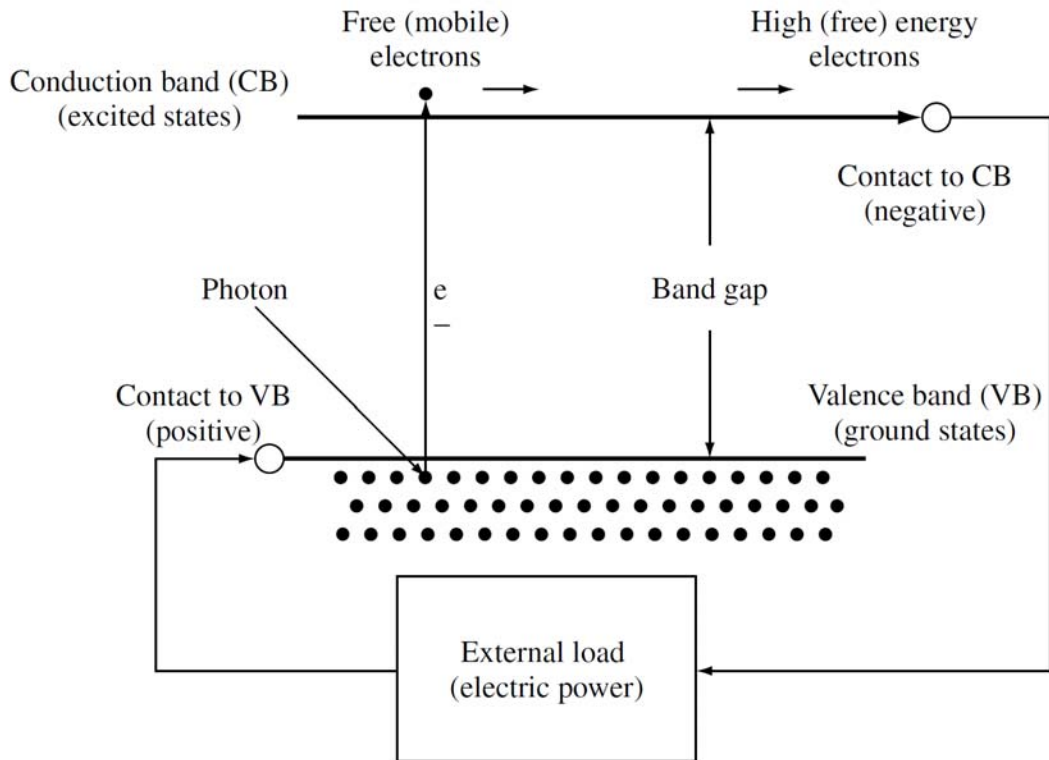
	Pt	Ag	Al	Au	Cr	Ni	Mo	CIS	glass
Work function/eV	5.65	4.26	4.28	5.1	4.5	5.15	4.6	–	–
Thermal expansion coefficient/ $10^6 \text{ K}^{-1}$	8.8	18.9	23.1	14.2	4.9	13.4	4.8	a: 8.3 c: 7.9	9

Table 2-3 Simulation parameters of conventional CIGS solar cell

	$\epsilon$	$E_g/\text{eV}$	$CH/\text{eV}$	$NA/\text{cm}^{-3}$	$ND/\text{cm}^{-3}$	$NC/\text{cm}^{-3}$	$NV/\text{cm}^{-3}$	$u_e/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$u_h/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
	Dielectric constant	Band gap	Electron affinity	Donor density	Acceptor density	CB density	VB density	Electron mobility	Hole mobility
AZO	9	3.3	4	0	$10^{19}$	$10^{17}$	$10^{19}$	100	25
CdS	10	2.4	3.8	0	$10^{12}$	$10^{19}$	$10^{19}$	10	1
CIGS	13.6	1.15-1.75	4.1-4.7	$8 \times 10^{16}$	0	$6.77 \times 10^{17}$	$1.57 \times 10^{19}$	300	30



(a)



(b)

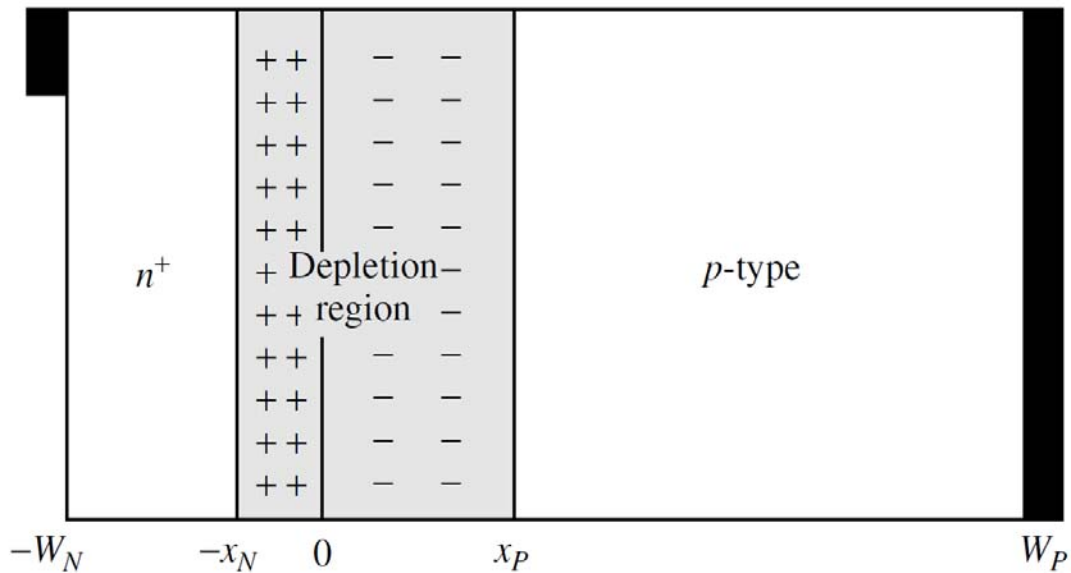


Fig. 2-1 Schematic diagram of solar cell: (a) the electron-hole pairs are generated by sun light (photons), (b) free carriers have diffused across the pn junction

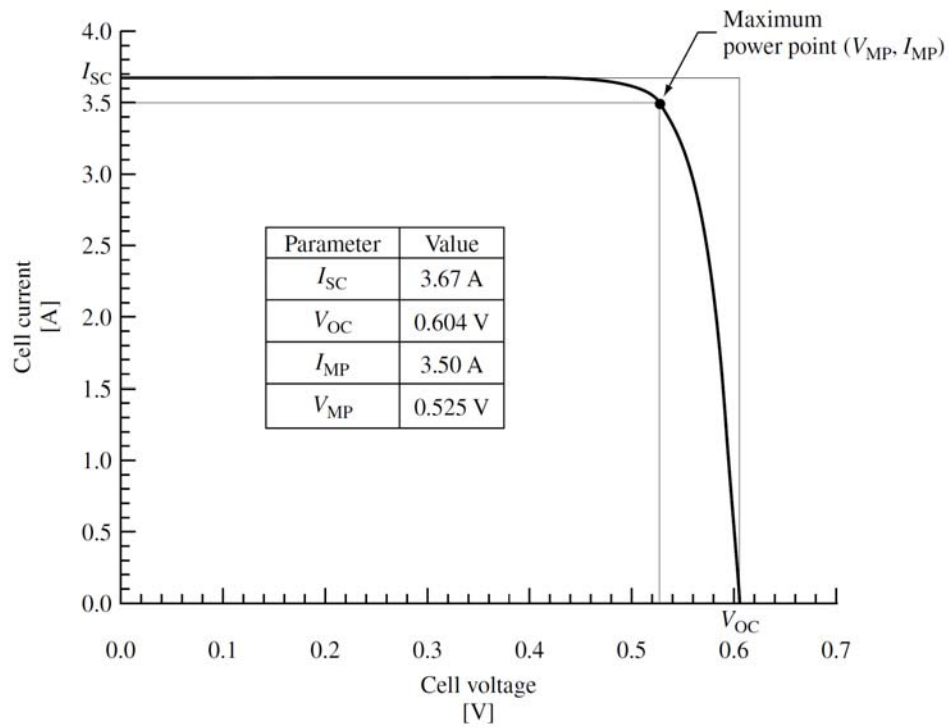


Fig. 2-2 The example of the current-voltage characteristic of solar cell [2]

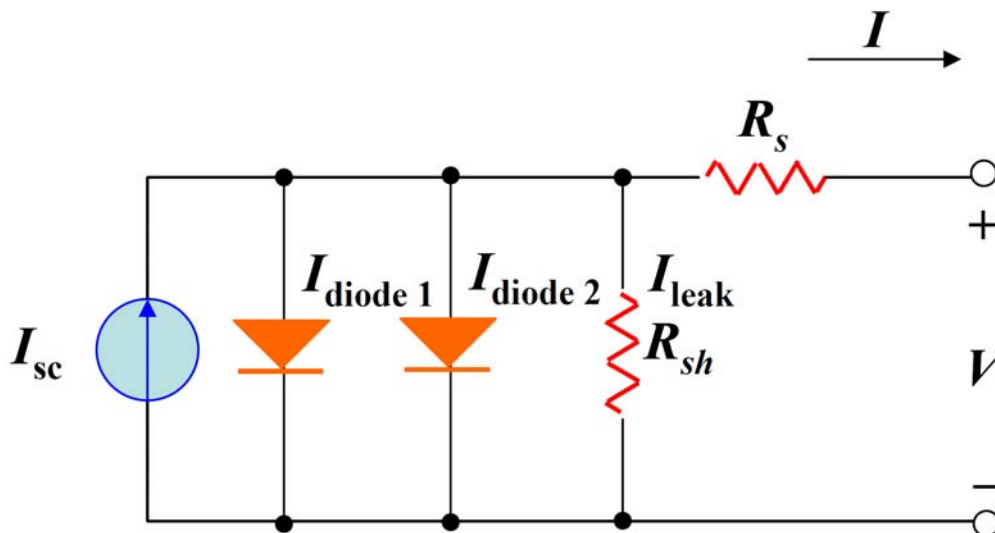


Fig. 2-3 Simple solar cell circuit model,  $I_{diode 1}$  represents the ideal diode;  $I_{diode 2}$  represents the recombination current with the ideality factor of 2 [30]

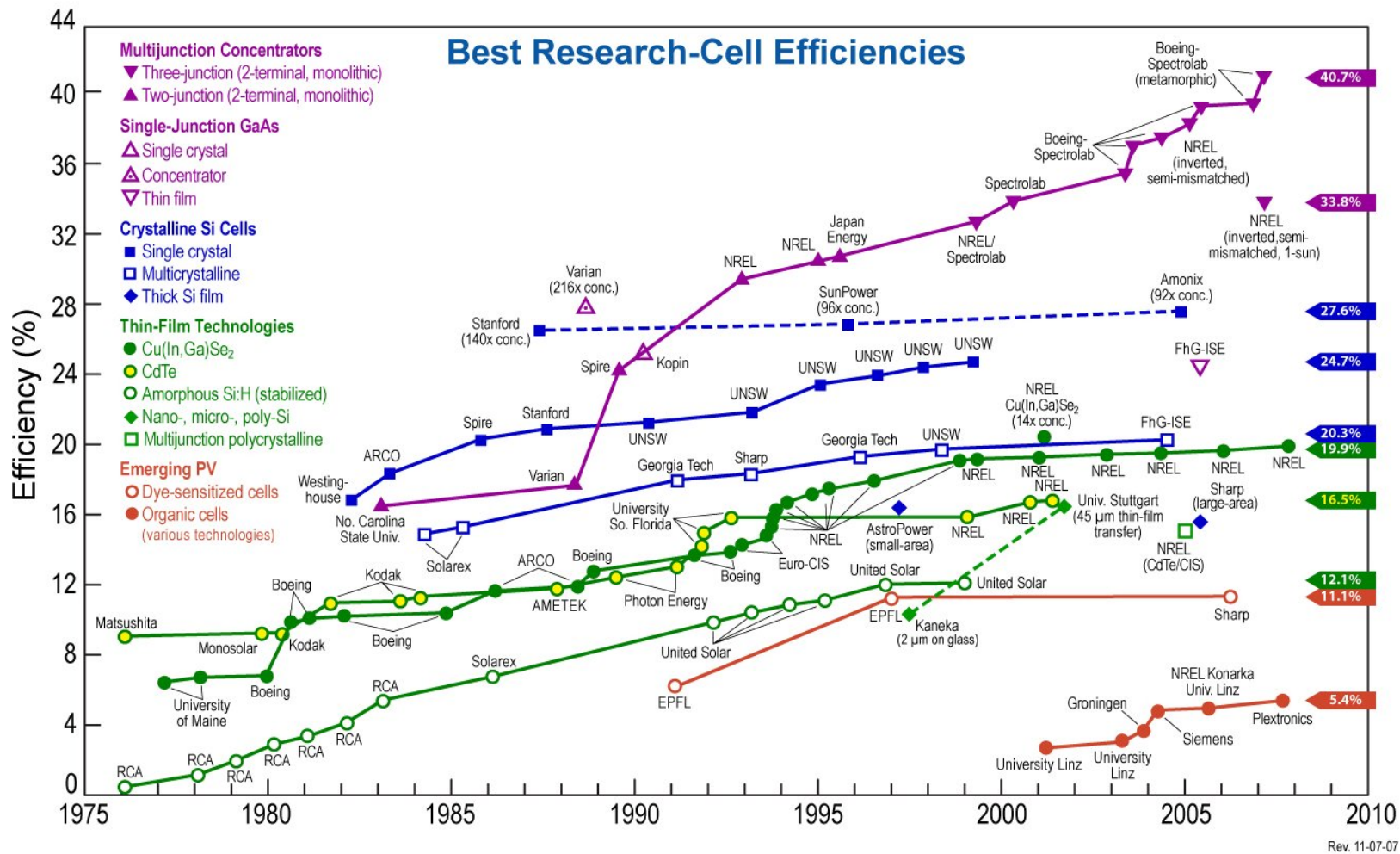


Fig. 2-4 Best efficiency for various cell technologies measured under standard laboratory test conditions. Courtesy of Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL)



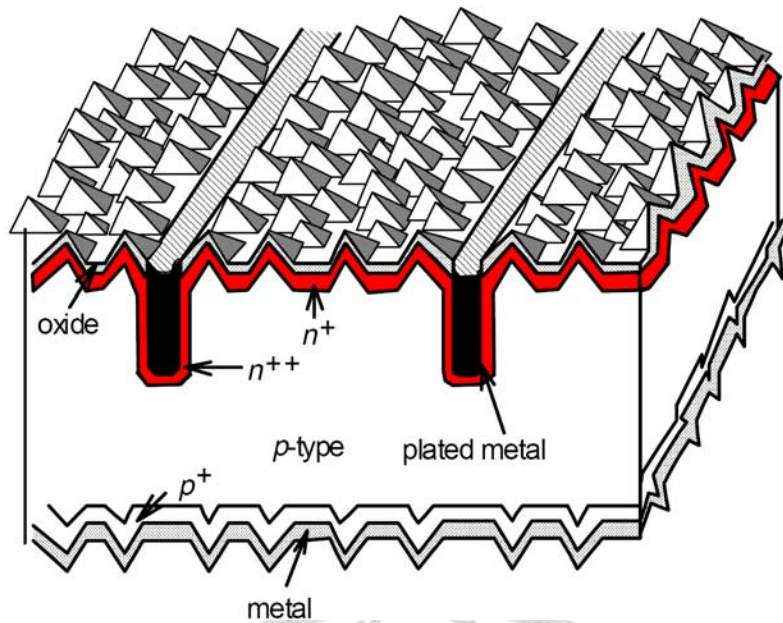


Fig. 2-5 Structure of buried-contact Si solar cell [31]

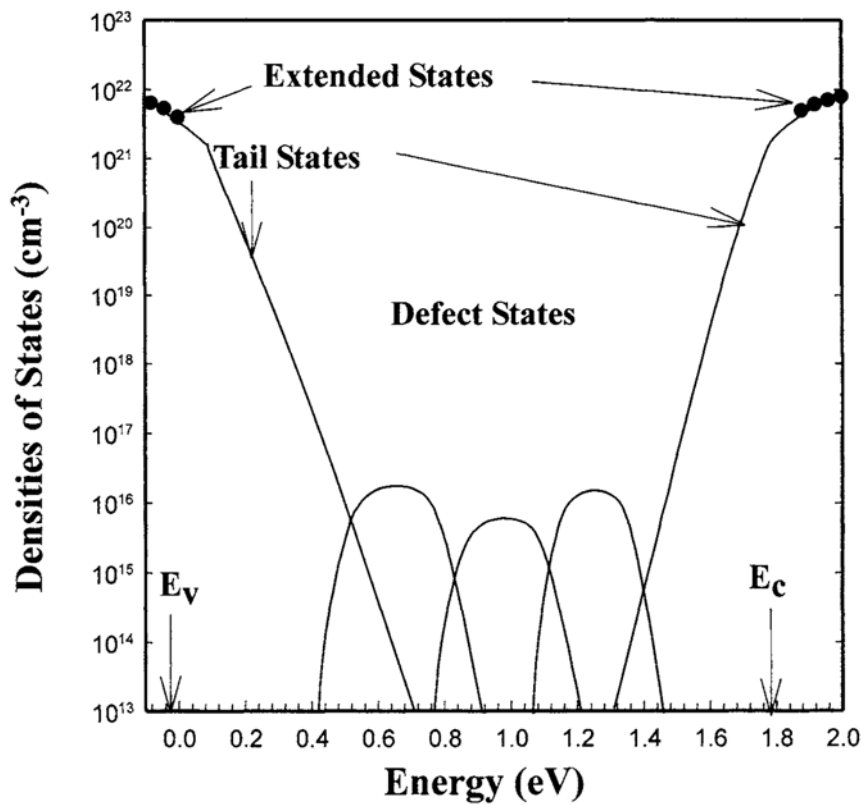


Fig. 2-6 Schematic representation of the density of electronic state distribution in  $\alpha$ -Si:H showing the conduction band edge ( $E_c$ ), the valence band edge ( $E_v$ ), the extended states, tail states, and defect states [30]

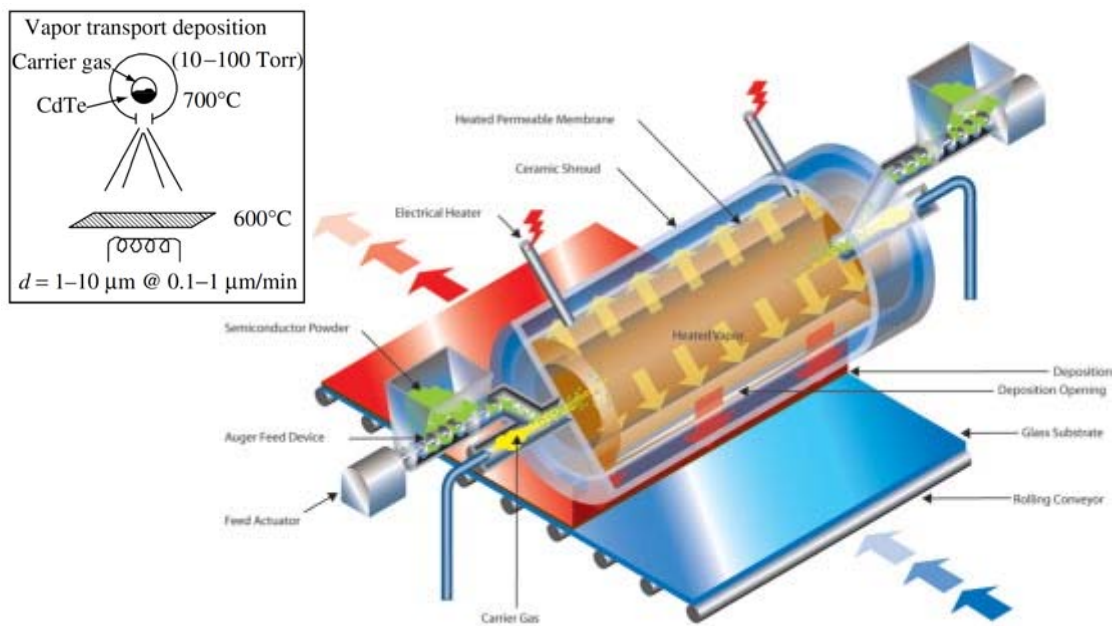


Fig. 2-7 Schematic representation of High-Rate Vapor Transport Deposition which developed by First Solar [2,41]

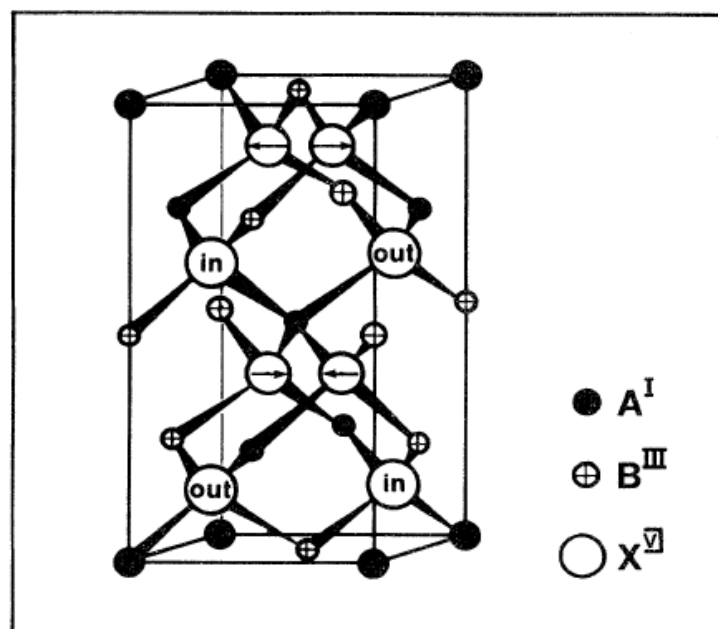


Fig. 2-8 Crystal structure of chalcopyrite  $ABX_2$  unit cell, the arrows and the denoted in-plane and out of plane directions show the anion displacements relative to the tetrahedral structure

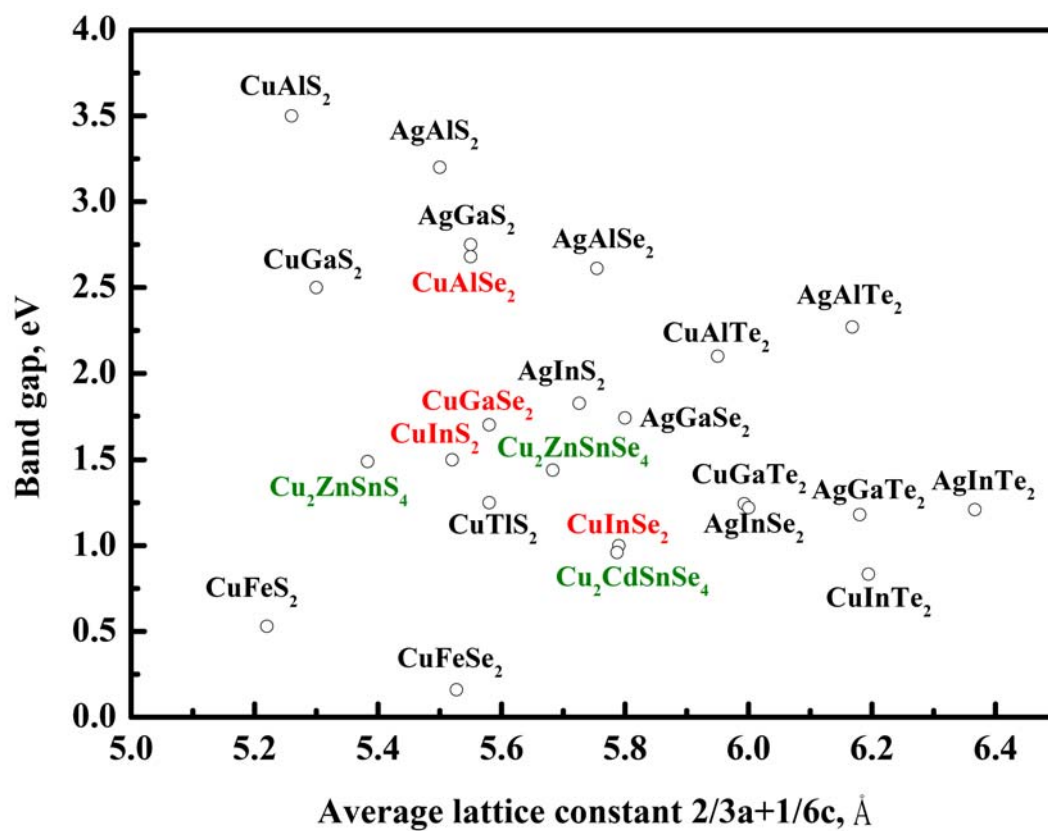
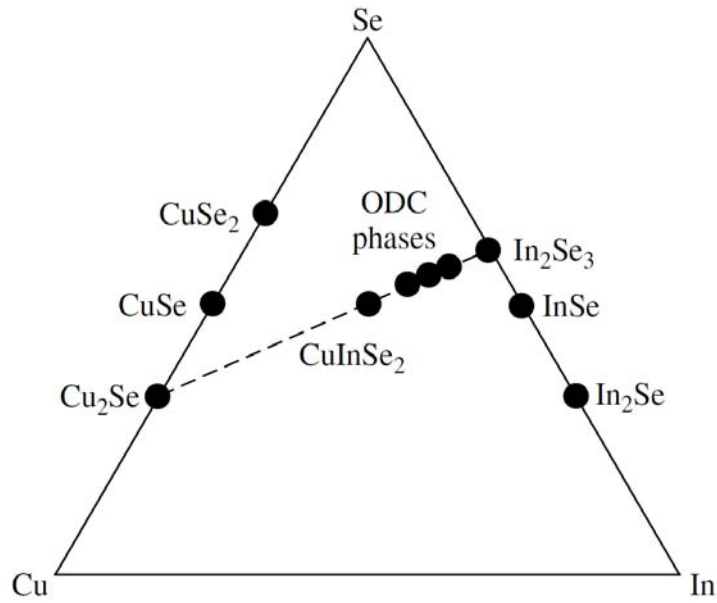


Fig. 2-9 Band gaps of ternary chalcopyrite semiconductors with varying average lattice constant ( $2/3a+1/6c$ ) [46-52]

(a)



(b)

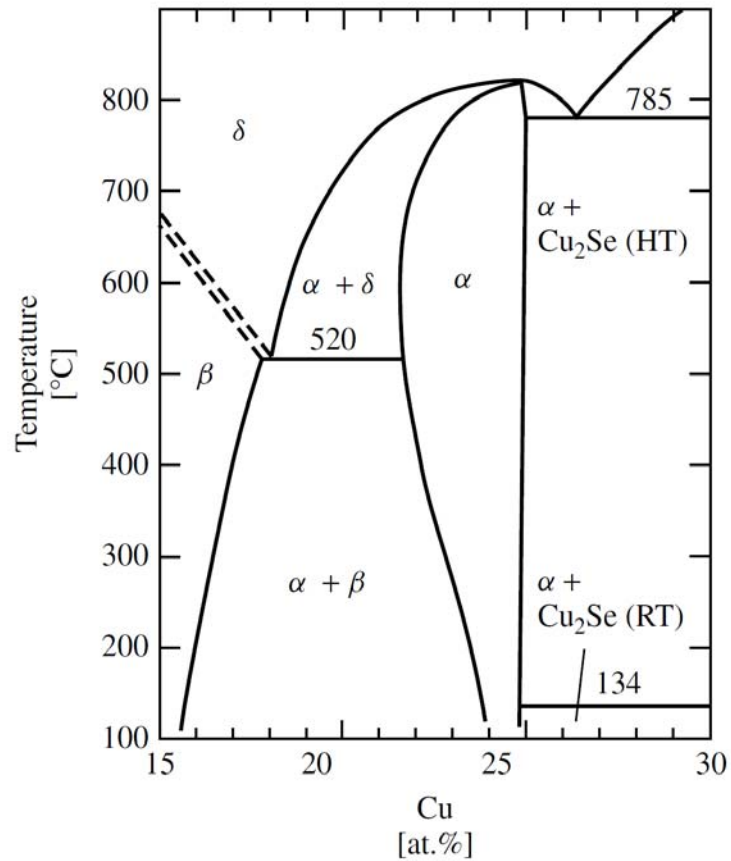


Fig. 2-10(a) Ternary phase diagram of the Cu-In-Se system, (b) Pseudobinary  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  equilibrium phase diagram denoted from the tie-line in Fig.2-10(a).  $\alpha$  is attributed to the chalcopyrite phase,  $\beta$  is the order defect phase (ODC) and  $\delta$  is the high temperature sphalerite phase [54]

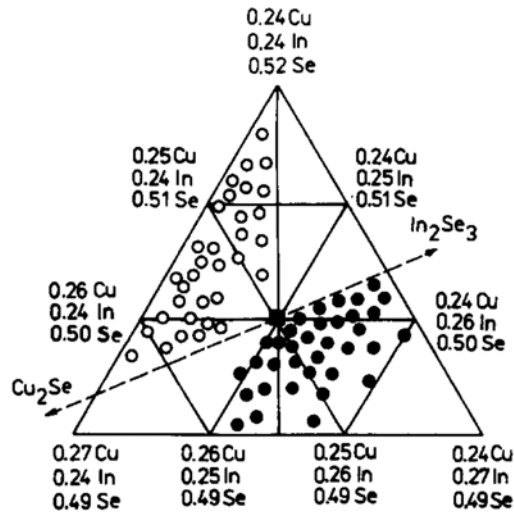


Fig. 2-11 Representation of the composition of n-type (●) and p-type (○) samples with larger deviations from stoichiometry in the ternary phase field around CuInSe<sub>2</sub> (■) [55]

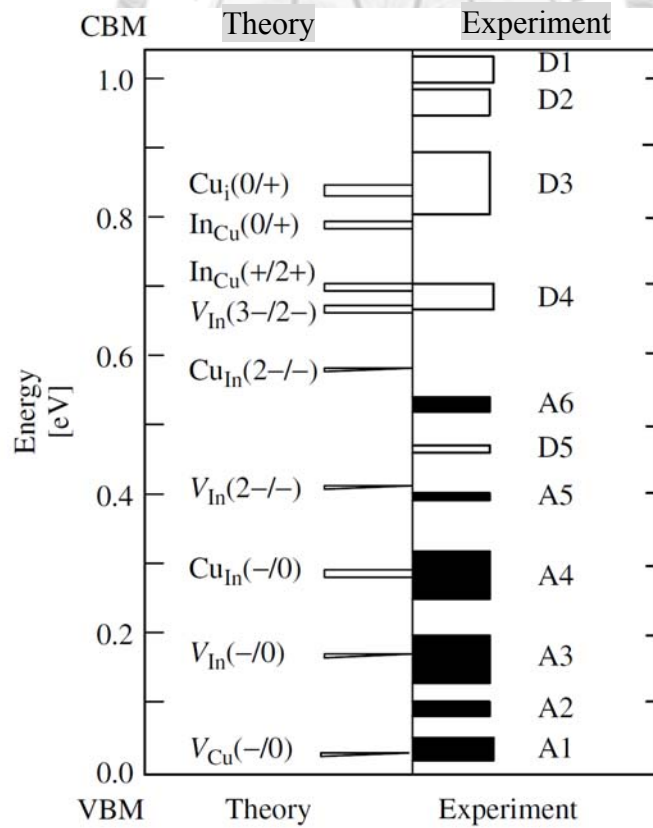


Fig. 2-12 Electronic levels of intrinsic defects in CuInSe<sub>2</sub>. The height of the histogram columns in the right side represents the spread in the experimental data [56]

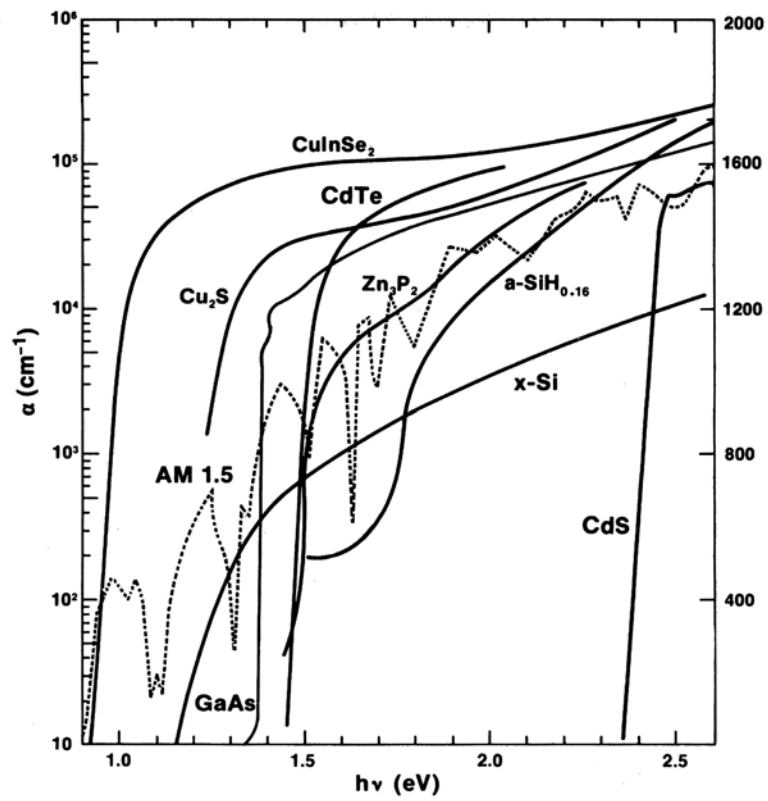


Fig. 2-13 Adsorption coefficient of distinct solar cells with varying photon energy

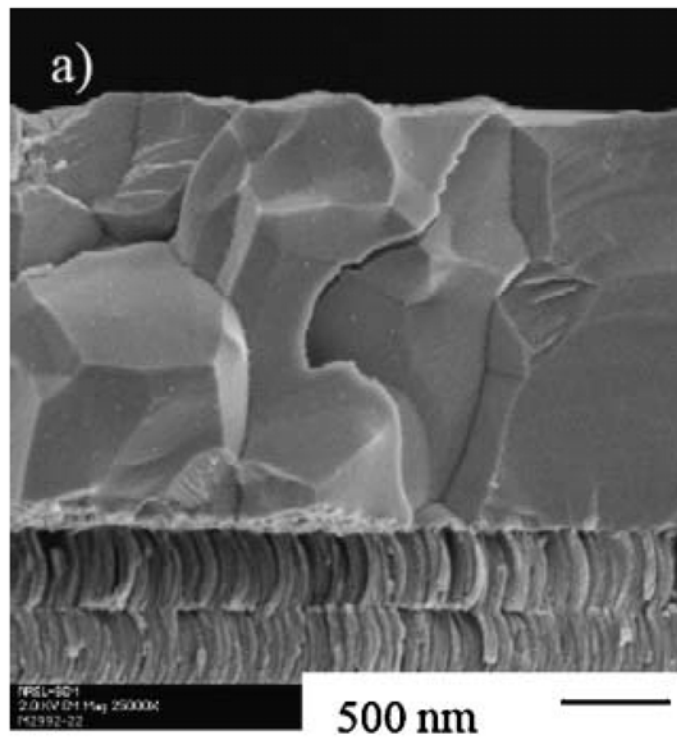


Fig. 2-14 SEM cross-sectional images of coevaporated CIGS adsorption layer on the bi-layer Mo substrate [24]

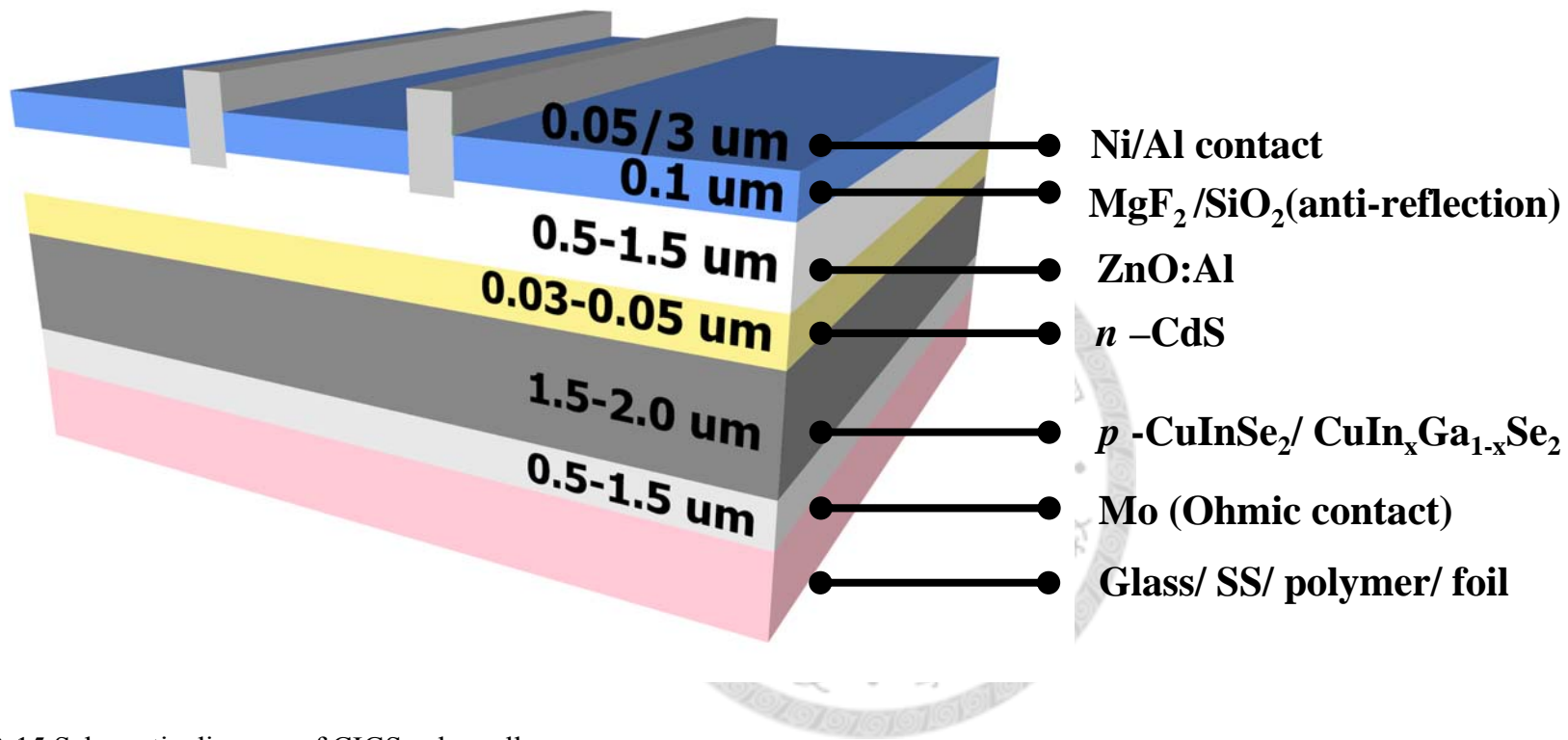


Fig. 2-15 Schematic diagram of CIGS solar cell

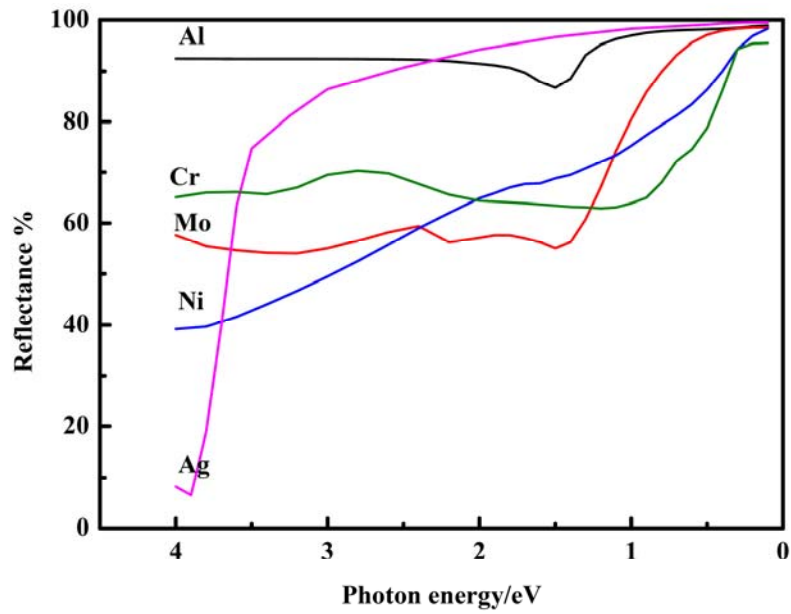


Fig. 2-16 Reflectance spectrum of the selective metals included Al, Cr, Mo, Ni, and Ag [65]

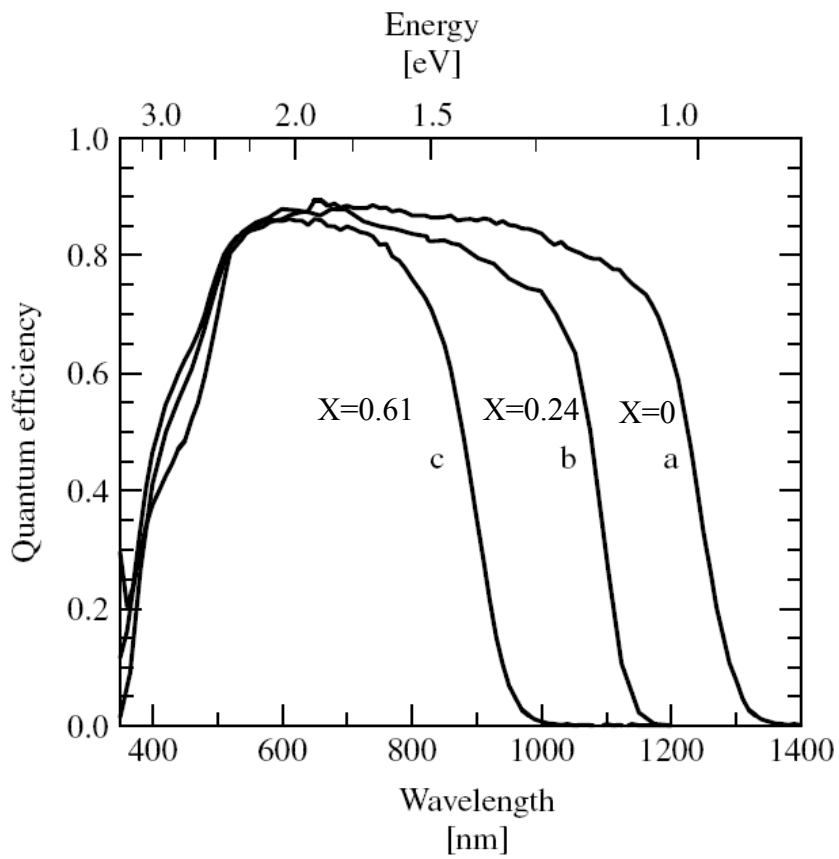


Fig. 2-17 Quantum efficiency of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solar cells,  $x=0, 0.24, 0.61$



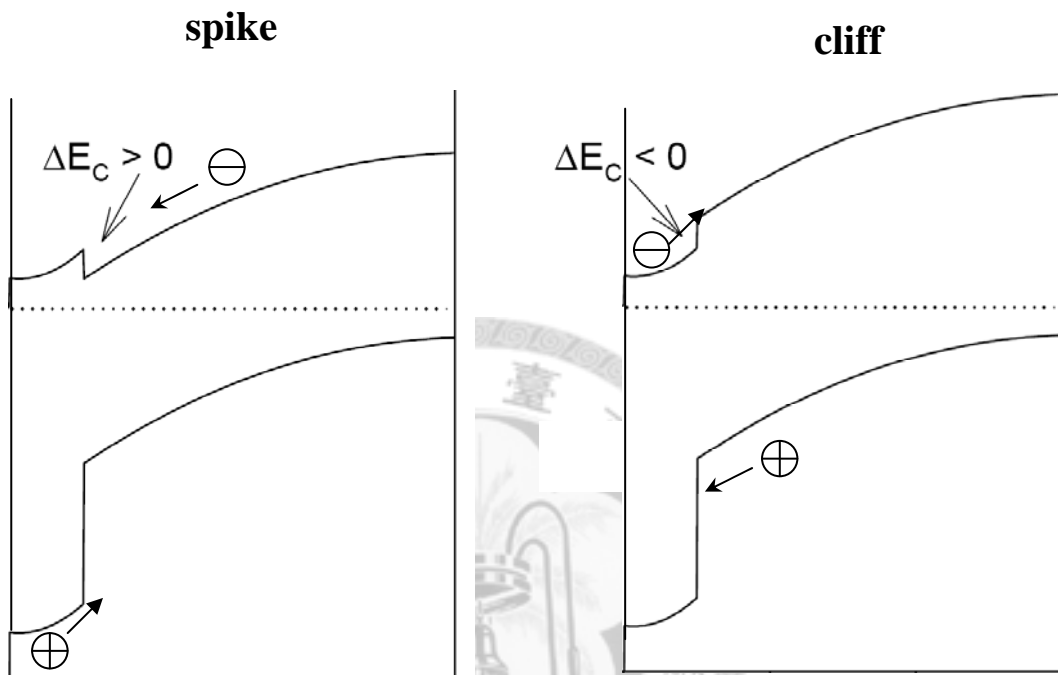
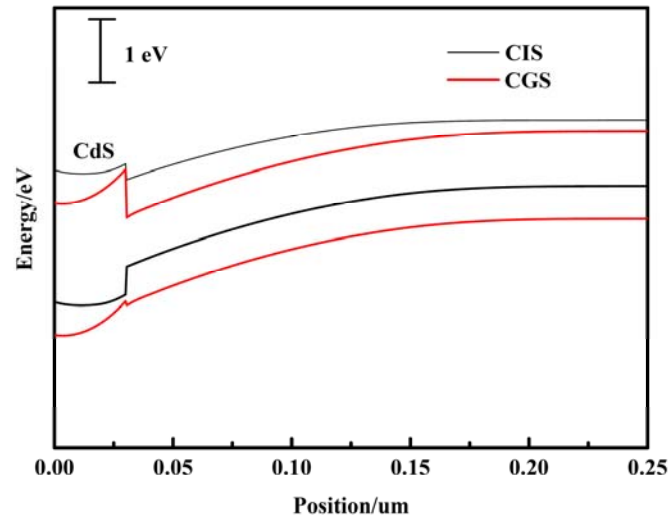


Fig. 2-18 Schematic diagram of spike-type and cliff-type conduction band offset, courtesy of Jim Sites, Colorado State University

(a)



(b)

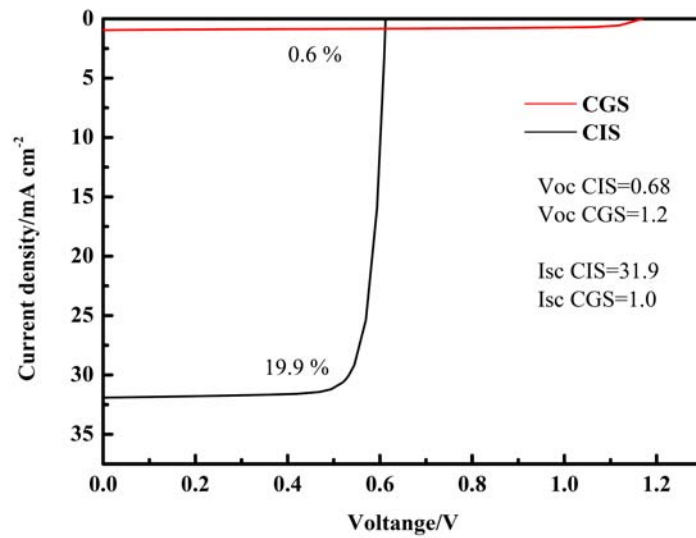


Fig. 2-19(a) Band diagram of CIS and CGS solar cell at thermal equilibrium; (b) corresponding simulated J-V curve in Fig. 2-19(a)

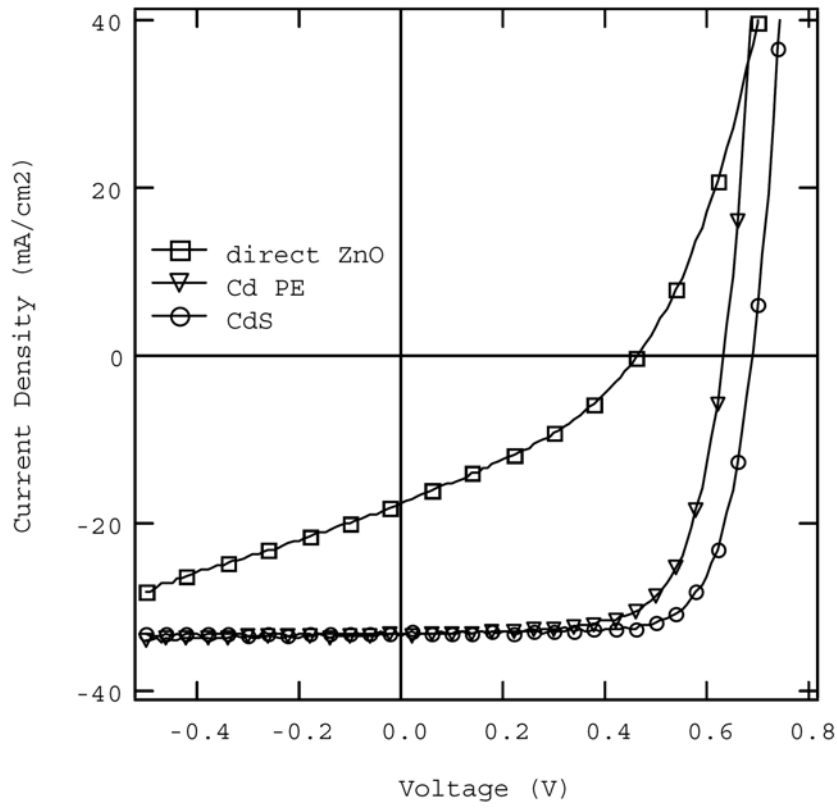


Fig. 2-20 Current-voltage characteristics of CIGS solar cells with no treatment, Cd PE treatment, and CdS layer. All have ZnO window layers [81]

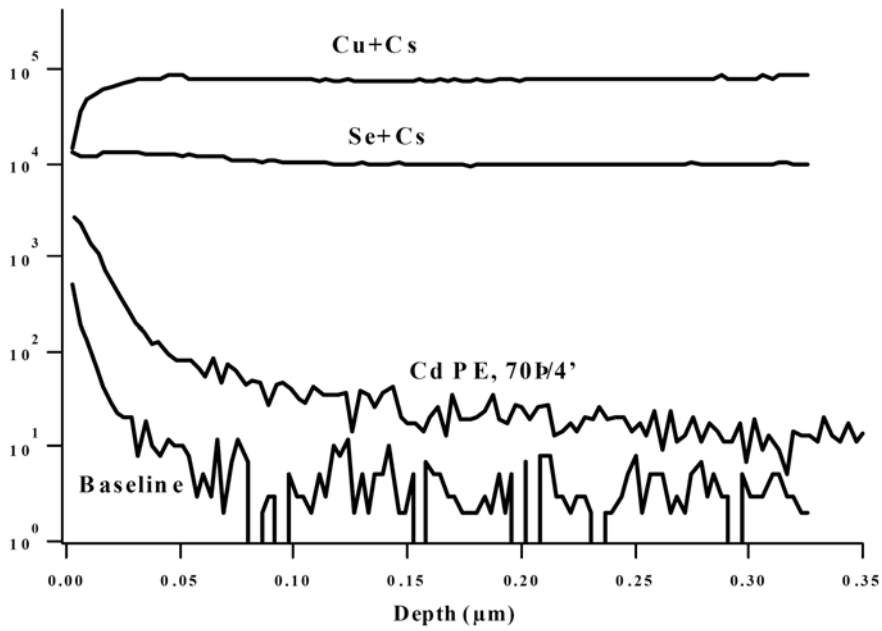


Fig. 2-21 SIMS profile of Cd, Cu and Se in CuInSe<sub>2</sub> thin films. Baseline refers to the as-grown film. The Cd PE treatment was done at 70 °C for 4 min [82]

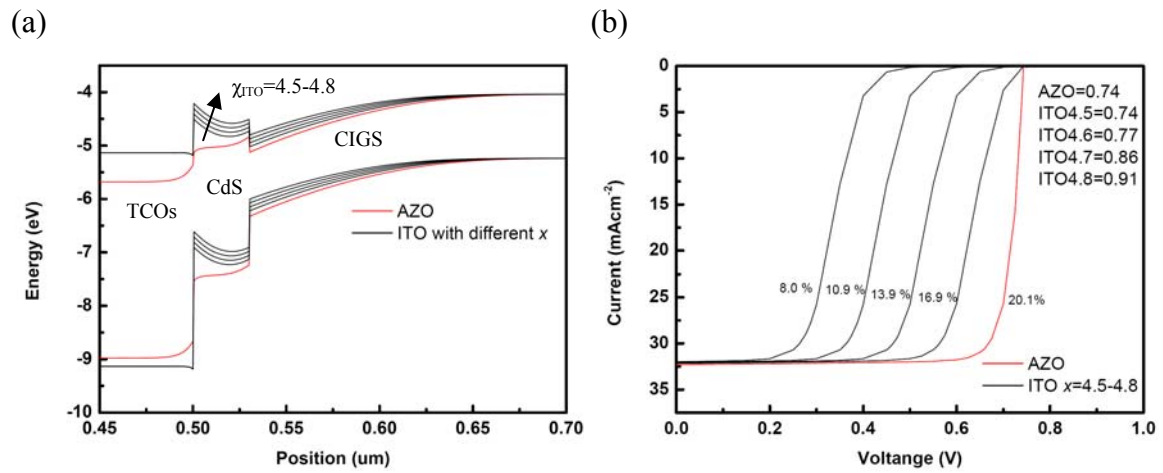


Fig. 2-22(a) Band diagram of CIGS solar cell with AZO and ITO conductive layer, the electron affinity ( $\chi$ ) of ITO varying from 4.5 to 4.8; (b) corresponding simulated J-V curve in Fig. 2-23(a)

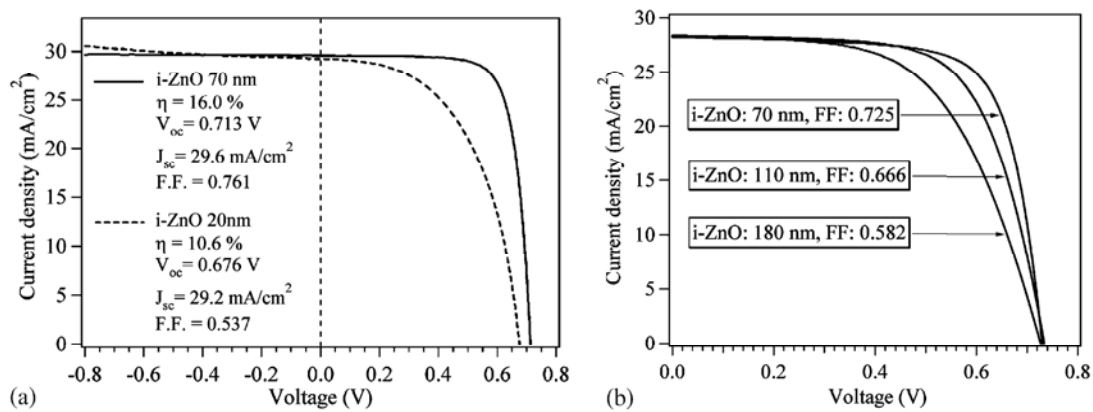


Fig. 2-23 J-V characteristics of CIGS solar cell fabricated with i-ZnO layer of varying thickness [93]

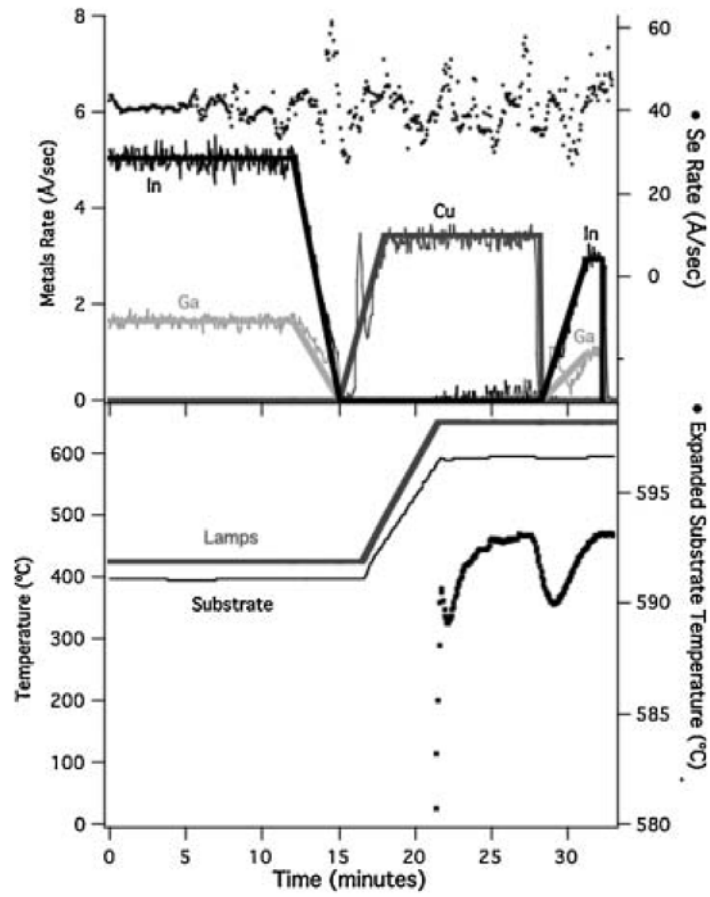
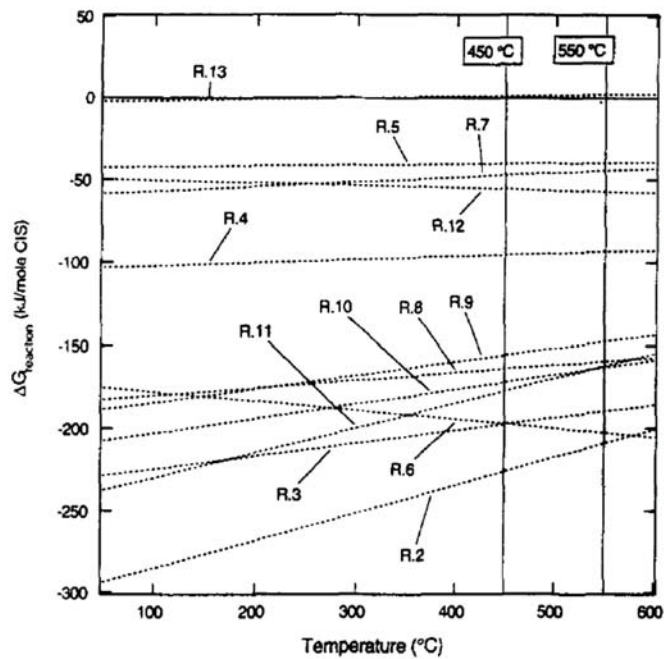
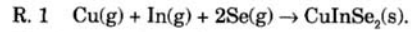


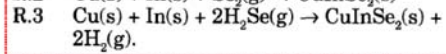
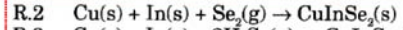
Fig. 2-24 Deposition data of co evaporation CIGS adsorption layer [24]



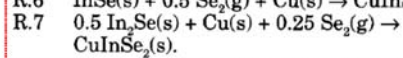
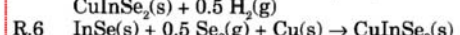
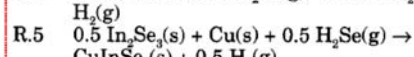
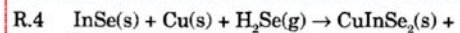
For the condensation of Cu, In, and Se (not shown on scale used in Fig. 1):



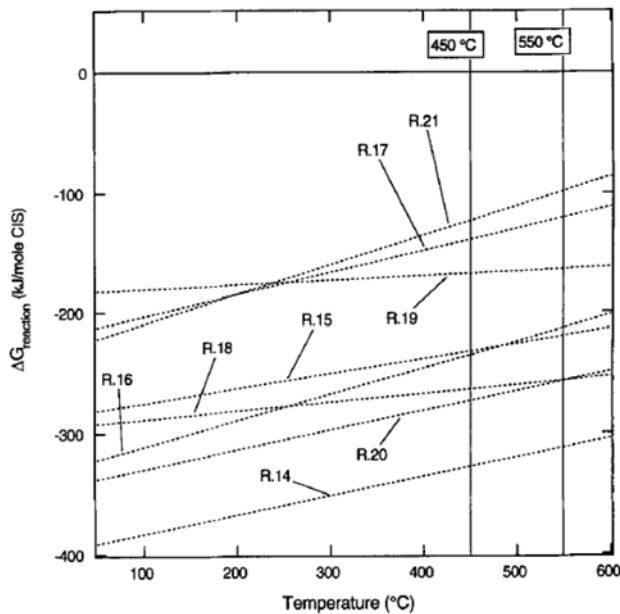
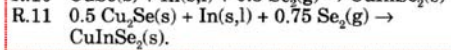
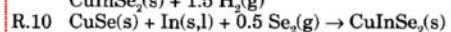
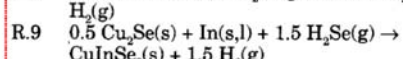
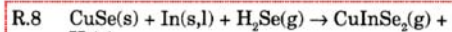
For the reaction of Cu+In with  $\text{Se}_2\text{(g)}$  or  $\text{H}_2\text{Se(g)}$ :



For the reaction of  $\text{In}_x\text{Se/Cu}$  precursors with  $\text{Se}_2\text{(g)}$  and  $\text{H}_2\text{Se(g)}$ :



For the reaction of  $\text{Cu}_x\text{Se/In}$  precursors with  $\text{Se}_2\text{(g)}$  and  $\text{H}_2\text{Se(g)}$ :



For the reaction of solid  $\text{Cu}_x\text{Se}$  exposed to  $\text{In}_x\text{Se(g)}$  and  $\text{Se}_2\text{(g)}$ :

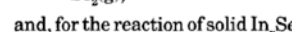
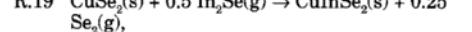
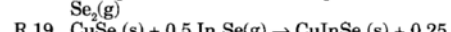
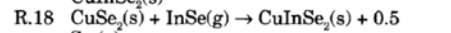
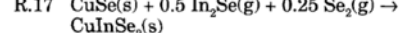
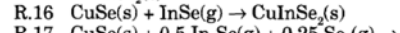
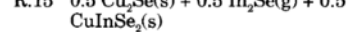
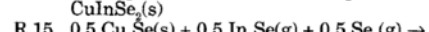
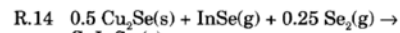


Fig. 2-25 Ellingham diagram for the formation of one mole of  $\text{CuInSe}_2$  by elenisation of Cu+In,  $\text{In}_x\text{Se/Cu}$ , and  $\text{Cu}_x\text{Se/In}$  precursors and solids state reaction of  $\text{Cu}_x\text{Se}$  and  $\text{In}_x\text{Se}$  binaries. Reaction definitions given in right text [103]

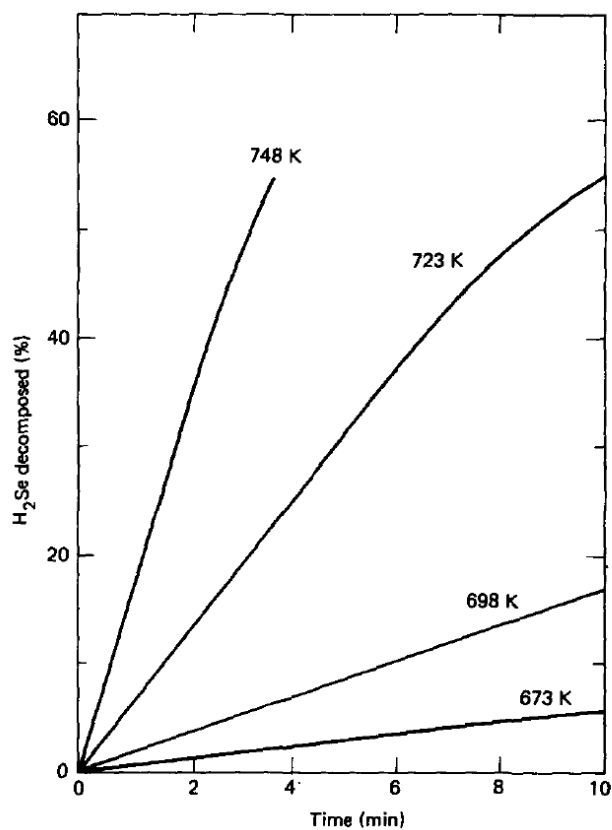
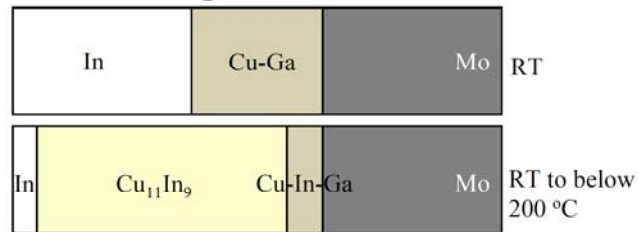
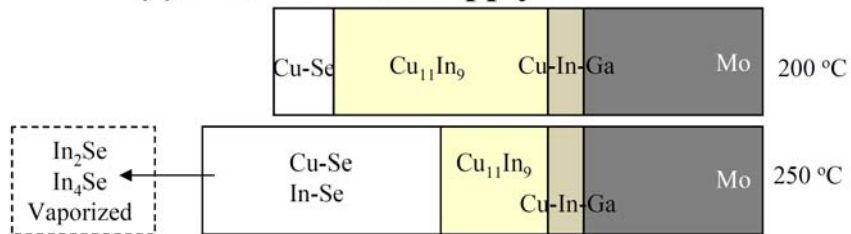


Fig. 2-26 Percent  $\text{H}_2\text{Se}$  decomposed at various temperatures as a function of time at  $P = 475 \pm 15$  Torr [104]

**As-deposited metal precursor**



**(1) Insufficient Se supply**



**(2) Sufficient Se supply: H<sub>2</sub>Se=2H+Se**

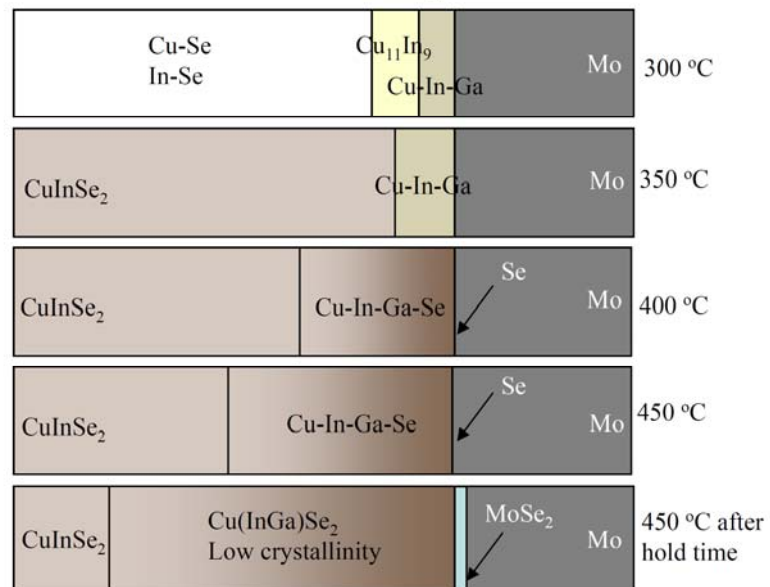


Fig. 2-27 Possible reaction pathways of absorber formation in the SAS method [106]



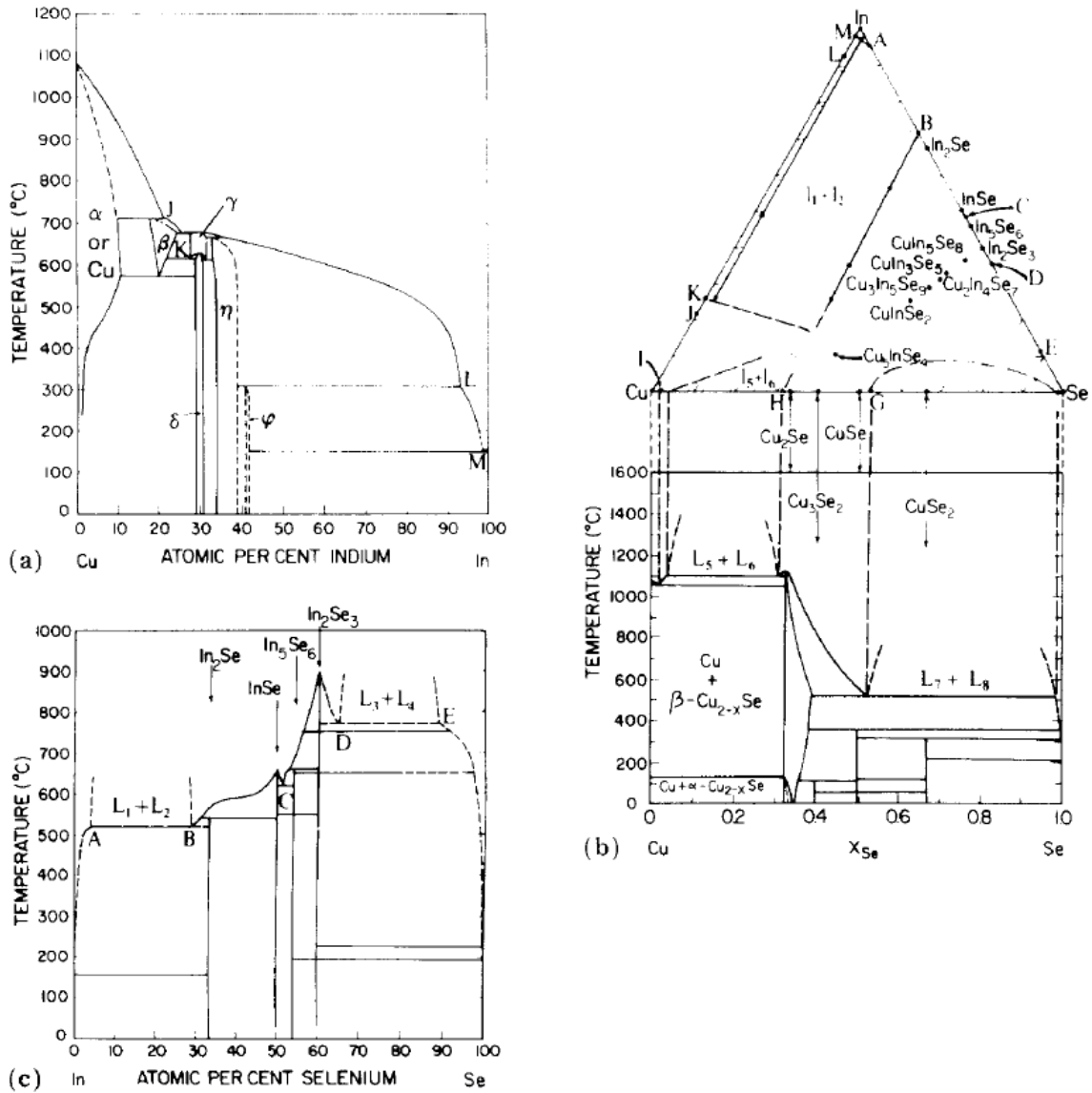


Fig. 2-28 Phase diagram of Cu-Se, In-Se, and Cu-In-Se [108]

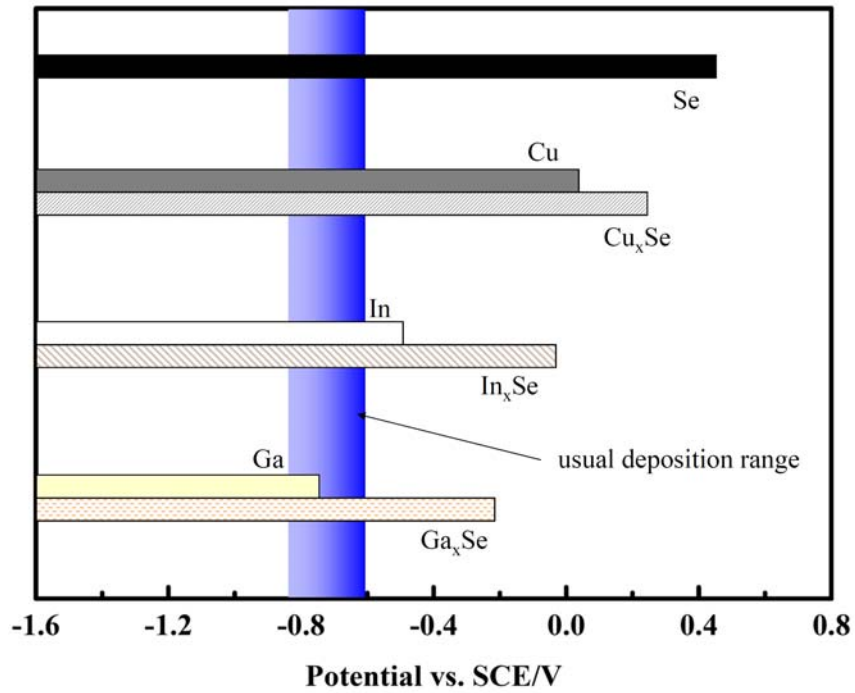


Fig. 2-29 Schematic diagram for deposition domains in the Cu-In-Ga-Se system for elemental layer and binary compound layers [20]

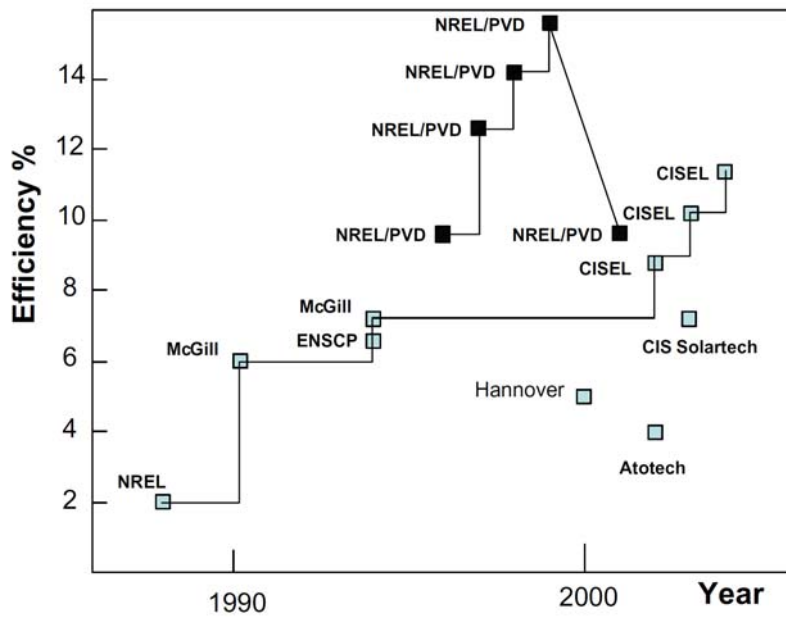


Fig. 2-30 Evolution of efficiencies on the single bath electrodeposited CIS/CIGS solar cell, black symbols correspond to as-deposited CIS with metals readjustment by coevaporation

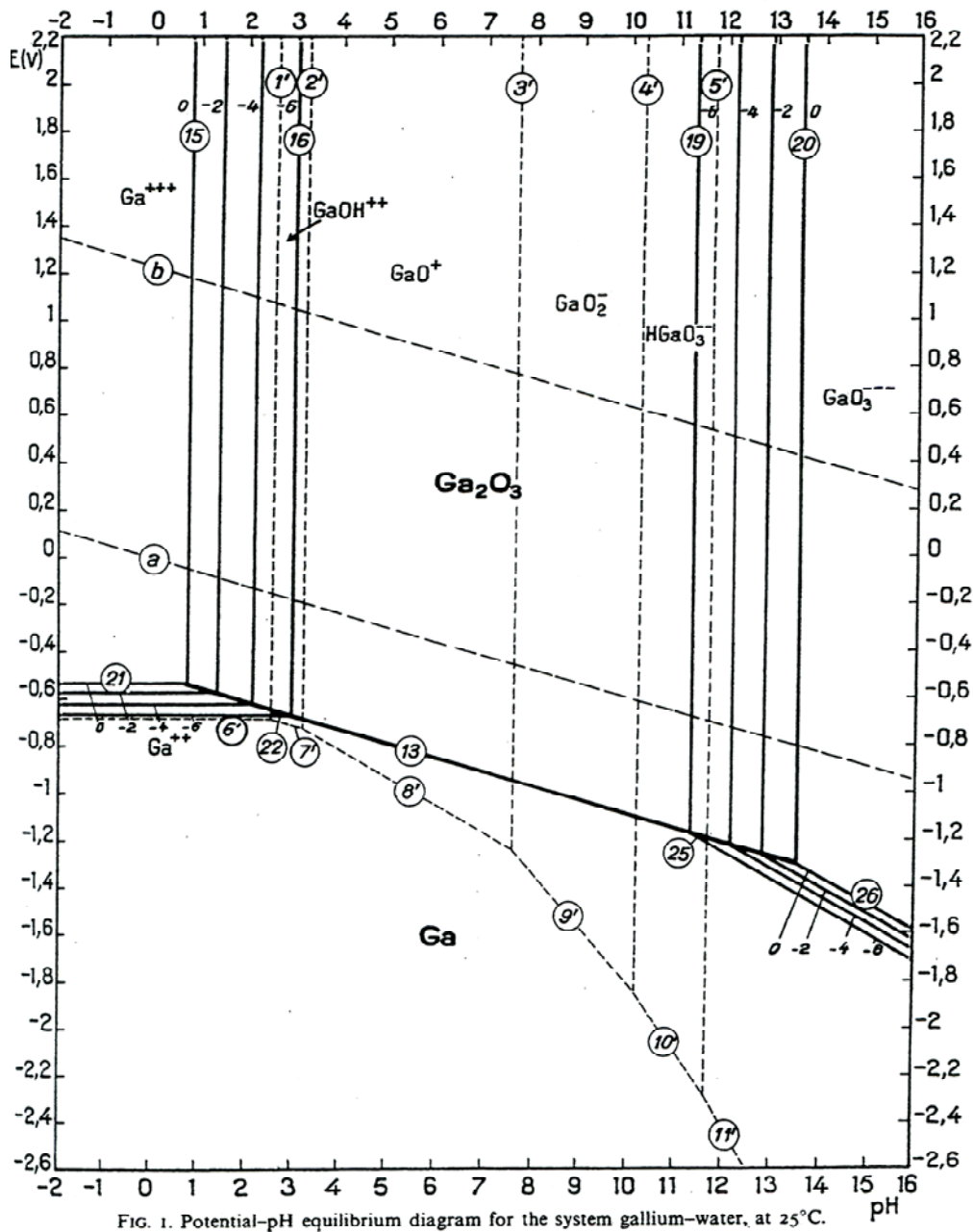


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system gallium-water, at 25°C.

Fig. 2-31 Pourbaix diagram Ga in 25°C water solution

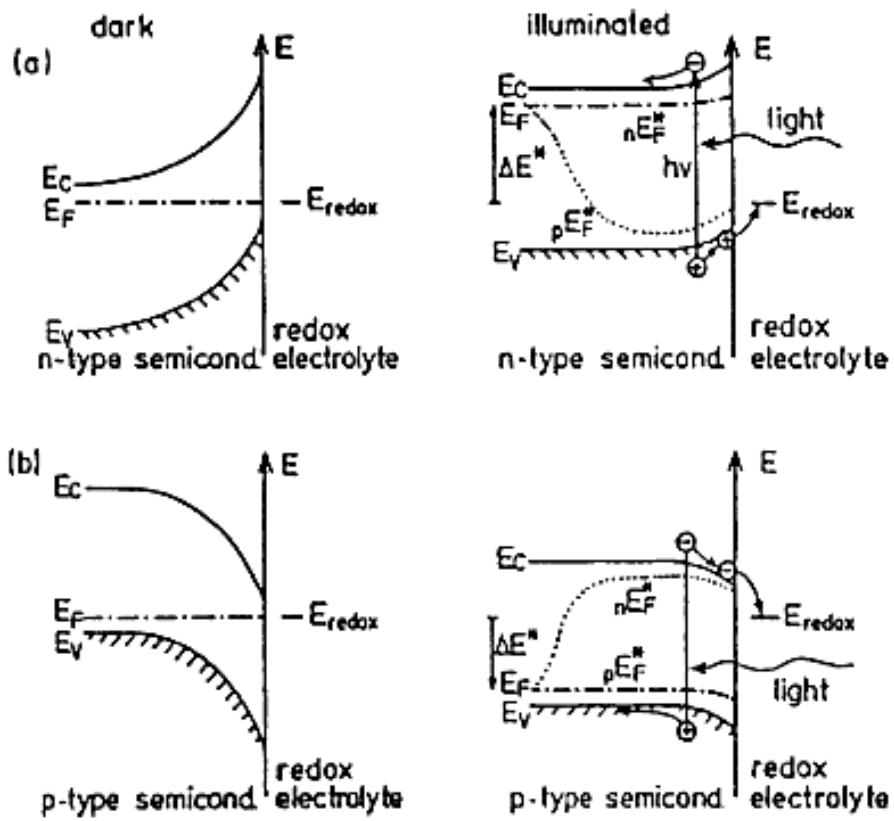


Fig. 2-32 Band diagrams at the interface between a semiconductor and the electrolyte containing a redox couple, under the condition of dark and illumination [126]

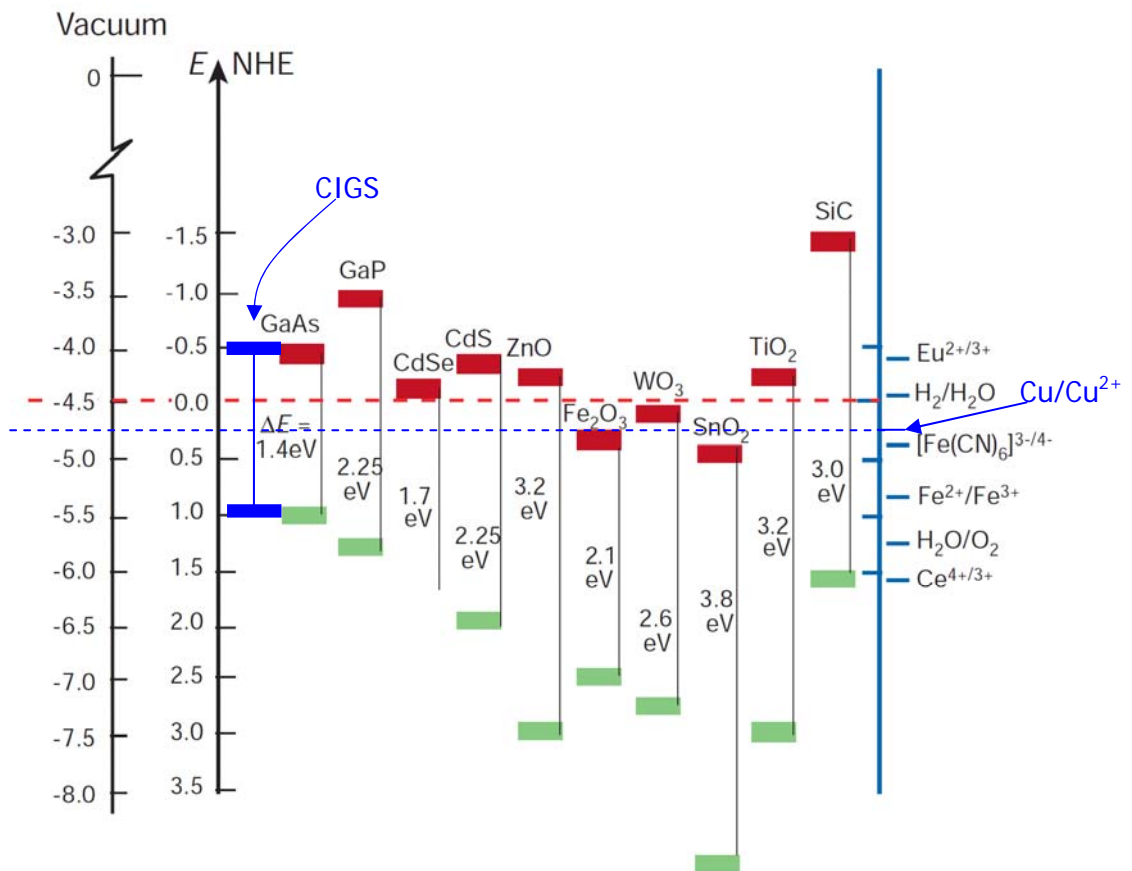


Fig. 2-33 Band positions of several semiconductors in contact with aqueous electrolytes at pH 1. The energy scale is indicated in electron volts using either the normal hydrogen electrode (NHE) or the vacuum level as a reference. The CIGS semiconductor and the corresponding general redox couple ( $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ) are presented as blue color [127]

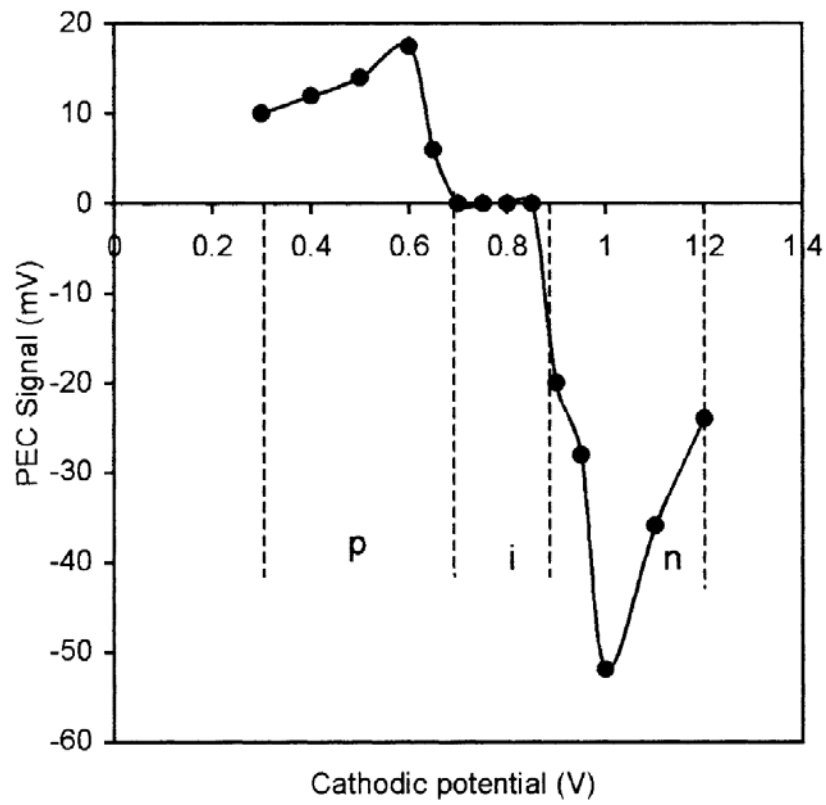


Fig. 2-34 PEC signal observed for different CIS layers deposited at different cathodic potentials (vs. Ag/AgCl) [129]

## 第三章 實驗方法與步驟

### 3-1 CIS 太陽電池製備

表 3-1 為本實驗之太陽能電池製作流程，電鍍 CIS 這道製程為本論文主要的討論主軸，分四個子題目，分別為電鍍液中 KCl 濃度對電鍍 CIS 薄膜的影響，Mo 電極製程與表面處理對電鍍 CIS 薄膜的影響，以及電鍍 CIS 的成核機構探討。本論文也進行後續的電池製作與效率測量，不過由於我們的製程仍不夠完善，因此電池後段製程的部份仍未達到最佳化，因此對於經過四個子題目所改良的電池，並沒有完整的相對應效率提升數據。由於許多製程仍不斷的改良中，此節所描述的是我畢業前最新的實驗製程設備與參數。圖 3-1 為本論文所製作的元件示意圖，主要是遵循著越上層面積越小的原則，一塊單位元件為 1.2 cm x 2.0 cm，包含兩個 cell，個別 cell 面積為 0.3 cm x 0.3 cm。

#### 3-1-1 Mo 背電極製備

本論文以白玻璃(soda-lime glass)作為電池基板，將其裁切為片狀而尺寸大小為 12×20×0.7 cm<sup>3</sup>，白玻璃在進行 Mo 濺鍍之前先鹼洗脫脂去除表面氧化矽，獲得新鮮表面，以及去離子水中以超音波震盪清洗，最後進行烘乾。將試片置入載台並放上 hard mask 進行濺鍍工作，使用 R.F.濺鍍，腔體背壓抽至 6×10<sup>-6</sup> Torr，基板不加熱，靶材使用純度 99.99 %金屬鉬靶，實驗中以不同的濺鍍功率(100 ~ 170 W)進行沈積，並探討 Ar 分壓(3 ~ 11 mTorr)，對所製備 Mo 電極各種特性上的影響，鍍膜厚度控制在 400 ~ 500 nm，以上實驗在成大完成，使用的機器為材料系李世欽老師的三吋靶濺鍍機，正向式濺鍍機台，老師現已退休，實驗後期我們的機器使用台大材料林新智老師的兩吋靶 RF 濺鍍機，濺鍍功率 90 W、製程 Ar 壓力 2.5 mTorr，基板不加熱，側鍍式機台，實驗設備如圖 3-2。

### 3-1-2 電鍍 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜

將準備好的 Mo 金屬電極基板置於電鍍水溶液(13 mmol L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>, 27 mmol L<sup>-1</sup> InCl<sub>3</sub>, 25 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 0 ~ 500 mmol L<sup>-1</sup> KCl)進行電鍍，過程中利用恆電位儀 EG&G 263A 控制電化學反應，在三極式反應槽中以白金片為輔助電極(counter electrode)，飽和甘汞電極為參考電極(reference electrode)，並以 Mo 基板做為工作電極(working electrode)，如圖 3-3 所示。本論文所使用的電位值皆相對於飽和甘汞電極，(25 °C 下飽和甘汞電極的平衡電位比標準氫電極高 242 mV)，電鍍過程中無攪拌，電鍍時間 10 分鐘，使用 25 °C 恆溫水槽電鍍，並使用陰極遮板減少邊緣效應。大部分的實驗控制在 -0.7 V 定電位電鍍，厚度控制在 2.3 μm 左右，並探討氯化鉀濃度(0 ~ 500 mmol L<sup>-1</sup>)對所製備 CIS 各種特性上的影響，沈積完成的試片在取出後以去離子水徹底洗淨。在此利用電位選擇以及電鍍液的調控，將電鍍法所共沉積之 CIS 薄膜，控制在接近劑量比(Cu:In:Se 為 1:1:2)，或是 In-rich 的情況(Cu/In 之原子百分比約為 0.7 ~ 0.9，Se 則略大於 50%)，XRD 結果也呈現黃銅礦之化合狀態，但其本身仍為簡併半導體(degenerated semiconductor)，即仍導電，需要後續的硒化處理，才能用於太陽能電池。

### 3-1-3 硒化熱處理

為了提升結晶性，提高吸收層品質，電鍍後的 CIS 薄膜需要經過後續的硒化退火處理，研究早期我們使用較為簡便的石墨盒硒化方法，乃採用元素態之硒塊於半密閉式之石墨盒揮發作為電鍍 CuInSe<sub>2</sub> 之硒化處理，詳細石墨盒設計如圖 3-4 並放置在圖 3-5 中的石英管型爐內加熱，背壓抽至 5×10<sup>-5</sup> Torr，為了在試片硒化反應發生前，讓足夠的 Se 揮發並均勻的散佈於試片，升溫至 200 ~ 250 °C 後持溫 30 分鐘，再升溫至 500 ~ 530 °C 後持溫 40 分鐘進行硒化反應，之後爐冷至室溫。硒化完之 CIS 試片，最後會再進行 5 wt % KCN 水溶液處理，去除表面二次相，用這個方法得到的硒化結果可見於 4-2 節，或是圖 4-15。然而在研究後期，筆者認為這項方法並不是一個很好的方式，如果使用半密閉式的石墨盒搭配石英管型爐，除了有試片加熱與硒源同時同溫的缺點外，在硒化過程時下方 Mo 電極與 Se 氣體容易過度反應，生成過厚的 MoSe<sub>2</sub>，導致串聯電阻太高。如果在石墨盒上方製作開口，則會因為 Se 顆粒在未達到 CIS 硒化之溫度就因為同處於同樣



的加熱區間，而消耗殆盡。因此在後期筆者採用了雙加熱源之硒化爐，類似於常見之真空蒸鍍爐，將 Se 顆粒至於下方加熱坩鍋，而基板則置於上方加熱源下，上方加熱源必須使用快速升溫系統 RTA(紅外線加熱系統)，降低因為基板升溫過慢導致原本下方 Se 源所揮發上去之 Se 披覆層快速耗盡，詳細的實驗設備設置如圖 3-6 及 3-7。圖 3-8 為實驗室內硒化爐的 PID 溫控設備的簡易電路圖，在繼電器壞掉的時候可以按照電路的接法修復，操作的時候務必要關上總電源跟戴上絕緣手套。後期改用新的蒸鍍爐蒸鍍 Se，其升溫曲線如圖 3-9 所示，在檔板開啟的情況下，Se 揮發源經過 10 分鐘加熱至 315 °C，並開始持溫，因為超過其熔點，所以會持續揮發，待經過 25 分鐘後，上方基板開始加熱，設定 2 分鐘到達 550 °C，由於是自己架設的機器，所以保溫磚的配置比較陽春，雖然使用紅外線加熱燈管，仍無法像一般商業販賣之快速升溫系統 RTA 在數秒之間升溫至我們所設定的溫度，當基板加熱至 550 °C 後持溫 30 分鐘爐冷，待 2 分鐘左右，基板溫度降至 400 °C 時關閉檔板，開始等待置冷卻後開腔體，除了在硒化開始之前會將真空抽至  $5 \times 10^{-5}$  Torr，在整個硒化過程並沒有持續抽真空，僅密閉，也無通保護性氣氛，這是與別人製程比較不一樣的地方，或許未來可以考慮通保護性氣體在接近正壓的情況下操作硒化實驗。圖 3-10 為不同重量之 Se 源揮發後，硒化 CIS 的 SEM 橫截面觀察圖，從圖中可以明顯的觀察出來，Se 揮發量夠充足的情況下，比較有利於晶粒成長，後期所使用的 Se 源重量為每次製程 5 g，不足的 Se 源，甚至會在硒化未完成時就用盡，必須特別注意。

#### 3-1-4 CdS 緩衝層製作

將硒化過後的 CIS 薄膜，放入 5 wt % KCN 水溶液三分鐘，進行 2 次相的清洗工作，水溶液攪拌不加溫，經過 KCN 處理試片烘乾後，準備進行 CdS 緩衝層製作，詳細設計如圖 3-11，化學浴配方包含了  $1.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CdCl}_2$ ,  $750 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $1.85 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ ，待溫度到 73 °C 放入試片，並持溫 12 分鐘，起始 pH 值在 12.2 左右，並同時施加磁石攪拌，薄膜厚度控制在 70 nm 左右。完成後以去離子水沖洗乾淨烘乾後。圖 3-12 為 CdS 之 SEM 表面觀察，圖中可見表面的 CdS 呈現連續的半圓球島狀物覆蓋在基板上面，薄膜為透光之橘黃色，圖

3-13(a)為 UV-VIS-NIR 光譜圖，顯示透光率在 60 ~ 70 %之間，圖 3-13(b)之 Tauc plot 顯示其能隙在 2.4 eV 左右，與理論值之 2.42 eV 十分接近。

### 3-1-5 i-ZnO/AZO 濺鍍薄膜製作

將做完 CdS 之試片利用 hard mask 定義出上電極的區域並進行 R.F.濺鍍，此道製程使用台大北區奈米機電系統的設備，如圖 3-14，為四吋靶，腔體背壓抽至  $6 \times 10^{-6}$  Torr，製作本質氧化鋅時，使用純度 99.99 %之氧化鋅靶，基板加熱至 100 °C，濺鍍壓力 2 mTorr，Ar/O<sub>2</sub> 比維持在 10，濺鍍功率 120 W，鍍膜厚度控制在 80 nm 左右。AZO 透明導電膜則使用純度 99.99 %之 2 wt % ZnO:Al 靶，使用昇美達所代理的靶材，AZO 靶材會因為燒結製程或是各家廠商有很大的差異，所以僅供參考，基板加熱至 150 °C，通入 100 % Ar 並維持壓力於 3.4 mTorr，濺鍍功率 130 W，鍍膜厚度控制在 400 ~ 450 nm 左右，工作距離 working distance 約為 7 cm，試片位置必須向幫浦端偏離中心 7 ~ 8 cm，得到的電性最好，這可能是 doping Al 被擊發後掉落分布不均勻所造成的。圖 3-15 為 i-ZnO 以及 AZO 之 Tauc plot，顯示 i-ZnO 的能隙在 3.1 eV 左右，與 ZnO 之理論值 3.2 eV 十分接近，另外透過 Al doping 之 AZO，其能隙約略在 3.45 eV，這主要是因為 burstein-moss shift 所造成的。

## 3-2 CIS 太陽電池之材料特性分析

### 3-2-1 顯微結構觀察

實驗中所製備的各層薄膜經過去離子水清洗與烘乾之後，均以掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM, Philip Leo 1530)觀察其表面，導電性不佳之試片皆有預鍍白金處理。由於為玻璃基板，橫截面觀察皆使用鑽石刀進行劈裂觀察，無任何拋光處理。

另外，部分 Mo 鍍膜與電鍍 CIS 薄膜的微觀組織欲做進一步更詳細的研究與探討，利用中山大學高屏奈米設施的聚焦離子束(focus ion beam, FIB)做玻璃基板

的超薄切片，並以穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM, Philip Tecnai G2 T20)進行橫截面分析。在聚焦離子束切片程序中，會先鍍上導電碳膜減少電荷累積。

### 3-2-2 化學組成與化學能譜分析

實驗中利用 SEM, Philip Leo 1530 所附加的能量散佈偵測儀(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)，對於 CuInSe<sub>2</sub> 化學組成進行分析。測量時的加速電壓均設定在 20 kV 以滿足原子序較大的元素，測量時之試片方位、工作距離(working distance)、電子束角度皆固定在一定範圍內，以提高分析的準確性。

對於 CuInSe<sub>2</sub> 的各元素之化合態價數、化合狀態，則利用 X 光光電子能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA, PHI 5000 VersaProbe)加以分析。為克服試片因電荷累積而造成各電子束縛能發生偏移的問題，以碳 1s 軌域電子束縛能為 284.6 eV 作為基準，對各能譜作適當的修正與補償。電鍍 CIS 試片少部份區域利用歐傑電子影像能譜儀 (Auger Electron Spectroscopy, AES, VG Scientific Microlab 350)分析小區域的元素組成以及化合狀態。

### 3-2-3 結晶構造分析

為對不同濺鍍 Mo 基板與相對應之電鍍 CIS 及硒化處理後之結晶結構有所了解，實驗中將所製得的各試片進行 X 光繞射分析(X-Ray Diffraction, XRD, Rigaku TTRAX 3)。所使用的 X 光源為銅的 K $\alpha_1$ (波長為 1.54 Å)，每分鐘為 4 度，並使用高功率 18 kW 提高薄膜靈敏度。

文中並針對不同 KCl 濃度之電鍍 CIS 分析二次相 Cu<sub>2-x</sub>Se 以及黃銅礦 CuInSe<sub>2</sub> 的比例，由於 CIS 二次相被隱埋於 CuInSe<sub>2</sub> 之(112)面主峰，因此利用 XRD 結果做數值分析，利用 Gaussian + Lorentzian 函數擬合(112)主峰(2 theta=26.63°, JCPDS 40-1487)與旁邊不對稱的部分，並根據積分面積大小判斷其比例：

$$\text{Ratio of secondary phase: } \frac{\sum_q I_{\text{shoulder closed to (112) plane}}}{\sum_q I_{(112) \text{ plane}}} \quad (3.1)$$

### 3-2-4 薄膜光電性質量測

太陽電池各層薄膜利用 SEM 及 alpha step 膜厚分析儀求得平均膜厚後，利用霍爾量測儀(Hall Effect measurement)測量導電率、載子濃度、載子密度等電性質。光學特性方面利用紫外光/可見光/近紅外光吸收光譜儀(UV/VIS/NIR Spectrophotometer, Jasco, V-570)分析薄膜吸收與穿透特性，能隙計算則利用 Tauc 公式 [132]：

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (3.2)$$

$$\alpha = 1/d \ln(I/I_0) \quad (3.3)$$

其中 A 為常數， $\alpha$  為材料吸收係數(absorption coefficient)，d 為薄膜厚度， $(I/I_0)$  為穿透率，h 為普朗克常數(Planck's constant)，hv 入射光能量(eV)， $E_g$  為該材料的能隙(Energy band gap)。電鍍 CIS 薄膜光線則因為光線無法穿透，因此必須使用積分球搭配硫酸鋇漫反射板作吸收光譜的測量。

太陽能電池效率量測系統採用日照強度  $1000 \text{ W m}^{-2}$  之 AM1.5 大氣質量標準入射模擬光源(Xenon, Short Arc)，光照面積為  $51 \times 51 \text{ mm}^2$ ，並且在電池操作溫度為  $25^\circ\text{C}$  下，利用電源電表 Keithley 2400 給予偏壓進行掃描。

### 3-3 電化學特性評估

#### 3-3-1 循環伏安法

將 Mo 電極放置於不同種類電鍍液(Cu、In、Cu+Se、In+Se、Cu+In+Se)中，以循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)進行其電化學性質的量測並評估不同氯化

鉀(KCl)濃度對 CIS 形貌、成分、結構的影響。在三極式電化學測試槽中以玻璃質碳電極(glassy carbon, GC)作為工作電極，另以飽和甘汞電極為參考電極、而白金片為輔助電極。循環伏安分析起始電位為 0.3 V，並向陰極區掃，所探討的電位範圍大致為-1.5 ~ 1.5 V，而電位掃描速率則為 10 mV s<sup>-1</sup>。本論文中的電化學分析方法，包含循環伏安法、定電位電鍍法其電位皆經過 Positive feedback IR (PFIR) 電位補償，以降低工作電極以及參考電極間溶液造成的未補償電阻 (uncompensated resistance)。

### 3-3-2 陰極掃描法

為了評估不同濺鍍參數之 Mo 電極以及不同濃度 KCl 下之析氫效率(HER)，本論文使用模擬 CIS 電鍍水溶液 pH 值(pH 1.55)之氯化氫(HCl)水溶液為評估條件，陰極掃描的範圍從-1.2 V 左右至平衡電位，掃描速率為 10 mV s<sup>-1</sup>。

### 3-3-3 計時電流曲線量測

計時電位法(chronoamperometry)乃是在施加定電位的條件下，量測電極電流對時間的變化情形，預備電位(rest potential)設為 0.3 V，停留 0.4 s，藉此數據能對電極的電化學結晶行為作更進一步的分析與探討。



Table 3-1 Experimental flow chart of the electrodeposited CIS solar cell

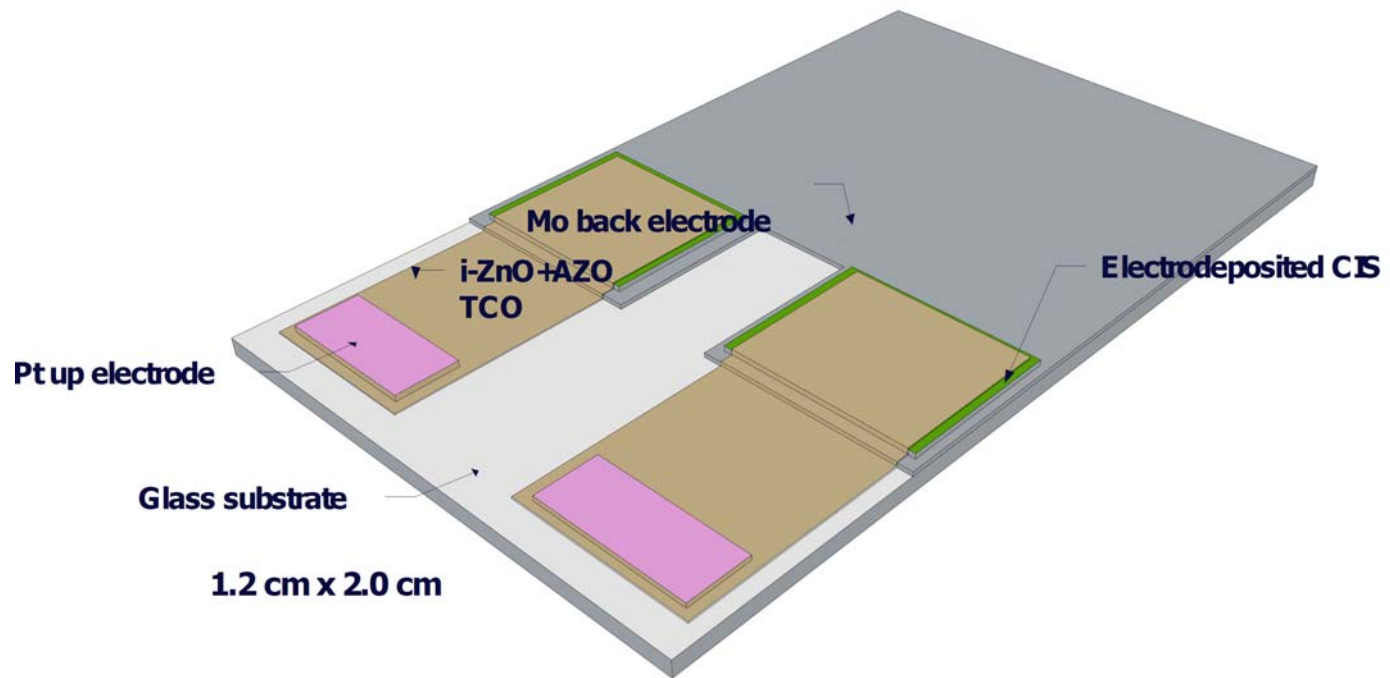
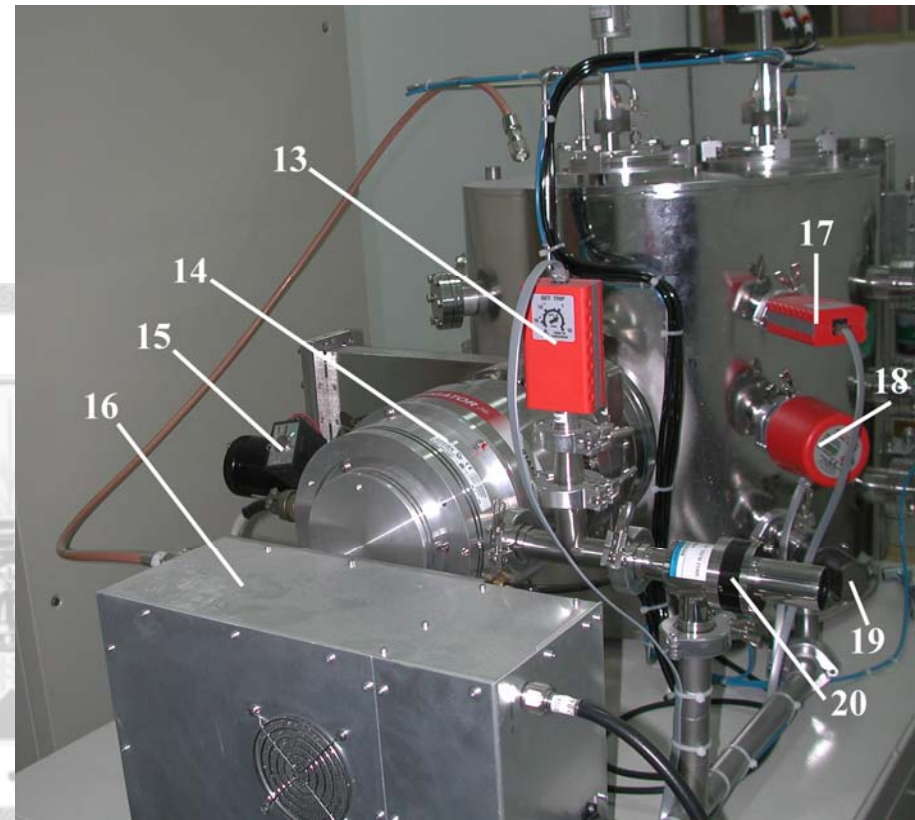
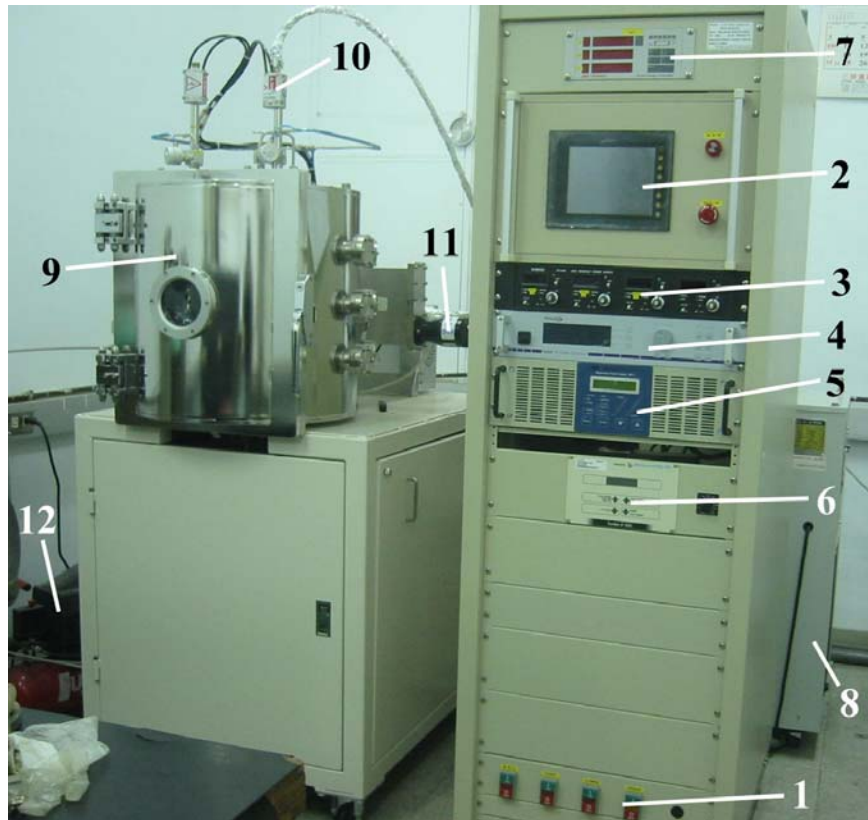


Fig. 3-1 Schematic diagram of CIS solar cell



1. Power	2. Control panel	3. MFC	4. RF power generator	5. DC power generator
6. Turbo Pump control panel	7. Vacuum display panel	8. Cooling water	9. Chamber	10. Sputtering gun
11. HV valve	12. Air compressor	13. Pirani gauge (PG1)	14. Turbo pump	15. By pass
16. Matching box	17. Pirani gauge (PG2)	18. Cold Cathode gauge	19. RV valve	20. LV valve

Fig. 3-2 RF sputter used for Mo thin film deposition



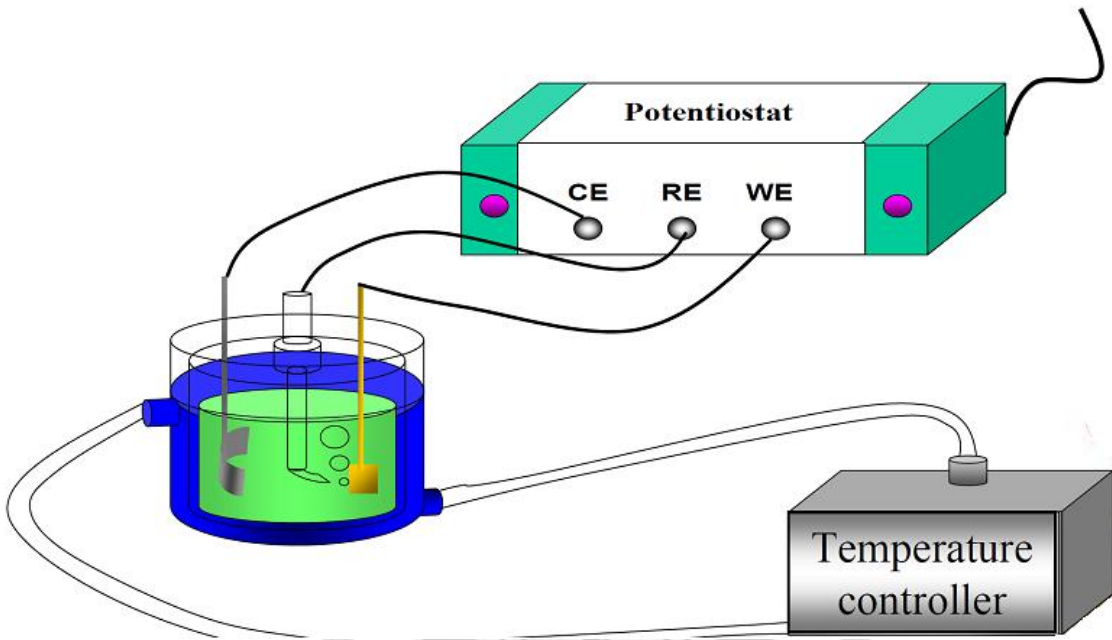


Fig. 3-3 Experimental set-up for the electrodeposition of CIS film

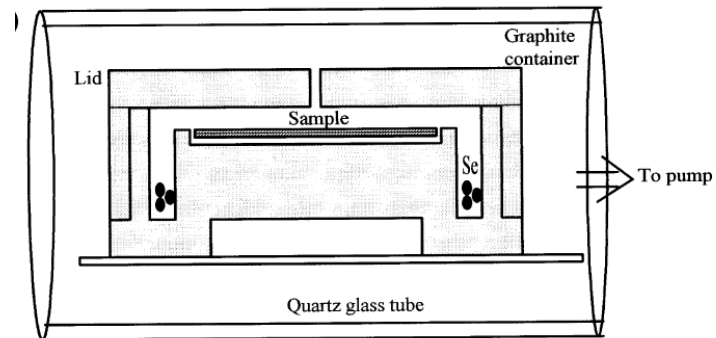


Fig. 3-4 Schematic diagram of semi-closed graphic box for the CIS selenisation [106]



Fig. 3-5 Vacuum quartz furnace for the CIS selenisation

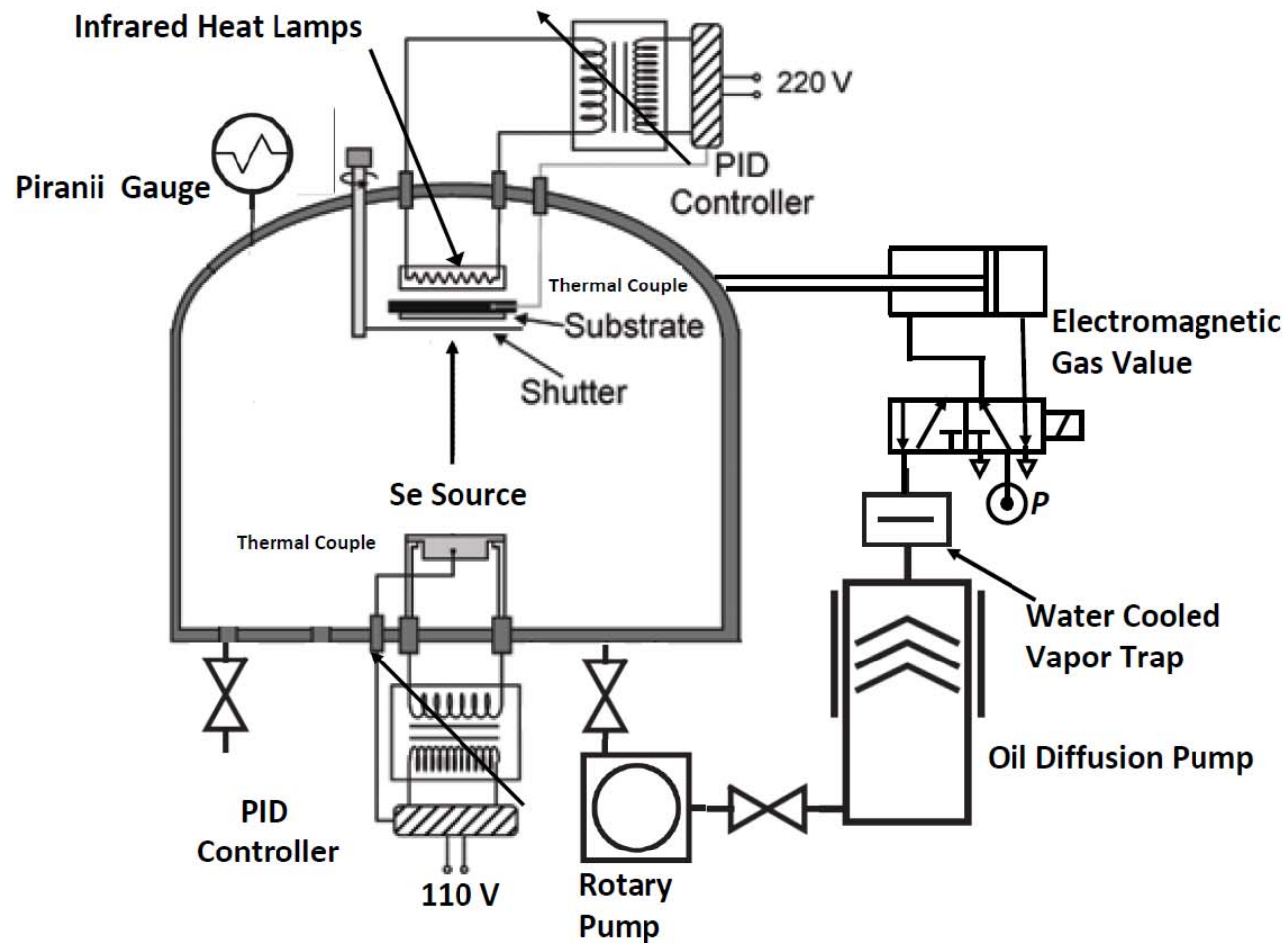


Fig. 3-6 Experimental set-up used for the selenisation of CIS deposits by evaporation of Se

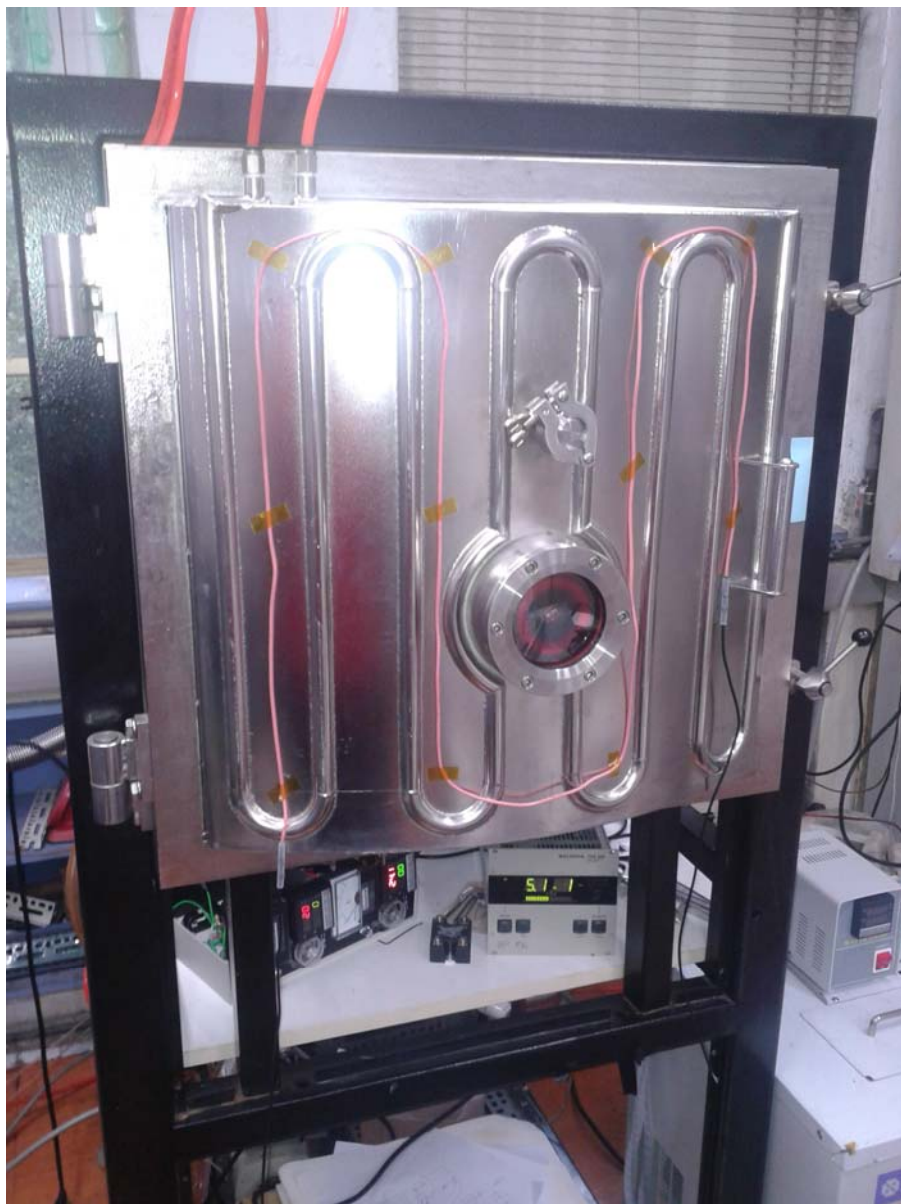


Fig. 3-7 Evaporation system for the CIS selenisation

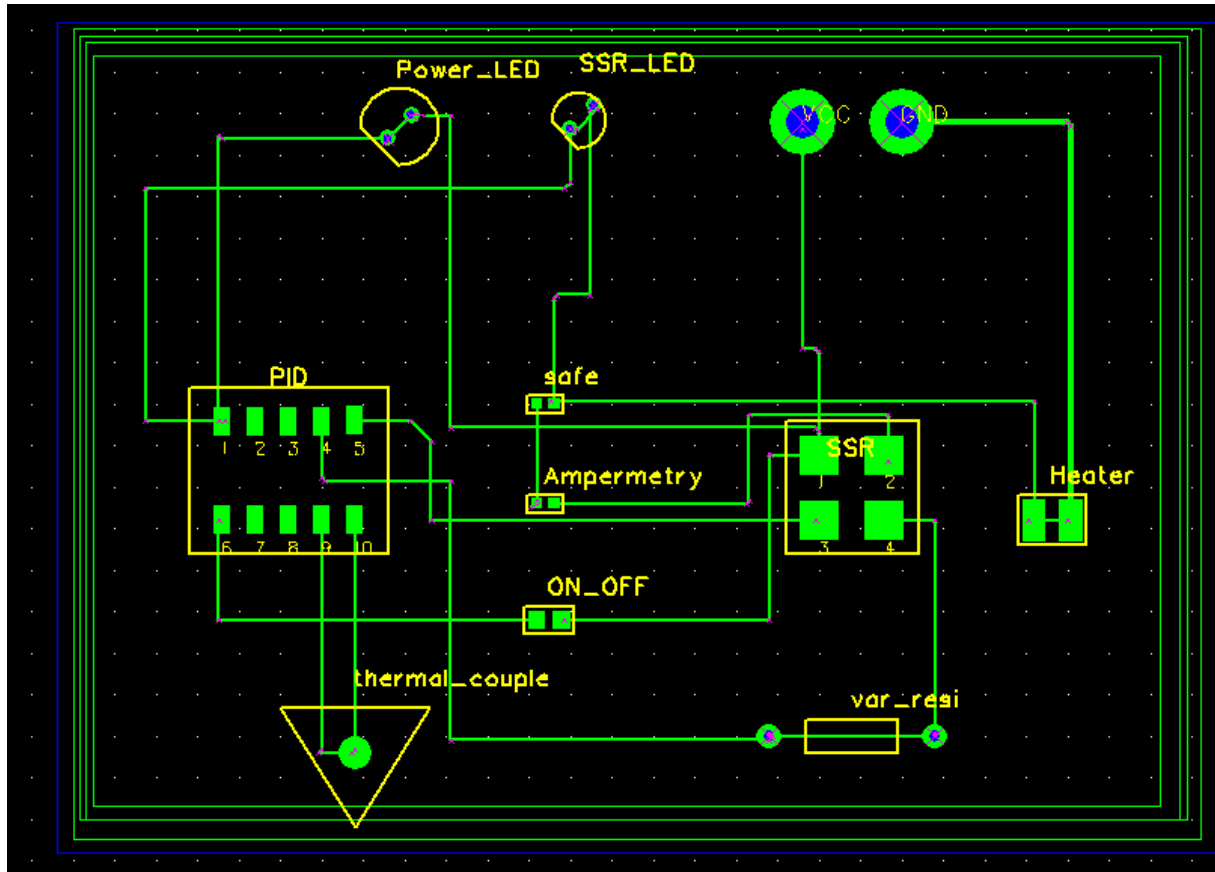


Fig. 3-8 Layout of the PID controller

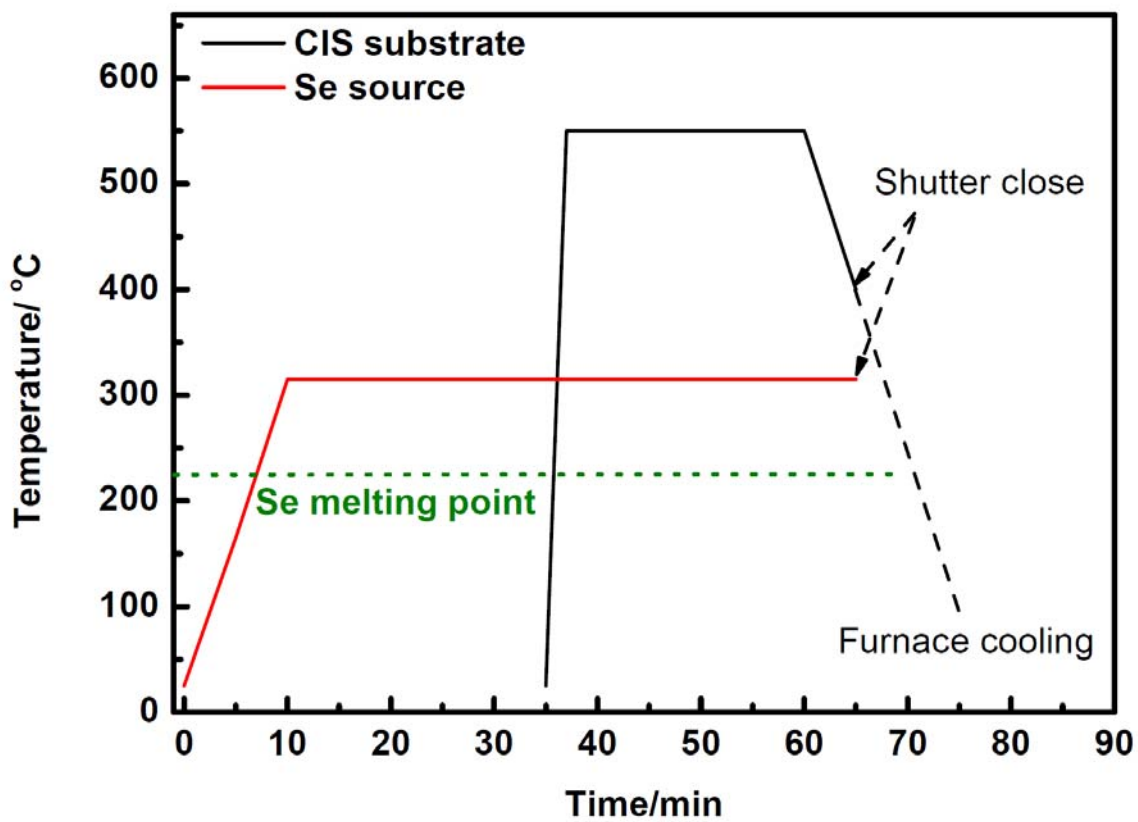


Fig. 3-9 Heating profiles for the CIS selenisation by evaporation of Se

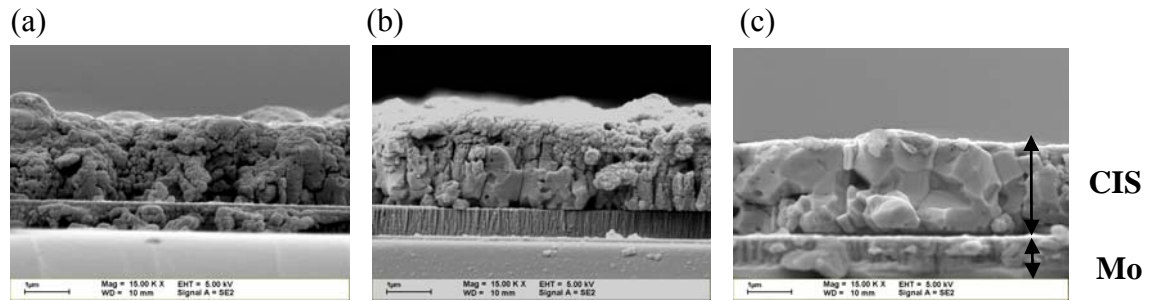


Fig. 3-10 SEM cross-sectional images of selenized ED CIS with different amount of evaporated Se. (a) 1 g, (b) 2g, (c) 5 g

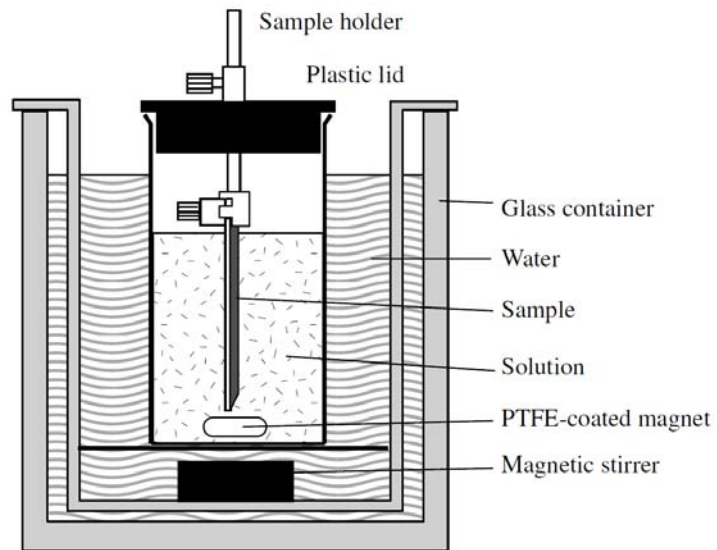


Fig. 3-11 Typical laboratory apparatus for chemical bath deposition of CdS [2]

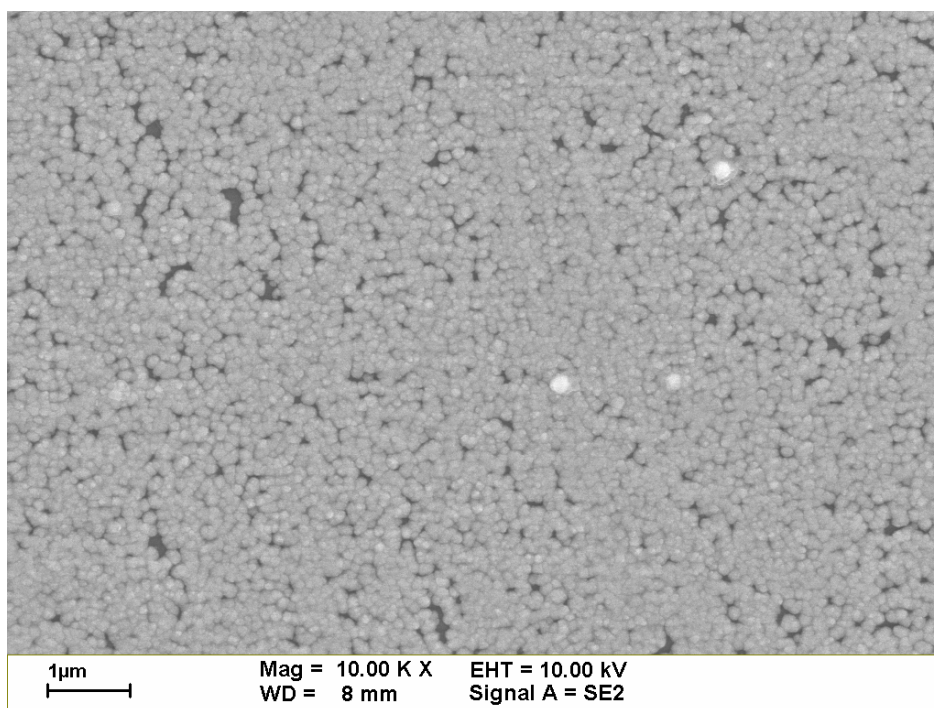


Fig. 3-12 SEM image of CBD CdS deposited at 73°C after 12 min

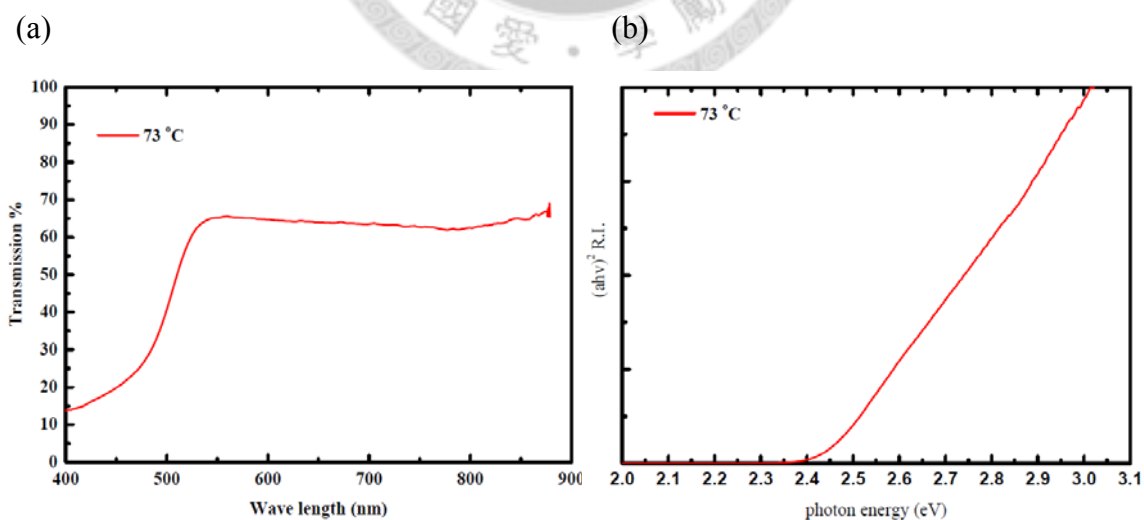


Fig. 3-13 (a) Transmission spectrum and (b) corresponding adsorption edge of CBD CdS deposited at 73°C after 12 min





Fig. 3-14 RF sputter system used for i-ZnO and AZO deposition

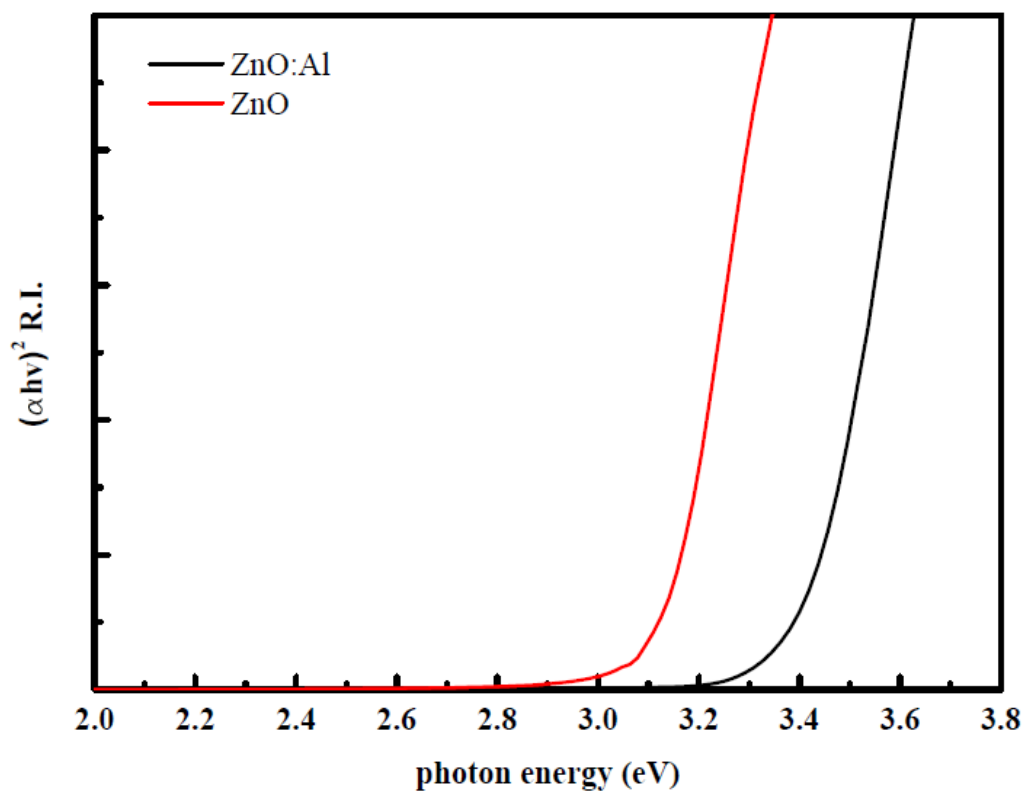


Fig. 3-15 Adsorption edge of RF sputtered i-ZnO and AZO (2 wt% Al doped ZnO)

## 第四章 結果與討論

### 4-1 不同氯化鉀(KCl)濃度對電鍍 CIS 的影響

#### 4-1-1 定電位電鍍CuInSe<sub>2</sub>薄膜分析

本實驗選擇在濺鍍 Mo 基板上製備 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜，採用定電位法於-0.7 V，並於室溫下，在 11 mmol L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> + 25 mmol L<sup>-1</sup> In<sup>3+</sup> + 24 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> + 0-500 mmol L<sup>-1</sup> KCl 之水溶液中進行陰極沉積，此水溶液的 pH 值約為 1.55，而 Mo 電極在其中的開路電位(open circuit potential)在+0.180 V (vs. SCE，此後省略)左右，此狀態乃對應於 Pourbaix diagram 中金屬 Mo 穩定存在的區間，基本上在短時間內沒有任何氧化物或氫氧化物會析出，只有少數金屬中可以有此特性[72]。然而若將電極陰極極化，則隨著施加電位的逐漸上升可能先後產生 Se、Cu<sub>2-x</sub>Se、CuInSe<sub>2</sub>、In<sub>x</sub>Se 等化合物析鍍於電極表面上。由此可知，在這樣的電化學系統中藉由適當地控制電位，有機會能製備出各種成分的 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜材料，而本實驗的定電位沉積統一將電位控制在-0.7 V，選擇此電位的理由是在更正的電位下析鍍效率差、Cu/In 比重會大幅上升，使 CIS 成份偏離，會生成過多 Cu<sub>2-x</sub>Se 二次相並導致硒化後呈現 N 型電性，而在更負的電位可能會使鍍液的水被分解產生氫氣而發生製程的不穩定。另外再討論 pH 值的影響，圖中指出在 pH 值越低的溶液中，析氫強度越高，越有機會影響沉積電位靠近氫還原的 CuInSe<sub>2</sub>，而在高 pH 值環境中則會使鍍液產生各種氧化物與氫氧化物的沉澱，其中又以 In<sup>3+</sup>及 Ga<sup>3+</sup>最為明顯，產生過多的沉澱會影響電活性物質的濃度與電鍍行為，因此在後續的實驗當中均將 pH 值控制在 1.55 的調整。電解質選擇方面，價格低廉且容易獲得的氯鹽及硫酸鹽系統，是電鍍 CIS 常見的選擇，為了討論 KCl 對 CIS 電鍍帶來的影響，本論文將著重在氯鹽溶液系統中的研究與探討。

在討論KCl對CIS電鍍帶來的影響之前，必須先了解到為甚麼要添加KCl，文獻中一般是添加LiCl [116-118]，由於Li具有優異的離子傳導性(ion mobility)，例如  $H^+ = 36.24$ ,  $K^+ = 7.62$ ,  $Na^+ = 5.19$ ,  $Li^+ = 4.01$ ,  $Cl^- = 7.91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  常被用來作為導電鹽使用，而本團隊則首次採用KCl作為電鍍CIS之導電鹽。使用導電鹽

對於電鍍系統最主要的功用在於減少系統溶液阻抗下降，有助於電位量測精準度與控制能力，簡單的來說，可以參考表4-1，表中顯示，未添加導電鹽之水溶液阻抗較有添加的高，在相同的電流情況下，高阻抗的水溶液就會造成更大的電位失真，對於化合物電鍍成分控制上有極大的傷害，如果未來用於電流控制之工業界使用下再加上基板放大，相同的Apply電流下，真實的基板電流密度就會有更大的錯誤。因此才会有學者提出添加導電鹽來降低溶液阻抗的效應，然而因為Cl<sup>-</sup>離子有輕微的離子錯合能力，常會對各種金屬離子的還原性帶來影響，例如Muñoz等人[120]在電鍍In系統發現，Cl<sup>-</sup>濃度的上升有助於提高InCl<sub>2</sub><sup>+</sup>，InCl<sub>2</sub><sup>2+</sup>，[InCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>等物種的還原電流但不會對電位帶來明顯改變，並提出了In-Cl-In電子橋的概念，電子可以透過額外的Cl<sup>-</sup>架橋傳遞給溶液中的銦離子。然而，至目前為止對於導電鹽這一方面特性的了解與研究仍嫌不足，進一步的實驗探討確實有迫切的需要。另外本論文中的電化學分析方法，包含循環伏安法、定電位電鍍法其電位皆經過Positive feedback IR (PFIR)電位補償，以降低工作電極以及參考電極間溶液造成的未補償電阻(uncompensated resistance)。

根據以上的討論，嘗試由不同KCl濃度之CIS水溶液中進行陰極沈積，並利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察不同KCl濃度下所製備的電鍍CIS薄膜，其表面形貌及橫截面照片如圖4-1(a)及4-1(b)所示，結果顯示CIS成長形貌與KCl濃度有明顯的關連性，在低濃度的KCl添加下，所得CIS鍍層平整、幾乎無針孔，從EDS分析結果得知，大部分的平整區域其成分控制在Cu略少於In的情況下並接近CIS計量比(表4-2)，另外在少部份區域可發現，於二次電子模式下(secondary electron mode)對比較亮的結瘤狀二次相，其成分分析結果指出此二次相為富Cu，成分接近26 at% Cu, 22 at% In, 52 at% Se，這此是利用電子束點分析，其interaction volume 約為1 ~ 2 um，這些二次相硒化後為簡併半導體(degenerated semiconductor)，會對元件效率帶來不良的影響[22]。另外，也利用Auger electron spectroscopy (AES)對結瘤狀二次相作mapping分析，如圖4-2所示，在結瘤狀部份，銅的訊號相較於背景值較高，硒含量則並沒有太大影響，此結果與美國再生能源實驗室的結果類似[134]，而銦的訊號靠近於背景值，因此對比較弱，在結瘤狀的地方顯示比較暗的對比。而隨著KCl濃度逐漸上升至400 ~ 500 mmol L<sup>-1</sup> KCl，其結構變得較為鬆散，呈現樹枝狀生長，電極表面可明顯觀察到許多凸起

的小顆粒及孔洞，那些孔洞推估是氫氣孔以及二次相脫離後所留下的痕跡。圖 4-1(b)顯示圖 4-1(a)各參數之相對應 CIS 橫截面 SEM 圖，圖中顯示在低濃度 KCl 的條件下所得到的 CIS 鍍層較緻密，且幾乎無短路點，其厚度也足以做為太陽電池的吸收層，這項結果與目前世界上可收尋到的電鍍 CIS 太陽電池文獻中相比，其特色在於不需要額外的添加劑就可以做出品質優良的鍍層，證明本實驗室有能力跨足這個領域，另外在  $500 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl 這個條件下，鍍層厚度明顯從  $2.3 \text{ um}$  上升至  $7.0 \text{ um}$  左右然而其總庫倫數並沒有如鍍層厚度增加般劇烈。

為對不同 CIS 鍍層的結果作更具體的研究，使用 X-ray 繞射分析不同 KCl 濃度下所製得的各鍍層，結果如圖 4-3 所示。由各圖譜的相互比較可知，各條件下所製備的 CIS 鍍層在  $26^\circ$ ,  $44^\circ$  與  $52^\circ$  附近可被偵測到三個寬廣的繞射峰，為黃銅礦結構 (JCPDS 40-1487)，其餘皆為 BCC Mo 基材所貢獻。結果顯示的鍍層結晶性均不佳。若仔細比較圖 4-3 中各 CIS 之 (112) 面皆藏著一個小的隆起繞射峰，此峰大部分被認為是銅硒二次相 [112,135]，並可發現隨 KCl 濃度的上昇其二次相與黃銅礦的比例強度有逐漸增加的趨勢，此結果與表 4-1 的 EDS 結果相呼應，即在  $400$  或  $500 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl 的條件下，銅硒成份明顯上升，顯示低 KCl 沈積之薄膜除了具有較佳的劑量比外，結晶特性也較佳，此結果可能與反應離子與  $\text{Cl}^-$  之穩定常數  $\log\beta$  有關，因為  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Cl}^-$  的穩定常數  $\log\beta$  (stability constant) 為 ( $\text{CuL}$  0.98;  $\text{CuL}_2$  0.69;  $\text{CuL}_3$  0.55;  $\text{CuL}_4$  0.00) 而  $\text{In}^{3+}$  與  $\text{Cl}^-$  為 ( $\text{InL}$  1.42;  $\text{InL}_2$  2.23;  $\text{InL}_3$  3.23) [136]，In 錯合物較為穩定，因此  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  在高濃度的 KCl 下，相較於低濃度 KCl 可以還原量更多，CIS 鍍層中的 Cu、Se 成分會越高。二次相的比例在此利用 XRD 的數值分析方式分解 (112) 面與偏鋒並積分其強度面積而得到，如方程式 (3.1) 所示。

根據以上結果，在  $500 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl 的製程條件下所製備之 CIS 鍍層，二次相比比例較高，其厚度約為  $7 \text{ um}$ ，然而透過陰極還原的電荷量計算得知， $500 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl 之還原電量的增加與厚度上升不成比例，呼應了樹枝狀鬆散結構的結論，另外如果將電位控制在  $-0.1 \text{ V}$  至  $-0.3 \text{ V}$  間，可以獲得的  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  鍍層，而此鍍層之成長形貌大都是樹枝狀成長，因此推測圖 4-1 中，樹枝狀成長鍍層可能與 (i) 二次相比比例較高；(ii) 二次相為高導電性異質核點所致。

圖 4-4(a)、表 4-2 則分別顯示電鍍 CIS 所使用之溶液穩定性觀察，在此使用

目視法觀察溶液靜置不同時間後沉澱開始發生的情形，圖中顯示在 0–200 mmol L<sup>-1</sup> KCl 條件下，有明顯的白色沉澱物，將此沉澱物經乾燥壓塊後，透過 SEM 觀察發現為針狀物(圖 4-4(b))，大小約為數 10um，XRD 分析(圖 4-4(c))顯示其為 In<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (JCPDS: 38-0588), In<sub>2</sub>Se (JCPDS: 65-2447), H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (JCPDS: 41-0259)之混合粉體，EDS 結果指出其成分組成為 In: 18.0 at %, Se: 22.8 at %, O: 59.2 at %，造成這些化合物析出的原因可能是強氧化性亞硒酸 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 的存在，H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 還原成中間產物 H<sub>2</sub>Se(方程式 4.1)，H<sub>2</sub>Se 在快速的與 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 結合生成 Se(方程式 4.4)，另外溶液中的 Cl<sup>-</sup>及 H<sub>2</sub>O 則被氧化成 Cl<sub>2</sub>(方程式 4.2)與 O<sub>2</sub>(方程式 4.3)，其陰陽極半反應分別為[137]：

陰極半反應：



$$E^0 = 0.119 - 0.0591 \text{pH} + 0.098 \log \frac{(\text{H}_2\text{SeO}_3)}{\text{H}_2\text{Se}}$$

陽極半反應：



$$-E^0 = -1.118 - 0.0295 \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{(\text{Cl}^-)^2}$$



$$-E^0 = -0.987 - 0.0591 \log(\text{H}^+)$$



會這樣推測主要是因為發現此氯鹽系統之水溶液密閉放置數天後打開，可以聞到明顯的氯氣味道，顯示溶液中的 Cl<sup>-</sup>被氧化成 Cl<sub>2</sub>後溢散，當方程式(4.1) ~ (4.3) 持續進行，反應區域局部 pH 變化有機會造成 SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的生成因而產生 In<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O，另外 Se 於水中發生自身氧化還原生成 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 與 H<sub>2</sub>Se 可能是

In<sub>2</sub>Se 生成的原因，另外比較圖 4-4 可以明顯發現隨著 KCl 濃度的提高，白色沉澱物隨時間增加其析出的機率降低了，在 400 ~ 500 mmol L<sup>-1</sup> KCl 濃度下，溶液可以持續維持清澈超過 2 個月。這說明了 KCl 中的氯離子與 In<sup>3+</sup> 發生錯合反應，生成 InCl<sub>n</sub><sup>3-n</sup> 於水溶液中，有效的抑制含有銻硒之化合物在溶液中析出的情形。另外，由此分析亦可得知，欲獲得平整、緻密、成份接近計量比的 CIS 鍍層，又必須兼顧電鍍溶液穩定性的情形下，選擇 200–300 mmol L<sup>-1</sup> 的 KCl 濃度，是較佳的製程參數。

#### 4-1-2 電鍍 CIS 於不同濃度 KCl 水溶液中之電化學性質

本論文之電化學特性主要是利用循環伏安法做性質分析，由於循環伏安法分析對於共鍍多元合金較為複雜，因此嘗試先以單元金屬之循環伏安圖，輔以熱力學數據，分析其共鍍機制，再逐步朝 CIS 三元共鍍機構做探討。一般來說，CIGS 薄膜中的鎵元素可藉由取代銻元素進入 CIS 黃銅礦結構，並提升開路電位與發電效率，然而在電化學行為方面，鎵元素與銻元素屬同族，還原電位也與銻十分接近，因此在諸多物理化學特性與相似的情形下，為了降低分析四元共鍍機構的複雜程度，在此僅討論 CuInSe<sub>2</sub> 三元合金。為了討論各種電鍍液(Cu、In、Cu+Se、In+Se、Cu+In+Se)中添加不同氯化鉀(KCl)濃度對 CIS 形貌、成分、結構的影響，詳細的溶液濃度列於表 4-1，表中亦附上各系統的未補償阻抗(uncompensated resistance)，並利用 Positive Feedback IR (PFIR)做電位補償。圖 4-5(a)顯示在 24 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 水溶液中有無添加 KCl 之循環伏安圖，工作電極為玻璃質碳。試片置於水溶液待穩定至 OCP 後開始向陰極區掃，在無添加 KCl 的情況下，陰極反應起始於+0.25 V(標訂於 C1)，偶後接著還原峰 C2 於-0.45 V。根據熱力學平衡數據如表 4-3 列舉了本實驗所有標定的循環伏安峰值反應 [72,137-141])，H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 可以於 0.499 V 時，透過 4 個電子轉移直接還原成灰色之 Se，而藉由 Nernst 方程式做電位修正後的 C1 起始電位與+0.499 V 相仿(在 pH 值 1.55 之水溶液中，H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 相對 HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是主要物種)，另外還原峰 C2 則是 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 在+0.028 V 時，透過 6 個電子轉移直接還原成 Se<sup>2-</sup>，附註一提，HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在此 pH 直區間仍為少量物種，當還原生成之 Se<sup>2-</sup> 再透過化學反應與 H<sup>+</sup> 生成 H<sub>2</sub>Se，而 H<sub>2</sub>Se

之平衡常數  $K_a$  是相當低的(表 4-3)。Massaccesi 及 Kazacos 等人[141]曾經在研究中指出，透過電極表面形成的  $H_2Se$  與溶液中  $H_2SeO_3$  會進行 6 個電子的化學反應，最後生成紅橘色之 Se 同素異型體，如方程式(4.4)

根據以上結論，解釋了於陰極極化於 C2 電位時可發現許多紅橘色懸浮物於溶液之中，此外 Se 的同素異型體顆粒於水溶液中呈現紅橘色，而在 C1 所還原之批覆性較好的薄膜 Se 則為灰色。

當溶液中 KCl 濃度提升至  $500\text{ mmol L}^{-1}$  後，C1 的陰極電流沒有明顯提升，然而 C2 陰極電流則有顯著上升，尤其是在  $-0.7\text{ V}$  之 CIS 電鍍之電位附近，另外 C1 及 C2 的啟動電位隨著 KCl 的添加也沒有太大的改變，類似的實驗結果證實於圖 4-5(b)，圖中顯示添加  $250\text{ mmol L}^{-1}$   $K_2SO_4$  有相似於圖 4-5(a) 之伏安特性，對於還原峰 C2 的電流密度隨著  $250\text{ mmol L}^{-1}$  之 KCl 或  $K_2SO_4$  添加後有明顯提升的現象，可能解釋的原因是因為高濃度的導電鹽增加了溶液的離子強度，也就是說增加了 Helmholtz 電雙層的電位降，因此導致在 C2 還原得到的負電荷  $Se^{2-}$  透過較強的電場而排出，此舉有利於方程式(4.1)的進行，並提升電流密度。

另外在回掃的過程中，氧化峰 A1 發生在  $+0.9\text{ V}$  左右，代表著試片僅存的元素 Se 發生氧化與溶解反應，而在  $+1.75\text{ V}$  後急遽上升的陽極電流則由氧氣及氯氣的生成主導，這也解釋了為甚麼在陽極區所有添加少量 KCl 的 CV 曲線和大量 KCl 相比都會有類似於歐姆降或是 quasi-irreversible redox 之曲線拉寬現象。另外，從陽極區回掃回陰極區時可以發現還原峰 C3 出現在有大量 KCl 存在的情況下，這主要是電極表面的氯氣還原成  $Cl^-$  所導致的，在相同的  $H_2SeO_3$  濃度下於  $250\text{ mmol L}^{-1}$   $K_2SO_4$  之水溶液中，則沒有發現 C3 的存在，如圖 4-5(b) 所示。

圖 4-6(a) 顯示在添加 0 及  $500\text{ mmol L}^{-1}$  KCl 情況下分別於 (a)  $25\text{ mmol L}^{-1}$   $In^{3+}$  及 (b)  $25\text{ mmol L}^{-1}$   $In^{3+} + 24\text{ mmol L}^{-1}$   $H_2SeO_3$  水溶液之循環伏安圖，圖中可發現兩個還原峰 C4 及 C5，起始電位於  $-0.85\text{ V}$  之 C4 代表  $In^{3+}$  藉由兩階段電子轉移 ( $In^{3+} \rightarrow In^+ \rightarrow In$ ) 步驟還原成 In 之過程，而 Muñoz and Pourbaix [72,120] 等人提出此階段性之中間產物  $In^+$ ，主要和溶液中的氯離子形成錯合物存在，而繼續向負方向掃至還原峰 C2 ( $-1.15\text{ V}$ ) 代表  $In^{3+}$  直接被還原成元素 In。直得注意的是在回掃過程中，有無添加 KCl 的情況下，在  $-0.70\text{ V}$  與  $-1.0\text{ V}$  之間形成一個明顯的電流環，



電流環存在常被解釋為特定金屬在不同基板上成核成長所需要克服的活化能大於在自身金屬上還原所需要的能量；也就是說在回掃的過程中雖處於擴散控制的情況下，其電流值卻大於尚未達到濃度極化之情況。另外，In氧化的陽極反應發生於-0.75 V左右，並標定於氧化峰A2，且隨著KCl濃度增加，其氧化峰更窄顯示出此條件下有利於生成  $\text{InCl}_n^{3-n}$ ，並幫助In氧化與溶解，當然在這些討論的陰極電位區間，是含有水解反應存在的，不過並未加入討論，此外將電鍍CIS薄膜進行電流效率的計算可以發現，其電流效率可達80 %左右，水解反應確實是少了許多。

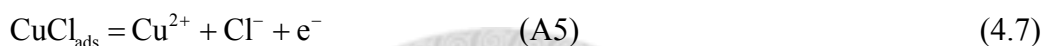
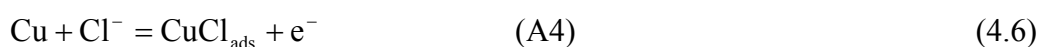
圖4-6(b)顯示在  $\text{InCl}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$  水溶液中有無添加KCl之循環伏安圖。當電位向陰極方向掃時，第一個陰極峰C6代表  $\text{In}_2\text{Se}_3$  的生成， $\text{In}^{3+}$  的還原電位則明顯會因為與  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  共鍍呈現正偏移，此現象十分類似於 under potential deposition (UPD) 或 Kröger mechanism [142]，然而UPD一般定義為A原子還原在B基板，相較於A原子還原在自己身上來的容易，AB二者通常具有大的功函數差，若要更精準的描述這個現象，誘發共鍍學說的 Kröger mechanism 是比較合適的選擇，Kröger mechanism 提到的是某些金屬Se化物或是Te化物，其電鍍合金的生成能和還原電位的偏移呈現正相關，舉個例子來說，方程式(4.5)之還原電位偏移量遵守方程式  $-\Delta G/6F = +0.65\text{V}$ ，( $\text{In}_2\text{Se}_3$  的莫爾生成能為  $-386 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\text{Cu}_2\text{Se}$  為  $-104 \text{ kJ mol}^{-1}$  [20])。



比較圖中  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [135] 的還原電位 -0.05 V 於還原峰C6，十分相近於標準還原電位經過修正後的數值，在此所謂的修正乃根據 Nernst equation 取  $\text{In}^{3+}$  濃度為  $25 \text{ mmol L}^{-1}$  計算而得。另外起始於 -0.40 V 之還原峰C7可對應為  $\text{InSe}$  的生成，起始於 -1.0 V 之還原峰C8則可對應為  $\text{In}_2\text{Se}_3$  或  $\text{InSe}$  再被還原成  $\text{In}_2\text{Se}$  之反應。值得注意的是，當電位向陽極區掃時，與圖4-6(a)相比，並未發現任何元素In的氧化峰，而是一個  $\text{In}_x\text{Se}$  氧化峰A3，再次佐證了此溶液系統內  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  濃度相較於  $\text{In}^{3+}$  是足夠透過誘發共鍍並生成  $\text{In}_x\text{Se}$  化合物，且寬廣的氧化峰是因為陰極區有不同化合狀態的銻硒化合物所導致。

圖4-7(a)顯示  $\text{CuCl}_2$  水溶液中在添加KCl前後之循環伏安圖，在此系統中發現

兩個還原峰值，分別為C9及C10，起始於+0.2 V之還原峰C9可對應為CuCl<sub>ads</sub> (E<sup>0</sup>=0.288 V)的生成，及部份的Cu<sup>2+</sup>直接還原成Cu (E<sup>0</sup>=0.107 V)，此結果証實於SEM及EDS的觀察，詳細方程式於表4-3，而C10則對應為中間產物CuCl<sub>ads</sub>再得到電子被還原成Cu。當KCl濃度上升至500 mmol L<sup>-1</sup>，還原峰C9及C10的還原電位沒有太大的改變，但是陰極反應的庫倫數有明顯提升，藉由中間產物CuCl<sub>ads</sub>，溶液中的KCl可以有效的提供Cu<sup>2+</sup>還原成Cu的額外途徑，此結果與Soares及Nagy等人的研究類似[140,143]。另外在回掃的過程中，兩個相對於C10及C11的寬廣的氧化峰A4及A5表示如下[134]：



同樣地在大量KCl的添加下，有利於Cu的氧化，並顯示於圖4-7(a)中。此外，在添加500 mmol L<sup>-1</sup> KCl後，Cl<sub>2(g)</sub>還原成Cl<sup>-</sup>的還原峰C3亦出現於此系統中。

圖4-7(b)表示CuCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>水溶液中之循環伏安結果，圖中顯示Cu-Se系統中包含了三個還原峰及兩個氧化峰，分別為C11, C12, C2及A1, A6。當掃描電位向陰極區掃時，還原峰C11可對應為溶液中的Cu<sup>2+</sup>與Se還原成CuSe或Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>，此結果與文獻中結果類似[138,139]，然而由於CuSe與Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>的還原電位過於靠近而難以區隔(分別為E<sup>0</sup>=0.314及0.289 V)。另外從圖4-5(a)中得知在H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>單獨系統中，陰極掃描的過程會生成Se與H<sub>2</sub>Se，因此當電位掃至C12後，Cu<sup>2+</sup>便可能會與H<sub>2</sub>Se反應生成Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>。當電位再往負掃，與InSe系統的情形類似，溶液中過剩的H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>同時也會在此電位還原出紅橘色的Se，並顯現在氧化峰A1上。向陽極區回掃的過程中，氧化峰A6代表了Cu<sub>2-x</sub>Se化合物的氧化及溶解。最後，不管是C11、C12、或C2都會因為500 mmol L<sup>-1</sup>的KCl添加而使得還原電流明顯上升，此結果與圖4-5(a)之Se系統及圖4-7(a)之Cu有類似的結果。

在CuCl<sub>2</sub> + InCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>三元系統之循環伏安測試結果顯示添加KCl有著更明顯的效應，如圖4-8(a)增加KCl濃度至500 mmol L<sup>-1</sup>可明顯的使各峰值的還原及氧化電流增加，另外仔細比對三元系統與各二元系統循環伏安結果，可發現除了

( $\text{In}_x\text{Se}$ :C6,C8;  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ :C11,C12)外存在一獨立還原峰，並標定為Ccis，而 $\text{CuInSe}_2$ 薄膜可以藉由電位控制在Ccis附近獲得，也就是 $-0.45$  to  $-0.80$  V左右。明顯地，共鍍CIS的沉積電位相較於單獨還原銻金屬(C8)小了許多。回掃過程中，與圖4-7(b)之 $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ 系統比對結果，氧化峰A6及Acis分別是 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 及 $\text{CuInSe}_2$ 化合物的氧化及溶解反應，從圖4-8(b)之陽極剝除實驗(anodic stripping)證實，Acis與未經KCN處理之硒化後高結晶CIS (Cu: 22.5 at%, In: 25.5 at%, Se: 52 at%)之陽極峰吻合，而本論文之陽極剝除實驗環境設定在pH值1.55之 $500 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl水溶液中，值得注意的是，從圖4-8(a)的CV實驗及相對應的定電流電鍍試片經陽極剝除之結果顯示，隨著KCl的添加濃度上升，二次相的比例；即A6與Acis之相對積分面積有明顯增加的趨勢，這結果與表4-2之結果類似。為了在硒化過後獲得高品質的 $\text{CuInSe}_2$ ；即減少其 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 二次相比例，目前最普遍接受的方法是利用高生物毒性的氰化鉀(KCN)做選擇性蝕刻[144-146]，移除表面 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ，然而從以上結果顯示出另外一個極具潛力且不需要毒性物質之選擇性蝕刻方法，即利用A6與Acis之可分辨的電位峰，操作在A6電位下，對 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 做選擇性氧化，由於 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 在硒化過程中常於表面與Se蒸氣結合，因此可能不會對CIS鍍層結構造成太大影響。圖4-9顯示分別在GC電極以及Mo基板上之CV圖結果，由於Mo基板為CIS電池所常用之底材，因此有比較的意義在，結果顯示在陰極區其電流鋒值具有相同的趨勢，並沒有太大的過電位差異，而在氧化區部分，與GC電極不同的地方在於，Mo電極會輕易的在表面生成大量 $\text{MoO}_x$ ，影響判讀。

從圖4-1(a)得知，在 $500 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl的參數下，CIS鍍層表面出現些許氫氣孔，這些氫氣孔往往是貫穿鍍層至Mo底材，文獻亦指出利用Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM所測量出的CIS電鍍法拉第效率接近1 [147]；即 $\text{H}_2$ 並不太於電鍍過程中產生，另外Mo屬於HER活性很高的金屬[148]，因此推測這些氫氣泡是在電鍍初期所產生即新鮮的Mo表面仍裸露的時候，亦或是本身鍍層過於鬆散的情況下，導致Mo底材露出，如本實驗參數之 $500 \text{ mmol L}^{-1}$  KCl所製作之CIS鍍層，為了評估不同KCl濃度下Mo基板之HER，圖4-10顯示其相對應陰極掃描結果，圖中說明了KCl濃度的增加，陰極電流隨之上升，確實有利於 $\text{H}_2$ 氣於Mo表面生成。至於為甚麼析氫效率跟KCl濃度呈現正相關，可能原因是因為電極表面吸附的關係，造成析氫過電位的改變，在此並不敢妄下結論。

#### 4-1-3 結語

利用電化學陰極沈積法在室溫、 $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + 0\text{--}500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  水溶液中(pH 值為 1.55)，能方便、快速且簡單地將 CIS 薄膜電鍍於電極上。從 EDS、XRD 及電化學循環伏安測試結果發現，電鍍液中的 KCl 濃度高低會對其電鍍 CIS 表面形貌、成份、結晶構造產生重要的影響，而以  $500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  濃度下所沈積之 CIS 鍍層，表面最為鬆散並呈樹枝狀成長，鍍層中 Cu、Se 含量及  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  二次相比比例也相對較高，於此電鍍液系統下，鍍層成份偏離劑量比，然而溶液穩定度觀察卻指出高濃度的 KCl 有助於減少含有銻硒之化合物析出於電鍍液中，提升溶液使用期限。

以上實驗結果亦暗示著經由適當地控制 KCl 濃度條件，可能會改變所電鍍之 CIS 薄膜之材料特性，由於高穩定性的電鍍液並不利於生成緻密，少二次相且接近計量比的鍍層，因此在下一部分的研究中，將試圖進一步探討利用濺鍍 Mo 基板參數的調控，來弭補高濃度 KCl 所帶來的負面影響，並探討其對 CIS 電鍍 OCP 變化與析氫效率的影響，本論文最後所選擇的 KCl 濃度設定在  $300 \text{ mmol L}^{-1}$ 。

Table 4-1 List of the various electrolytes for the cyclic voltammogram study and corresponding uncompensated resistance ( $R_u$ ) measured by electrochemical impedance spectroscopy, EIS

System	Without adding KCl		Add 500 mmol L <sup>-1</sup> KCl	
	electrolytes	$R_u$ /Ohmic	electrolytes	$R_u$ /Ohmic
1. In	25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup>	41	25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup>	23
2. In-Se	25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	33	25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	22
3. Se	24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	49	24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	16
4. Cu	11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup>	33	11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup>	17
5. Cu-Se	11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	30	11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	16
6. Cu-In-Se	11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> + 25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	35	11 mmol L <sup>-1</sup> Cu <sup>2+</sup> + 25 mmol L <sup>-1</sup> In <sup>3+</sup> + 24 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	10

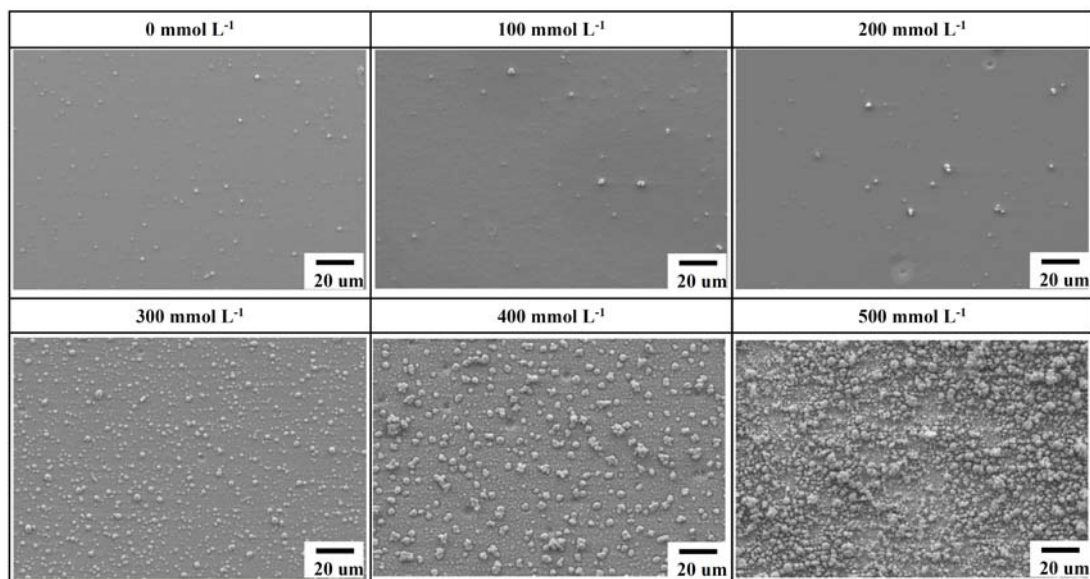
Table 4-2 Analyses of the CIS deposits potentiostatically electroplated at  $-0.7$  V in the plating solutions with different KCl concentrations, including the ratio of Cu to In, Se content, the ratio of the secondary phase to the CIS, the deposit thickness, and the quantity of electricity. Last column shows the elapsed time to form visible suspensions

KCl concentration	Composition		Ratio of secondary phase	Film thickness/ $\mu\text{m}$	Quantity of electricity/C	Time for the formation of suspensions/hour
	Cu/In	Se/(Cu+In+Se)				
$0 \text{ mmol L}^{-1}$	0.80	0.504	0.103	1.86 $\mu\text{m}$	1032	12 h
$100 \text{ mmol L}^{-1}$	0.79	0.503	0.116	1.86 $\mu\text{m}$	1080	24 h
$200 \text{ mmol L}^{-1}$	0.75	0.513	0.103	1.89 $\mu\text{m}$	1050	36 h
$300 \text{ mmol L}^{-1}$	0.85	0.520	0.135	1.85 $\mu\text{m}$	1056	above 18 days
$400 \text{ mmol L}^{-1}$	1.13	0.560	0.153	2.76 $\mu\text{m}$	1128	above 18 days
$500 \text{ mmol L}^{-1}$	1.16	0.641	0.201	7.19 $\mu\text{m}$	1248	above 18 days

Table 4-3 Thermodynamic data and standard potentials for the specific reaction in the ternary Cu+In+Se system at 25 °C

No.		Reaction	Log K <sub>a</sub>	E° vs. SCE/V	Ref.
(1)	C1	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$		+0.499	[136]
(2)		$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$		+0.536	[136]
(3)	C2	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Se}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$		+0.028	[137]
(4)		$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Se}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$		+0.051	[137]
(5)		$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{Se} = 3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$			[136]
(6)		$\text{H}_2\text{SeO}_3 = \text{H}^+ + \text{HSeO}_3^-$	-2.57		[138]
(7)		$\text{H}_2\text{Se} = \text{Se}^{2+} + 2\text{H}^+$	-18.7		[137]
(8)		$\text{HSe}^- = \text{Se}^{2+} + \text{H}^+$	-15.1		[137]
(9)	C3	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$		+1.119	[72]
(10)	C4	$\text{InCl}_n^{3-n} + 2\text{e}^- = \text{InCl} + (n-1)\text{Cl}^- \quad 0 < n < 3$			[120]
(11)		$\text{InCl} + \text{e}^- = \text{In} + \text{Cl}^-$			
(12)	C5	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{In}$		-0.583	[72]
(13)	C6	$2\text{In}^{3+} + 3\text{Se} + 6\text{e}^- = \text{In}_2\text{Se}_3$		-0.016	[136]
(14)	C7	$\text{In}^{3+} + \text{Se} + 3\text{e}^- = \text{InSe}$		-0.200	[136]
(15)	C8	$\text{In}_2\text{Se}_3 + \text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = 3\text{InSe}$		-0.514	[136]
(16)		$\text{InSe} + \text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{In}_2\text{Se}$		-0.563	[136]
(14)	C9	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}_{\text{ads}}$		+0.288	[139]
		$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$		+0.107	[72]
(15)	C10	$\text{CuCl}_{\text{ads}} + \text{e}^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$		-0.313	[139]
(16)		$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_{\text{ads}}$	6.76		[140]
(17)	C11	$\text{Cu}^{2+} + \text{Se} + 2\text{e}^- = \text{CuSe}$		+0.314	[137]
		$3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Se} + 6\text{e}^- = \text{Cu}_3\text{Se}_2$		+0.290	[137]
(18)	C12	$3\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{Se} = \text{Cu}_3\text{Se}_2 + 4\text{H}^+$		-0.067	[137]

(a)



(b)

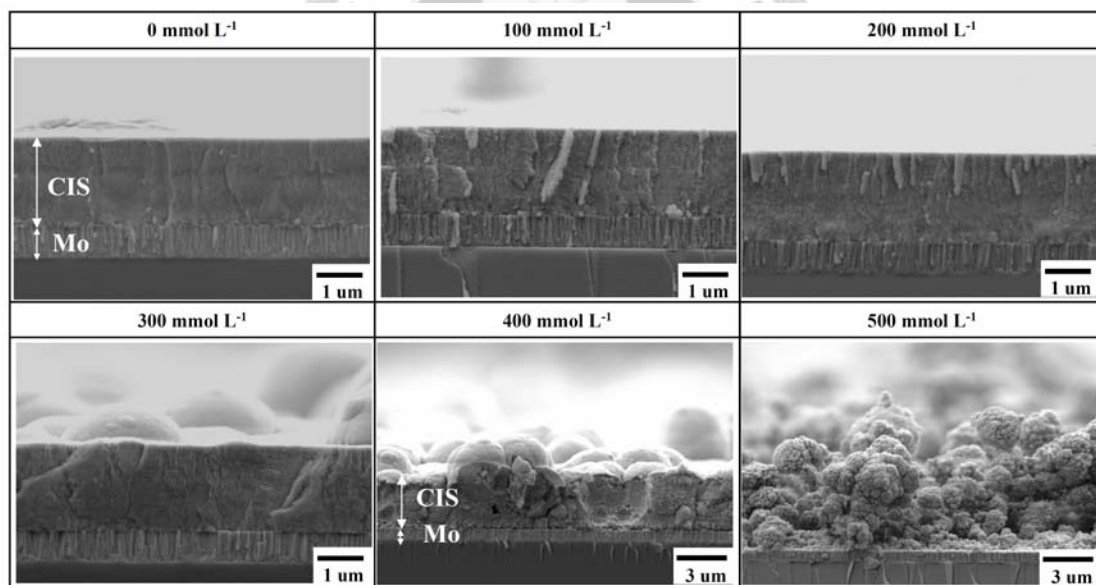


Fig. 4-1(a) SEM surface micrographs of the CIS deposits plated at different KCl concentrations, and (b) the corresponding cross-sectional structure of the CIS in Fig. 4-1(a)



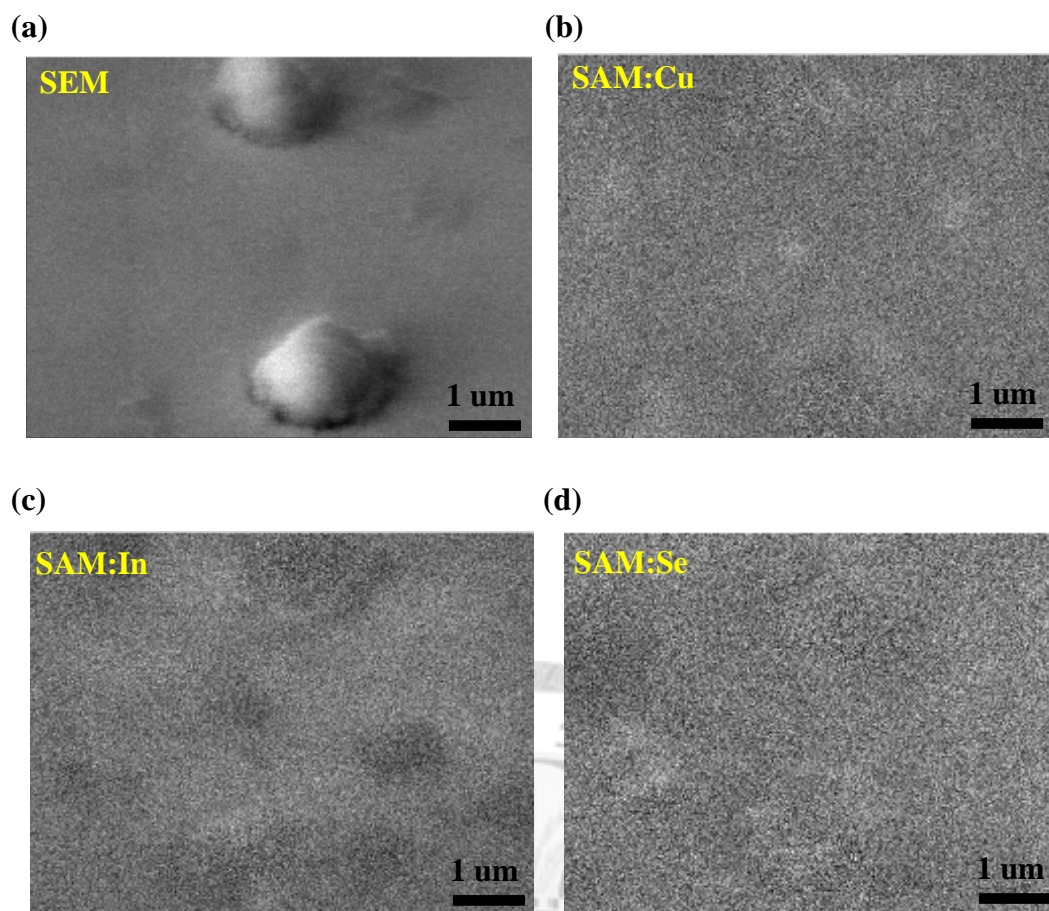


Fig. 4-2(a) SEM micrograph of the as-deposited CIS and the corresponding AES mapping of (b) Cu, (c) In (c), and (d) Se

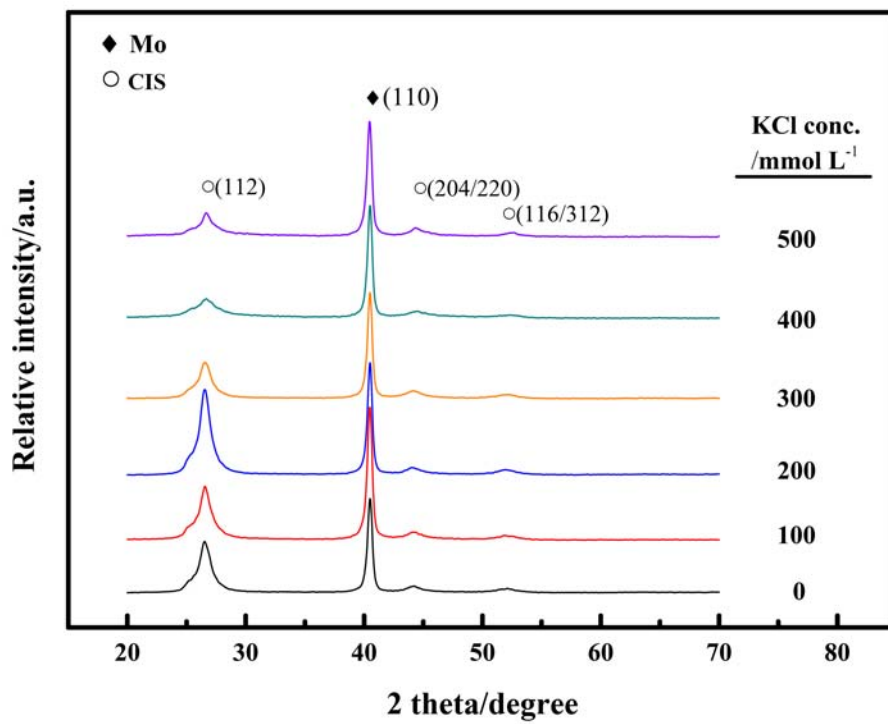
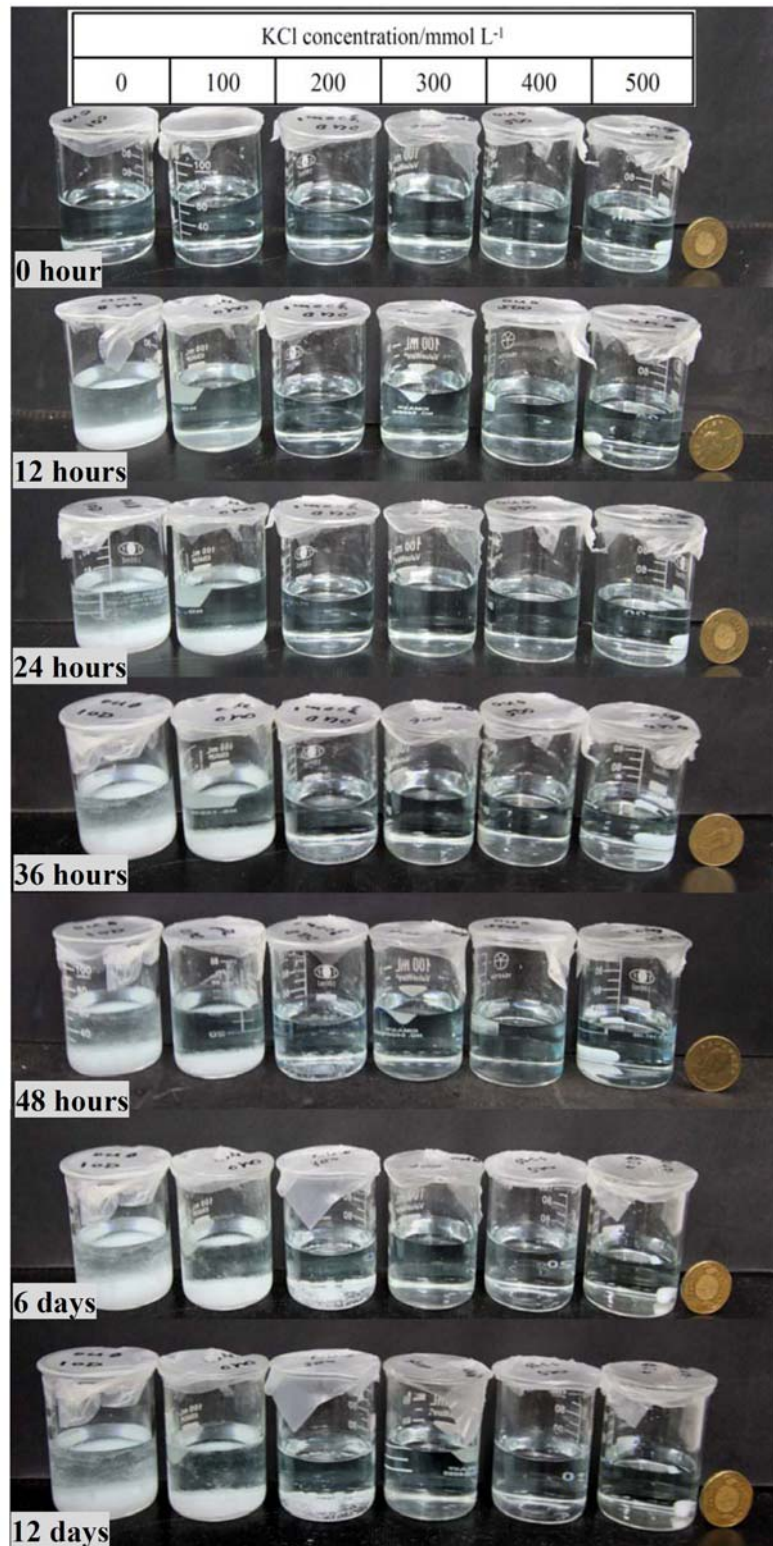
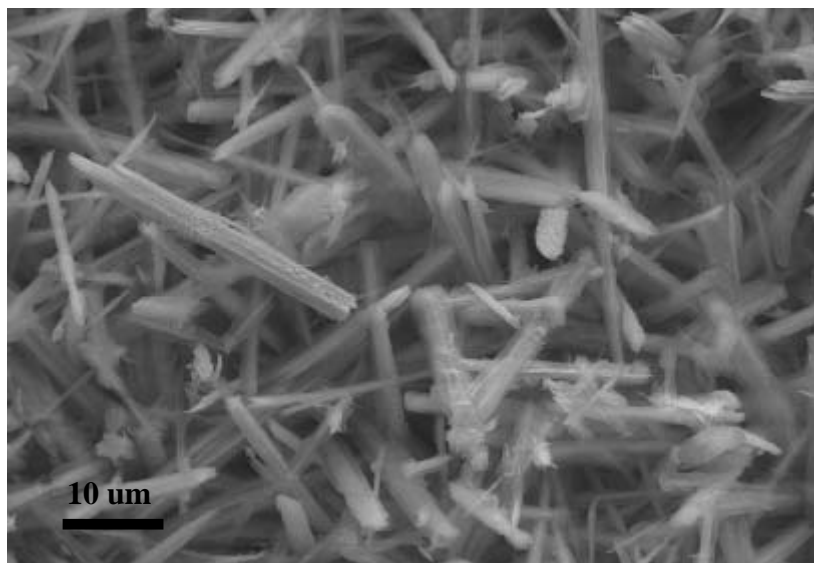


Fig. 4-3 XRD patterns of the CIS deposits plated at different KCl concentrations

(a)



(b)



(c)

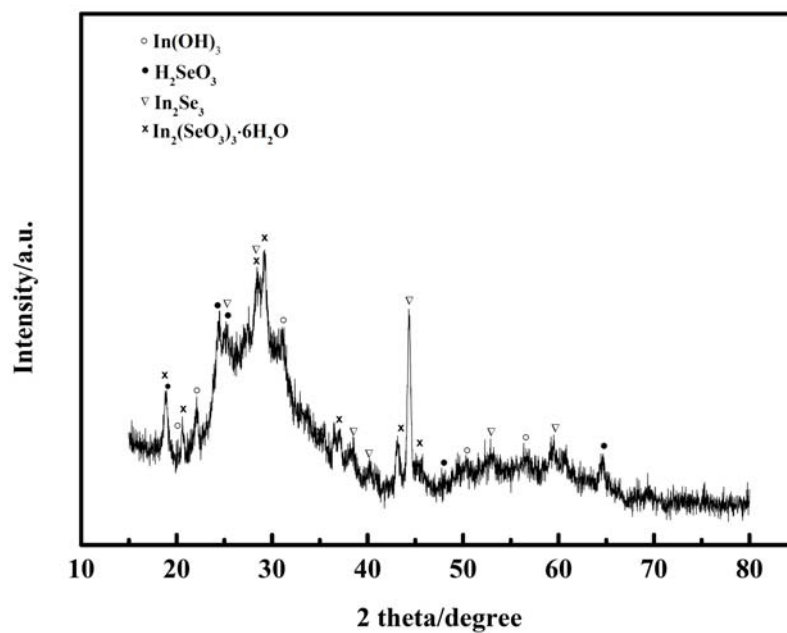
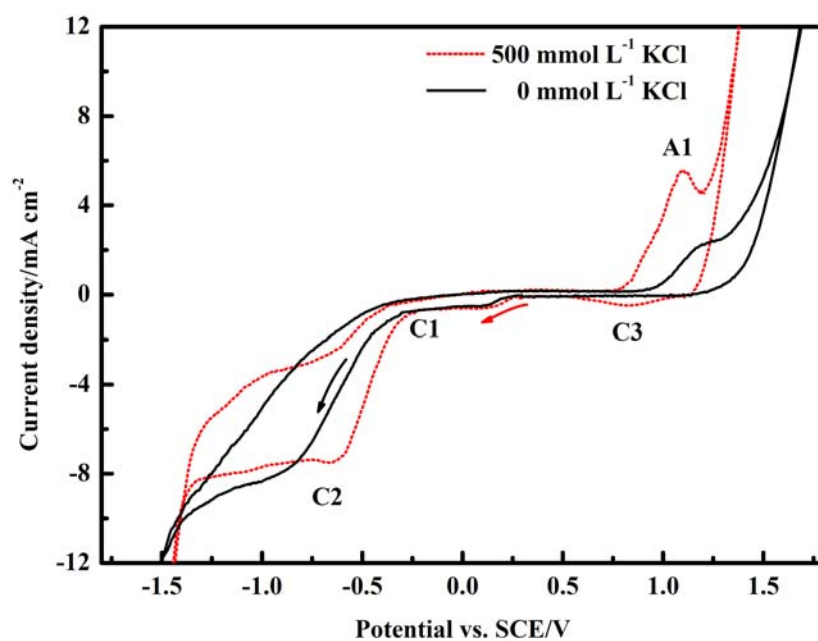


Fig. 4-4 (a) The CIS solution stability test by which the elapsed time for the formation of visible suspensions in the clear, glaucous CIS solution is recorded. The test solutions are statically stored in room temperature air. (b) SEM morphology and (c) corresponding XRD pattern of precipitations

(a)



(b)

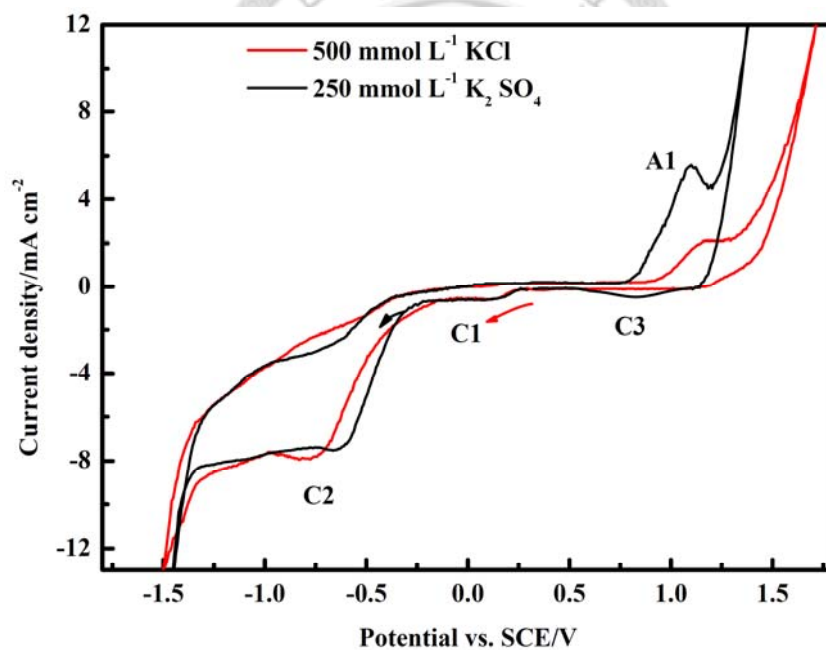
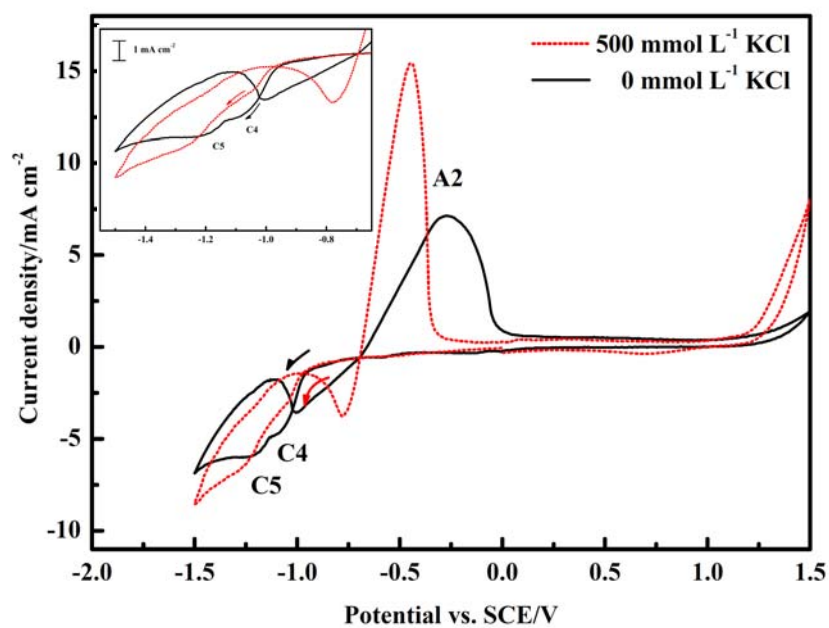


Fig. 4-5(a) Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of  $24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + x \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ , where  $x = 0$  or  $500$ . (b) Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of  $24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + 500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  or  $250 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$

(a)



(b)

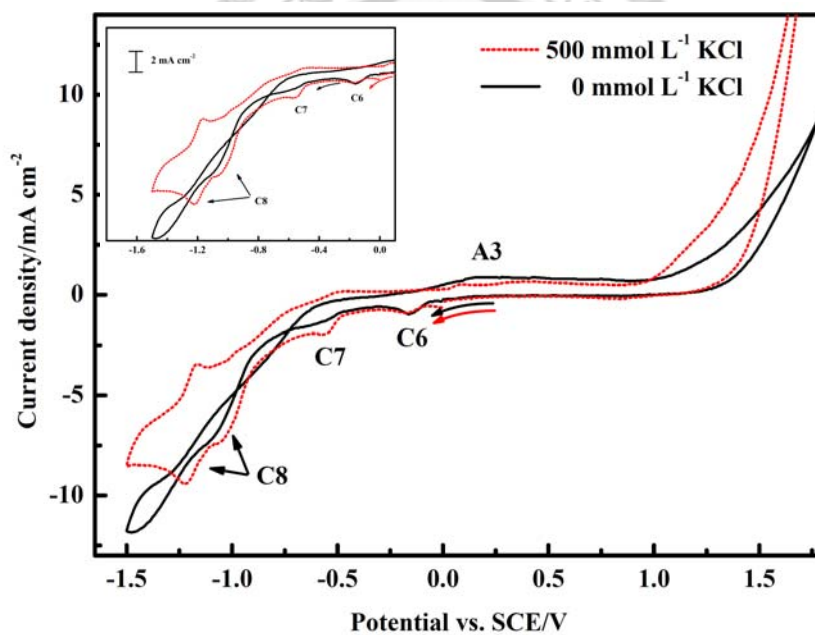


Fig. 4-6 Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of (a) 25 mmol L<sup>-1</sup> In<sup>3+</sup> + x mmol L<sup>-1</sup> KCl and (b) 25 mmol L<sup>-1</sup> In<sup>3+</sup> + 24 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> + x mmol L<sup>-1</sup> KCl, where x = 0 or 500

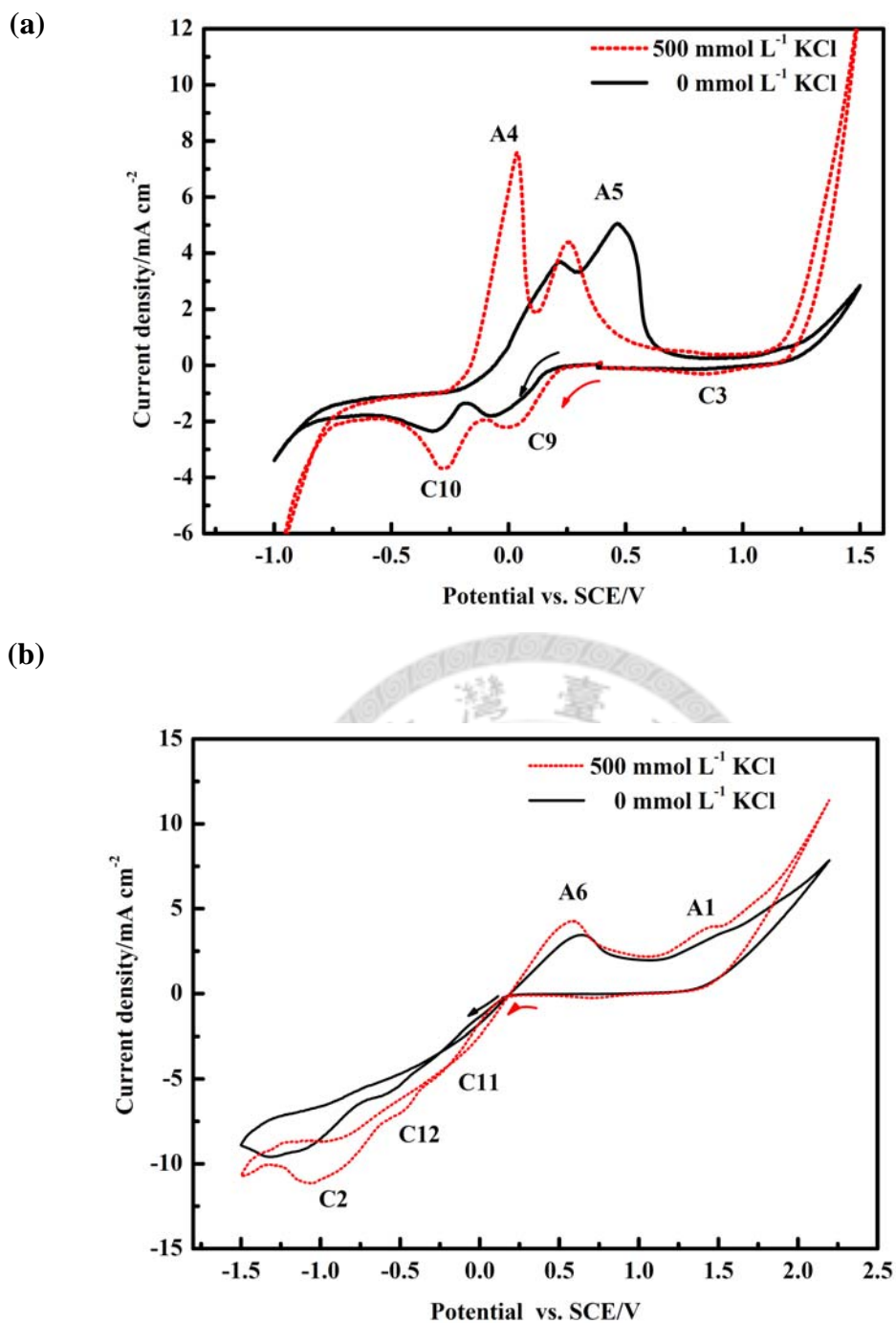


Fig. 4-7 Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of (a)  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + x \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ , (b)  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + x \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ , where  $x = 0$  or  $500$

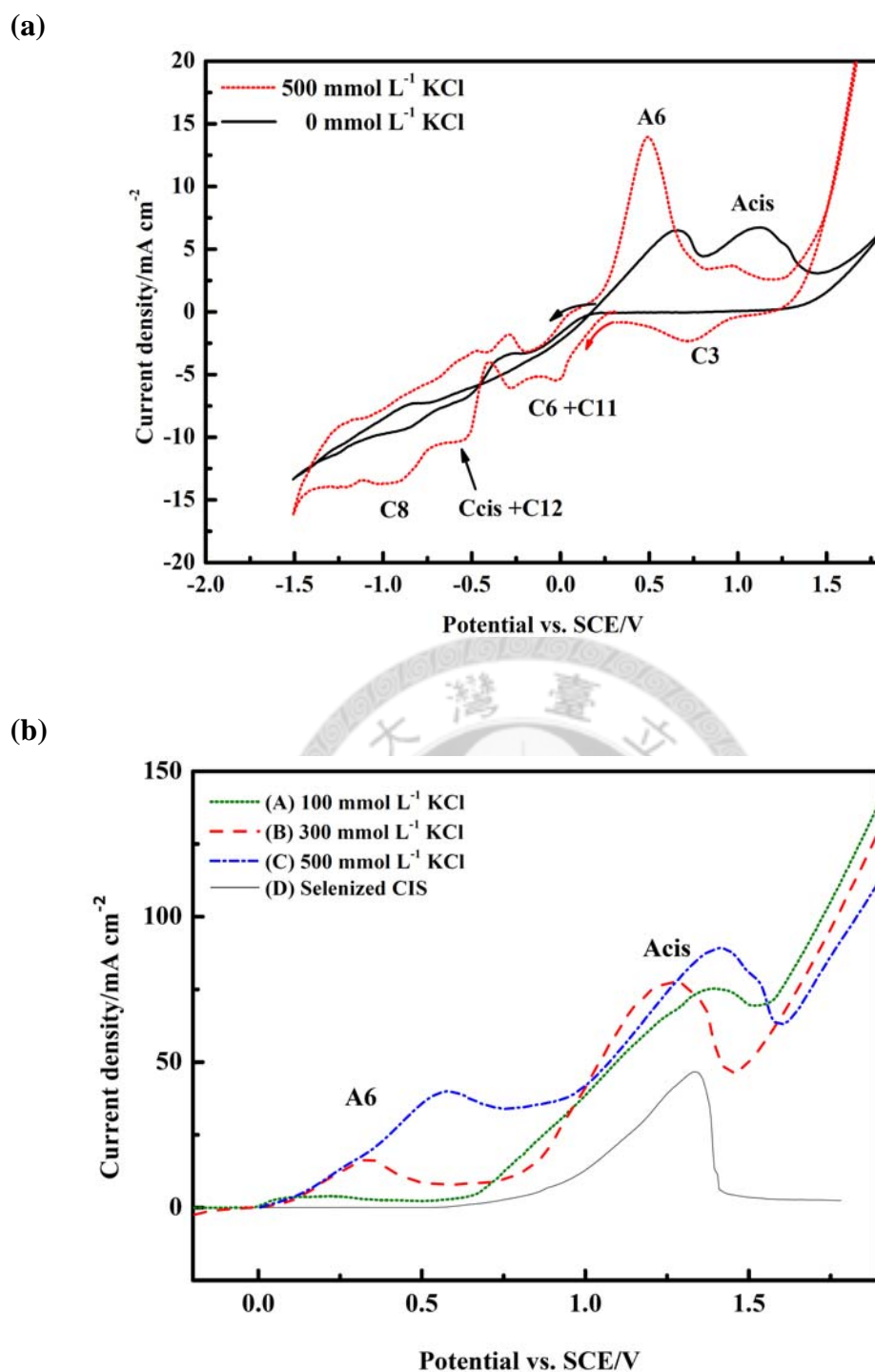


Fig. 4-8(a) Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode in the solution composed of  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + x \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ , where  $x = 0$  or  $500$ . (b) Anodic stripping of several deposits obtained under different experimental conditions: (A)~(C)  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + x \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ , where  $x = 100, 300, 500$ ;  $E_{\text{dep}} -0.7 \text{ V}$ ; time  $600 \text{ s}$ . (D) Selenized CIS without KCN treatment (Cu: 22.5 at%, In: 25.5 at%, Se: 52 at%)



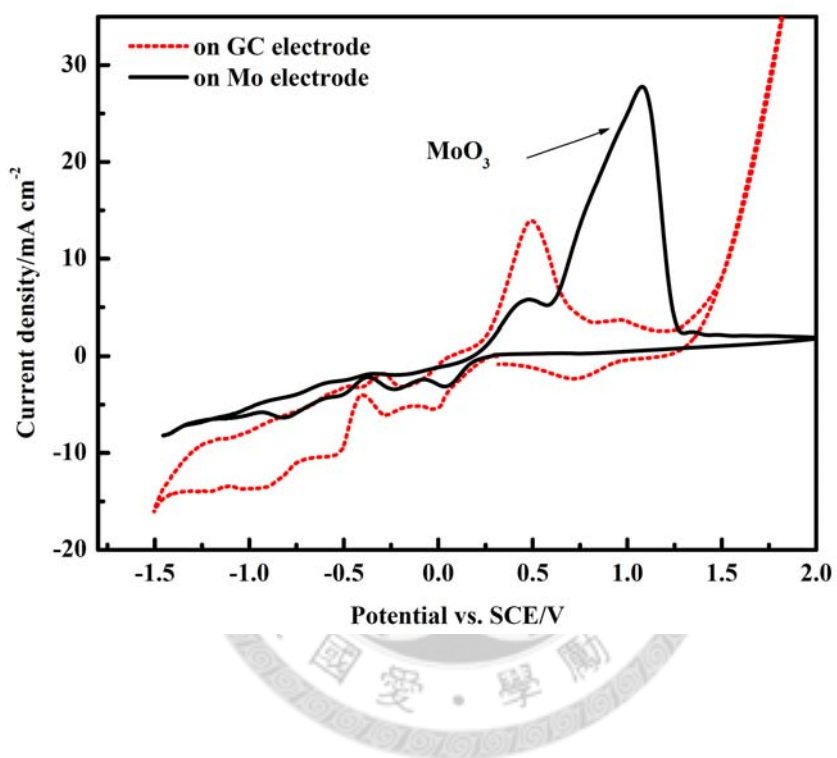


Fig. 4-9 Cyclic voltammograms on a glassy carbon electrode and the Mo-coated glass electrode in the solution composed of 11 mmol L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> +25 mmol L<sup>-1</sup> In<sup>3+</sup> + 24 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>+ 500 mmol L<sup>-1</sup> KCl

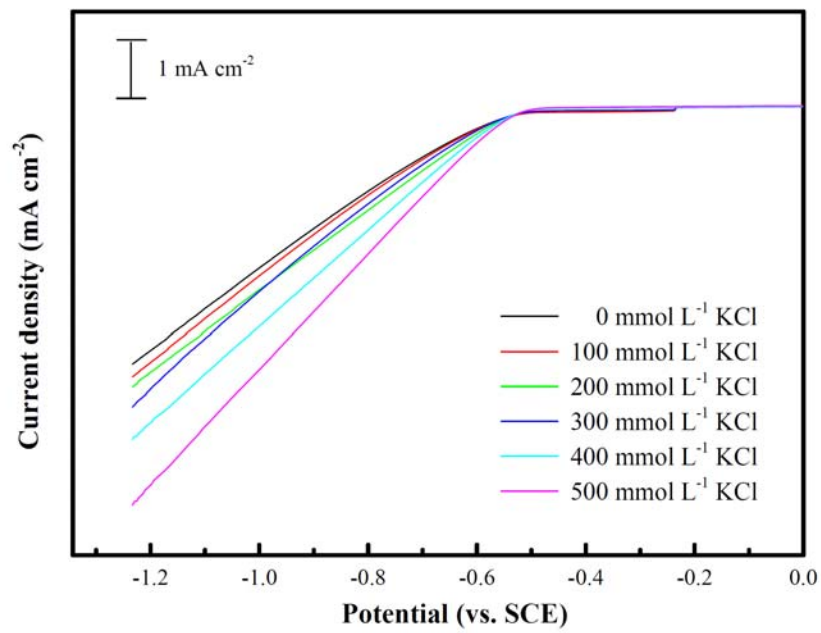


Fig. 4-10 Cathodic polarization curves of the Mo-coated glass substrate in the various KCl solutions at pH 1.55

## 4-2 不同結晶性之濺鍍 Mo 底材與電鍍 CIS 薄膜的關係

### 4-2-1 濺鍍參數對 Mo 薄膜材料特性的影響

由於在 4-1 節的研究當中已經發現，在較高的 KCl 濃度下可以得到較穩定的 CIS 電鍍液，即經過 18 天靜置後，仍未出現  $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}$  之化合物沉澱，所以此部分的電鍍實驗乃一律採用  $500 \text{ mmol L}^{-1}$  的 KCl 濃度進行 CIS 陰極沈積，然而高濃度 KCl 環境下所得到的 CIS 薄膜往往結構較鬆散，不利於後續硒化反應與元件製作。由於這個研究開始進行之前，實驗室無法獲得穩定供應且製程一致之 Mo 電極，必須去各所大學借設備製作，因此發現在電鍍 CIS 薄膜特性、形貌會因為不同 Mo 電極而有很大的變化，由於 Mo 電極之結晶性、電性、薄膜氧含量會隨著 DC 或 RF 電漿源、製程分壓、濺鍍功率、製程潔淨度而改變，因此在閱讀過許多電鍍 CIS 薄膜文獻發現相同的電鍍液配方下，各家所製得的薄膜特性有很大的差異，其中的盲點可能就是電鍍所用之鍍 Mo 基板不同所致，因此本節將針對不同 RF 濺鍍製程所製作的鍍 Mo 玻璃電極，探討所沈積之各種電鍍 CIS 薄膜材料特性上的異同，以期能夠解決高濃度 KCl 鍍膜品質不佳的缺點。

圖 4-11(a)及 4-11(b)顯示不同濺鍍功率以及製程壓力所製備得到的鍍 Mo 電極 X 光繞射圖譜，其中圖 4-11(a)將 Ar 分壓設定在 3 mTorr，可以發現濺鍍功率 >115 W 的條件下，在  $40^\circ$  與  $71^\circ$  附近有兩個繞射峰，分別代表(110)及(211)平面，且薄膜(110)面強度遠大於(221)，顯示該 Mo 濺鍍薄膜為 BCC 結構且具有優選方位，而在 <115 W 所製備的 Mo 薄膜其繞射峰強度明顯下降，並利用 Scherrer formula 分別計算(110)面的半高強度(full width at half-maximum, FWHM)後得到平均晶粒大小(表 4-4)，指出隨著濺鍍功率的降低、Ar 分壓的上升，結晶大小也會隨之降低，此結果與 Khatri 及 Marsillac 等人的研究類似[149]，也就是說高能量的被濺鍍吸附原子(adatoms)具有較高的動能以及移動能力，有助於在試片表面擴散至低能量位置，並降低遮蔽效應(shadowing effect)，生成較大晶粒的晶體結構[150]。此外，在 100 W 所製得之 Mo 薄膜，在  $38^\circ$  與  $44^\circ$  附近存在兩個低強度的繞射峰，說明此 Mo 薄膜為介穩態的 FCC 結構(metastable FCC)，這些 metastable FCC 在部分 Mo 及 W 濺鍍的製程中被發現，而這些製程通常都是設定在高溫、高 Ar 分壓、或是通入雜質氣體於腔體之中[151,152]，而利用 metastable FCC Mo

作底材所製作的 CIS 薄膜，其附著性都很差，因此本論文後續將針對濺鍍功率 >115 W 的條件作討論。

圖4-11(b)顯示將濺鍍功率設定在115 W的情況下，隨著製程Ar分壓改變之XRD繞射圖譜，圖譜顯示Mo的結晶性隨Ar分壓的上昇而下降，另外值得注意的是，從Mo的(110)面向高角度偏移的結果來看，其結晶格子寬度亦隨著Ar分壓的上升而降低，由於濺鍍Mo基板的殘留應力往往和原子空缺、氧或氫雜質的併入有關[153-155]，因此推論造成格隙寬下降的原因可能是因為在高Ar壓下所製備的Mo薄膜，內含氧併入量較高，導致薄膜產生壓應力所造成的。

在濺鍍製程參數於設定於100 ~ 170 W，及3 ~ 11 mTorr的濺鍍Mo薄膜，其經過膜厚修正後的電阻率關係如表4-5(a)所示，其中各薄膜的沈積時間均為1.5小時。由表可知高導電性的Mo薄膜可利用高濺鍍能量以及低的Ar分壓獲得，這是由於在此二條件下所獲得的薄膜結晶性較佳導致，如圖4-1(a)及(b)所示，也就是說有較少的晶界阻礙電子傳輸，提升導電性。另外經由SEM之EDS分析後顯示，鍍層中的氧含量，與電阻值呈現正相關的趨勢於表4-5(b)，試片最高的氧含量可以到達30 at %左右，其對應的電阻率約為580  $\mu\Omega$  cm。

雖然在濺鍍之前，腔體背壓已抽至  $2 \times 10^{-5}$  Torr，濺鍍 Mo 鍍層仍有相當高的氧併入，且 XRD 顯示結晶性不佳，因此利用穿透式電子顯微鏡進行鍍層橫截面的觀察，以期更進一步深入的了解微觀組織與局部細微的結晶結構。圖 4-12(a)及(b)分別為 115 W, 11 mTorr 及 170 W, 3 mTorr 兩製程參數下之濺鍍 Mo 薄膜橫截面 TEM 明視野影像(bright field image)，圖中上半部為 Focus ion beam, FIB 切割後所留下的導電用碳膜，而下半部則為玻璃基板，玻璃基板並未顯示於圖上。由照片中可以看出兩製程之濺鍍 Mo 薄膜皆具有細小的結晶顆粒，及垂直於基板成長的柱狀結構，透露出優選方位的特性。而在低功率高 Ar 分壓下之 Mo 薄膜照片(圖 4-12(a))可以發現其柱狀結構間的區域，相較於高功率低 Ar 分壓下的薄膜(圖 4-12(b))，具有較多的微孔洞並呈現向試片表面開放的趨勢，造成此結果的原因可能是低能量的濺射 Mo 原子受到遮蔽效應較明顯所導致，而此柱狀結構將導致電阻率上升，同時也增加了氧併入的機率。Scofield 等人發現濺鍍 Mo 薄膜特殊的柱狀結構，有利於在硒化過程中，形成 Na 原子的快速擴散路徑，Na 原子主要是來自於蘇打玻璃基板(soda-lime glass)中的成分，且實驗結果證實在硒化或

是蒸鍍過程中擴散至 CIS/CIGS 層之鈉原子有助於提升吸收層的電性質[76]。

#### 4-2-2 濺鍍Mo底材對所沈積電鍍CIS薄膜的影響

為了獲得 CIS 薄膜，並探討薄膜在各種不同的 Mo 電極上的材料特性差異，本實驗利用定電位法於  $13 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ ,  $27 \text{ mmol L}^{-1} \text{ InCl}_3$ ,  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ ,  $700 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  水溶液中進行電鍍，電鍍時間 600 秒，pH 調控在 1.55，鍍浴溫度為室溫且不攪拌。用掃描式電子顯微鏡觀察不同濺鍍製程 Mo 電極上成長電鍍 CIS 薄膜之表面型態，圖 4-13 (a)分別使用濺鍍功率 115 W, 130 W, 150 W；Ar 分壓 3 mTorr, 7 mTorr, 11 mTorr 所製備得到 Mo 電極下成長的電鍍 CIS SEM 表面觀察照片。圖中可發現在 150 W, 3 mTorr 條件下所沈積的 CIS 薄膜表面呈現結瘤狀形貌並有明顯高低起伏，當中並含有因為還原電位靠近析氫電位因而留下的針孔；反之在 115 W, 11 mTorr 條件下所製備的 CIS 薄膜表面則較為平坦緻密且無明顯氣孔。比較各圖的分析結果，明顯地這些不平整的表面沿著圖中對角線向右上方向有增加的趨勢。

以上結果指出不同製程 Mo 電極的氫氣孔數量有明顯差異，這些氣孔缺陷會對後續的 n-CdS、透明導電膜、上電極製程帶來影響，因此嘗試利用陰極掃描於 pH 1.55 之 KCl 水溶液評估 Mo 電極的 HER，圖 4-14(a)為在 Ar 分壓為 11 mTorr 下，改變不同濺鍍功率下所沈積之 Mo 電極之 HER 變化，分析結果顯示，電位於  $-0.7 \text{ V}$  時，即定電位電鍍 CIS 薄膜的沈積電位，隨著濺鍍功率的升高該 Mo 電極的 HER 也逐漸增加；反之在電流密度為  $1 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$  時，其氫還原電位隨著濺鍍功率的升高而逐漸降低，其相對應的電化學數值列於表 4-6，其中 Tafel slope 是取  $E_{\text{corr}}$  下方 25 mV 對陰極極化曲線作切線得到，切線交於  $E_{\text{corr}}$  的點則取為陰極電流。另外與表 4-5(b)之各 Mo 電極的含氧量比較後，發現 Mo 電極的析氫效率與氧化程度有密切的關連。類似的討論結果，在固定濺鍍功率 115 W 的情況下，並改變 Ar 分壓下重現，圖 4-14(b)為其所沈積之 Mo 電極之 HER 變化。

這實驗結果說明了 Mo 電極在結晶性差、相對含氧量高及電阻高的情況下，確實會抑制表面析氫活性 HER，而這三者之連帶關係，可能在於在較多晶界的情況下，導致電阻上升以及氧化程度增加，也就是說有類似於表面鈍化的作用，

而最重要的是後續電鍍 CIS 在“鈍化”後的 Mo 表面附著性更好，鍍膜更平整，也更加支持了前述電鍍初期，Mo 表面 HER 活性過大的話，過多的表面異質核點，會對後續 CIS 電鍍造成影響的論述。另外也暗示著，若能利用其他方式稍為“鈍化”Mo 電極表面，而不損失 Mo 電極的導電特性，可能是另一條有效提升電鍍 CIS 太陽能電池性能的途徑。

為了解硒化後處理(selenisation)對不同濺鍍 Mo 電極所沈積之電鍍 CIS 薄膜的影響，將各參數試片放入硒化爐以進行熱處理，實驗採用固體元素 Se 揮發的方式進行硒化，並使用石墨盒提高 Se 飽和蒸汽壓，促進反應的進行，石墨盒的尺寸大小為 50 mm x 50mm x 30 mm，升溫曲線則包含了兩個部分，第一階段經過 10 分鐘後升至 230 °C 持溫 20 分鐘增加氣體 Se 的飽和度，爾後在 10 分鐘後提昇至 540 °C 並持溫 30 分鐘進行再結晶與晶粒成長過程，最後空冷至室溫。實驗結果發現，濺鍍參數 150 W, 3 mTorr 之 Mo 電極沈積的 CIS 薄膜經過硒化處理後，呈現多孔狀的形貌，而且在 CIS 層與 Mo 層間生成約 500 nm 之 MoSe<sub>2</sub> 層，其電阻值約為 10<sup>4</sup> Ω cm，如圖 4-15(a)所示，造成此試片 MoSe<sub>2</sub> 厚度如此厚的原因主要是因為 CIS 薄膜的不連續性所造成的，硒化過程中所揮發的 Se 氣體，可以直接與底材的 Mo 發生反應，另外此試片部分區域之 CIS 鍍層也十分容易脫落，不利於元件製作。反之，濺鍍參數 115 W, 11 mTorr 之 Mo 電極沈積的 CIS 薄膜經過硒化處理後，如圖 4-15(b)所示，則呈現連續、平整且緻密的結構，並無明顯的 MoSe<sub>2</sub> 生成，最重要的是經過再結晶後，此製程之 CIS 薄膜晶粒大小有明顯的增加，其橫截面觀察的晶粒形貌十分類似於真空蒸鍍法所製作之 CIS/CIGS 薄膜，電性分析顯示 CIS/Mo 接面呈現歐姆接觸，並有十分良好的附著性。

電鍍 CIS 初鍍薄膜於不同濺鍍參數 Mo 電極上的 X 光繞射分析圖譜如圖 4-16(a) 所示，所有的電鍍 CIS 薄膜皆呈現結晶性差的黃銅礦結構(JCPDS 40-1487)，且不同結晶性的 Mo 電極並不會對電鍍 CIS 的結晶結構產生明顯影響，而在主峰(112) 面的附近也發現一個小偏峰，此峰如 4-1 節所述，為定電位於 -0.7 V 電鍍 CIS 過程中難以避免的 Cu<sub>2-x</sub>Se 二次相(Cu<sub>2-x</sub>Se: -0.067 V ~ 0.314 V) [73]。以上結論可知道，儘管在圖 4-13(a) 中 115 W, 11 mTorr 條件下成長之 CIS 薄膜，表面平整且無明顯結瘤狀顆粒，透過 X 光繞射分析圖譜的分析結果仍指出此薄膜具有少量的二次

相結構，而這個二次相可透過適當熱處理溫度在450 ~ 550 °C左右硒化後，經過 KCN 蝕刻洗去，其結果顯示於圖4-16(b)之X光繞射分析圖譜，由圖中的實驗結果發現，CIS 硒化薄膜經過 KCN 處理後之主峰(112)呈現對稱且結晶性高的峰型，並無明顯偏峰存在於26°附近，並證實電鍍 CIS 薄膜確實於此溫度與 Se 氣氛下發生結晶化反應。實驗中亦利用低掠角 X 光繞射技術，以每分鐘 1° 的速率細掃各 CIS 鍍膜在(112)面的結晶結構。圖4-17中三個圖譜依序分別為初鍍 CIS 試片、經硒化後之 CIS 薄膜、CIS 硒化薄膜經過 5 wt% KCN 處理後 3 分鐘後的繞射分析數據。結果明確的指出 KCN 後處理的重要性，經 Scherrer formula 計算(112)面的半高強度 FWHM 後得到 KCN 處理後的硒化 CIS 薄膜平均晶粒大小 >1000 nm，與 SEM 的照片吻合。

基於以上的討論，為對電鍍 CIS 初鍍薄膜於不同濺鍍參數 Mo 電極上的化學成分有進一步了解，實驗中利用 EDS 分析各初鍍試片於表 4-7，各初鍍試片的 Se 含量約略控制在 大於 50 at %，可避免 CIS 吸收層經過硒化處理後，因為 Se 空缺而呈現 n 型電性[55]。實驗結果顯示 Cu/In 含量比例系統性地隨著濺鍍 Mo 過程中的：(i) Ar 分壓而上升；(ii) 濺鍍功率而下降。此外，表中各參數之 Cu/In 含量比例落在 0.70 ~ 0.87 間，顯示出 CIS 經硒化 KCN 處理後呈現 p 型電性[2]，此電性結果也於 4-2-3 節作更詳細的討論。Cu/In 含量比例隨著濺鍍 Mo 電極參數呈現系統性的變化，暗示著定電位於 -0.7 V 之電鍍 CIS，會因為不同製程之濺鍍 Mo 電極具有不同的電極電位所導致，因此圖 4-18 嘗試觀察電鍍 CIS 過程中，濺鍍參數在 11 mTorr, 115 W 及 3 mTorr, 150 W 兩 Mo 電極在電鍍液中，於不同時間區間內截止後之開路電位變化(OCP)，圖中經截止後之試片便不再使用。值得注意的是，在電鍍開始前，試片 11 mTorr, 115 W 的開路電位在 174 mV 而試片 3 mTorr, 150 W 在 217 mV，也就是說氧含量較高的 Mo 電極其 OCP 較低，這個結果與一般認知相反，推測原因可能是因為 Mo 含氧量高對陽極半反應因氧化程度上升的量遠不如陰極半反應的下降量，而陰極半反應來自於基板導電下降，抑制水電解反應，所以整體 OCP 變化才會較低。在電鍍開始後兩者的 OCP 明顯突升，到達一個極值後呈現不太變化的狀態，此一連串的過程代表新鮮的 Mo 表面開始有較鈍態的 CIS 薄膜生成，直到電鍍 CIS 完整覆蓋 Mo 以後，達成穩定的 OCP。比較重要的是整個過程之中，3 mTorr, 115 W 試片的 OCP 持續高於 11 mTorr, 115

W 這組試片，因此當電鍍過程中將絕對電位設定在 $-0.7\text{ V}$ 時，有較高 OCP 的 Mo 電極，相對於另外一組有大的過電位，不過一個  $40\text{ mV}$  的過電位差距，相較於整體於 $(170\sim 230\text{ mV}_{\text{ocp}})-(-700\text{ mV}_{\text{appl.}})$ 的極化量遠遠的不足，因此不太能利用 OCP 的變化來解釋表 4-7 中  $3\text{ mTorr}$ ,  $115\text{ W}$  這組濺鍍 Mo 電極，其電鍍 CIS 後 Cu/In 成分比例較低的緣故[156]，在 4-3 節，對此原因會利用未補償電阻來做更仔細的探討。另外，當兩者 OCP 到達穩態後，顯然兩者存在一個約  $10\text{ mV}$  的 OCP 差距，可能是因為此兩組 Mo 電極所沈積之 CIS 成分、結構都有所不同導致，然而既有的數據僅能對此特殊的實驗結果作現象上的描述，對於其詳細反應機構的了解則還有待進一步的研究與探討。

#### 4-2-3 硒化後之電鍍 CIS 薄膜光電性質量測

為初步了解濺鍍參數在  $11\text{ mTorr}$ ,  $115\text{ W}$  及  $3\text{ mTorr}$ ,  $150\text{ W}$  兩 Mo 電極所沉積之 CIS 薄膜經硒化酸洗後的光學與電性比較，利用霍爾量測儀做電性分析，然而由於 CIS 鍍層不容易從 Mo 基版上剝離，即使用樹脂黏著取下的方式也不適合用於附著性良好之  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  薄膜，且量測時 Mo 電極的強電子導電特性，會使得 CIS 薄膜電性受到干擾，因此僅能利用此方法得到粗略的薄膜電阻率，以矽半導體材料為例，則需要大概  $100\text{ }\mu\text{m}$  等級厚度的待測膜，才可以將底材效應降至最低，因此必須使用光電化學的方法(Photoelectrochemical cells, PEC)評估吸收層材料為 n 或 p 型電性[126-129]。實驗結果指出， $11\text{ mTorr}$ ,  $115\text{ W}$  及  $3\text{ mTorr}$ ,  $150\text{ W}$  兩 Mo 電極所沉積之 CIS 薄膜在未經硒化前，其電阻率大概在  $10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$  左右，而經過硒化及 KCN 酸洗後，其電阻率約為  $10^2\sim 10^3\text{ }\Omega\text{ cm}$  左右，屬半導體的範圍，然而兩者並無明顯規律性的差異。PEC 量測實驗所選用的溶液為  $10\text{ mmol L}^{-1}$  之  $\text{CuSO}_4$  水溶液， $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  其平衡電位位於 CIS 能隙中間附近，使用光源為白光，當照光後水溶液內的半導體產生之光電流會因為能帶的彎曲方向不同而傾向相反的方向移動，當 n 型半導體相接的 redox couple 獲得電洞，則平衡電位下降，反之得到電子，平衡電位上升。圖 4-19 顯示  $11\text{ mTorr}$ ,  $115\text{ W}$  及  $3\text{ mTorr}$ ,  $150\text{ W}$  兩 Mo 電極所沉積之 CIS 薄膜經硒化酸洗後的 PEC 量測結果，觀察照光與後的開路電位變化 OCP 發現，起始值與圖 4-18 類似，而當兩者受光照射後，OCP 皆



上升約 20 mV，當取消光照後 OCP 回降，顯示出此二試片皆為 P 型半導體特性，且兩者 OCP 上升的幅度大致上相同，而 OCP 上升的幅度主要來自於光照強度、載子濃度等影響，然而此方法的量測方法誤差過大，顯然並不足以分辨兩者試片的載子濃度差異。

圖 4-20 中顯示經過 KCN 酸洗之硒化處理後不同濺鍍參數 Mo 電極所置備 CIS 薄膜的  $\tau_{auc}$  曲線圖。其中縱軸之吸收強度乃透過吸收光譜測量後經方程式 (3.2) 之  $\tau_{auc}$  equation 所轉換後得到，圖中可以發現兩者試片的吸收曲線沒有明顯差異，與橫軸外插得到的能隙寬(adsorption edge)約在 1.0 eV 附近，而文獻中之 CIS 的能隙寬約為 1.04 eV[2]，因此可推測經過硒化處理後酸洗之試片確實為 CIS 黃銅礦結構。從以上結論顯示，雖然此二電鍍 CIS 薄膜形貌差異極大，但是其光學及電性質並沒有太大的不同。

#### 4-2-4 結語

此節主要探討調控濺鍍 Mo 電極之濺鍍功率與製程 Ar 分壓對所沈積 CIS 薄膜各種材料特性的影響，濺鍍功率控制在 100 ~ 170 W，而 Ar 分壓控制在 3 ~ 11 mTorr。試圖以此深入而有系統的分析，找出影響電鍍 CIS 薄膜形貌成分的關鍵因素。並藉由這些研究基礎能適當地控制濺鍍 Mo 電極條件，尋求製備出具有潛力之 CIS 吸收層材料。

由實驗結果可知，濺鍍功率控制在 115 ~ 170 W 間之 Mo 薄膜為 BCC 結構，而在 100 W 時為介穩態的 FCC 結構，此介穩態 FCC 結構常出現在濺鍍製程能量不足的強況下，或是製程中併入雜質，此介穩態 FCC 結構會對後續的電鍍 CIS 之附著性有不利的影響。另外在較低濺鍍功率於 115 W 及高的 Ar 分壓於 11 mTorr 下所得到的 Mo 電極上進行後續電鍍 CIS 薄膜，可以獲得平整、緻密、無氫氣孔之 CIS 薄膜，有助於提高吸收層的品質。而較高的氧含量與較低的析氫效率(HER)是造成此 Mo 電極上之 CIS 具有較少氫氣孔的主要原因。另外，此條件下所獲得之 CIS 薄膜經過後續硒化處理，可成長成連續、大晶粒尺寸、並有效抑制  $\text{MoSe}_2$  生成的 p 型 CIS 薄膜；反之，一個結構鬆散、多氫氣孔的 CIS 薄膜在經過硒化熱

處理後，會成長成不連續、附著性差、且有高達 500 nm 之  $\text{MoSe}_2$  於 CIS/Mo 介面生成。實驗中也發現，富含氧的濺鍍 Mo 電極其於電鍍液中的開路電位值較低，這也導致後續電鍍 CIS 薄膜在定電位電鍍時因為電極表面 OCP 不同，使得最後 CIS 成分會因為濺鍍 Mo 電極參數的不同而有系統性的變化，在 4-3 節會提出電極電阻所造成的未補償電阻差異可能是造成真實電極電位不同，進而影響電鍍 CIS 薄膜的成分與形貌。不過仍可藉由電鍍開始之前的 OCP 觀測，如表 4-8 中電鍍前各種 Mo 電極於電鍍液中的 OCP 變化，回推表 4-7 與圖 4-13 之電鍍 CIS 薄膜成份與形貌，可以有效的提早預測後續電鍍 CIS 薄膜的結果與後硒化的品質，若在工業應用上能對這項電化學特性做有規劃性的統計與測量，將會是非常有應用價值想法。

從本章節可以知道適當掌握 Mo 電極的“鈍化”特性，可改善電鍍 CIS 薄膜性質，然而高電阻的 Mo 電極不利於電條件之外，本節中最高電阻率試片換算成片電阻值約為  $1 \Omega/\square$ ，並不滿足一個好的背電極材料所需之  $0.2 \Omega/\square$ ，因此開發一套具有可以提升電鍍 CIS 吸收層品質，而且不會明顯增加元件阻抗的電鍍 CIS 製程是相當重要，下一部份的實驗便將針對此方向做更進一步的分析與討論。

Table 4-4 Lists of Mo grain size of different sputtering power and Ar pressure

Ar pressure set at 3 mTorr					
Power/W	100	115	130	150	170
Grain size/Å	28	51	48	66	72
Target power set at 115 W					
Ar pressure/mTorr	3	7	11		
Grain size/Å	80	55	51		



Table 4-5(a) Normalized electric resistivity and (b) Oxygen content of the different Mo coatings

(a) Normalized resistivity/ $\mu\Omega$  cm

		Power/W				
		100 W	115 W	130 W	150 W	170 W
Ar pressure /mTorr	3 mTorr	36	20	18	14	13
	7 mTorr	400	200	70	67	43
	11 mTorr	580	300	156	108	91

(b) Oxygen content/at% \*molybdenum bal.

		Power/W				
		100 W	115 W	130 W	150 W	170 W
Ar pressure /mTorr	3 mTorr	14.3	13.1	12.1	10.0	9.8
	7 mTorr	26.1	22.2	20.3	17.7	15.5
	11 mTorr	29.8	24.6	24.1	21.8	19.7

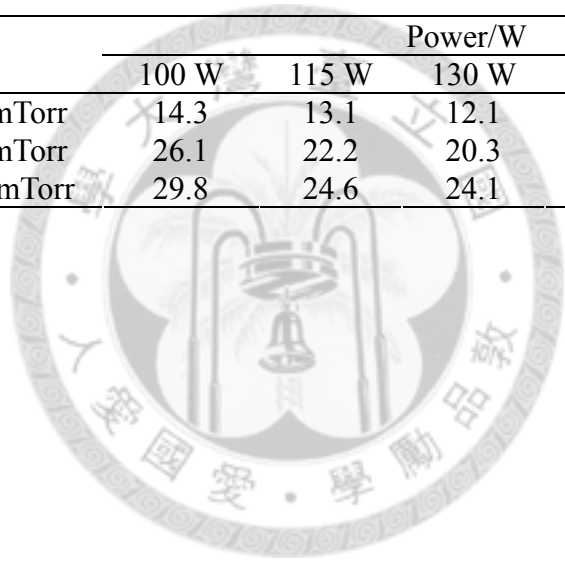


Table 4-6 Electrochemical parameters obtained from the linear polarization curves from pH1.55 HCl solution

Mo substrate	Tafel slope /mV dec <sup>-1</sup>	J <sub>0</sub> /mA cm <sup>-2</sup>	η <sub>1</sub> /mV	J <sub>-0.7</sub> /mA cm <sup>-2</sup>
11 mTorr, 115 W	115	0.20	71	4.65
11 mTorr, 130 W	112	0.39	35	10.66
11 mTorr, 150 W	100	0.51	27	17.08
11 mTorr, 115 W	105	0.15	69	4.61
7 mTorr, 115 W	95	0.19	56	10.32
3 mTorr, 115 W	66	0.26	55	50.29



Table 4-7 EDS results (at%) of the as-deposited CIS on the various Mo-coated glass substrates

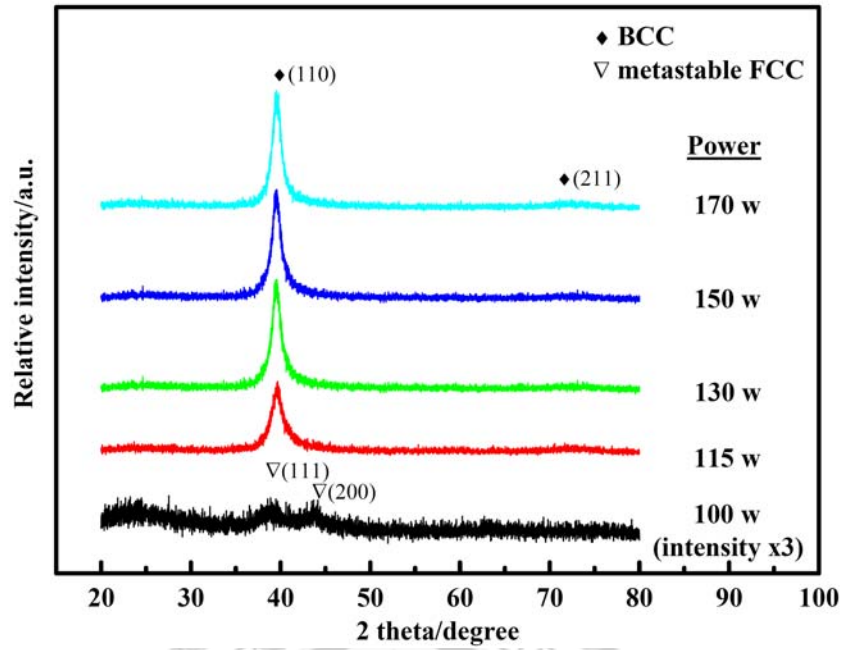
		Power/W					
		115 W		130 W		150 W	
		Cu/In	Se/(Cu+In+Se)	Cu/In	Se/(Cu+In+Se)	Cu/In	Se/(Cu+In+Se)
Ar pressure /mTorr	3 mTorr	0.70	0.52	0.71	0.52	0.70	0.54
	7 mTorr	0.83	0.56	0.75	0.55	0.74	0.52
	11 mTorr	0.87	0.56	0.85	0.54	0.85	0.53

Table 4-8 OCP results of the as-deposited CIS on the various Mo-coated glass substrates

Open circle potential, OCP/mV

		Power/W				
		100 W	115 W	130 W	150 W	170 W
Ar pressure /mTorr	3 mTorr	196	186	195	220	225
	7 mTorr	180	175	185	180	184
	11 mTorr	170	171	171	174	181

(a)



(b)

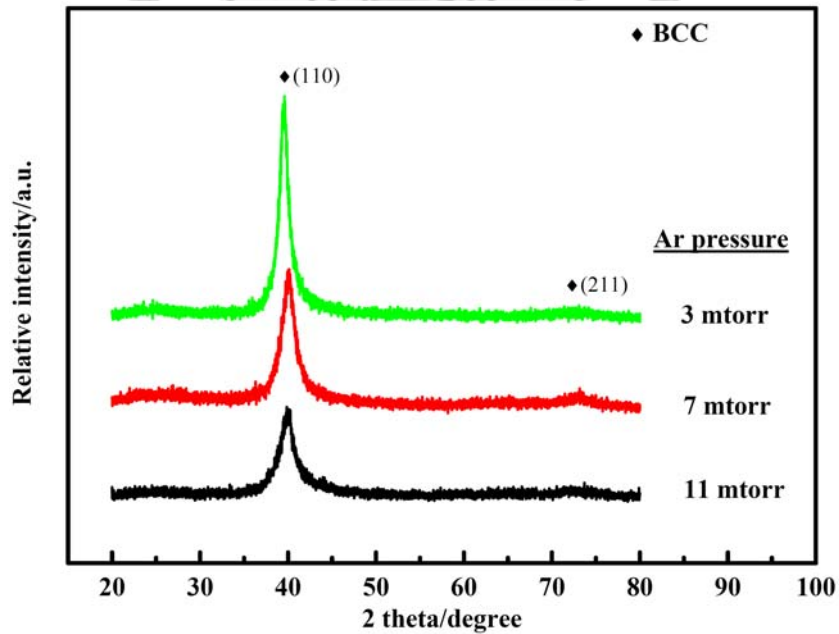
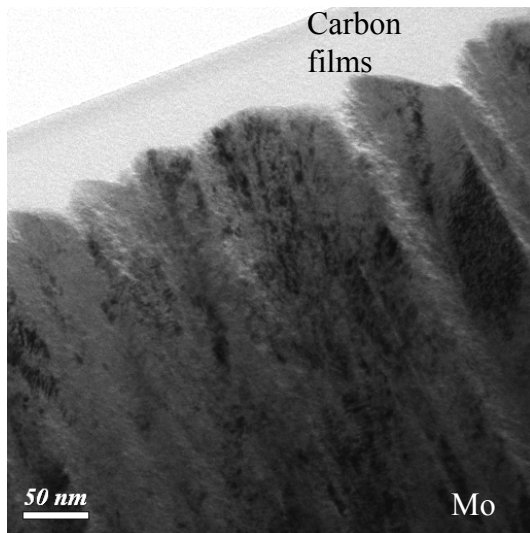


Fig. 4-11(a) XRD patterns of the Mo coatings sputtered at 3 mTorr and sputtering powers ranging from 100 to 170 W; (b) XRD patterns of the Mo coatings sputtered at 115 W and Ar pressures ranging from 3 to 11 mTorr

(a)



(b)

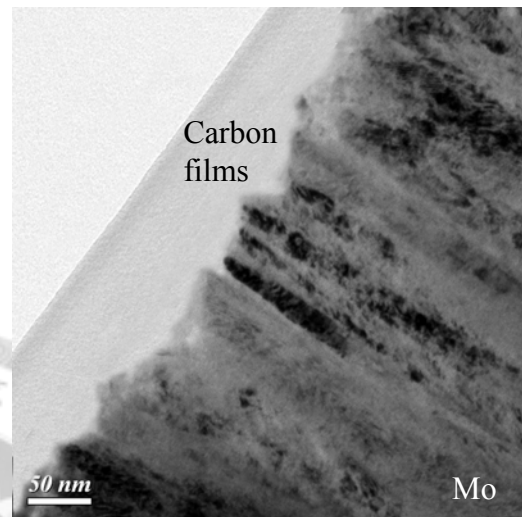
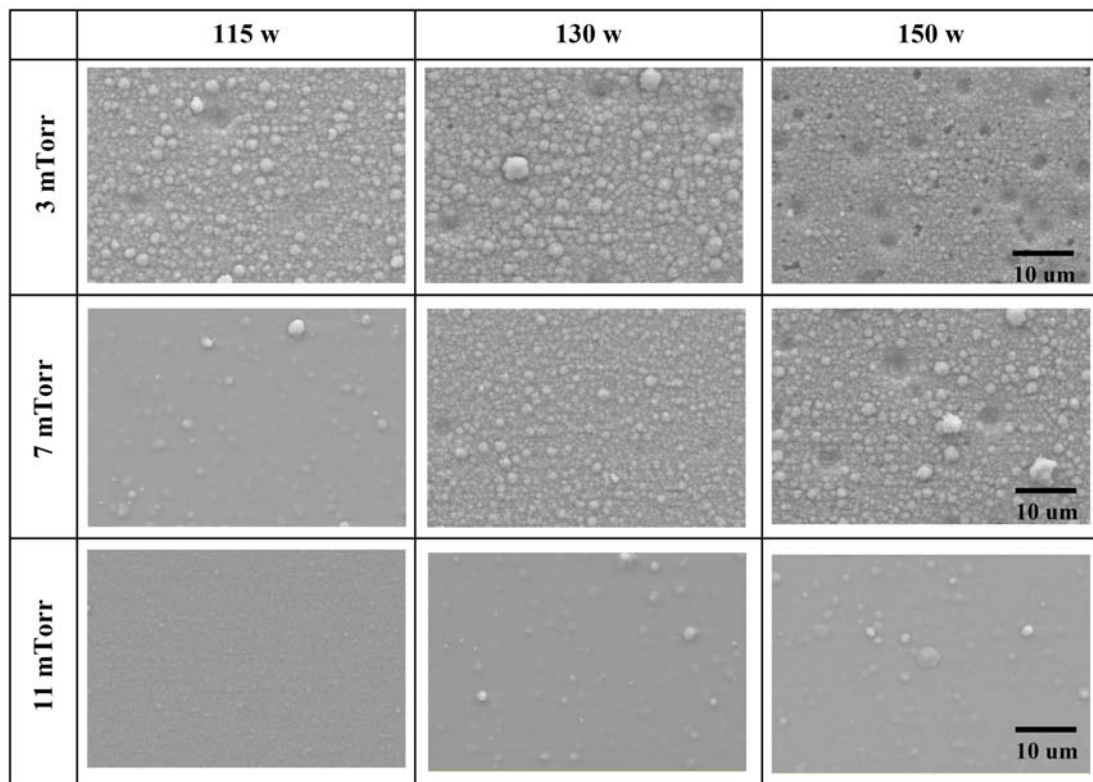


Fig. 4-12 Cross-sectional TEM micrographs of the Mo coating sputtered at (a) 115 W, 11 mTorr and (b) 170 W, 3 mTorr



(a)



(b)

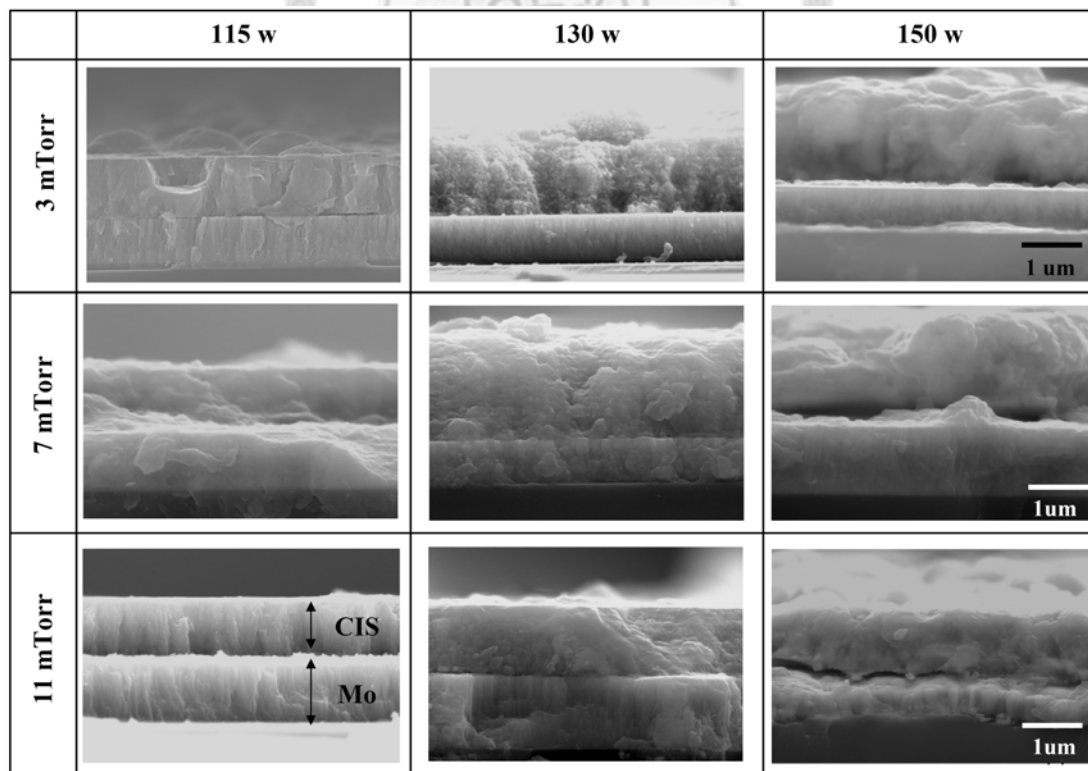


Fig. 4-13(a) SEM surface morphology of the electrodeposited CIS on different Mo coatings, and (b) the corresponding cross-sectional structure of the CIS in Fig. 3(a)

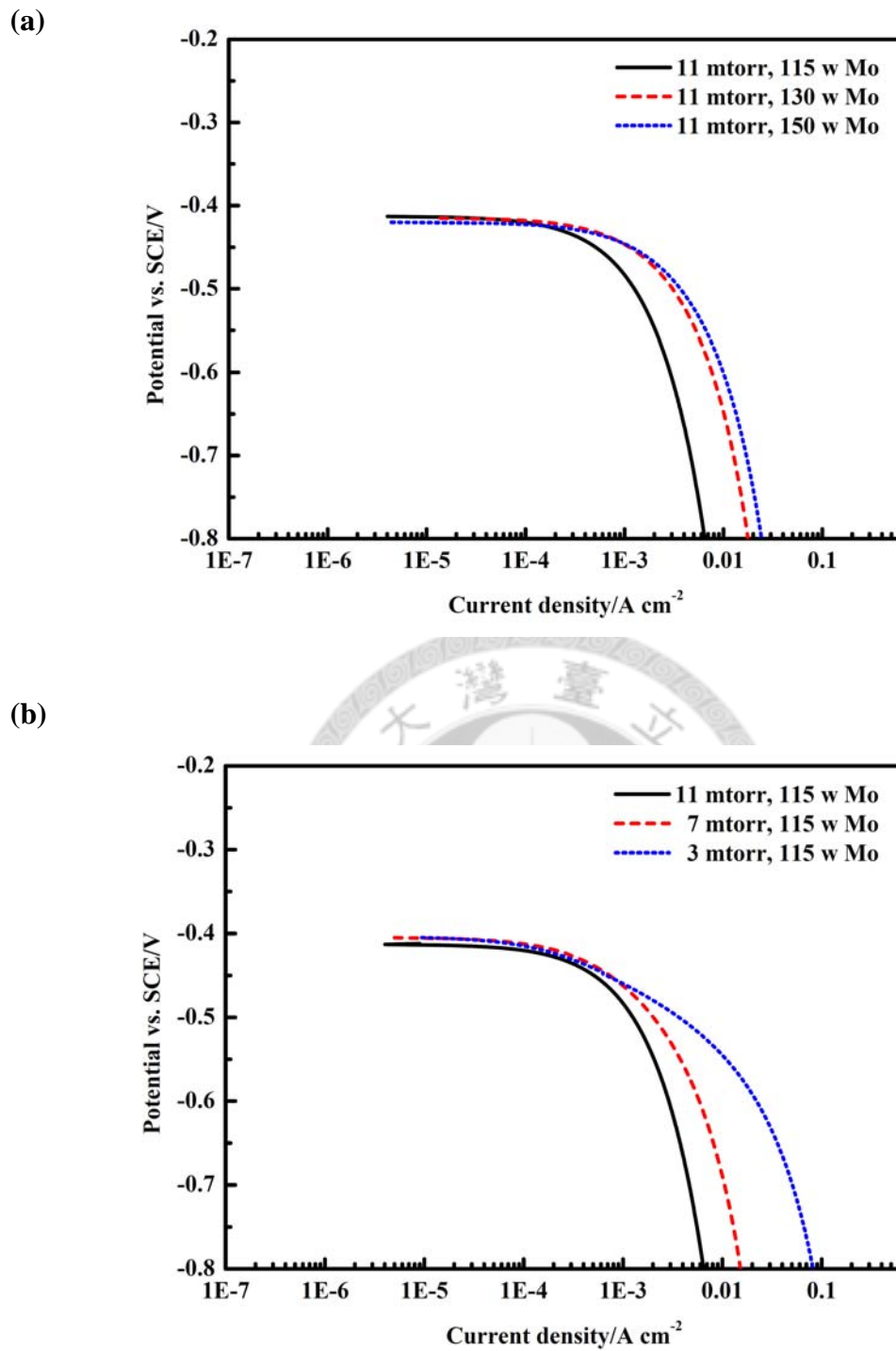
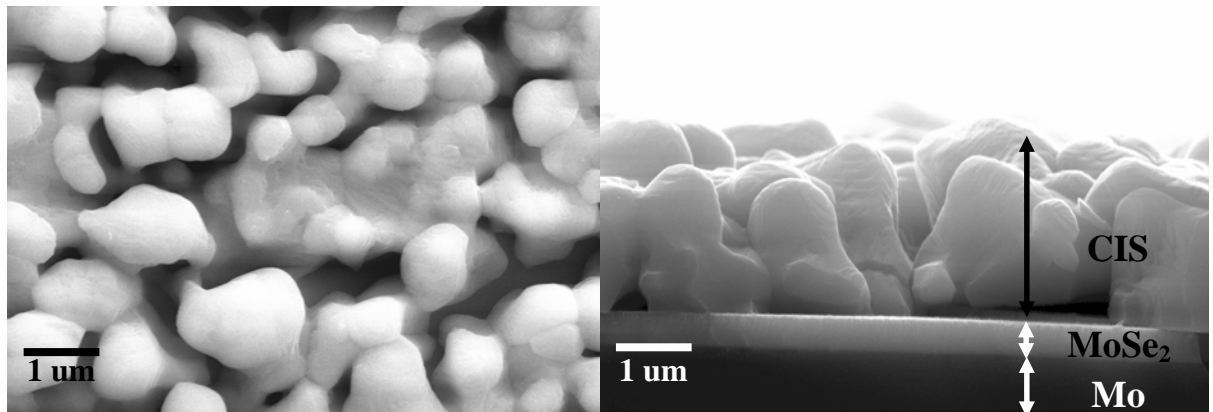


Fig. 4-14 Cathodic polarization of the various Mo coatings in pH1.55 HCl solution: (a) the effect of the sputtering power at a Ar pressure of 11 mTorr (b) the effect of the Ar pressure at a sputtering power of 115 W

(a)



(b)

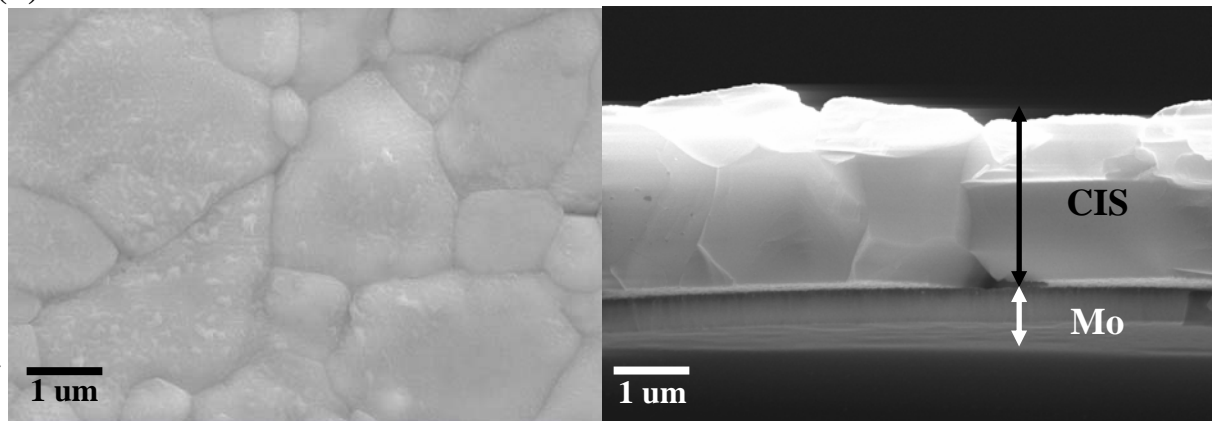
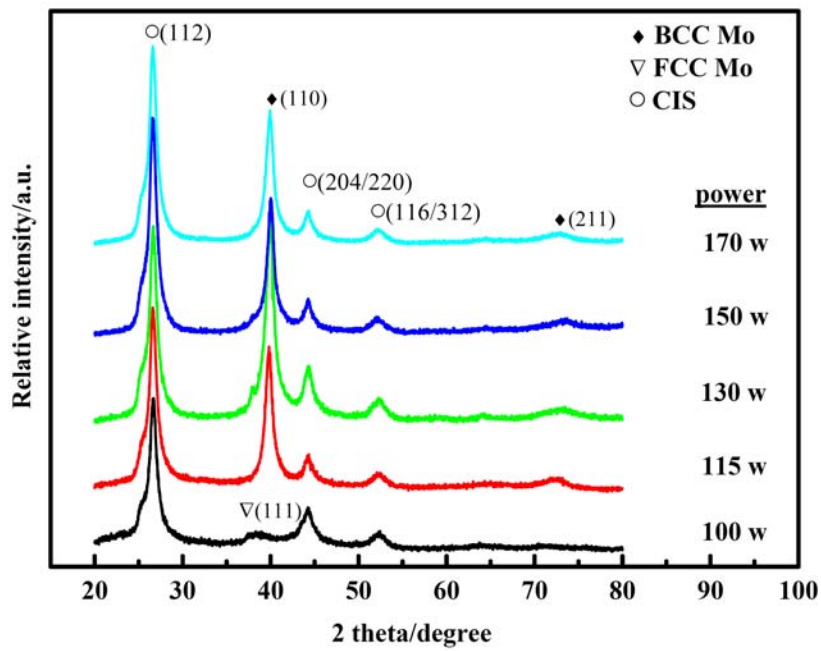


Fig. 4-15 SEM surface morphology and cross-sectional image of the selenized CIS deposits on the Mo-coated glass sputtered at (a) 150 W, 3 mTorr and (b) 115 W, 11 mTorr

(a)



(b)

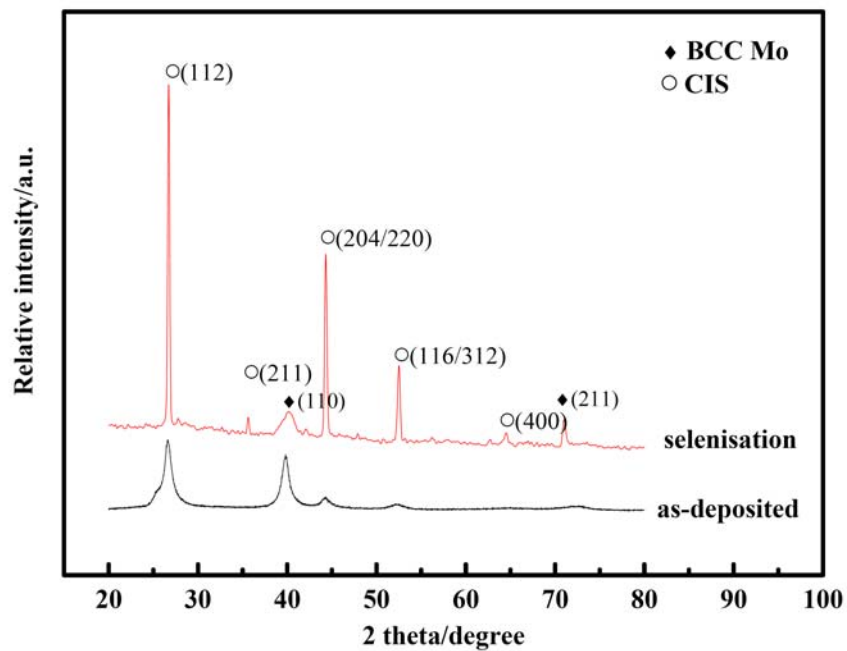


Fig. 4-16(a) XRD patterns of the CIS electrodeposits on the Mo-coated glass substrates sputtered at 3 mTorr and different sputtering powers; (b) XRD patterns of the as-deposited and selenized CIS on the Mo coating sputtered at 150 W, 11 mTorr

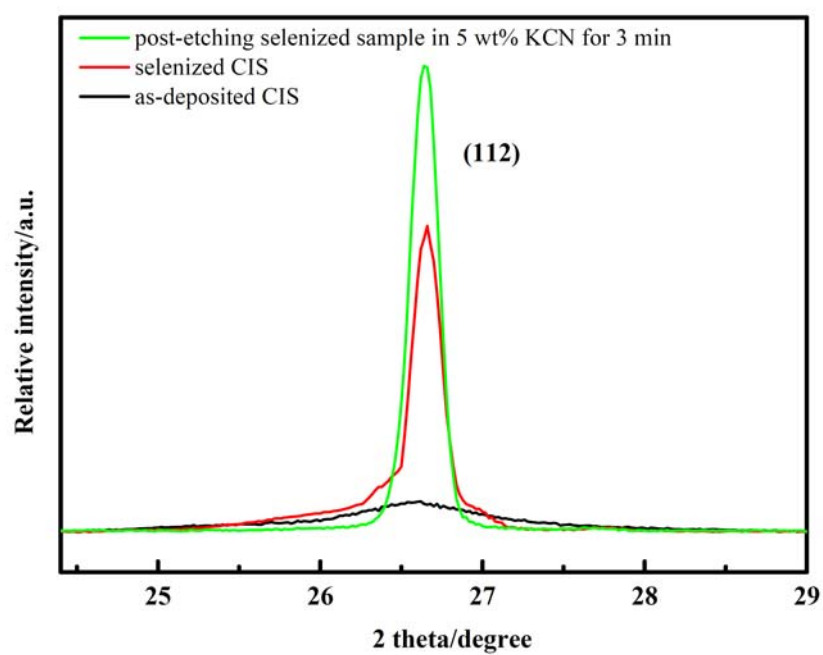


Fig. 4-17 XRD patterns variation of the as-deposited CIS, after selenisation, and post etching of selenized sample in 5 wt% KCN solution for 3 min

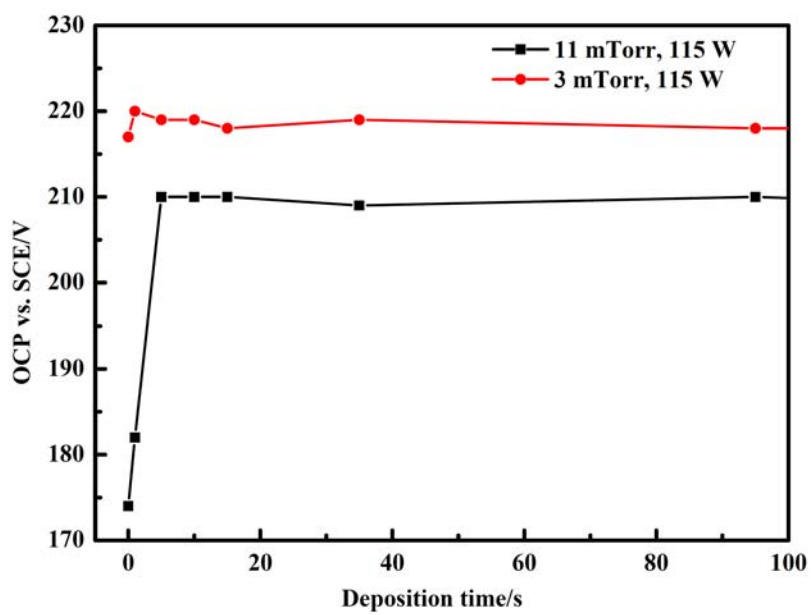


Fig. 4-18 Open circuit potential evolution of the Mo-coated glass substrates with the electroplating time in the CIS electrolyte

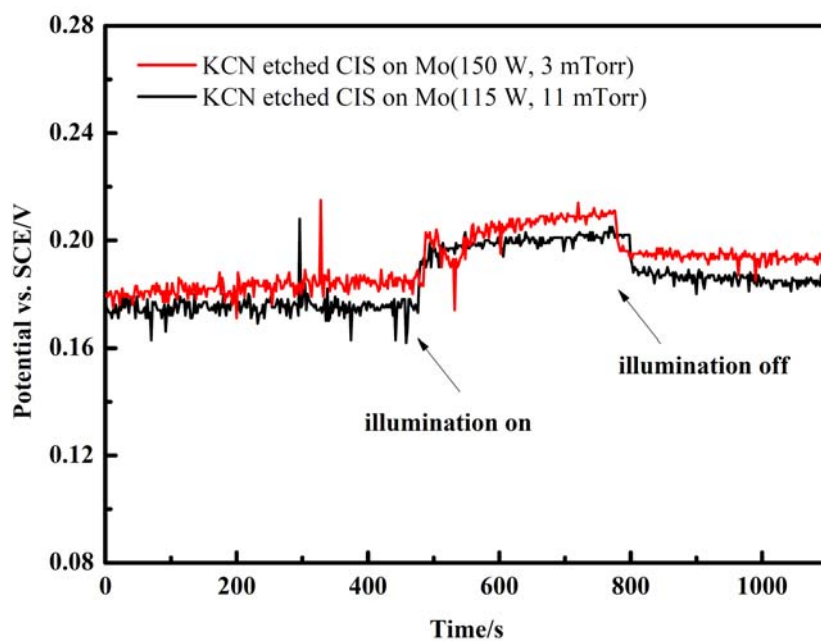


Fig. 4-19 Open circuit potential evolution of the Mo-coated glass substrates in 10 mmol L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub> solution with and without the white light illumination

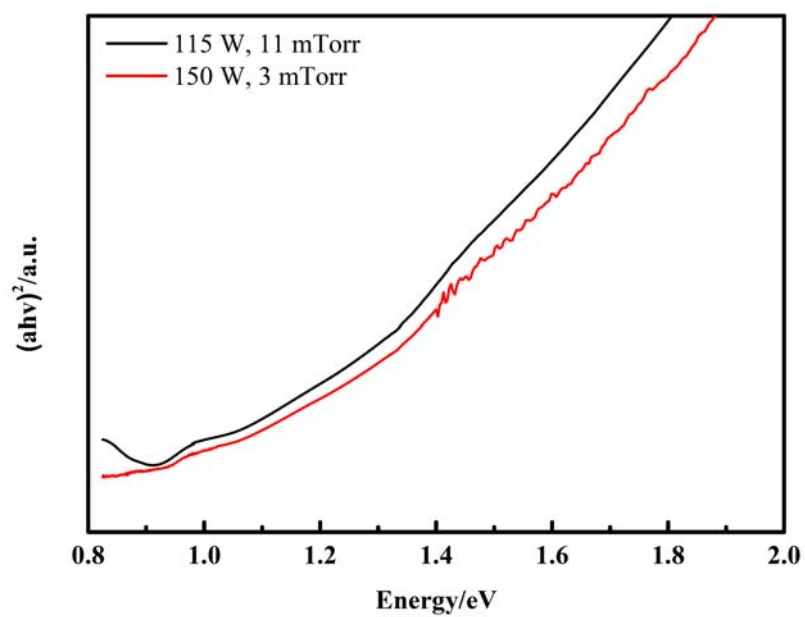


Fig. 4-20 Optical absorption edges of the electrodeposited CIS measured by the UV/VIS/NIR Spectrophotometer



### 4-3 濺鍍 Mo 電極表面鈍化處理對後續電鍍 CIS 薄膜之影響

#### 4-3-1 濺鍍 Mo 薄膜電極之水溶液穩定性討論

在理論熱力學計算的基礎上，鉬與水在 25°C 時於不同 pH 值與電位條件下的平衡穩定相可參考其 Pourbaix diagram [73]，如圖 4-21 所示。而若將濺鍍 Mo 薄膜置於電鍍 CIS 所用之 pH1.55 酸性溶液中，其開路電位(open circuit potential) 在+0.170 ~ +0.230 V 左右，此狀態乃對應於 Pourbaix diagram 中三價鉬離子穩定存在的區間，也就是說金屬鉬可能會在表面發生氫腐蝕並氧化，有文獻亦指出 Mo 金屬之腐蝕行為與鐵類似[73]。另外再討論 pH 值的影響，當溶液 pH 值稍微上升則會有氧化物  $\text{MoO}_x$  於表面析出，而在高 pH 值環境中則會使金屬鉬溶解並生成六價鉬酸根離子( $\text{MoO}_4^{2-}$ )。實際上 Mo 薄膜在不同的酸性溶液中也有不一樣的行為，在弱的氧化酸或是弱錯合酸中，例如稀硝酸或是稀硫酸中，它發生溶解反應；但是在強的氧化酸中，例如濃硝酸，他在表面不發生溶解，反而生成氧化鉬( $\text{MoO}_x$ )於表面；在鹽酸中，他卻會在表面生成不溶解的氯化鉬薄膜( $\text{MoCl}_x$ )；如果鉬是以粉體或是薄膜存在，那在去離子水中就會生成氧化鉬於表面[73]。另外鉬算是蠻容易與氧結合的金屬，在濺鍍製程之中，背壓抽至  $10^{-6}$  torr 的情況下，所得到的金屬鉬薄膜仍有約 10 ~ 20 at % 不等的氧含量，將電極置於空氣之中也會因為環境中水氧值的些微差異，而在數天至數個月內造成明顯氧化上的差異。根據實驗室經驗，鉬電極的析氫反應、容易造成不同程度的氧化特性，再加上前 4-1 節所述的溶液歐姆阻抗及低濃度的電活性物種，都是造成電鍍 CIS 薄膜操作視窗如此窄小的原因之一，不利於製程的控制。以上討論也暗示著，要將電鍍 CIS 薄膜成長好，你所取得的鉬電極勢必需要做適當的前處理來提升製程穩定性，例如必須先將電極活化後再鈍化以得到穩定的鉬電極。實際的試驗也證實了以上的推論，在本節中將探討以表面鈍化的方式製備鉬電極，並且尋求適當的製程條件，以達到較低的電阻便能獲得穩定且質佳的電鍍 CIS 薄膜。

另外在閱讀完 Calixto 等人[22]的論文之中，本團隊對這個議題得到另外一個啟發，Calixto 等人這篇論文主要是討論在添加 ph3 Buffer®的情況下，於低主鹽濃度，共電鍍出 CIGS 薄膜，且其 Ga 濃度在 6 at%左右，相較於其他學者更高，更適合用於 CIGS 吸收層之製作，然而在這篇論文有提到此團隊嘗試使用多段位

電鍍來達到較緻密的 CIGS 電鍍層；即在較低的施加電位 $-0.5$  V 下進行 60 秒電鍍，爾後將試片取出，再於 $-0.5$  V 電鍍 20 分鐘，最後在 CIGS 的電鍍電位 $-0.6$  V 下電鍍 50 分鐘完成整個製程，雖然這篇文章使用的低濃度條件需要較長的電鍍時間，不過他們特殊的製程引許多聯想。表 4-9 顯示各種不同金屬電極在酸性水溶液下之析氫過電位[165]，此析氫過電位是透過 Tafel plot 所求得：

$$\eta_H = \beta_H \log \frac{i}{i_0} \quad (4.8)$$

$\eta_H$ 為析氫過電位， $\beta_H$ 為常數， $i_0$ 為交換電流密度，透過表中可以知道Mo電極的析氫過電位相對於其他金屬而言非常的低，也就是說當在電鍍開始發生的時候，電極表面仍未完全被化合物電鍍所覆蓋時，十分有機會在表面造成析氫反應，而析氫於電極表面除了會造成氣孔，對某些金屬電鍍甚至會有氫脆現象的缺點[165]，然而對於CIS吸收層材料而言，表面析氫所造成新鮮鉬底材的裸露，往往是電流集中的區域，這些位置，可能會造成薄膜成份不均勻，或是形貌出現不平整的現象，最後會增加元件短路的機會[22]。因此在此推測Calixto等人選擇多段電鍍的製程，很可能是為了要在第一段電位以相對短的時間內讓Mo表面被初鍍薄膜覆蓋後，再施以擾動並將試片取出，去除表面氫氣後，再進行長時間的電鍍，而在長時間電鍍CIS的過程中，析氫效率就遠比剛開始有Mo金屬裸露的時候來的低了，如Molin等人[166]的研究指出，在無攪拌的系統之中，硫酸鹽類系統之電鍍CIS薄膜其電流效率在 $-0.55 \sim -0.70$  V區間作定電位電鍍時，接近百分之百，必需待電位小於 $-0.75$  V後，才會降至70%左右，顯示在進行電鍍CIS的過程中，選擇適合的電位範圍內，其析氫反應是可以忽略的。有鑑於以上討論，此節將規劃另外一項實驗，其目的在於不需要經過Mo電極表面改質製程，也可以透過多段式電位析鍍法(multi-step deposition)以達到減少析氫的目的，提升電鍍初期的穩定性。

#### 4-3-2 Mo 電極前處理對電鍍 CIS 薄膜的影響

根據以上的討論，本節主要訴求在使用 Mo 電極前處理以及多段電位電鍍 CIS 的方式，提升電鍍 CIS 薄膜的品質，而其中為嘗試製備不同前處理方式之濺鍍鉬電極，實驗中又分別採用酸性溶液浸置、表面熱氧化及濺鍍  $\text{MoO}_x$  層於 Mo

基板表面三種方式，最後再分別討論各種方式的優缺點。首先討論將 Mo 電極置於酸性溶液浸置之實驗，選用溶液為  $0.7 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  水溶液，浸置時間分別為 0 ~ 25 分鐘，詳細實驗參數如表 4-10(a)，爾後將浸置完成後之 Mo 電極放入電鍍液中進行 CIS 電鍍實驗，實驗參數設定為在室溫下以  $-0.6 \text{ V}$  進行定電位電鍍沈積，電鍍溶液為  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + 300 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ 。在不同的酸浸置條件下，電鍍 CIS 薄膜的表面形貌與橫截面觀察如圖 4-22 所示，在無任何酸浸置前處理情況下，電鍍 CIS 薄膜呈現表面的結瘤狀高低起伏，且部分區域仍有孔洞的存在，且隨著電極酸浸置前處理時間增加，其起伏程度隨之下降，並生成緻密且厚度均勻的鍍層，仔細觀察此平整的表面呈現奈米級的顆粒狀結構，另外從 SEM 橫截面觀察可發現，只有在未酸浸置前處理的 CIS 鍍層因高低起伏造成平均厚度較大外，其餘試片厚度大致沒有太大的改變，其破斷面亦呈現脆斷的形貌。造成此結構變化結果可能與電鍍初期析氫反應被抑制有關，另外由於本論文採用的是定電位電鍍，不同前處理試片之電極真實電位  $E_{\text{electrode}}$  不同可能也是造成電鍍型貌改變的原因之一，然而在此不敢肯定電極真實電位在此電鍍系統中扮演著電鍍形貌的決定性因子，主要是因為實驗中也嘗試在忽略電極過電位的情況，使用較低實施電位  $E_{\text{appl}}$  (applied potential)，於相同的  $R_u$  下，製造低真實電位的情形，但是其電鍍形貌改善十分有限。下列方程式為常見施加電位、電極電位與未補償電阻之關係：

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{electrode}} - iR_u = (E_{\text{eq,electrode}} + \eta) - iR_u \quad (4.9)$$

$E_{\text{appl}}$  為施加電位， $E_{\text{electrode}}$  為電極真實電位， $\eta$  為過電位， $R_u$  為未補償電阻 (uncompensated resistance)。

為了評估真實電位的效益，在此節中，嘗試使用未補償電阻  $R_u$  切入做探討，未補償電阻  $R_u$  主要包含了溶液電阻、線路電阻及試片電阻，此節所討論的未補償電阻大致上來自於表面處理所造成的試片電阻。圖 4-23 表示 Mo 電極隨著酸性浸置時間的增加，電鍍 CIS 薄膜成份變化與開路電位 OCP 及未補償電阻  $R_u$  的關係，由於各試片之 Se 含量大致上控制在略大於 50 at%，因此 CIS 薄膜成份將以 Cu/In 比作更清楚地表示，詳細數據在表 4-10(a)中，而圖中之 OCP 數據為電鍍開始前工作電極於電鍍液中所測得之電位值， $R_u$  值則為相同電鍍液中，電

鍍前所測量之未補償電阻，明顯的此三種變因呈現規律性的變化。當酸浸置時間增加時，Cu/In 比也隨之增加，可能的原因就在於未補償電阻因鈍化程度上升而增加，導致真實電位的絕對值下降，在此較低電位的情形下，有利於 Cu 的析出，此結果與 4-2 節高阻抗 Mo 電極的趨勢類似，另外若比較本論文中 0 及 25 分鐘兩組試片，其阻抗差約為 4.5  $\Omega$ ，根據試片大小及還原電流的計算，推估兩者電位差異約在 0.018 V 左右，其實並不算大，這也就是不敢肯定電極電位是造成試片形貌明顯不同的主因。最後從 OCP 結果發現，隨酸浸置時間增加，OCP 呈現降低的趨勢。小結以上，若要獲得滿足電性質及表面形貌之電鍍 CIS 薄膜，經過 5~10 分鐘酸浸置的試片可能是較佳的參數。

圖 4-24 為經過不同時間酸浸置之 Mo 電極經過共電鍍 CIS 後之 XRD 繞射圖，結果表示經過 5、15、25 分鐘浸置，成長之 CIS 薄膜皆為黃銅礦結構(chalcopyrite)，並具有(112)面之從優取向，隨著浸置時間的增長，其結晶性有提升的趨勢。圖 4-25 之 XPS 縱深分析得知，隨著酸浸的時間增加，Mo 基板表面的氧含量及含氧深度也隨之增加，並無任何 Cl 的訊號，表面鍵結能分析結果則顯示於圖 4-26，由於 Mo 的 3d<sub>5/2</sub> 及 3d<sub>3/2</sub> 十分靠近，且不同氧化價數之氧化鉬複雜且靠近，因此不建議對原始數據作擬合，圖 4-24 顯示在 227、230、233.5 eV 有 3 根主要的鋒值，對照表 4-11 所列之可能化合態歸納出經過酸浸置後的 Mo 表面基本上除了包含了 Mo、MoO<sub>x</sub> 外也有可能存在 MoCl<sub>x</sub>，不過其含量相對是少量的，此這結果與文獻中所提到之 Mo 在鹽酸中浸置會生成 MoCl<sub>x</sub> 於表面有些出入[72]。

圖 4-27 為 Mo 電極在 300 °C 下分別在 0~25 分鐘熱處理後，再進行 CIS 電鍍之 SEM 表面及橫截面觀察，詳細實驗參數於表 4-10(b)。此分析結果說明有類似於前述酸浸置實驗之效果，表面起伏的電鍍 CIS 薄膜，可藉由適當的 Mo 電極表面氧化轉變呈現由奈米及顆粒組成的平整薄膜，然而此法相較於酸浸置仍有缺點，因為熱空氣氧化表面均一性較差，且 20、25 分鐘熱處理之試片部分區域會呈現厚度不均的現象，另外若試片清潔不當，也會在熱處理過程中生成表面氧化物缺陷。圖 4-28 表示 Mo 電極隨著 300 °C 熱處理時間的增加，電鍍 CIS 薄膜成份變化與開路電位 OCP 及未補償電阻 R<sub>u</sub> 的關係，當熱處理時間增加時，Cu/In 比也隨之增加，同於酸浸置實驗，原因在於未補償電阻的上升，導致真實電位下降，不過經由空氣熱氧化的未補償電阻值相對酸浸置來的高，可達 33  $\Omega$  左右，

但其相對高的內阻值  $R_u$  並沒有表現在相對高的 Cu/In 比例，僅有趨勢性的類比。值得注意的是，其 OCP 變化隨熱處理時間增加而呈現上升的趨勢，這和酸浸置實驗互相駁違，可能的原因是因為此二者生成鈍化膜機制不同的緣故[73]。

為了彌補熱氧化表面不均的問題，也嘗試使用真空濺鍍的方式，在濺鍍 Mo 金屬達到設定厚度後，直接通入氧分壓，於表面生成濺鍍  $\text{MoO}_x$  薄膜，嘗試製作出酸浸置及熱氧化的效果，如圖 4-29 及表 4-10(c)顯示不同氧流量條件下，Ar:O<sub>2</sub> ratio: 6/0, 6/1, 6/2, 6/3，濺鍍 5 分鐘後之 Mo 電極經過 CIS 電鍍之 SEM 結果， $\text{MoO}_x$  薄膜厚度控制在 30 nm 左右。從圖可以發現，電鍍 CIS 薄膜厚度明顯隨著氧流量的增加而下降，主要原因是因為用此法所製作出  $\text{MoO}_x$  薄膜，其電阻值過大導致電極表面真實電位明顯不足以驅動電化學反應，如圖 4-30 顯示之  $\text{MoO}_x$  薄膜隨著氧流量的增加，電鍍 CIS 薄膜成份變化與開路電位 OCP 及未補償電阻  $R_u$  的關係，很明顯的可以發現未補償電阻呈現急劇的上昇，在條件 6/3 中，其內阻值高達 900  $\Omega$ ，換算成電位降，約為 0.36 V 左右，相較於  $E_{\text{appl}} - 0.6$  V 著實不小，而透過扣除未補償電阻後的真實電位，其所在範圍約在 -0.24V 左右，而在此電位下有利於  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  的生成，因此圖 4-30 中的 Cu/In 比在條件 6/3 中呈現遠遠偏離計量比的情況。另外，其 OCP 值也與熱氧化處理呈現相同趨勢，即氧化程度越高，OCP 值越大。小結以上，此法在目前已知的實驗數據中，並未找尋到最佳參數，在改善前並不適合應用在 CIS 電鍍上。

#### 4-3-3 多段電位電鍍 CIS 薄膜

雖然 Mo 電極藉由酸浸置及熱處理前處理後，其電鍍 CIS 形貌及成分可以得到控制，但是從內阻量測上並換算為電壓後，可知約有 0.02 V 不等的電壓損失，此結果不僅反應出在電鍍過程需要更精準監控電位外，在製作出電池後，可能會因為此壓降而損失  $V_{oc}$  及電池效率。因此接下來嘗試透過多段電鍍，待電鍍的初期以低電位成長之薄膜層覆蓋 Mo 基板後，再進行較主要吸收層之電鍍，縱深成分上的不均勻則可藉由後續硒化熱處理調整。詳細的實驗參數顯示於表 4-12，選擇電位分別是 0.0, -0.5, -0.6 V，其中在完成第一階段也就是 0.0 V 後將試片拿起烘乾後再進行第二及第三階段，後兩段則為連續不中斷。為了凸顯前兩段對電鍍 CIS 薄膜的影響，因此整組實驗將第三階段也就是主要吸收層的反應庫

倫數恆定，而非以加總庫倫數一定。圖 4-31 及圖 4-32 為不同製程下之 SEM 表面及橫截面觀察，與圖 4-29(a)之單段-0.6 V 電鍍之 CIS 薄膜相比，經過三段處理之電鍍 CIS 表面皆有平整化的效果，值得注意的是在試片編號(g)上可發現在結瘤狀形貌的外圍，圍繞著許多細小針狀物，透過 XRD 及 EDS 分析這些針狀物是較低電位成長之  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  二次相，由於試片(g)在 0.0 V 處理時間為 60 秒，相對於其他組參數而言，其所成長的  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  二次相數量最高，而此試片在第二段的時間也最短，因此針狀物無法完全由後續電鍍 CIS 薄膜覆蓋而裸露。此結果同樣可以透過橫截面觀察得到證明，如圖 4-32。另外，從試片(g)發現若第一段時間過長，會在 Mo 的介面處生成明顯的鬆散樹枝狀層，並不利於後續硒化處理的薄膜附著性。然而試片(a)結果則顯示，透過三段電鍍製程，除了可以獲得平整的表面外，其橫截面也沒有發現明顯的二次相層。最後，從各試片之橫截面觀察可以發現，在第二段及第三段轉變的過程中，可能因為電位轉變不大及連續極化的關係，並無發現明顯的分層現象。圖 4-33 及表 4-13 為各組試片之 EDS 成分分析，以(a)-(c)、(d)-(f)、(g)-(i)分組來看，發現隨著第二段時間拉長，Cu/In 比呈現正相關的上昇，顯示較低電位確實有利於 Cu 含量的增加；然而隨著第一段時間拉長則沒有顯著的提升，主要原因是因為電子束有效穿透深度大約為 1~2  $\mu\text{m}$ ，較底層  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  針狀層無法被有效測出。

#### 4-3-4 結語

不同 Mo 電極前處理被證實對電鍍 CIS 薄膜成長形貌有重要的影響，其未補償電阻值的變化，將導致電鍍 CIS 之電化學性質有所差異，進而影響薄膜成份。縱觀三項電極前處理方式：酸浸置、熱氧化、 $\text{MoO}_x/\text{Mo}$  雙層結構，又以酸浸置 5~10 分鐘最能有效提升表面形貌，並且不明顯的提升未補償電阻，另外過分的鈍化處理，如本論文中的濺鍍  $\text{MoO}_x$  層，反而會喪失其電極特性，不是理想的前處理製程。另一方面，本論文所採用的多段式電位，亦可以有效成長平整的 CIS 薄膜，且可避免電極電阻上升的問題，用此方法的另外一項優點於低電位下，可幫助電解質中雜質金屬離子析出，提升後段吸收層之純淨度。

在電極前處理條件與多段電位電鍍對 CIS 薄膜材料特性已被研究探討之後，未來的實驗將嘗試將此製程應用於太陽能電池上，以期能更進一步提升電鍍

CIS 太陽電池的發電性能。下一節將利用數值模擬的方式探討電鍍 CIS 化合物的電化學結晶行為，希望能對電鍍 CIS 薄膜初期的行為有更深入的了解。



Table 4-9 Overpotential values of some common metals [165]

$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$					
Metal	Temperature (°C)	Solution	$\beta$ (volts)	$i_0$ (A/m <sup>2</sup> )	$\eta$ at 1 mA/cm <sup>2</sup> (V) <sup>a</sup>
<i>Hydrogen Overpotential</i>					
Pt (smooth)	20	1 N HCl	0.03	10	0.00
	25	0.1 N NaOH	0.11	0.68	0.13
Pd	20	0.6 N HCl	0.03	2	0.02
Mo	20	1 N HCl	0.04	10 <sup>-2</sup>	0.12
Au	20	1 N HCl	0.05	10 <sup>-2</sup>	0.15
Ta	20	1 N HCl	0.08	10 <sup>-1</sup>	0.16
W	20	5 N HCl	0.11	10 <sup>-1</sup>	0.22
Ag	20	0.1 N HCl	0.09	5 × 10 <sup>-3</sup>	0.30
Ni	20	0.1 N HCl	0.10	8 × 10 <sup>-3</sup>	0.31
	20	0.12 N NaOH	0.10	4 × 10 <sup>-3</sup>	0.34
Bi	20	1 N HCl	0.10	10 <sup>-3</sup>	0.40
Nb	20	1 N HCl	0.10	10 <sup>-3</sup>	0.40
Fe	16	1 N HCl	0.15	10 <sup>-2</sup>	0.45
	25	4% NaCl pH 1-4	0.10	10 <sup>-3</sup>	0.40 (Stern)
Cu	20	0.1 N HCl	0.12	2 × 10 <sup>-3</sup>	0.44
	20	0.15 N NaOH	0.12	1 × 10 <sup>-2</sup>	0.36
Sb	20	2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.10	10 <sup>-5</sup>	0.60
Al	20	2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.10	10 <sup>-6</sup>	0.70
Be	20	1 N HCl	0.12	10 <sup>-5</sup>	0.72
Sn	20	1 N HCl	0.15	10 <sup>-4</sup>	0.75
Cd	16	1 N HCl	0.20	10 <sup>-3</sup>	0.80
Zn	20	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.12	1.6 × 10 <sup>-7</sup>	0.94
Hg	20	0.1 N HCl	0.12	7 × 10 <sup>-9</sup>	1.10
	20	0.1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.12	2 × 10 <sup>-9</sup>	1.16
	20	0.1 N NaOH	0.10	3 × 10 <sup>-11</sup>	1.15
Pb	20	0.01-8 N HCl	0.12	2 × 10 <sup>-9</sup>	1.16
<i>Oxygen Overpotential</i>					
Pt (smooth)	20	0.1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.10	9 × 10 <sup>-8</sup>	0.81
	20	0.1 N NaOH	0.05	4 × 10 <sup>-9</sup>	0.47
Au	20	0.1 N NaOH	0.05	5 × 10 <sup>-9</sup>	0.47
<i>Metal Overpotential (Deposition)</i>					
Zn	25	1 M ZnSO <sub>4</sub>	0.12	0.2	0.20(Bockris)
Cu	25	1 M CuSO <sub>4</sub>	0.12	0.2	0.20(Bockris)
Fe	25	1 M FeSO <sub>4</sub>	0.12	10 <sup>-4</sup>	0.60(Bockris)
Ni	25	1 M NiSO <sub>4</sub>	0.12	2 × 10 <sup>-5</sup>	0.68(Bockris)

<sup>a</sup>1 mA/cm<sup>2</sup> = 10 A/m<sup>2</sup>.

Source: Data from B. E. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier, New York, 1952; *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. Bockris, editor, Academic Press, New York, 1954; M. Stern, *J. Electrochem. Soc.* **102**, 609 (1955); H. Kita, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1095 (1966).



Table 4-10 Experimental details of different pretreatment on sputtering Mo substrates.

The bottom row of each table shows the corresponding EDS results of the as-deposited CIS on the Mo substrates with different pretreatments

(a)

<b>Hydrochloride immersion:</b> Immersing sputtered Mo substrates in 0.7 mol L <sup>-1</sup> HCl solution with different times.						
Time/min	0	5	10	15	20	25
EDS results of as-deposited CIS layer/at %						
Cu	19.0	19.1	21.0	21.2	21.2	23.2
In	26.9	26.3	24.6	22.2	20.9	20.7
Se	54.1	54.4	54.4	56.6	57.9	56.1

(b)

<b>Air annealing:</b> Placing sputtered Mo substrates in furnace and annealing within air atmosphere at 300 °C with different times.						
Time/min	0	5	10	15	20	25
EDS results of as-deposited CIS layer/at %						
Cu	19.0	19.4	19.4	20.0	21.0	17.8
In	26.9	28.2	28.3	28.0	27.7	17.8
Se	54.1	52.4	52.3	52.0	51.3	64.4

(c)

<b>Bilayer structure MoO<sub>x</sub>/Mo:</b> Using R.F. sputtering to growth a MoO <sub>x</sub> layer on Mo substrate with different Ar/O <sub>2</sub> flows, average thickness is 30 nm.				
Ar vs. O <sub>2</sub> flow/sccm	6/0	6/1	6/2	6/3
EDS results of as-deposited CIS layer/at %				
Cu	19.0	17.9	18.8	26.0
In	26.9	21.7	18.7	13.6
Se	54.1	60.4	62.5	60.4

Table 4-11 The Lists of photoelectron lines for Mo 3d5/2 and 3d3/2

Formula	Mo 3d5/2 (B.E.)	Mo 3d3/2 (B.E.)
Mo	227 ~ 228	230 ~ 231
MoO <sub>x</sub>	232 ~ 233	235 ~ 236
MoCl <sub>x</sub>	230 ~ 231	233 ~ 234

Table 4-12 Experimental details of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition. This was accomplished by carrying out a short deposition treatment on the Mo electrode, at  $-0.0$  V, using the same solution. After the elapsed time, the substrate was removed from the bath, rinsed, and dried, before continuing deposition at  $-0.5$  V and followed by  $-0.6$  V

Specimen	$-0.0$ V	$-0.5$ V	$-0.6$ V
(a)	5 s	30 s	600 s
(b)	5 s	120 s	600 s
(c)	5 s	240 s	600 s
(d)	30 s	30 s	600 s
(e)	30 s	120 s	600 s
(f)	30 s	240 s	600 s
(g)	60 s	30 s	600 s
(h)	60 s	120 s	600 s
(i)	60 s	240 s	600 s

Table 4-13 Corresponding EDS results from table 4-12

EDS results of as-deposited CIS layer/at %	Specimen		
	(a)	(b)	(c)
Cu	21.2	21.7	21.1
In	26.0	26.0	24.5
Se	52.8	52.3	54.4

EDS results of as-deposited CIS layer/at %	Specimen		
	(d)	(e)	(f)
Cu	20.0	21.5	21.7
In	25.6	25.2	25.5
Se	54.4	53.3	52.8

EDS results of as-deposited CIS layer/at %	Specimen		
	(g)	(h)	(i)
Cu	21.0	21.4	21.4
In	25.0	25.1	25.3
Se	54.0	53.5	53.3

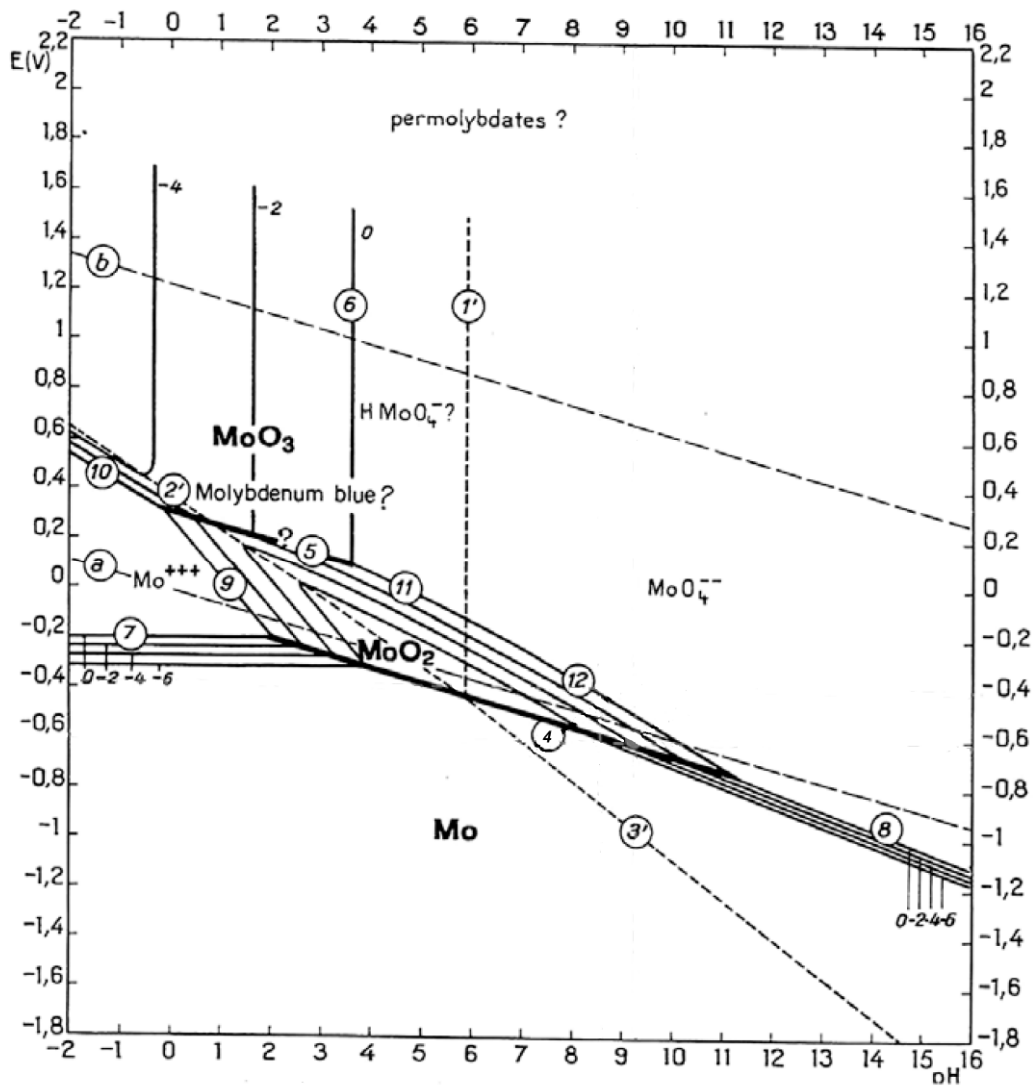
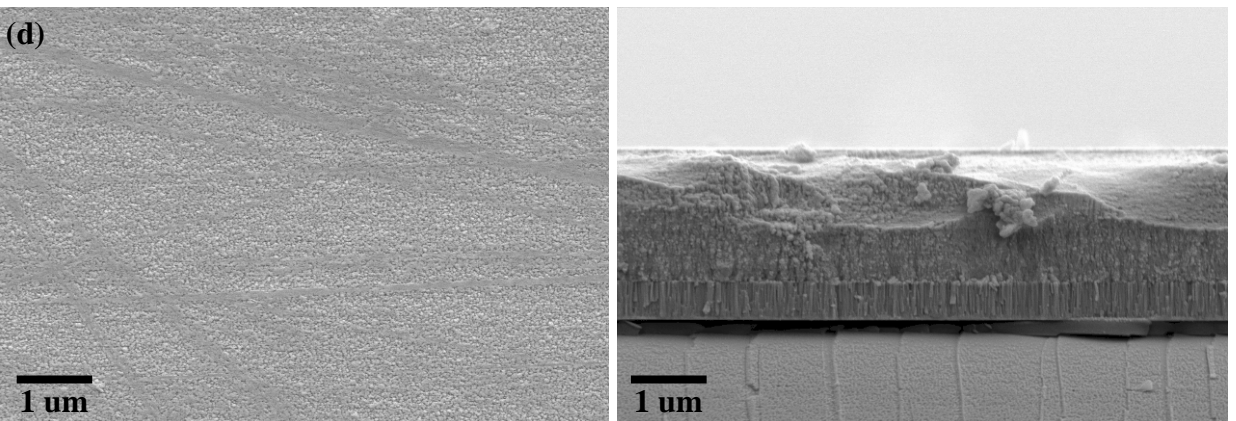
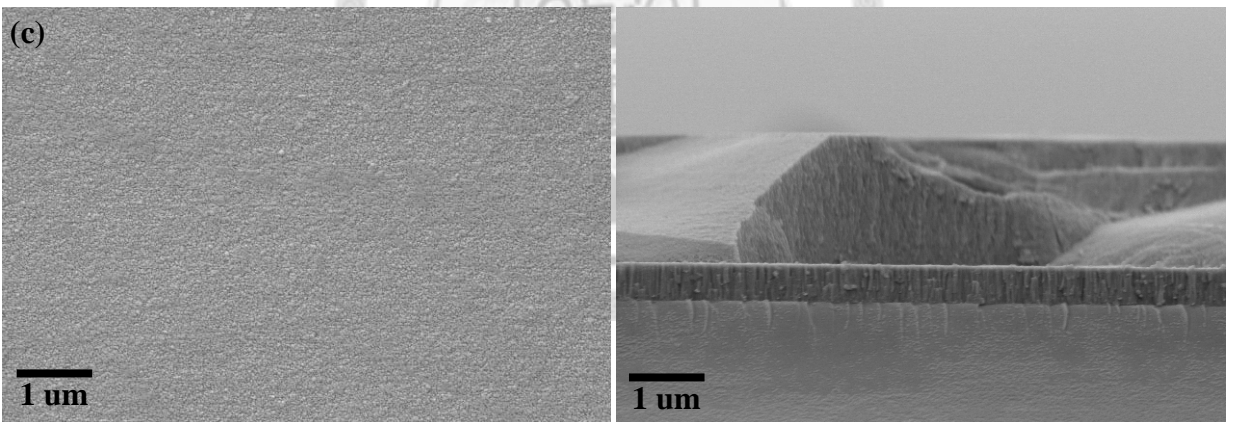
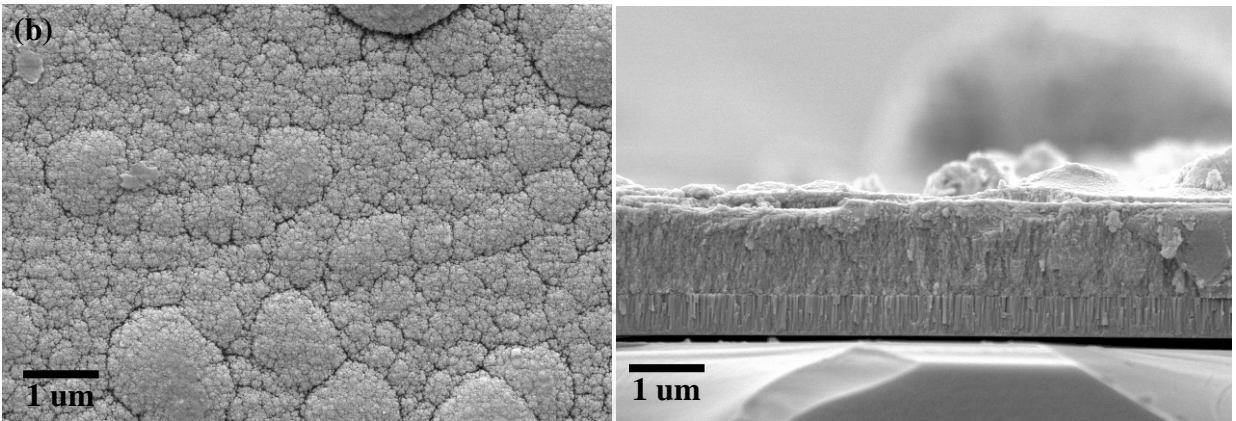
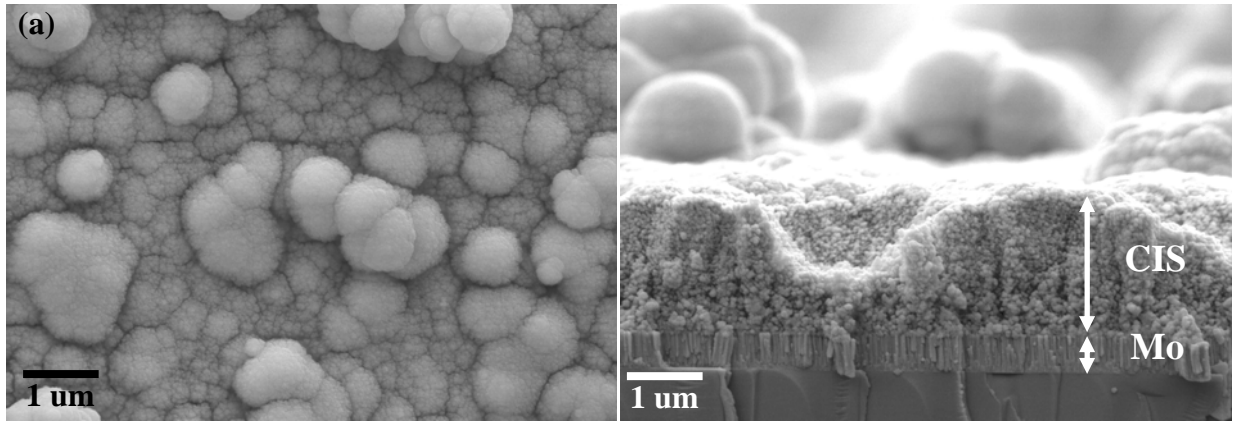


Fig. 4-21 Potential-pH equilibrium diagram for the molybdenum-water system at 25 °C [73]



(Continue to next page)

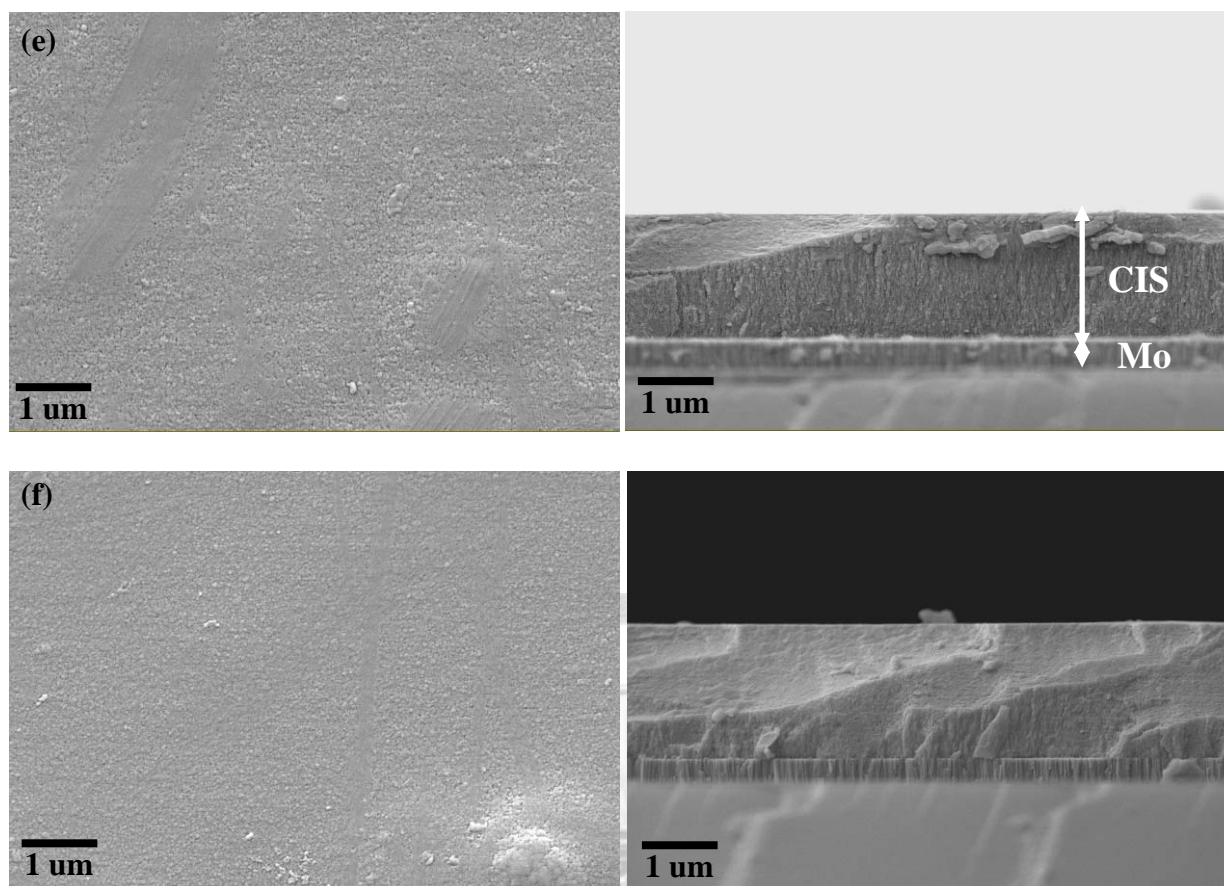
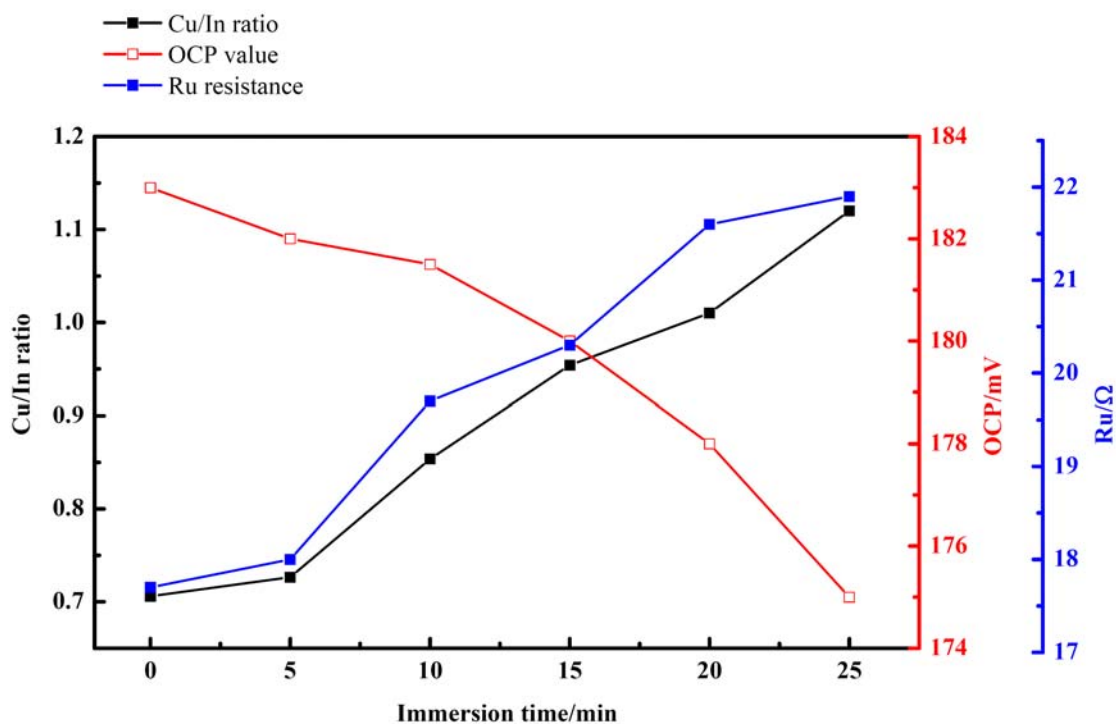


Fig. 4-22 SEM micrographs of as-deposited CIS layer on Mo substrates. The Mo substrates had immersed in  $0.7 \text{ mol L}^{-1}$  HCl solution of different times. (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, and (f) 25 min. The left column is plane view images and the right column is cross-sectional images



→  
The CIS morphology shows more smooth and compact.

Fig. 4-23 The effect of immersion time of Mo substrate to the composition of electrodeposited CIS films and their corresponding electrochemical properties during deposition such as, the OCP value and  $R_u$  resistance. The OCP and  $R_u$  resistance were measured at the beginning of deposition in plating solution

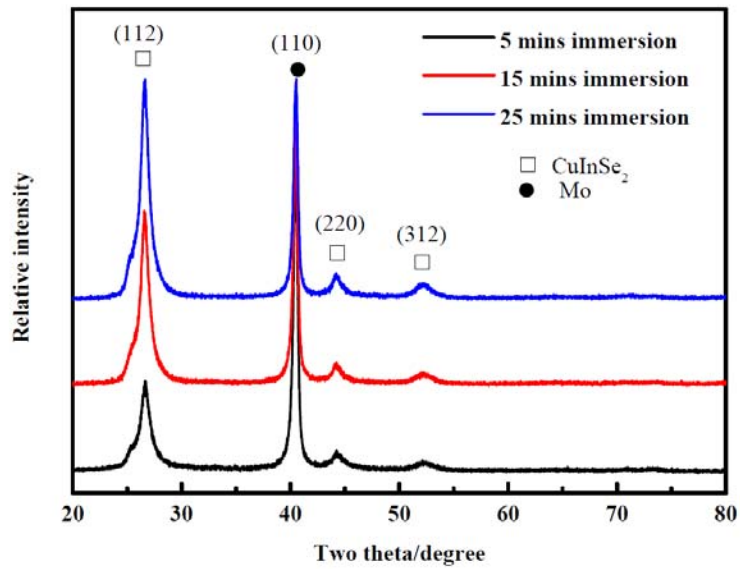


Fig. 4-24 XRD results of electrodeposited CIS on Mo substrates with various immersion times

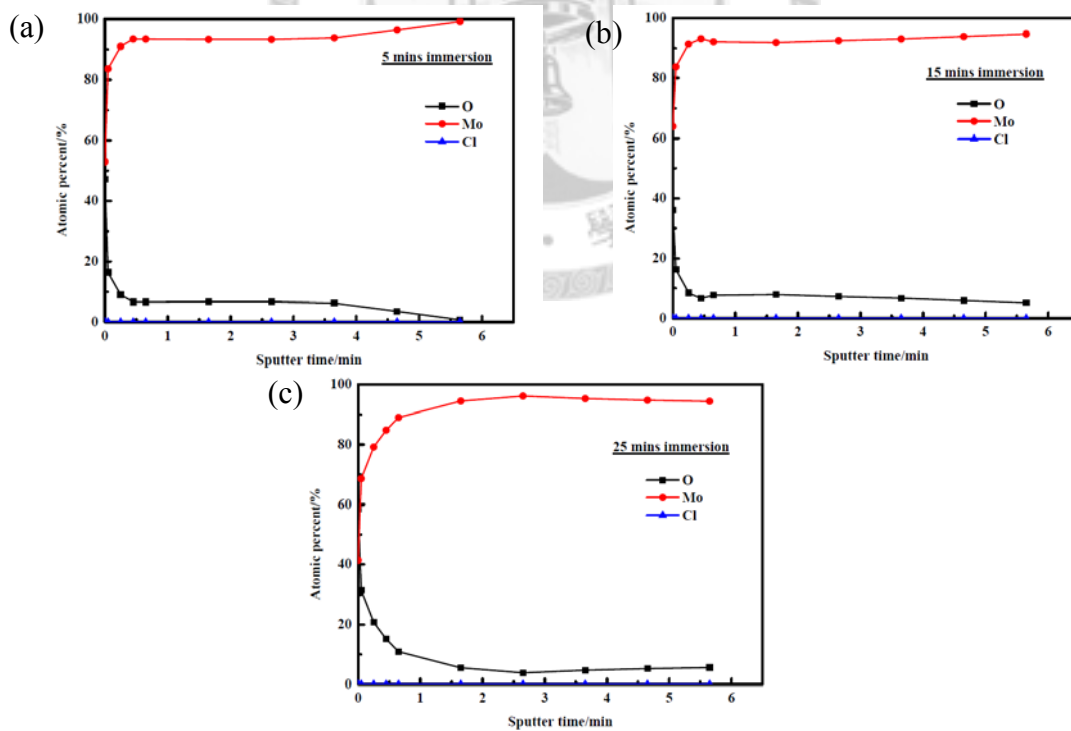


Fig. 4-25 XPS depth profiles of electrodeposited CIS on Mo substrates with various immersion times: (a) 5, (b) 15, (c) 25 mins



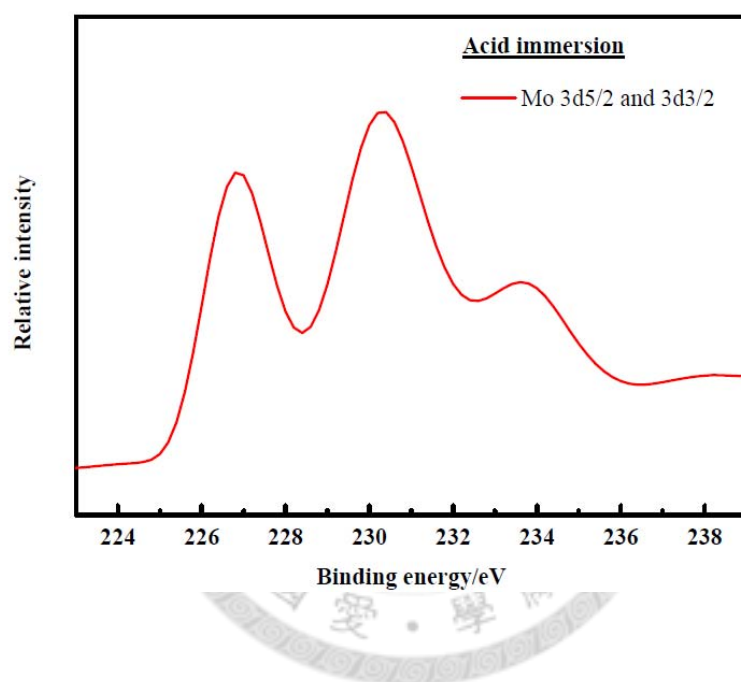
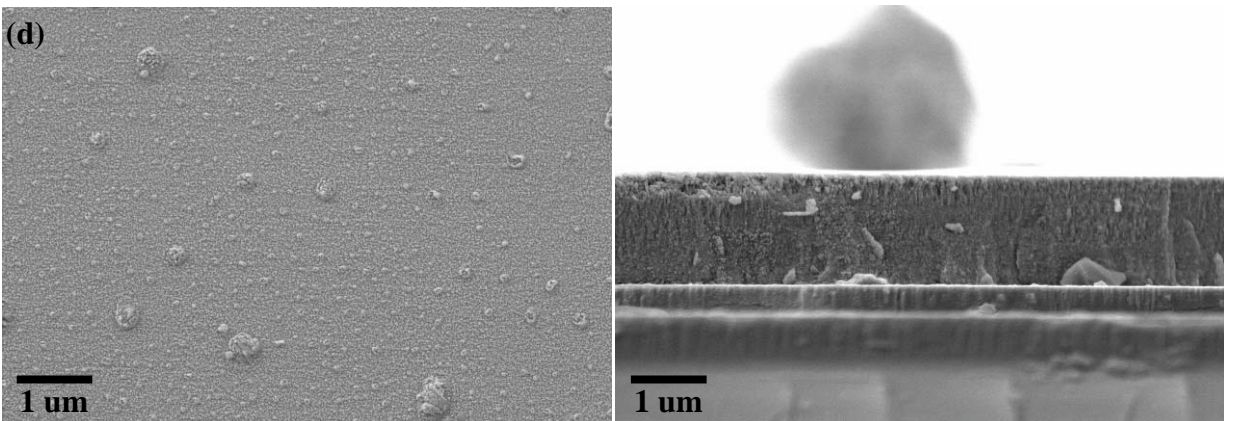
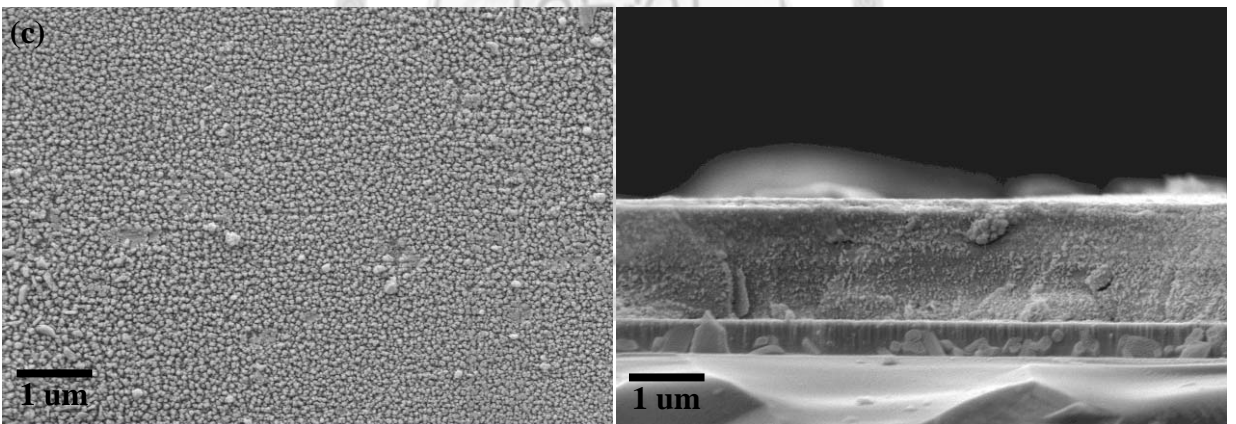
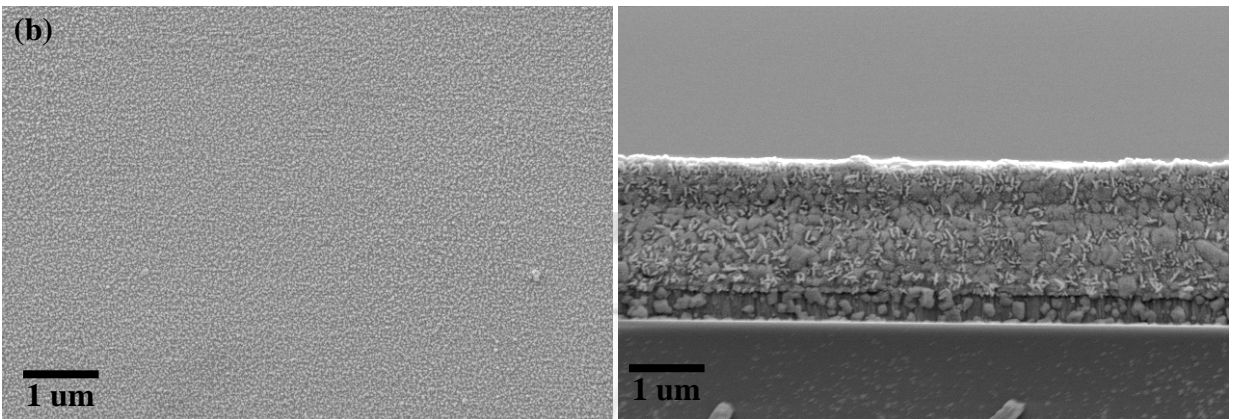
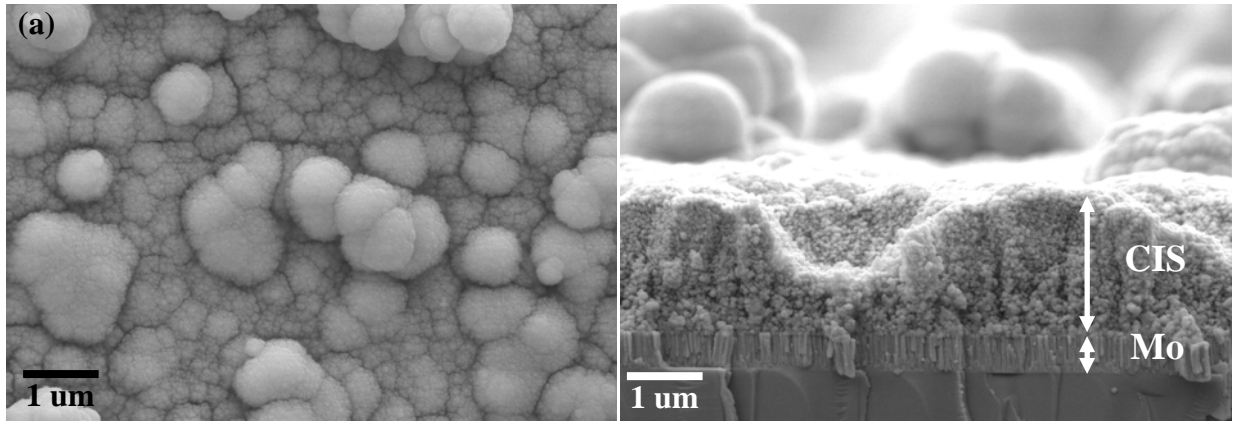


Fig. 4-26 XPS spectrum of Mo 3d<sub>5/2</sub> and 3d<sub>3/2</sub> after acid immersion treatment



(Continue to next page)

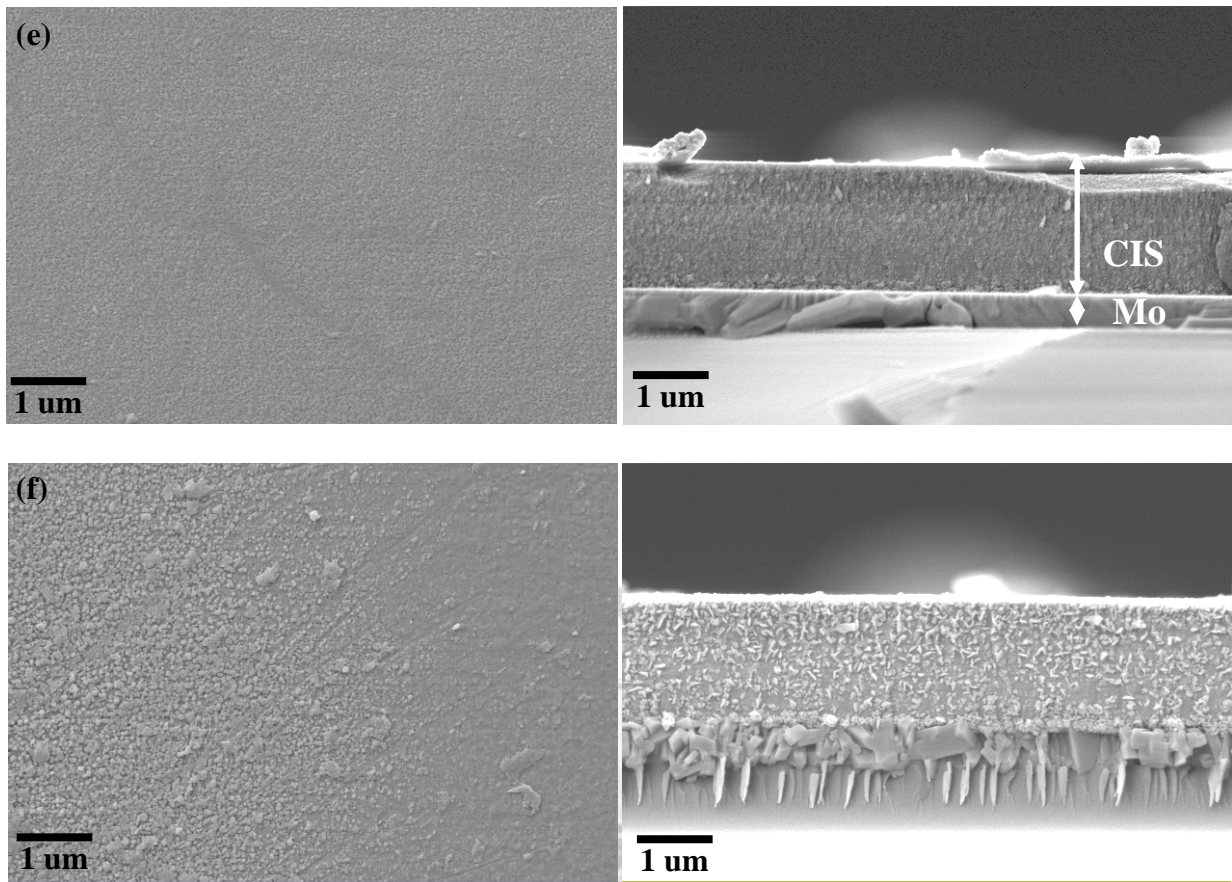


Fig. 4-27 SEM micrographs of as-deposited CIS layer on Mo substrates. The Mo substrates had annealed at 300 °C of different times. (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, and (f) 25 min. The left column is plane view images and the right column is cross-sectional images

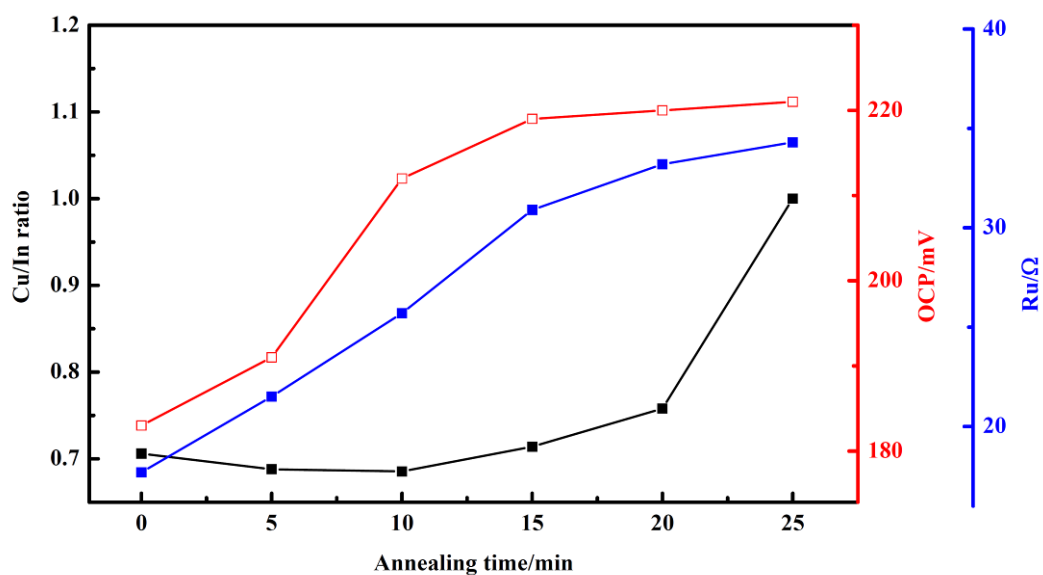
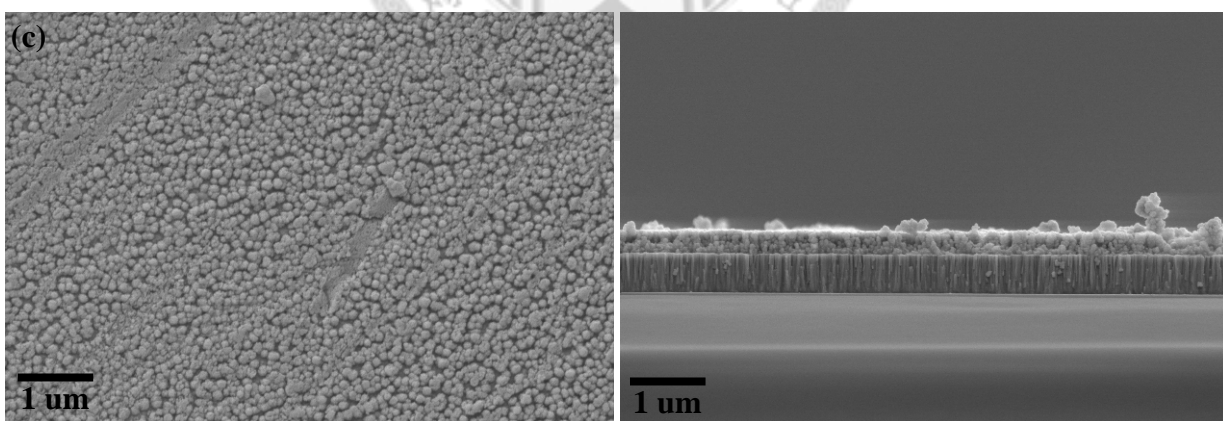
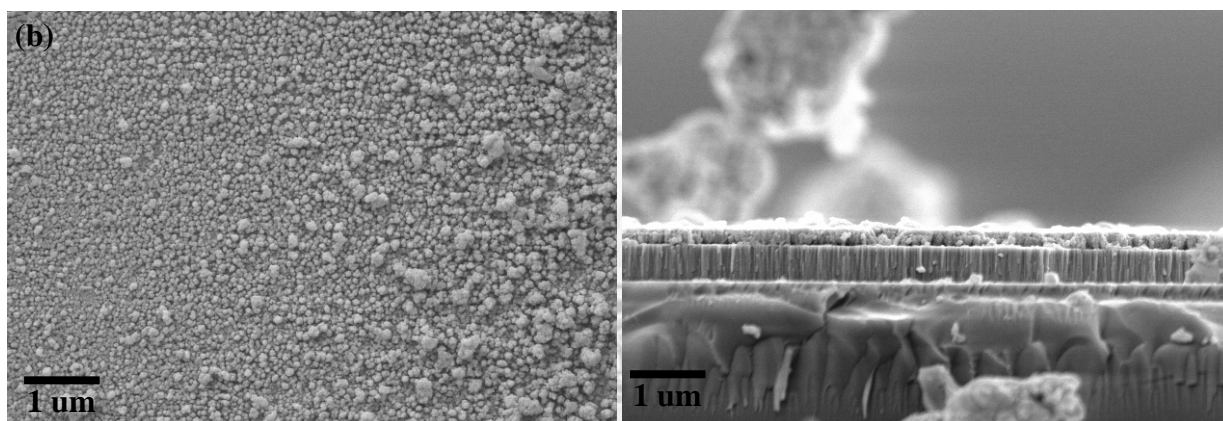
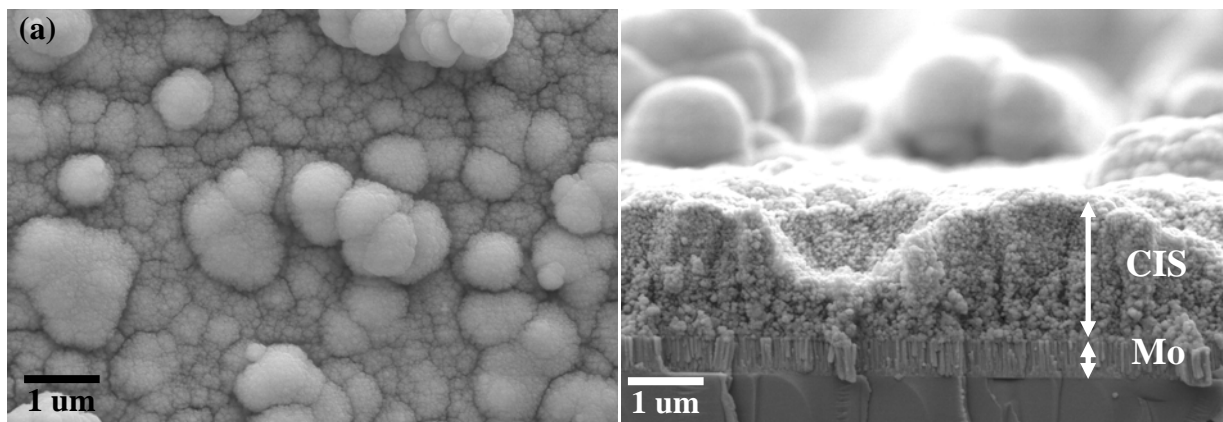


Fig. 4-28 The effect of annealing time of Mo substrate to the composition of electrodeposited CIS films and their corresponding electrochemical properties during deposition such as, the OCP value and  $R_u$  resistance. The OCP and  $R_u$  resistance were measured at the beginning of deposition in plating solution



(Continue to next page)

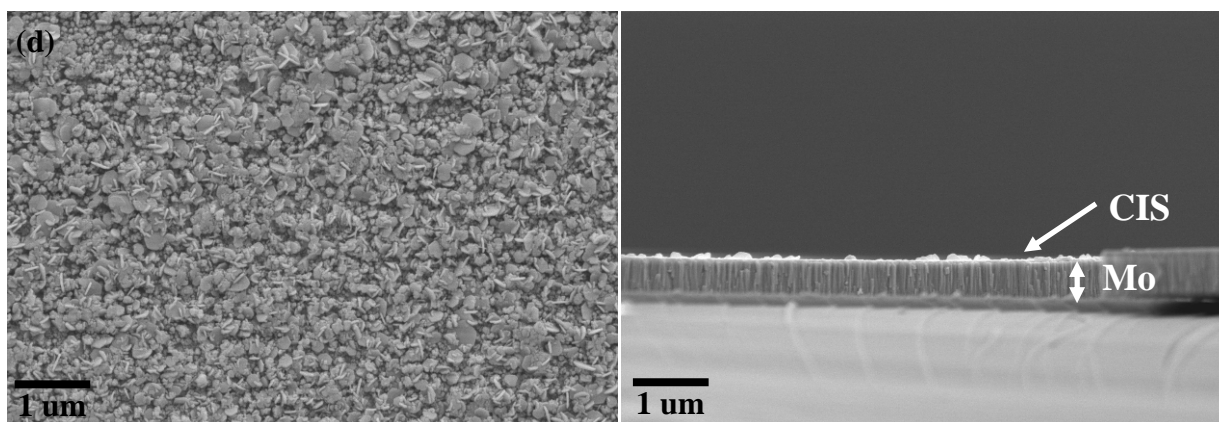
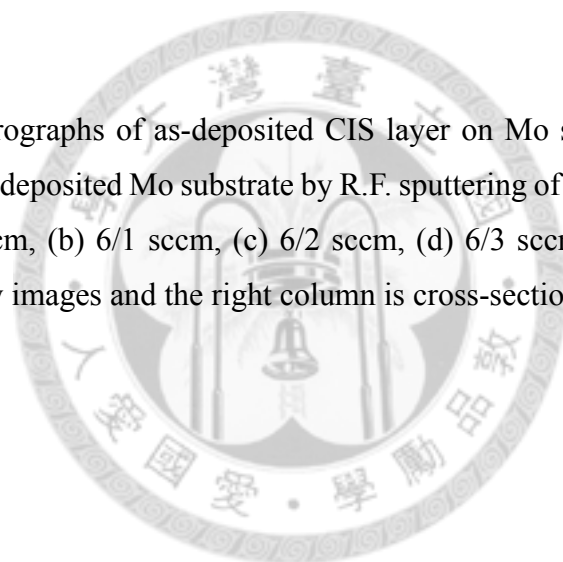


Fig. 4-29 SEM micrographs of as-deposited CIS layer on Mo substrates. The  $\text{MoO}_x$  layers had deposited Mo substrate by R.F. sputtering of different Ar/ $\text{O}_2$  flows. (a) 6/0 sccm, (b) 6/1 sccm, (c) 6/2 sccm, (d) 6/3 sccm. The left column is plane view images and the right column is cross-sectional images



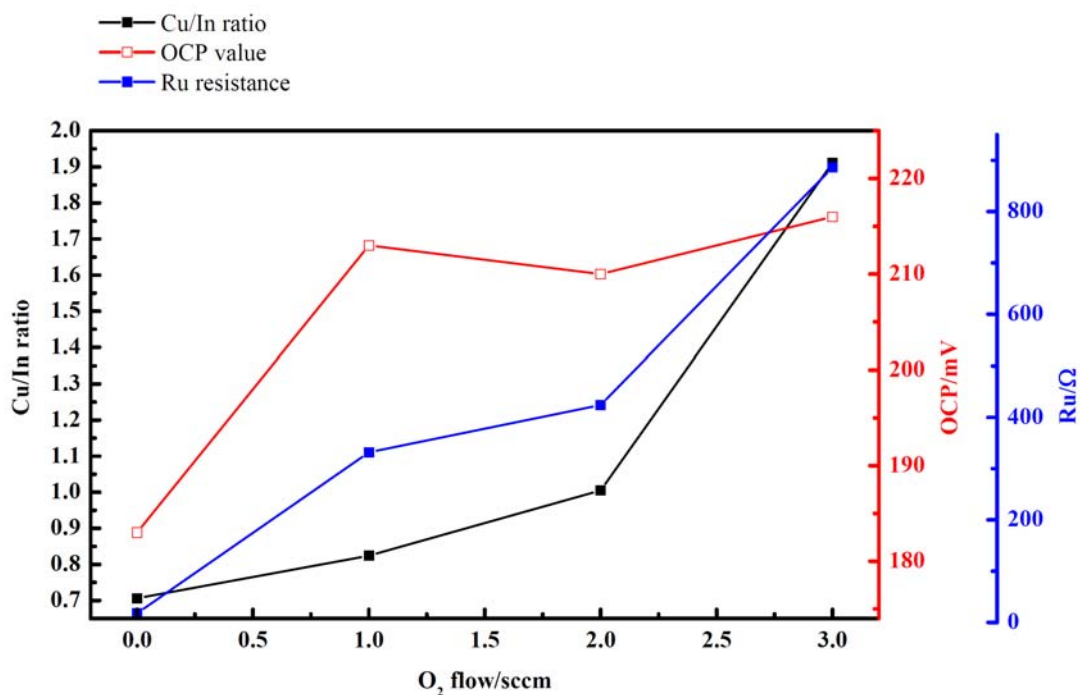


Fig. 4-30 The effect of O<sub>2</sub> flow of MoO<sub>x</sub> layers to the composition of electrodeposited CIS films and their corresponding electrochemical properties during deposition such as, the OCP value and R<sub>u</sub> resistance. The Ar flow during the sputter process of MoO<sub>x</sub> is set as 6 sccm. The OCP and R<sub>u</sub> resistance were measured at the beginning of deposition in plating solution

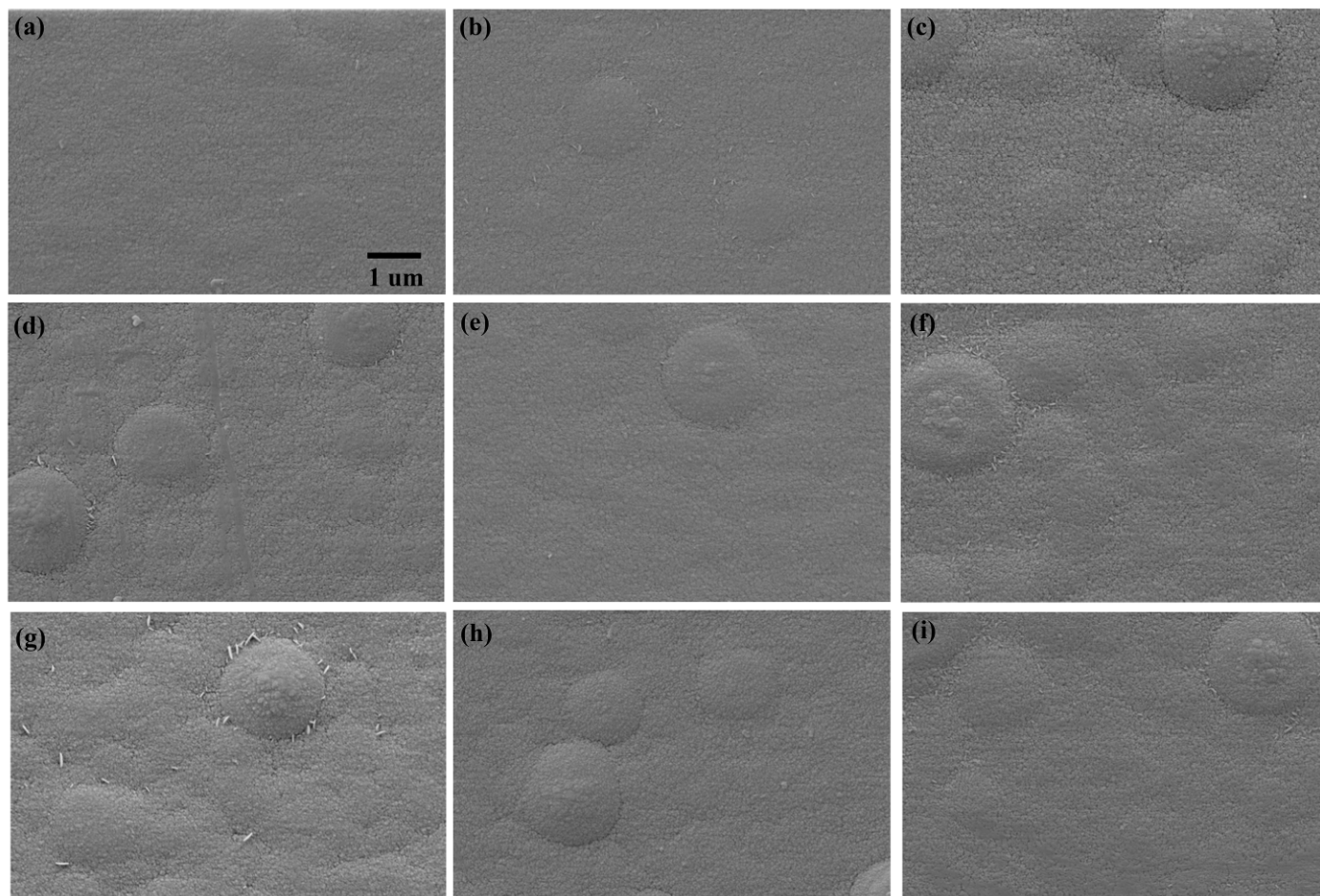


Fig. 4-31 SEM images of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition in the same solution. This was accomplished by carrying out a short deposition treatment on the Mo electrode, at  $-0.0$  V. After the elapsed time, the substrate was removed from the bath, rinsed, and dried, then continuing deposition at  $-0.5$  V and followed by  $-0.6$  V. The experimental details are listed in Table 4-12



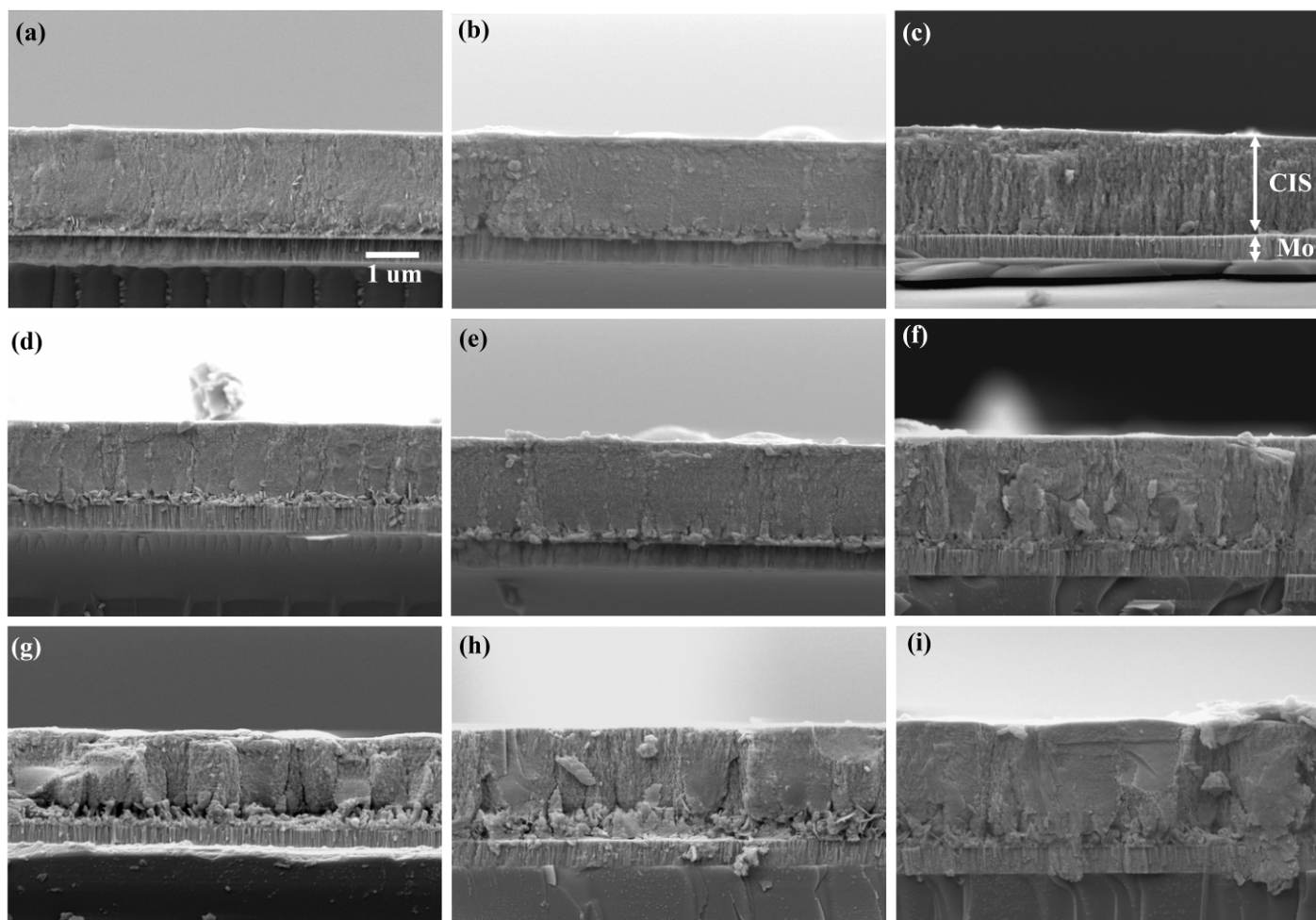


Fig. 4-32 Corresponding SEM cross-sectional images of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition in Fig. 4-31

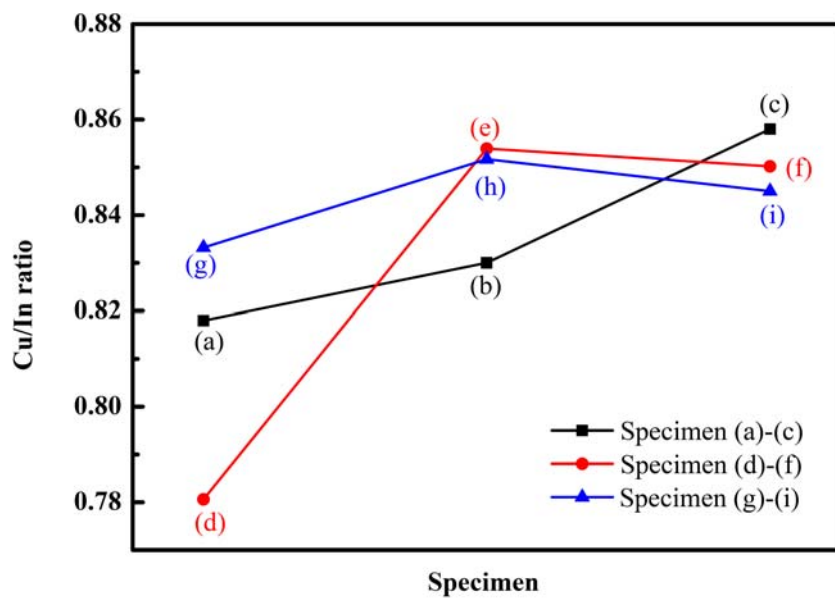


Fig. 4-33 Composition variations of CIS layer processed with the multi-step electrodeposition. The experimental details are listed in Table 4-12

#### 4-4 共電鍍 CIS 之電化學結晶研究

根據前面三節的研究結果以及在 2-4 節中所作的討論，可以得知在單槽定電位電鍍 CIS 時，無可避免的 CIS 製程電位會造成二次相  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  發生共鍍的行為，而又以電鍍初期尚未達到  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  極限電流前，更加明顯，因此有部分研究也指出對電鍍 CIS 薄膜作縱深分析得知，在電鍍一開始大部分屬於富銅的成分 [157,158]，也就是說為了獲得劑量比之  $\text{CuInSe}_2$  電鍍過程，其電化學成核機構可能是由 Cu、Se 的成核機構所貢獻，而並非三元化合物同時在工作電極上發生電化學成核。另外，單元金屬如 Cu、In、Se 的成核機構已經被廣泛研究 [117,159,160]，因此在本部份的實驗中將首次嘗試以電化學成核動力學為基礎，套用至 Cu、In、Se 共鍍化合物，希望能進一步了解電鍍 CIS 薄膜的各方面電化學特性。另外為了更深入了解成核時期的成核機構，本論文使用鍍碳 TEM 鎳網做為工作電極，直接在碳網上電鍍完成後進入 TEM 進行觀察，除了省去了大量的試片準備時間外，不經過 TEM 減薄所必須的破壞過程，更能提升觀察式樣的準確性與完整性，而且碳膜電極對於電鍍實驗所使用之酸性系統有不錯的化學穩定性，十分適合作為本研究使用。為了方便與  $\text{CuInSe}_2$  電鍍系統做比較，在此之前會先進行單系統 In 及 Cu 的電化學結晶行為探討，電解液系統採用相同的氯離子系統，包含 1. 單金屬銦電鍍系統  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ 、2. 單金屬銅電鍍系統  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ 、3. 銅銦硒合金系統  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + 500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ ，鍍浴溫度控制在室溫，無攪拌。所進行的電化學實驗包含循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)及計時電流法(chronoamperometry)，附註說明在單金屬銦及銅的電化學成核研究使用 SnO 的基板，主要是因為當時有部分研究是使用透明導電膜上方電鍍 CIS，單金屬銦及銅的電化學成核主要是給共電鍍 CIS 成核作參考，而這部分不會影響整體論文的結構。

##### 4-4-1 銦金屬電化學成核機構討論

圖 4-34 為水溶液  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  於 SnO 電極之循環伏安圖，掃描速率為  $10 \text{ mV s}^{-1}$ 。從圖中可發現與圖 4-6 於玻璃質碳電極上的循環伏安特性類似，當向陰極掃描時，銦離子透過溶液中的氯離子發生錯合作用，並於

C1 進行兩步驟還原反應( $\text{In}^{3+} \rightarrow \text{In}^+ \rightarrow \text{In}$ )，而在啟始電位於 $-1.05\text{ V}$ 之 C2 發生 3 價銦離子直接還原成元素態反應，而在回掃的過程中同樣可以發現陽極電流曲線與陰極電流相交，這代表了在 SnO 表面上，銦仍為一成核較為困難的金屬。由於 C2 峰值電位在 C1 極限電流後方，因此為了降低討論電化學成核的複雜性，因此在電化學結晶討論時取 C1 上的四點電位做計時電流法分析 chronoamperometry，所選電位分別是 $-0.93\text{ V}$ 、 $-0.96\text{ V}$ 、 $-1.00\text{ V}$ 、 $-1.05\text{ V}$ 。

圖 4-35 為 $-0.93 \sim -0.96\text{ V}$  下於 SnO 電極上之銦電鍍電極電流對時間的變化情形，電鍍溶液為  $25\text{ mmol L}^{-1}\text{ In}^{3+} + 500\text{ mmol L}^{-1}\text{ KCl}$ ，沉積時間為 10 秒。圖中顯示四條曲線為典型的電化學成核及成長行為，即隨著時間增加，電流急速上升至極大值，當各個新生核點開始互相接觸後，電流值開始逐漸降低至穩定的定值 (asymtotically)。利用計時電位法所得到電流最大值開始下降至穩態這段的數據，將電流對時間的方根倒數做圖於圖 4-36，發現四組條件呈線性關係並通過於一點，另外除了條件 $-0.93\text{ V}$  外其餘三組的斜率大小類似，而 $-0.93\text{ V}$  未通過原點可能是因為 CV 圖上之電位選擇並未達到極限電流所導致，並依據 Cottrell's equation 公式對圖 4-36 曲線作線性迴歸可求得各系統的擴散係數 D:

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{t^{1/2}} = mt^{-1/2} + b$$

其中  $i$  為所量測的電流值， $z$  為電荷數， $F$  為法拉第常數， $c$  為溶液濃度， $D$  為擴散係數， $m$  為  $i$  vs  $t^{-1/2}$  曲線的斜率， $b$  為常數。經計算的結果，各電位下的平均擴散係數為  $3.82 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ S}^{-1}$ ，表 4-14 中整理了這些數據。從 CV 及擴散係數的結果，顯示此系統為擴散控制。

另外根據文獻指出類似於圖 4-35 中曲線的形狀往往被歸類成 3D 成核 [132]，3D 成核包含了瞬時 (instantaneous nucleation) 及步進成核 (progressive nucleation)，如 2-9 節所討論，為了了解銦還原屬於何種形式之成核模型，將計時電流的數據做無因次化後與理論值比對是必要的，圖 4-37 為不同電位下之實驗數據與 3D 瞬時成核/逐步成核之理論值，分別作無因次化後之結果，圖中的  $I_m$  與  $t_m$  來自於表 4-14 之計時電流結果。圖中顯示在  $t$  小於最大核點數時，所有的數據遵守 3D 瞬時成核，隨著  $t$  上升大於最大核點數時，在 $-1.05\text{ V}$  之電位下呈現

瞬時與逐步成核的趨勢，從以上結論可認定錫的電化學結晶過程遵守 3D 瞬時成核。另外為了再次證明以上結論，可以從 3D 瞬時成核的公式中，利用數值回歸的方式，擬合圖 4-35 的計時電流曲線，這從另外一種方式評估其電化學結晶行為的實驗，公式如下：

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}[\theta] = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}[1 - \exp(-\pi N_0 kDt)] \quad (3D \text{ instantaneous nucleation})$$

擬合結果顯示於圖 4-35 中黑色實線部份，再次說明了錫的電化學結晶與成核遵守 3D 瞬時成核的行為。另外從擬合所得到的動力學數據所測得到的擴散係數數據，類似於 Cottrell's equation 計算之結果；即除了 -0.93 V 外其餘三者數值大小相當接近，另外，從核種密度( $N_0$ )觀察得知核密度與過電位是成正相關，此結果與大部份的電鍍行為類似。

實驗中利用 SEM 對不同試片的表面進行觀察，分析所得的照片如圖 4-38 所示，電鍍時間 1 分鐘，顯示各電位下型態有明顯的差異。其中圖 4-38(a)及(b)所觀察的結果，電極表面瞬間佈滿均勻的核點，且其大小變化不大，相較於其他兩電極而言此表面十分平坦；而圖 4-38(c)及(d)為其在較高過電位下的照片，可發現電極表面佈滿了島狀顆粒，高低起伏相當明顯。這顯示了在較高的過電位下，電鍍薄膜傾向發生樹枝狀成長的現象。另外，錫的電鍍在四個電位下，成長的島狀顆粒，直徑約為 2  $\mu\text{m}$ ，快速成長的特性正是 3D 瞬時成核常見的特徵。

#### 4-4-2 銅金屬電化學成核機構討論

圖 4-39 為水溶液 11  $\text{mmol L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  + 500  $\text{mmol L}^{-1}$  KCl 於 SnO 電極之循環伏安圖，掃描速率為 10  $\text{mV s}^{-1}$ 。從圖中可知，與圖 4-7 於玻璃質碳電極上的循環伏安特性類似，有兩個還原峰，當向陰極掃描時，起始於 +0.3 V 之還原峰 C3 可對應為  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  ( $E^0=0.288 \text{ V}$ ) 的生成，而起始於 -0.2 V 的 C4 則對應為  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  再得到電子被還原成 Cu，當然部份的  $\text{Cu}^{2+}$  可在負於  $E^0=0.107 \text{ V}$  時直接還原成 Cu，與文獻結果類似[140]。由於 C3 可能無法完整的描述完整的還原反應，因此在電化學結晶討論時取 C4 上的四點電位做討論，分別是 -0.33 V、-0.40V、-0.47

V、-0.52 V。

圖 4-40 為-0.33 ~ -0.52 V 下於 SnO 電極上之銅電鍍電極電流對時間的變化情形，電鍍溶液同循環伏安測試，沉積時間為 10 秒。圖中顯示四條曲線與沉積銅金屬一樣，為典型的電化學成核及成長行為。同樣的利用計時電位法所得到電流最大值開始下降至穩態這段的數據，將電流對時間的方根倒數做圖於圖 4-41，發現四組條件呈線性關係並通過於一點，而四條曲線的斜率略有不同，並依據 Cottrell's equation 公式對圖 4-40 曲線作線性迴歸可求得各系統的擴散係數  $D$ ，並紀錄於表 4-15。結果顯示除了-0.33 V 其擴散係數相對較低外，其餘三者大致落在  $0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  左右，指出-0.33 V 的電位選擇仍不足以完全到達極限電流。圖 4-42 為不同電位下之實驗數據與 3D 瞬時成核/逐步成核之理論值，分別作無因次化後之結果，圖中的  $I_m$  與  $t_m$  來自於表 4-15 之計時電流結果。圖中顯示-0.33 ~ -0.52 V 還原時，皆傾向 3D 瞬時成核。最後，從 3D 瞬時成核的公式中，利用數值回歸的方式，擬合圖 4-40 的計時電流曲線，再次說明了銅的電化學結晶與成核遵守 3D 瞬時成核的行為，且擬合結果所得到的擴散係數數據，類似於 Cottrell's equation 計算之結果。另外，銅成核核種密度( $N_0$ )隨過電位增加可呈現 7 倍左右的成長。

圖 4-43 分別為不同電位下，沉積 1 分鐘後的 Cu 表面 SEM 觀察照片，可以注意到在此四個電位下，其核點似乎呈現了大小不均的現象，即較大的樹枝狀結構與均勻散佈於電極上的小顆粒，此兩者核點大小差距過大，根據 EDS 結果指出，這些較大的樹枝狀結構是含有  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  中間相之富銅顆粒，而散佈於電極上的小顆粒才是純銅結晶相。這結果不僅應證了前面所述之反應平衡電位方程式；即在小的過電位下，不足以促使銅離子直接還原，而必須透過氯離子的參予，幫助還原，如圖 4-43(a) 僅出現富銅之  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$ ，而在較高的過電位下如圖 4-43(b), (c), (d)，則可以同時發生  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  間接還原與銅直接還原兩項反應。

#### 4-4-3 CIS 電化學成核機構討論

圖 4-44 為  $13 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ ,  $27 \text{ mmol L}^{-1} \text{ InCl}_3$ ,  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ ,  $300$

mmol L<sup>-1</sup> KCl 水溶液中，於 TEM 鍍碳鎳網上之循環伏安圖，掃描電位控制在-0.9 V 到 1.75 V 間，當向陰極掃描時，而起始於 0.2 V 的 C1 還原峰對應到成份為 Cu<sub>0.40</sub>In<sub>0.05</sub>Se<sub>0.55</sub>，此結果與 4-1 節的討論相同，再往負方向掃，啟始電位為-0.43 V 之還原峰 C2 則為 CuInSe<sub>2</sub> 主要生成電位，此電位相較於銅還原所需要的電位較正，顯示出其誘發共鍍的特色[142]，為了確定再次確定 C1 與 C2 峰所代表相，利用陽極剝除的實驗，將定電位沉積於-0.2 V 與-0.65 V 之鍍層經熱處理後往陽極區掃描，顯示 C1 的氧化峰主要為 A1 而 C2 的氧化峰在 A2。不同掃描速率的循環伏安法被用來對各還原峰的電化學控制行為進行了解與評估，如圖 4-45 為不同掃描速率之 CV 結果，試驗的環境同圖 4-44 之實驗，而電位掃描速率為 5 ~ 40 mV s<sup>-1</sup>，實驗前 iR<sub>u</sub> drop 已經經過消除，減少了電位平移的效應，各曲線的走勢相當接近，隨著掃描速率上升，而其電位值有向負方向偏移的趨勢，顯示其為不可逆反應，而從圖右下角的方框內可知道，C1 與 C2 峰值的電流密度與掃描速率的方根值呈現線性的相關性，此結果遵守程式 Randles-Sevcik equation [111]:

$$i_p = 0.4463zFAC(zFvD/RT)^{1/2} \quad (4.10)$$

其中  $i_p$  為峰值電流， $z$  為電荷數， $F$  為法拉第常數， $v$  為掃描速率， $D$  為擴散係數， $A$  為電極面積。這是從另外一種方式評估其電化學性質，實驗結果再次說明了 C1 與 C2 受到擴散控制。

根據 CV 結果，選定-0.65 ~ -0.80 V 下於 TEM 鍍碳鎳網電極上之進行電鍍 CIS 之計時電流測試，以了解 CIS 的電化學結晶過程，如圖 4-46 所示。預先電位  $E_i$  (rest potential) 設為 0.3 V，爾後開始偏壓至所設定的電位，圖中顯示在一開始電極表面發生電雙層的充電過程，爾後電流急遽上升至最高值  $I_m$ ， $t_m$  後，慢慢下降至穩定值，另外從各電位下所獲得的  $I_m$ ， $t_m$  顯示，隨著過電位越高， $I_m$  傾向增加而  $t_m$  下降，即代表在更短的時間內使得更多的飽和電流提早發生，顯示高的過電位下，有利於增加成核數目。值得一提的是，仔細觀察各電流對時間曲線可以發現，尤其是在低過電位的情況下(-0.65 V)，其計時電流曲線可以發現兩個電流峰，此二者可能是對應到不同的成核機構，如果詳細去將個別的起伏電流與時間關係作無因次化比對結果，可以推測這時間範圍狹小的起伏屬於 2D 瞬時成核的類型，2D 的瞬時成核相較於 3D 順時成核通常都具有比較大的電流起伏，此 2D 瞬時成核並存在一個時間常數  $\tau_1$  (incubation time)，在某些單金屬的研究中

發現，在成長 3D 成核前，往往在基板上會出現 2D 成核的特徵[161-163]。而擬合 2D 瞬時成核所採用的公式為 Bewick, Fleischmann and Thirsk (BFT) model [131]:

$$i = \frac{2zF\pi hMN_0k_g^2t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2}\right) \text{ (2D instantaneous nucleation)}$$

而隨著時間增加，第二個平緩的電流峰值則利用 3D 瞬時成核的公式進行擬合 (Scharifker and Hills (SH) model[132])，選擇 3D 瞬時成核的原因除了是因為其電流峰值平緩外，將不同電位下之實驗數據與 3D 瞬時成核/逐步成核之理論值，分別作無因次化後之比對結果[132]是主要斷定的原因。

最後將計時電流曲線拆解並用公式疊加的方式將 2D-3D 成核混合後一起進行擬合，見於圖 4-47，黑色實線部份為實驗數據，而各符號代表各個成核峰的擬合數值，此法首見於 Palomar-Pardavé 等人的研究[161]:

$$i(t) = i_{DL}(t) + i_{2DI}(t) + i_{3DI}(t) \quad (4.11)$$

$i_{2DI}$  代表 2D 瞬時成核的貢獻， $i_{3DI}$  代表 3D 瞬時成核的貢獻，而  $i_{DL}$  代表電雙層充放電電流值，並利用方程式表現如下:

$$i(t) = P_1 \exp(-P_2t) + P_3(t - \tau_1) \times \exp[-P_4(t - \tau_1)^2] + \frac{P_5}{(t - \tau_2)^{1/2}} \{1 - \exp[-P_6(t - \tau_2)]\} \quad (4.12)$$

$P_1 \sim P_6$  代表擬合後的動力學數值。利用方程式(4.12)所擬合之各動力學數據結果顯示於表 4-16 中，其中電鍍溶液的濃度簡化為固定值  $1.39 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ，而透過 Cottrell's equation 計算得到的擴散係數落於  $1.18 \times 10^{-5} \sim 1.28 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  左右。從 2D 及 3D 的成核數目  $P_3, P_4, P_6$  得知，隨著過電位的增加，成核密度也隨之上升。值得注意的是，2D-3D 混合的成核過程隨著過電位的上昇，其計時電流曲線也逐漸變成單一 3D 成核的樣貌，這項結果可能如同 Massaccesi 等人[136] 對 In-Se 二元化核電鍍的結果類似，即當還原電位大於  $-0.8 \text{ V}$  時， $\text{In}^{3+}$  的還原比例將會漸漸超越化合物的沉積，而三價 In 的還原於本節 4-4-1 結果顯示為 3D 瞬時成核，與以上結論吻合。另外，從表 4-15 中  $\tau_1$  及  $\tau_2$  的計算可發現， $\tau_2$  在各電位大較  $\tau_1$  多走了 +20 ms，顯示整個成核過程確實有一個時間先後的順序。



另外嘗試利用TEM鍍鍍銅網直接進行極短時間的電鍍，觀察於不同時間沉積之CuInSe<sub>2</sub>成核機構，探討化合物生成的行為，並與相對應的成核曲線作比較。圖4-48(a)顯示在-0.65 V極化後4 ms，可以發現許多大小在5 nm的半球形結構，從TEM之EDS結果顯示這些奈米顆粒成分接近於Cu<sub>2-x</sub>Se而沒有任何的銅被偵測到，其成分為66 at% Cu與34 at% Se。透過4 ms的總電流計算，並以20 %的球狀覆蓋率作為基準，可得到這些鍍層大約只有4~8層原子層厚度，也就是說在這麼短的時間之內，已經足夠讓原子遷移並形成接近計量比的化合物。當極化隨時間增加，初鍍的奈米顆粒繼續成長，並發現部分顆粒開始生成核殼結構(core-shell structure)，也就是說在初鍍顆粒的外圍，成長一層包覆層，如圖4-48(f)。圖4-49(a)是這個核殼結構的放大倍率圖，為了獲得更高解析度的化學成分對比(Z contrast)，另外使用High-angle annular dark-field scanning TEM (HAADF-STEM)做為分析手段，HAADF-STEM的環狀偵測器可以接收高角度散射的電子，而通常高角度的電子往往是來自於原子核散射，即原子序越高的訊號其強度越高[167]。圖4-49(b)-(d)顯示HAADF訊號在核殼結構的外側殼部份，顯示較明亮的影像，代表這個地方訊號強度強，原子序明顯較高，而在殼內及仍未有核殼結構的外圍奈米顆粒，則顯示較低的訊號強度。另外從相對應的EDS線掃描指出，這些較高對比的殼區域，富含In，而基底之奈米顆粒則富含銅及硒，這項結果也解釋了為甚麼許多CIS硒化研究常在硒化前先在表面鍍上一層富銅層，避免因為初鍍試片的Cu<sub>2-x</sub>Se相容易在硒化過程於表面生成。當極化時間繼續增加這些顆粒開始重疊覆蓋，並成長成連續的薄膜，而那些核殼結構，最後也成長成為多晶的結瘤狀結構，詳細結構變化顯示於圖4-48(c)-(j)。

由於電子束與試片交互作用的範圍過大，常導致EDS解析度不佳，因此從EDS結果並不能直接的証實核殼結構的成長是透過Cu<sub>2-x</sub>Se(核)到CuInSe<sub>2</sub>(殼)，而選擇性繞射(selection area diffraction pattern, SADP)是常見用來準確判斷相組成的工具，然而由於Cu<sub>2-x</sub>Se的結晶結構(JCPDS: 06-0680, cubic, space group: F $\bar{4}3m$ )與CuInSe<sub>2</sub> (JCPDS: 89-5648, tetragonal, space group: 14 $\bar{2}d$ )非常類似，見於圖4-50，如果透過繞射環的判別方式，其各平面的位置幾乎重疊，因此會造成判斷上的難處，在此，將利用高解析TEM影像(HR-TEM)，獲得核殼結構各部位之單晶圖像，再透過快速傅立葉轉換影像處理(Fast Fourier Transformation,

FFTs)取得各部位的單晶繞射，並利用圖4-50中Cu<sub>2-x</sub>Se倒晶格面(002)與CuInSe<sub>2</sub>倒晶格面(200)強度上明顯的差異來判斷。圖4-51為核殼結構的高解析TEM影像，透過快速傅立葉轉換影像處理可明顯的看到核殼結構中，外殼為結晶的黃銅礦CuInSe<sub>2</sub>結構，可見於圖4-51(b), (c), (e), (f)，而相對應的在核的部份及外圍沒有被殼所包圍之奈米顆粒則顯示出Cu<sub>2-x</sub>Se結構，可見於圖4-51(d), (g), (h), (i), (j)。

從以上觀察可知道在獲得電鍍CuInSe<sub>2</sub>結構前4 ms，主要是成長Cu<sub>2-x</sub>Se，而在48 ms後才漸漸開始轉為CuInSe<sub>2</sub>。類似的結果可以透過拉曼光譜獲得再次證明如圖4-52，拉曼光譜是常見用來檢測Cu<sub>2-x</sub>Se與CuInSe<sub>2</sub>的方法，圖中三個主要的峰值在75, 212, 230 cm<sup>-1</sup>為CuInSe<sub>2</sub> [168]，而峰值260 cm<sup>-1</sup>則為Cu<sub>2-x</sub>Se [169-170]，另外並沒有出現結晶硒的峰值(238 cm<sup>-1</sup>)，從而得知，在電鍍初期(4 ms, 4-8原子層)就看不到純的金屬銅或是硒生成，而直接生成了化合物，當然有研究指出CIS共鍍可能是先從Se開始成長，再誘發Cu共鍍，最後才生成CuInSe<sub>2</sub>[164]，由於本論文是第一個利用TEM直接觀察電鍍初期，在此可能需要推翻以往的觀點。生成核殼結構的原因可能是當Cu<sub>2-x</sub>Se開始成長後，溶液中靠近Cu<sub>2-x</sub>Se表面開始生成[Cu<sup>2+</sup>]及[Se<sup>4+</sup>]的擴散層，[Cu<sup>2+</sup>]及[Se<sup>4+</sup>]濃度下降，為了降低自由能，(Cu<sub>2-x</sub>Se:  $\Delta G_{298}^0 = -693 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，CuInSe<sub>2</sub>:  $\Delta G_{298}^0 = -805 \text{ kJ mol}^{-1}$  [171])，因此In<sup>3+</sup>還原開始主導，並誘發了CuInSe<sub>2</sub>的成核與成長。然而電鍍CuInSe<sub>2</sub>薄膜成份與Cu<sub>2-x</sub>Se及CuInSe<sub>2</sub>之比例仍受到電鍍液的相對濃度([Cu<sup>2+</sup>]及[Se<sup>4+</sup>])與施加電位影響，也就是說並不是這麼單純透過所謂誘發共鍍就可以輕易成長近計量比的化合物，而必須經過硒化處理後，或適當處理去除Cu<sub>2-x</sub>Se後才具有PN-junction的功用。根據以上數值分析結果與TEM觀察，CuInSe<sub>2</sub>在電鍍初期的成核模型由圖4-53所表示，由於數值分析結果指出在4 ms時候具有2D及3D成長，因此示意圖表現出一個原子有序排列而成的3D核點，即為Cu<sub>2-x</sub>Se。而經過48 ms後Cu<sub>2-x</sub>Se持續成長並在外圍生成CuInSe<sub>2</sub>包覆的核殼結構。

#### 4-4-4 結語

以循環伏安法及計時電流法為基礎，本實驗中成功地利用數值分析的方

式，分別將 Cu、In、CuInSe<sub>2</sub> 系統的電化學結晶行為作討論，實驗結果顯示單純金屬 Cu 與 In 屬於 3D 瞬時成核的行為，而 CuInSe<sub>2</sub> 共鍍系統中，在電位範圍 -0.65 至 -0.80 V 內，其計時電流曲線則呈現特殊的 3D-2D 混合行為。除此之外，實驗結果亦顯示在電鍍初期，CuInSe<sub>2</sub> 三元共鍍系統的電化學結晶行為主要是透過 Cu<sub>2-x</sub>Se 先在 4 ms 內形成後，再以 CuInSe<sub>2</sub> 包覆的核殼結構為成核機構。



Table 4-14 Kinetic parameters of the chronoamperometry for In nucleation on a tin oxide electrode

E vs. SCE/V	$I_m/$ $\text{mA cm}^{-2}$	$t_m/\text{s}$	Diffusion coefficient/ $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$		No/ $10^5 \text{ cm}^{-2}$ (3D inst. Nucleation)
			Cottrell's equation	3D inst. Nucleation	
-0.93	1.99	0.86	0.07	0.43	9.45
-0.96	7.54	1.48	4.87	9.50	3.04
-1.00	7.88	1.36	4.91	9.35	3.22
-1.05	8.42	0.99	5.45	8.25	4.57

Table 4-15 Kinetic parameters of the chronoamperometry for Cu nucleation on a tin oxide electrode

E vs. SCE/V	I <sub>m</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	t <sub>m</sub> /s	Diffusion coefficient/10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> S <sup>-1</sup>		No/10 <sup>5</sup> cm <sup>-2</sup> (3D inst. Nucleation)
			Cotrell's equation	3D inst. Nucleation	
-0.33	1.74	3.128	0.064	1.19	10.60
-0.40	2.50	1.251	0.59	1.49	14.27
-0.47	3.84	0.501	0.69	1.34	40.68
-0.54	3.85	0.375	0.61	1.39	72.53

Table 4-16 Fitting parameters of the chronoamperometry results for CuInSe<sub>2</sub> deposition on a carbon-coated nickel TEM grid

E/V vs. SCE	Nucleation mechanism: <b>DL charging + 2D inst. + 3D inst.</b> ; Equation (4-10): $i(t) = P_1 \exp(-P_2 t) + P_3 (t - \tau_1) \times \exp[-P_4 (t - \tau_1)^2] + \frac{P_5}{(t - \tau_2)^{1/2}} \{1 - \exp[-P_6 (t - \tau_2)]\}$								
	$P_1$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$P_2$ (s <sup>-1</sup> )	$P_3 = \frac{2zF\pi hMN_0 k^2}{\rho}$ (mA cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$P_4 = \frac{\pi N_0 M^2 k^2}{\rho^2}$ (s <sup>-2</sup> )	$\tau_1$ (s)	$P_5 = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}}$ (mA cm <sup>-2</sup> s <sup>1/2</sup> )	$P_6 = \pi N_0 KD$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau_2$ (s)	
-0.65	21.763	23.482	54.253	18.531	0.0032	8.450	1.748	0.021	
-0.70	22.511	23.075	51.722	54.809	0.0031	8.657	3.269	0.020	
-0.75	21.221	23.102	68.234	45.854	0.0024	10.130	3.179	0.020	
-0.80	43.042	45.318	104.432	62.511	0.0018	11.491	3.728	0.010	

Table 4-17 The change in the deposit composition with the electroplating time when the electroplating was performed potentiostatically at  $-0.7$  V

Composition/at %	Time/s								
	0.2	0.4	0.6	1	2	5	10	60	360
Cu	–	24	28	38	28	26	25	24	21
In	–	–	–	–	11	14	16	17	27
Se	100	76	72	62	61	60	59	59	52

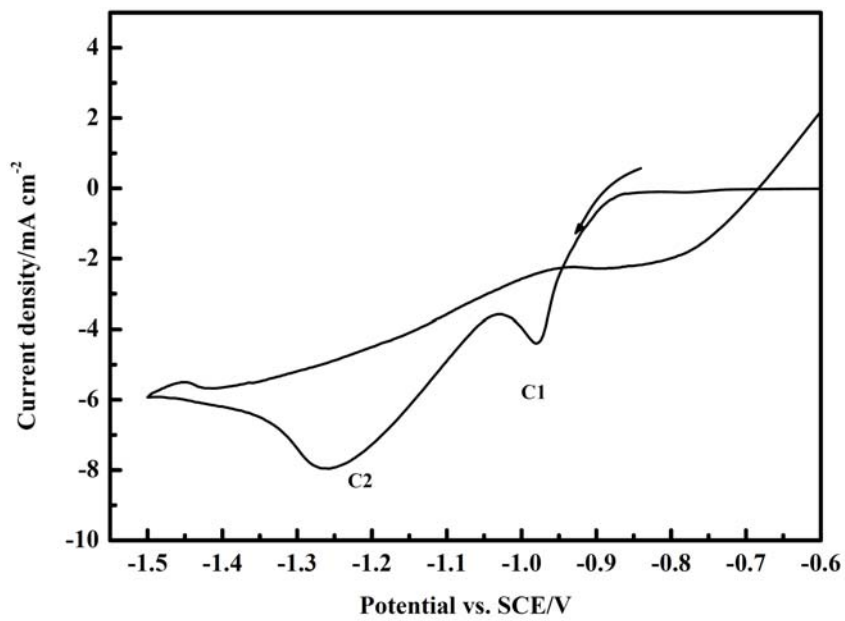


Fig. 4-34 Cyclic voltammograms on a tin oxide electrode in the solution composed of 25 mmol L<sup>-1</sup> In<sup>3+</sup> + 500 mmol L<sup>-1</sup> KCl



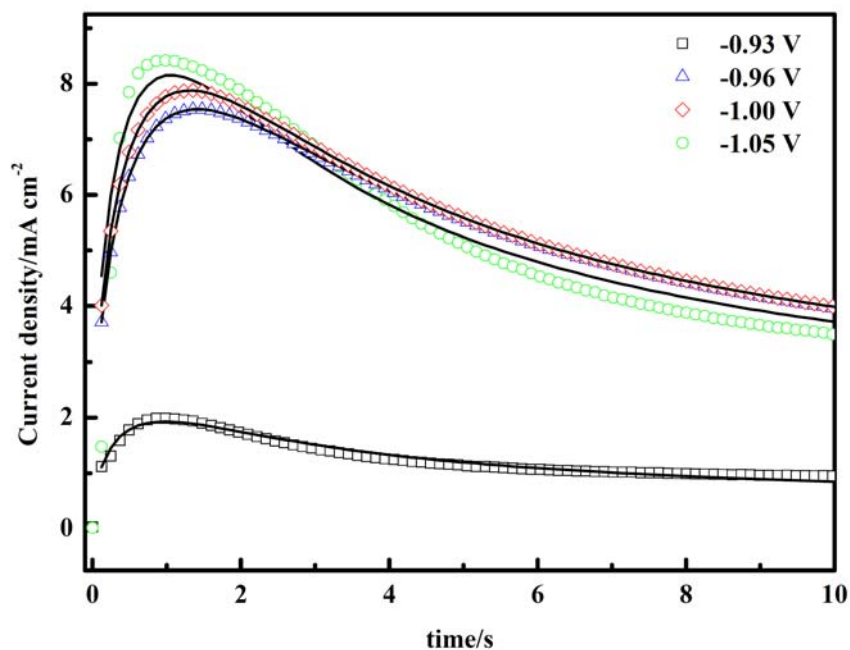


Fig. 4-35 The potentiostatic current density transients for the deposition of In on tin oxide electrode at different potential, ( $\square$ ) $-0.93$  V, ( $\triangle$ )  $-0.96$  V, ( $\diamond$ )  $-1.00$  V, ( $\circ$ ) $-1.05$  V. The corresponding fitting results are shown in solid line

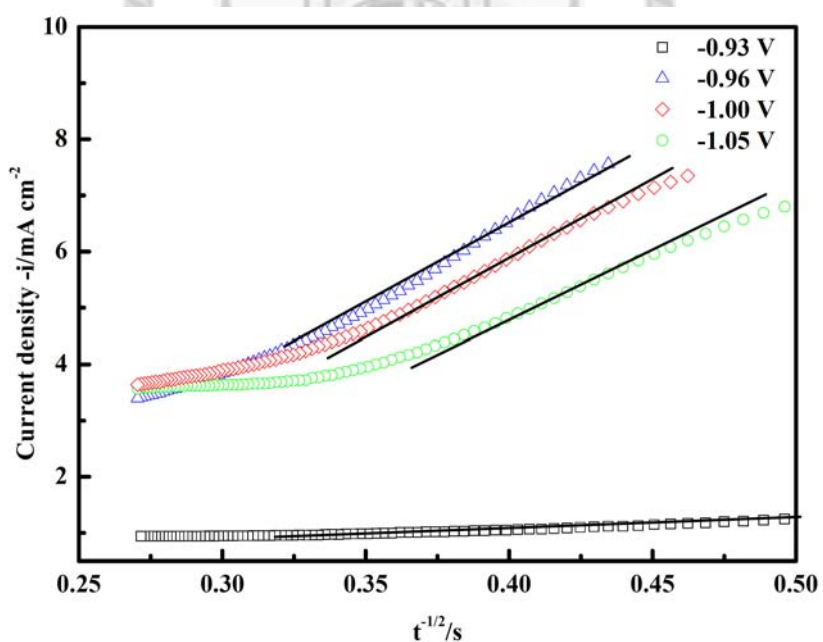


Fig. 4-36 The falling part of the current density transients for the deposition of In from Fig. 4-35, according to the Cottrell's equation linearity for diffusion controlled. The symbols are experimental values and the lines represent the linear adjustments

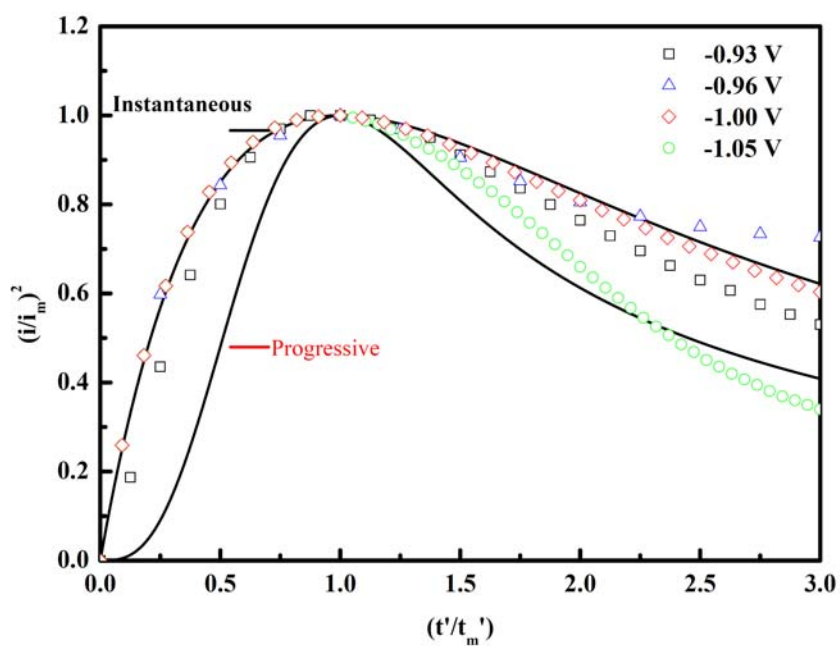


Fig. 4-37 A comparison of the theoretical non-dimensional plots,  $(j/j_m)^2$  vs.  $(t'/t_m')$  for instantaneous equation and progressive equation (solid line) nucleation with experimental data of the potentiostatic transients from Fig. 4-35. The imposed potentials were: (□)  $-0.93$  V, ( $\Delta$ )  $-0.96$  V, ( $\diamond$ )  $-1.00$  V, ( $\circ$ )  $-1.05$  V.

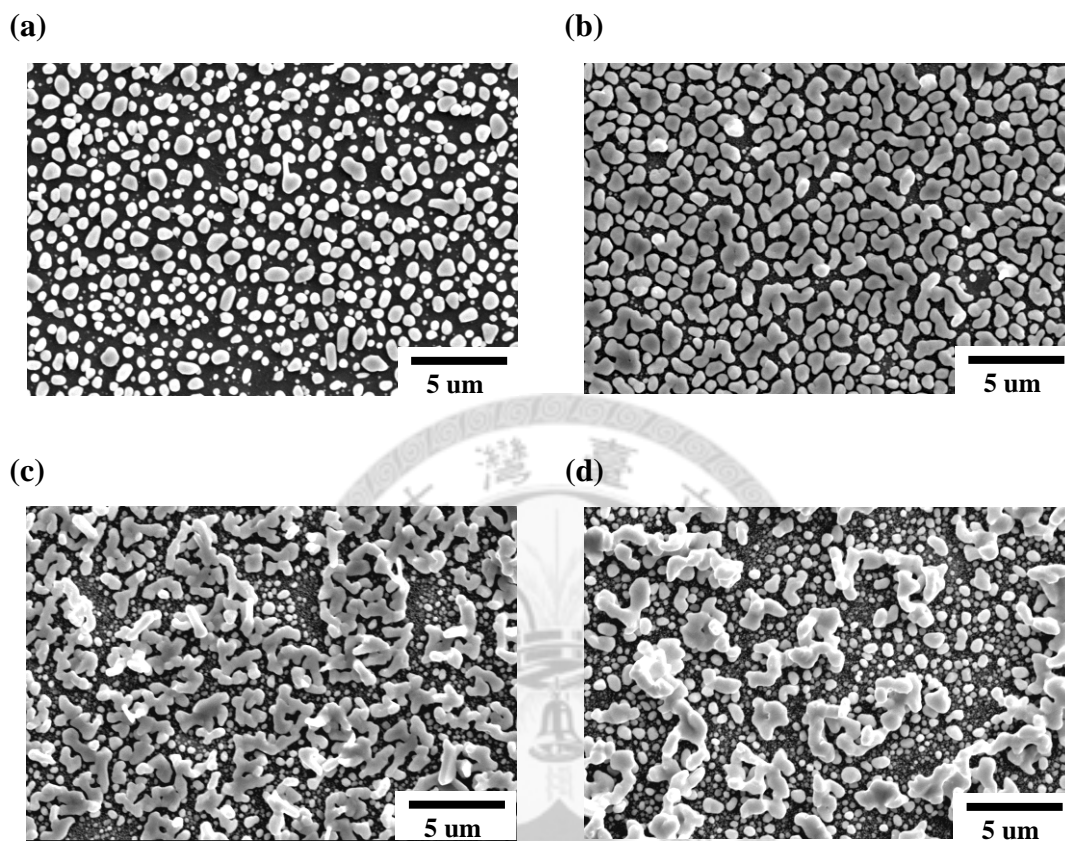


Fig. 4-38 SEM micrographs of the In electrodeposits on a tin oxide electrode. The imposed potentials were (a)  $-0.93$ , (b)  $-0.96$ , (c)  $-1.00$ , and (d)  $-1.05$  V for 1 min

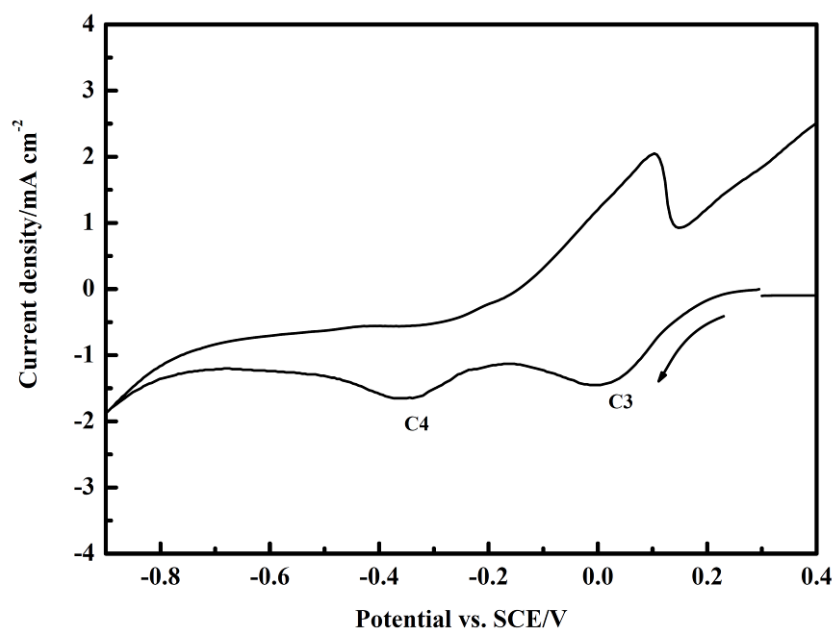


Fig. 4-39 Cyclic voltammograms on a tin oxide electrode in the solution composed of 11mmol L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> + 500 mmol L<sup>-1</sup> KCl

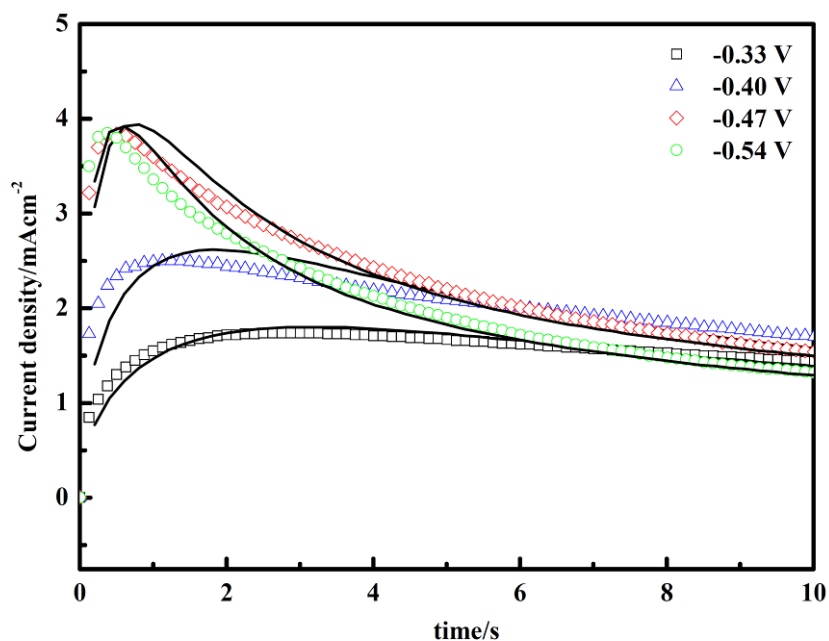


Fig. 4-40 The potentiostatic current density transients for the deposition of Cu on tin oxide electrode at different potential, ( $\square$ ) $-0.33$  V, ( $\triangle$ ) $-0.40$  V, ( $\diamond$ ) $-0.47$  V, ( $\circ$ ) $-0.54$  V. The corresponding fitting results are shown in solid line

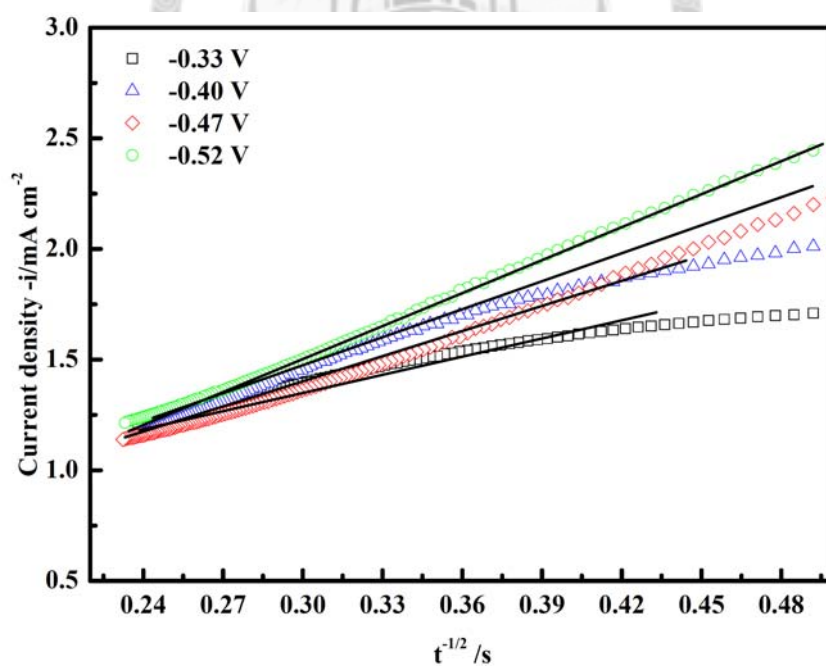


Fig. 4-41 The falling part of the current density transients for the deposition of Cu from Fig. 4-40, according to the Cottrell's equation linearity for diffusion controlled. The symbols are experimental values and the lines represent the linear adjustments

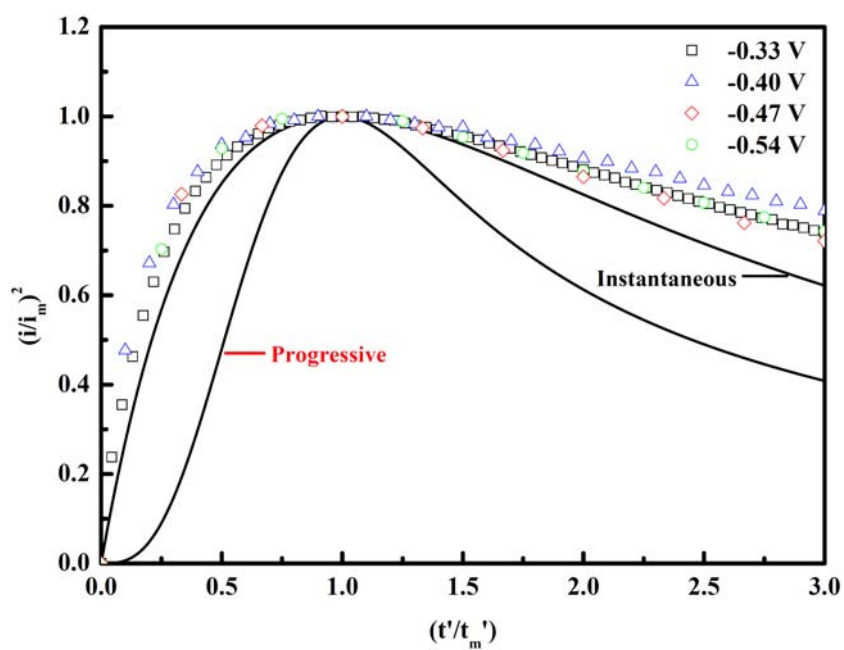


Fig. 4-42 A comparison of the theoretical non-dimensional plots,  $(j/j_m)^2$  vs.  $(t'/t_m')$  for instantaneous equation and progressive equation (solid line) nucleation with experimental data of the potentiostatic transients from Fig. 4-40. The imposed potentials were: ( $\square$ ) $-0.33\text{ V}$ , ( $\triangle$ ) $-0.40\text{ V}$ , ( $\diamond$ ) $-0.47\text{ V}$ , ( $\circ$ ) $-0.54\text{ V}$

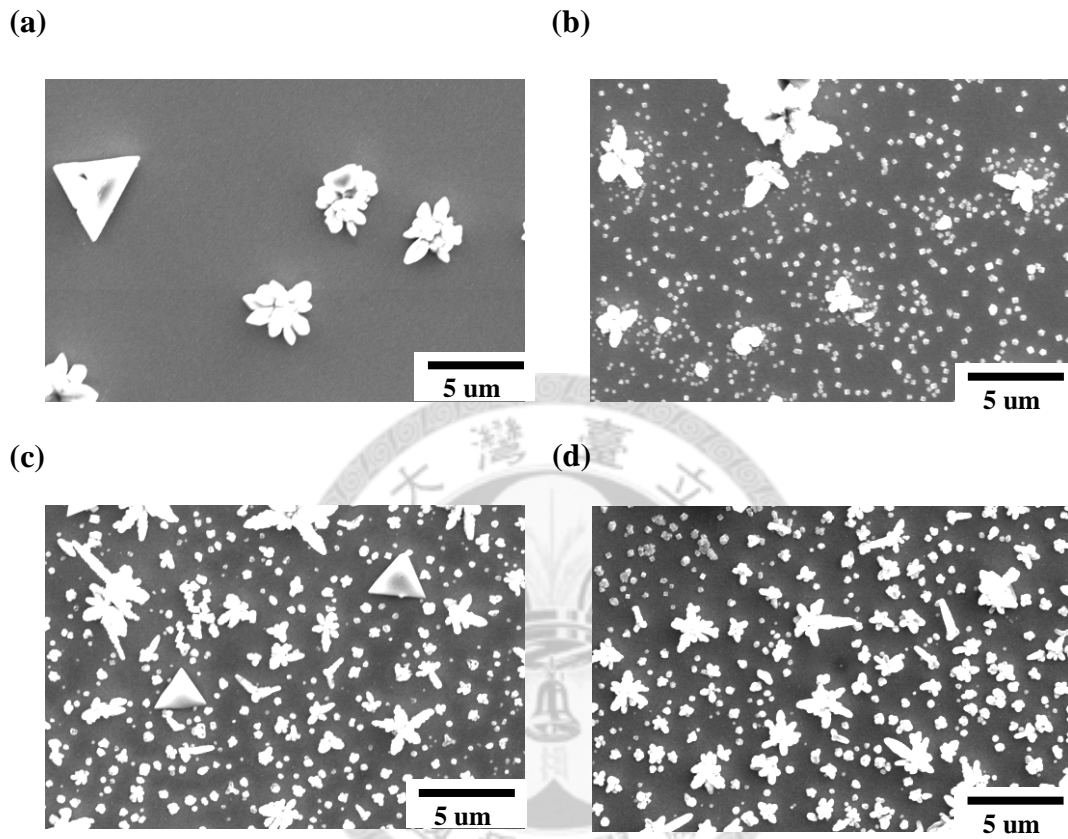


Fig. 4-43 SEM micrographs of the Cu electrodeposits on a tin oxide electrode. The imposed potentials were (a)  $-0.33$  V, (b)  $-0.40$  V, (c)  $-0.47$  V, and (d)  $-0.54$  V for 1 min

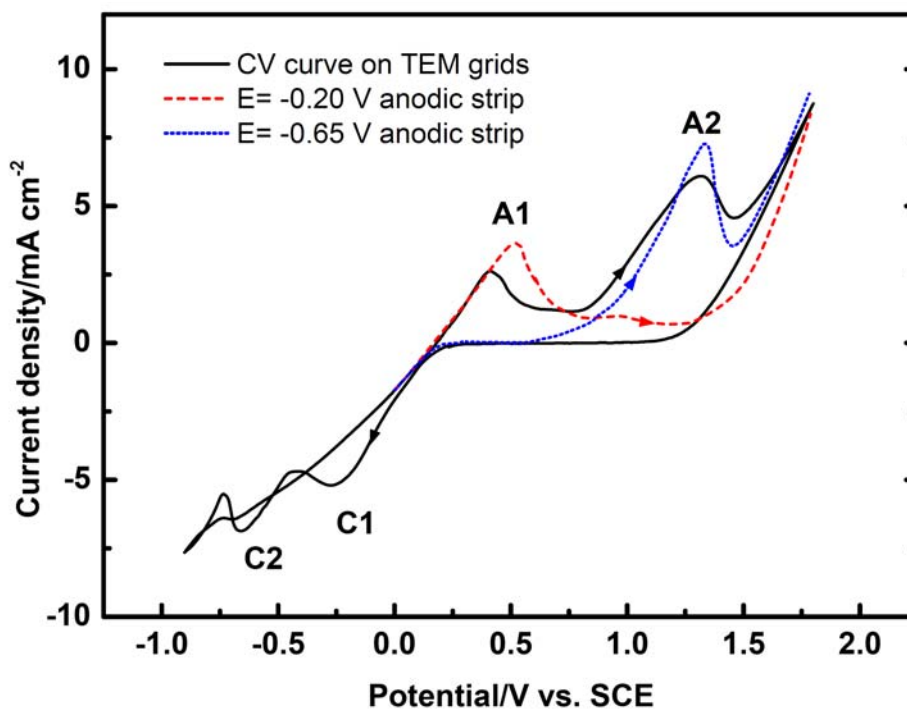


Fig. 4-44 Cyclic voltammograms for the carbon-coated nickel TEM grids in contact with the plating solution employed for  $\text{CuInSe}_2$  deposition (black solid line). This solution composed of  $13 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ ,  $27 \text{ mmol L}^{-1} \text{ InCl}_3$ ,  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$  and  $300 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ . Also shown are anodic stripping of potentiostatical ED deposits at  $E = -0.2 \text{ V}$  (red dash) and  $E = -0.7 \text{ V}$  (blue dot) acquired in the same plating solution.



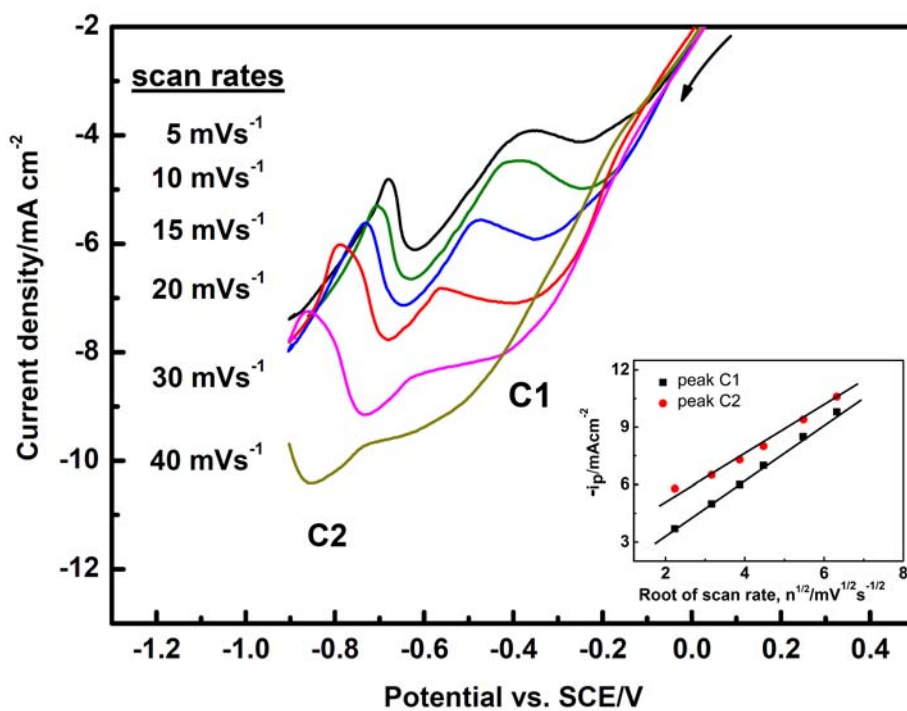


Fig. 4-45 Cathodic branches of the CVs for CuInSe<sub>2</sub> deposition at various scan rates.

The insert shows the peak current density as a function of scan rate ( $v^{1/2}$ ) for peak C1 and C2

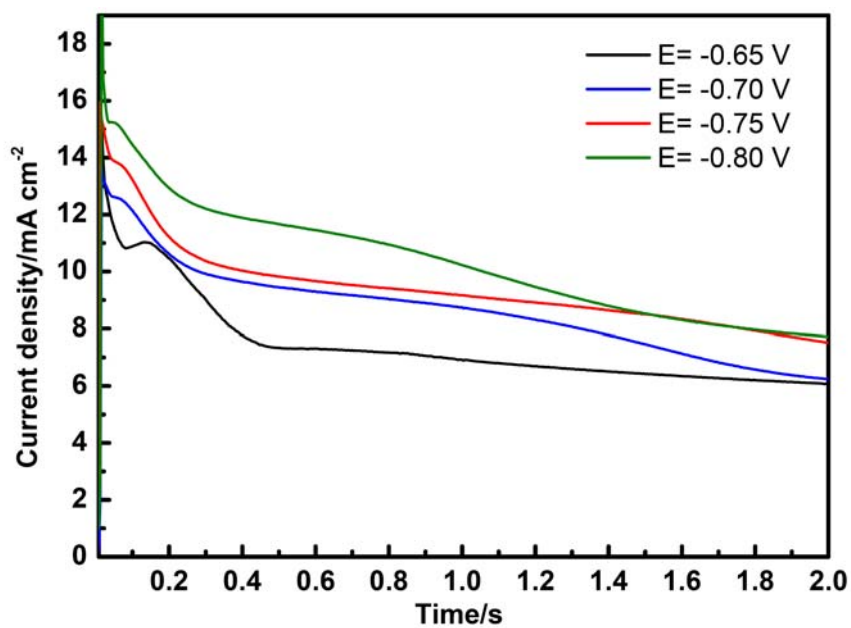
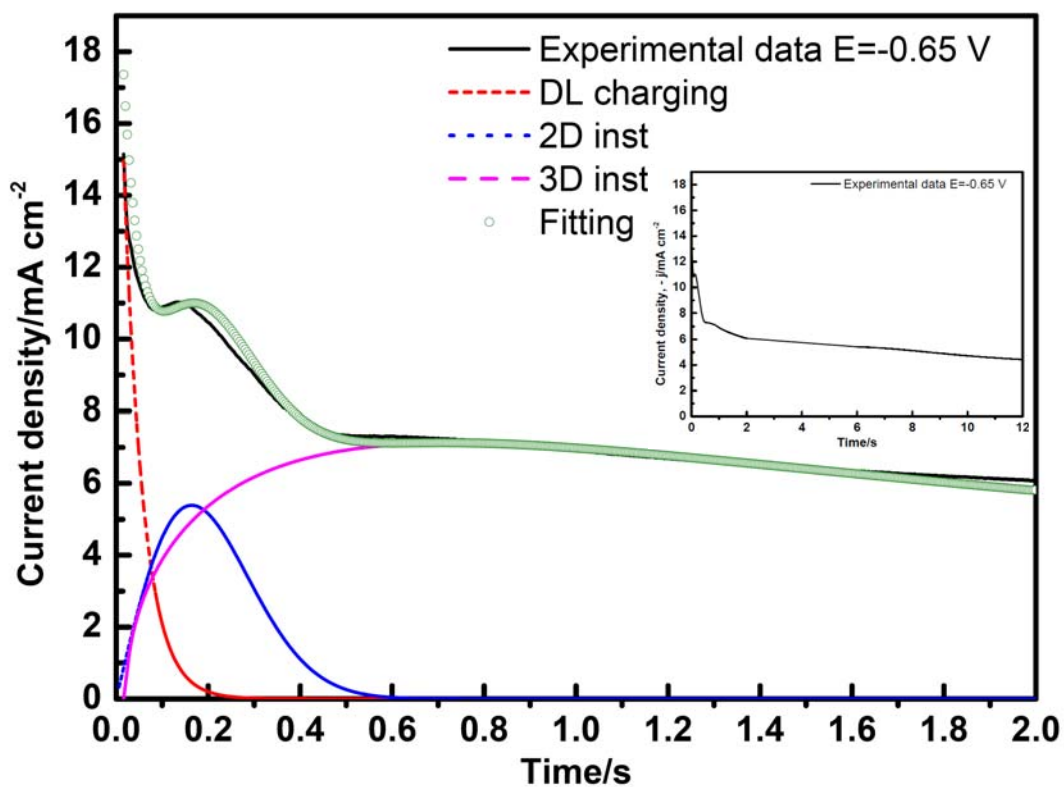


Fig. 4-46 The current density transients for the deposition of CuInSe<sub>2</sub> on carbon-coated nickel TEM grids at different potentials

(a)



(b)

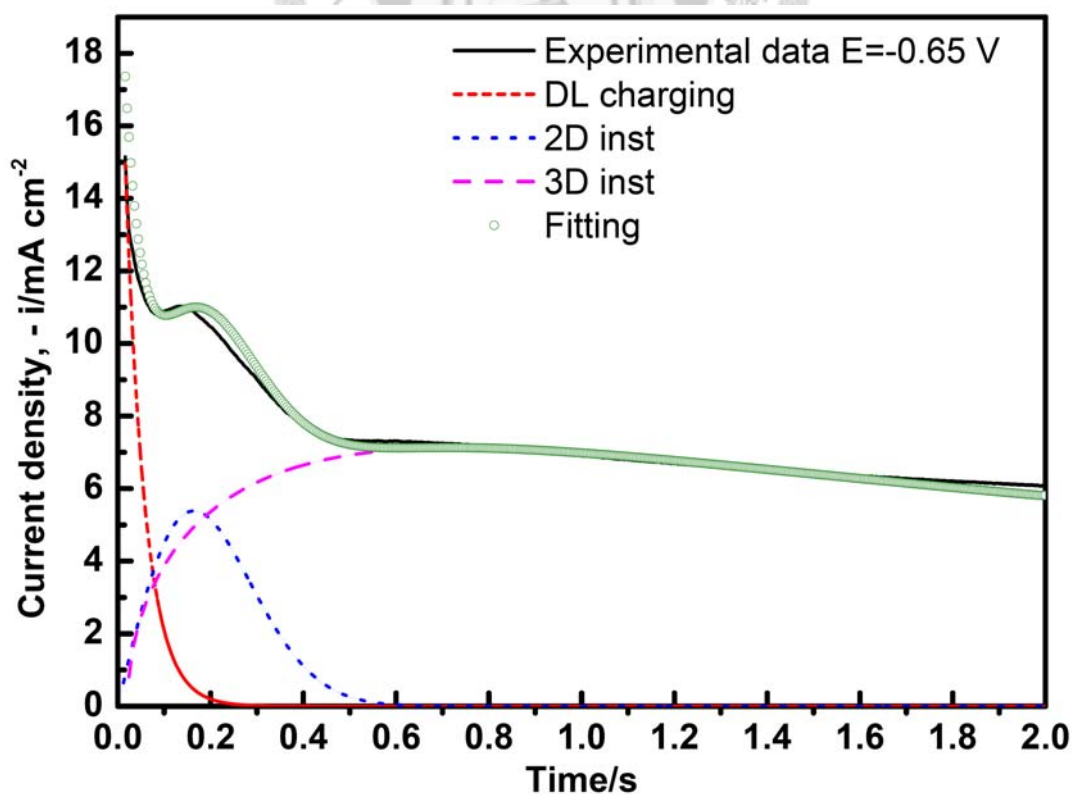


Fig. 4-47(a) The current density transients for the deposition of  $\text{CuInSe}_2$  on carbon-coated nickel TEM grids at different potentials. (b) The current transient fitting results (green circle) for experimental data of  $E = -0.65$  V (black solid line) and a corresponding deconvoluted nucleation curve including DL charging (red short dash), 2D instantaneous nucleation (blue dot), and 3D instantaneous nucleation (pink dash). All the simulated parameters are shown in Table 4-16. The insert in Fig. 4-47(a) shows the current transient results for experimental data of  $E = -0.65$  V with longer record time



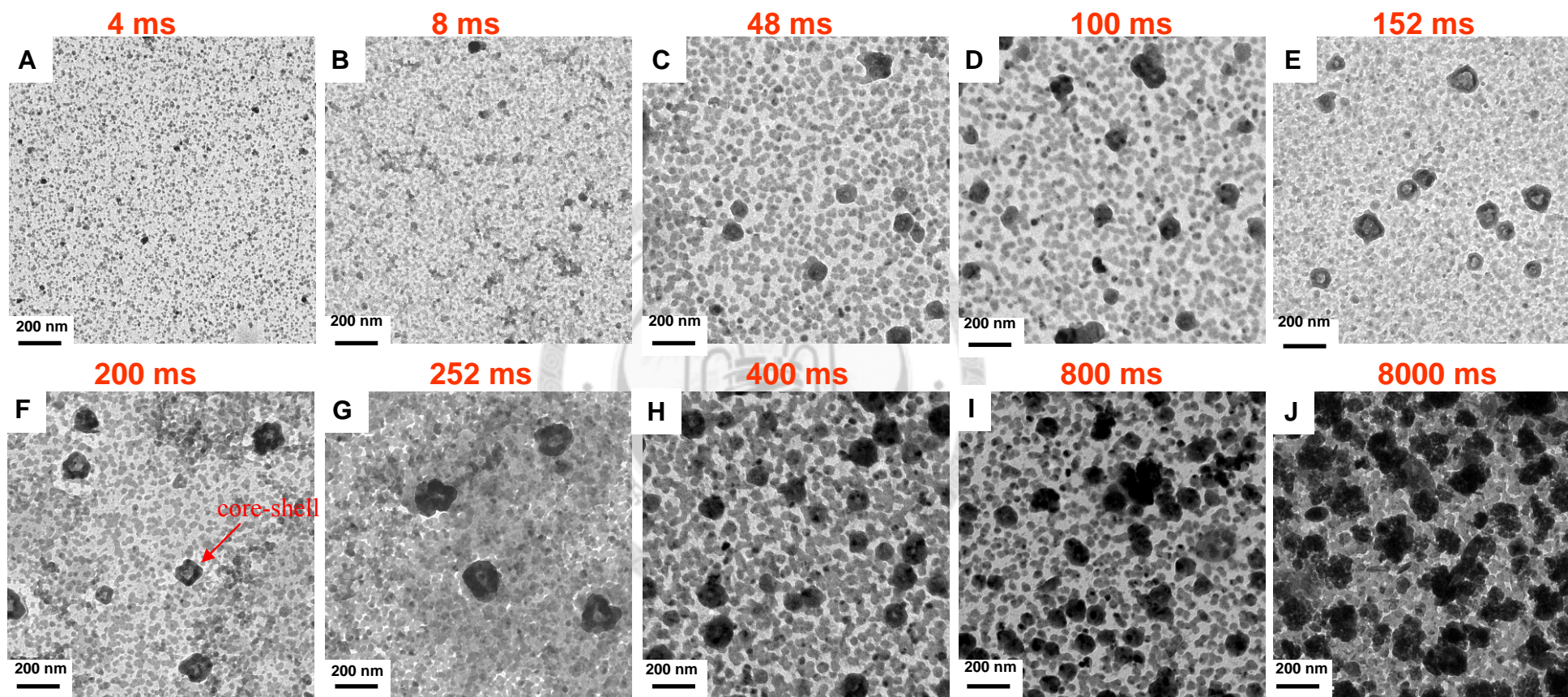


Fig. 4-48 TEM bright field images of CuInSe<sub>2</sub> deposited on carbon-coated nickel TEM grids at E = -0.65 V, growth time varied from 4 ms to 8000 ms. All images with a scale bar of 200 nm

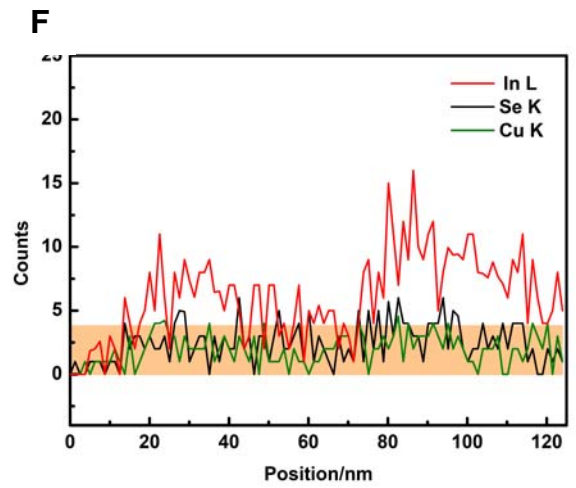
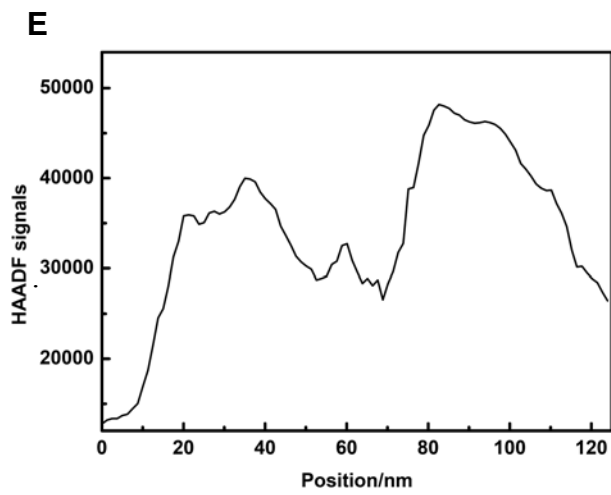
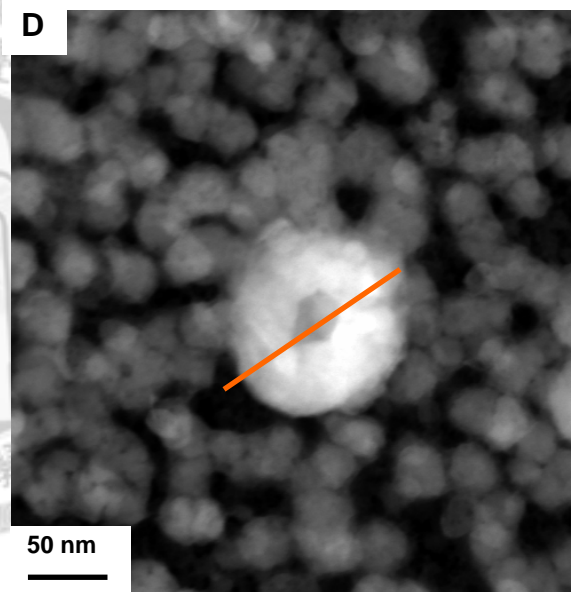
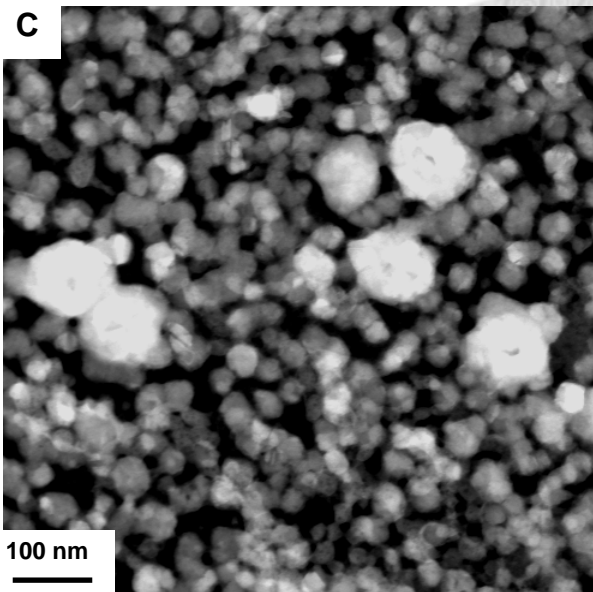
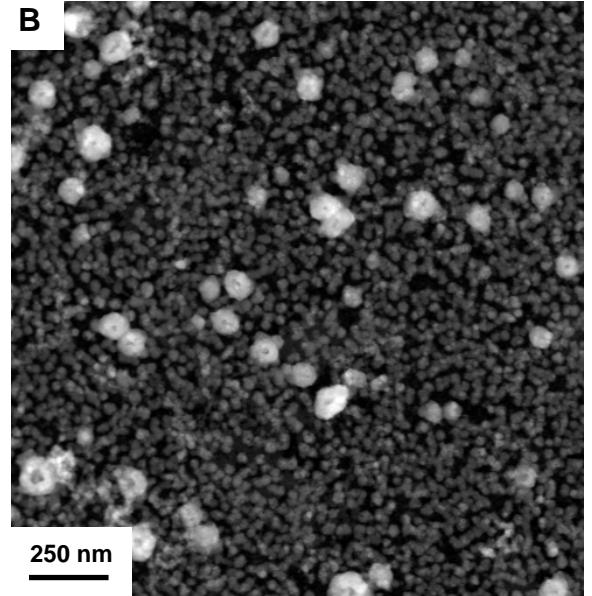
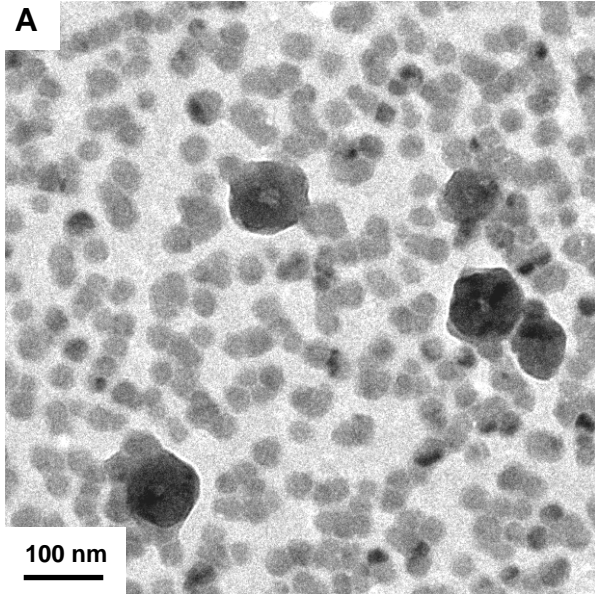


Fig. 4-49 CuInSe<sub>2</sub> deposited on carbon-coated nickel TEM grids at E= -0.65 V after 48 ms shows a smaller uniform-distributed particles and larger core-shell structure. (a) In TEM bright field image. (b)~(d) HAADF images with different magnification. (e)~(f) HAADF signals and EDS line profiles taken from fig. 4D

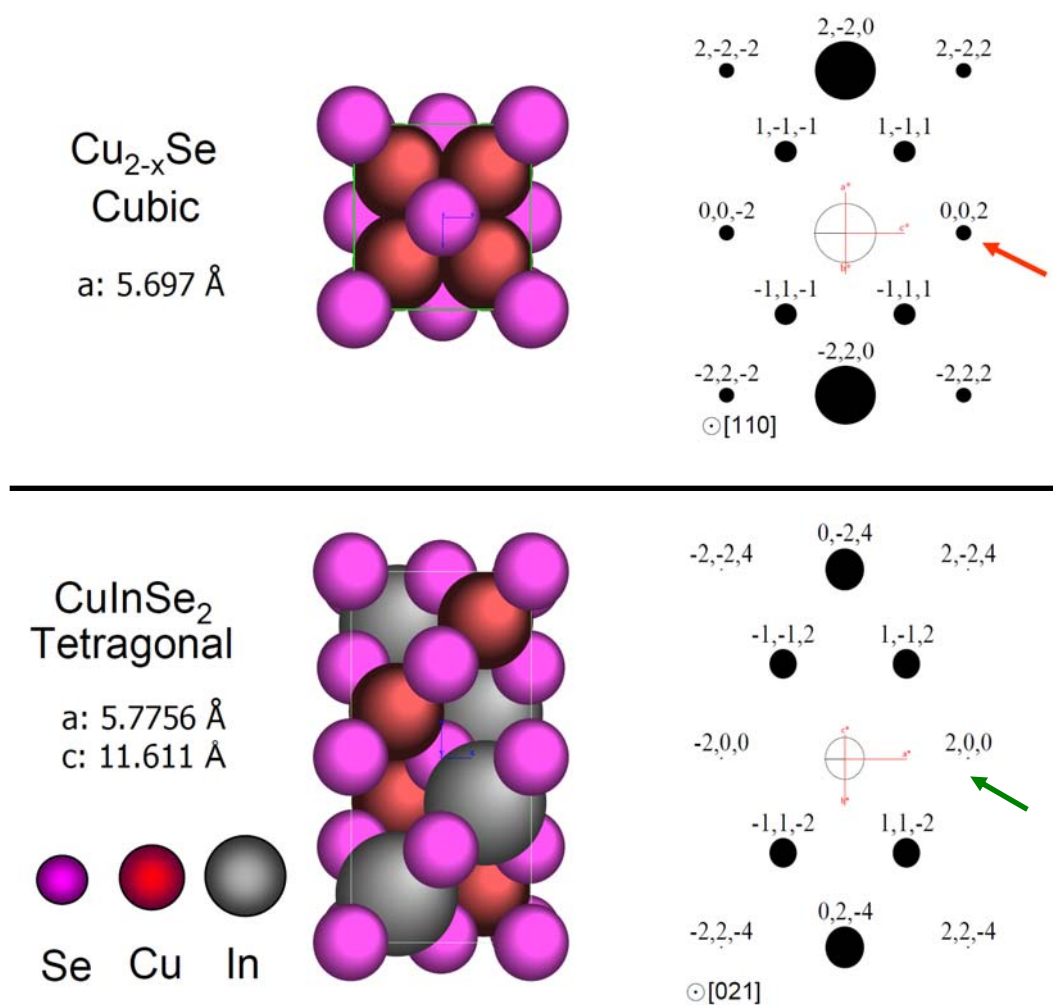


Fig. 4-50 Schematic crystal structure and corresponding reciprocal lattice of Cu<sub>2-x</sub>Se and CuInSe<sub>2</sub>. The plane (002) of Cu<sub>2-x</sub>Se denoted by red arrow and plane (200) of CuInSe<sub>2</sub> denoted by green arrow is used for identification of this both structure

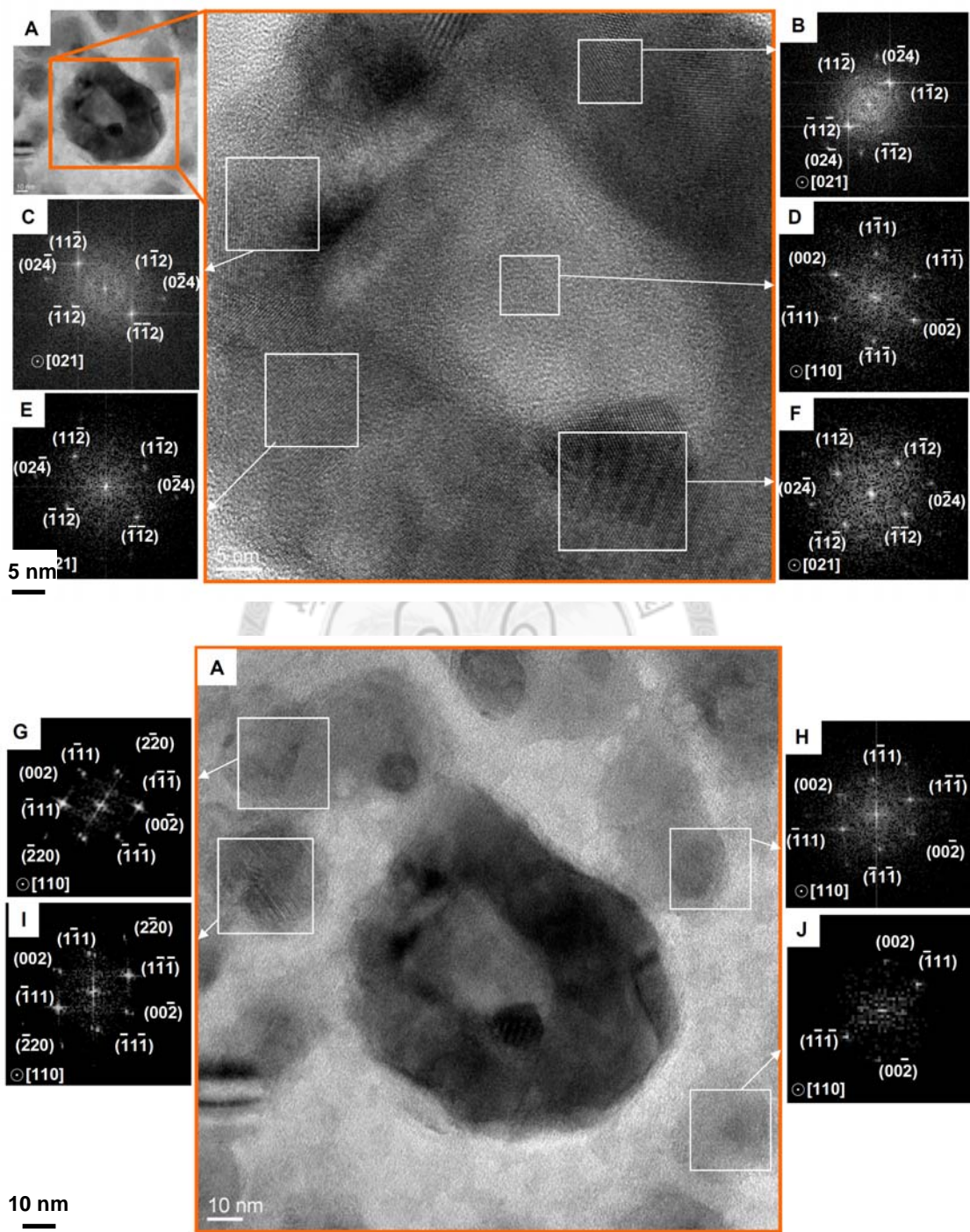


Fig. 4-51 (a) HRTEM images of core-shell structure deposited on carbon-coated nickel TEM grids at  $E = -0.65$  V, growth time was 45 ms. (b)-(j) The images of the respective fast Fourier transforms in fig. 6(a)



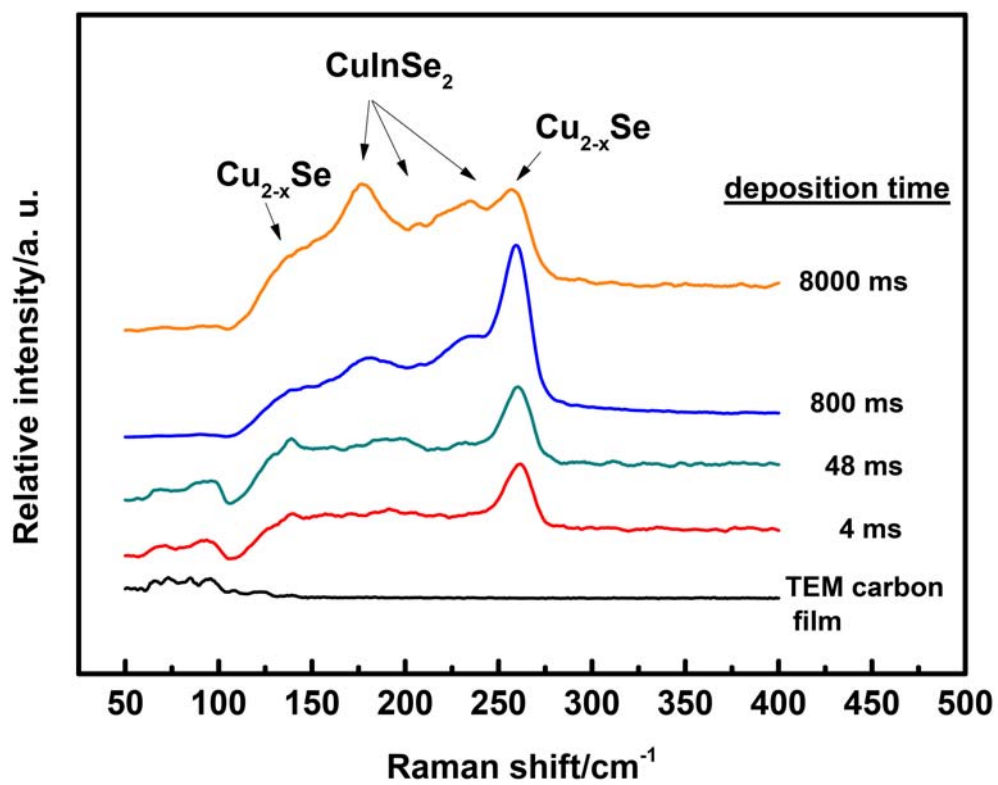


Fig. 4-52 Raman spectrums of electrodeposited films at  $E = -0.65$  V, growth time varied from 4 ms to 8000 ms

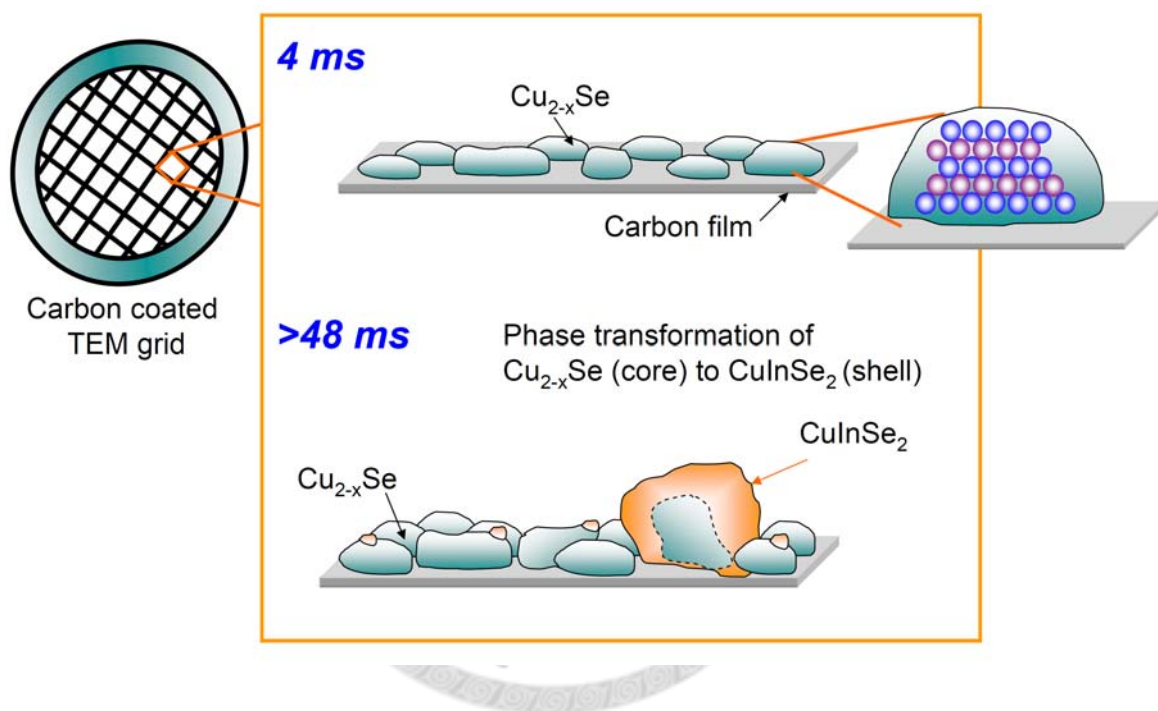


Fig. 4-53 Schematic diagram of  $\text{CuInSe}_2$  nucleation and growth model on carbon-coated nickel TEM grids

## 第五章 結論

本論文中建立了於  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{KCl}$  水溶液中電鍍  $\text{CuInSe}_2$  化合物薄膜製程，並詳細地探討溶液中導電鹽濃度對所製備之電鍍 CIS 薄膜材料特性與電鍍液穩定性之影響；另外，為了製作出平整且合乎計量比之 CIS 鍍層，不同濺鍍製程之 Mo 電極、Mo 電極前處理、及多段電位電鍍對該電鍍 CIS 鍍層的各種效應也被分析與評估，最後並嘗試利用於 TEM 碳膜上方直接進行電鍍 CIS 薄膜，並輔以計時電流曲線為基礎對 CIS 化合物成核過程做探討，歸納出其成核模型可能為 2D-3D 混合模型。現將實驗中主要的結論整理條列如下：

- (1) 利用電化學陰極沉積法在室溫下於  $11 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+} + 25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ In}^{3+} + 24 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3 + 0 \sim 500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  水溶液中 (pH 值為 1.55)，能方便、快速且簡單地將 CIS 薄膜電鍍於電極上。從 EDS、XRD 及電化學循環伏安測試結果發現，電鍍液中的 KCl 濃度高低會對其電鍍 CIS 表面形貌、成份、結晶構造產生重要的影響，以  $500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  濃度下所沈積之 CIS 鍍層，表面最為鬆散並呈樹枝狀成長，且鍍層中 Cu、Se 含量較高，於此電鍍液系統下，鍍層成份偏離劑量比， $0 \sim 300 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  濃度下，則可以獲得平整緻密且合乎成份的 CIS 鍍層，然而在  $0 \sim 200 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  濃度下，電鍍液經 36 小時會發生沉澱，因此最佳的條件設定在  $300 \text{ mmol L}^{-1}$ 。
- (2) 從溶液穩定度觀察指出，添加  $0 \sim 200 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  濃度下之 CIS 電鍍液隨靜置時間增加，在 36 小時會於水溶液中生成白色沉澱物，此沉澱物主要為含銻硒氧之化合物，XRD 顯示此沉澱物含有  $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  等相；只要藉由添加  $300 \sim 500 \text{ mmol L}^{-1}$  之 KCl 有助於生成  $\text{InCl}_n^{3-n}$  於水溶液中，可有效的減少銻硒氧化合物析出於電鍍液中，提升溶液使用期限。
- (3) 由實驗結果可知，濺鍍功率控制在  $115 \sim 170 \text{ W}$  間之 Mo 薄膜為 BCC 結構，而在  $100 \text{ W}$  時為介穩態的 FCC 結構，此介穩態 FCC 結構對後續的電鍍 CIS 附著性有不利的影響。另外在濺鍍功率  $115 \text{ W}$  及 Ar 分壓  $11 \text{ mTorr}$  所得到的 Mo 電極上進行後續電鍍 CIS 薄膜，可以獲得平整、緻密、無氫氣孔之 CIS 薄膜，有助於提高吸收層的品質，可能原因在於此製程所獲得的 Mo 電極具

有較高的氧含量(24.6 at%)並造成較低的析氫效率，因此 Mo 電極上之 CIS 具有較少的氫氣孔，而此電極具有較高的未補償電阻，造成真實電極過電位較低也是造成鍍層較為平整的另外一個原因。此條件下所獲得之 CIS 薄膜經過後續硒化處理，可成長成連續、大晶粒尺寸、並有效抑制 MoSe<sub>2</sub> 生成的 p 型 CIS 薄膜；反之，一個結構鬆散、多氫氣孔的 CIS 薄膜在經過硒化熱處理後，會成長成不連續、附著性差、且有高達 500 nm 之 MoSe<sub>2</sub> 於 CIS/Mo 介面生成。

- (4) 本論文另外提出一個新的概念，即針對 Mo 電極基板監控其於電鍍液中之 OCP 變化。實驗結果顯示隨著濺鍍 Mo 電極參數的不同，電極放置於電鍍液中的 OCP 也會隨之作系統性的變化，即濺鍍功率越高或製程壓力越小，OCP 電位越大，反之亦然。而電鍍 CIS 薄膜的成份與形貌剛好也隨著濺鍍 Mo 電極參數做系統性的改變，即濺鍍功率越高或製程壓力越小，表面越不平整且 Cu/In 比越小，反之亦然。也就是說，電鍍開始前若能對 OCP 做有規劃性的統計與測量，可以提前得知鍍後薄膜的結果，以提升製程良率與品質。
- (5) 不同 Mo 電極之鈍化前處理被證實對電鍍 CIS 薄膜成長形貌也有重要的影響，因為其鈍化膜造成未補償電阻值  $R_u$  的變化，可能導致真實電極電位的改變，因而影響定電位電鍍 CIS 之薄膜成份與表面形貌。縱觀三項電極前處理方式：酸浸置、熱氧化、MoO<sub>x</sub>/Mo 雙層結構，以 0.7 mol L<sup>-1</sup> 之 HCl 酸浸置 5~10 分鐘最能有效提升表面形貌，並且不明顯提升未補償電阻，而過度氧化的鈍化處理，如本論文中的濺鍍 MoO<sub>x</sub> 層，反而會喪失其電極特性，不是理想的前處理方式。
- (6) 透過三段電位電鍍 -0.0 V (5 s) + -0.5 V (30 s) + -0.6 V (600 s)，於第 1 及第 2 段製作出可取代類似於 Mo 鈍化膜效果之 Cu<sub>2-x</sub>Se 初鍍層。利用此方法同樣可製作平整緻密之 CIS 電鍍薄膜，並克附鈍化膜電極之未補償電阻的問題，此初鍍 Cu<sub>2-x</sub>Se 可於後續硒化退火處理後消除。然而初期成長之 Cu<sub>2-x</sub>Se 薄膜為針狀鬆散結構，因此在第 1 及第 2 段之低電位( $E_{app}$ )處理時間不宜過長，此外於低電位下，還可幫助電解質中雜質金屬離子析出，提升後段吸收層之純淨度。

(7) 本實驗成功利用 TEM 碳膜上直接電鍍 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜，並透過 TEM 觀察與電化學分析技巧，包含了循環伏安法及計時電流法，對 CuInSe<sub>2</sub> 系統的電化學結晶行為作完整討論，實驗結果顯示單純 Cu 與 In 金屬電鍍具有 3D 瞬時成核的行為。而在 CuInSe<sub>2</sub> 之共鍍系統中，電位範圍 -0.65 至 -0.80 V 內，其計時電流曲線則呈現特殊的 3D-2D 混合行為；除此之外，實驗結果亦顯示在電鍍初期，CuInSe<sub>2</sub> 三元共鍍系統的電化學結晶行為主要是透過，在 4 ms 內直接生成 Cu<sub>2-x</sub>Se 後，當電極表面 Cu<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 濃度下降後，再誘發 In<sup>3+</sup> 的還原，並以 CuInSe<sub>2</sub> 結構包覆在 Cu<sub>2-x</sub>Se 核外為成核機構，這項結果透露出電鍍 CIS 薄膜常混有 Cu<sub>2-x</sub>Se 二次相除了生成過電位較 CIS 低的原因之外，電極表面相對反應離子濃度(Cu<sup>2+</sup>、In<sup>3+</sup>、H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>)也是主導因素之一，而考慮到離子濃度，則又會回想到 4-1 節所討論的 Cl<sup>-</sup> 離子效應，當 Cl<sup>-</sup> 離子過多的情況下，因為 Cu<sup>2+</sup> 與 Cl<sup>-</sup> 的穩定常數 logβ 為(CuL 0.98; CuL<sub>2</sub> 0.69; CuL<sub>3</sub> 0.55; CuL<sub>4</sub> 0.00)而 In<sup>3+</sup> 與 Cl<sup>-</sup> 為(InL 1.42; InL<sub>2</sub> 2.23; InL<sub>3</sub> 3.23)，In 錯合物較為穩定，因此 Cu<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 在高濃度的 KCl 下，相較於低濃度 KCl 可以還原量更多，CIS 鍍層中的 Cu、Se 成分會越高。最後，對這個論文做一個簡單的結論，想要控制好 CIS 鍍層成分，除了必須反應離子濃度外，Cl<sup>-</sup> 離子濃度、施加電位以及未補償電阻都必須加以考量，而這幾項都是環環相扣，互相牽動的；如果要得到好的 CIS 薄膜形貌，降低析氫、未補償電阻導致真實電位的改變則是必須考慮的重點，未補償電阻改變可能的原因則包含了 Mo 電極製程、Mo 電極前處理及不同 Cl<sup>-</sup> 離子的添加量。

。

## 第六章 未來展望

謝謝老師還是讓我畢業，謝謝老師很辛苦的替整個研究尋找經費，謝謝老師讓我完全自由的發展這個主題，謝謝老師因為商業機密不跟我講人家怎麼做的，謝謝老師幫我建立自信心，我深深覺得我的人格特質除了在語文與口說方面沒有長進外，其他部分在這段期間成長不少。

這篇論文所寫的實驗參數是實驗室最新的結果，現在仍在持續的改良與修正中，一年前這篇論文開始寫之後，實驗室建立了新的硒化爐與硒化條件，論文發了兩篇，也發生了很多改變觀念的研究結果，對這塊領域還是充滿未知，而在製程方面鐵定有哪些地方跟研究先進不同，所以實驗室的電池效率仍做不好。

最後這個部份留給實驗室的學弟妹，我得告訴你們我對這個主題的看法，你們可以不相信我這段說法，因為這個領域我覺得還是太亂了，你們照著我的說法走很有可能是錯的，就像以前教你們做實驗，總是改來改去，搞到自己好像也沒甚麼威信實在是很頭痛，所以最後索性就都單兵作業了，這不像鐵的相變態這麼廣為人知，你們問我問題也沒辦法告訴正確的答案，不過看這本論文至少可以得到我對這一個階段的小結與方向。首先要把電鍍 CIS 系統與濺鍍、蒸鍍、化學塗布給區隔開來，不要把其他製程的論文奉為聖經來看，尤其是在硒化這塊只能僅供參考。再來你們看論文的時候先挑有做出效率的團隊看，從他們的論文切入或是複製，盡量避免參考只做前半段製程的文章，不是說這種文章品質不好，像是我自己也是發表這種做一半的文章，所以最清楚和那種發表元件效率的團隊差距有多大，舉個簡單例子，你沒有做出好的電池效率，你永遠不知道你現在做的吸收層成分到底合不合乎要求，效率到底好不好，而成分的測量跟設備與操作方式都有關。最後，苦差事都幫你們做完了，你們應該沒甚麼藉口說實驗設備跟不上，你們畢業前應該要做出比現在更好的效率才行。

圖 6-1 是一個月前最新做的電池效率，兩個條件，一個是用比較緻密的 CIS 鍍層參數作的元件，另外一個則是比較鬆散的鍍層參數所製作的，相對應的 SEM 照片如圖 6-2 所示，而此二者之實驗參數是：

- (1) Mo 利用 RF 濺鍍，90 W(兩吋靶)、3 mTorr(Ar)，基板不加熱，表面經過酸浸處理 1 min。(可參考 4-3 節)

- (2) 電鍍液為  $13 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ ,  $27 \text{ mmol L}^{-1} \text{ InCl}_3$ ,  $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ ,  $300 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  水溶液中進行電鍍，電鍍時間 600 秒，pH 調控在 1.55，鍍浴溫度為室溫且不攪拌，定電位控制於  $-0.7 \text{ V(SCE)}$ 。
- (3) 硒化用新的硒化爐作的，基板溫度  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ，Se 源溫控  $315 \text{ }^\circ\text{C}$  持續揮發於硒化過程，時間 30 min，升溫曲線可以參考第三章，在硒化前會抽到  $10^{-5} \text{ torr}$  後便關閉閥門，以真空的環境下硒化，沒有持續抽真空，。
- (4) CdS 製程可參考第二節，這個是這幾年來幾乎沒有變動的製程。
- (5) i-ZnO 利用 RF 濺鍍，120 W(四吋靶)、2 mTorr (Ar:O<sub>2</sub>=10:1)，機板不加熱，厚度在 80 nm。
- (6) AZO 利用 RF 濺鍍，130 W(四吋靶)、3.4 mTorr (Ar)，基板加熱  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ，試片位置必須向幫浦端偏離中心 7 ~ 8 cm 電性最好(奈米中心機台)，這可能是 doping Al 被擊發後掉落分布不均勻所造成的，WD 約為 7 cm，厚度在 500 nm。你們必須注意昇美達的靶材電性比較好，但是光性較差，光性差的原因可能是因為奈米中心這台的控氧有問題，導致無法在做 AZO 的時候通入極少量的氧來提升光學性質。
- (7) 上電極用 SEM 室的 Pt。
- (8) 另外對照組之鬆散 CIS 鍍層除了在步驟(2)使用  $500 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$  外，其餘參數一樣。

從結果可以知道比較好的效率可以到 3.26%，鬆散的則只有 0.39%，不過不是每一顆都這麼好，大概會有一個趨勢。從電池的開路電位  $V_{oc}$  以及  $V/I$  斜率來看，我認為電池的串聯電阻是太大的， $V_{oc}$  幾乎被吃了一半，而文獻中比較好的大概是在 0.5 V，而串聯電阻太大可能有很多原因，在此畫了一個表 6-1 方便透露出我的想法，第一個原因在於透明導電膜的電阻仍然太高，這比較好解決，如果能夠得到更穩定的機台，購買品質更好的 AZO 應該不是問題。第二個 i-ZnO 太厚也會造成串聯電阻太高，這很好解決鍍薄一點就好，不過太薄也會有太薄的問題，第三個原因，其他原因，可能來自於接面問題、是否需要元件退火、或是我根本到現在都還不知道的事情，這很麻煩，因為實驗室缺乏這方面的人才跟經驗。另外，完全取消 i-ZnO 這層的實驗也是做過的，預期他雖然可能效率沒有像文獻中有所提升，但至少可以降低串聯電阻，不過結果就是元件非常容易完全短

路，這大概就是電鍍 CIS 吸收層表面有過多缺陷所導致，雖然現在可以在初鍍試片上做到幾乎完美的平整覆蓋之鍍層，但是經過硒化以後就不是這麼能維持穩定的表面，常常會在某些試片上面看到少量的坑洞。這些坑洞猜測有可能是來自於(1)電鍍成分仍然未達到 In-rich 的情況，這跟 EDS 分析電壓有關；(2)硒化製程還不是最好，這會很難做也是我認為最關鍵的地方，因為這方面的文獻非常少，有效率的團隊也只是在論文的 section 2 草草帶過。如果可以解決這個問題，我想實驗室就可以走的更順暢。另外我必須要承認石墨盒不是一個好的方式，不要再走這條路，你要作元件就不能用石墨盒，兩個控制溫度的蒸鍍爐是目前來說比較有可能解決問題的方式，如果往後你們做了一兩年還是停留在這本論文中所告訴你們的作法而無改進，也許你們可以考慮用黃光製程鍍上  $\text{SiO}_2$  封住元件邊緣內一點及以外的部份，只露出要硒化的區域，之後在蝕刻掉，這是一個方向。 $\text{SiO}_2$  靶材已經準備好了。在此提出來的(1)跟(2)往往和電鍍的參數互相影響(ex: 薄膜應力、附著性等)，你們以後做實驗就能夠體會；(3)這個意見是來自於工研院邱秋燕博士，他們做電鍍 CIGS 早先我們很多年，效率也高，他們認為快速退火的時間必須要縮短至 3 分鐘，然後製程過程之中是通保護性氣體，使腔體內保持接近正壓，這個建議非常好，而實驗室現在的製程在硒化前會抽到  $10^{-5}$  torr 後便關閉閥門，以真空的環境下硒化，雖然沒有持續抽真空，但是在硒化整個過程整體的腔內氣壓只會因為 Se 揮發而提升到  $10^0$  torr 左右，仍然在負壓，環境壓力跟低熔點金屬 In、Se 的飽和蒸汽壓有十分大的關聯，因此熱處理時間太久及製程環境壓力可能就是造成鍍層中缺 In 及 Se 的原因之一。

最後提一下，如果實驗室有人想要走 CIGS 四元共電鍍，勢必是要使用 pH1 ~ pH7 的緩衝劑(ex: surfamic acid + potassium hydrogen phthalate)，而這些緩衝劑又不能具有強烈的錯合官能基，再加上幾乎所有的緩衝劑都會有 C 及 O 併入的問題，包括以上兩種，所以可能根本找不到合適的藥劑，我認為是無解，另外直接分開電鍍 Ga 或是使用真空製程補充 Ga 是比較合適的方法。另外，如果實驗室未來能夠把效率提升到 5%且穩定以後，可以考慮全部使用黃光製程來定義電池區域，也許效率可以再提升，現在之所以使用硬遮罩實在是有一些逼不得已的考量。



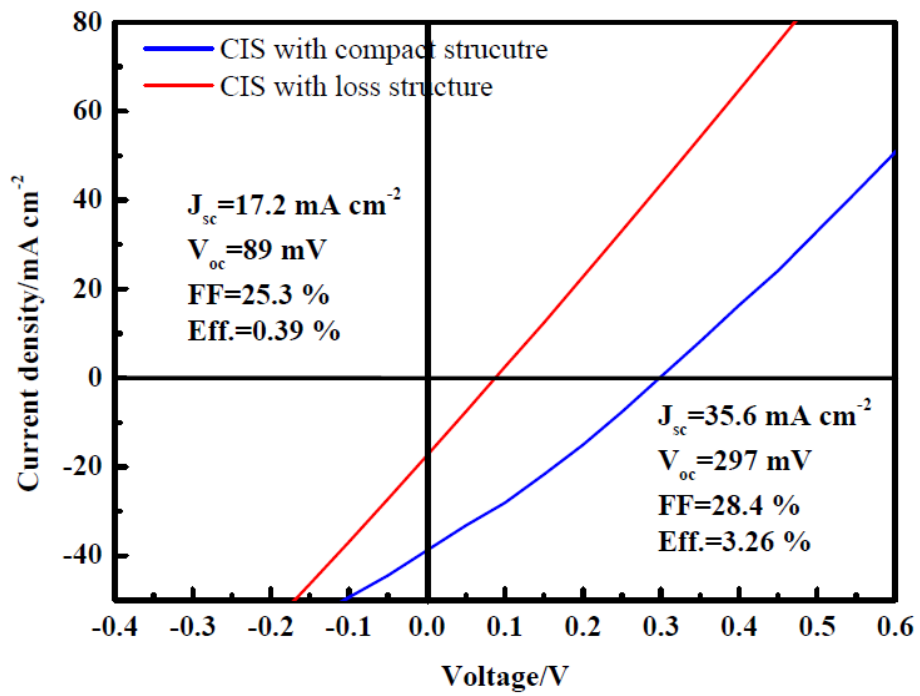
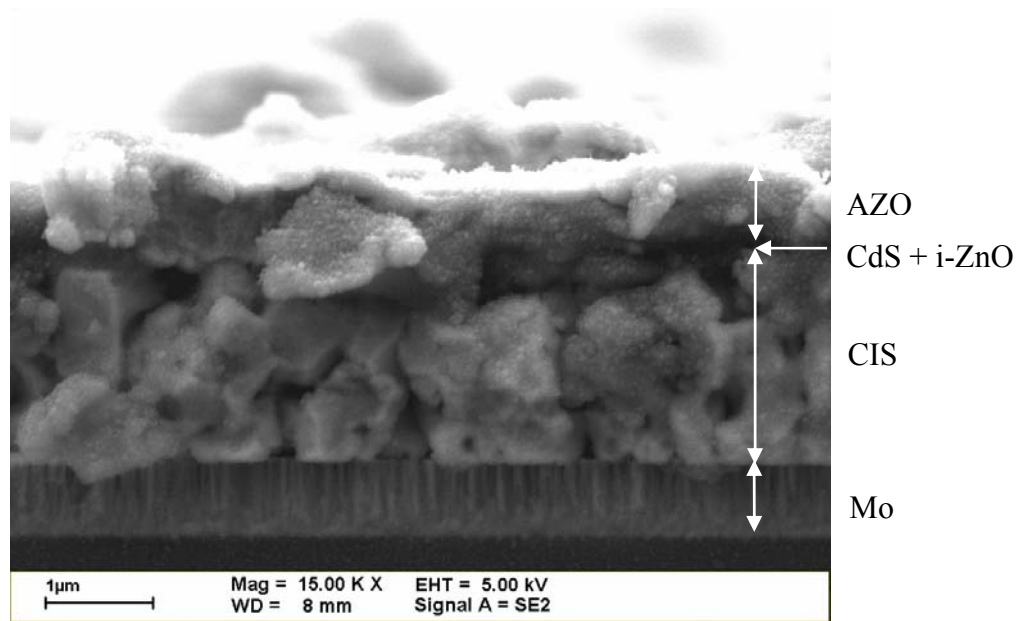


Fig. 6-1 ED CIS Cell efficiency compared between two adsorption layer processes: a compact structure process and a loss structure process

(a)



(b)

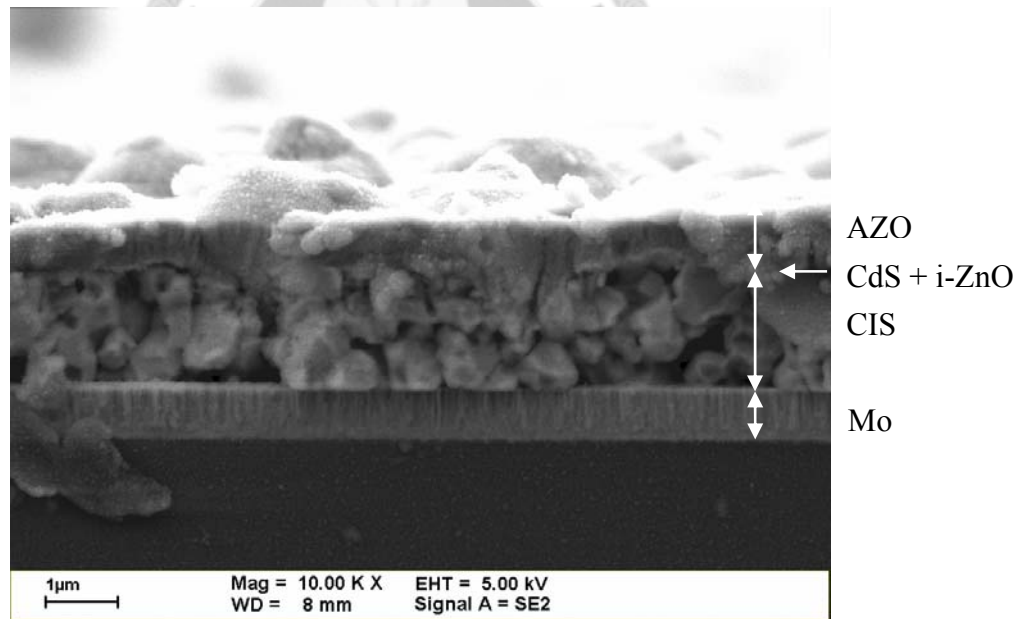


Fig. 6-2 SEM cross-sectional images of a ED CIS cell with compact structure process  
(a) ×1500, (b) ×1000 magnification

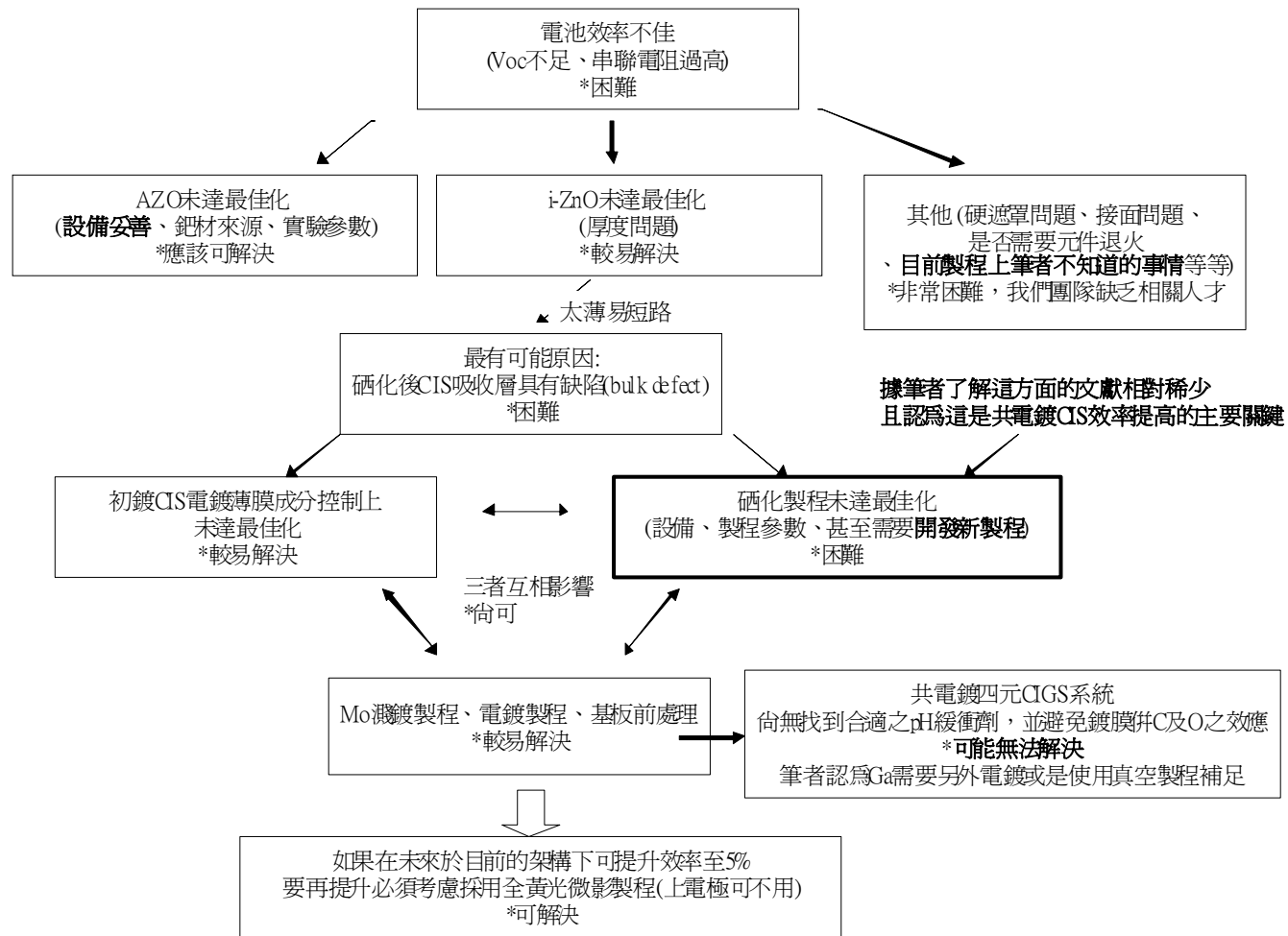


Table 6-1 Shareing experiences, something you must know

## 參考文獻

- [1] US. Department of Energy (DOE), Solar energy technology program, Multi year program plan 2008-2012, April 15, 2008.
- [2] L. Antonio, H. Steven, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, England, 2003. Chapter 13: Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Solar Cells.
- [3] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Prog. Photovoltaic: Res. Appl. 11 (2003) 225.
- [4] Q.J. Guo, S.J. Kim, M. Kar, W.N. Shafarman, R.W. Birkmire, E.A. Stach, R. Agrawal, H.W. Hillhouse, Nano Letters, 8 (2008) 2982.
- [5] R. Yanfa Yan, Noufi, M.M. Al-Jassim, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 205501.
- [6] S. Ishizuka, T. Yoshiyama, K. Mizukoshi, A. Yamada, S. Niki, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010) 2052.
- [7] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Solar Energy, 77 (2004) 739.
- [8] P. Jackson., D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Prog. Photovolt: Res. Appl. 19 (2011) 894.
- [9] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, A.N. Tiwari, Thin Solid Films, 480 (2005) 486.
- [10] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A.J. Kellock, S.J. Chey, V. Deline, A.G. Schrott, Adv. Mater. 20 (2008) 3657.
- [11] T.T. John, M. Mathew, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 89 (2005) 27.
- [12] D.L. Schulz, C.J. Curtis, R.A. Flitton, H. Weisner, J. Keane, R.J. Matson, K.M. Jones, P.A. Parilla, R. Noufi, D.S. Ginley, J. Electron. Mater. 27 (1998) 433.
- [13] S. Ahn, K.H. Kim, J.H. Yun, K.H. Yoon, J. Appl. Phys. 105 (2009) 113533.
- [14] T. Ren, R. Yu, M. Zhong, J. Shi, C. Li, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95 (2011) 510.
- [15] A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, F. Sanz, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1025.
- [16] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, Appl. Phys. Lett. 65 (2) (1994) 198.

- [17] A.M. Fernández, R.N. Bhattacharya, *Thin Solid Films*, 474 (2005) 10.
- [18] M. Kaelin, D. Rudmanna, F. Kurdesaua, T. Meyer, H. Zogga, A.N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 58 (2003) 431.
- [19] T. Nakada, K. Migita, S. Niki, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 4715.
- [20] D. Lincot et al., *Solar Energy*, 77 (2004) 725.
- [21] C. Sene, M.E. Calixto, K.D. Dobson, R.W. Birkmire, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 2188.
- [22] M.E. Calixto, K.D. Dobson, B.E. McCandless, R.W. Birkmire, *J. Electrochem. Soc.* 153(6) (2006) 1533.
- [23] R.N. Bhattacharya, J.F. Hiltner, W. Batchelor, M.A. Contreras, R.N. Noufi, J.R. Sites, *Thin Solid Films*, 361 (2000) 396.
- [24] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 16 (2008) 235.
- [25] S. Benka, *Phys. Today*, 38 (2002) 39.
- [26] M.A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 8 (2000) 127.
- [27] P. Benjamin, *The Voltaic Cell*, Wiley, New York, 1983.
- [28] A.V. Shah, R. Platz, H. Keppner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38 (1995) 501.
- [29] S.O. Kasap, *Optoelectronics and Photonics—Principles and Practices*, Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [30] T. Markvart, L. Castafier, *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation*, Elsevier Science, 2005.
- [31] M.A. Green, *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice*, Bridge Printery, Sydney, 1995.
- [32] J. Haynos, J. Allison, R. Arndt, A. Meulenberg, *Int. Conf. on Photovoltaic Power Generation*, Hamburg, (1974) 487.
- [33] BP Solar, *Data Sheet*, BP Saturn Solar Cells, (1997).
- [34] M.A. Green, A.W. Blakers, S. Narayanan, M. Taouk, *Solar Cells*, 17 (1986) 75.
- [35] J.M. Woodall, H.J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 379.
- [36] R. Hall, R. Birkmire, J. Phillips, J. Meakin, *Appl. Phys. Lett.* 38 (1981) 925.
- [37] A. Catakabi et al., *Proc. 16<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf.* (1982) 1421.
- [38] R. Mickelson, W. Chen, *Proc. 16<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf.* (1982) 781.
- [39] Y. Tyan, E. Perez-Albuerne, *Proc. 16<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*

- (1982) 794.
- [40] R.W. Collins, K. Vedam, Optical properties of solids: in Encyclopedia of Applied Physics, Wiley-VCH, New York, 1995.
- [41] R. Powell et al., U.S. Patent 5,945,163 (1999).
- [42] P.R. Somani, S.P. Somani, M. Umeno, A. Sato, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 083501.
- [43] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737.
- [44] M. Gratzel, Chem. Lett. 34 (3005) 8.
- [45] A.C. Arango, S.A. Carter, P.J. Brock, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1968.
- [46] J.E. jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B, 28 (1983) 10.
- [47] J.E. jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B, 29 (1984) 4.
- [48] J. Shay, J. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductor Growth, Electronic Properties, and Application, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [49] J.C. Bernede, N. Hamdadou, A. Khelil, J. Electron Spectrosc. 141 (2004) 61.
- [50] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes, Phys. Status Solidi B, 245 (2008) 1772.
- [51] N. Nakayama, K. Ito, Appl. Surf. Sci. 92 (1996) 171.
- [52] R.A. Wibowo, E.S. Lee, B. Munir, K.H. Kim, Phys. Status Solidi A, 204 (2007) 3373.
- [53] L. Kazmerski, F. White, G. Morgan, Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 268.
- [54] T. Gödecke, T. Haalboom, F. Ernst, Z. Metallkd. 91 (2000) 622.
- [55] H. Neumann R.D. Tomlinson, Solar Cells, 28 (1990) 301.
- [56] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 57 (1998) 9642.
- [57] S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, Prog. Photovolt: Res. Appl. 18 (2010) 453.
- [58] M.B. Ård, K. Granath, L. Stolt, Thin solid films, 361-362 (2000) 9.
- [59] M.A. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, R. Noufi, Proc. 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1997) 359.
- [60] D.W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (1997) 3044.
- [61] L. Kronil, D. Cahen, H.W. Schock, Adv. Mater. 10 (1998) 31.
- [62] T. Nakada, D. Iga, H. Ohno, A. Kunioka, Jpn. J. Appl. Phys. 1 (1997) 732.

- [63] B. Basol, V. Kapur, C. Leidholm, A. Halani, Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1996) 157.
- [64] M. Hartmann et al., Proc. 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (2000) 638.
- [65] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74<sup>th</sup> edition, CRC Press, 1993.
- [66] T. Yamaguchi, R. Miyagawa, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 No. 9A (1991) 2069.
- [67] M.A. Arturo, C.H. Norberto, C.C. Gaspar, Mat. Sci. Eng. B, (2012) Article in press.
- [68] M. Sugiyama, H. Nakanishi, S.F. Chichibu, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 428.
- [69] M. Zhang, Irfan, H. Ding, Y. Gao, C.W. Tang, App. Phys. Lett. 96 (2010) 183301.
- [70] S.S. Lin, J.L. Huang, Ceram. Int. 30 (2004) 497.
- [71] H. Lin, W. Xia, H.N. Wu, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 123504.
- [72] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineerings, Houston, Texas, 1974.
- [73] M. Jubault, L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot, F. Donsanti, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95 (2010) 1.
- [74] L. Kaupmees, M. Altosaar, O. Volobujeva, T. Raadik, M. Grossberg, M. Danilson, E. Mellikov, P. Barvinschi, Adv. Mat. Sci. Eng. (2012) article in press.
- [75] L. Assmann, J.C. Bernéde, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli, Appl. Surf. Sci. 246 (2005) 159.
- [76] J.H. Scofield, S. Asher, D. Albin, J. Tuttle, M. Contreras, D. Niles, R. Reedy, A. Tennant, R. Noufi, Proc. 24<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1995) 164.
- [77] T. Schlenker, V. Laptev, H.W. Schock, J.H. Werner, Thin Solid Films, 480-481 (2005) 29.
- [78] M.A. Martínez, C. Guillén, Surface and Coatings Technology, 110 (1998) 62.
- [79] H.C. Huang, C.S. Lin, W.C. Chan, Electrochim. Acta, (2012) Article in press.
- [80] Developed by S. Fonash et al., Pennsylvania State University.
- [81] J. Kessler et al., Tech. Digest PVSEC-6, (1992) 1005.
- [82] K. Ramanathan, F.S. Hasoon, S. Smith, D.L. Young, M.A. Contreras, P.K. Johnson, A.O. Pudov, J.R. Site, 13<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (2002).

- [83] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R.N. Bhattacharya, M.A. Contreras, R. Noufi, 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, (1998).
- [84] K. Kushiya et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 49 (1997) 277.
- [85] T. Nakada, K. Furumi, A. Kunioka, Trans. Electron Devices 46 (1999) 2093.
- [86] H. Muffler et al., Proc. 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (2000) 611.
- [87] A. Ennaoui, U. Blieske, M. Lux-Steiner, Prog. Photovolt. 6 (1998) 447.
- [88] D. Hariskos et al., Proc. 13<sup>th</sup> Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, (1995) 1995.
- [89] R. Singh, J. Shewchun, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 601.
- [90] T. Minami, H. Nanto, H. Sato, S. Takata, Thin Solid Films, 164 (1988) 275.
- [91] B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov, A.K. Omaev, M.R. Rabadanov, J. Cryst. Growth. 198 (1999) 1222.
- [92] A.K. Abduev, A.K. Akhmedov, A.S. Asvarov, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91 (2007) 258.
- [93] S. Ishizuka et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 87 (2005) 541.
- [94] J. Kessler et al., Proc. 16<sup>th</sup> Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, (2000) 775.
- [95] S. Jackson, B. Baron, R. Rocheleau, T. Russell, Am. Inst. Chem. Eng. J., 33 (1987) 711.
- [96] D.V.K. Sastry, P.J. Reddy, Thin Solid Films, 105 (1983) 139.
- [97] J.R. Tuttle, D.S. Albin, R. Noufi, Solar Cells, 30 (1991) 21.
- [98] A. Parretta, M.L. Addonizio, S. Loreti, L. Quercia, M.K. Jayaraj, J. Cryst. Growth, 183 (1998) 196.
- [99] S.J. Ahn, C.W. Kim, J.H. Yun, J.C. Lee, K.H. Yoon, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91 (2007) 1836.
- [100] T. Chu, S. Chu, S. Lin, J. Yue, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 2182.
- [101] V.K. Kapur, U.V. Choudary, A.K.P. Chu, US patent no. 4,581,108 (1986).
- [102] C. Reilly, Selenium in Food and Health, Springer, 1997.
- [103] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halo, S.M. Bailey, R.H. Shumm, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Table for the First 34 Elements in the Standard Order of Arrangement, Technical Note 270-3, Washington, D.C. (1968).
- [104] R.K. Pearson, G.R. Haugen, Int. J. Hydrogen Energy, 6 (1981) 509.



- [105] K. Kushiya, T. Kase, M. Tachiyuki, I. Sugiyama, Y. Satoh, M. Satoh, H. Takeshita, Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (1996) 989.
- [106] F.O. Adurodija, M.J. Carter, R. Hill, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 37 (1995) 203.
- [107] D.S. Albin, J.R. Tuttle, R. Noufi, J. Electron. Mater. 24 (1995) 351.
- [108] M.L. Fearheiley, Solar Cells, 16 (1986) 91
- [109] V. Alberts, J. Bekker, M.J. Witcomb, J.H. Schoën, E. Bucher, Thin Solid Films, 361 (2000) 432.
- [110] V.J. Kapur, B.M. Basol, E.S. Tseng, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, (1987) 219.
- [111] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and applications, Wiley, 2001.
- [112] L. Thouin, J. Vedel, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2996.
- [113] D. Pottier, G. Maurin, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 361.
- [114] R. Ugarte, R. Schrebler, R. Cordova, E.A. Dalchiele, H. Gomez, Thin Solid Films 340 (2000) 117.
- [115] R.N. Bhattacharya, J. Electrochem. Soc. 10 (1983) 2040.
- [116] M.E. Calixto, R.N. Bhattacharya, P.J. Sebastian, A.M. Fernandez, S.A. Gamboa, R.N. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 55 (1998) 23.
- [117] R.C. Valderrama, M. Miranda-Hernández, P.J. Sebastian, A.L. Ocampo, Electrochem. Acta, 53 (2008) 3714.
- [118] R.N. Bhattacharya, W. Batchelor, H. Wiesner, F. Hasoon, J.E. Granata, K. Ramanathan, J. Alieman, J. Keane, A. Mason, R.J. Matson, R.N. Noufi, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3435.
- [119] R.N. Bhattacharya, W. Batchelor, J.F. Hiltner, J.R. Sites, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1431.
- [120] A.G. Muñoz, S.B. Saidman, J.B. Bessone, J. Electrochemical Soc. 146c (1999) 2123.
- [121] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya, and R. Noufi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 59 (1999) 75.
- [122] A.M. Fernandez, R.N. Bhattacharya, Thin Solid Films, 474 (2005) 10.
- [123] R.N. Bhattacharya, A.M. Fernandez, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 76 (2003) 331.

- [124] S. Ahmed, H. Deligianni, Q. Huang, K.B. Reuter, L.T. Romankiw, R. Vaidyanathan, U.S. Patent 2012/0055612 (2012).
- [125] S. Aksu, J. Wang, B.M. Basol, *Electrochim. Acta* 54 (2009) D33-D35.
- [126] M. Schiavello, *Photoelectrochemistry, photocatalysis, and photoreactors: fundamentals and developments*, Dordrecht, Holland, Boston, 1985.
- [127] M. Grätzel, *Nature*, 414 (2001) 338.
- [128] R.C. Valderrama, P.J. Sebastian, J. Pantoja Enriquez, S.A. Gamboa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 88 (2005) 145.
- [129] N.B. Chaure, J. Young, A.P. Samantilleke, I.M. Dharmadasa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 81 (2004) 125.
- [130] A.J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13061.
- [131] A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Faraday Soc.* 58 (1962) 2200.
- [132] B.R. Scharifker, G. Hills. *Electrochim. Acta*, 7 (1983) 879.
- [133] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Solidi*, 15 (1966) 627.
- [134] C.L. Perkins, Y. Yan, K. Jones, F. Hasoon, J. AbuShama, R. Noufi, High-Resolution AES Mapping and TEM Study of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Growth, NCPV Program Review Meeting, (2001).
- [135] Z. Nagy, J.P. Blaudeau, N.C. Hung, L.A. Curtiss, D.J. Zurawski, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L87.
- [136] L.G. Sillén, A.E. Martell, J. Bjerrum, *Stability constants of metal-ion complexes*, Chemical Society, 1964.
- [137] S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, *J. Electroanal. Chem.* 412 (1996) 95.
- [138] K.K. Mishra, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* 271 (1989) 279.
- [139] P. Carbonnelle, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.* 340 (1992) 53.
- [140] D.M. Soares, S. Wasle, K.G. Weil, K. Doblhofer, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 353.
- [141] M.S. Kazacos, B. Miller, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 869.
- [142] F.A Kröger, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 2028.
- [143] Z. Nagy, J.P. Blaudeau, N.C. Hung, L.A. Curtiss, D.J. Zurawski, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L87.
- [144] E. Saucedo, C.M. Ruiz, E. Chassaing, J.S. Jaime-Ferrer, P.P. Grand, G. Savidand, V. Bermudez, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3674.
- [145] O. Ramdani, J.F. Guillemoles, D. Lincot, P.P. Grand, E. Chassaing, O. Kerrec, E. Rzepka, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5909.

- [146] J. Kois, S. Bereznev, O. Volobujeva, E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5871.
- [147] M. Kemell, H. Saloniemi, M. Ritala, M. Leskela, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2) (2001) C110-C118.
- [148] D. Pletcher et al., *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood, 1990.
- [149] H. Khatri, S. Marsillac, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20 (2008) 055206.
- [150] R.F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, William Andrew, New York, 2009.
- [151] Y. Shimizu, T Sasaki, N. Koshizaki, K. Tereshima, *US Patent Application*, 20080206552 (2008).
- [152] J.H. Lee, J.K. Lee, C.O. Jeong, B.S. Cho, *US patent*, #7511302 (2009).
- [153] S.G. Malhotra, Z.U. Rek, S.M. Yalisove, J.C. Bilell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 345.
- [154] T. Yamaguchi, R. Miyagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* V.30 N.9A (1991) 2069.
- [155] F.J. Pern, R. Noufi, A. Mason, A. Franz, *Thin Solid Films*, 202 (1991) 299.
- [156] N.B. Chaure, A.P. Samantilleke, R.P. Burton, J. Young, I.M. Dharmadasa, *Thin Solid films*, 472 (2005) 212.
- [157] R. Friedfeld, R.P. Raffaele, J.G. Mantovani, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 58 (1999) 375.
- [158] R.N. Bhattacharya, *Solar Cells*, 16 (1986) 237.
- [159] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2901.
- [160] Y. Lai, F. Liu, J. Li, Z. Zhang, Y. Liu, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 187.
- [161] M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, Ignacio González, Nikola Batina, *Surf. Sci.* 399 (1998) 80-95.
- [162] M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Milchev, C. Buess-Herman, *J. Electroanal. Chem.* 510 (2001) 67.
- [163] E.N. Schulz, D.R. Salinas, S.G. García, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 583.
- [164] M. Kemell, M. Ritala, H. Saloniemi, M. Leskelä, T. Sajavaara, E. Rauhala, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1080.
- [165] R.W. Revi · H.H. Uhlig, *corrosion and corrosion control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, Wiley, Hoboken New Jersey, 2008.

- [166] A.N. Molin, A.I. Dikumar, G.A. Kiosse, P.A. Petrenko, A.I. Sokolovsky, Y.G. Saltanovsky, *Thin Solid Films*, 237 (1994) 66.
- [167] M. Bar-Sadan, J. Barthel, H. Shtrikman, L. Houben, *Nano Letters* 12 (2012) 2352–2356.
- [168] H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie, *Phys. Rev. B* 45(23) (1992) 13323–13330.
- [169] E.P. Zaretskayaa, V.F. Gremenoka, V. Riedeb, W. Schmitzc, K. Bentec, V.B. Zalesskid, O.V. Ermakovd, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1989–1993.
- [170] S. Ahn, K. Kim, A. Cho, J. Gwak, J.H. Yun, K. Shin, S. Ahn, K. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4(3) (2012) 1530–1536.
- [171] D. Cahen, R. Noufi, *J. Phys. Chem. Solids* 52(8) (1991) 947–961.

