

CIGS 太陽能電池－非鎘緩衝層材料及製程技術發展

CIGS Solar Cell — The Development of Cd-Free Buffer Layer Materials and Process Technology

蔡智斌、簡志宇、魏士淵、賴志煌

Chih-Pin Tsai, Chih-Yu Chien, Shin-Yuan We, Chih-Huang Lai

非鎘緩衝層的开发為發展 CIGS 太陽能電池重要的課題之一。目前較高效率的 CIGS 太陽能電池仍然以硫化鎘 (CdS) 作為緩衝層的主要材料，為減少鎘對環境的衝擊又能達到高光電轉化率，並符合產業化的需求，各界無不積極開發取代 CdS 緩衝層的材料及製程技術。緩衝層位於 CIGS 吸光層及 ZnO:Al 窗口層之間，與 CIGS 形成太陽能電池中重要的 $p-n$ 界面。本文將介紹緩衝層於太陽能電池中的主要功用及其產業化時所面臨的關鍵挑戰，並詳述目前最有潛力的三種非鎘緩衝層材料：硫化鋅 (ZnS)、硫化銦 (In_2S_3) 及氧化鎂鋅 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) 在高效率太陽能電池中的發展現況，並對其相關的非真空如化學浴沉積法及真空如濺鍍、蒸鍍，原子層沉積法等製程技術進行探討。

The development of Cd-free buffer layer is one of the most important topics for the evolution of CIGS solar cell. Nowadays, the CdS is typically used as buffer layer in high efficiency CIGS solar cell. However, Cd is very toxic and makes great impact to our environment. To reduce the usage of Cd and keep the high efficiency of CIGS solar cell for the commercializing demand, a lot of effort has been done for the exploration of Cd-free buffer layer. In this article, we introduced the main functions of buffer layer in CIGS solar cell and the technological challenges on buffer layer deposition for mass production. Three potential candidate ZnS, In_2S_3 and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ to replace the CdS buffer layer and their corresponding deposition technologies such as sputter, evaporation and ALD were discussed.

一、前言

具黃銅礦 (chalcopyrite) 結構的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 太陽能電池，是目前薄膜型太陽能電池中最具潛力的一種。其理論的光轉換效率可達約 30%⁽¹⁾。此類型太陽能電池的基本結構為玻璃／鉬

(Mo)／CIGS (absorber)／緩衝層 (buffer layer)／原生氧化鋅 ($i\text{-ZnO}$)／鋁氧化鋅 (ZnO:Al)。其中與光吸收層 CIGS 相接的緩衝層為一 n 型半導體材料，其與 CIGS 形成太陽能電池中重要的 $p-n$ 界面，因此緩衝層的性质優劣對 CIGS 太陽能電池有著重大的影響。硫化鎘 (CdS) 為現行高效率 CIGS 太陽能

電池中最常被使用之緩衝層材料。至今，由美國國家再生能源實驗室 (NREL) 以 CdS 為緩衝層所開發出大小為 0.4 cm^2 的 CIGS 太陽能電池已可達到 20.1% 的光轉換效率⁽²⁾。在小型模組 (module) 上，也有 13% (大小為 $60 \times 120 \text{ cm}^2$) 的轉換效率⁽³⁾。雖然以 CdS 為緩衝層所建構之 CIGS 太陽能電池的開發已趨於成熟，並進入量產的階段，但在商業應用上仍然面臨幾項重要的挑戰。

1. 非鎘緩衝層之開發

硫化鎘中的鎘離子為一級毒物管制品，其污染將對環境造成極大的衝擊，歐盟等許多國家已將之限制進口。另一方面，由於 CdS 緩衝層的能隙 (band gap) 大小 (2.4–2.5 eV) 限制了 CIGS 太陽能電池效率的最佳化。因此近十年間，較大能隙的非鎘緩衝層 (Cd-free buffer layer) 成為此領域相當重要的研究主題。其中相關的材料以硫化鋅 (ZnS)、硫化銦 (In_2S_3) 及氧化鋅鎂 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) 最有潛力成為取代 CdS 的緩衝層材料⁽⁴⁾。

2. 產線整合及生產成本

化學浴沉積法 (chemical bath deposition, CBD) 為最高效率 CIGS 太陽能電池中鍍製緩衝層的主要製程技術⁽²⁾。在 CBD 沉積薄膜的過程中會產生大量的廢棄溶液，使得材料使用率大幅下降。此外，電池中其他膜層的製作方式以真空鍍膜技術為主。有效的整合 CBD 製程於快速的生產過程中，並提升廢溶液的處理效率及回收再利用，將大幅降低 CBD 製程成本。近年來，許多團隊著力於開發以真空技術鍍製非鎘緩衝層薄膜，其中包含有濺鍍 (sputtering)、蒸鍍 (evaporation)、離子層氣相反應法 (ion-layer gas reaction, ILGAR) 及原子層沉積法 (atomic layer deposition, ALD)。部分以真空技術鍍製非鎘緩衝層所製作出之小型 CIGS 太陽能電池模組，已達到可具有商業利用價值的轉換效率。

3. 大面積製程太陽能電池之穩定度及再現性

緩衝層的厚度及對 CIGS 的覆蓋率深切地影響太陽能電池轉換效率的表現，在大面積的製造過程中將影響太陽能電池的生產良率 (yield)。另一方

面，在鍍製部分非鎘緩衝層後須經過後處理過程，如退火⁽⁴⁾，其直接影響 $p-n$ 接面的性質，這類的後處理在大面積製程上將會影響電池的穩定性及效率再現性。

在本文中，將介紹緩衝層於 CIGS 太陽能電池中所扮演的角色，並探討目前非鎘緩衝層材料和其成膜技術的發展現況。期望提供的相關資訊有助於緩衝層的開發，並促進 CIGS 太陽能電池的商業應用價值。

二、緩衝層之作用

CIGS 太陽能電池的 $p-n$ 界面是由 n 型半導體的緩衝層及 p 型半導體的 CIGS 光吸收層所形成。在 $p-n$ 界面形成的空乏區 (depletion region) 內光照所生成的光電流 (短路電流, J_{sc}) 及開路電壓 (V_{oc}) 會受到 $p-n$ 界面的品質及空乏區的位置和寬度所影響。因此緩衝層於 CIGS 太陽能電池中擁有幾項重要的功能：

- (1) 一般來說，CIGS 薄膜的厚度約 $1.2 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ ，而緩衝層的厚度則只有 $50 \text{ nm} - 120 \text{ nm}$ ，其所形成的空乏區大多落在 CIGS 光吸收層上。高效率 CIGS 太陽能電池的空乏區寬度約為 $0.3 \mu\text{m} - 0.5 \mu\text{m}$ ⁽⁵⁾。然而空乏區的寬度受到緩衝層及 CIGS 載子濃度的影響。於高效率的電池中，CIGS 的載子濃度約為 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，CdS 緩衝層則為 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ⁽⁶⁾。以製程將緩衝層的性質最佳化，可控制空乏區的範圍，並提升電池的轉換效率。
- (2) 在沉積緩衝層的過程中，以 CdS 為例，陽離子 (Cd^{2+}) 會擴散至 p 型半導體 CIGS 中形成埋藏式界面 (buried junction)，其可增加 $p-n$ 界面之接合度，減少界面缺陷的形成⁽⁷⁾。另一方面，陰離子 (S^{2-}) 則會擴散至 CIGS 中形成具有較大能隙的 CIGS 介面，其可增加對短波長光照的轉換率，並提升電池效率。
- (3) 由理論推演出具最高效率的 CIGS 太陽能電池，其光吸收層能隙為 1.4 eV。CIS 的能隙為 1.04 eV 與 $i\text{-ZnO}$ 的導帶 (conduct band) 形成一個 0.1 eV 「凸起」的能帶差異 (spike)，如圖 1

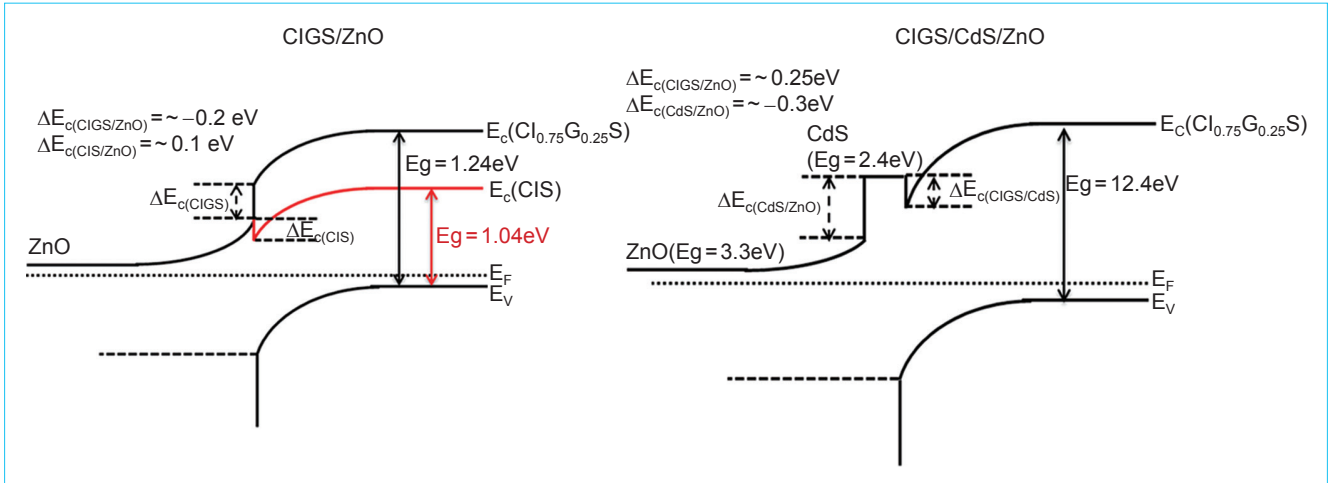


圖 1. CIGS/ZnO (a) 及 CIGS/CdS/ZnO (b) 之能帶分布圖⁽⁸⁾。

左所示⁽⁸⁾。當此 spike 的能帶差異小於 0.4 eV，並不會造成填充因子 (fill factor, FF) 及短路電流的損失。當鎵 (Ga) 進入 CIS 中，形成較高能隙的 CIGS，並與 *i*-ZnO 在導帶分布上形成一個負的位能偏移量，造成在接面上能帶的劇降 (cliff)。當 Ga 的原子比為 0.25 時，有一個 -0.2 eV 的偏移量。這個 cliff 會增加正負載子再結合的機率。緩衝層的加入可調控導帶的能帶分布，並於 CIGS 與 *i*-ZnO 之間再次形成一「凸起」能帶，減少 J_{sc} 的損失，並增加 V_{oc} ，如圖 1 右所示。

- (4) *i*-ZnO/AZO 薄膜大多以濺鍍的方式製作，然而在濺鍍的過程中，CIGS 表面會受到電漿的轟擊而遭受破壞，因此緩衝層的存在，可避免 CIGS 表面遭電漿破壞，而影響 *p-n* 接面的性質。
- (5) 最後，減少 CIGS 太陽能元件對入射光的反射強度，將可有效地增加光電流。緩衝層材料折射率的選擇，以介於 *i*-ZnO ($n_r = 1.9$) 及 CIGS ($n_r = 2.9$) 折射率之間為最佳，其可以有效地降低入射光的反射。以 CdS 為例，其折射率為 2.4⁽⁹⁾。折射率將是選擇非錳緩衝層材料的重要選項之一。緩衝層的存在主要在於優化 *p-n* 接面，並調控能隙分布，因此緩衝層的最佳化，將是製作高效率 CIGS 太陽能電池的關鍵因素之一。

三、非錳緩衝層材料及製程技術

1. ZnS 緩衝層

除了 CdS 材料之外，目前效率達到最高的太陽能電池，即是使用 ZnS 此種高能隙材料做為緩衝層，其效率可到達 18.6%⁽¹⁰⁾，是由日本 AGU 的 Nakada 教授所帶領實驗室以及 NREL 所共同完成，而在大面積元件部分，Showa Shell 也已經到達約 15%。由於 ZnS 能隙約為 3.7 eV，相較於以 CdS (2.4 eV) 為此緩衝層的太陽能電池，其 CIGS 吸收層增加了波長 350 nm 至 550 nm 此波段的太陽光吸收，進而增加光電流的產生，但緩衝層能隙依然有其限制，當其能隙過高時，會使得吸收層與緩衝層的界面產生一能障，限制了照光後產生的載子通過此一界面，進而增加正負載子在此復合的機率，一般改善的方法即是緩衝層能隙的調控，或是藉由表面硫化的方式來增加 CIGS 的表面能隙，進而減少界面的能障。

而目前鍍製 ZnS 緩衝層的方法中，效率最高是使用 CBD 製程，其優點是可以沿著膜面均勻覆蓋，減少漏電的產生，並且不像濺鍍製程有界面破壞的現象，另一方面其製程溫度一般約在 80 °C 左右，此溫度並不會影響 CIGS 的性質。然而 CBD 鍍製 ZnS 時會有 ZnO 及 Zn(OH)₂ 的產生，一般普遍相信 Zn(OH)₂ 成分會造成太陽能電池效率的下降，這也是 ZnS 緩衝層目前效率無法超越 CdS 的

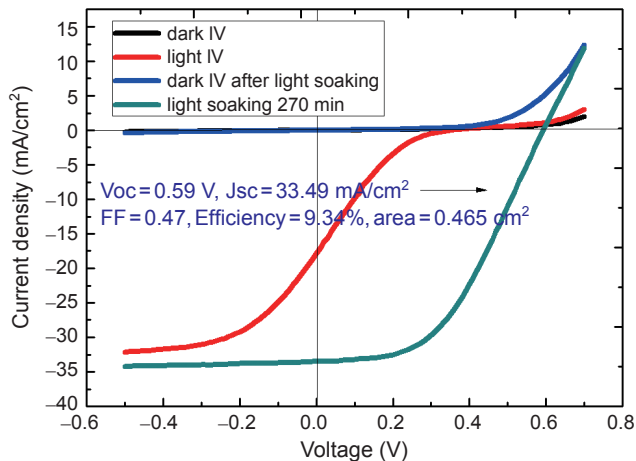


圖 2. 以 ZnS 為緩衝層所製作之太陽能電池。

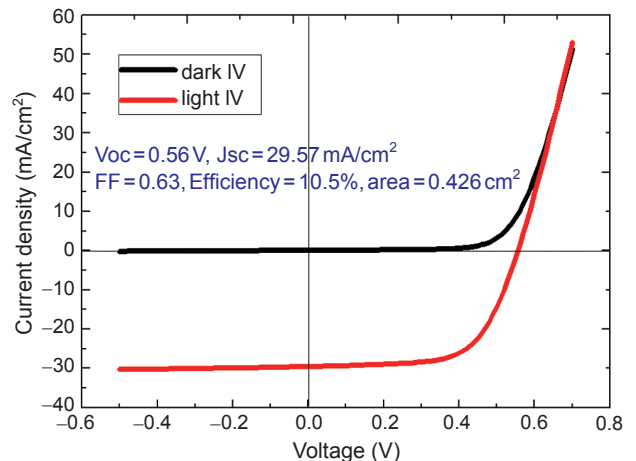


圖 3. 以 CdS 為緩衝層所製作之太陽能電池。

原因之一。但近年來發現經由一些後處理，像是 light soaking 以及後退火，可以減低前述效率下降的效應。

首先介紹 light soaking 此種機制，其是在元件製作完成時，對元件進行持續性照光。文獻中指出紫外光可以打斷 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中的 OH 鍵，使其暫時離開原本位置，使得 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 轉換成 ZnO 。此方法可以對元件進行界面修復，使得效率漸漸提升，然而當光源消失時， ZnO 便會轉換成原本的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，使得效率漸漸下降，所以其為一可逆的過程⁽¹¹⁾。而後退火的部分，目前文獻上一般是在緩衝層鍍製完成以及元件製作完成時進行退火，退火溫度一般在 200°C 以內，而較常使用的氣氛是在大氣下或是真空中進行退火。文獻中指出在大氣下退火，可以促使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 轉換成 ZnO ，且退火所造成的修復並不會回復，所以其為一不可逆的現象⁽¹¹⁾。目前在我們實驗室中，使用 ZnS 緩衝層製作的太陽能電池效率可到達 9.34%，如圖 2 所示，已經接近 CdS 緩衝層所製作的效率 10.5%，如圖 3。而在 QE 的量測之中亦發現元件在短波長的吸收有明顯的增加。另外，在實驗之中對於後處理的研究，發現元件經由退火處理，可以加速 light soaking 的效應，使其效率上升更快。

2. In_2S_3 緩衝層

硫化銦 (In_2S_3) 為另一個具有潛力成為取代 CdS 緩衝層的薄膜材料。至今，多元化的製程技術

已應用於開發 In_2S_3 緩衝層，且所製作出的 CIGS 太陽能電池已具有媲美以 CBD-CdS 為緩衝層的太陽能電池之高轉換效率。圖 4 為利用不同緩衝層製程技術所製作出太陽能電池的效率比較表⁽¹²⁾。德國的 D. Lincot 教授及其研究團隊利用 ALD 所製作的 In_2S_3 緩衝層，具有最高的轉換效率 16.4%⁽¹³⁾。他們以 indium acetylacetonate ($\text{In}(\text{acac})_3$) 及硫化氫 (H_2S) 為前驅物， N_2 為載流氣體，於製程溫度 200 至 220°C 下鍍製出 In_2S_3 緩衝層；其最佳化的厚度約為 30 至 50 nm 。利用相同的方法，D. Lincot 教授更進一步製作出 $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ ，具有 12.9%

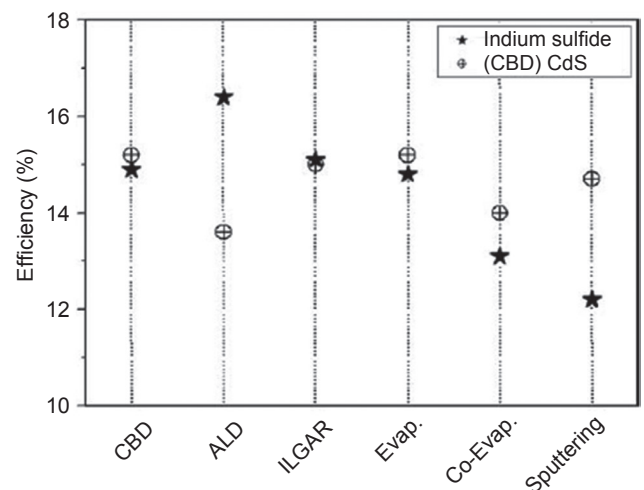


圖 4. 不同製程技術所製作出效率最高的 In_2S_3 緩衝層/CIGS 及標準製程製作出的 CBD-CdS/CIGS 太陽能電池效率比較圖⁽¹²⁾。

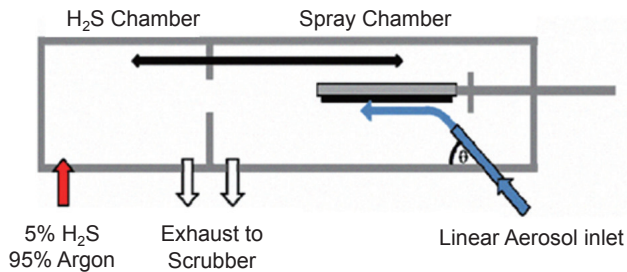
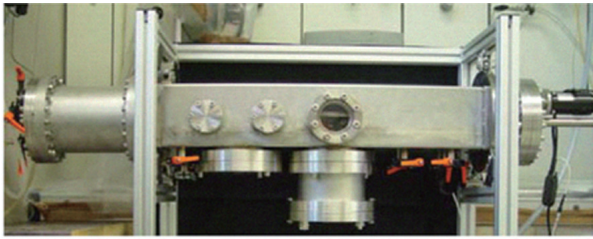


圖 5. ILGAR 的反應器裝置圖⁽¹⁴⁾。

轉換效率的 ALD-In₂S₃/CIGS 小型太陽能電池模組⁽⁷⁾。ILGAR 是另一個用來製作 In₂S₃ 緩衝層的製程技術，其裝置圖如 5 所示⁽¹⁴⁾。一般以 InCl₃ 的甲醇溶液利用噴霧技術均勻地將前驅物噴灑在基材上，其基板溫度約 200 至 250 °C。再將基材傳送進含有 H₂S 氣氛的反應腔體中，進行硫化反應。N. A. Allsop 博士以 ILGAR 技術成功地製作出 0.5 cm 大小，14.7% 高效率的 CIGS 太陽能電池⁽¹⁵⁾。在小型模組上 (30 cm × 30 cm, 12.3%) 也證明以此方法製作 In₂S₃ 緩衝層的可行性⁽¹⁴⁾。其他如濕式 CBD 製程及一般的蒸鍍製程，其所製作出實驗室級的小型 In₂S₃/CIGS 太陽能電池均有超過 14% 的轉換效率。

一般來說，室溫下穩定的 β-In₂S₃ 為電池中緩衝層最常見的 In₂S₃ 結構，其光學直接能隙為 2.0 eV⁽¹⁶⁾。此能隙並不符合電池能帶分布的需要。在許多文獻報導中，In₂S₃ 的能隙可藉由不同的製程及參數調控，由 2.0 eV 改變至 3.7 eV⁽¹²⁾。其中非真空製程的 CBD 可調控的能隙範圍最大 (2.2 eV – 3.7 eV)。由於以 CBD 所鍍製的 In₂S₃ 薄膜中，一般以 In(S, OH)_x 表示，含有一定量 O 及 OH 基。當薄膜中 S/OH 組成比例下降時，In(S, OH)_x 的能隙會上升。藉由改變前驅物在反應溶液中的組成及反應溫度，可大幅度調整緩衝層的能隙。相對的，真空製程所鍍製之 In₂S₃ 緩衝層，其能隙可變

動的範圍較小 (2.0 eV – 2.85 eV)⁽¹⁷⁾。儘管如此，以真空製程鍍製緩衝層仍然可以製作出高效率的太陽能電池。因此除了 In₂S₃ 的能隙效應之外，In₂S₃ 及 CIGS 的界面則是另一個影響電池效率的重要因素。

在多數以真空方式鍍製 In₂S₃ 的製程中，基材溫度會控制在約 200 °C。此溫度有助於 Cu 由 CIGS 擴散至 In₂S₃ 緩衝層，並在靠近 CIGS 表面處形成 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ (order vacancy compound, OVC)⁽¹⁸⁾。這個因 CIGS 表面缺乏 Cu 而形成的 n 型 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅，在界面處形成掩埋類同質 p-n 界面 (buried pseudo-homojunction)，其有助於 p-n 界面的轉換及光激發正負載子的分離，進一步提高電池效率⁽¹⁹⁾。在更高的製程溫度下，則會形成另一種 OVC: CuIn₃S₈⁽¹⁵⁾。這個 OVC 相的形成會造成 cliff 的能帶分布，因而使電池的效率下降⁽¹²⁾。除了銅擴散的效應之外，Na 的擴散及氧的引入，都會使得 In₂S₃ 的電子親和力 (electron affinity) 下降，進而使導帶能帶分布不易形成 cliff⁽²⁰⁾。利用二次離子質譜分析技術 (secondary ion mass spectrometry, SIMS) 可清楚地觀察到 Cu 及 Na 的擴散行為，如圖 6 所示⁽⁷⁾。利用空氣中退火將氧引入也被證明可以有效地增加電池的 V_{OC}⁽²¹⁾。

3. Zn_{1-x}Mg_xO 緩衝層

ZnO 擁有很寬的能隙 (3.3 eV)，在早期 Cd free buffer layer 的研究中為很有潛力的材料，除了應用濺鍍製程之外，對於表面傷害較低的原子層沉積法 (ALD) 也有出現過。但是由於 band gap alignment 的關係，ZnO 導帶 (conduction band) 會比 CIGS 導帶低大約 0.2 eV，這個 cliff 的形成會使介面載子復合問題更加明顯，導致光電轉換效率一直無法提升⁽²²⁾。

1998 年 Tokyo Institute of Technology 提出可以經由在 ZnO 內摻雜 Mg 達到增加能隙的效果⁽²³⁾。圖 7 為其研究的結果，由 UV-visible 的量測可以發現隨著 Mg 摻雜量的變多，能隙確實有跟著變大的趨勢。2001 年 Ritsumeikan University 做了一連串以不同能隙 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜做為緩衝層對 CIGS 太陽能電池光電轉換效率的影響與比較⁽²⁴⁾。他們首

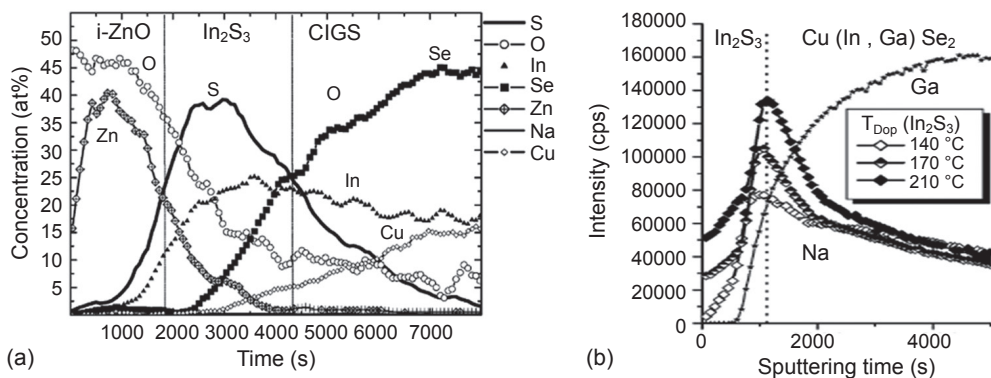


圖 6. SIMS 縱深分布圖。(a) 所有元素，(b) Na 元素⁽⁷⁾。

先利用 XPS 確認在不同成分的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜上其 valance band maximum 幾乎不太改變，因此可以直接由能隙的變化來換算 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 與 CIGS 的導帶差 (conduction band offset, CVO)。研究結果顯示圖 8 隨著 CBO 由負轉為正，光電轉換效率開始慢慢提升，在 CBO 約小於 +0.4 eV 時達到最佳效率。大多認為這是因為正的 CBO 可以降低介面正載子復合的問題，然而當 CBO 大於 0.4 eV 時，光電流會因介面的能障過高無法跨越，導致短路電流驟降，從 ZnO 摻雜 Mg 的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 中確實看到了新一代緩衝層的曙光。

$Zn_{1-x}Mg_xO$ 的成分對環境及人體完全無害，其成本與其他緩衝層材料相比也相對便宜許多，加上可以輕易調控其能隙寬度來與固定能隙寬度的

CIGS 匹配，這些好處都讓 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 擁有相當高的市場潛力。儘管如此，目前最接近商業化 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的製程是以濺鍍的方式來鍍製，運用濺鍍無可避免的對 CIGS 表面一定會造成一些離子轟擊的傷害，這些被傷害的 CIGS 表面將會成為載子復合中心，對整個太陽能電池的表現會有相當致命的影響，利用退火的方式可以將這些介面傷害稍微降低，減少介面處的載子復合，增加光電轉換效率⁽²⁵⁾。以原子層沉積的方式成長 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 也已經

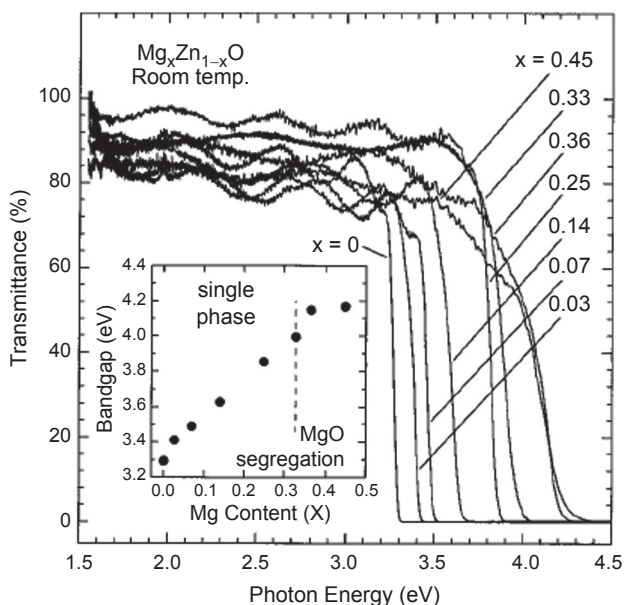


圖 7. $Zn_{1-x}Mg_xO$ 能隙隨著 Mg 摻雜量的變化⁽²²⁾。

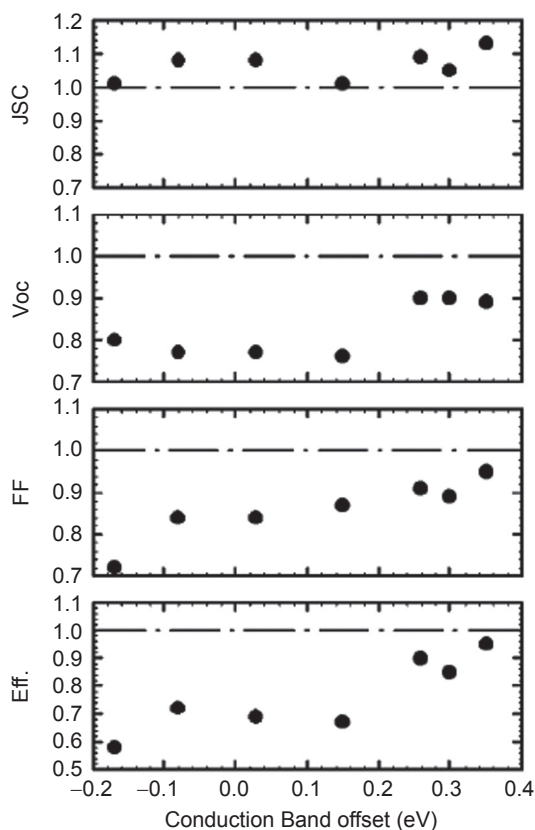


圖 8. CBO 對 CIGS 太陽能電池表現的影響⁽²⁴⁾。

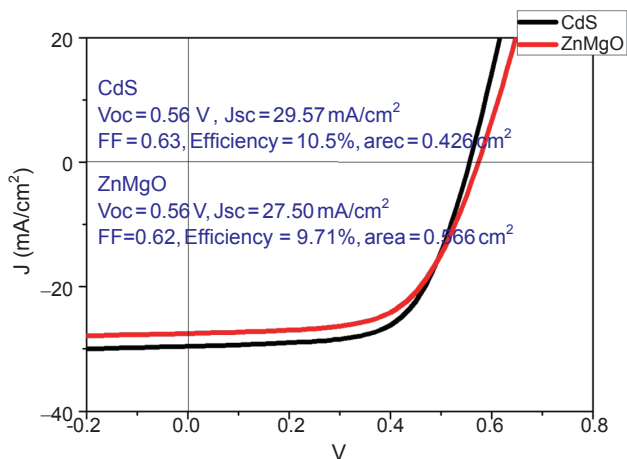


圖 9. 以 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 以及 CdS 做為緩衝層之 light I-V curve 比較。

有人發展⁽²⁶⁾，利用 ALD 的方式可以將 CIGS 表面損傷降到最低，有機會成為表面損傷這個難題的最佳解答，但是由於 ALD 並不適合大面積製程，其製程時間也相當長，對於成本降低有一定的難度，並不適用於商業使用。

目前以 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 做為緩衝層所得到的最高光電轉換效率約為 18%，與 CdS 為緩衝層的光電轉換效率已相當接近。本實驗室利用 MgO 和 ZnO 靶共鍍的方式來鍍製 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ，所得到的光電轉換效率也可達到 9.7%，與利用 CdS 為緩衝層的光電轉換效率 10.5% 相去不遠 (圖 9)。

四、結論

過去十年內，非鎘緩衝層 ZnS、 In_2S_3 及 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的開發已接近成熟的階段。產業界也嘗試使用非鎘緩衝層生產 CIGS 太陽能電池。然而至今只有 CBD-ZnS、CBD- In_2S_3 及 ILGAR- In_2S_3 被真正應用在嘗試量產上。非鎘緩衝層的發展仍然面臨許多技術上的挑戰，如大面積製程及縮短鍍製時間等。此外在高效率 CIGS 太陽能電池中，接面的優劣會嚴重影響電池表現。因此對各類非鎘緩衝層與 CIGS 接面的了解以及利用製程掌控接面品質，將有助於更進一步提升太陽能電池的效率。

誌謝

在此特別感謝國科會對於本計畫之相關經費支持 (計畫編號：NSC 98-3114-E-007-002-CC2、NSC 100-3113-E-007-009-CC2)。

參考文獻

1. J. H. Werner, J. Mattheis, and U. Rau, *Thin Solid Films*, **480**, 399 (2005).
2. M. Bär, I. Repins, M. A. Contreras, L. Weinhardt, R. Noufi, and C. Heske, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 052106 (2009).
3. B. Dimmler, M. Powalla, and R. Schaeffler, *Conference Record of the 31 IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, **189** (2005).
4. N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bucheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Bjorkman, S. Spiering, A. N. Tiwari, and T. Torndahl, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **18**, 411 (2010).
5. I. L. Repins, B. J. Stanbery, D. L. Young, S. S. Li, W. K. Metzger, C. L. Perkins, W. N. Shafarman, M. E. Beck, L. Chen, V. K. Kapur, D. Tarrant, M. D. Gonzalez, D. G. Jensen, T. J. Anderson, X. Wang, L. L. Kerr, B. Keyes, S. Asher, A. Delahoy, and B. V. Roedern, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14**, 25 (2006).
6. I. Repins, S. Glynn, J. Duenow, T. J. Coutts, W. Metzger, and M. A. Contreras, *NREL Annual report* (2009).
7. S. Spiering, A. Eicke, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, *Thin Solid Films*, **451**, 562 (2004).
8. D. Schmid, M. Ruckh, and H. W. Schock, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **41/42**, 281 (1996).
9. K. Orgassa, U. Rau, Q. Nguyen, H. W. Schock, and J. H. Werner, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **10**, 457 (2002).
10. M. A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A. O. Pudov, and J. R. Sites, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2003).
11. K. Kushiya and O. Yamase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 2577 (2000).
12. N. Barreau, *Sol. Energy*, **83**, 363 (2009).
13. N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, and D. Lincot, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **11**, 437 (2003).
14. N. A. Allsop, T. P. Nieserr, S. E. Gledhill, M. KrOger, T. Kohler, M. C. Lux-Steiner, and Ch.-H. Fischer, *Conference Record of the 34 IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2009).
15. N. A. Allsop, A. Schönmann, H.-J. Muffler, M. Bär, M. C. Lux-Steiner, and Ch.-H. Fischer, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **13**, 607 (2005).
16. K. Kambas, A. Anagnosopoulos, S. Ves, B. Ploss, and J. Spyridelis, *Phys. Stat. Sol.*, **127**, 201 (1985).
17. P. Pistor, R. Caballero, D. Hariskos, V. Izquierdo-Roca, R. Wächter, S. Schorr, and R. Klenk, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 148 (2009).

18. D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Strohm, H. W. Schock, and A. N. Tiwari, *J. Appl. Phys.*, **97**, 084908 (2005).
19. S. H. Kwon, B. T. Ahn, S. K. Kim, K. H. Yoonm, and J. Song, *Thin Solid Films*, **323**, 265 (1998).
20. R. Klenk, *Thin Solid Films*, **387**, 135 (2001).
21. S. Gall, N. Barreau, F. Jacob, S. Harel, and J. Kessler, *Thin Solid Films*, **515**, 6076 (2007).
22. S. Chaisitsak, T. Sugiyama, A. Yamada, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4989 (1999).
23. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998).
24. T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.*, **89**, 15 (2001).
25. S. Shimakawa, Y. Hashimoto, S. Hayashi, T. Satoh, and T. Negami, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **92**, 1086 (2008).
26. T. Torndahl, C. Platzer-Bjorkman, J. Kessler, and M. Edoff, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **15**, 225 (2007).



蔡智斌先生為國立台灣大學化學博士，現任國立清華大學材料科學工程學系博士後研究員。

Chih-Pin Tsai received his Ph.D. in chemistry engineering from National Taiwan University. He is currently a postdoctoral associate in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.



簡志宇先生現為國立清華大學材料科學工程學系碩士班學生。

Chih-Yu Chien is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.



魏士淵先生現為國立清華大學材料科學工程學系碩士班學生。

Shin-Yuan We is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.



賴志煌先生為美國史丹佛大學材料工程博士，現任國立清華大學材料科學工程學系教授以及國立清華大學工學院產學研合作聯盟執行長。

Chih-Huang Lai received his Ph.D. in materials science and engineering from Stanford University, USA. He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University and the chief executive officer in College of Engineering Industrial Liaison Program at National Tsing Hua University.