

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

新型冶金級矽太陽電池技術研究與開發
**New upgrade metallurgical grade silicon solar cell technology
research and development**

計畫編號：1022001INER027

受委託機關(構)：中原大學電子工程研究所

計畫主持人：籃山明

聯絡電話：03-2654637

E-mail address：lanshan@cycu.edu.tw

核研所聯絡人員：蘇郁涵

報告日期：2012/12/5

目 錄

目錄.....	i
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	7
參、主要發現與結論.....	11
肆、參考文獻.....	27

中文摘要

本實驗利用 AP-MOCVD 採用熱氧化的方式，在 800°C~1000°C 對銅箔進行氧化製備出 p-Cu₂O。n-Cu₂O 則利用化學浴沉積法(CBD)，在 CuSO₄ 水溶液下煮沸，並在 CuSO₄ 水溶液摻雜 NaCl、ZnSO₄、Mg(NO₃)₂、NiSO₄，獲得 Cu₂O:Cl、Cu₂O:Zn、Cu₂O:Mg 與 Cu₂O:Ni，再分別對樣品做光、電特性分析。

p-Cu₂O 以 O₂ 做為氧化源時，在 1020°C 得到一最高霍爾電洞濃度為 6.809X10¹⁵ cm⁻³，其載子遷移率為 12.54 cm²/V-s，電阻率為 73.1 ohm-cm。而使用 H₂O 為氧化源時，可在 750°C 得到一最高霍爾電洞濃度為 4.626X10¹⁵ cm⁻³ 的 p-Cu₂O 薄膜，其載子遷移率為 13.94 cm²/V-s，電阻率為 96.8 ohm-cm。

n-Cu₂O 經過摻雜之後，電阻係數可以從 75Ω-cm 左右降至 50Ω-cm 左右。經由 PL 量測，可得到 V_{cu}(約 721nm)的峰值，和 647nm~651nm 摻雜後所產生的峰值。XRD 的量測結果顯示出，由 CBD 製備的 n-Cu₂O 主要成長晶面是(111)。

經由上述的薄膜基本性質研究後，將其合成為同質接面的 Cu₂O 太陽電池，其結構與量測，目前最高的光電轉換效率為 0.22%。

關鍵字：氧化亞銅、化學浴沉積法

Abstract

In this study, the cuprous oxide films were prepared by thermal oxidation of copper planes with AP-MOCVD at 800 °C ~ 1000 °C. n-Cu₂O were prepared by chemical bath deposition(CBD), the solution boiled under CuSO₄ and CuSO₄ solution doped NaCl, ZnSO₄, Mg (NO₃)₂, NiSO₄,to obtain Cu₂O: Cl, Cu₂O: Zn, Cu₂O: Mg , Cu₂O: Ni, and then were done on samples of optical and electrical characterization.

When p-Cu₂O oxidation with O₂ at 1020 °C ,the hole concentration was 6.809X10¹⁵ cm⁻³, mobility was 12.54 cm²/V-s, and resistivity was 73.1 ohm-cm. When p-Cu₂O oxidation with H₂O at 750 °C ,the hole concentration was 4.626X10¹⁵ cm⁻³, mobility was 13.94 cm²/V-s, and resistivity was 96.8 ohm-cm.

After n-Cu₂O doping, the resistivity can be reduced to 50Ω-cm from 75Ω-cm . PL measurements showed the peak of V_{cu} (721nm) and 647nm ~647nm. XRD measurements showed, n-Cu₂O major growth plane is (111) with CBD.

According to this study, the Cu₂O homojunction solar cells was be synthesized with the highest photoelectric conversion efficiency was 0.22.

Keywords: chemical bath deposition, CBD, Cu₂O, AP-MOCVD

壹、計畫緣起與目的

在太陽能電池產業當中，以結晶矽(c-Si)太陽能電池發展最為成熟，在世界市場中約佔 80% 以上，單晶矽太陽能電池的平均效率為 18%，而多晶矽的平均效率為 17%。國內已有多家廠商投入此項產業，例如:昱晶、台達電、英業達、茂迪、聯景、中美矽晶、綠能等。國內除矽原料製程外，其餘各類製程均可連線，從上游的晶錠與晶片製作，中游的 $n^+ - p$ 接面製作，以及下游的封裝製作，均有廠商投入，成為一種新興產業，未來的主要課題是如何將太陽能電池的光電轉換效率提高至 20% 以上，以及將 p-Si 基板改換成 n-Si 基板，以解決光衰變的問題。因此，今日國內廠商紛紛投入表面鈍化製程以及採用離子佈植技術欲將矽晶太陽能電池的光電轉換效率提升至 20%，成為更具競爭力的太陽電池產品。

在薄膜太陽電池中，前景最為看好的是 CdTe、 $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ (簡稱為 CIGS)與 $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})$ (簡稱為 CZTS)太陽電池，這三種太陽電池的吸收層均為直接能隙半導體，加上其吸收係數介在 $10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 之間，所以其吸收層厚度僅需 1~2 μm ，而且採用便宜的玻璃片或石墨片作為基板。目前 CdTe 太陽電池的最高轉換效率為 16.7%，而 CIGS 太陽電池則為 20.1%，在模組轉換效率方面，前者大於 10%，而 CIGS 太陽電池則大於 16%。因此 CdTe 太陽電池在美國已有小型量產，其輸出能量為 1GW/year，由於 CdTe 在製作太陽電池中含有鎘(Cd)元素，在人體內會產生痛痛病，固在環保問題下，國內沒有朝此方面發展。

在 CIGS 太陽電池發展方面，2011 年在美國也開始有小型量產，而國內的台積電也成立分公司台積電太陽能事業部，進行 CIGS 太陽電池的開發與生產，但 CIGS 太陽電池的吸收層由四種元素所組成，在製造過程中更加複雜，難以精確控制個元素的化學組成比例，而導致產品的在現性與成品率的問題浮現，至今仍未見其產品在商用市場應用。

至於開發的新型 CZTS 太陽電池，其目的是要解決 CdTe 與 CIGS 太陽電池所存在的問題，因這種太陽電池均需依賴 Te 與 In 兩種稀有元素，Te 與 In 在地殼中的含量分別為 0.001ppm 級 0.05ppm，至於銅、鋅與錫這三種金屬元素在地殼中的含量分別為 25ppm、71ppm、5.5ppm，相較之下，Te 與 In 金屬元素含量確實太低，若要發展成發電廠，Te 與 In 金屬則價格會十分昂貴，所以才提出 CZTS 太陽電池的構想。但是 CZTS 太陽電池與 CIGS 太陽電池一樣，其吸收層同樣由四種元素組成，在合成 CZTS 半導體其化學成分需精確控制，否則會大大降低光電轉換效率。另外，CZTS 半導體中的錫與鋅元素再硒化或硫化過程時，這兩種元素會從薄膜中蒸發出來，更增加其合成難度。在 CZTS 太陽電池中所含的硫與硒元素，其蒸氣皆有劇毒性。

針對上述薄膜是太陽電池所存在的缺點，最近許多科學家重新檢討其所用的半導體材料，認為選用簡單又化學性質穩定的二元化合物，即氧化亞銅做為薄膜太陽電池的吸收層是明智之舉，因 Cu_2O 這種半導體為 P-type 材料，且具有直接能隙($E_g=2.1\text{eV}$)，其理論轉換效率高達 20%(AM1)， Cu_2O

太陽電池的製作可採用便宜且容易獲得的銅箔做為起始基板，經熱氧化步驟後能形成 P-Cu₂O 半導體薄膜成為太陽電池的吸收層，再搭配已發展十分成熟的 i-ZnO 與 n⁺-ZnO 半導體薄膜做為太陽電池的緩衝層與窗戶層，形成 P-I-N 接合結構的標準太陽電池，其最大的優點是材料低價位、無毒、製程簡單具有較長的擴散徑，以及直接能帶。從 2000 年以後，許多科學家投入 Cu₂O 太陽電池的研製，到 2012 年，日本的 Yuki Nishi 等人已將 n⁺-ZnO/i-ZnO/p-Cu₂O/Cu-plate 太陽電池的轉換效率提升至 4.08%，此項紀錄僅是這種新型太陽電池的起步，未來仍然有很大的發展空間，因其具有低價位、簡單、無毒的製程，很合乎環保的需求，未來全世界將會有更多的科學家投入此項研究。

目前 Cu₂O 太陽電池的最高轉換效率僅為 4%，推測其原因可能是採用異質接面元件結構關係，因此在其 p-n 接面的分面處產生大量的缺陷，以致其轉換效率無法提高，為解決此問題可將異質接面結構改換成同質接面元件結構，所以本案再研製 Cu₂O 太陽電池之前，必須建立 p-Cu₂O 與 n-Cu₂O 薄膜製程，再結合成同質接面 n-Cu₂O/p-Cu₂O 元件結構。

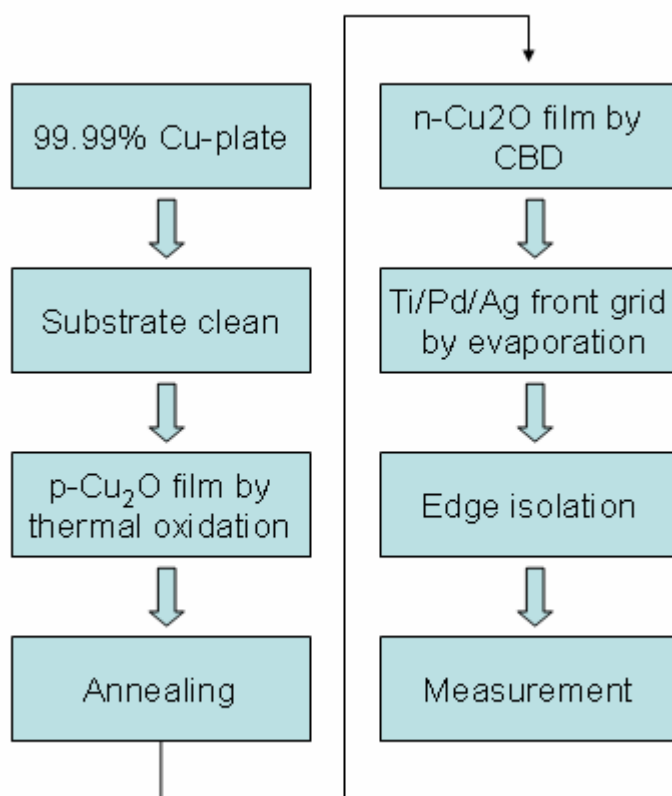
p 型 Cu₂O 半導體薄膜製作，將採用自行組裝的 MOCVD 系統，再加裝 O₂ 與水蒸氣(H₂O)管路，在 800~1000°C 高溫下進行銅箔氧化，即可形成高品質的 P-Cu₂O 薄膜。至於 n 型 Cu₂O 則採用化學浴沉積(CBD)方法，在 CuSO₄ 水溶液下沸煮，即可形成 n-Cu₂O 薄膜。為了降低 n-Cu₂O 的電阻係數，我們在 CuSO₄ 溶液參雜適量的 NaCl，ZnSO₄，Mg(NO₃)₂，NiSO₄ 即可

獲得 n-Cu₂O:Cl, n-Cu₂O:Zn, n-Cu₂O:Mg 與 n-Cu₂O:Ni, 未參雜的電阻係數大約 75Ω-cm 左右, 但在適當參雜之下, 電阻係數可降至 50Ω-cm 以下, 除 n-Cu₂O:Cl 薄膜外, 其餘化學浴沉積法所製作的薄膜經退火(T>350°C)後, 可轉換成 p 型 Cu₂O 薄膜。

所完成的 Cu₂O 薄膜均經過 XRD, SEM, Hot probe, Hall 量測, PL 等測試, 以了解 P-Cu₂O, 在 n-Cu₂O 薄膜除研製 Cu₂O 太陽電池外, 亦可做為光觸媒電極, 應用於電解水產氫, 待 Cu₂O 太陽電池研製技術較成熟後, 再進行此計畫。

貳、研究方法與過程

計畫將使用純度為 99.99% 的銅基板來研製 Cu_2O 同質接面式太陽能電池，其流程如下圖三所示。



圖三 Cu_2O 同質接面式太陽能電池製作流程。

一. Cu_2O 薄膜研究

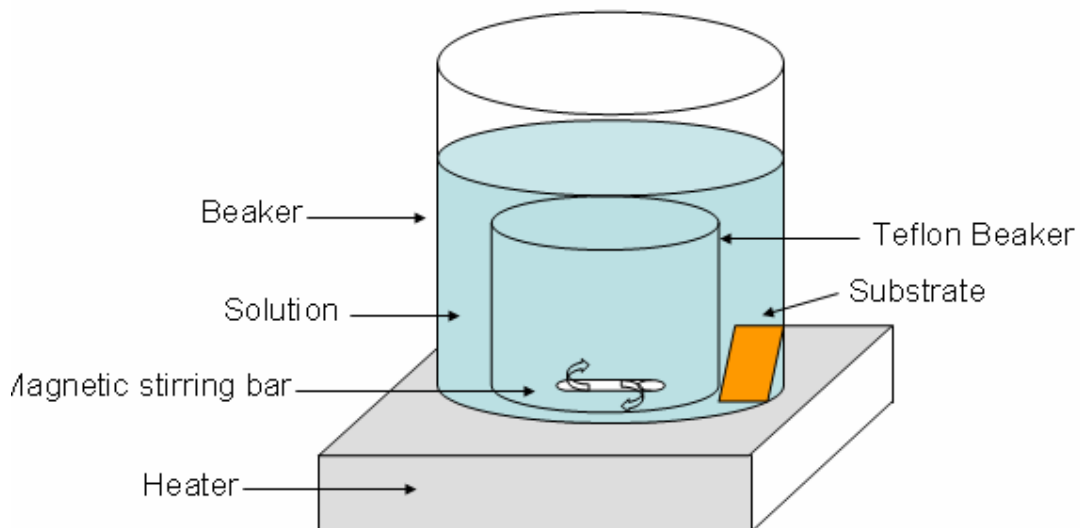
計畫初期所選用的基板為純度 99.99% 的銅箔基板、及使用鍍有 500nm 銅膜的 sapphire 基板做為 p- Cu_2O 的基本研究。於熱氧化(thermal oxidation)之前，先用丙酮做表面有機物的清洗，在使用高濃度硝酸(約 40 wt%)，對晶片表面進行蝕刻，其主要目的是清除晶片因常溫下所產生的表面氧化物，接著至於 AP-MOCVD 反應腔體內進行熱氧化步驟。

(一) Cu_2O by Thermal Oxidation

首先將鍍有銅膜的 sapphire 基板及銅箔基板至於 AP-MOCVD 腔體中，進行 Cu_2O 的氧化。氧化的過程分別選擇乾氧(O_2)及濕氧(H_2O)， O_2 的流量為 0.25p、 H_2O 的流量為 91.4 $\mu\text{mole}/\text{min}$ ，反應溫度分別為 $990^\circ\text{C}\sim 1020^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ ，分別對樣品做光、電特性分析。

(二) Cu_2O by Chemical Bath Deposition (CBD)

接著將銅箔基板置於 0.5M 的硫酸銅(CuSO_4)水溶液中，並分別加入化合物 ZnSO_4 、 NiSO_4 、 NaCl 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 分別作為 Zn、Ni、Cl、Mg 的摻雜源，其實驗架構如下圖所示，並分別針對這些薄膜坐回火後的光、電特性分析。



二. Cu₂O 太陽電池製作

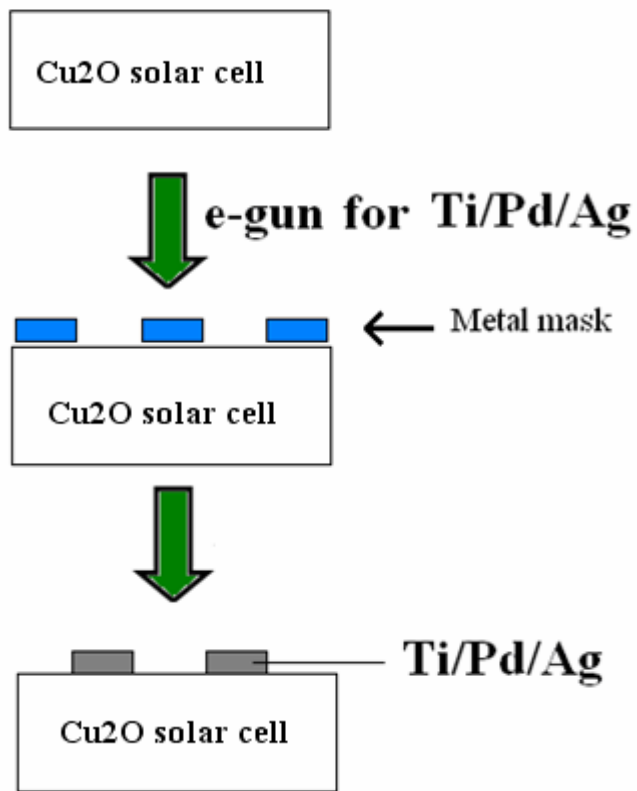
(一) Cu₂O p-n 介面合成

上述同箔基板於熱氧化後，形成一層 p- Cu₂O 後，將其置入燒杯中進行化學浴沉積，經過 70 分鐘的薄膜沉積後，將於 p-Cu₂O 薄膜上再形成一 n-Cu₂O 薄膜，再將基板背面同時沉積的 Cu₂O 薄膜磨掉後，變形成一 n-Cu₂O/p-Cu₂O/Cu-plate 的太陽電池結構。

(二) 電極製作

由於此種太陽電池的背面銅箔已形成良好的歐姆接觸，因此只製作正電極(front contact layer)。首先使用濺鍍法於 n-Cu₂O 上製作一 GZO 透明導電膜，其載子濃度約為 10^{21}cm^{-3} ，此導電薄膜可有效增加少數載子收。接著我們將 Ti/Pd/Ag 金屬做成柵狀電極，減少金屬線遮蔽入射光的比例。上述電極製作將藉由電子束蒸鍍法(Electron Beam Evaporation)搭配金屬光罩來完成，如下圖所示。

完成上述流程後，將在模擬太陽光的照光條件下，進行電流電壓(I-V)關係量測。上述太陽能電池的電性量測，將在模擬太陽光的照光條件下，進行電流電壓(I-V)關係量測，從太陽電池的電性量測，我們可以得到太陽電池的重要量測參數，包括短路電流(I_{SC})、開路電壓(V_{OC})、充填因子(FF)以及太陽電池的能量轉換效率(η)。



圖六 正電極 Ti/Pd/Ag 之製作程序。

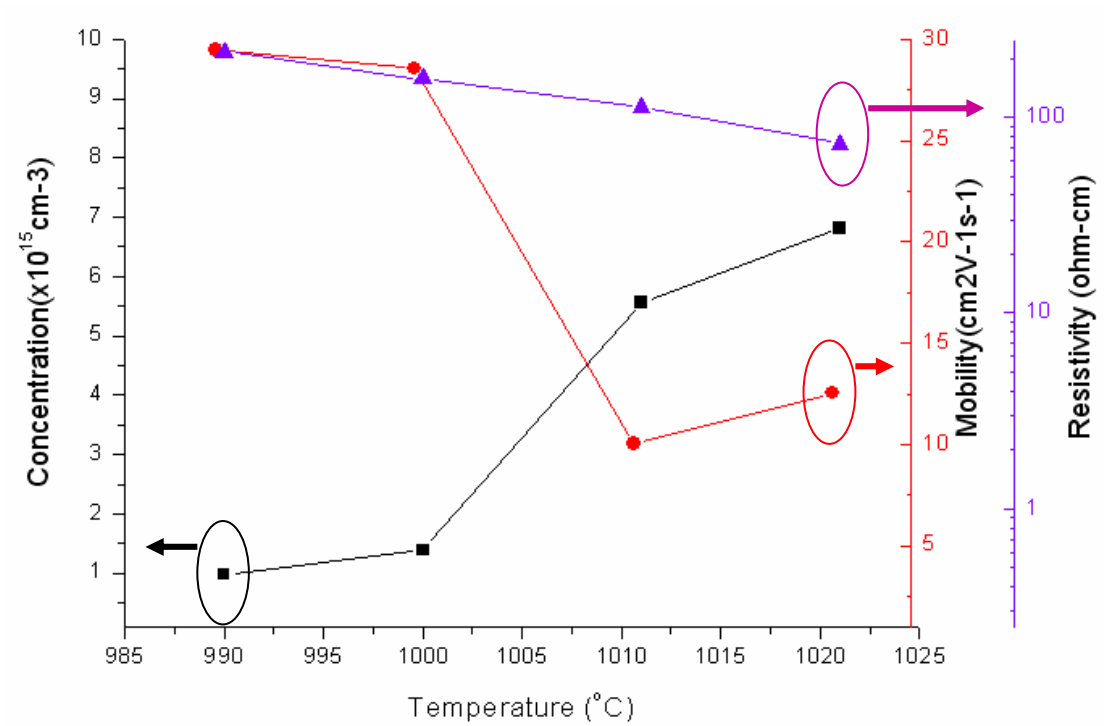
參、主要發現與結論

一. Cu₂O by Thermal Oxidation

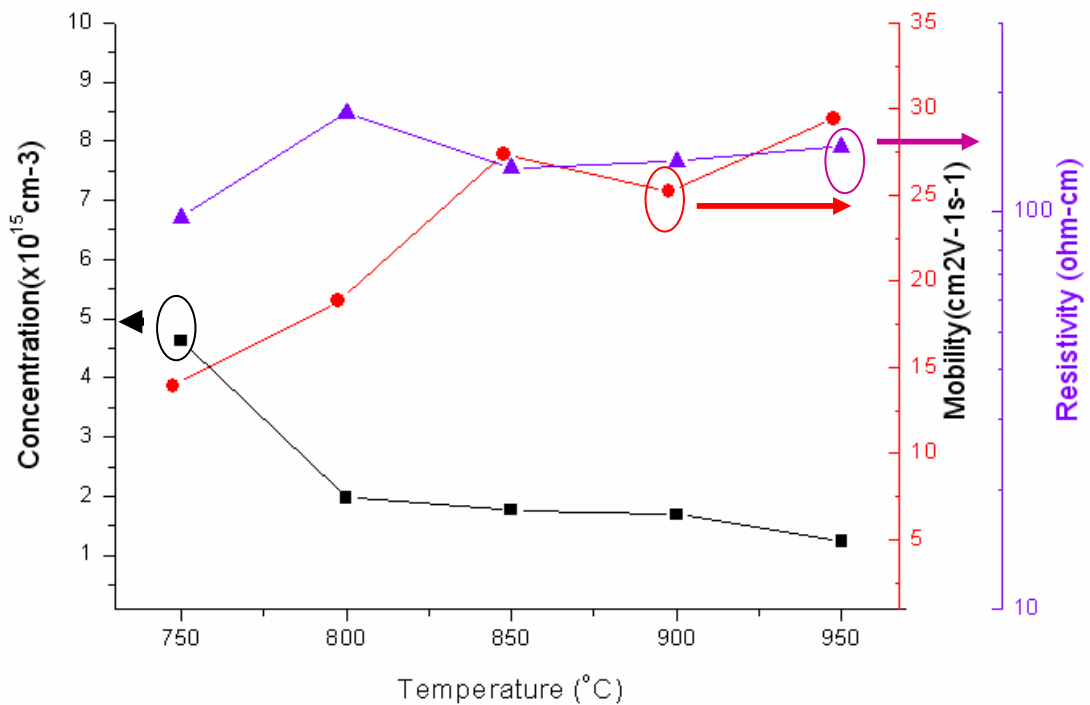
已鍍有銅膜的 sapphire 基板經過熱氧化的條件如下表所示，以 O₂ 做為氧化源時，可在 1020°C 得到一最高霍爾電洞濃度為 6.809X10¹⁵ cm⁻³ 的 p-Cu₂O 薄膜，其載子遷移率為 12.54 cm²/V-s，電阻率為 73.1 ohm-cm。而使用 H₂O 為氧化源時，可在 750°C 得到一最高霍爾電洞濃度為 4.626X10¹⁵ cm⁻³ 的 p-Cu₂O 薄膜，其載子遷移率為 13.94 cm²/V-s，電阻率為 96.8 ohm-cm。其溫度與各電性數據比較如下圖所示。

No.	T (°C)	Time (min)	H2O (c.c.)	O2 (p)	Type	Concentration (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /V-s)	Resistivity (ohm-cm)
1	990	60		0.25	p	9.820E+14	29.48	215.6
2	1000	45		0.25	p	1.393E+15	28.56	156.9
3	1010	45		0.25	p	5.563E+15	10.04	111.8
4	1020	45		0.25	p	6.809E+15	12.54	73.1
5	750	60	100		p	4.626E+15	13.94	96.8
6	800	60	100		p	1.976E+15	18.86	178
7	850	60	100		p	1.768E+15	27.38	129
8	900	60	100		p	1.691E+15	25.25	134.3
9	950	60	100		p	1.246E+15	29.46	136.2

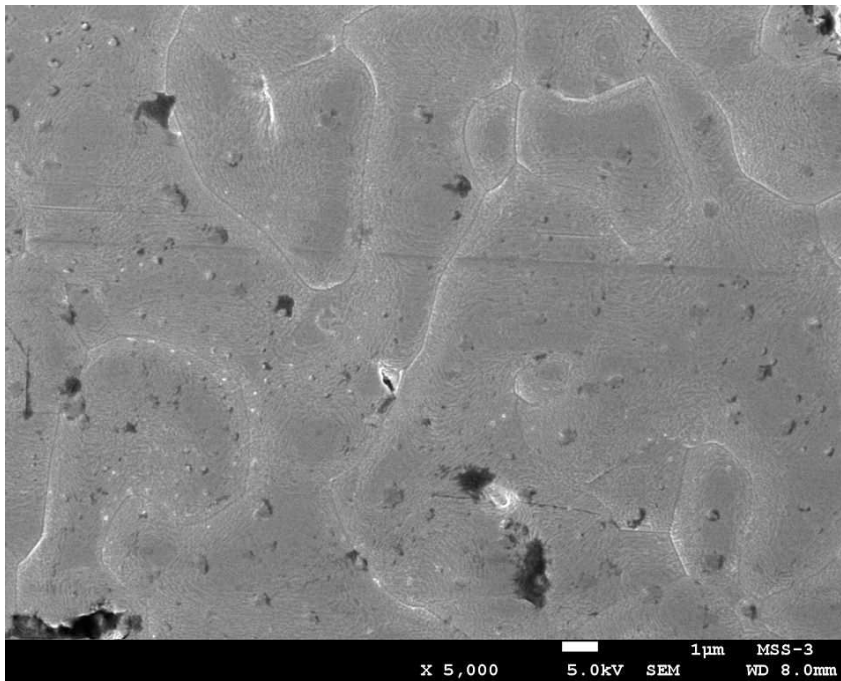
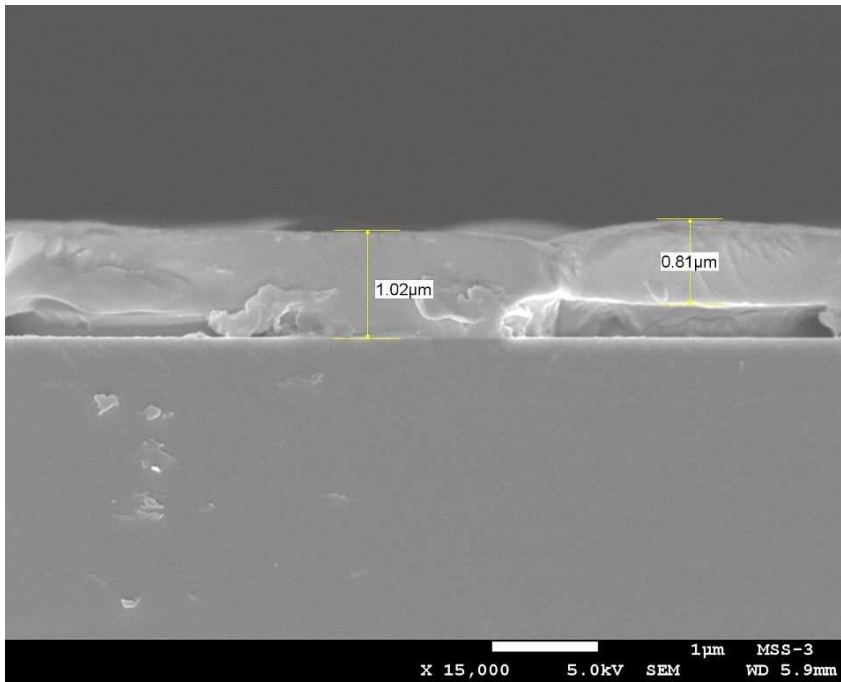
表一、熱氧化長晶表。



圖一、使用 O₂ 做為氧化源之霍爾量測結果比較圖。

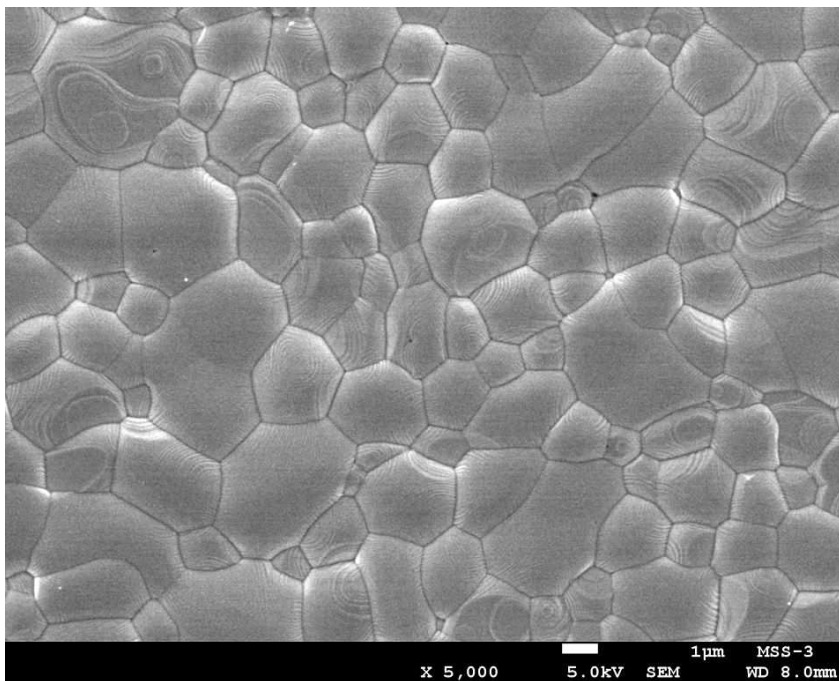
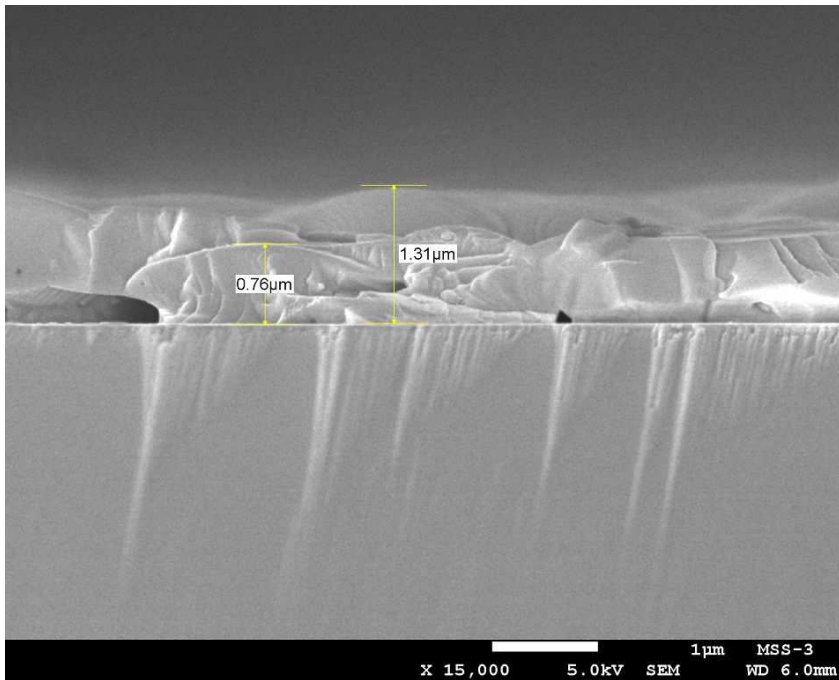


圖二、使用 H₂O 做為氧化源之霍爾量測結果比較圖。



圖三、使用 O_2 做為氧化源之 SEM top view、cross-section 圖。

圖三為使用 O_2 做為氧化源之 SEM top view、cross-section 圖，經過熱氧化後，其 Cu_2O 厚度約為 $1\ \mu m$ 左右，而 EDX 的 $[Cu/O]$ 約為 1.88。



圖四、使用 H₂O 做為氧化源之 SEM top view、cross-section 圖。

圖四為使用 H₂O 做為氧化源之 SEM top view、cross-section 圖，經過熱氧化後，其 Cu₂O 厚度約為 1.3 um 左右，且 Grain 較為明顯，而 EDX 的 [Cu/O]約為 2.01。

二. Cu₂O:Mg by CBD

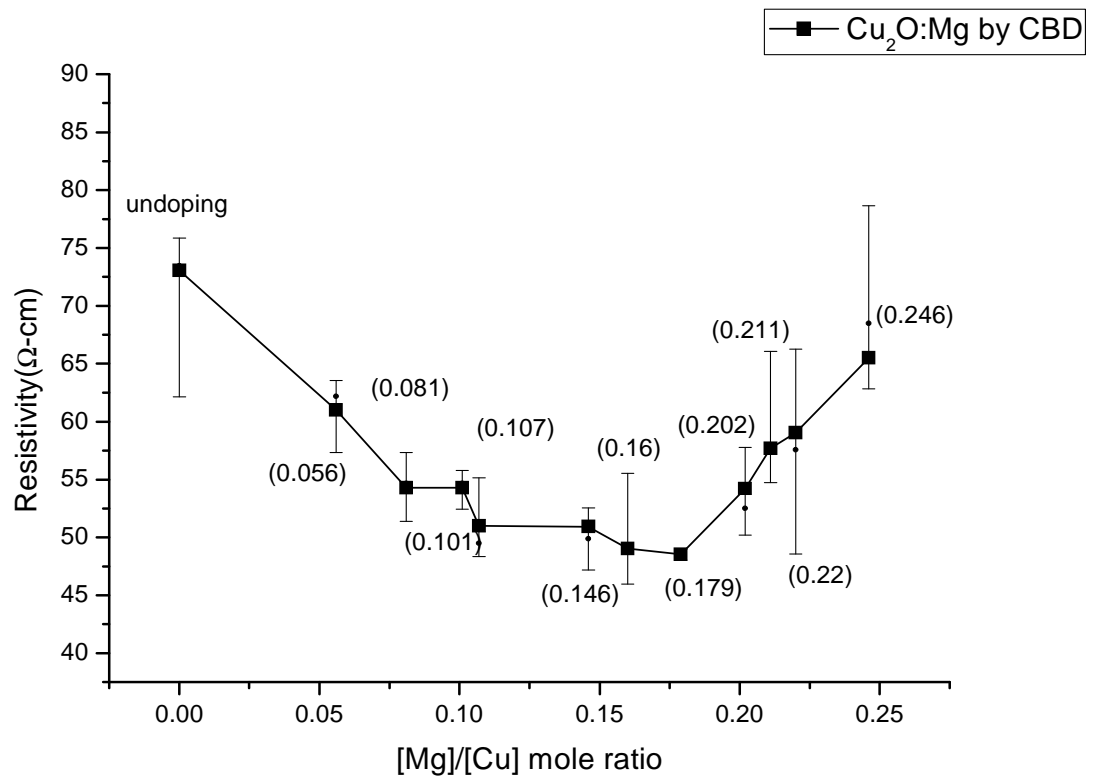
在CBD成長Cu₂O方面，首先為摻雜Mg之研究，由於本研究所使用銅箔為導電基板，因此所完成之Cu₂O:Mg薄膜材料結構無法進行Hall量測，必須先製作正面電極後，再以I-V量測估算電阻率，以利在製作pn接面時，能得到一較佳少數載子生命週期之薄膜。此摻雜或未摻雜Cu₂O薄膜之電阻率將可依下式來決定。

$$R = \rho \frac{L}{A} \Rightarrow \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{A} \Rightarrow \rho = \frac{V \times A}{I \times L}$$

於此， ρ 為Cu₂O薄膜之電阻率；A為表面金屬電極面積，本研究所使用之電極為Ti/Pd/Ag，圖形為直徑1mm的圓形；L為Cu₂O薄膜厚度；V為所施加電壓；I則為所量測到之電流。

下圖五為電阻率的量測結果，由不同的[Mg]/[Cu]比例可看出，在MR=0.179時電阻率平均為48.5(Ω -cm)為最低電阻率，一般文獻經由電鍍等方式做出的Cu₂O薄膜電阻率皆未低於100(Ω -cm)，可看出由CBD法所成長之Cu₂O薄膜可達到較低電阻率。

接著使用hot probe熱探針進行量測，在溫度固定在350°C且探針間距為0.5cm下進行量測，並藉由電流變化去判定導電性。表二為不同MR下可看出導電性並不隨濃度變化而改變，均呈現為n-Cu₂O薄膜，而表三所示MR=0.179之薄膜，在經由純氮氣回火溫度超過300°C後，其導電性由n型半導體轉變為p型半導體。



圖五、不同[Mg]/[Cu]之電阻率分布圖。

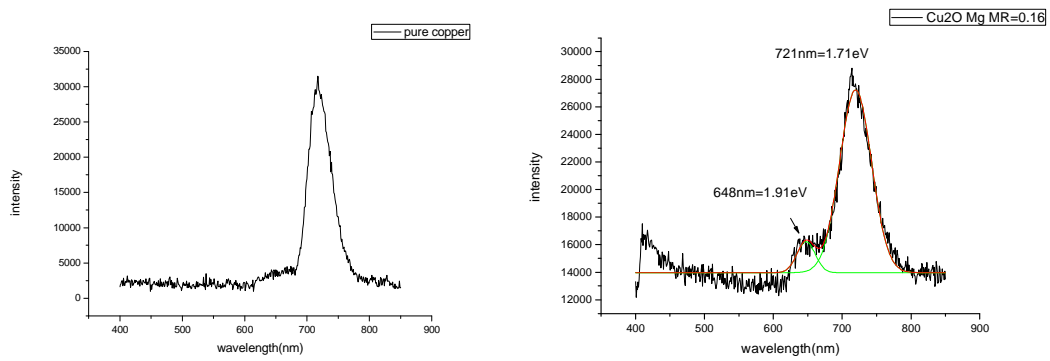
[Mg]/[Cu](MR)	Probe temp(°C)	Probe spacing(cm)	Type
0.211	350	0.5	n
0.16	350	0.5	n
0.144	350	0.5	n
0.107	350	0.5	n

表二、不同MR下 hot probe 所量測到的導電特性。

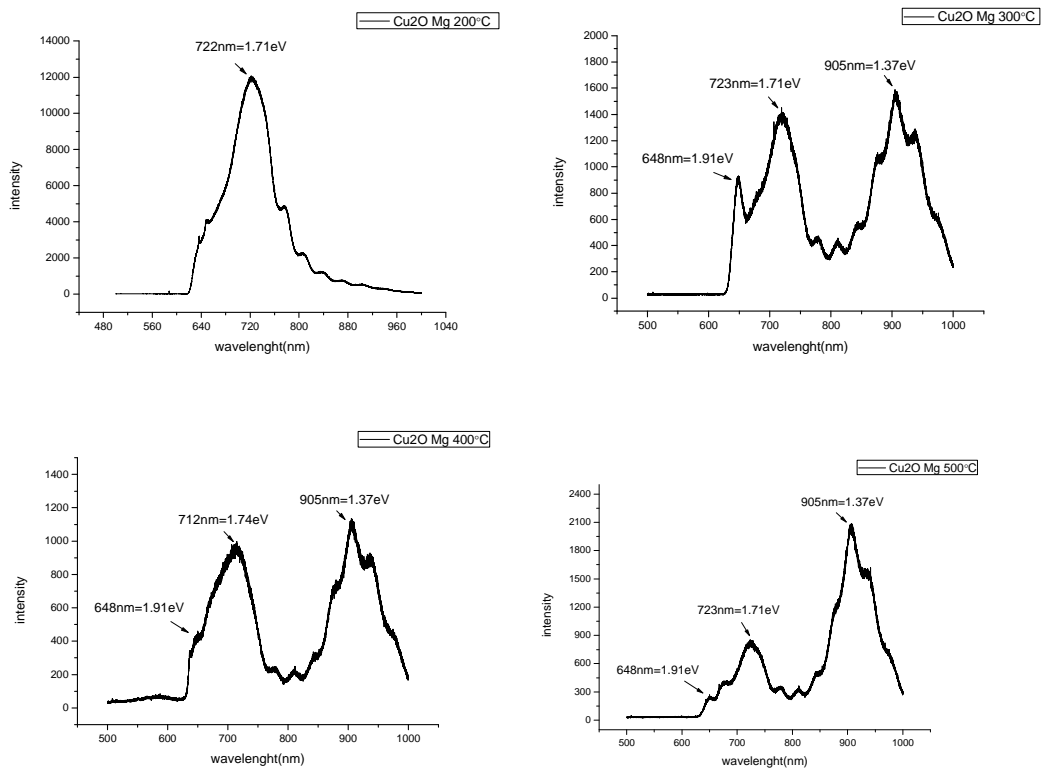
Anneal temp(°C)	Probe temp(°C)	Probe spacing(cm)	Type
no anneal	350	0.5	n
A : 200	350	0.5	n
A : 300	350	0.5	p
A : 400	350	0.5	p
A : 500	350	0.5	p

表三、 MR=0.146 時不同回火溫度所量測的導電特性。

為在光特性方面，經由 325 nm He-Cd 雷射之 PL 系統在低溫為 10K 下的量測來探討，在圖六中可發現，經由摻雜 Mg 後的薄膜，出現 721nm(1.71eV)、648nm(1.91eV)兩波峰，其分別為 Vo 空缺和摻雜所造成，而未摻雜之 Cu₂O 則只有 721nm(1.71eV)的發光。並再針對相同 MR=0.178 且回火溫度不同做比較，由圖七可看出儘管 648nm 位置強度因成長品質不一而有所不同，但由 V_{cu} 空缺所產生的發光 905nm(1.37eV)，其峰值隨著回火溫度上升而愈趨明顯。此銅空缺為經由回火超過 300°C 後所產生，推斷可能是在回火過程中，Mg 原子離開原本所佔有的銅原子位置所造成，而此 V_{cu} 也造成 Cu₂O 薄膜呈現 p 型特性的主因。



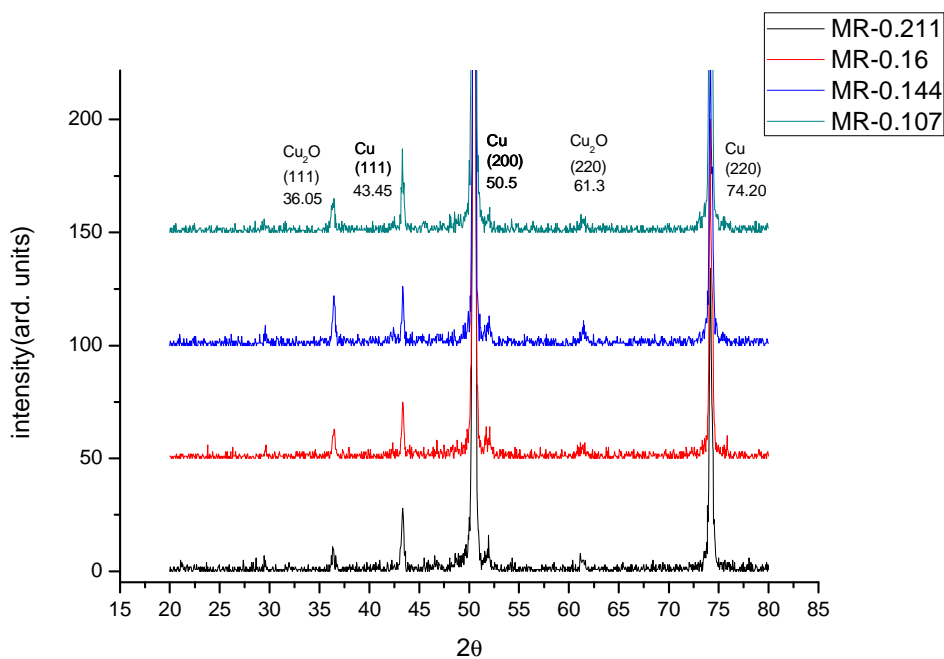
圖六、未摻雜與 MR=0.16 差雜且未做回火時之 PL(溫度 10K)。



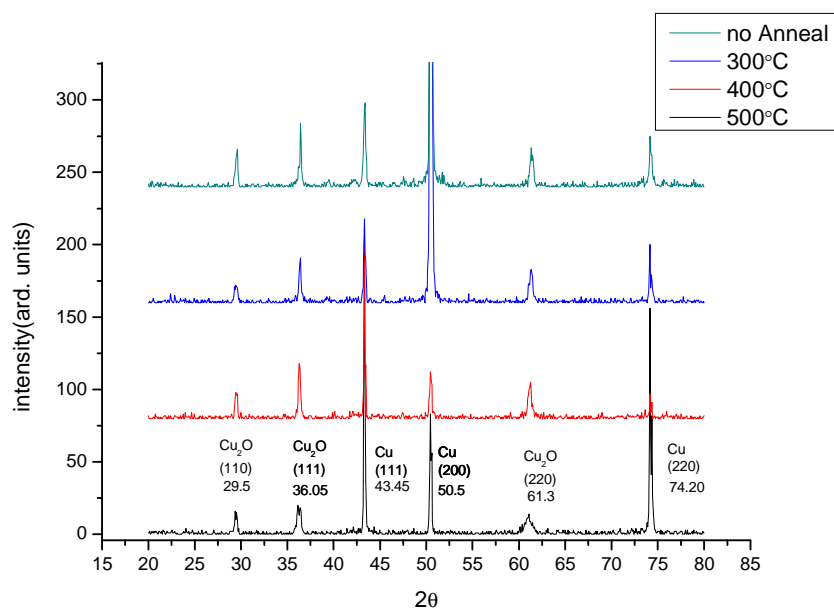
圖七、 Cu_2O 在 MR=0.178 且回火為 200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 時之 PL (溫度 10K)。

接著在 XRD 繞射儀下，可以得知在未參雜的銅基板波峰位於 $43.45(111)$ 、 $50.5(200)$ 、 $74.20(220)$ 等位置，而 Cu_2O 波峰可在 $29.5(110)$ 、 $36.05(111)$ 、 $61.3(220)$ 等位置，其中 $36.05(111)$ 為 Cu_2O 的優先取向面，如

圖八所示。並在相同 MR 下不同回火溫度 300°C、400°C、500°C 之比較，
結果如圖九所示。



圖八、在未做回火時，不同 MR(mole ratio)比例之 XRD 波峰分佈

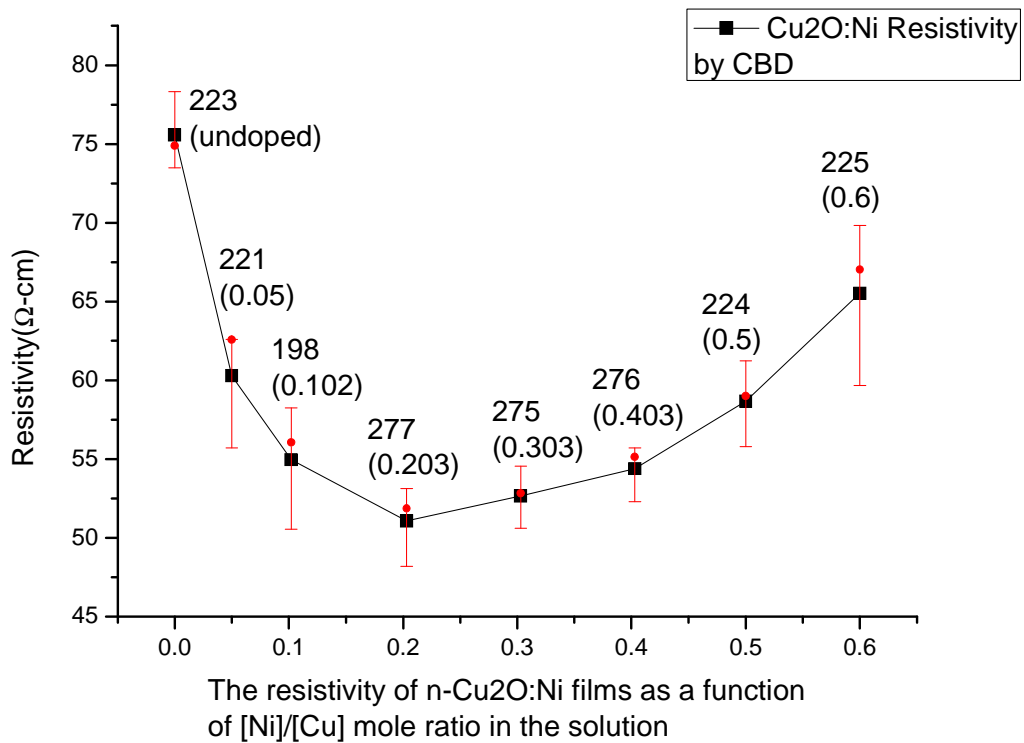


圖九、相同 MR(mole ratio)=0.178 下，300°C、400°C、500°C 回火溫度之

XRD 波峰分佈。

三 Cu₂O:Ni by CBD

接著討論摻雜 Ni 之研究，由下圖十不同的[Ni]/[Cu]比例可看出，在 MR=0.203 時電阻率平均為 51 Ω-cm 為最低電阻率，相對於未摻雜的 Cu₂O 薄膜降低約 25 Ω-cm，可看藉由 CBD 法所成長之 Cu₂O:Ni 薄膜可有效達到摻雜及得到較低電阻率的效過。



圖十、不同[Ni]/[Cu]之電阻率分布圖。

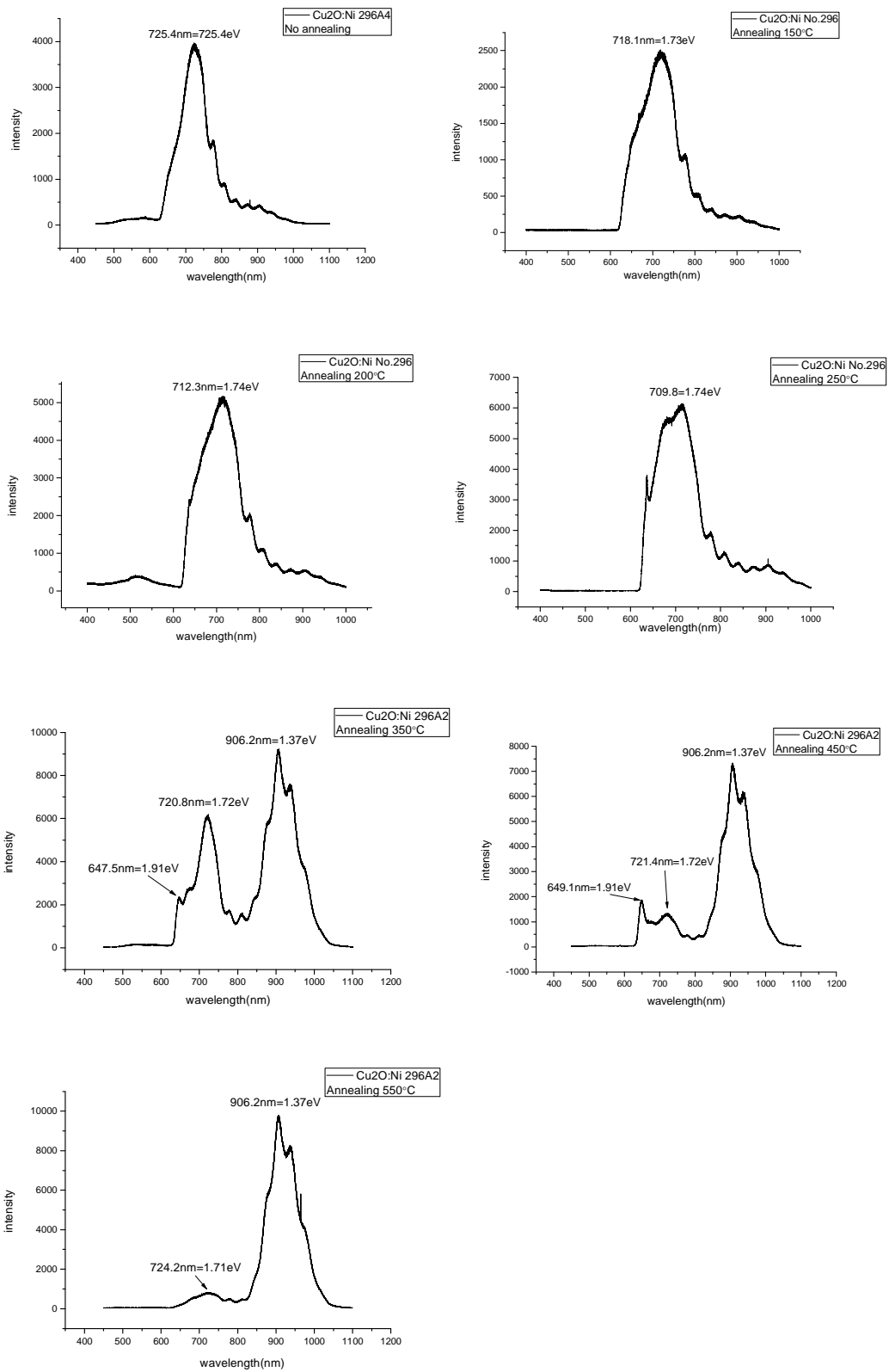
接著利用熱探針量測法量出回火過後之薄膜電流及極性如下表四所示。表四得知，MR=0.203 之 Cu₂O:Ni 薄膜回火溫到達到 350 °C 時，薄膜

電性會有所改變從 n 型轉為 p 型，其可能原因為摻雜之鎳離子經由回火後逐漸失去摻雜的趨勢。

Anneal temp(°C)	Probe temp(°C)	Probe spacing(cm)	Type
No. A	350	1.3	n
150 ° C	350	1.4	n
200 ° C	350	1.46	n
250 ° C	350	1.88	n
350 ° C	350	-0.2	p
450 ° C	350	-0.36	p
550 ° C	350	-0.26	p

表四、 MR=0.203 時不同回火溫度所量測的導電特性。

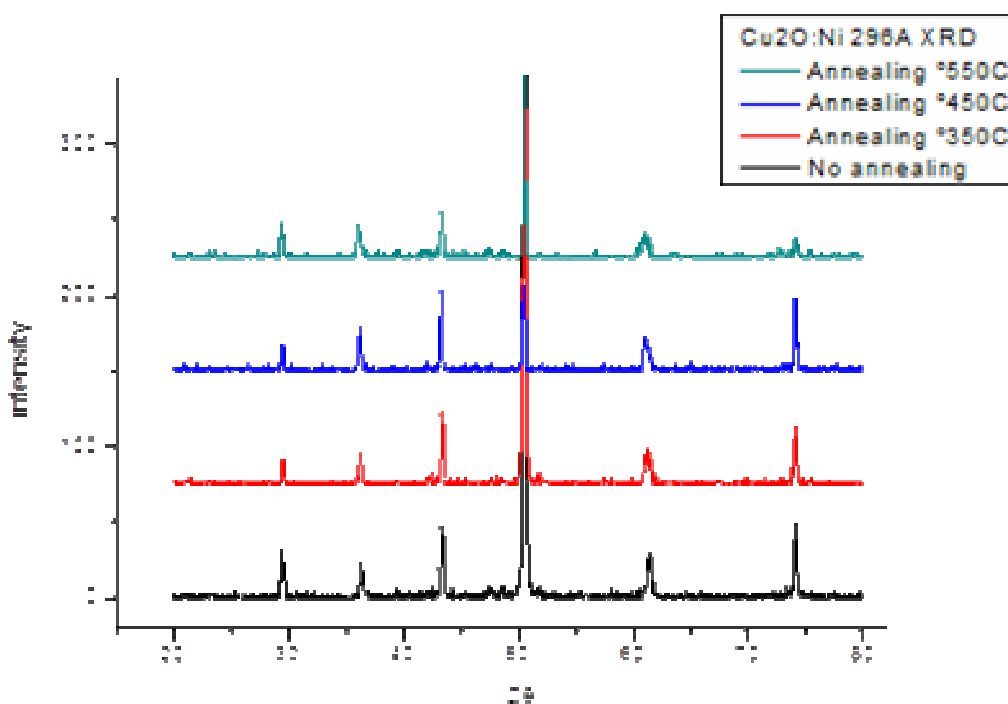
在光特性方面，於圖十一中可發現，經由摻雜 Ni 後的薄膜，主要出現 721nm(1.71eV) 、647nm(1.93eV)兩波峰，其同上為 Vo 空缺和 Ni 摻雜所造成。再來針對相同 MR=0.203 且回火溫度不同做比較，由圖十一可看出 Vcu 空缺所產生的發光 905nm(1.37eV)，其峰值隨著回火溫度上升而愈趨明顯。此銅空缺為經由回火超過 350°C 後所產生，推斷可能是在回火過程中，Ni 原子離開原本所佔有的銅原子位置所造成，同時也是造成 Cu₂O 薄膜呈現 p 型特性的主因。



圖十一、Cu₂O:Ni 在 MR=0.203 且回火為 150°C、200°C、250°C、350°C、

450°C、550°C時之 PL (溫度 10K)。

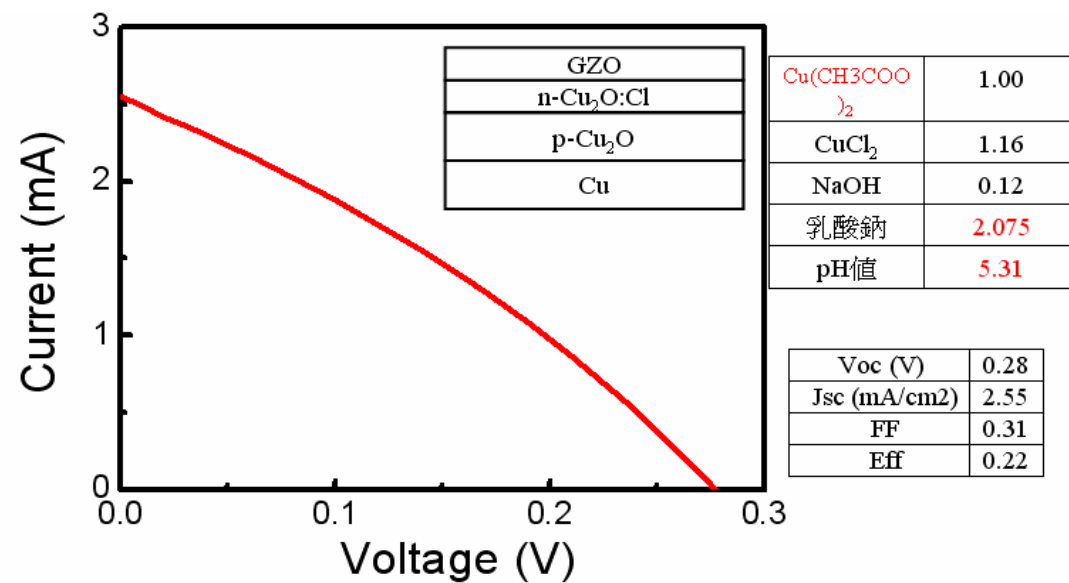
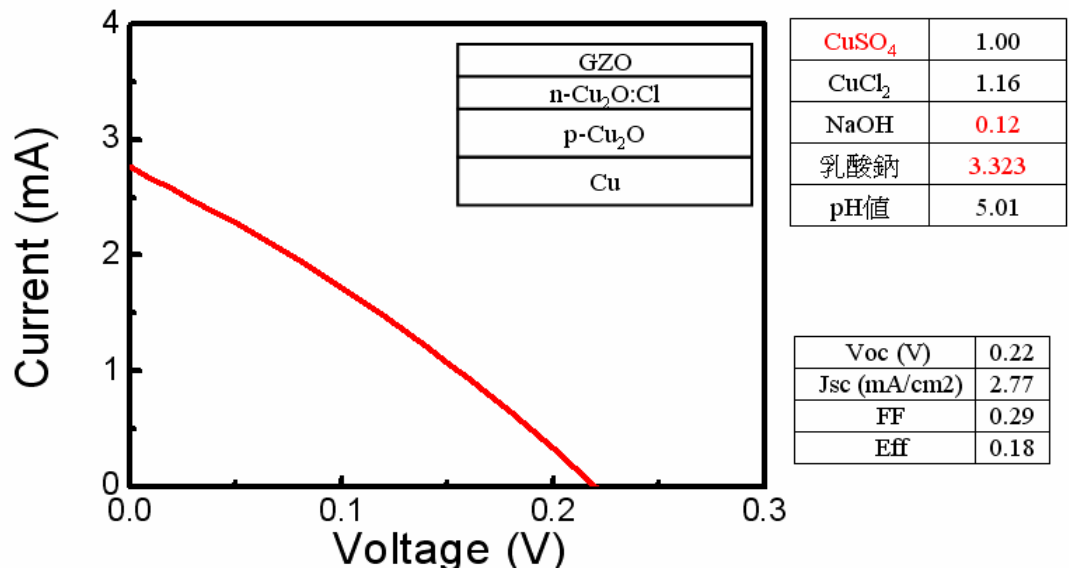
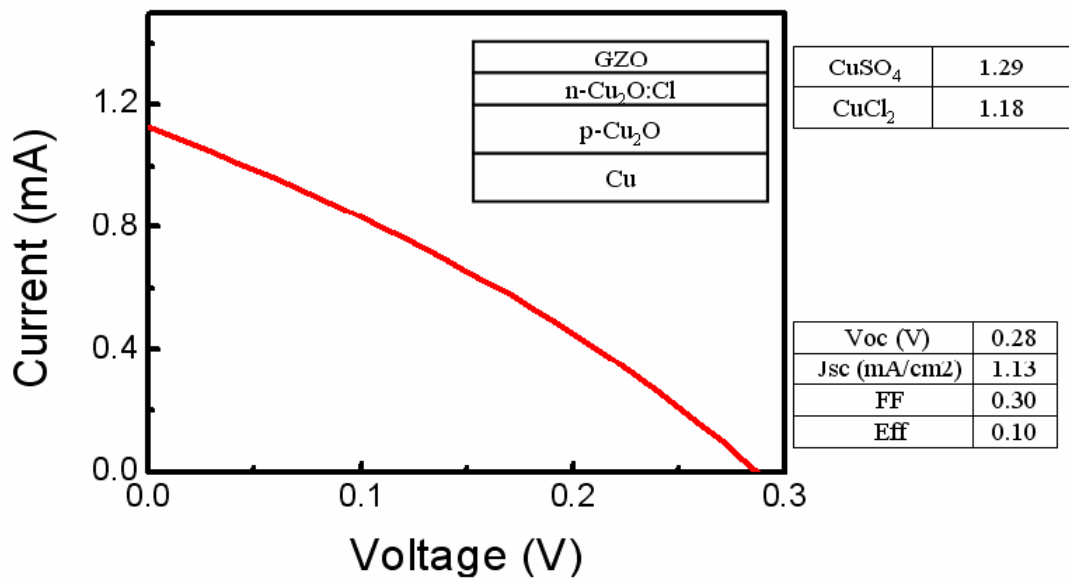
最後在 XRD 繞射儀圖如下圖十二所示。Cu₂O 波峰出現在 29.5(110)、36.05(111)、61.3(220)等位置，其中 36.05(111)為 Cu₂O 的優先取向面。並在相同 MR 下不同回火溫度 350°C、450°C、550°C之比較，經由回火過的 Cu₂O:Ni 其晶像並無明顯改變。



圖十二、不同溫度回火之 Cu₂O 薄膜 XRD 繞射圖。

四. Cu₂O solar cells

經由上述的薄膜基本性質研究後，將其合成為同質接面的 Cu₂O 太陽電池，其結構與量測結果如下圖十三所示，目前最高的光電轉換效率為 0.22%。



圖十三、Cu₂O 太陽電池量測結果。

五.結論

以 AP-MOCVD 製備 p-Cu₂O，以 O₂ 做為氧化源時，在 1020°C 得到一最高霍爾電洞濃度為 $6.809 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，其載子遷移率為 $12.54 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，電阻率為 73.1 ohm-cm。而使用 H₂O 為氧化源時，可在 750°C 得到一最高霍爾電洞濃度為 $4.626 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的 p-Cu₂O 薄膜，其載子遷移率為 $13.94 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，電阻率為 96.8 ohm-cm。

以 CBD 製備 n-Cu₂O，經過摻雜之後，電阻係數可以從 75Ω-cm 左右降至 50Ω-cm 左右，對比於一般文獻上利用電鍍的方式的 Cu₂O，在電阻係數上有很大的進步。經由 PL 量測，可得到 V_{cu}(約 721nm)的峰值，和 647nm~651nm 摻雜後所產生的峰值。XRD 的量測結果顯示出，由 CBD 製備的 n-Cu₂O 主要成長晶面是(111)。利用熱探針進行量測，確定在未回火情況下，以 CBD 製備的 Cu₂O 都是 n 型，但是經過 300°C 以上的溫度回火後，摻雜後的 Cu₂O 會由 n 轉 p。

經由上述的薄膜基本性質研究後，將其合成為同質接面的 Cu₂O 太陽電池，其結構與量測，目前最高的光電轉換效率為 0.22%。依目前實驗所得，可能是在 n-Cu₂O 和 p-Cu₂O 之間的界面，還存有大量缺陷造成效率無法提高，未來可能在 window layer 及 n-Cu₂O 和 p-Cu₂O 的界面上做改善，以其提高效率。

原本計畫預計完成的雙接面式太陽能電池，結構為

n-Cu₂O/p-Cu₂O/p⁺-Si/n⁺-Si/n-Si/p-Si，因實驗室矽磊晶系統中的摻雜氣體 (B₂H₆ 和 PH₃) 未採購到，所以將延至下年度進行。今年度先進行 n-Cu₂O/p-Cu₂O/Cu-plate 太陽電池實驗，未來在應用於電解水實驗。

肆、參考文獻

References

- [1] M. Nolan and S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5350 (2006).
- [2] O. Porat and I. Riess, *Solid State Ionics* 81, 29 (1995).
- [3] L. O. Grondahl, *Rev. Mod. Phys.* 5, 141 (1933)
- [4] J.B. Liang, N. Kishi, T. Soga, T. Jimbo, M. Ahmed *Thin Solid Films*, 520 (2012), pp. 2679–2682
- [5] M. Hari Prasad Reddy, P. Narayan Reddy and S. Uthanna, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 2010, 48, 420
- [6] A.S. Reddy, H.H. Park, V.S. Reddy, K.V.S. Reddy, N.S. Sarma, S.Kaleemulla, S. Uthanna, P.S. Reddy, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 397.
- [7] J.H. Hsieh, P.W. Kuo, K.C. Peng, S.J. Liu, J.D. Hsueh, S.C. Chang, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5449.
- [8] H.H. Lee, C. Lee, Y.L. Kuo, Y.W. Yen, *Thin Solid Films* 498 (2006) 43.
- [9] L. Wang, M. Tao, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) H248.
- [10] Y Li, J Liang, Z Tao and J Chen, *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43, 2380.
- [11] W Shang, X Shi, X Zhang, C Ma and C Wang, *Appl. Phys. A*, 2007, 87, 129.
- [12] K. Santra, C.K. Sarkar, M.K. Mukherjee and B. Ghosh, *Thin Solid Films*, 1992, 213, 226.

- [13] S.C. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 68 (2001), pp. 307–312
- [14] J. Herion, E.A. Niekisch, G. Scharl, “Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells”, *Sol. Energy Mater.* 4 (1980) 101.
- [15] L.C. Olsen, R.C. Bohara, M. W. Urie, Explanation for low-efficiency Cu₂O Schottky-barrier solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 34(1979)47
- [16] A.Y. Oral, E. Menşur, M.H. Aslan, E. Başaran *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 140–144.
- [17] [Yuki Nishi](#), [Toshihiro Miyata](#), and [Tadatsugu Minami](#), *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 04D103 (2012).
- [18] [Yuki Nishi](#) , [Toshihiro Miyata](#), [Tadatsugu Minami](#), *Thin Solid Films* 528 (2013) 72–76.