

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

摻鋁氧化鋅(Al-doped ZnO)微球應用於薄膜太陽電池背反射層  
之研究

**The study of Al-doped ZnO nanoparticles as back surface reflectors  
for thin-film solar cells**

計畫編號：992001INER031

受委託機關(構)：逢甲大學

計畫主持人：羅仕守 博士

核研所聯絡人員：詹德均 博士

聯絡電話：04-24517250 轉 5041

E-mail address：[sslo@fcu.edu.tw](mailto:sslo@fcu.edu.tw)

報告日期：民國九十九年十二月十五日

## 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.....	5
一、文獻蒐整.....	5
二、AZO 微球之製備方式.....	5
三、AZO 薄膜隨機皺摺結構製作.....	6
四、AZO 微球與薄膜特性量測.....	6
參、主要發現與結論.....	7
一、AZO 微球特性.....	7
(一)球體表面型態及尺寸大小.....	7
(二)AZO 微球[Al/Zn]摻雜比例.....	8
(三)不同[Al/Zn]摻雜比例之 AZO 微球球體之結晶型態.....	9
(四)光致發光光譜.....	10
二、AZO 皺摺薄膜結構特性量測.....	10
(一)AZO 微球鑲嵌於 AZO 薄膜 SEM 圖.....	10

(二)AZO 微球鑲嵌於不同厚度 AZO 薄膜之片電阻.....	11
(三)AZO 微球鑲嵌於不同 AZO 薄膜穿透與反射霧度光譜 .....	11
三、AZO 微球應用非晶矽薄膜太陽電池背反射層 .....	14
(一)非晶矽薄膜太陽電池採 AZO 背反射層結構 .....	14
(二)非晶矽薄膜太陽電池採 AZO 背反射層結構.....	15
四、結論 .....	16
肆、參考文獻.....	17

## 中文摘要

摻鋁氧化鋅(Al-doped ZnO,AZO)為太陽電池中常用的透明導電薄膜，對可見光有高穿透性，但薄膜 AZO 由於膜面平整無法使光的散射有效提升，一般常見作法係利用各種方式將氧化鋅表面製作皺摺結構。本研究將以奈米工程技術，發展 100 nm~300 nm AZO 微球為基本，利用這個微球以特定的製程參數比例，讓這些微球能在基板上形成一個隨機皺摺的結構，針對不同參數條件製作的 AZO 微球材料特性分析，並以此 AZO 微球運用於此隨機皺摺結構，量測隨機皺摺的穿透、反射、吸收、霧度與電學特性，最後我們製作出一個片電阻為 $\sim 40 (\Omega)/\text{cm}^2$ 、對可見光平均透光譜 $\sim 50\%$ 、平均反射霧度 $\sim 45\%$ 的 2% Al-doped ZnO 微球鑲嵌於 AZO 薄膜之結構，並製作採用此背反射層其轉換效率可達 5%之非晶矽薄膜太陽電池，證明此結構將來具有發展性。

## **Abstract**

Al-ZnO can be used as the transparent conductive oxide (TCO) thin film for solar cell since the high transparent property for visible light. Al-ZnO thin film with surface structure would reduce the scattering effect. Usually, Al-ZnO thin film with textured-structure is an appreciate design for light scattering enhancement.

In this study, the spherical Al-ZnO nanoparticle with the size 100 nm~300 nm will be developed via nanotechnology. One of the goals in the project to fabricate a AZO closed-packed monolayer structure embedded in AZO thin-film. We will discuss the transmission, reflection, absorption, haze ratio and conductivity of the structure under different parameters. Finally, a 2% Al-doped AZO nanoparticles embedded in AZO thin-film with average transmission ~60% average reflection haze ~40 and sheet resistance  $\sim 40 (\Omega)/\text{cm}^2$  was fabricated. The 5% transfer efficiency can be achieved when the AZO novel structure was used as a back reflector for amorphous Si thin-film solar cell.

## 壹、計畫緣起與目的

由於石油等能源日益枯竭，在永續與環保的考量下，太陽能為一個值得期待與發展的方向，但由於目前較高效率矽晶圓之效率有限，且價格昂貴，致使目前太陽能發電的每度電成本仍高於火力、核能等發電成本，因此太陽能電池的發展前景看好，但仍然受限。為降低發電成本，目前朝向更低材料需求的薄膜太陽能電池技術發展，以求有效降低太陽能電池的發展成本。

以較低吸收材料製作之薄膜太陽電池，如非晶矽，在薄膜結構下，無法達到有效的光學吸收，產出高的內部量子效率，有鑑於此，科學家便提出一種所謂的光捕捉(Light-trapping)結構[1-4]，利用結構對光的散射特性使入射於薄膜太陽電池的光，能經由多次折射與反射，侷限於太陽電池內部，以提升光在電池內行走的光程，達到提升光電轉換效率，因此工程上分別出現各種結構，例如：Claus 等人提出的用次微米光柵於背反射面增加光侷限效果[5]，得到將近五倍的值，但由於製作光柵不易，所以大面積生產有其困難。在 1998 年，Zettner 等人用多孔洞概念，加強光的散射，得到 20%的光電流增加[6]，這個方式需要控制精密參數才能得到良好結果，因此，之後又有所謂利用酸鹼或離子蝕刻等方式製作皺褶結構，這項技術有一個缺點，當需要大面積生產，機台必需加大，致使設備成本大幅增加。

同時由於這些結構與技術的相關專利均掌握在國際先進國家中，對於台灣若把太陽能光電列為下一個發展產業，勢必面臨支付高額權利金，對成本與獲利均不利，因此有效提出低成本，新技術對國內產商而言刻不容緩。

本研究目的在於應用單層 AZO 最密堆積結構鑲嵌在 AZO 薄膜

中，改善傳統薄膜太陽電池在透明導電層薄膜平坦狀態下，光逸散導致光程過短之缺點，藉以捕捉更高能量的光於薄膜太陽電池結構中，以增加光伏效應，並量測這個結構製作在薄膜太陽電池上實際的效率。

## 貳、研究方法與過程

執行本研究計畫方法採取實作驗證與歸納，過程包含一般研究上相同之文獻收集與分析、實驗規劃與歸納結論。

### 一、文獻蒐整

有關本研究文獻蒐整主要以下三個方向進行：

- (一)氧化鋅奈米微球製作技術[7-10];
- (二)太陽電池透明導電層薄膜光捕捉結構設計[11-12];
- (三)奈米薄膜工程製作[13-15]。
- (四)國內外類似結構之研究結果

### 二、AZO 微球之製備方式

本研究之 AZO 顆粒是由膠體化學法製作而得，利用金屬鹽類與水於醇類溶劑中作用之水解與聚縮合反應產生摻鋁氧化鋅微球。以醋酸鋅為鋅鹽，醋酸鋁為鋁源，二乙二醇為溶劑，實驗藥品如表一，透過加熱方式強制水解醋酸鋅及醋酸鋁，以獲得摻鋁氧化鋅微球。實驗步驟如下：

1. 將醋酸鋅、醋酸鋁、去離子水與二乙二醇置於 500ml 的圓底燒瓶中，其 $[Al/Zn]=0\sim 3\%$ 。
2. 將圓底燒瓶至於加熱攪拌裝置中加熱。
3. 設定加熱器溫度為  $170^{\circ}C$ ，當溫度上升到達  $170^{\circ}C$  時持續加熱一小時。
4. 加熱完畢後，待其溶液溫度冷卻至室溫。
5. 將已冷卻至室溫之溶液以離心機高速旋轉進行離心動作。
6. 再將離心管上層溶液取出，作為下一階段之種子液使用。
7. 重複實驗步驟 1，再加入所需種子液之量。

8. 重複實驗步驟 2 ~ 4，將離心後之溶液倒出，僅保留下方沉澱物，以去離子水清洗十次後，取出最後之白色沉澱物。
9. 再將此白色沉澱物浸泡於無水酒精中，即得單顆分散之 AZO 微球溶液。

表一：實驗藥品資料

藥品名稱	分子式	純度	廠牌
醋酸鋅 Zinc acetate dihydrate	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	98%	聯工化工
醋酸鋁 Alumina acetate basic	$Al(CH_3COO)_2$	98%	林純藥
二乙二醇 Diethylene glycol	$C_4H_{10}O_3$	99%	島久藥品

### 三、AZO 薄膜隨機皺摺結構製作

為了製作可提高光經過透明導電膜後散射之薄膜，以沉浸式塗佈法將[Al/Zn]為 2%之摻雜比例之 AZO 微球置於易揮發之 99%酒精溶液內，以每秒鐘 0.01 厘米之拉升速率，在玻璃基板上進行單層自組裝緊密結構製作，接著，再以磁控濺鍍法鍍上不同厚度的 AZO 透明導電薄膜，形成一個微球鑲嵌於薄膜之結構。

### 四、AZO 微球與薄膜特性量測

在研究過程中分別以冷場發射掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀(FESEM & EDS)觀察不同[Al/Zn]之摻雜比例 AZO 微球球體表面及尺寸大小，且確定其[Al/Zn]之實際摻雜比例，以多功能薄膜 X 光繞射儀(HRHRD)分析 AZO 微球球體之結晶型態，以光制發光光譜量測(PL)分析 AZO 微球球體內部物質

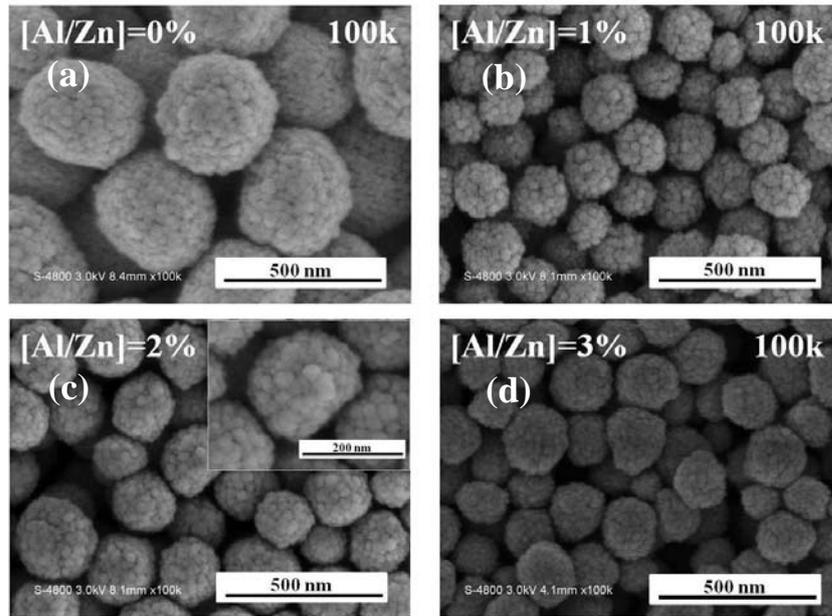
含量與能隙寬度，以四點探針量測系統量測其電學特性，以 UV-VIS-NIR 穿透光譜儀量測 AZO 薄膜隨機皺摺結構對波長在 350nm~800nm 之穿透光譜，以霧度量測儀量測 AZO 薄膜隨機皺摺結構對波長在 380nm~850nm 之反射霧度光譜。

## 參、主要發現與結論

### 一、AZO 微球特性

#### (一)球體表面型態及尺寸大小

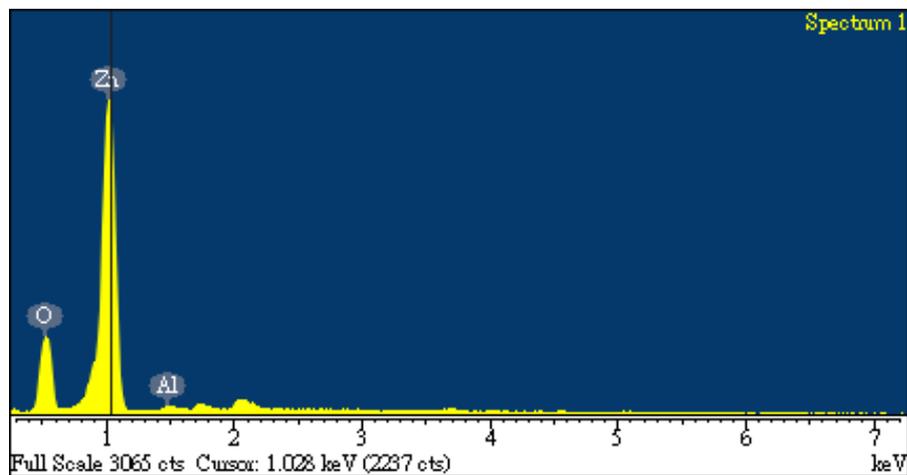
圖一為不同[Al/Zn]之摻雜比例 AZO 微球球體表面及尺寸大小 SEM 圖，由圖知 AZO 微球隨著摻雜比例增加，微球球體的尺寸大小越不均勻，尺寸大小亦會隨之減少。成果顯示 AZO 微球可製備直徑大小範圍約為 100~400 nm，這種尺寸的球體對於可見光(400~700nm)而言為次波長結構，且微球為單顆分散球體，可滿足於後續光學設計需求與應用。由圖一(c)中小圖為 AZO 微球之高倍率 SEM 圖，由此圖可觀察得知 AZO 微球球體表面聚集大量 AZO 奈米實體，因此，AZO 微球球體為一非平滑表面之結構。



圖一：不同[Al/Zn]之摻雜比例 AZO 微球球體表面及尺寸大小

(二)AZO 微球之[Al/Zn]之實際摻雜比例

圖二為[Al/Zn]=2%之摻雜比例之 AZO 微球球體之能量散佈光譜。由圖可知 AZO 微球之實際摻雜比例 [Al/Zn]大約為 2%。

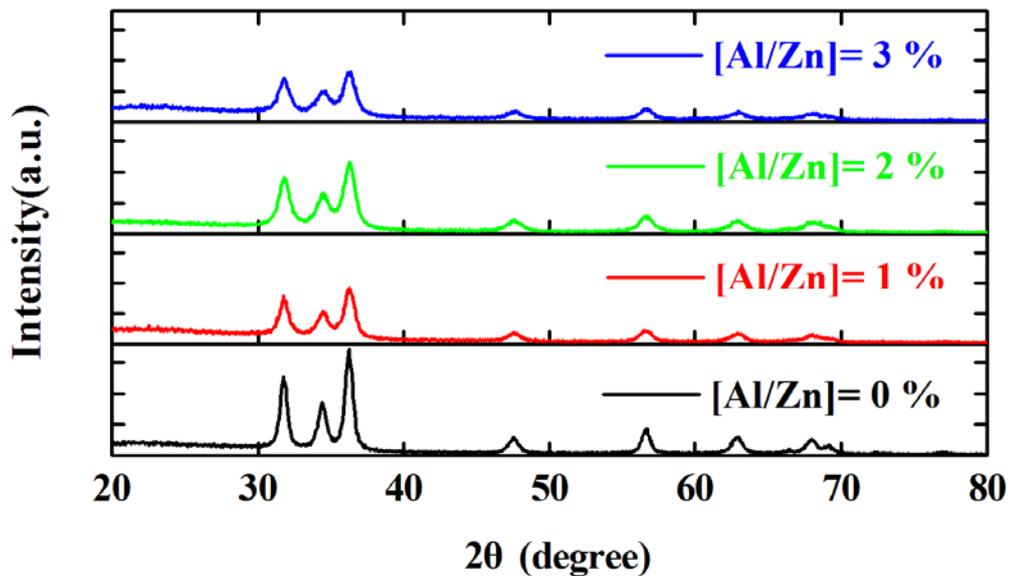


圖二：[Al/Zn]=2%之摻雜比例之 AZO 微球球體之能量散佈光譜

(三)不同[Al/Zn]摻雜比例之 AZO 微球球體之結晶型態

圖三為不同[Al/Zn]之摻雜比例 AZO 微球球體之結晶型態，對照標準 ZnO 材料(JCPDS card file No.36-1451.)相比較之

XRD 圖，得知合成球體為多晶(Poly)球體。再比較 $[Al/Zn]=1\sim 3\%$ 之摻雜比例之 AZO 微球球體之結晶型態可發現 $[Al/Zn]=2\%$ 之摻雜比例之 AZO 微球球體具有較好的結晶型態。故目前先以 $[Al/Zn]=2\%$ 之摻雜比例之 AZO 微球球體運用在後續的 AZO 薄膜隨機皺摺結構製作上。

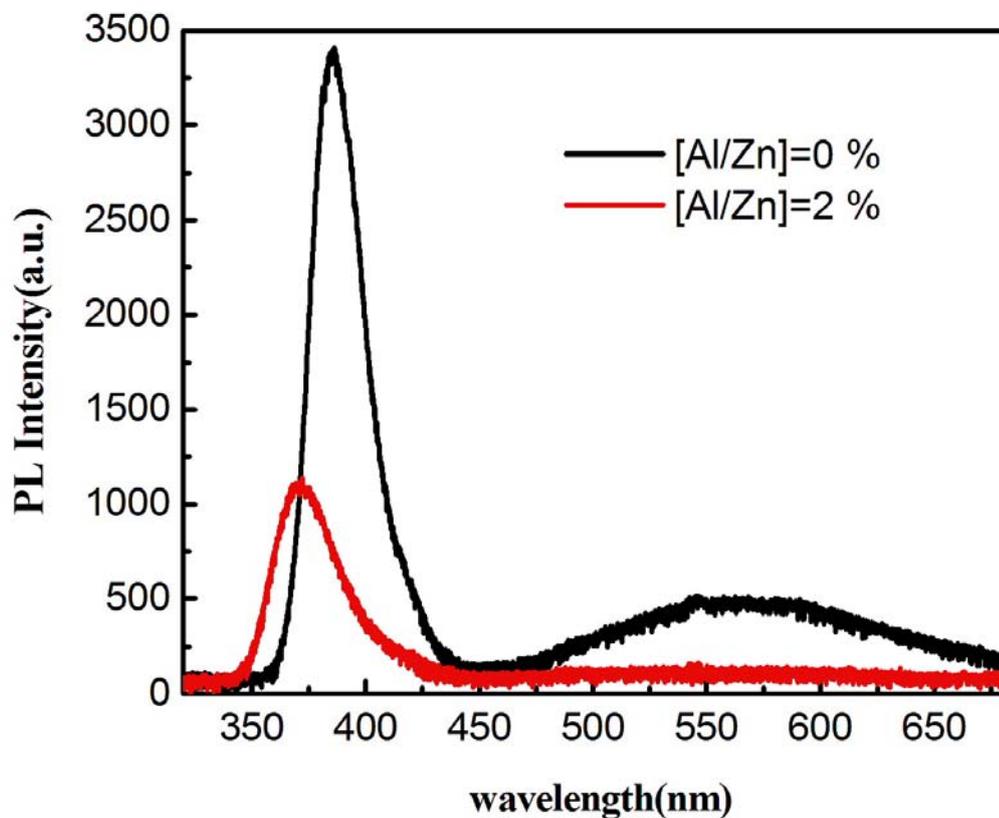


圖三: 不同 $[Al/Zn]$ 之摻雜比例 AZO 微球球體之結晶型態

#### (四)光致發光光譜

以波長 325 nm He-Cd 雷射為光源，AZO 微球之光致發光光譜如圖四所示，由圖中可看出 $[Al/Zn]=0\%$ 之摻雜比例之 AZO 微球球體之光致發光光譜在光譜波長 384 nm 處有一個中強且尖銳的譜線，證實這個合成 $[Al/Zn]=0\%$ 之摻雜比例之 AZO 微球，其能帶寬度為 3.23 eV，由圖中亦可看出 $[Al/Zn]=0\%$ 之摻雜比例之 AZO 微球球體在合成過程中，常造成一些氧缺陷，這個缺陷在光譜上表現為波長 540~650 nm 的光譜，而合成 $[Al/Zn]=2\%$ 之摻雜比例之 AZO 微球球體之光致發光光譜在光

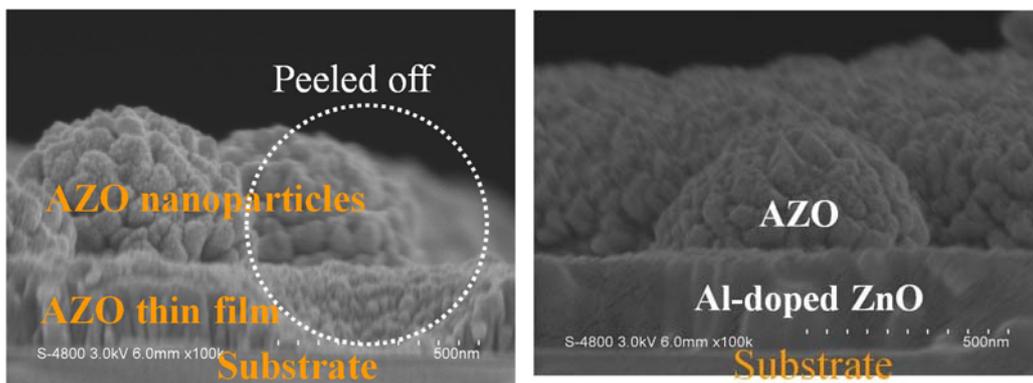
譜波長 372 nm 處有一個中強且尖銳的譜線，其能帶寬度為 3.33 eV，雖然 [Al/Zn]=2% 之摻雜比例之 AZO 微球球體之光制發光峰值強度沒有比 [Al/Zn]=0% 之摻雜比例之 AZO 微球球體來的好，但在 [Al/Zn]=2% 之摻雜比例之 AZO 微球球體之光制發光光譜上可明顯比較出其氧缺陷較 [Al/Zn]=0% 之摻雜比例之 AZO 微球球體來的小，因此可證明合成 AZO 微球球體晶體品質好。



圖四:不同 [Al/Zn] 之摻雜比例之 AZO 微球球體之光制發光光譜

## 二、AZO 薄膜隨機皺摺結構之特性量測

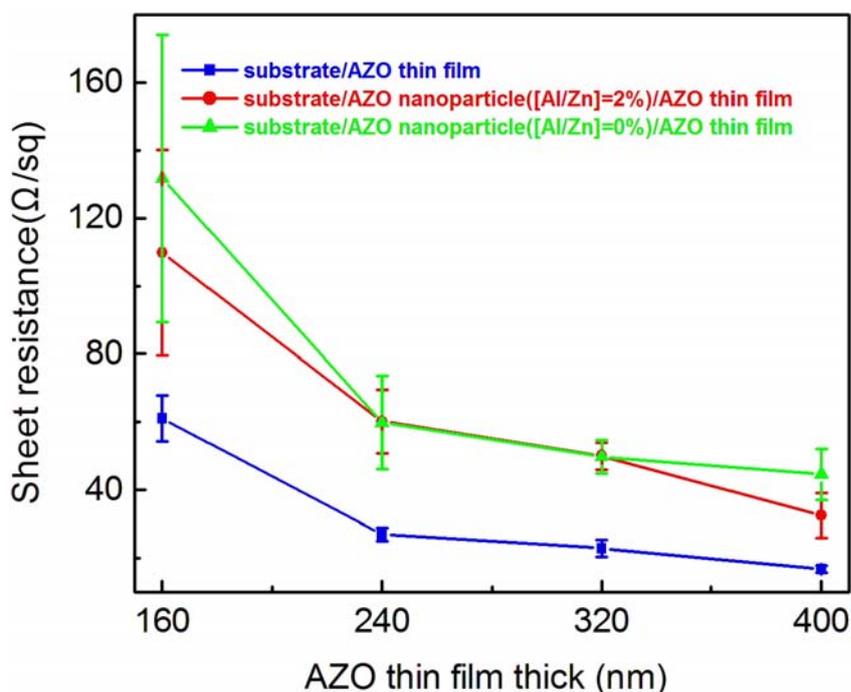
### (一) AZO 薄膜隨機皺摺結構



圖五: AZO 微球鑲嵌於 AZO 薄膜之剖面 SEM 圖

## (二)不同厚度 AZO 薄膜之電學特性

以四點探針量測結構上不同位置(上、下、左、右、中)，片電阻值，圖六為不同 AZO 薄膜不同厚度五個電阻的平均值，由圖可看出以磁控電鍍製作之 AZO 薄膜具有最低的片電阻值，相同尺寸下，ZnO 微球與 AZO 微球所製成之 AZO 結構，隨著 AZO 薄膜厚度增加，其片電阻明顯降低，可以看出 AZO 微球仍較 ZnO 微球結構具有較高的電子傳遞能力。



圖六:不同厚度 AZO 薄膜之電學特性

### (三) 穿透與反射霧度光譜

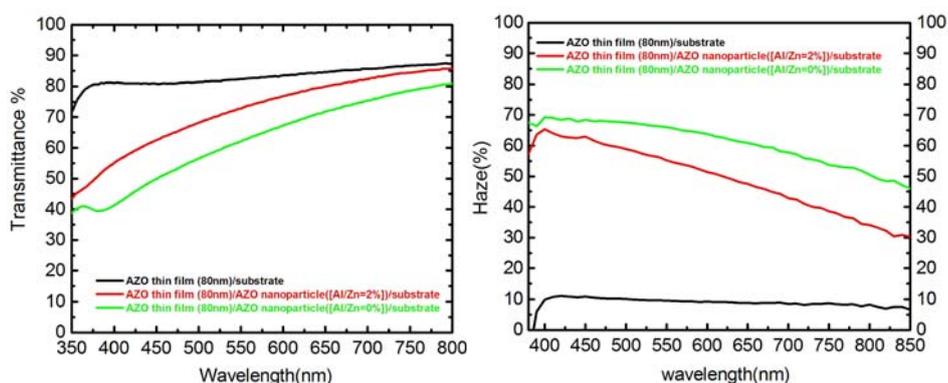
薄膜對光的捕捉能力一般以霧度比(Haze ratio)為參考標準，這個霧度比定義可分為穿透與反射兩種。其定義分別為：

$$H_t = \frac{H_d}{T} \dots\dots\dots(1)$$

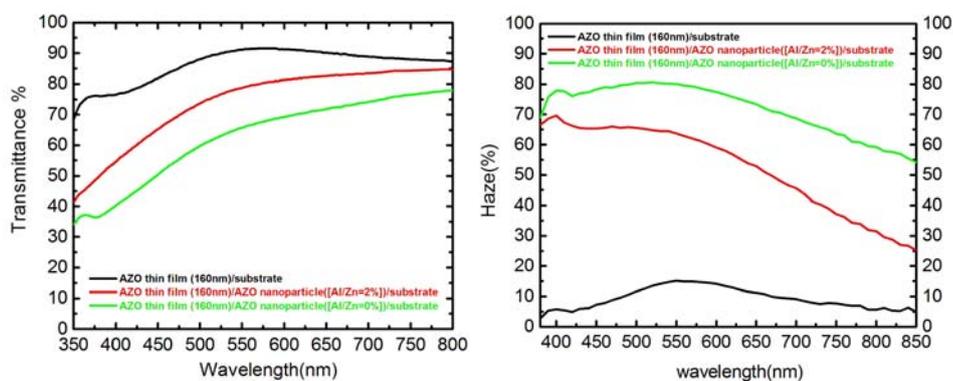
$$H_r = \frac{H_d}{R} \dots\dots\dots(2)$$

其中T為穿透率、R為反射率、 $H_d$ 為散射值、 $H_t$ 為穿透霧度比、 $H_r$ 為反射霧度比。由於霧度比可做為評估結構對光之捕捉能力，為了進一步驗證製備之微球，在光電元件特殊應用可能性，由光柵(grating)設計概念得知，單層氧化鋅奈米微球鋪排緊密可看作為一個2D光子晶體結構，可做為光電元件之光散射層，在這研究中，取尺寸大約300~400 nm的微球，在Eagle 2000 玻璃基板上完成AZO薄膜單層自主裝結構製作，並以磁控濺鍍一層AZO薄膜於上，以霧度量測儀分析結構參數，其霧度測量結果，如圖七~十一之右圖所示，在可見光範圍下，此AZO皺摺結構之霧度平均可達50%以上，而完全以磁控濺鍍法製作之透明AZO薄膜之霧度低於20%，對於這類薄膜而言，其霧度明顯增加，圖七~十一之左圖為AZO薄膜結構之透光光譜圖，為方便比較，圖中並放上透明AZO薄膜之透光光譜，透明AZO薄膜之穿透率於可見光範圍高達80%以上，而AZO皺摺結構穿透率低於60%，由於氧化鋅對可見具有高穿透性，因此可以斷定，結

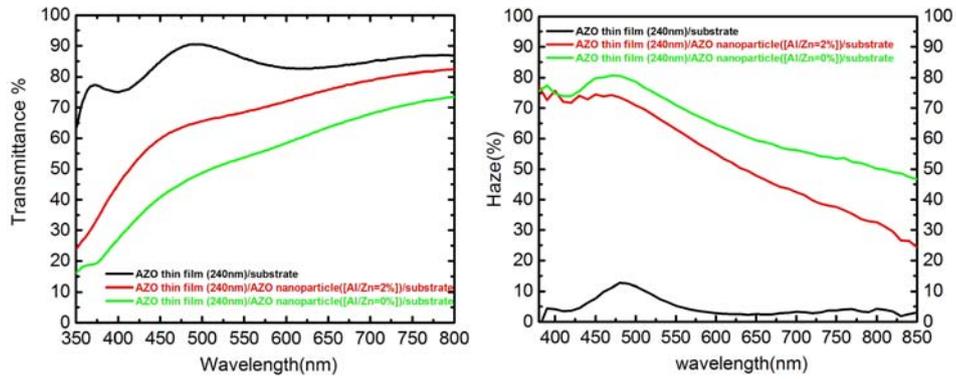
構低穿透值肇因於高散射與反射，因此，當光通過此新穎薄膜，大量的光均被漫射或反射，所以儀器所量測到之穿透光強度甚小，綜合前述所言，可判斷透明AZO平整薄膜之散射程度甚小，而新穎AZO結構具有較佳之光散射效果。



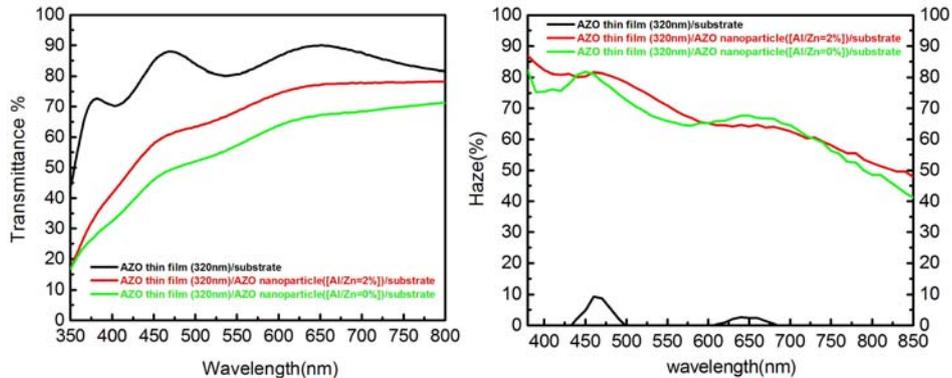
圖七:不同 AZO 皺摺結構穿透與反射霧度光譜(AZO 薄膜厚度為 80 nm)。



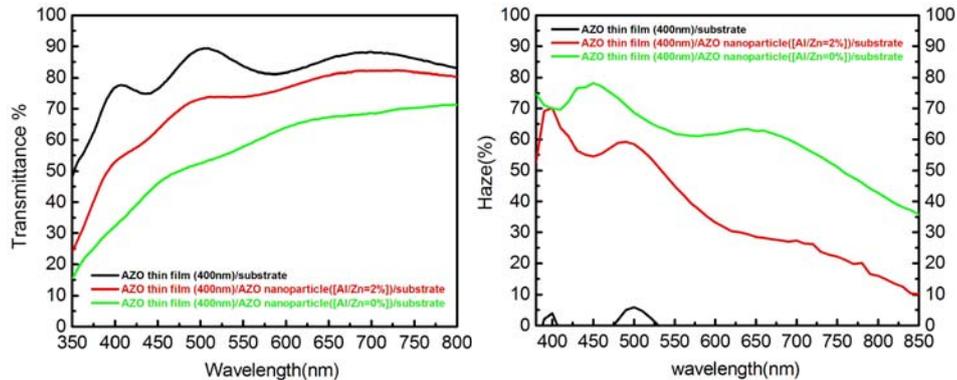
圖八:不同 AZO 皺摺結構穿透與反射霧度光譜(AZO 薄膜厚度為 160 nm)。



圖九:不同 AZO 皺摺結構穿透與反射霧度光譜(AZO 薄膜厚度為 240 nm)。



圖十:不同 AZO 皺摺結構穿透與反射霧度光譜(AZO 薄膜厚度為 320 nm)。

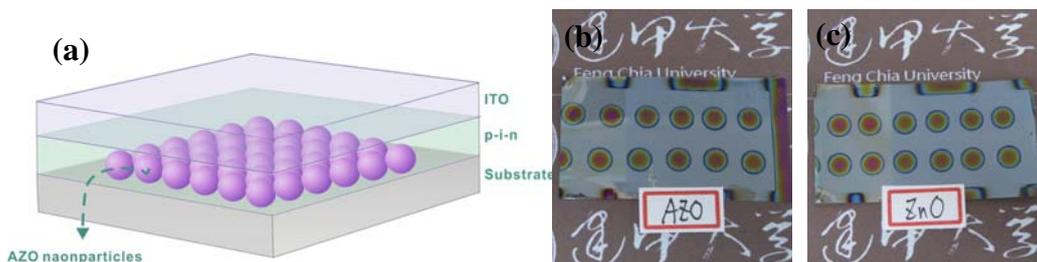


圖十一:不同 AZO 薄膜皺摺結構穿透與反射霧度光譜(AZO 薄膜厚度為 400 nm)。

### 三、AZO 微球皺摺結構應用於非晶矽薄膜太陽電池背反射層

#### (一)將 AZO 微球應用於非晶矽太陽電池之結構

圖十二(a)為將 AZO 微球應用於非晶矽太陽電池之結構示意圖，如圖所示，先將 AZO 微球以沉浸式塗佈法在不銹鋼基板上完成單層自組裝緊密結構製作，再於其上完成非晶矽太陽電池之製程，實際結果如圖十二(b)與(c)所示，此分別為不同 [Al/Zn]之摻雜比例 AZO 微球應用於非晶矽太陽電池之實體影像。



圖十二:(a)AZO 皺摺結構應用於非晶矽薄膜太陽電池結構示意圖;(b)與(c)為不同 [Al/Zn]之摻雜比例微球製作於太陽電池實體影像。

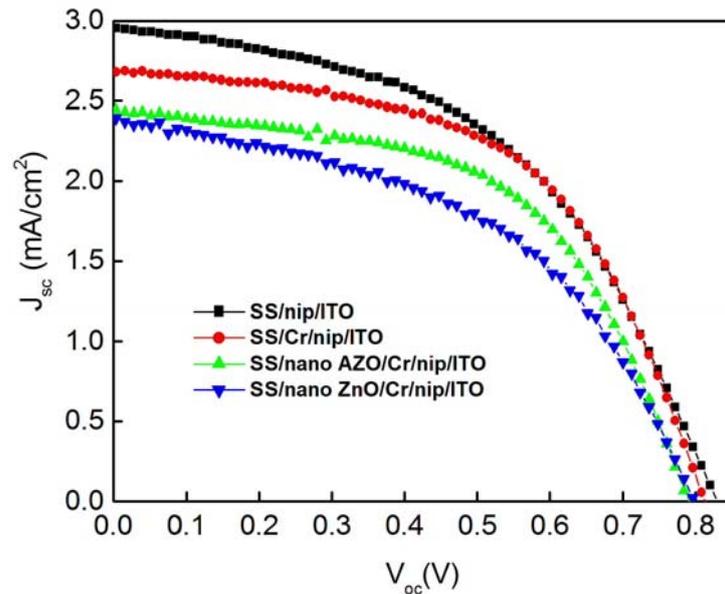
## (二) AZO 微球應用於非晶矽薄膜太陽電池光電轉換效率

圖十三為將 AZO 微球應用於非晶矽太陽電池之 I-V 特性曲線圖，由此曲線圖可看出，將 AZO 微球應用於非晶矽薄膜太陽電池轉換效率相較於將 ZnO 微球應用於非晶矽太陽電池之轉換效率來的高，係由於摻鋁之後造成 ZnO 電性改變，以至於 AZO 皺摺薄膜具較低之片電阻，利於光子進入吸收層後產生之電子-電洞，電流順利輸出，研究顯示目前最高轉換效率可達 5.1%。

由於 AZO 微球皺摺薄膜結構顯示，其片電阻較 AZO 平整薄膜電阻為低，因此，元件在轉換效率量測上仍較低，結構並無明顯光補捉效果，另一個可能原因為，吸收層較厚，造成高吸收係數部份，AZO 皺摺結構薄膜無明顯光補捉效影產生，長波長部份產生之光補捉效果無法補足較佳之轉換效率，因此目前得到結果不盡令人滿

意，由於非晶矽太陽電池因為具有懸鍵，使用過久將有老化問題，促使整體轉換效率變低，因此大膽假設採用本結構將可改善非晶矽薄膜太陽電池老化問題。

表一之特殊基板上製作非晶矽太陽能電池之電性參數中，以符號"/" 隔開表示同一結構，但不同 ITO (300 nm 和 200 nm)的 量測結果。ITO 200nm 是在 SS/nip/ITO 結構下，最佳化後而常被使用的。



圖十三：將 AZO 微球應用於非晶矽太陽電池之 I-V 特性曲線圖

表二：特殊基板上製作非晶矽太陽能電池之電性參數

結構	Voc(V)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	Eff(%)
<b>ITO thickness (nm)</b>	<b>300/200</b>	<b>300/200</b>	<b>300/200</b>	<b>300/200</b>
SS/nip/ITO	0.8/0.83	10.29 /11.8	57.1/48.7	4.59/4.78
SS/Ti/nip/ITO	0.81/0.81	13.46/16.8	55.5/45.7	6.05/6.26
SS/Cr/nip/ITO	0.8/0.81	13.52/10.72	54/54.5	5.86/3.65
SS/nano ZnO/Cr/nip/ITO	0.74/0.8	10.29/9.54	36.7/47.9	2.78/3.65
SS/nano AZO/Cr/nip/ITO	0.79/0.79	10.36/9.74	57.3/54.6	<b>4.69/4.2</b>

#### 四、結論

雖然本研究目前所得以[Al/Zn]=2%摻雜比例微球球體在薄膜太陽電池的轉換效率仍較薄膜為低，但研究以[Al/Zn]=2%之摻雜比例

之 AZO 微球球體形成單層自組裝結構鑲嵌在 AZO 透明導電薄膜中，其光學反射霧度比(Haze ratio)可達到令人滿意結果，由於這個結構特點製作簡單、成本低廉且可與超薄、染料敏化、全量子點等前瞻太陽電池做結合，實際效能有待 n-type 或 p-type 皺褶結構完成後即可進行實體元件驗證，本團隊持續朝向皺褶結構電學特性研究邁進。

#### 肆、參考文獻

- 1.R. Brendel, "Optical design of crystalline thin film layer silicon solar cell on glass," in Proc. 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf, 436-441(1995).
- 2.D. Thorp, D. Campbell and S. R. Wenham, "Absorption enhancement in conformally textured thin-film silicon solar cell," Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 705-706 (1996).
- 3.D. Thorp, P. Campbell and S. R. Wenham, "Conformal films for light-trapping in this silicon solar cell," Progress in Photovoltaic Vol. 4, 205-208 (1996).
- 4.R. B. Bergmann, R. Brendel, M. Wolf, P. Lolgen, J. H. Werner, J. Krinke and H. P. Strunk, "Crystalline silicon films by chemical vapor deposition on glass for thin film solar cell," Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf, 365-367 (1996).
- 5.Claus H. and Rudolf H. Morf, "Submicrometer gratings for solar energy applications," Appl. Opt. Vol.34, No.14, 2476-2482 (1995).
- 6.J. Zettner, M. Thonissen, T. Hierl, R. Brendel and M. Schulz, "Novel porous silicon backside light reflector for thin silicon solar cell, " Progress in Photovoltaics 6, 423-432 (1998).
- 7.E.W. Seelig, B. Tang, A. Yamilov, H. Cao and R.P.H. Chang, "Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres," Mater. Chem. Phys. 80, 257-263 (2003).
- 8.D. Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fievet, "Preparation and morphological characterization of fine, spherical, monodisperse particles of ZnO," Mater. Sci. Forum 152, 339-445 (1994).
9. K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, L. J. Lin, W. F. Hsieh, "Band gap

- variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method," *Chem. Phys. Lett.* 409, 208-211(2005).
10. Y. Y. Tay, S. Li, F. Boey, Y. H. Cheng, M. H. Liang, "Growth mechanism of spherical ZnO nanostructures synthesized via colloid chemistry," *Phys. B* 394, 372-376 (2007).
  11. S. J. Tark, M. G. Kang, S. Park, J. H. Jang, J. C. Lee, W. M. Kim, J. S. Lee, D. Kim, "Development of surface-textured hydrogenated ZnO:Al thin-film for  $\mu$ c-Si solar cell, " *Current Appl. Phys.* 9, 1318-1322(2009).
  12. O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schope, C. Beneking, H. Warner, A. Löffl, H. W. Schock, " Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells, " *Thin Solid Films* 351,247-253(1999).
  13. A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, " Efficient charge collection with sol-gel derived colloidal ZnO thin film in photovoltaic device, " *J. Sol-Gel Sci. Technol* 52, 348-355(2009).
  14. D. Raoufi, T. Roaoufi, " The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films, " *App. Surface Sci.* 255, 5812-5817(2009).
  15. B. H. T. Radhouane, B. H. T. Noureddine, " Crystallographic orientation in pure and aluminum-doped Zinc Oxide thin films prepared by sol-gel technique," *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 1723-1728(2005).