

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

光電轉換薄膜及元件於撓曲時特性及結構優化之研究

**Electric Characteristic Study and Characteristic Analysis for
flexible Photoelectric Thin Films and devices**

計畫編號：1012001INER019

受委託機關(構)：國立中山大學

計畫主持人：張鼎張教授

聯絡電話：07-5252000 #3708

E-mail address：tcchang@mail.phys.nsysu.edu.tw

核研所聯絡人員：王敏全 博士

報告日期：民國 101 年 12 月 5 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	6
一、元件 I-V 電性量測	6
二、缺陷分布萃取	6
參、主要發現與結論	7
一、PIN 結構之光電基本特性	7
二、PIN 結構之缺陷分布萃取	10
三、缺陷分布在暗態與照光環境下比較	12
四、PIN 結構太陽能電池在不同光波長下之特性比較	14
五、NIP 結構太陽能電池在不同光波長下之特性比較	17
六、太陽能電池元件之結構優化	21

中文摘要

目前低溫薄膜太陽能電池的轉換效率仍然低於單晶矽太陽能電池。大部分的轉換效率損失來自於各層塊材缺陷、介面缺陷與光致劣化現象。近幾年來，許多研究發展高能隙的透光層與導電微晶矽薄膜來改善膜薄太陽能電池的轉換效率，但是不同薄膜的不連續能隙會增加介面缺陷的影響而降低太陽能電池的效率。在本計畫中我們利用電容電壓分析等方式，來分析太陽能電池中各層薄膜的缺陷狀態，並搭配不同波長的LED光源來進行驗證，以釐清相關物理機制。此外，透過AFORS-HET模擬軟體來進一步模擬我們的結構元件在不同波長的光照下產生的光電流，再次驗證我們所提出來的物理機制。最後，藉由缺陷分布的釐清，將可調變製程參數來最佳化薄膜品質與缺陷狀態，得到較高的電池轉換效率。

關鍵詞：可撓式基板、非晶矽薄膜太陽能電池、缺陷分布、優化結構

Abstract

The efficiency of low temperature silicon thin film solar cell is still lower than single crystallization solar cell. Most of the efficiency loss comes from bulk traps, interface traps, and light induced degradation. In recent year, most researches developed the window layer with higher energy band gap and conductive micro- Silicon to improve the efficiency of thin film, but discontinued energy gaps of different layer increase the influence of interface traps and decrease the efficiency of solar cells. The characteristic analysis and efficiency influenced by the thin film trap states in thin film solar cells will be discussed in this project. Higher cell efficiency can be obtained by optimizing the trap state distribution in silicon thin film solar cell. Different analysis methods such as voltage-capacitance and activation energy are used to analyze the trap states in every layer. By using different wavelengths of LED light, the physical operation of the device is proposed. Furthermore, through AFORS-HET simulation software, light-induced current in the device under various wavelength of light is calculated and compared to the experimental value to verify the proposed physical operation. From the obtained results, process parameters can be modified to optimize the quality of thin film and trap states.

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CO₂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。

在軟性基板進行，適用Roll-to-Roll的非晶矽基薄膜太陽能電池的大量生產是另一項優點，可減低生產成本，並延伸用於可攜性產品及綠建築上，因此近年來可撓式非晶矽基太陽能電池研發受到各國的矚目。本計畫對可撓式太陽能電池之結構做研究，探討製程結構所產生的缺陷對光電轉換效率所造成的影響，以期提升可撓式太陽能電池之轉換效率。

以核研所開發之不鏽鋼薄片基板，發展矽薄膜太陽能電池應用。結合國內具有完善量測設備的中山大學張鼎張實驗室，深入研究光電轉換薄膜與優化結構，以提升矽基薄膜太陽能電池應用。缺陷對於太陽能光電轉換效率扮演著重要的關鍵角色，元件製做過程中一旦產生過多的缺陷將會讓光轉換的電子電洞對容易被缺陷捕獲複

合，而大幅降低光電轉換效率。因此釐清缺陷密度與分布是提升太陽能光電轉換效率的關鍵核心。在本計畫中，藉由安捷倫B1500A半導體分析儀透過電壓電容量測，分析萃取不同位置的缺陷密度，提供改善太陽能薄膜結構之依據，並透過不同波長的LED光源對太陽能電池轉換效率影響來驗證萃取出來缺陷密度之正確性。此外，透過AFORS-HET模擬軟體工具，來模擬太陽能元件結構的能帶與不同波長下的光電流特性，來進一步驗證我們所提出來的理論機制。最後，透過優化不同太陽能薄膜結構，以期尋找出最優化薄膜太陽能電池結構並應用於商業化軟性基板，將技術導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、非晶矽薄膜光電特性量測

以核研所開發之不鏽鋼薄片基板，在可撓基板上完成非晶矽薄膜太陽能元件製備。

(一) 元件 I-V 電性量測

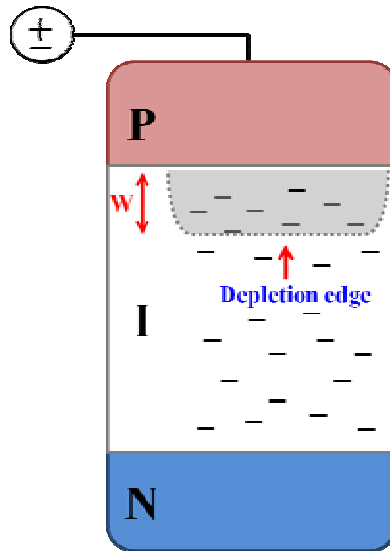
在安捷倫 B1500A 半導體分析儀系統中，以探針接觸金屬電極，同時搭配在不同波長之 LED 光源 17000 lux 強度照射下測得光生電流，並於暗箱中無光源照射條件測得暗電流，藉此探討非晶矽薄膜電性品質。

(二) 缺陷分布萃取

在進行電壓電容量測時，施加一個偏壓 $V = V_0 + \delta V$ ，此時會形成一空乏區，可萃取出一空乏寬度(W)，如圖一所示，接著透過改變不同的交流電壓 (δV) 並計算出缺陷密度，即可得到物理位置對缺陷的分布圖。舉例來說，在元件為 PIN 的結構中，改變五種不同交流電壓 (30、50、70、90、110 mV)，而所量測到的電容可展開為 $C = C_0 + C_1\delta V + C_2(\delta V)^2 + \dots$ ，再利用電容公式與空乏區公式轉換即可

得到深度物理位置
$$W = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s A}{C_0}$$
 和 缺陷密度

$$Ndl = -\frac{C_0^3}{2q\epsilon_0\epsilon_s A^2 C_1} \text{的關係。}$$



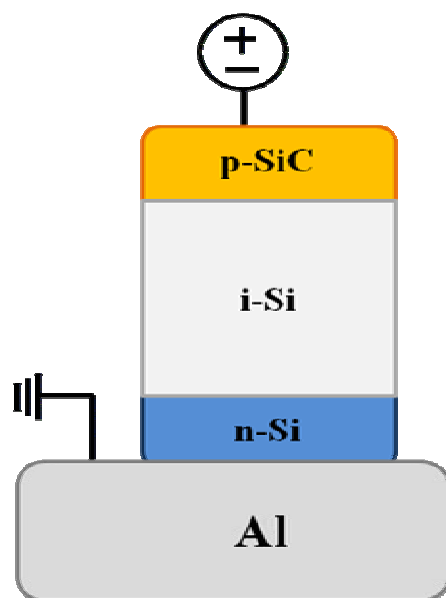
圖一、空乏深度(W)示意圖

參、主要發現與結論

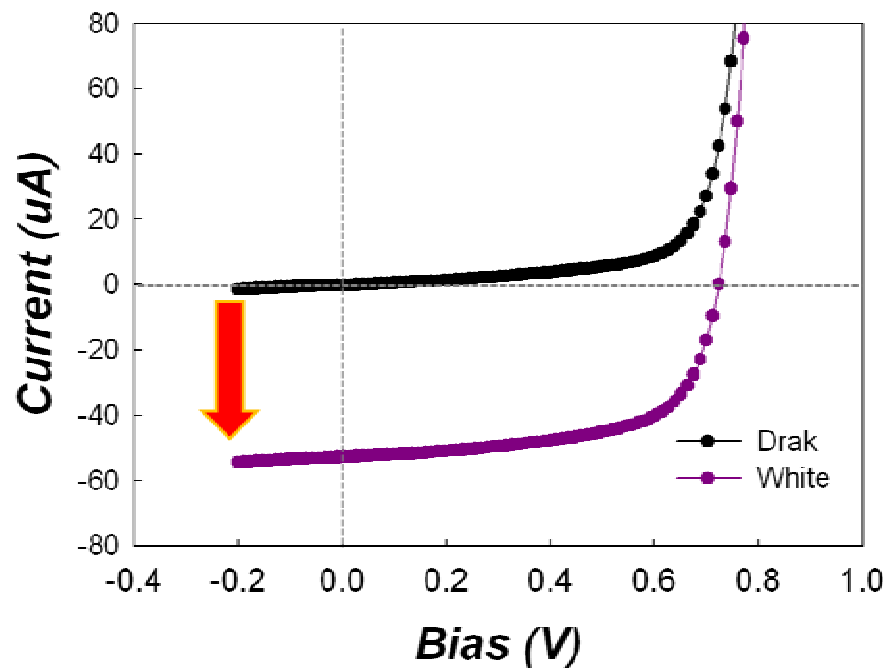
一、PIN 結構之光電基本特性

圖二為我們所量測的 PIN 太陽能電池結構。將太陽能電池元件製作在不鏽鋼基板上，依序往上為 n 型參雜的矽層 (p-Si)，未參雜的矽層 (i-Si)，最上層為 p 型的碳化矽層 (p-SiC)。在量測電壓電流時，將探針接觸最上端的金屬電極，施加電壓，從逆偏 0.2 V 到順偏 1 V。從圖三可清楚看到，暗態下，0 V 時所量測到的電流為 1uA，而在照光環境中，所量測到的光電流為 55 uA。圖四為太陽能電池元件的能帶圖。我們可以看到此元件為一個異質界面結構，在

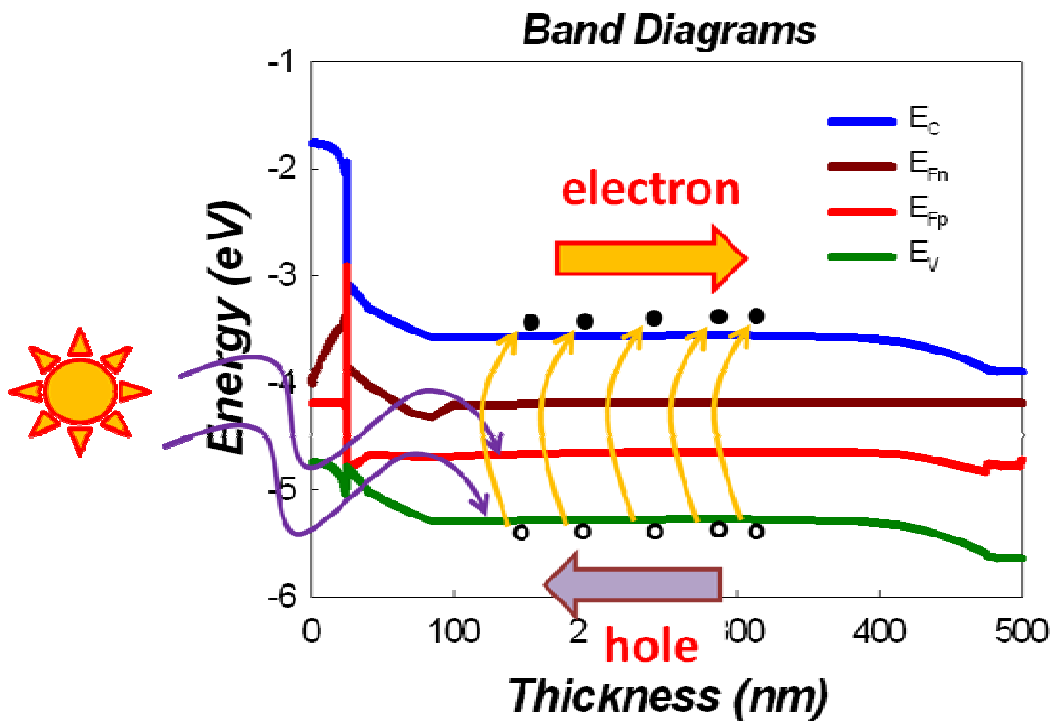
從能隙大的 p-SiC 與能隙小的 i-Si 相接，在暗態的時候，會形成一個很大的能障，因此載子會被阻擋而無法移動形成電流，進一步降低了暗電流。而當照光環境下，光激發產生大量的電子與電洞，且此時的能障會降低，讓電子更容易往 n-Si 流去；電洞更容易往 p-SiC 流去，形成明顯的光電流，並進而可以推估其光電轉換效率之優劣。



圖二、太陽能電池結構與施加電壓示意圖



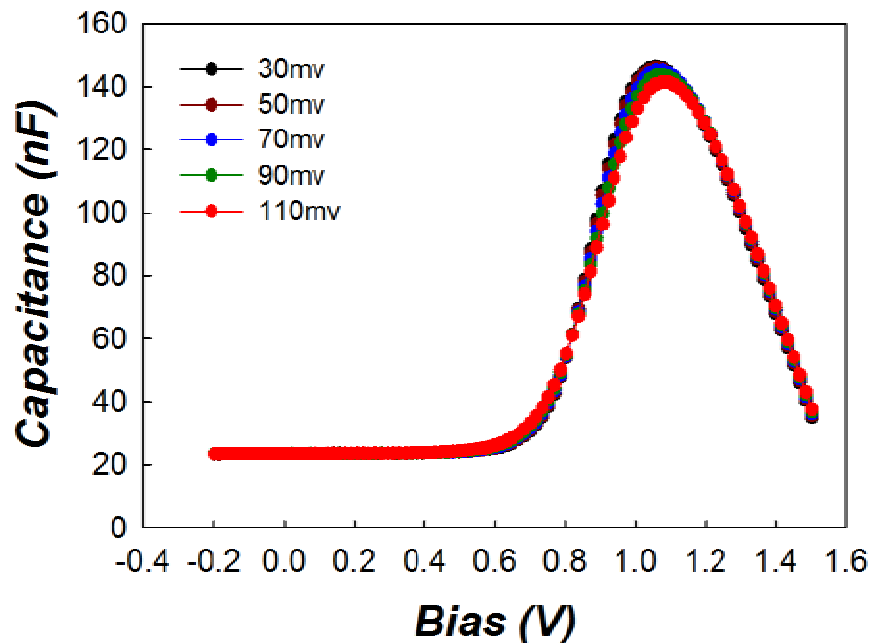
圖三、PIN 結構在暗態下與照光環境下之電壓電流圖



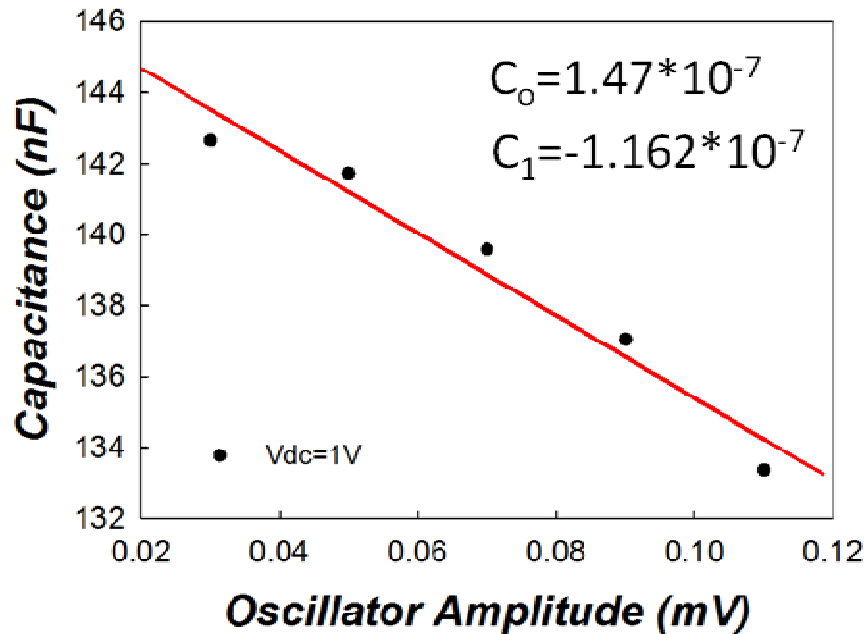
圖四、元件照光下之能帶圖

二、PIN 結構之缺陷分布萃取

當量測電壓電容時，我們在上電極施加一偏壓，將直流電壓從逆偏狀態掃到順偏狀態，並搭配一微小交流電壓，分別為 30、50、70、90、110 V。從圖五可以看到隨著電壓越變順偏而開始上升，這是因為所施加的電壓讓元件越順偏，界面形成的空乏區越小，所能儲存的電荷量也就越多，因此電容值也跟著上升。當電壓到達 1.1V 後，電容值迅速往下降低，這意謂著在 1.1V 時，元件達到完全順向導通，已經無法繼續儲存電荷，導致電容值也跟著下降，甚至降到電容為負值。



圖五、電容對電壓特性圖



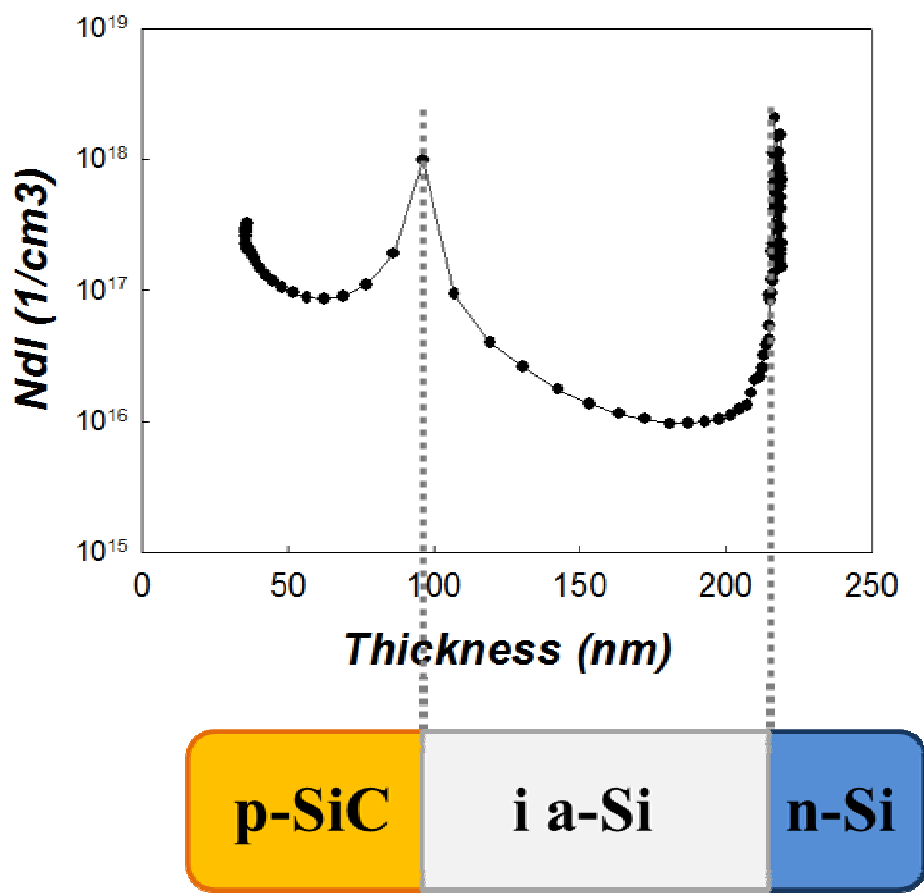
圖五、電容 C_0 和 C_1 萃取圖

我們分別將每個直流電壓(DC)下，五個不同的交流電壓(AC level)所對應到不同的電容值萃取出來。以直流電壓為 1V 為例，如圖五所示，將五個不同交流電壓對電容值做圖，將五個點連成一直

線並萃取出這條直線的斜率(C_0)與截距(C_1)。接著代入
$$W = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s A}{C_0}$$

和
$$Ndl = -\frac{C_0^3}{2q\epsilon_0\epsilon_s A^2 C_1}$$
，即可得到不同物理深度下的缺陷分布，如圖六所示。此結構的缺陷分布趨勢可分成兩個部份，第一部分為深度 30~76nm，此部分為 p-type SiC 層，而另一部分為深度 76~226nm，此部分則為本質層。在 p-type SiC 層部分，因為是參雜形成 p-type，因此缺陷密度大約在 10^{17} cm^{-3} ，在介面交界處會因為介面缺陷的因

素而使得缺陷密度在介面邊界處急速增加。在本質層的部分，由於此區沒有經過參雜製程破壞晶格，因此本質層的缺陷密度整體會來的低，大約在 10^{16} cm^{-3} 左右，但在介面交界附近（76nm、226nm）依舊會因為介面缺陷而使得缺陷密度大幅增加。

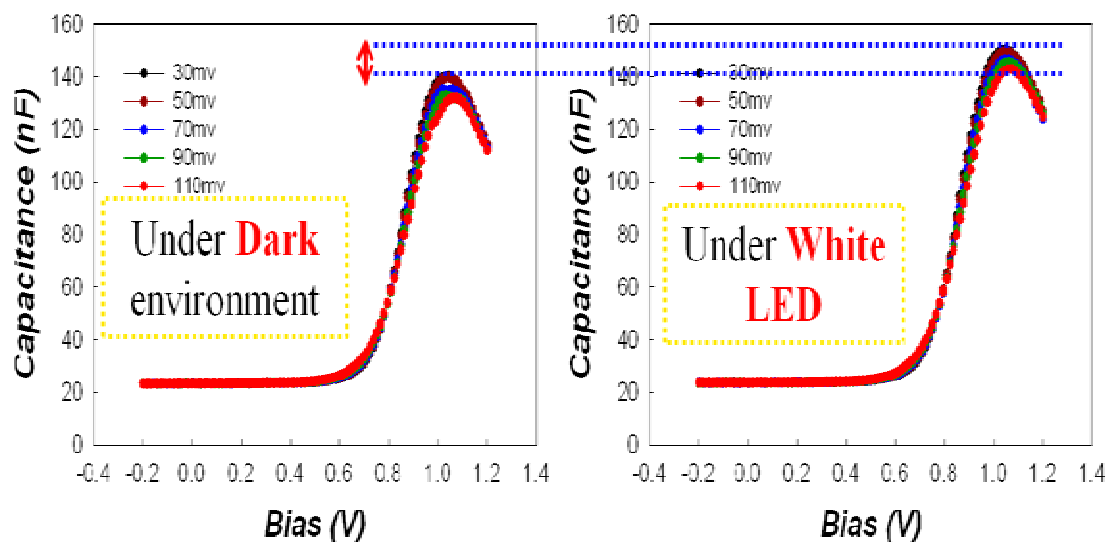


圖六、缺陷分布圖

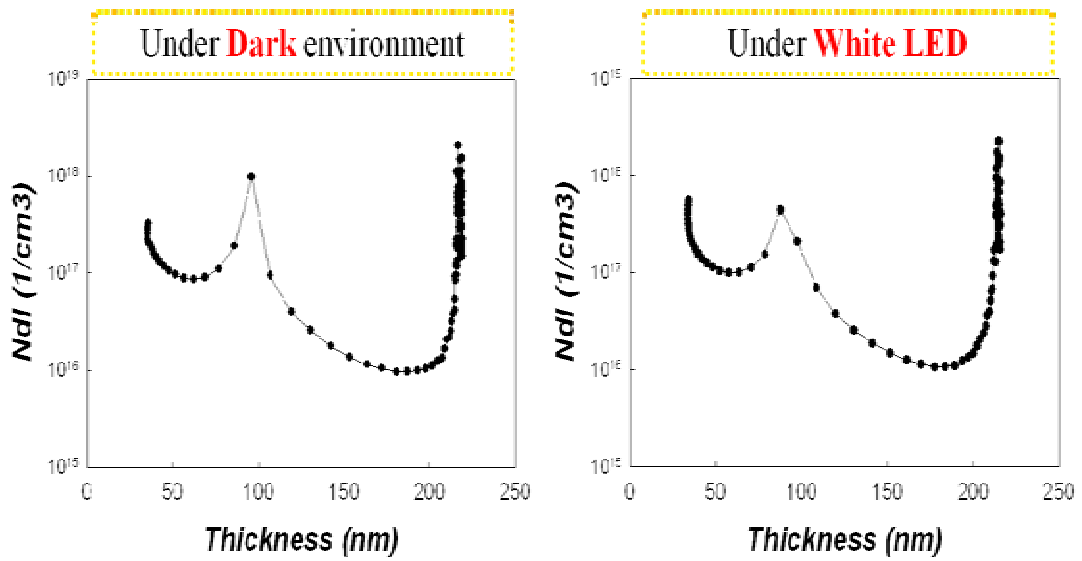
三、缺陷分布在暗態與照光環境下比較

我們將太陽能電池元件放在暗態環境與照光環境下一一起做討論，如圖七，我們可以看到不管在暗態還是照光下，電容趨勢是相

同的，都是逆偏大的時候電容值小；當逆偏越來越小轉向順偏時，由於空乏區變小所以電容值越來越大；當到達 1.1V 時，元件完全導通，此時電荷載子開始無法被儲存了，導致所量測到的電容值也跟著下降。然而照光環境下，所量測到的電容值會比暗態下量測到的電容值還大，這是因為照光會激發更多的電子和電洞，所以在電容量測時，會量測到有較多的載子，使得所得到的電容值會較暗態環境中來的高。但暗態下與照光環境下所萃取出來的缺陷分布卻是沒有太大變化，依舊是介面交接處的缺陷密度會比較高；本質未參雜的部分缺陷密度會是整個元件結構中最低的區塊；到 n 型部分則因為重參雜而使得缺陷密度快速增加。這意謂著不論照光與否，缺陷分布是不會被影響的，如圖八所示。



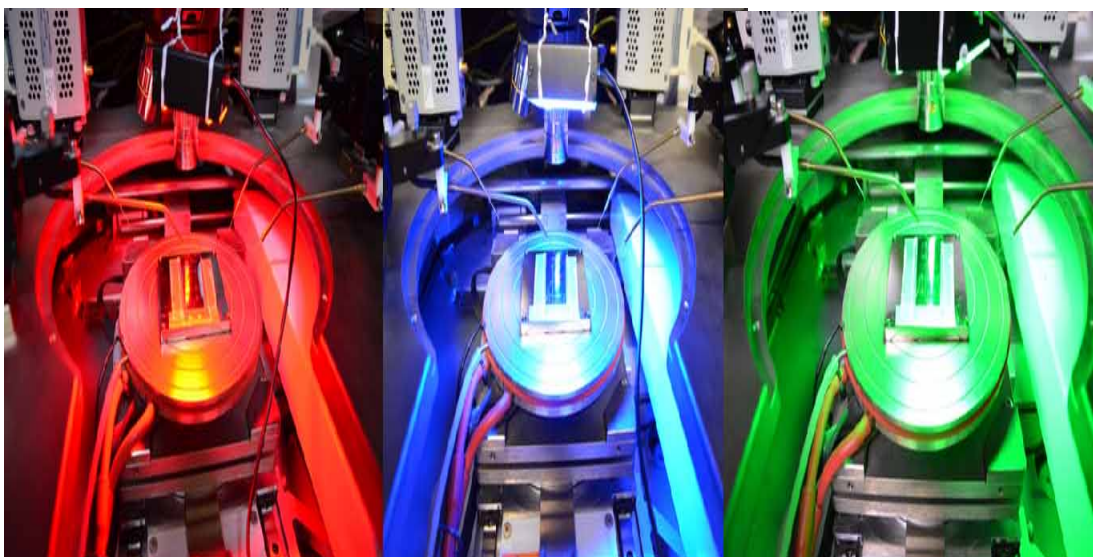
圖七、暗態與照光下電容差異比較圖



圖八、暗態與照光下缺陷分布比較圖

四、PIN 結構太陽能電池在不同光波長下之特性比較

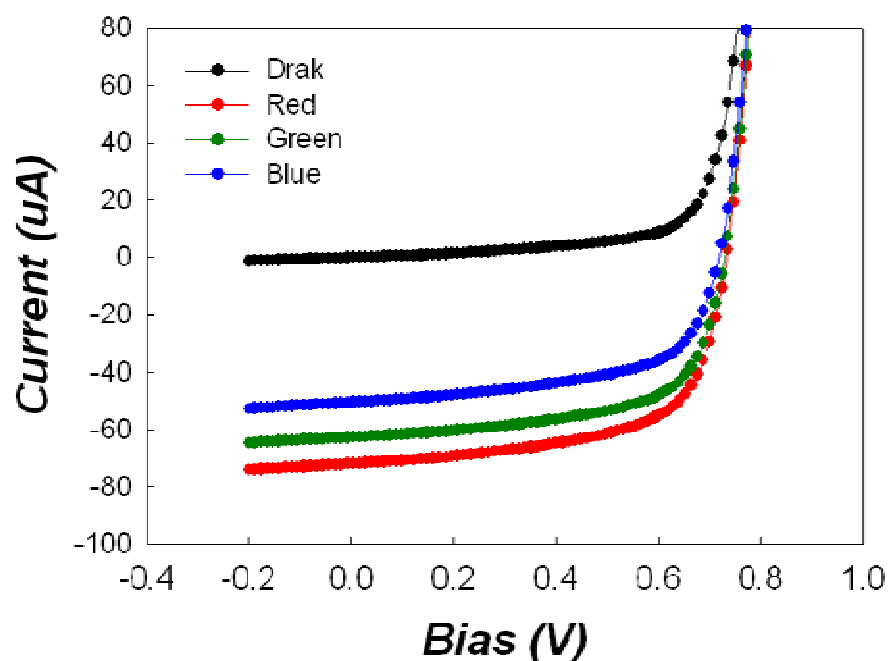
接著利用不同波長的 LED 光源來探討缺陷對太陽能電池光電轉換效率的影響，並進一步驗證所萃取出缺陷密度的可靠性。實驗中所使用的 LED 光源，如圖九所示，波長分別為 660 (紅光)、525 (綠光)、470nm (藍光)，光強度皆為 17000 lux。



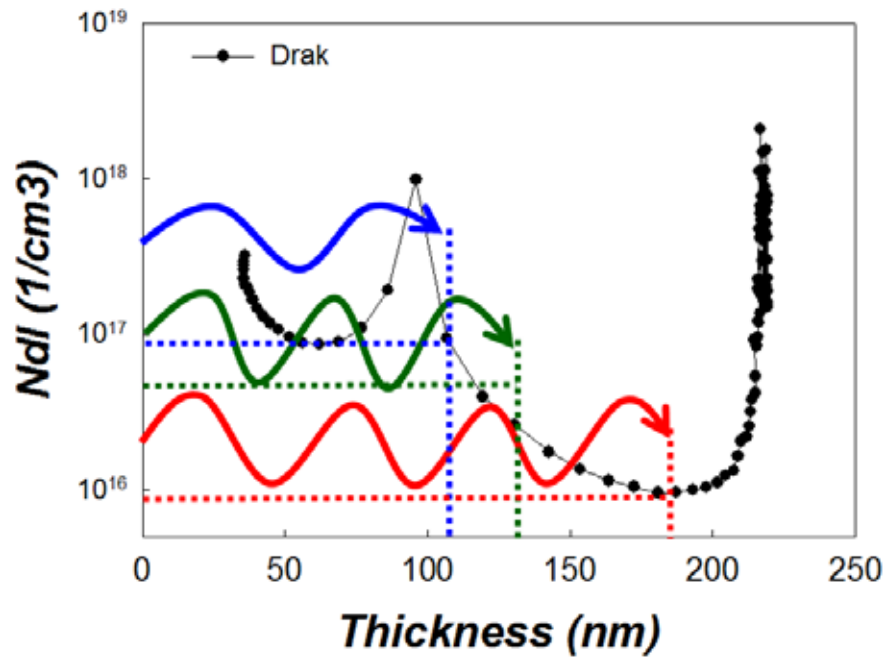
圖九、不同波長 LED 照光量測系統

從圖十可知，隨著 LED 光源波長越來越長，所量測到的光電流越來越大。在暗態下（不開 LED 燈），元件在 0 V 偏壓下所量測到的電流為 0.1 uA；在紅光照射環境下，所量測到的光電流為 75uA；綠光環境下，光電流為 66uA；藍光環境下，光電流為 53uA。造成光電流隨著波長越長而越大的原因可能是因為波長較長的紅光入射吸收深度距離較深，所遇到缺陷密度較低；而波長較短的藍光入射吸收深度距離較淺，所遇到缺陷密度較高，因此讓光激發的電子和電洞有更大的機率被缺陷捕獲複合，造成太陽能電池在不同波長下的光電轉換效率有所差異。為了進一步驗證所提出的假設，圖十一為將四種光照環境下(暗態、紅光、綠光、藍光) 分別所量測到的電容值轉換成缺陷密度分布圖。從圖中可知，在不同光照環境下，相

同元件所萃取出之缺陷分布並不會有太大的差異，依舊是有參雜的 p-type SiC 層有較高的缺陷密度；沒有參雜的本質區缺陷密度較低；而層與層之間介面所造成的缺陷密度也會較高。此外，在紅光照射下，光吸收深度較深，所對應到的缺陷密度較低，約為 $1.67 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ；而照射綠光所對應到的缺陷深度約為 $4.47 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ；藍光的光吸收深度最淺，所對應到的缺陷深度約為 $9.73 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。當對應到的缺陷密度越大時，表示光激發的電子電洞在往 n-type 跟 p-type 兩邊流動時，遭遇到缺陷的機率越大，進而更易被缺陷捕獲複合掉，導致光電流轉換效率降低。反之，當遭遇的缺陷密度越少，電子和電洞越不易被缺陷所捕獲複合，意謂著光電流轉換效率也會較好。



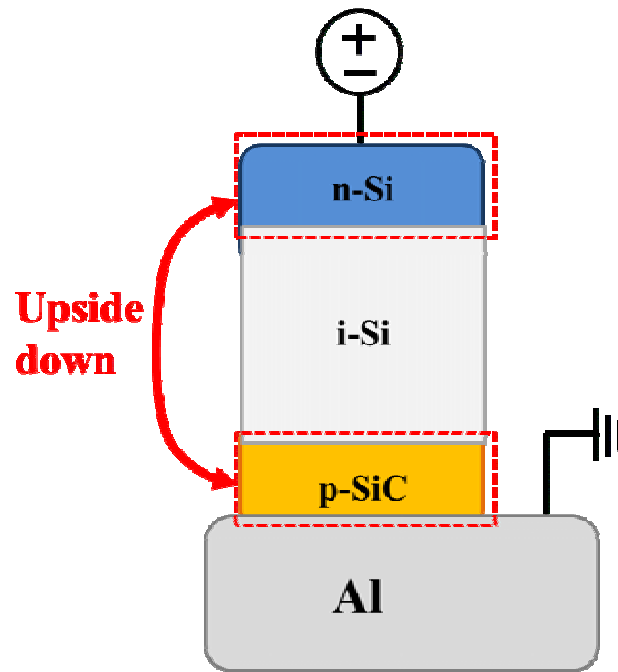
圖十. 不同波長 LED 照射產生之光轉換電流



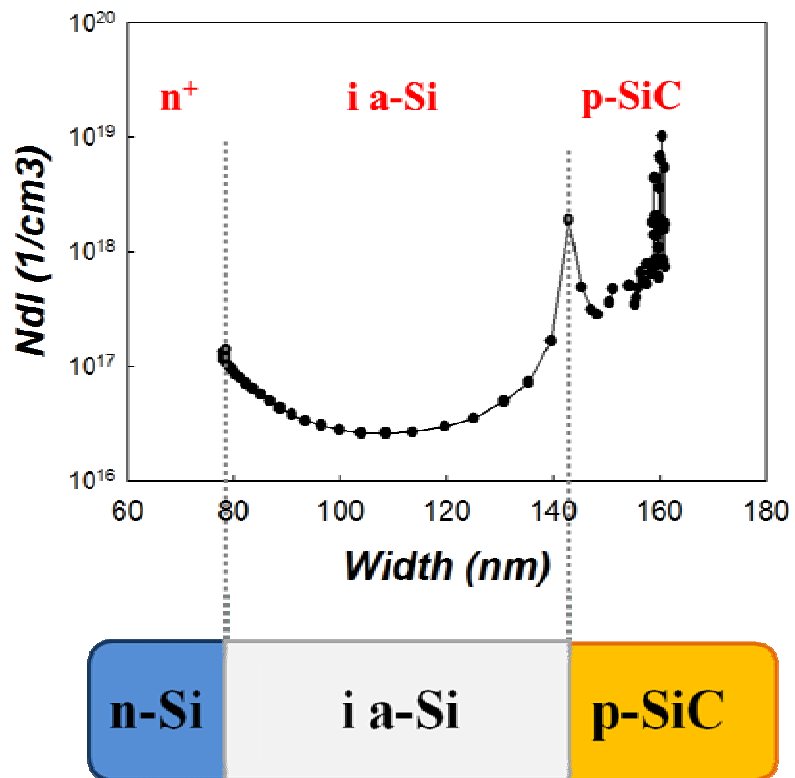
圖十一.不同光波長入射深度對應缺陷密度圖

五、NIP 結構太陽能電池在不同光波長下之特性比較

為了更進一步釐清缺陷分布對影響光電轉換效率的因素，我們使用與 PIN 結構相反的 NIP 結構，結構圖如圖十二所示。圖十三為利用電容方法所萃取出來的 NIP 結構缺陷密度分布圖，從圖中可以很明顯的觀察到 NIP 結構缺陷密度分布跟 PIN 結構缺陷分布剛好對稱相反。在位置較淺的地方是缺陷密度較低的本質區；在位置較深的地方則是因為參雜而有較高缺陷密度的 p-type SiC 層，並且在層與層交界之間也會因為介面缺陷而有較大的缺陷密度。



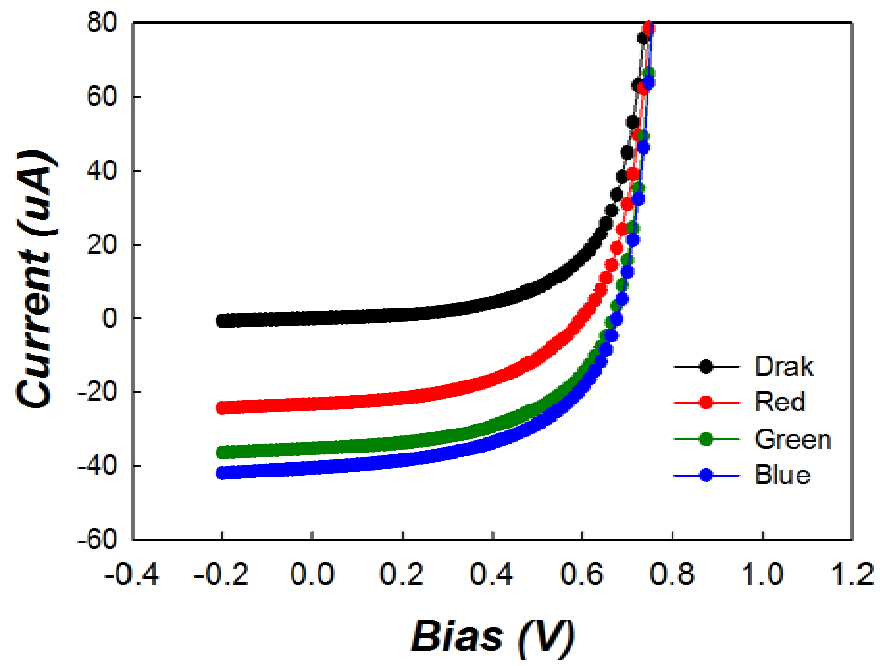
圖十二. NIP 結構之結構示意圖



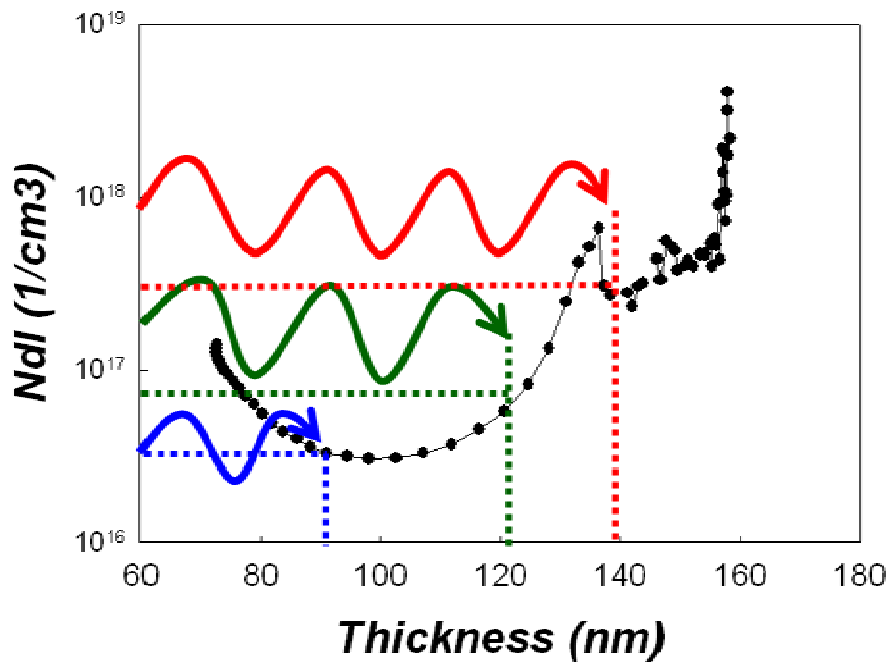
圖十三. NIP 結構缺陷分布示意圖

接著，利用不同波長的 LED 光源來探討缺陷對太陽能電池光電轉換效率的影響。在暗態環境下，所量測到的電流約為 0.1uA，這和 PIN 結構在暗態下的電流幾乎相同。在紅光環境下，太陽能電池產生的光電流約為 23uA；綠光環境下，光電流為 37uA；藍光環境下，光電流為 43uA。如圖十四所示，隨著 LED 光源波長越長，而太陽能電池產生的光電流越低，這趨勢恰好跟 PIN 結構元件在不同波長光源照射下所產生的光電流趨勢相反。這是因為當短波長的藍光所能入射的深度較淺，這時光激發所產生的電子和電洞所會遭遇到的缺陷密度較少，此時，電子和電洞被缺陷捕獲複合的機率也就相對來的小；而當波長漸長，光所能入射的深度也越來越深，如紅光，這時光激發的電子和電洞所遭遇到的缺陷密度卻是最大的，因此電子和電洞被缺陷所捕獲複合的機率也會跟著大幅增加，造成光轉換電流效率跟著降低，如圖十五所示。

從表一可清楚比較，在 PIN 結構中，隨著照射光波長越短，所對應到的缺陷密度越大，電子與電洞在移動過程中有更大的機率會被缺陷捕獲複合，降低光電轉換效率，導致所量測到的光電流跟著變降低。反之，在 NIP 結構中，當 LED 照射光源波長越短，所對應到的缺陷密度越小，電子和電洞被缺陷所捕獲複合的機率也相對變低，因此 NIP 結構元件會隨著光源波長越短，所量測到的光電流越大，代表著光電轉換效率越高。



圖十四. NIP 結構在不同波長下之光電流



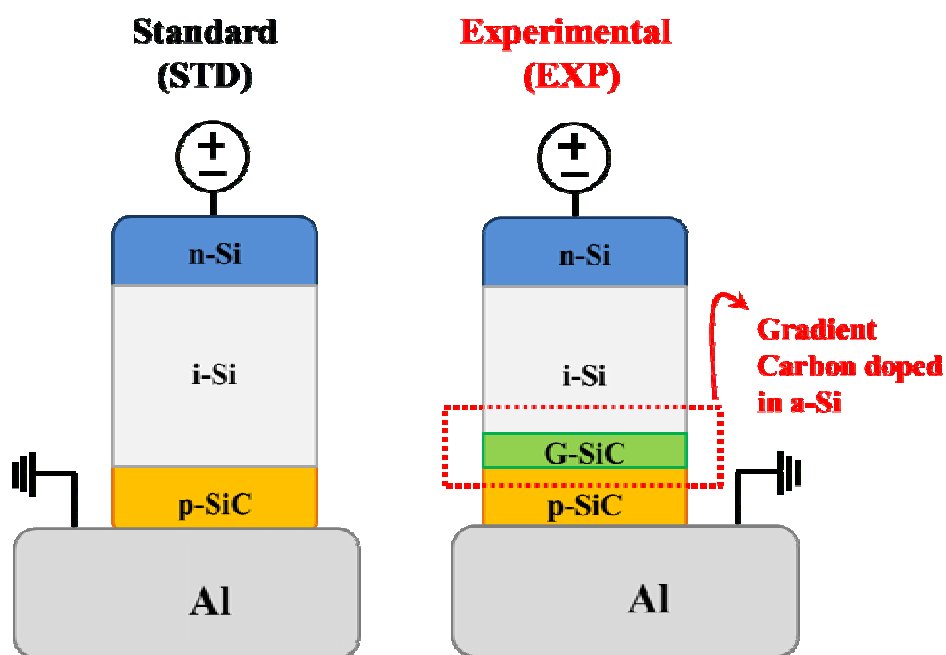
圖十五. NIP 結構之不同光波長入射深度對應缺陷密度圖

光波長	PIN 結構下所對應缺陷密度	PIN 結構下所產生光電流	NIP 結構下所對應缺陷密度	NIP 結構下所產生光電流
660 nm	$1.67 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	75 μA	$2.92 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	23 μA
525 nm	$4.47 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	66 μA	$5.77 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	37 μA
470 nm	$9.73 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	53 μA	$3.33 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	43 μA

表一. PIN 結構與 NIP 結構在不同波長光源照射下所對應到的缺陷密度與光電流

六、太陽能電池元件之結構優化

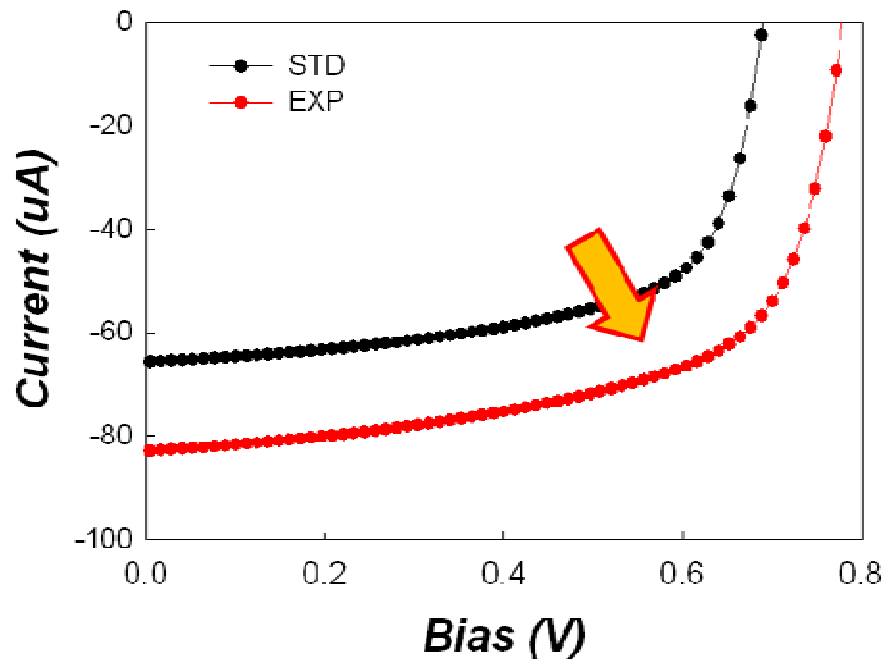
當瞭解到了缺陷密度對於太陽能電池元件的重要性，本計畫亦進行了太陽能電池結構優化，以期能夠有效提升太陽能電池的光電轉換效率及各項性能。圖十六左側為一開始當作對照組的基本的 pin 結構示意圖，右側為經過結構優化的結構示意圖，我們在本質區 i-layer 與 p 型 SiC 層中間多增加一層碳梯度參雜的漸變層(G-SiC)。



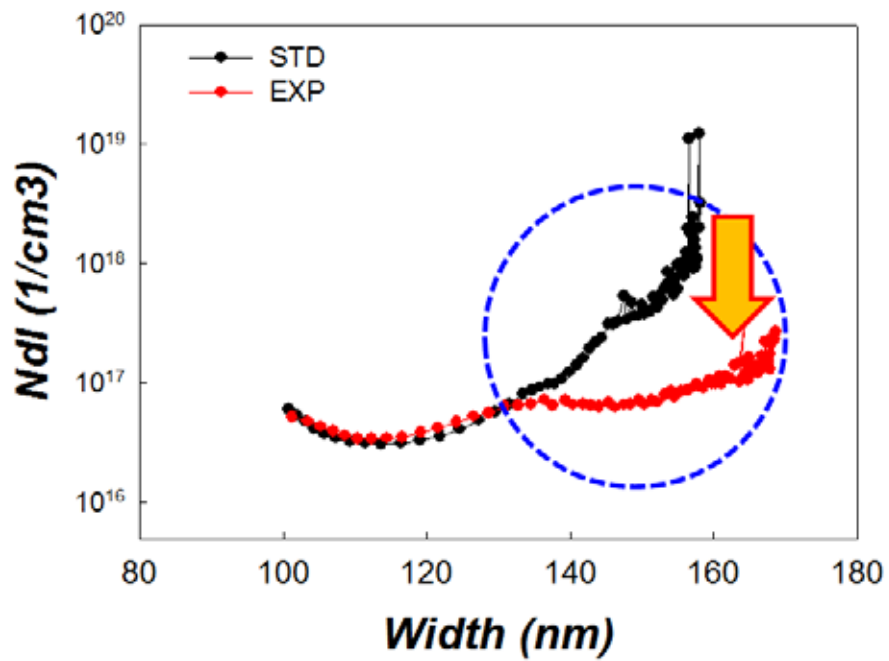
圖十六.結構優化前後之結構圖

圖十七為在白光 LED 光源照射下所量測到的電性圖，從圖中可以明顯比較出經過優化的結構所量測到的短路電流與開路電壓都比原本未優化結構前來的大的，光電轉換效率也較優化結構前大幅增加。接著去比較優化結構前後的缺陷密度分布圖，如圖十八所示，可以很清楚地觀察到在加入漸變層優化結構後，所對應到相對物理位置的缺陷密度會明顯下降，因此可以降低電子與電洞被缺陷捕獲複合的機率，讓光電轉換效率可以有效大幅提升。

藉由量測缺陷分布，可以評估出太陽能元件各種結構光電轉換效率的好壞，可以大幅加快太陽能電池的研發速度，使太陽能電池的應用與高科技產業產品相輔相成，發展為以環保能源為訴求的產品。



圖十七.結構優化前後之電性比較圖



圖十八.結構優化前後之缺陷分布圖