

銅銦鎵硒薄膜太陽能電池

Copper Indium Gallium Diselenide Thin Film Solar Cells

洪天爵、賴志煌

Tian-Jue Hong, Chih-Huang Lai

銅銦鎵硒化合物被認為是最具潛力的薄膜太陽能電池的原料，銅銦鎵硒是一種穩定的化合物、對可見光具有高吸收係數，製備的薄膜太陽能電池已經具備了穩定、高光電轉換效率的光電元件。本文介紹了太陽能電池作用的基本原理，以及目前所用來製備銅銦鎵硒薄膜太陽能電池的相關製程。

Copper indium gallium diselenide (CIGS) is one of most promising materials for thin film solar cells. Copper indium gallium diselenide solar cells have shown stable, high conversion efficiencies thin film solar cells, exceeded 20%. Present article discusses the concept of solar cell operation principle, and several preparation methods for copper indium gallium diselenide thin film solar cells.

一、前言

地球上一切活動能量的來源主要來自於太陽能；但是人類活動所依賴的能源有百分之八十是使用燃煤、石油和天然氣等石化燃料所供應的。近年來，由於能源問題日益嚴重，人們開始尋找替代性再生能源，包括生質燃油、核能、風力、水力與太陽能等，然而因為氣候變遷與溫室效應等問題，無碳排放的再生能源成為目前最受重視的課題，其中太陽能無疑的是最大也是最直接的無碳能源。

太陽照射到地球的能量約當十七萬三千兆瓦，一年相當於提供了一百五十二萬兆度的電力，地球表面每日所擷取的太陽能，相當於一億桶的石油能量。而每年所接收到的太陽能，則相當於每年消耗的石化燃料能量的三萬五千倍；太陽照射地球一小時所蓄積的能量，就足以提供人類一年的生活所

需。如果以台灣在夏至正午時的太陽照度，則可以約當台電總發電容量的七百倍。

因此，有效的利用太陽所提供的乾淨且不虞匱乏的能源，不僅能紓解石化燃料枯竭的問題，亦可以減緩因燃燒石化燃料所排放溫室氣體而導致的全球暖化的危機；太陽能電池 (solar cells) 就是一種直接將太陽光能轉換成電能的光電轉換元件，或稱光伏元件 (photovoltaic device)。

太陽能電池依所使用的材料，可分為矽基與非矽化合物材料。矽基太陽能電池包括單晶矽、非晶矽與多晶矽，非矽材料的太陽能電池為化合物半導體太陽能電池，包括砷化鎵 (GaAs)、銻化鎘 (CdTe)、銅銦鎵硒 (Cu(In,Ga)Se₂, CIGS)，以及有機材料等。依其型態可分為塊材型與薄膜型太陽能電池。目前多晶矽與單晶矽塊材型太陽能電池仍是主流的太陽能電池商品，矽元素是一種具有間接能隙

的半導體原料，在光電轉換時，會因聲子 (phonon) 的損耗而損失轉換效率，而且矽材對太陽光的吸光係數不佳，因此在製作太陽能電池時，對矽原料的需求量極大，隨著全球對太陽能光電元件的需求增加，導致矽原料材的價格飛漲。

為降低成本及有效的運用原物料，各方開始投入薄膜太陽能電池的技術開發，使得薄膜太陽能電池在市場上逐漸嶄露頭角。銅銦鎵硒化合物是一種具有直接能隙的半導體原料，性質穩定，而且對太陽光擁有高的光吸收率，作為薄膜太陽能電池的吸收層不需要很厚的厚度，所需的吸收層厚度可小於 2 微米 ($< 2 \mu\text{m}$)，以銅銦鎵硒化合物為原料製成的薄膜太陽能電池具有高效率、低成本、可撓曲與重量輕等優點，因此被認為是最具潛力的薄膜太陽能電池元件。

二、太陽能電池的基本原理

太陽能電池的基本結構就是一個 p 型半導體與 n 型半導體接觸合成的二極體，當 p 型半導體與 n 型半導體形成界面時， p 型半導體內的載子—電洞與 n 型半導體內的載子—電子會因為相互擴散發生復合而消失的現象，在界面附近形成一個載子空乏區 (depletion region)，空乏區內因為缺乏載子，破壞了原來的電中性， p 型半導體內因缺乏帶正電的電洞，留下帶負電的受體 (acceptor) 離子，形成負電位，另一側的 n 型半導體內因缺乏帶負電的電子，留下帶正電的施體 (donor) 離子而形成的正電位，兩者建立一個空乏區內建電場，這個電場會驅使電洞朝向 p 型半導體移動，而電子則朝向 n 型半導體移動，進而與原來的擴散電流達成平衡。

在空乏區外的區域，因為沒有內建電場，屬於電中性的中性區。當光子從外部進入界面空乏區時，如果光子能量大於半導體的能隙，界面會吸收光子的能量，激發出電洞與電子對，此時，光激電洞與電子會受界面內建電場的作用，各自分別朝向 p 型半導體與 n 型半導體漂移，形成漂移電流；如果能量大於能隙的光子進入中性區時，雖然也會激發出電子電洞對，但是因為沒有內建電場，而且多數載子的濃度基本上不會受到影響，因此只會有少

數載子靠擴散的方式，產生的擴散電流，這兩種電流的總和就是光照感應電流，或稱光電流。

當元件外側兩端互相連接時，外接電路的電流會從 p 型半導體端流出，從 n 型半導體端流入，與 $p-n$ 界面二極體在順向偏壓時的電流方向相反，這就稱為短路電流 (short circuit current, J_{sc})。如果 $p-n$ 二極體元件的外側兩端沒有連接，處於斷路狀態，則光電流無法流出，帶正電荷的電洞會累積在 p 型半導體端，帶負電荷的電子會累積在 n 型半導體端，這就會產生一個開路電位，形成所謂的開路電壓 (open circuit voltage, V_{oc})；這種因為光照效應產生電壓的現象，就稱為光伏效應 (photovoltaic effect)。

光伏效應最早是在 1839 年由法國物理學家 A. E. Becquerel 所發現的一種光電現象，但直到 1954 年，在美國的貝爾實驗室 (Bell Laboratories) 利用矽摻雜 $p-n$ 界面製造出現代太陽能電池元件雛形，才開啟了近代太陽能電池的研究。

三、銅銦鎵硒太陽能電池之發展

早在 1970 年代初期，美國貝爾實驗室便開始對硒化銅銦 (CuInSe_2 , CIS) 的性質展開研究。之後在 1980 年代初期，美國波音公司 (Boeing) 使用蒸鍍法製備世界上第一個硒化銅銦太陽能電池⁽¹⁾，首先他們在陶瓷基板上鍍製一層鉬 (Mo) 金屬作為下電極，選擇鉬是因為鉬金屬為高熔點金屬，在高溫製程下較為穩定。在高熔點金屬中，鉬的導電性與反射率僅次於鎢 (W)，又比鎢容易製作。

此外，鉬金屬可與銅銦鎵硒吸收層形成歐姆接觸 (ohmic contact)，能降低金屬與半導體接合時的接觸電阻。在鍍製鉬電極之後，在 550°C 下將銅、銦、硒三種元素以共蒸鍍法鍍於鉬電極上，使之形成 p 型之硒化銅銦薄膜，接著在室溫將 n 型之硫化鎘 (CdS) 蒸鍍於硒化銅銦薄膜上，如此就完成了世界上第一個硒化銅銦太陽能電池。經過不斷的製程改良，在硒化銅銦中摻雜鎵 (Ga) 元素，也就是現在大家所熟知的銅銦鎵硒薄膜吸收層，其光電轉換效率更是大幅提升，到 1990 年，銅銦鎵硒薄膜太陽能電池的光電轉換效率可以達到 12%⁽²⁾，在

當時便被公認為最有潛力之材料。

目前銅銻鎵硒薄膜太陽能電池的基本架構，主要仍是依循著 1980 年代初期波音公司所開發出來的架構。直到 1990 年代後期，美國國家再生能源實驗室 (National Renewable Energy Laboratory, NREL) 採用的製程是新開發之三階段式共蒸鍍製程，在製備銅銻鎵硒薄膜吸收層時，改變各個蒸鍍源的鍍率，來調整硒化銅銻 (CuInSe₂, CIS, 能隙為 1.02 eV) 及硒化銅鎵 (CuGaSe₂, CGS, 能隙為 1.67 eV) 的比例，控制薄膜內的能隙，以提高銅銻鎵硒吸收層對太陽光的吸收率，藉以增加光電轉換效率。

在 2003 年銅銻鎵硒太陽能電池的光電轉換效率就達到了 19%⁽³⁾，到了 2008 年達到 19.9%⁽⁴⁾，至 2010 年，德國的太陽能與氫能研究中心 (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, ZSW) 發表了達到 20.3% 光電轉換率的銅銻鎵硒薄膜太陽能元件⁽⁵⁾，銅銻鎵硒薄膜太陽能電池的光電轉換率終於突破 20% 大關。

圖 1 為目前銅銻鎵硒薄膜太陽能電池的標準膜層結構圖，它的膜層結構分別為：鹼玻璃基板 (soda-lime glass, SLG) / 鉬金屬背電極 (0.5 – 1 μm) / 銅銻鎵硒吸收層 (1 – 2 μm) / *n* 型硫化鎘界面 (0.05 – 0.1 μm) / 本質氧化鋅 (intrinsic-ZnO, 0.05 – 0.1 μm) / 透明導電電極氧化鋅鋁 (Al:ZnO, AZO, 0.3 – 0.5 μm) / 抗反射層氟化鎂 (MgF₂, 0.055 μm) / 鎳鋁金屬網柵 (NiAl grid)。

四、銅銻鎵硒太陽能電池之製程

目前銅銻鎵硒薄膜太陽能電池的製造技術可大致分為真空製程與非真空製程。非真空製程主要包括粉體漿料塗佈法、電化學溶液鍍膜與化學溶液浸鍍等方式；真空製程技術主要則包括共蒸鍍法、金屬濺鍍與硒化法，以及多元共濺鍍等技術。

1. 銅銻鎵硒薄膜太陽能電池真空製程

(1) 共蒸鍍法

目前最常用的共蒸鍍製程 (co-evaporation) 是由美國國家再生能源實驗室所開發的三段式共蒸

鍍法 (three-stage co-evaporation)，其製造程序的第一步驟是先將鍍有鉬金屬電極的基板溫度升至 350 °C，並同時蒸鍍銻、鎵與硒三元素，這個階段會先形成硒化銅鎵 (In_xGa_{1-x}Se_y) 的先驅物；第二階段再將基板溫度升至 550 °C，開始蒸鍍銅與硒，銅與硒會形成硒化銅 (CuSe)，一般而言，硒化銅的熔點約在 520 °C 左右，所以在這段製程中，硒化銅會與第一階段生成的硒化銅鎵先驅物反應生成銅銻鎵硒化合物，同時促進銅銻鎵硒晶粒的成長，為了促進銅銻鎵硒的成長，此階段會添加過量的銅，但過量的銅會造成硒化亞銅 (Cu₂Se) 二次相的生成，所以還需要第三段製程，在 550 °C 下，再蒸鍍銻、鎵與硒三元素，把銅銻鎵硒吸收層的化學成分調到所需要的劑量比。

特別的是，用此三段式共蒸鍍法製備之銅銻鎵硒薄膜在膜的縱深方向上，鎵元素的濃度曲線會呈現『V』字形之雙梯度分布；由於銅銻鎵硒吸收層的能隙與銻、鎵元素的比例有關，此時鎵濃度的雙梯度分布也導致了銅銻鎵硒吸收層能隙的分布形成雙梯度分布的形式，如圖 2 所示，而此一雙梯度能隙分布正是三段式共蒸鍍法效率較高的主因⁽⁴⁾。

一般來說，當入射光的能量大於材料的能隙時，就會發生光的吸收而產生電洞與電子對，能量較高的光子因吸收率較高，其穿透深度也較淺，反之，能量較低的光子可以穿透較深的深度，因此，光吸收層內部的能隙較小則有助於較長波長的入射光的吸收，如圖 2(a) 所示。

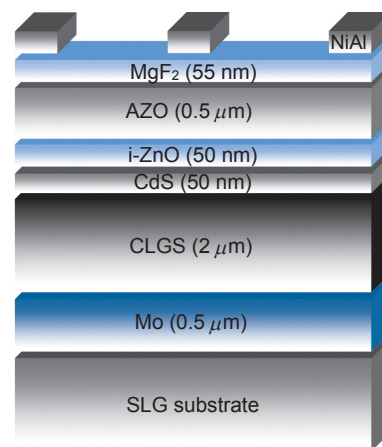


圖 1. 銅銻鎵硒薄膜太陽能電池膜層結構圖。

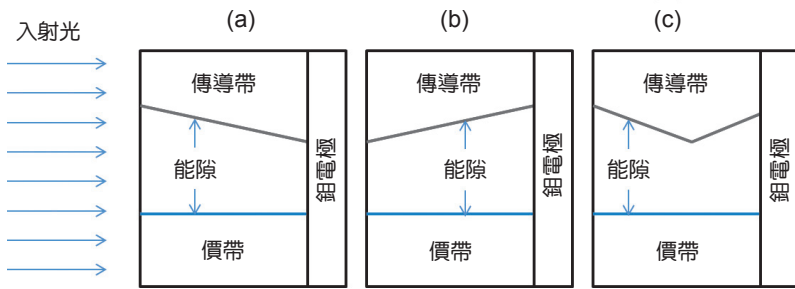


圖 2. 銅鎳鎘硒薄膜吸收層能隙分布圖，(a) 鎘的濃度梯度往鉬電極方向遞減，(b) 鎘的濃度梯度往鉬電極方向遞增，(c) 鎘的濃度梯度呈『V』字型雙梯度曲線。

但是在空乏區外形成的電子電洞對，因為感受不到內建電場的存在，僅會以擴散的方式傳導，因而少數載子很容易與多數載子碰撞、復合 (recombination)，如果能利用能隙差異建立一個內部電場，將有助於加速少數載子的移動，減少其碰撞、復合的機率。在 *p* 型銅鎳鎘硒太陽能電池元件內，*n* 型的硫化鎘是後續鍍於銅鎳鎘硒吸收層的表面，因此希望吸收層內的少數載子，即電子加速往 *n* 型半導體區移動，則銅鎳鎘硒吸收層的内層能隙要較大，如圖 2(b) 所示。

綜合兩項需求，考慮中性區處於吸收層內部較深的位置，因此銅鎳鎘硒吸收層的能隙梯度會形成由表面相內逐漸減小至中性區再增大的雙梯度曲線，如圖 2(c) 所示。

因為硒的氯化點遠較於其他三種元素為低，容易於製程中從膜中逸出，在三段式共蒸鍍製程中，硒元素的量都要以數倍於劑量比所需的鍍率做補充，甚至包括在降溫的階段，而過量的硒，在管路中的殘留對設備維護亦相對困難，這使共蒸鍍製程的成本高，且大面積的製程均勻度不易克服。

(2) 濺鍍法－合金後硒化

濺鍍法－合金後硒化 (sputtering and selenization) 製程是目前使用最多之真空製程，銅鎳鎘硒薄膜是使用真空濺鍍法製備銅鎘與鎳 (CuGa/In) 之雙層合金膜，再使用硒化氫 (H₂Se) 或合併硫化氫 (H₂S) 來硒化或合併硫化合金薄膜，使其形成銅鎳鎘硒或銅鎳鎘硫硒 (Cu(In_xGa_{1-x})S_ySe_{2-y}, CIGSS) 之太陽能電池⁽⁶⁾。

然而硒化氫與銅、鎳與鎘金屬的反應活性依序為鎳 > 銅 > 鎘，所以當單純使用硒化氫來硒化雙層合金膜時，鎘會留在靠近鉬電極的吸收層薄膜

中，而造成效率的下降⁽⁷⁾。若混和使用硒化氫與硫化氫對雙層合金膜先硒化再硫化，因為硫化氫與銅、鎳與鎘金屬的反應活性依序為鎘 > 銅 > 鎳，正好與硒化氫相反，可將銅鎳鎘硒薄膜內的鎘元素成分分布控制為前述之『V』型雙梯度曲線⁽⁷⁾，而提升其光電轉換效率。另一方法為改用鎳／銅鎘／鎳之三層合金膜來克服鎘元素堆積在靠近鉬電極之問題⁽⁸⁾。

採用真空濺鍍法製程之光電轉換效率雖然較三段式共蒸鍍法為低，但是因為真空濺鍍法具有『快速』、『可大面積製備』及『可連續成膜』的優勢，且設備兼具成本低廉與高製程可靠度的優點，所以較易工業化量產。然而硒化氫與硫化氫皆是具有毒性與高腐蝕性之氣體，大面積處理所帶來的工安問題都將限制合金後硒化或合併硫化技術的發展。

(3) 其他真空製程

其他製程，如三元共濺鍍⁽⁹⁾、混合式蒸鍍濺鍍⁽¹⁰⁾，因為製程可靠度低，且光電轉換效率不高，因而並未普遍受到重視發展。然而在 2006 年，由 Unold 使用反應式濺鍍法，製備出具有超過 10% 的光電轉換效率之銅鎳鎘硒薄膜太陽能電池⁽¹¹⁾，雖然表示反應式濺鍍法具有生產高效率銅鎳鎘硒薄膜太陽能電池的能力，但是作者所使用的反應氣體是硒化氫，而因為硒化氫具有相當高的毒性與腐蝕性，製造過程的安全問題必須先克服，而且硒化氫會腐蝕靶材，增加製程上的不穩定性，在面臨工業化量產時仍有相當的困難。

近年來，清華大學材料科學研究所賴志煌教授的研究團隊，以銅鎳鎘硒化合物四元靶材為濺鍍源，開發四元共濺鍍法作為製作銅鎳鎘硒薄膜太陽能電池吸收層的單一化製程，以期一次直接濺鍍製

造銅銦鎵硒薄膜吸收層。四元共濺鍍法由於需要一次將銅、銦、鎵、硒四種元素同時濺鍍於基板上，從在靶材製作時的原料純度、靶材成分與微觀結構，以及共濺鍍時的製程條件與控制穩定性，都成為四元共濺鍍法成功與否的關鍵。目前以四元共濺鍍法製作之銅銦鎵硒薄膜太陽能電池元件，在不需要任何後製程的條件下，已經可以獲得達到 8% 光電轉換效率，為面對共蒸鍍法的高製造成本，以及合金後硒化製程所面臨的大面積化問題，提供一個解決的方向。

2. 銅銦鎵硒薄膜太陽能電池非真空製程

(1) 粉體漿料塗佈法

粉體漿料塗佈法 (particulate slurry coating) 需要先擁有或製作粉體顆粒作為製作漿料的前驅物 (precursor)，以及找到適當的懸浮溶劑。對於銅、銦、鎵、硒四元化合物而言，因為同時需要處理四種元素，在粉體製作過程，即是一種挑戰，再者，選擇適當的懸浮界面活性劑 (surfactant) 以及溶劑，避免溶劑乾燥過程產生裂縫或空孔，具有相當高的困難度。

C. Eberspacher 等人利用噴霧乾燥的方式製作各式銅銦鎵金屬與氧化物的組合式前驅物，再將前驅物製成漿料塗佈在基板上，隨後以反應式燒結法 (reactive sintering) 將塗層硒化，使塗層反應合成銅銦鎵硒吸收層，在適當的條件控制下，也已經可以得到 11.7% 的光電轉換效率⁽¹²⁾。

(2) 電化學鍍膜法

電化學鍍膜 (electrochemical plating) 是一種低成本的非真空鍍膜方式，但是銅、銦、鎵、硒四種元素的氧化還原電位各自不同，增加了四元共電鍍的困難。D. Lincot 等人以改變前驅物種類的方式，調整銅、銦、鎵、硒各元素或化合物的組合，以平衡四種元素之間氧化還原電位的差異，獲得了 11.3% 的光電轉換效率⁽¹³⁾。

(3) 化學溶液浸鍍法

以化學溶液浸鍍法 (chemical bath deposition) 製備銅銦鎵硒吸收層的第一個挑戰就是化學溶液前驅物的配製，配製化學溶液可以使用金屬

鹽類化合物 (metal salt base)，或是使用有機金屬 (organometallic precursor) 配製前驅溶液。但是，近年來較成功的方式是使用聯胺 (hydrazine, N_2H_4) 作為前驅物溶劑所配置的前驅物溶液，以聯胺為溶劑，其製備的銅銦鎵硒薄膜太陽能元件的光電轉換效率也已經達到 10.1%⁽¹⁴⁾。需要注意的是，聯胺具有很高的生物毒性、以及其較特殊的用途 (作為火箭推進原料)，高純度聯胺在處理過程的安全問題需要特別重視，提高聯胺製程在大量製備銅銦鎵硒吸收層的生產過程的困難與挑戰。

五、結語

太陽能電池產業需要的是一個可大面積化、性能穩定又成本低的製程。銅銦鎵硒化合物由於具有穩定的特性，對可見光有高的吸收率，以此材料製備的薄膜太陽能電池已經證實為具有高穩定性與高光電轉換效率的光電元件，將是未來極有潛力的太陽能電池元件，提供做為未來能源供應的來源。目前銅銦鎵硒薄膜太陽能電池的製備，主要還是以真空製程為主，但是因蒸鍍法的成本高，合金濺鍍後硒化的製程又面臨後硒化製程面對大面積化的問題，是嚴峻的挑戰；非真空的化學製程則因技術尚未成熟，仍有很大的改進空間。銅銦鎵硒薄膜太陽能電池雖被視為最有潛力的太陽能光電轉換元件，在進入量產與廣泛使用的過程，仍有一段需要努力克服的路程。

清華大學材料科學研究所銅銦鎵硒化合物四元靶材，作為四元共濺鍍製程製作銅銦鎵硒薄膜吸收層，在不需要任何後製程的條件下，已經可以獲得 8% 光電轉換效率的太陽能電池元件，為共蒸鍍法的高製造成本，以及合金後硒化製程所面臨的大面積化問題，提供一個解決的方向。

誌謝

在此特別感謝國科會對於本計畫之相關研究計畫經費支持 (計畫編號：NSC 100-3113-E-007-009-CC2)，以及產學合作企業—光洋應用材料科技股份有限公司，提供銅銦鎵硒四元靶材製作與經費支持。

參考文獻

1. R. A. Mickelsen, W. S. Chen, Y. R. Hsiao, and V. E. Lowe, *IEEE Trans. Electro. Dev.*, **ED-31**, 542 (1984).
2. W. E. Devaney, W. S. Chen, J. M. Stewart, and R. A. Mickelson, *IEEE Trans. Electro. Dev.*, **37**, 428 (1990).
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, and A. Duda, *Prog. Photovolt: Res., Appl.*, **11**, 225 (2003).
4. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **16**, 235 (2008).
5. P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19**, 1078 (2011).
6. Y. Houshi, H. Hakuma, T. Tabuchi, S. Kijima, and K. Kushiya, *Solar Eng. & Solar Cells*, **93**, 1318 (2009).
7. G. M. Hanket, W. N. Shafarman, B. E. McCandless, and R. W. Birkmire, *J. Appl. Phys.*, **102**, 074922 (2007).
8. W. Liu, J.-G. Tian, Q. He, F.-Y. Li, C.-J. Li, and Y. Sun, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 125303 (2009).
9. V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, and F. H. Karg, *Thin Solid Films*, **387**, 262 (2001).
10. A. Rockett, *Proc. 23th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, **505** (1993).
11. T. Unold, I. Sieber, and K. Ellmer, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 213502-1 (2006).
12. C. Eberspacher, K. Paul, and J. Serra, *Conference Record of the Twenty-ninth IEEE: Photovoltaic Specialists Conference*, **684** (2002).
13. D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Six-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P.

Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, and O. Kerrec, *Solar Energy*, **77**, 725(2004).

14. D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, L. Gignac, and A.G. Schrott, *Thin Solid Films*, **517**, 2158(2009)



洪天爵先生為國立清華大學材料科學工程博士，現任國立清華大學材料科學工程學系博士後研究員。

Tian-Jue Hong received his Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently a postdoctoral research associate 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.