

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

光電轉換薄膜優化處理製程及光電轉換效能提昇之研究

**Optimization of the Optical-electrical Thin Film for  
Solar Cell Application**

計畫編號：1002001INER040

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：蔡娟娟教授

聯絡電話：03-5131927

E-mail address：cctsai7@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：王敏全 博士

報告日期：民國 100 年 11 月 18 日

## 目 錄

目 錄 .....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程 .....	7
一、Textured TCO 不鏽鋼基板製備.....	7
二、非晶矽鍺膜製備與光電特性量測.....	7
(一) 光暗電導量測.....	6
(二) 光學能隙估算.....	7
(三) 吸收薄膜材料鍵結分析.....	9
(四) 吸收薄膜鍺含量分析.....	9
三、Textured TCO 不鏽鋼板光電特性分析.....	11
(一) 光特性.....	11
(二) 電特性.....	11
參、主要發現與結論 .....	114
一、氫化非晶矽吸收薄膜光電特性.....	15
二、氫化非晶矽鍺吸收薄膜於 nip 不鏽鋼基板太陽能電池的應用..	22
肆、參考文獻.....	27

## 中文摘要

本研究機構國立交通大學光電系暨顯示所接受核能研究所委託，針對委託計畫「光電轉換薄膜優化處理製程及光電轉換效能提昇之研究」進行研究(計畫編號為1002001INER040)，研究時程為一年，由蔡娟娟教授擔任計畫主持人。

本計畫與核能研究所(INER)共同合作研究，運用INER電漿鍍膜技術於不鏽鋼薄片基板上所開發具光滯留之絨面結構之摻鋁氧化鋅(AZO)，結合交大現有PECVD製作nip結構之氫化非晶矽鍍薄膜太陽能電池沉積技術，探討不同的不鏽鋼基板對太陽光吸收膜之光反射率、電池轉換效率等光電特性之影響，評估INER之textured AZO不鏽鋼基板，應用於國內綠色產業的潛力，並開發出最佳的textured AZO不鏽鋼基板，以期將技術導入國內產業提昇競爭力。

關鍵詞：摻鋁氧化鋅、透明導電膜、絨面結構、氫化非晶矽鍍薄膜太陽能電池

## **Abstract**

In this project, we established the collaboration (Proposal number 1002001INER040) between the National Chiao Tung University and the Institute of Nuclear Energy Research (INER) for one year. Prof. C.C. Tsai served as the principal investigator.

We collaborated with INER to develop plasma deposited TCO on flexible stainless steel substrates. Then, we integrated our thin-film deposition technology to grow hydrogenated amorphous silicon germanium ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ) films on the TCO-covered flexible substrates. By varying the process conditions and texture of flexible substrates, we studied the influence on the silicon germanium thin films in terms of their optical and electrical properties for the solar cell application. We also compared the results using TCO-covered flexible stainless steel to TCO glass, in order to optimize the deposition of the textured-TCO. The potential of the textured-TCO films prepared at the INER on stainless steel substrates for the solar energy industrial application was evaluated.

Keywords: aluminum-doped zinc oxide (AZO), transparent conductive oxide (TCO), textured structure, hydrogenated amorphous silicon germanium single-junction thin-film solar cells

## 壹、計畫緣起與目的

R.Smalley教授在2003年針對能源議題發表論述，人類在未來50年會遇到10個主要的問題，其中又以『能源議題』被列為第一個必須考量並解決的問題，近日全世界人口已達70億人，根據美國人口調查局數據指出，到2050年將突破90億人口的暴增，未來能源的需求將增加至30TW。目前地球上所蘊存之非替代性能源如：石油 天然氣 煤礦 鈾礦，僅有數十年至兩百年左右的蘊藏，而且這些能源的使用也會對環境造成汙染，因此尋求一個新的可替代能源來因應未來將面臨的能源短缺問題是迫切的。此外，自從19世紀工業革命以來，溫室氣體在大氣中的含量與日遽增，間接造成環境的改變，使得能源使用的汙染受到重視，因此許多國家在1997年達成共識並簽署京都議定書，以期達到減低CO<sub>2</sub>等溫室氣體的排放，更於近年促成碳交易及碳稅的形成，這對於產業的發展勢必造成一定的影響，因此尋求一個乾淨且可永續再生的無碳能源是目前重要的議題。

在目前的發電方式中，因為核能發電在適當的核反應，同時有效管理核廢料存放下，被評估能以最低的成本及環境衝擊得到較大的發電量。但是核反應過程中將產生大量的放射性物質，若沒有經過適當控制或處理，輻射外洩將波及環境及人類健康，日前2011年3月11日福島地震造成核電廠爆炸輻射物質外洩，再度使核能發電的安全性受到質疑，使得德國政府宣布預計於2020年廢除所有核電廠

運作，因此在尋找新的替代能源之際，安全性也是必須考量的。

基於台灣純熟的矽晶圓半導體技術，多家廠商投入傳統矽基板太陽能電池開發及量產，但單晶及多晶矽基板，須在高溫下溶解提煉，耗費較多的能量，後續，晶圓需要一定的純化技術，使得生產成本提高。而且矽晶圓易脆特性，使基板厚度減薄之技術困難度增加，因此成本之降低受到一定的限制。相較之下，非晶矽基薄膜因為無毒，對矽料依賴性低，可大幅降低材料成本，加上台灣同面板產業在薄膜電晶體領域的純熟技術，可利用低溫的電漿輔助氣相沉積法進行製備並大面積化。

此外，適用於軟性基板上進行非晶矽基薄膜太陽能電池是另一項優點，在製程上可適用Roll-to-Roll的方式大量生產，亦可大幅減低生產成本，應用方面，可延伸用於可攜性產品及綠建築上，因此可撓式非晶矽基太陽能電池研發受到各國的矚目，在軟性基板太陽能電池上要有好的效能，其使用的軟性導電基板扮演非常重要的腳色，Substrate型電池常以不鏽鋼基板或鍍上金屬的高分子聚合物基板為太陽的背電極。為了提高不鏽鋼基板反射率、Haze，在基板上的背TCO部分，製作具絨面結構之TCO膜是非常重要的，以增加薄膜太陽能電池中吸收膜的光吸收效果，增加短路電流；依序沉積n-i-p矽基薄膜，並搭配適當厚度的前電極TCO，維持低接觸電阻及達到抗反射效果，完成不鏽鋼基板之非晶矽基太陽能電池。

核研所開發完成之Helicon Plasma Source和VHF Plasma Source可應用於電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)，發展矽薄膜太陽電池應用。為縮短製程開發的時間，將委託國內學術單位交通大學，其具有PECVD 製程矽基薄膜太陽能電池技術之經驗，結合本所設備開發能力，提升國內薄膜太陽能產業發展。此計畫中將利用核研所開發之不同鏽鋼薄片基板及TCO絨面結構，搭配交大現有非晶矽鍺薄膜沉積技術，進行n-i-p非晶矽鍺薄膜太陽能電池之製備，及藉由X-Ray電子能譜儀(XPS)、紅外線光譜儀(FTIR)、光暗電導量測系統、AFM、UV-VIS 穿透反射儀、霧度計、電池量子效率量測系統等，以分析矽鍺薄膜鍵結和電導特性，提供改善鍺薄膜之品質之依據，並分析探討不同textured 結構之透明導電膜不鏽鋼基板的Haze及反射率對非晶矽鍺薄膜太陽能電池效率的影響。

同時也將氫化非晶矽鍺薄膜太陽能電池沉積於商業化SnO<sub>2</sub>:F玻璃基板及核研所開發之textured TCO不鏽鋼基板上相互比較，由電池短路電流( $J_{sc}$ )、開路電壓 ( $V_{oc}$ )、填充因子 (FF)和轉換效率等差異，探討不鏽鋼基板優劣點並加以改善，以期發展適用於矽基薄膜太陽能電池之商業化軟性基板，並將技術轉入國內業界提升台灣綠色能源產業競爭力。

## 貳、研究方法與過程

### 一、Textured TCO 不鏽鋼基板製備

使用 In-line 系統，在不鏽鋼軟性基板上鍍上 Ti 後，再鍍上 AZO、ZnO 薄膜，經由適當製程溫度、壓力、電漿功率的控制，進行不鏽鋼基板製程最佳化。

由於計畫中主要是希望搭配非晶矽鍺吸收膜，因此基板在紅光至紅外光波段範圍的反射光及 Haze 之提升是很重要的，屆時搭配 UV-VIS 及霧度計，得到量測反射率及 Haze 分別對入射光波長關係圖，評估調控制成參數。

### 二、非晶矽鍺膜製備與光電特性量測

藉由 PECVD 系統導入  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{H}_2$  氣體，調變適當的製程重要參數如：氣體流量、基板溫度、工作壓力以、電漿功率及電極間距等，完成氫化非晶矽薄膜製備。

#### (一) 光暗導電性量測

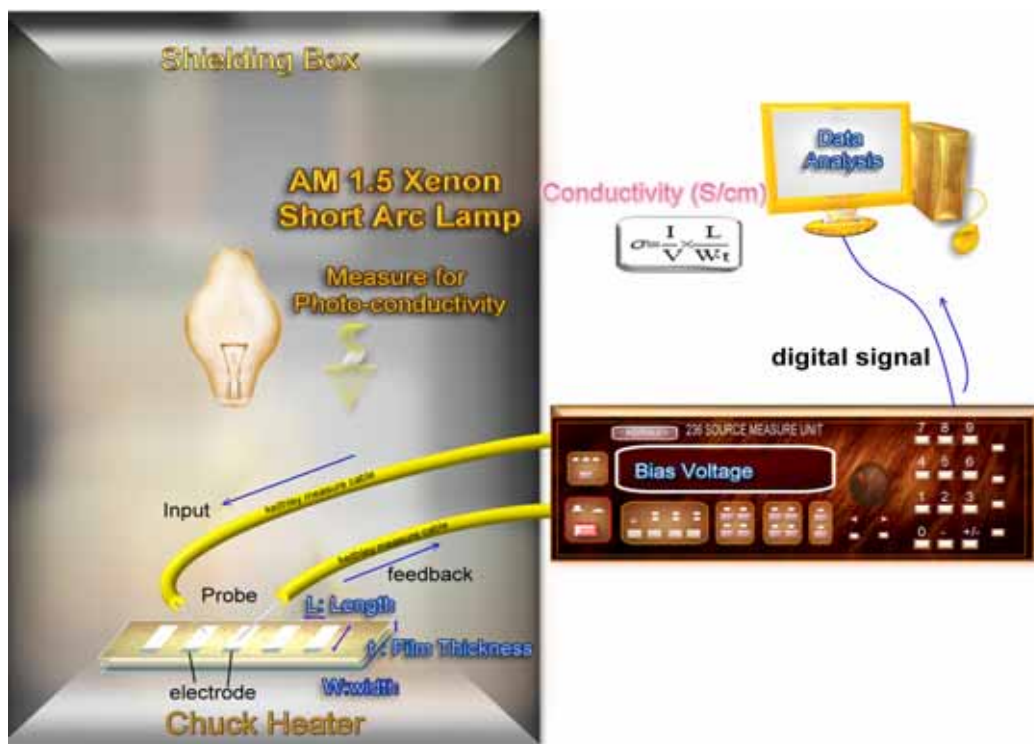
同時在 Keithley 5270 及 AM1.5 global Light Source 系統中，以探針接觸金屬電極，在標準光源  $100\text{mw}/\text{cm}^2$  強度照射下測得光生電流計算出光電導，並於暗箱中無光源照射條件測得暗電導，藉此探討矽鍺薄膜電性品質。

量測時於探測電極施加一電壓(V)，偵測電流數值(I)，透過式(1)可推算出光電導( $\sigma_{\text{ph}}$ )、暗電導( $\sigma_{\text{d}}$ )，此外樣品尺寸參數長、寬、厚度



分別以 L、w、t 表示(圖一)，可得電導值：

$$\sigma = \left(\frac{I}{V}\right) \left(\frac{L}{W}\right) \left(\frac{1}{t}\right) \quad (1)$$



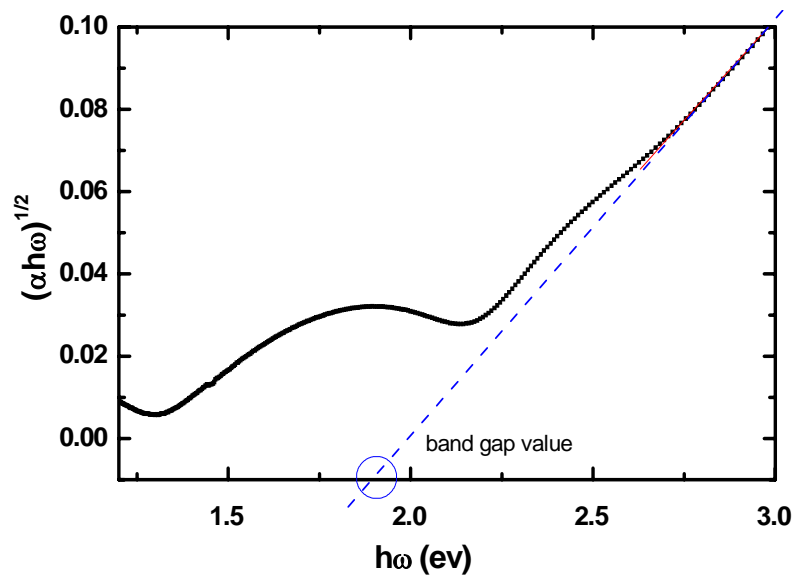
圖一、光暗電導量測系統架構圖。

## (二) 光學能隙估算

光學能隙可藉 Tauc's law 關係之光頻譜能量( $\hbar\omega$ )對 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 做圖(圖二)，由曲線線性區段延伸至光頻能量軸上截距量推估。Tauc's law:

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = c(\hbar\omega - E_{opt}) \quad (2)$$

$\alpha$  為矽基薄膜材料的光學吸收係數， $\hbar\omega$  是入射光光譜之光子能量， $E_{opt}$  是矽基薄膜材料推估對應的光學能隙。



圖二、光頻譜能量( $h\omega$ )對 $(\alpha h\omega)^{1/2}$ 關係圖

### (三) 吸收薄膜材料鍵結分析

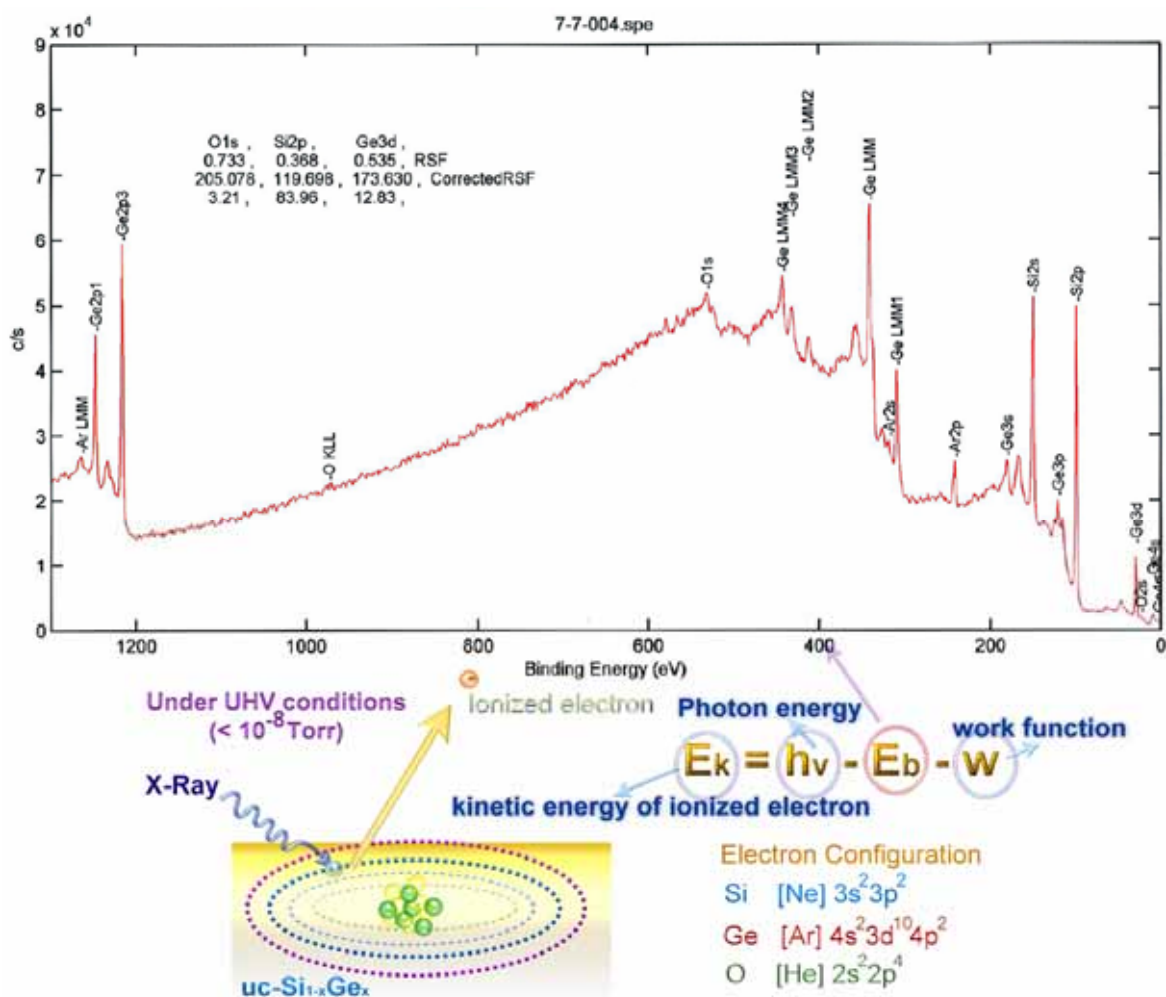
吸收膜中鍵結特性由 FTIR 及 Raman 量測儀器分析矽、鍺、氫彼此之間的鍵結關係及數量消長，探討薄膜中鍵結型態對於光電特性的影響。其中 FTIR 的結果中，Stretching Modes 的 di-hydride / (mono-hydride + di-hydride) 為 Microstructure Factor R，當此數值偏高時表示薄膜中有較多的缺陷結構，的結構較鬆散，一般品質較好的非晶矽鍺薄膜  $R < 0.3$ 。

同時由 Raman 之 Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge 鍵結訊號，驗證 Si-Ge 鍵結的趨勢條件及最佳條件。

### (四) 吸收薄膜鍺含量分析

單膜中的鍺含量藉由 X-Ray 電子能譜儀(XPS)量測得知。主要由高能量的 X-Ray 照射受測材料表面並激發材料中的基態電子，這

些受激發的電子躍遷至真空能階脫離束縛，並經由系統中偵測器測得，由激發出來的電子數量以及電子具有之動能關係分佈，可推算出薄膜中，各種元素所佔的數量比例。



圖三、X-ray 電子能譜儀量測概略圖

### 三、Textured TCO 不鏽鋼板光電特性分析

#### (一) 光特性

基板的光特性舉凡穿透率、反射率、Haze 等，和太陽能電池元件光被吸收的能力相關，一般而言，透明導電材料可見光穿透率大於 80% 以上的材料，比較具有應用價值；相對的，要開發不鏽鋼透明導電膜基板，需要高的 Haze、反射率，使入射光能有效的反射至吸收膜中，增加短路電流。對於此部分特性將由 UV/VIS/NIR spectrometers 和霧度計量測評估。

#### (二) 電特性

透明導電材料需要至少小於  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  等級的電阻率。片電阻 (Sheet Resistance) 是傳導性材料參考特性之一，受到材料膜厚、合金比例與雜質濃度影響。以四點探針量測方式得到透明導電膜的 I-V 關係即可估測片電阻值  $R_s$ ，進一步推算電阻率  $\rho$ 。

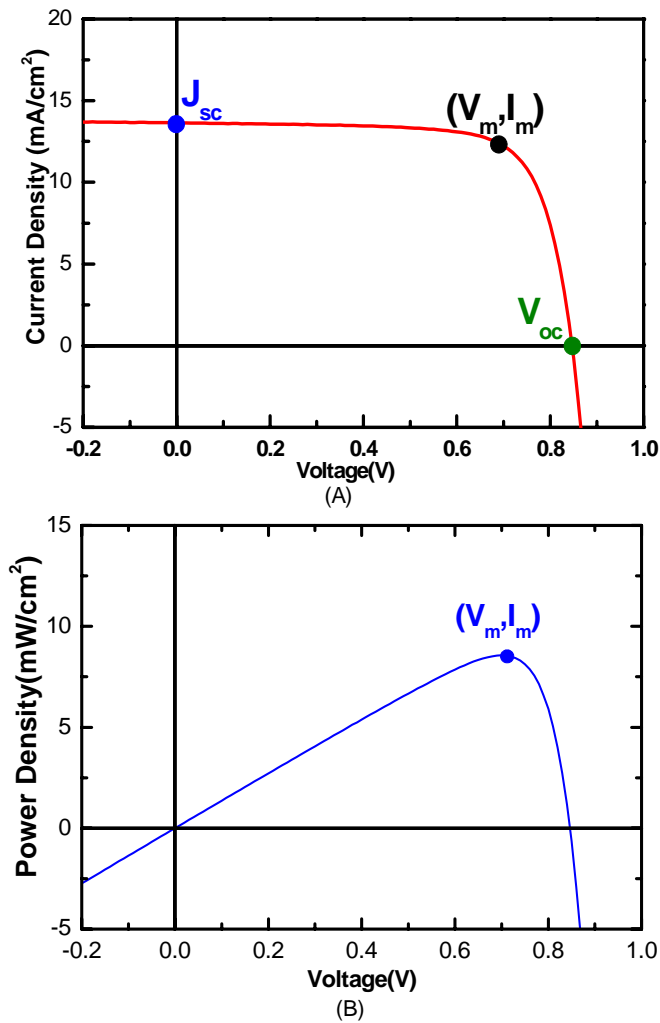
$$R_s = \rho / t \quad (3)$$

t 為受測材料膜厚，電阻率  $\rho$  主要受到摻雜物質的濃度多寡來決定。

### 四、氧化鋅鋁基板應用於矽基薄膜太陽能電池之評估

對於不同基板對太陽能電池應用上的評估，在計畫中將製備氫化非晶矽鍍薄膜太陽能電池，以太陽光模擬器量測系統對待測電池施加 -1 Volt ~ +1 Volt 電壓並擷取對應光電流數值，由 I-V 曲線特性獲

知電池特性參數：短路電流密度( $J_{sc}$ )、開路電壓( $V_{oc}$ )、填充因子(FF)、光電轉換效率( $\eta$ )。圖四、為一般太陽能電池 I-V 曲線圖， $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  分別由截距據數值推知，短路電流密度則由短路電流值除以元件面積算出。



圖四、 太陽能電池 IV 特性曲線及對應之功率輸出特性

標準量測系統入射光源功率密度  $P_{in}=100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，量測 IV 數據可算出最大輸出功率密度( $P_{Max} = V_m J_m$ )，由(4)知電池轉換效率( $\eta$ ):

$$\eta = \frac{P_{\text{Max}}}{P_{\text{in}}} = \frac{V_m J_m}{P_{\text{in}}} \quad (4)$$

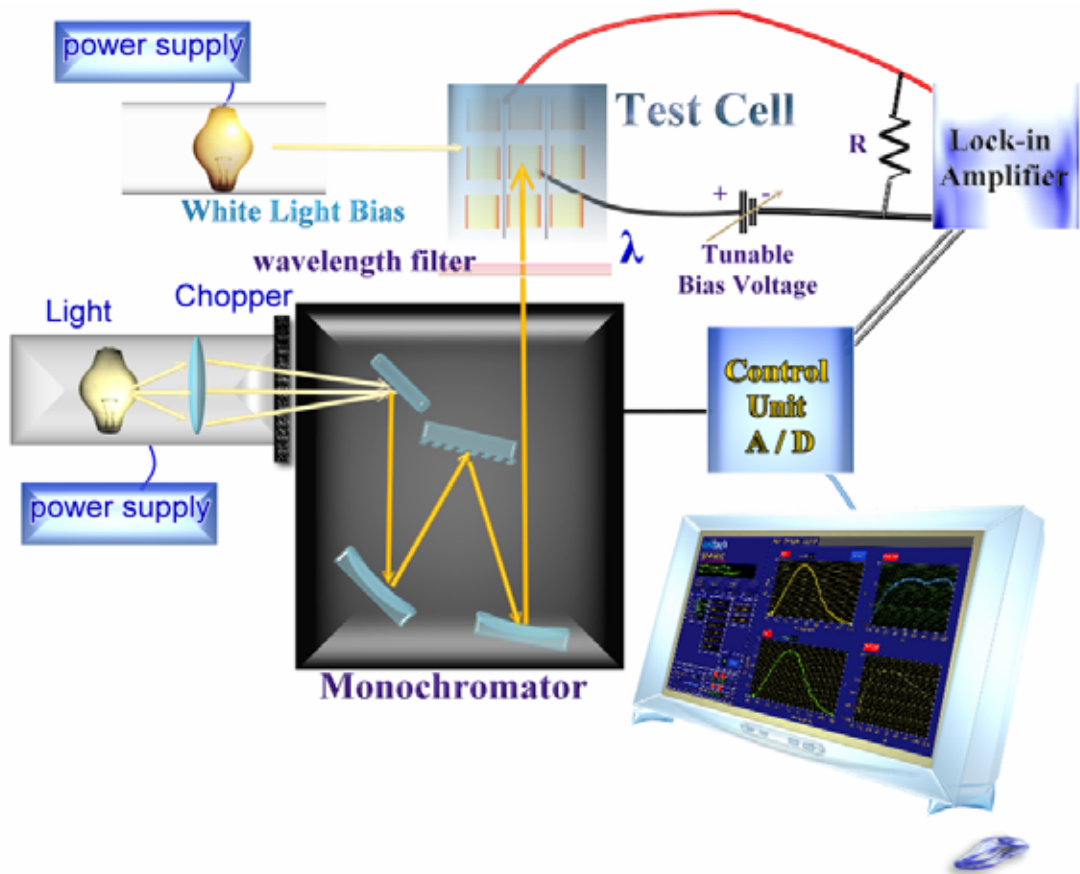
填充因子(FF)可由式(5)獲得:

$$FF = \frac{P_{\text{Max}}}{V_{\text{oc}} J_{\text{sc}}} \quad (5)$$

外部量子效率表示入射光子照到電池中被有效吸收後轉換為電子傳出的比例。

$$\begin{aligned} \text{EQE} &= \frac{\text{collected electrons /sec}}{\text{illuminated photons/sec}} \\ &= \frac{\left( \frac{\text{measured current}}{\text{the charge of a electron}} \right)}{\left( \frac{\text{total power of the illuminated light}}{\text{the energy of a photon}} \right)} \quad (6) \end{aligned}$$

藉由 EQE 量測系統(圖五)測出不同波長下，電池的量子效率，對於在各波段的吸收響應可更明確地掌握，並間接推測載子復合可能發生的位置和相關訊息。



圖五、外部量子效率量測系統

## 參、主要發現與結論

### 一、氫化非晶矽鍺吸收薄膜光電特性

在 27.12MHz Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Single-chamber 的系統中導入適當流量的矽甲烷( $\text{SiH}_4$ )、鍺烷( $\text{GeH}_4$ ) 和氫氣( $\text{H}_2$ )沉積氫化非晶矽鍺薄膜( $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ )，其光電特性取決於製程壓力、製程氣體流量、基板溫度、電漿功率密度以及基板和電極間距，條件如表 1。因此在此我們試著調變上述製程參數達到較高品質的氫化非晶矽鍺薄膜 (光電導值  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  S/cm、暗電導值  $< 10^{-10}$  S/cm、光學能隙介於 1.5~1.7 eV)，矽鍺薄膜在適當調整製程條件下已成功達到不錯的特性，如表 2.所示。

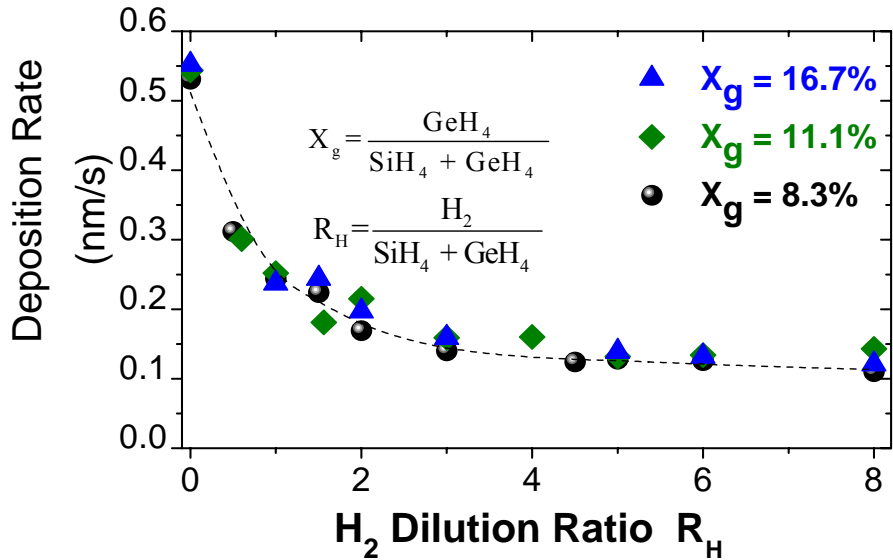
表 1. 氫化非晶矽鍺薄膜製程條件

基板溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	電漿功率 (W)	沉積壓力 (Pa)	基板和電極間距 (mm)	矽甲烷 (sccm)	鍺烷 (sccm)	氫氣 (sccm)
180-210	20-40	20-100	15-30	30-120	0-10	40-500

表 2. 氫化非晶矽鍺薄膜特性

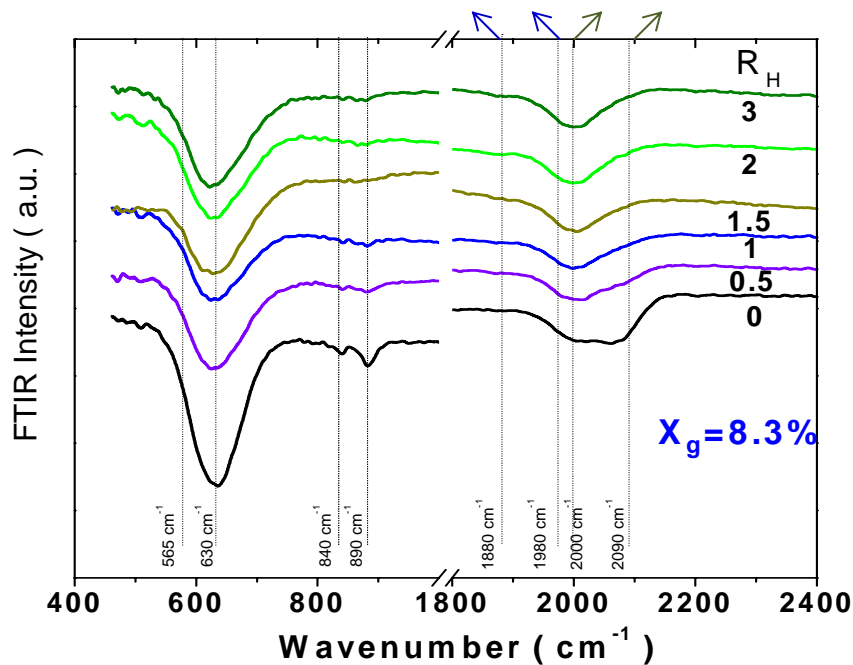
材料	光電導 $\sigma_{\text{ph}}$ (S/cm)	暗電導 $\sigma_{\text{d}}$ (S/cm)	Optical Bandgap (eV)	Microstructure Factor
氫化非晶矽	$\sim 1 \times 10^{-5}$	$\sim 10^{-11} - 10^{-10}$	1.5~ 1.7	$< 0.3$





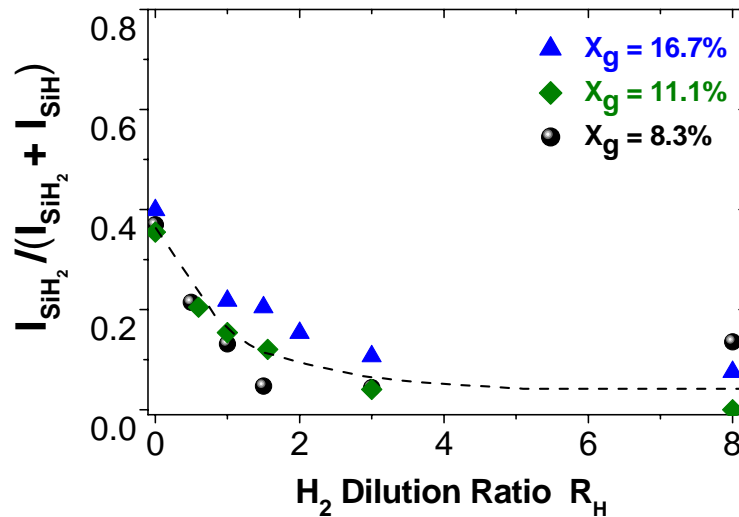
圖六、在不同鍍烷濃度( $X_g$ )下，鍍率和製程氫氣稀釋比例( $R_H$ )關係

由圖六結果可知，在不同的固定鍍烷濃度下，隨著  $H_2$  的製程氣體比例( $R_H$ )增加， $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  薄膜沉積速率有減少的趨勢。因為  $H_2$  增加，氫氣蝕刻的效果增強使鍍率由  $0.55\text{nm/s}$  降低至  $0.2\text{nm/s}$ 。但鍍烷氣體濃度對於鍍率沒有明確的影響。



圖七、鍍烷濃度在 8.3% 下，改變氫氣製程比例對於 FTIR spectra 中，矽、氫、鍍等鍵結結構訊號的影響

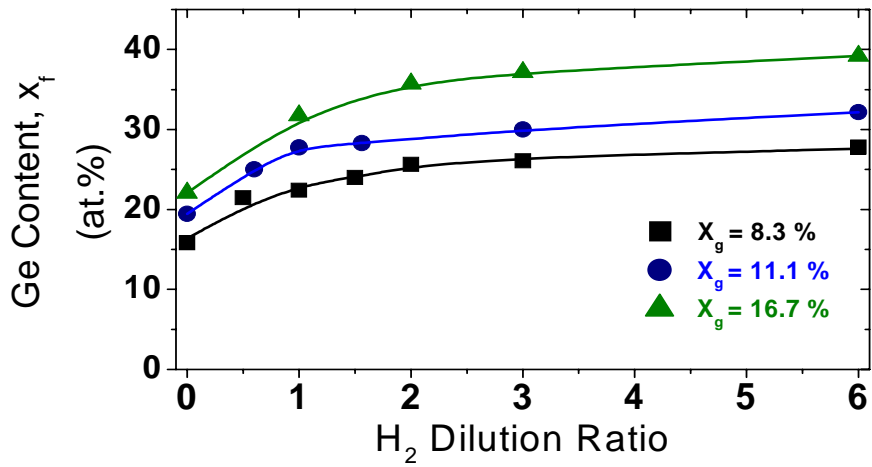
在 FTIR 的 stretching mode 吸收 peak 中， $2090\text{ cm}^{-1}$  和  $2000\text{ cm}^{-1}$  訊號分別為 Si-dihydride ( $\text{SiH}_2$ )和 Si mono-hydride ( $\text{SiH}$ )所貢獻。相同的， $1980\text{ cm}^{-1}$  和  $1880\text{ cm}^{-1}$  表示 Ge-dihydride ( $\text{GeH}_2$ )和 Ge mono-hydride ( $\text{GeH}$ ) 的吸收訊號。在  $755$  至  $890\text{ cm}^{-1}$  間的訊號為  $\text{SiH}_2$  及  $\text{GeH}_2$  bending modes 所造成。



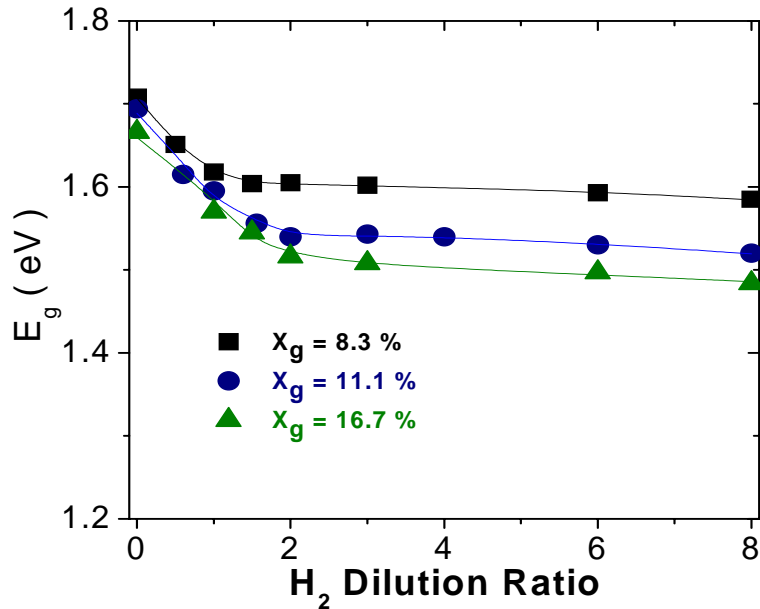
圖八、在不同鍍烷濃度下，改變氫氣製程比例對於為結構因子 (microstructure factor) 的影響

當  $\text{H}_2$  流量逐漸增加，氫稀釋比例由 0 改變至 2 時， $\text{SiH}_2$  stretching mode 很明顯地減少， $\text{SiH}$  stretching mode 在薄膜中的鍵結比例增多，並成為主要的鍵結結構，此時的薄膜品質較佳。由圖八結果，微結構因子 (microstructure factor) 隨著  $R_H$  升高由 0.4 降低至 0.2， $\text{SiH}_2$  modes 的數量明顯減少，表示氫氣蝕刻效應的增強將更有效將缺陷態較多的鍵結結構從薄膜中帶走。

同時，製程氫氣稀釋比例對於鍍併入非晶矽鍍薄膜中的能力有一定的影響， $X_f$  為  $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  薄膜中的鍍含量。如圖九所示，在某一個  $X_g$  條件下， $R_H$  由 0 增至 2 時，膜中的鍍含量有顯增加的趨勢， $R_H > 2$  時鍍含量逐漸趨於飽和。隨著鍍更有效的摻入  $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  薄膜中，將因為 Si-Ge 鍵結的貢獻使能隙窄化，光學能隙由  $1.7\text{ eV}$  降低至  $1.5\text{ eV}$ ，如圖十。

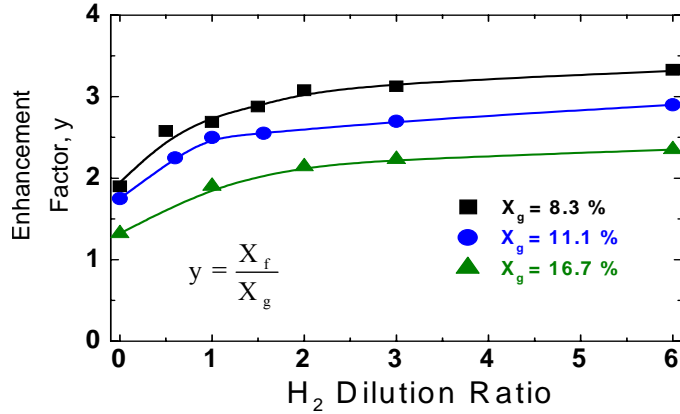


圖九、氫氣稀釋比例和 Ge 含量之關係



圖十、氫氣稀釋比例和能隙含量之關係

此外，Enhancement factor  $y$  表示膜中鍺含量  $X_f$  與鍺烷濃度  $X_g$  的比例。因為  $y > 1$ ，由此推斷鍺相較於矽更有由氣相跑入膜中的傾向。如圖十一所示，在不同的  $X_g$  條件下， $y$  在氫氣較少的時候隨著  $R_H$  增加迅速提昇，並在  $R_H > 2$  時逐漸趨緩飽和。同時，在某一定的  $R_H$  條件下，鍺烷濃度的提升卻使  $y$  減低，抑制鍺併入薄膜中。

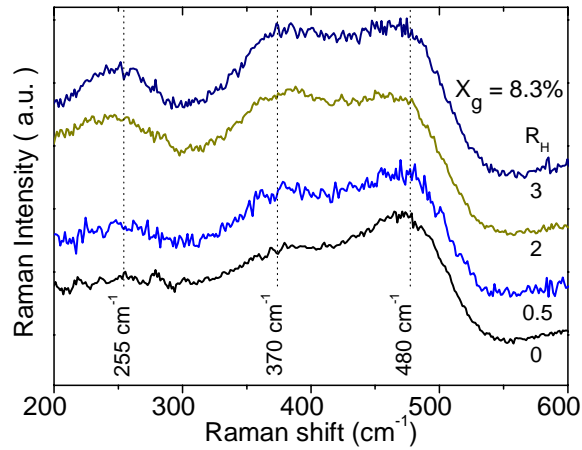


圖十一、氫氣稀釋比例和 Enhancement factor 之關係

表 3. 在  $X_g = 8.3\%$  時，氫稀釋比  $R_H$  與  
鍍含量及 Enhancement factor 關係

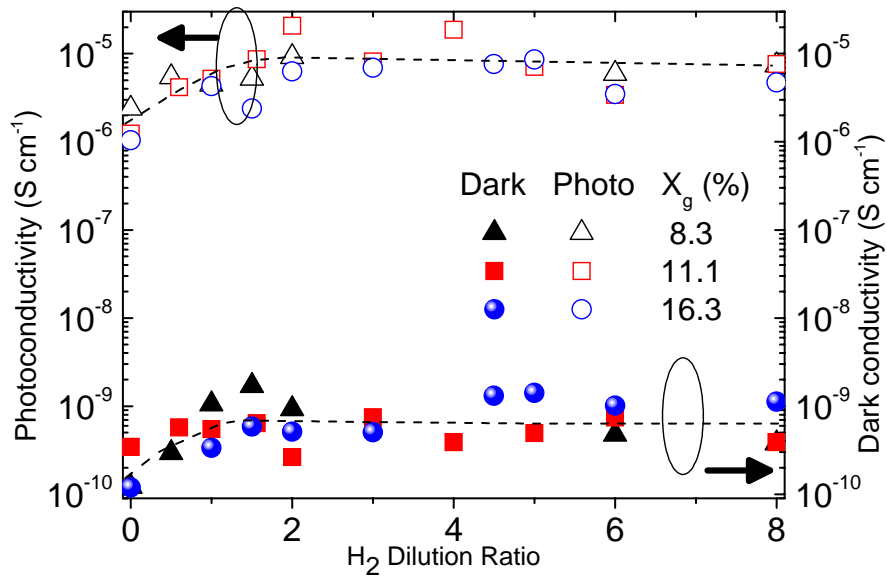
$R_H$	$X_f$ (%)	$Y$
0	15.8	1.9
0.5	21.5	2.6
1.5	24.0	2.9
2	25.6	3.1
3	26.1	3.1

圖十二為單膜在  $X_g = 8.3\%$  時，氫稀釋比例對於拉曼頻譜關係，其中 Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge 鍵結之 Raman Shift 位置分別在 480、370、255  $\text{cm}^{-1}$  [1]。隨氫稀釋比由 0 提升至 3，膜中鍍含量從 15.8 at.% 增加到 26.1 at.%。在固定  $X_g$  下，鍍含量和 Enhancement factor  $y$  皆隨著氫稀釋比例增加而上升，在 PECVD 的非晶矽鍍製程中，雖然鍍較矽容易跑入膜中，但從拉曼頻譜中似乎加入的鍍元素並無有效貢獻至 Si-Ge 鍵結。由量測結果顯示，事實上有不少鍍形成 Ge-Ge clusters。這對膜質並無益，因為 Ge-Ge 的叢聚將可能產生一些缺陷。根據文獻指出[2]，在沉積薄膜上，鍍前趨物相較於矽有較的高黏滯係數和較短的 lifetime。因此在 Ge 找到最低能量的穩定鍵結位置前即可能提前併入膜中，容易形成缺陷結構。



圖十二、氫氣稀釋比例和矽鍺鍵結之拉曼頻譜訊號關係圖

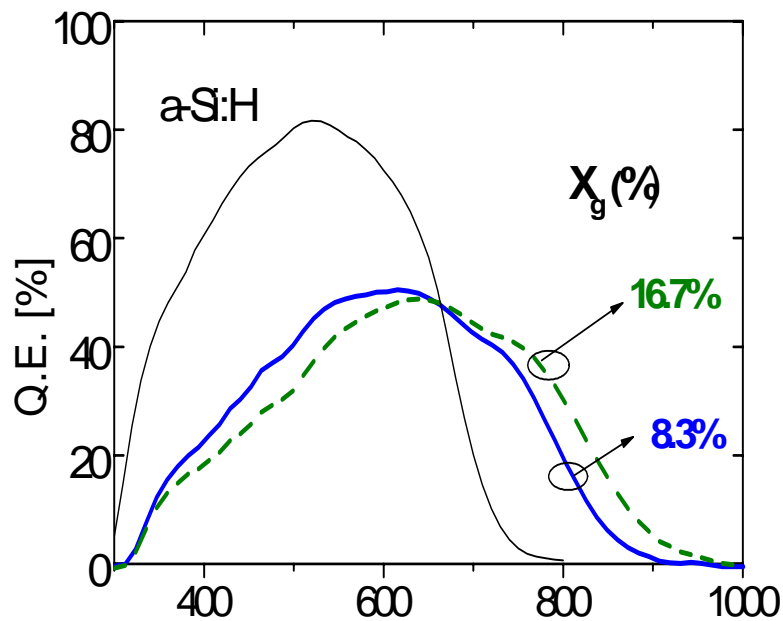
光電導為一個薄膜品質的重要參考特性，圖十三為不同鍺烷製程濃度，氫氣稀釋比例和非晶矽鍺薄膜的電導關係。光暗導特性似乎和薄膜中鍺含量有著相應的關係，當  $R_H$  從 0 增加至 2，光電導隨之上升，表示薄膜品質有所改善，這和先前 Si-dihydride 鍵結隨增加的氫稀釋比例減少的結論一致。當  $R_H > 2$ ，光電導沒有改變，且其趨勢在不同的  $X_g$  下是相似的，從實驗結論知，光電導可在適當的氫稀釋比例條件改善膜質，達到不錯的光導特性約可達  $10^{-5}$  S/cm。



圖十三、氫氣稀釋比例和非晶矽鍺薄膜電導關係

接著我們以不同的  $X_g$  條件在商業化  $\text{SnO}_2:\text{F}$  的玻璃基板上沉積單接面氫化非晶矽薄膜太陽能電池。圖十四為  $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{H}$  薄膜太陽能電池在不同製程鍍烷濃度條件下的量子效率關係。

氫稀釋比例從 0 至 2 增加，氫對於鍍率、鍍含量、能隙、光電導的影響很大且有效改善膜質，這和氫的蝕刻效應有關，這個效應影響將使鍍率減慢，並將  $\text{SiH}_2$  相關的缺陷結構從膜中蝕刻帶走，因此可以有較高的光電導特性。但氫的蝕刻效應和  $\text{Si-Ge}$  鍵結的形成，在  $R_H = 2$  時趨近於平衡。當  $R_H > 2$  繼續增加蝕刻氣體，從薄膜沉積速率結果推測，氫氣蝕刻速率並沒有增加。此外鍍含量較的多的吸收膜由結果顯示的確使吸收波段有效往進紅外光移動。



圖十四、 $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{H}$  p-i-n 太陽能電池之量子效率關係，  
 $x = 0, 0.083, 0.167$

表 4. 在  $X_g = 8.3\%$  時，氫稀釋比  $R_H$  與鍺含量及 Enhancement factor 關係

$X_g$ (%)	$X_f$ (%)	$R_H$	$E_g$ (ev)	$V_{OC}$ (v)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Efficiency (%)
8.3	24	1.5	1.61	0.79	13.73	65.12	7.07
16.7	37.2	3	1.51	0.68	14.70	48.71	4.85

表 4 初步比較了  $X_g = 8.3$  和  $16.7\%$  條件的  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  單界面薄膜太陽能電池的特性，在較高的鍺烷濃度置被條件下，電池特性有劣化的趨勢，可能因為薄膜中較多的 Ge-Ge 鍵結或 Ge clusters 在薄膜中誘發缺陷的形成，將使電池的串聯電阻增加，填充因子變差。同時因為隨著鍺含量提升使能隙窄化(1.61 ev to 1.51 ev)及 Ge-Ge 鍵結的增加，開路電壓也降低了。在  $X_g = 8.3\%$  時，我們得到一個較佳的電池特性結果，效率可達 7.07%，吸收膜鍺含量約 24 at.% 能隙大約 1.61eV。

## 二、 氫化非晶矽鍺吸收薄膜於 nip 不鏽鋼基板太陽能電池的應用

表 5. 非晶矽鍺 S.S./a-Si:H (n) /a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>:H /a-Si:C (p) 薄膜太陽能電池製備於不鏽鋼基板之特性

Process No.	Ge (at.%)	$E_g$ (ev)	$V_{OC}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)	Viability (%)
1	32	1.535	0.57	11.25	50.87	3.28	75
2	27	1.596	0.60	13.06	49.91	3.84	70
3	21	1.65	0.61	10.90	54.28	3.60	100

接著選用三種不同銻烷氣體濃度之製程條件應用於 n-i-p 非晶矽銻薄膜太陽能電池製作，初步評估適用的矽銻薄膜條件。當非晶矽銻薄膜之銻含量為 32, 27 及 21%(如表 5.所示)，對應的光學能隙分別約為 1.54, 1.60, 1.65 eV，因為矽銻隨銻含量增加以及光學能隙的變窄增加了紅光-近紅外光吸收，因此  $V_{oc}$  減少  $J_{sc}$  增加，但隨著吸收層能隙變窄與 p-layer 能帶的不連續將影響電洞傳輸使 FF 減少，甚至當吸收層能隙降至 1.54eV 時，推測因為載子無法有效被傳出被大量再復合  $J_{sc}$  大幅減少，基於增加近紅外光吸收能力以及維持載子能有效被傳出電池的考量，後續實驗吸收層將選用  $E_g = 1.6$  eV 的條件，初步在 SS 裸基板上製備 a-SiGe:H n-i-p 電池，最佳特性可達  $V_{oc} = 0.6$  V、 $J_{sc} = 13.06$  mA/cm<sup>2</sup>、FF = 49.91 %、轉換效率 = 3.84 %。

表 6. 非晶矽銻薄膜太陽能電池製備於 TCO 不鏽鋼基板之特性

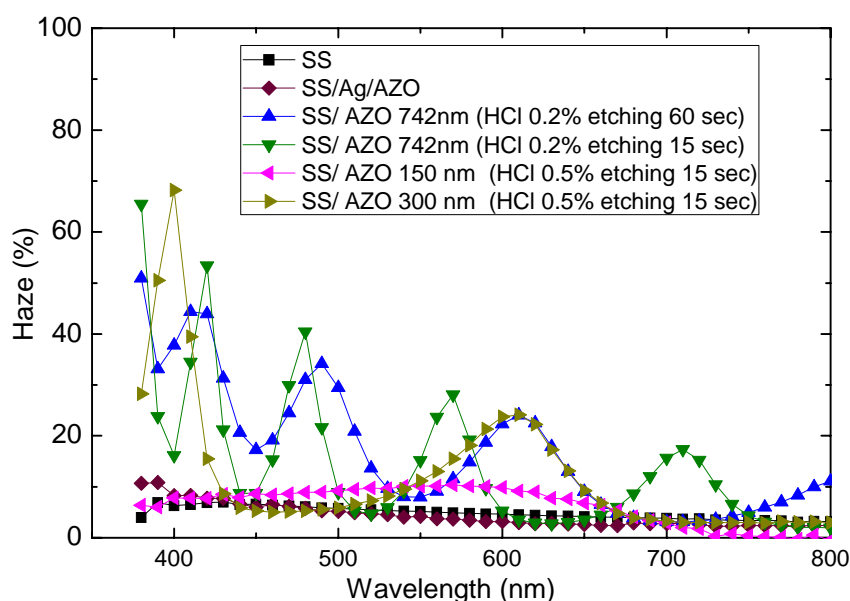
Sample No.	Substrate Type	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)	Viability (%)
4	SS/Ag/AZO	0.53	10.43	35.55	1.97	10
5	SS/ 742 nm AZO (200°C deposited, 78.9 $\Omega$ /cm <sup>2</sup> , HCl 0.2% etching 15sec)	0.33	13.75	29.54	1.32	22
6	SS/ 742 nm AZO (200°C deposited, 78.9 $\Omega$ /cm <sup>2</sup> , HCl 0.2% etching 60sec)	0.54	18.49	35.6	3.56	30
7	SS/AZO 150 nm (HCl 0.5% etching 15sec)	0.62	12.77	36.76	2.87	-
8	SS/Ti/AZO 300 nm (HCl 0.5% etching 15sec)	0.62	12.85	37.57	3.01	-
9	SS/Ti/AZO 300 nm Flat	0.62	10.91	42.81	2.88	-



根據核能研究所提供不同基板搭配適當的  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  條件製備 n-i-p 電池，結果如表 6 所示。S. S.上進行 TCO 電極搭配，由樣品 4. 可知加入 TCO 電極後因增加漏電途徑劣化電極/n-layer 界面，使 FF 和  $V_{OC}$  減少，穩定性亦因此變差。

由圖十五結果指出，SS/Ag/AZO 基板上製備  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  電池，相對於裸基板 S.S.結果對照下，整體吸收波段之量子效率都下降，而因為 SS/TCO 基板上多了 TCO 的厚度干涉造成吸收的波峰位置有紅移，以 SS/TCO 基板之電池量子效率比較 SS 基板製備之電池，會發現越接近紅光-近紅外光吸收位置，量子效率越趨劣化，更指出 TCO / n-layer 界面可能造成光生載子在附近被嚴重再復合。

此外對於 SS/Ti/AZO 300 nm 基板和 SS/Ti/AZO 300 nm Flat 基板的 nip 電池比較，發現酸蝕後產生的粗糙表面的確有助於增強光的吸收，在各個波段的外部量子效率呈現提升的結果，酸蝕後因為背反射層表面粗糙化，增強背反射效應，增加光能的吸收。



圖十六、不同 TCO 基板之 Haze 對入射光波長變化關係

此外，由圖十六 Haze 結果顯示，經由鹽酸酸蝕刻處理搭配適當的酸時時間，製做具有 Textured 結構之 TCO，經過 0.2% 鹽酸蝕後的確能大幅改善 Haze，預期可增光吸收，蝕刻時間短(15sec)比蝕刻較久(60sec)的基板 Haze 改變起伏和干涉效應變動大，Haze 消長大對於 cell 要加強集中在某個波段的吸收能力是不利的，勢必將減少主要吸收波段的貢獻，因此 Haze 不但須考量其大小，震盪變化亦可能

是需要被考量的。由樣品 5-6 可知，電池  $J_{sc}$  在 0.2% 鹽酸蝕刻 60sec 的基板條件下(樣品 6.)，能有效被大幅提升至  $18.49 \text{ mA/cm}^2$ ，且在 FF 和  $V_{oc}$  上也比樣品 5 佳，這表示 15 sec 短的酸蝕時間可能因蝕刻不完全造成表面起伏較大影響到電性，因此稍差。

隨背 TCO 電極 AZO 的厚度增加(樣品 4、7、8)，Haze 的數值在整體上有提升的趨勢。針對於太陽能電池 front TCO 及 rear TCO 相關研究，基於 front TCO 主要功能為抗反射層並提升 light trapping 效果。若以目前希望吸光的  $1.6\text{eV a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  材料作為考量，主要吸收的入射波長應在 775nm 附近做相關考量，考慮 TCO 材料折射率為 2 左右，則 front TCO 厚度  $d_f$  需要符合  $\lambda m/8$  ( $m=1, 2, 3\dots$ )，可得理想厚度約為 95~100 nm 之倍數，若最後一道 front TCO 沒有確切考量厚度而沉積太薄，再加上粗糙度影響，抗反射的效應將變差，使 EQE 降低。至於基板端的 rear TCO 厚度上  $d_r$  的考量應建立於使近紅外光附近的波段形成建設性干涉， $\lambda m/4$  ( $m=1, 2, 3\dots$ )，理想厚度大概 190~200 nm 之倍數。同時要增強長波長反射後散射效果，提升在 775 nm 附近波段的 Haze，因此需適當增加表面粗糙度  $\delta$ [3]:

$$H_r = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)^2\right\} \quad (7)$$

未來若想將 Haze 提升至 40~60% 以上，必須將 rear TCO 表面粗

糙度提升至 45~60 nm 左右，以增加近紅外光區的吸收及 EQE。考量上述相關因素，樣品 6 的 rear TCO 厚度較接近理想值，且 Haze 在近紅外光較佳，因此在吸收上較佳有較高的短路電流。

#### 肆、參考文獻

1. J. Xu, S. Miyazaki and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L203 (1995)
2. S. Hazra, A.R. Middy and S. Ray, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 1666 (1996)
3. H. E. Bennet and J. O. Porteus, *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 123 (1961).