

國立交通大學

顯示科技研究所

碩士論文

高穩定性及高效率矽薄膜太陽能電池

Highly stable and efficient amorphous silicon thin film solar cell



研究生：邱泓瑜

指導教授：謝嘉民 教授

中華民國九十九年七月

高穩定性及高效率矽薄膜太陽能電池

Highly stable and efficient amorphous silicon thin film solar cell


研 究 生：邱泓瑜

Student : Hung-Yu Chiu

指 導 教 授：謝嘉民

Advisor : Jia-Min Shieh

國 立 交 通 大 學
顯 示 科 技 研 究 所
碩 士 論 文



A Thesis
Submitted to Display Institute
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Electro-Optical Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

高穩定性及高效率矽薄膜太陽能電池

學生：邱泓瑜

指導教授：謝嘉民

國立交通大學顯示科技研究所碩士班

摘要

此論文將介紹我們利用高密度電漿化學氣相沉積系統 (HDP-CVD) 開發低溫、低成本、高品質之矽薄膜技術，並發展可撓式非晶矽薄膜太陽能電池。首先，我們找出最佳適用於太陽能電池的非晶矽薄膜並對它們的光性及結構進行分析。使用 E04 模型及托克模型來分析非晶矽的光能隙，皆位於 1.5eV 至 2.0eV 之間，而拉曼光譜峰值位為 476 cm^{-1} ，由此可驗證我們的矽薄膜皆為非晶矽結構。之後，我們成功地在玻璃基板上整合成 p-i-n 及 n-i-p 非晶矽薄膜太陽能電池元件，隨著沉積 p-layer 時 B_2H_6 摻雜氣體流量的提升，開路電壓可提升至 0.91 伏特，轉換效率則可達 9.6%。此外，我們成功地在可撓式基板(polyimide)上製作 n-i-p 非晶矽薄膜太陽能電池，初始轉換效率可達 3.89%。由於這些低的熱預算和高沉積速率薄膜技術，開啟了高效率可撓式多接面太陽能電池的可行性。

Highly stable and efficient amorphous silicon thin film solar cell

Student : Hung-Yu Chiu

Advisor : Dr. Jia-Min Shieh

Display Institute
National Chiao Tung University

Abstract

This article introduces that we utilize high density plasma chemical vapor deposition (HDPCVD) to develop low cost, low temperature, high quality silicon thin film deposition technique and high efficiency flexible amorphous silicon thin film solar cell. At first, we optimized the condition of silicon thin films and then analyze the optical and structural characteristics of these films. The optical band-gap of silicon thin films were evaluated by E04 model and Tauc model respectively, which were in the amorphous silicon band-gap range. Raman spectra of the un-doped a-Si:H with the lower rf power, and a peak was observed at 476cm^{-1} which is typical for amorphous network. After that, we successfully fabricated p-i-n and n-i-p amorphous silicon thin film solar cell device on glass substrate. With increasing the boron doping concentration in the p-type a-Si:H window layer, the open-circuit voltage was improved to 0.91V and efficiency was improved to 9.6%. Additionally, we successfully fabricated a-Si:H thin film n-i-p solar cell on flexible substrate (polyimide) with initial conversion efficiency 3.89%. Such thin film technique features low thermal budget and high deposition rate, which opens the feasibility of the high efficiency flexible multi-junction solar cells.

致謝

兩年的研究生生活很快地落幕了，我也如期完成了這篇論文。首先，我要感謝我的指導教授謝嘉民博士，讓我學習到很多專業的知識及做人處事的態度。此外，也要感謝戴寶通博士、郭浩中教授、黃中堯教授及沈昌宏博士，提供我不少寶貴的意見，讓我的論文內容能夠更加地完善。接下來要感謝國家奈米元件實驗室的昭凱大哥、文賢大哥、文謙大哥、彥佑大哥、耿正大哥的幫忙，讓我在實驗的進行及論文的撰寫上都能夠十分的順利。感謝建華學長、宥浦學長、睿中學長、尚融學長、鈺敏學長的經驗及技術的傳承，讓我在在機台的使用及元件製程上無後顧之憂。感謝佳霖、世杰、良豪、振豪、哲瑄等等各位學弟妹的熱情支援，讓我能完成研究。感謝和我一起奮鬥的伙伴們：智維、育新、皇彥、國欽，在這兩年內的時間，一起共患難、一起勉勵及互相扶持，你們是我在研究所最難忘的回憶。

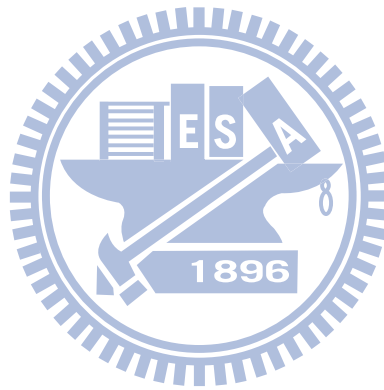
最後，我要感謝我摯愛的爸爸媽媽，有你們在背後默默的付出，才能成就今天的我，順利地拿到學位。感謝所有關心我的人，謝謝大家！

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 導 論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 太陽能電池介紹.....	2
1.3 矽薄膜太陽能電池的動機與優勢.....	5
1.4 本文架構.....	8
第二章 元件操作理論與實驗儀器.....	9
2.1 氫化非晶矽薄膜及太陽能電池的原理.....	9
2.2 實驗儀器.....	22
第三章 非晶矽薄膜及太陽能元件製程.....	26
3.1 氫化非晶矽薄膜製程.....	26
3.2 薄膜太陽能電池元件製程.....	29
第四章 非晶矽薄膜材料分析及太陽能電池量測結果.....	33
4.1 氫化非晶矽薄膜特性分析.....	33
4.2 非晶矽薄膜太陽能電池量測結果及分析.....	42
第五章 結論與未來研究方向.....	54
5.1 結論.....	54
5.2 未來工作.....	55
參考文獻.....	56

表目錄

表 1 各種再生能源的能源蘊藏量比較表。.....	2
表 2 在標準太陽光模擬器照射下各材料太陽能電池的分類及其效率表。.....	4
表 3 各種矽薄膜太陽能電池在可撓式基板上的效率.....	7
表 4 矽烷的電漿初級和次級產物。.....	11
表 5 不同成長條件之非晶矽薄膜及折射率 (註：PH ₃ 氣體已被 Ar 氣體稀釋 100 倍).....	34
表 6 單接面 a-Si:H 太陽能電池的穩定效率紀錄.....	45



圖目錄

圖 1 太陽能電池分類圖。.....	4
圖 2 結晶矽與薄膜太陽能電池市場佔有率。.....	5
圖 3 氫原子的存在有助於移除非晶矽結構裡的懸浮鍵。.....	10
圖 4 矽烷和氫氣在電漿下分解電離的過程示意圖。.....	11
圖 5 太陽能電池內自由載子的產生和移動。.....	13
圖 6 太陽能電池的等效電路：(a)無(b)有串聯和分流電阻的情況。.....	17
圖 7 太陽能電池在太陽輻射照射下的電流-電壓特性曲線圖。.....	19
圖 8 太陽光入射基準。.....	21
圖 9 高密度電漿化學氣相沉積系統。.....	22
圖 10 E-Gun 原理示意圖。.....	24
圖 11 穿透導電氧化層(ITO)的穿透度。.....	30
圖 12 使用 HDP-CVD 製作完成的氫化非晶矽太陽能電池，其為 superstrate 型 式，基板下方為入射光源的窗口。.....	32
圖 13 典型非晶矽薄膜的折射率.....	33
圖 14 典型非晶矽薄膜的消光係數。.....	34
圖 15 p-layer 的折射率與消光係數值。.....	35
圖 16 i-layer 的折射率與消光係數值。.....	36
圖 17 n-layer 的折射率與消光係數值。.....	36
圖 18 p-layer 的吸收係數及光能隙擬合圖。.....	38
圖 19 i-layer 的吸收係數及光能隙擬合圖。.....	38
圖 20 n-layer 的吸收係數及光能隙擬合圖。.....	39
圖 21 c-Si 拉曼量測光譜圖。.....	40
圖 22 i-layer 拉曼量測光譜圖。.....	41

圖 23 太陽能量測系統架設圖。	42
圖 24 薄膜太陽能電池量測系統架構示意圖。	43
圖 25 非晶矽薄膜太陽能電池之 I-V 電性曲線圖。	44
圖 26 非晶矽薄膜太陽能電池之量子效率曲線圖。	45
圖 27 隨著摻雜濃度提升的各項太陽能電池重要參數(開路電壓、短路電流、填充效率、轉換效率)。	46
圖 28 [B ₂ H ₆]/[SiH ₄] 為 10% 而 [PH ₃]/[SiH ₄] 為 5% 的電性曲線。	47
圖 29 選用較最佳化條件的非晶矽薄膜太陽能電池電性曲線。	48
圖 30 矽薄膜太陽能電池 TEM 切面圖。	48
圖 31 非晶矽 n-i-p 太陽能電池結構。	51
圖 32 非晶矽 n-i-p 太陽能電池效率曲線圖。	51
圖 33 可撓式非晶矽薄膜太陽能電池。	52
圖 34 可撓式矽薄膜太陽能電池 TEM 切面圖。	53
圖 35 可撓式非晶矽 n-i-p 太陽能電池效率曲線圖。	53



第一章 導 論

1.1 前言

現在，全球正共同面臨二大迫在眉梢的問題—能源枯竭與溫室效應。自從工業革命以來，人類的經濟活動大量使用化石燃料，已造成大氣中二氧化碳等溫室氣體的濃度急速增加，產生愈來愈明顯的全球增溫、海平面上升及全球氣候變遷加劇的現象，對水資源、農作物、自然生態系統及人類健康等各層面造成日益明顯的負面衝擊。現今人們主要依賴的傳統能源存量有限，依估算，石油儲藏量剩下 1 兆 338 桶，可使用 43 年；天然氣儲藏量剩下 146 兆立方公尺，可使用 62 年。另外，傳統排放 CO₂ 更是嚴重造成地球暖化的問題，目前地球平均溫度比 20 年前高 0.2°C 以上。為了確保能源自主和達成溫室氣體減量的目標，各國政府均投入大量人力、物力發展綠色能源，自 2003 年起即以每年 40% 左右速度快速成長。因此增加無污染能源之開發與使用，是攸關人類生活之重要努力方向。

一旦石油枯竭，在各種替代能源方案中，除了現有的水力發電、核能發電、生質汽油以外，現在最具熱門以及環保的新興能源便是「太陽能」，而太陽能電池是光電轉換為電能的直接裝置。表 1[1]為太陽能與其他再生能源的能源蘊藏量比較表。太陽能既是一次能源，也是可再生能源。它的資源豐富，可免費使用，又不受地理環境限制，對環境沒有任何污染，發電模塊系統可使用二十年以上以及安全、無噪音等等優點，為全球優先發展的綠色能源。

若能充分開發利用太陽能能源，不但能舒緩能源危機帶來的威脅，也可以改善溫室效應帶來的環境問題，所以能將光能轉換為電能的太陽能電池將會是最有潛力的光電轉換元件。然而，目前太陽能電池的發電成本相對於石油發電而言尚過於昂貴(\$3.5/W)。若太陽能電池技術能持續發展，其發電成本可逐年降至 0.5\$/W

以下，其成本等同於現行火力發電的成本，屆時全球的能源形態將會發生一重大的革命性改變。

再生能源	能源蘊藏量
水力	5 億 Kcal
潮汐流	7 億 Kcal
地熱	77 億 Kcal
風力	888 億 Kcal
太陽能	420000 億 Kcal

表 1 各種再生能源的能源蘊藏量比較表。

1.2 太陽能電池介紹

自 20 世紀 50 年代發明矽太陽能電池以來，人們為太陽能電池的研究、開發與產業化做出了很大努力。太陽能光電技術中新技術、新材料和新結構層出不窮，研製成功的太陽能電池已達 100 多種。而目前市面上的太陽能電池以無機半導體太陽能電池為主要產品，依材質可進一步細分為單晶矽(single crystal silicon: c-Si)、多晶矽(polycrystalline silicon: poly-Si)、非晶矽(amorphous silicon: a-Si)、III-V 族、II-VI 族及有機材料等[2-4](圖 1、表 2)。

到目前為止，太陽能光電工業基本是建立在矽材料的基礎之上，大部份的光電元件是用晶體矽製造的，其中單晶矽太陽能電池是最早被研究和應用的。而且以矽材料來說，單晶矽太陽能電池的轉換效率最高，使用壽命也最長。在實驗室中，其轉換效率可達 24.7%[5]，而實際商用的轉換效率一般可達到 13%~16%。自 20 世紀 70 年代發明鑄造多晶矽和應用以來，在近二十年發展迅速，在 2001 年多晶矽太陽能電池的市佔率已接近 50%[6]，它的轉換效率雖然比單晶矽略低

一點，在實驗室達 19.8%[7]，商業生產 13%~16%，但它以相對低成本、高效率的優勢不斷擠占單晶矽的市場，成為最有競爭力的太陽能電池材料。

普通應用太陽能源的關鍵取決於太陽能電池的效率及其製作成本，而且經過長時間的發展，結晶矽太陽能電池之相關技術已趨成熟，製備成本也難再大幅下降。目前全世界在太陽能電池的市場供應上以單晶矽或多晶矽晶圓塊材材料為主要發展重點，其市場占有率在 2010 年超過 85%，但是在降低製作成本上受到晶圓製作需要較多的能量及高純度材料提煉成本昂貴等限制因素，使得成本不易降低。在矽片加工過程中，僅僅由於矽片的切割，矽材料的損耗就達到了 50%，大大增加了太陽能電池的成本。

非晶矽是 20 世紀 70 年代發展起來的太陽能電池，它通常是在玻璃上沉積一層很薄的非晶矽，製備技術簡單、成本低且可大面積連續生產，而且易與電子元件整合，因此在計算機、手錶等小功耗元件中得到廣泛應用。但是，非晶矽太陽能電池的轉換效率相對較低，在實驗室最高只有 13% 左右[8]，在實際生產線最高也不過 10%。

在矽材料太陽能電池發展的同時，一系列化合物半導體太陽能電池發展迅速，如 GaAs、CdTe、InP、CdS、CuInS₂、CuInSe₂ 等。其中 GaAs 是重要的太陽能電池用化合物材料之一。目前主要是利用磊晶術製備 GaAs 晶體，應用於外太空太陽能電池，在實驗室中 GaAs 太陽能電池的最高轉換效率已達 25.7%[9]。

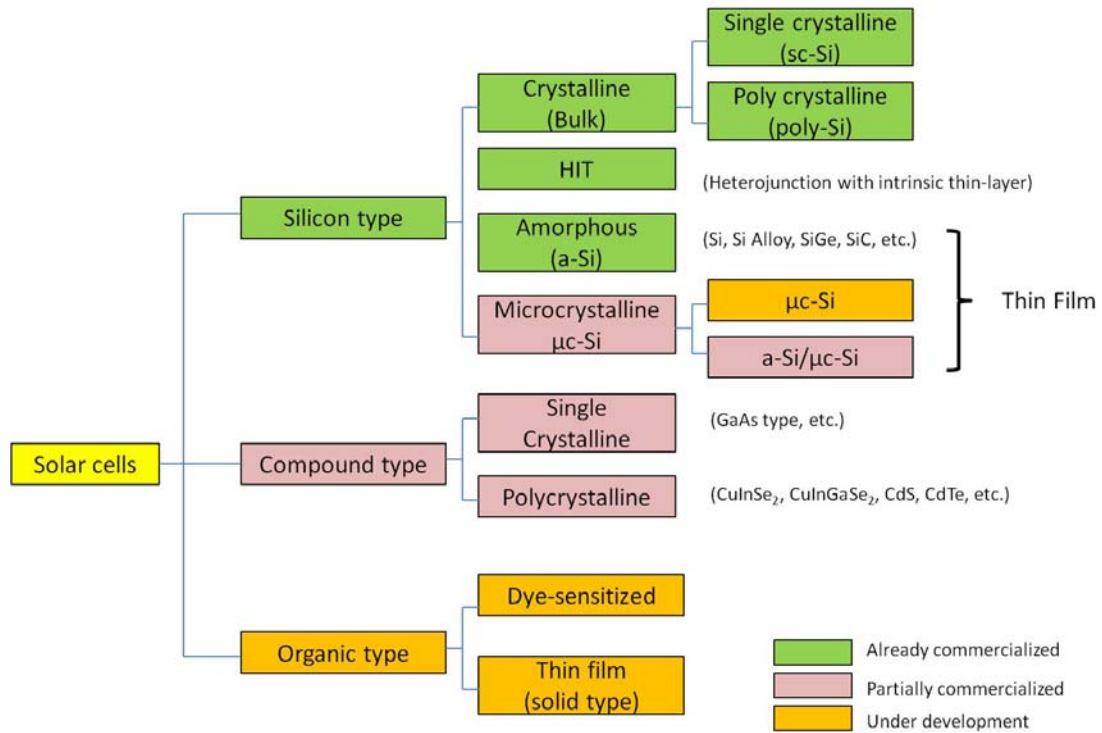


圖 1 太陽能電池分類圖。

太陽能電池種類		半導體材料	電池轉換效率	模組轉換效率
矽	結晶矽	單晶矽	15~20%	14~18%
		多晶矽	12~17%	10~16%
	非晶矽	a-Si, a-SiC	8~13%	6~9%
化合物半導體	III-V 族	GaAs	18~35%	
	II-VI 族	CdS、CdTe	10~14%	
有機物		TiO ₂ /Dye	7~11%	4~8%

表 2 在標準太陽光模擬器照射下各材料太陽能電池的分類及其效率表。

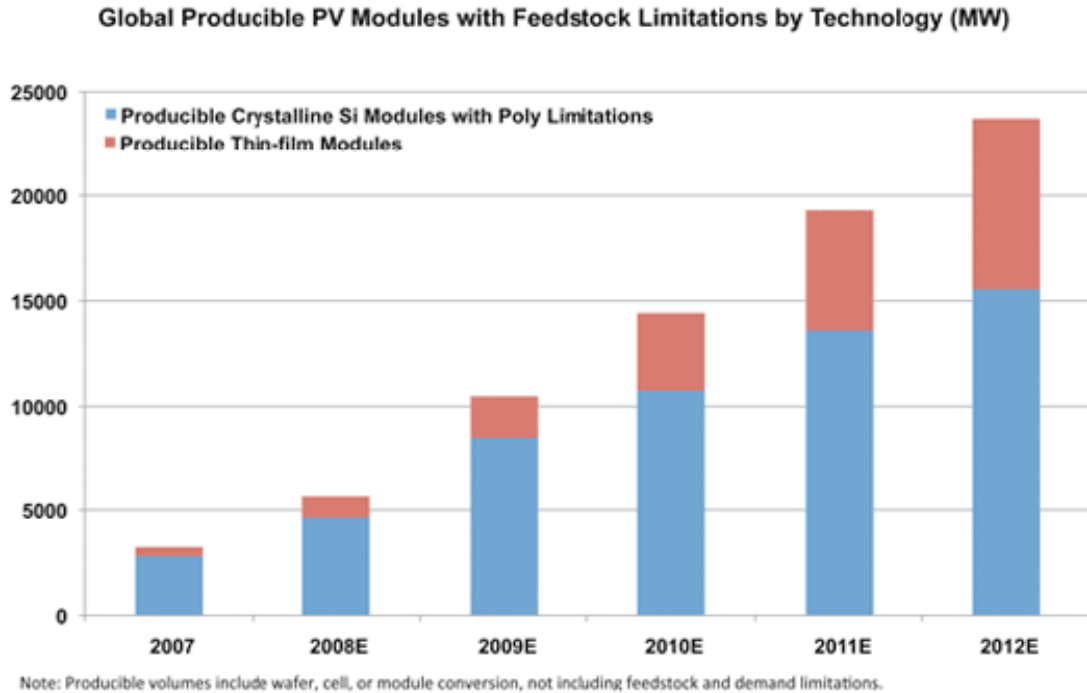


圖 2 結晶矽與薄膜太陽能電池市場佔有率。

1.3 矽薄膜太陽能電池的動機與優勢

近幾年來，上游多晶矽材料缺乏，導致整體產業鏈價格飛漲的情形，可看出矽晶圓太陽能電池所面臨的最大問題乃是材料成本太高。一方面是因為多晶矽原料雖然是一般的矽砂(SiO_2)，但是純化過程中需要規模龐大的廠房，耗費大量的能源才能辦到，因此單位成本並不便宜，生產上也無法快速因應需要增加產能；另一方面，由於物理性質的限制，目前用矽晶圓製造太陽能電池目前最少也要 $200\mu\text{m}$ 的厚度，因此在製造大面積發電模組時對矽原料的用量也相對龐大。

所以，薄膜太陽能電池節省材料(厚度可低於矽晶圓太陽能電池 90%以上)，可在價格低廉的玻璃、塑膠或不鏽鋼基板上製造，甚至可以 Roll to Roll 方式大量生產大面積太陽能電池的特性(結晶矽太陽能電池的面積受限於矽晶圓尺寸)，在業界持續尋求降低生產成本的要求上，加上具有可撓性，應用彈性大，具有輕、薄、可彎曲、易攜帶、不易碎裂等應用優勢，可謂為多元化應用的能源產品。如

半透明式的太陽電池模組可於建築整合式太陽能應用 (Building-integrated photovoltaic, BIPV)，薄膜太陽能之應用可用於隨身折疊式充電電源、軍事、旅行，而薄膜太陽能模組可應用於屋頂、建築整合式、遠端電力供應、國防等優點，已廣被看好將是未來的明星產品(圖 2)。可撓式太陽能基板材料隨著可撓式薄膜太陽電池的不同而有不一樣的需求，對應不同的可撓式薄膜太陽電池，因應不同製程溫度的需求，所適合的軟性基板材料也不同。玻璃具有透明、尺寸安定性佳、耐化性好的特性，但有易脆、不耐衝擊、不耐撓的缺點，較不適合用於軟性電子產品，而金屬薄膜具有耐熱、尺寸安定性、可撓曲特點，卻有不透明、表面不平整、易皺褶及介面絕緣的問題。相較於玻璃及金屬薄膜，一般高分子材料的耐熱性普遍不夠，但卻有透明、耐摔及耐撓的優點。目前已經開發出多種薄膜太陽能電池技術，有商業化並有具體產品的有非晶矽(a-Si)、微晶矽($\mu\text{c-Si}$)、CIS/CIGS、CdTe、GaAs multi-junction、色素敏化染料及有機導電高分子等。

其中，在 1980 年代非晶矽[10, 11]是唯一商業化的薄膜型太陽能電池材料。非晶矽的優點在於對於可見光譜的吸光能力比結晶矽強約 500 倍[12]，所以對非晶矽而言只需要薄薄的一層就可以把光子的能量有效的吸收。而且利用濺鍍或是化學氣相沉積方式在玻璃或金屬基板上生成薄膜的生產方式成熟且成本低廉，材料成本相對於其他化合物半導體材料也較便宜；不過缺點則有轉換效率低(約 6~8%)，以及會產生嚴重的光劣化現象(就是在受到 UV 照射後會使得轉換效率大幅降低)的問題，因此較多應用於小型的消費性電子產品市場。不過在新一代的非晶矽多接面太陽能電池(Multi-junction Cell)已經能夠大幅改善純非晶矽太陽能電池的缺點，a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ 堆疊的雙接面太陽能電池轉換效率可達 12%，a-Si/a-SiGe/ $\mu\text{c-Si}$ 堆疊的三接面太陽能電池轉換效率可達 15%，使用壽命也獲得提昇(表 3)。由於發展歷史相當長，目前市場上絕大多數的薄膜太陽能電池都是用非晶矽作為主要材料，而未來在具有成本低廉的優勢之下，仍將是未來薄膜太陽能電池的主流之一。

Cell type	Substrate	Source	Eff.(%)
n-i-p(a-Si/a-SiGe/ μ c-Si)	SS	United Solar Ovonic, USA	15.4 [13]
n-i-p(a-Si/a-SiGe)	Kapton	Fuji Electric, Japan	10.1 [14]
n-i-p(a-Si)	PEN	IMT, Switzerland	8.7 [15]
n-i-p(μ c-Si)	E/TD	AIST, Japan	6 [16]
n-i-p(μ c-Si)	LCP	AIST, Japan	8.1 [17]
n-i-p(a-Si)	PET	Univ. Stuttgart, Germany	4.9 [18]
n-i-p(a-Si)	PET	Univ. Utrecht, Netherlands	5.9 [19]
p-i-n(a-Si)	Polyester	Univ. Utrecht/Nuon, Netherlands	7.7 [20]
p-i-n(a-Si/ μ c-Si)	Polyester	Univ. Utrecht/Nuon, Netherlands	8.1 [19]
n-i-p(a-Si/a-SiGe/ μ c-Si)	Polymer	United Solar Ovonic, USA	9.7 [21]

SS: stainless steel; E/DT: tetracyclododecene co-polymer; LCP: liquid crystal polymer; PEN: polyethylene naphthalate; PET: polyethylene terephthalate; Kapton: polyimide.

表 3 各個矽薄膜太陽能電池在可撓式基板上的效率



1.4 本文架構

第一章 序論：

太陽能電池介紹和本篇論文的架構。

第二章 太陽能電池理論及實驗儀器：

先對太陽能電池的物理原理做介紹，再介紹實驗上所使用的實驗儀器(高密度電漿化學氣相沈積系統、電子蒸鍍沈積系統、拉曼光譜量測系統、n&k Analyzer 量測系統、UV-Visible 穿透光譜儀)、效率轉換量測系統的操作原理及分析方法。

第三章 非晶矽薄膜及太陽能電池元件製程：

本章節將說明非晶矽薄膜及太陽能電池元件製作流程。

第四章 非晶矽薄膜材料分析及太陽能電池元件量測：

本章節分別分析對各種不同製程條件成長的非晶矽薄膜進行材料結構的分析、光性分析、電性分析，以及太陽能電池元件進行效率量測的結果分析。

第五章 結論及未來研究方向

第二章

元件操作理論與實驗儀器

2.1 氫化非晶矽薄膜及太陽能電池的原理

2.1.1 氫化非晶矽薄膜介紹及其成長機制

非晶矽薄膜的由來，始自於 1965 年，Sterling 與 Swann 兩人以射頻輝光(Glow discharge)放電分解矽烷(SiH_4)沉積非晶矽薄膜。1976 年，Spear 及 LeComber 兩人沉積非晶矽薄膜時，另外加入 PH_3 及 B_2H_6 氣體製作 p 型及 n 型非晶矽薄膜。1975 年，Triska 等人證明了以純 SiH_4 製作的非晶矽薄膜中含有氫原子，所以非晶矽薄膜實際上是矽原子與氫原子形成的合金結構，而且具有良好的電性。

氫化非晶矽薄膜本質上是矽氫合金，因此材料、光學及電學等特性受到矽氫原子比例及其鍵結型態之影響。非晶矽的原子排列，不具有如結晶矽般的規則性，但它仍具有某種程度上短距離的次序，在這種狀況之下，大部的矽原子還是傾向於跟其他 4 個矽原子鍵結在一塊。但它無法維持長距離的規則性，因此它會產生許多鍵結上的缺陷，例如懸浮鍵(dangling bond)的出現。也就是說，部份的矽原子無法與 4 個臨近的矽原子鍵結在一塊。這些鍵結上的缺陷，乃提供了一個給電子及電洞再結合的路徑。

但是如果在非晶矽沉積的過程中，可以嵌入 5-10%的氫原子的話，氫原子就可與矽原子鍵結，而去除部份的懸浮鍵，如圖 3 所示。我們稱這種含氫的非晶矽為 hydrogenated amorphous silicon(a-Si:H)。這對於提高非晶矽太陽能電池的效率是相當重要的。

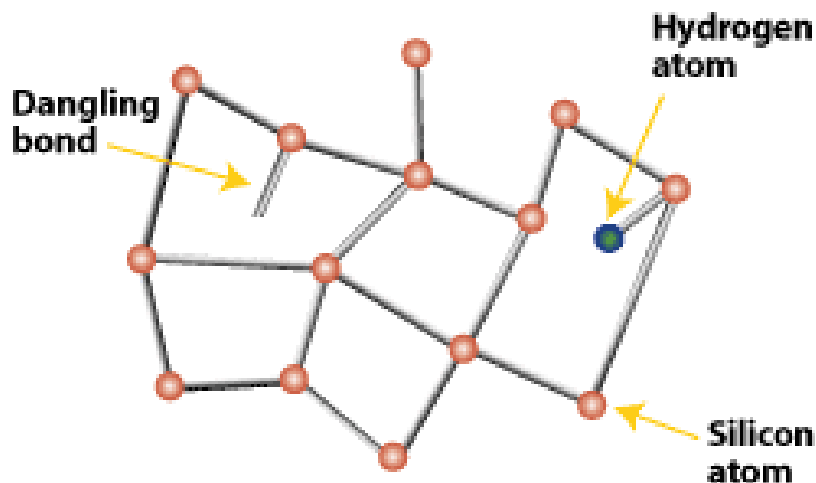


圖 3 氫原子的存在有助於移除非晶矽結構裡的懸浮鍵。

一般製作氫化非晶矽薄膜所使用的氣體主要為矽烷(SiH_4)和氫氣，氫化非晶矽薄膜的沉積主要是來自於這兩種氣體的分解和電離。利用加強型電漿化學氣相沉積系統來成長氫化非晶矽薄膜，其沉積的過程如下：

1. 矽烷於電漿中被電子撞擊後產生離子及中性的基團，稱作初級反應。
2. 初級反應的產物向成長表面傳輸及產物間再互相碰撞形成新的基團，稱為次級反應。
3. 初級和次級產物於基板表面吸收，稱為表面反應。
4. 表面反應鍵結連接形成薄膜及釋放其他氣體產物回到電漿中。

表 4 為矽烷於電漿中被電子撞擊後產生離子及中性基團的初級反應，以及這些離子和基團再互相碰撞形成新的活性基團的次級反應[22]。(如圖 4)

初級反應	次級反應
$e + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 + e$ $\rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2 + e$ $\rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + e$ $\rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$ $\rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2 + 2e$ $\rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + 2e$ $\rightarrow \text{SiH}_3^- + \text{H}$ $\rightarrow \text{SiH}_2^- + \text{H}_2$	$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$ $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3$ $\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_m$

表 4 矽烷的電漿初級和次級產物。

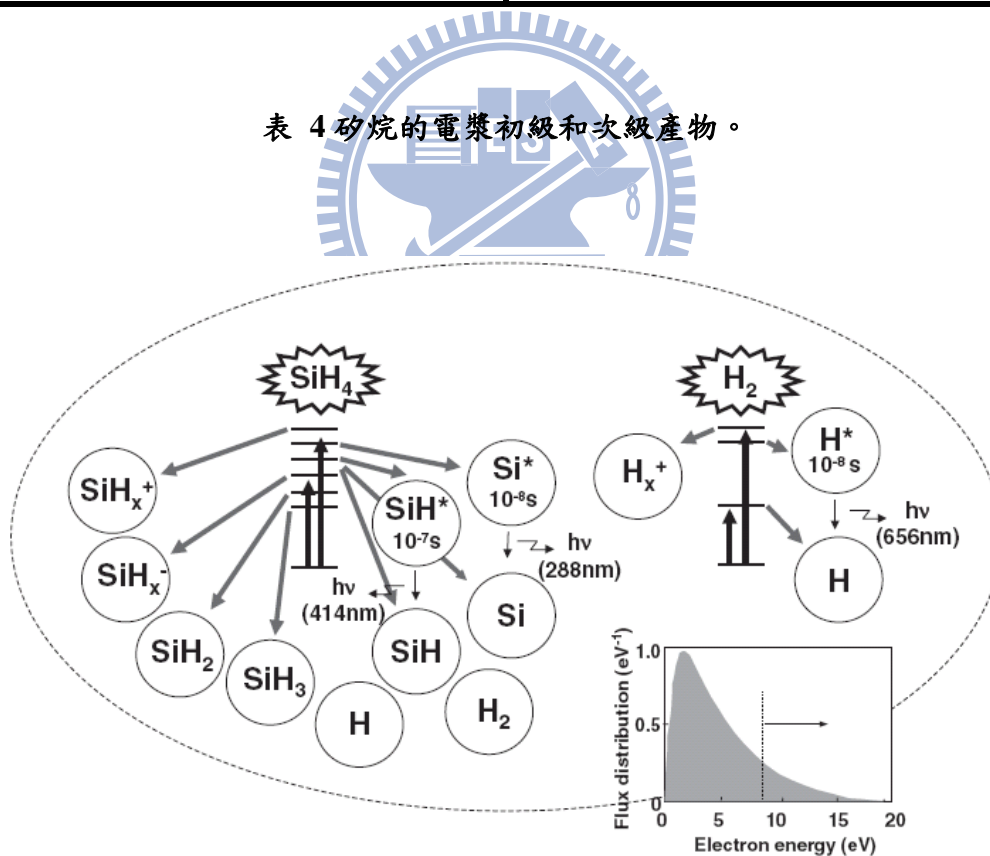


圖 4 矽烷和氫氣在電漿下分解電離的過程示意圖。

電漿中被分解電離出的氫原子在薄膜沉積扮演著很多角色，包括對 Si-H 鍵結斷鍵釋放氫氣形成矽懸浮鍵(Si-)，也可以補償一個矽懸浮鍵形成 Si-H，或是將 Si-Si 鍵結斷鍵形成一個矽懸浮鍵和一個 Si-H 鍵結，故氫原子除了有補償懸浮鍵的作用外，也有對薄膜進行蝕刻和奪氫的作用。

氫化非晶矽薄膜品質的優劣與製程條件有密切的關係，薄膜中的矽氫鍵結型態也與製程條件之控制有關。特別是當矽烷與氫氣的比例調，當氫氣含量越多時，薄膜的結構會逐漸地由非晶相轉變成微晶(microcrystalline)相。這樣的轉換顯示薄膜中的矽氫鍵結可以經由製程條件加以調整，結構變化包含矽氫合金比例的改變及矽氫鍵結型態的改變。

2.1.2 太陽能電池原理

說到太陽能電池的原理[23]，我們要從光電效應談起。光電效應是在 1887 年由 Heinrich Hertz 實驗中所發現的，愛因斯坦於 1905 年使用光子的概念給予成功的解釋。光電效應是敘述光子照射到金屬表面的行為，金屬內的電子吸收足夠的光子能量，脫離金屬表面放射到真空中成為自由電子。然而，利用金屬的光電效應來做太陽電池的最大物理限制，乃在於一般金屬的功函數大部分在 3~5eV 之間，因此只有能量是紫外線以上的光子才能被吸收來產生光電流，而太陽光紫外線以上的輻射只占整體的很小部分。也就是說，光電效應的太陽能電池其最大光電轉換效率可能不超過 1%，而實際結果更只有約 0.001%。

太陽能電池為利用半導體的光伏打效應(photovoltaic effect)，而不是金屬的光電效應，雖然二者在原理上是相似的，但在金屬的光電效應中，光子的能量被吸收，讓電子從費米能階(Fermi level)附近躍升至真空能階(vacuum level)中。而在半導體的光伏打效應中，光子的能量被吸收，讓電子從價電子帶(valence band)躍過能隙(energy gap)至導電帶(conduction band)。一般的矽及三、五族半導體能隙約為 1~2eV，其可吸收的光是紅外線或可見光，因此最大光電轉換效率自然遠

超過於金屬的，所以目前太陽能電池均使用半導體材料，而非金屬材料。

光伏打效應為光子射到半導體 $p-n$ 二極體後， $p-n$ 二極體的二端電極產生可輸出功率的電壓伏特值。其中過程包括光子射到半導體內產生電子-電洞對，電子和電洞因半導體 $p-n$ 接面形成的內建電場作用而分離，電子和電洞往相反的方向各自傳輸至二端電極來輸出(如圖 5)。 $p-n$ 接面區的空間電荷的內建電場之功用就是使入射光子被吸收產生電子-電洞對在複合(recombination)前被分開，而產生光電。光電流再經由 $p-n$ 二極體的金屬接觸(metal contact)傳輸至負載(load)，這也就是光伏打電池(photovoltaic cell 或 PV cell)的基本工作原理。

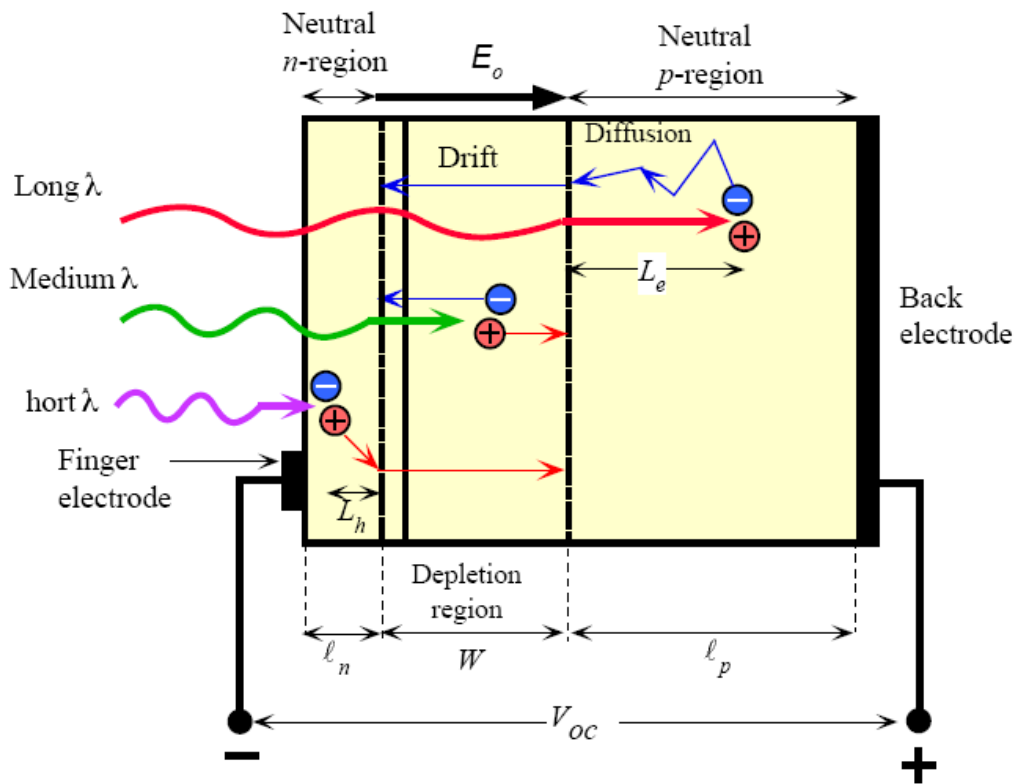


圖 5 太陽電池內自由載子的產生和移動。

一個太陽能電池沒有照光時，它的特性就是一個 $p-n$ 接面二極體。而一個理想的二極體其電流-電壓關係可表為

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1) \quad (1)$$

其中 I 代表電流， V 代表電壓， I_s 是飽和電流(saturation current)， $V_T = k_B T / q_0$ ，其中 k_B 代表 Boltzmann 常數， q_0 是單位電量， T 是溫度。在室溫下， $V_T \sim 0.026V$ 。需注意的是， $p-n$ 二極體電流的方向是定義在元件內從 p 型流向 n 型，而電壓的正負值，則是定義為 p 型端電壓減去 n 型端電壓。因此若遵循此定義，太陽能電池工作時，其電壓值為正，電流值為負。

當太陽能電池照光時， $p-n$ 二極體內就會有光電流。因為 $p-n$ 接面的內建電場方向是從 n 型指向 p 型，因此光子被吸收產生的電子-電洞對，電子會往 n 型端跑，而電洞會往 p 型端跑，因此電子和電洞二者形成的光電流會由 n 型流到 p 型。因為一般二極體的正電流方向是定義為由 p 型流到 n 型，因此相對於原本的理想二極體，太陽能電池照光產生的光電流乃一負向電流。而太陽能電池的電流-電壓關係就是理想二極體加上一個負向的光電流 I_L ：

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1) - I_L \quad (2)$$

也就是說，沒有照光的情況， $I_L=0$ ，太陽能電池就是一個普通的二極體。當太陽能短路(short circuit)時，也就是 $V=0$ ，其短路電流(short-circuit current)則為 $I=I_{sc}=-I_L$ 。也就是說當太陽能電池短路時，短路電流就是入射光產生的光電流。若太陽能電池開路(open circuit)時，也就是 $I=0$ ，其開路電壓(open-circuit voltage)則為

$$V = V_{OC} = V_T \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \quad (3)$$

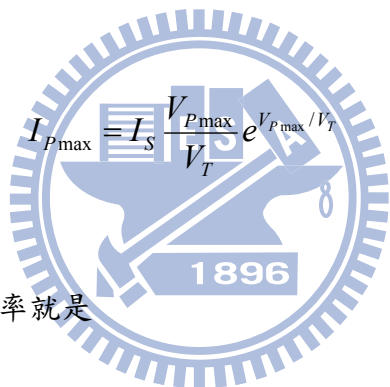
而太陽能電池輸出的功率就是電流和電壓的乘積：

$$P = IV = I_S V (e^{V/V_T} - 1) - I_L V \quad (4)$$

很明顯的太陽能電池輸出的功率並非是個固定值，它在某個電流-電壓工作點達到最大值，而這最大輸出功率 P_{max} ，則可由 $dP/dV=0$ 來決定。我們可以推導出最大輸出功率 P_{max} 時輸出電壓為

$$V_{P_{max}} = V_T \ln \left(\frac{I_L / I_S + 1}{V_{P_{max}} / V_T + 1} \right) \quad (5)$$

和輸出電流為

$$I_{P_{max}} = I_S \frac{V_{P_{max}}}{V_T} e^{V_{P_{max}}/V_T} \quad (6)$$


而太陽能電池最大輸出功率就是

$$P_{max} = I_{P_{max}} V_{P_{max}} \quad (7)$$

太陽能電池的效率(efficiency)就是指太陽能電池將入射光的功率 P_{in} 轉換成最大輸出電功率的比例，也就是

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (8)$$

一般的太陽能電池的效率量測，都是使用 $P_{in}=100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的類似太陽光的燈光光源。

實驗上，太陽能電池的電流-電壓關係並沒有百分之百遵循上述的理論描述，這是因為光伏特元件本身存在所謂的串聯電阻(series resistance)和分流電阻(shunt resistance)(圖 6)。因為任何半導體材料本身，或是半導體與金屬的接觸，無可避免的都會有或多或少的電阻，如此就會而形成光伏特元件的串聯電阻。另一方面，光伏特元件的正負電極間，存在任何非經由理想 $p-n$ 二極體的其他電流的通道，都會造成所謂的漏電流(leakage current)，例如元件中的產生-複合(generation-recombination)電流，表面複合(surface recombination)電流，元件的邊緣隔離(edge isolation)不完全，和金屬接觸穿透 $p-n$ 接面。通常，我們使用分流電阻(shunt resistance)用來定義太陽能電池的漏電流大小，也就是 $R_{sh} \equiv V/I_{leak}$ 。分流電阻越大，就表示漏電流越小。如果考慮串聯電阻 R_s 和分流電阻 R_{sh} ，太陽能電池的電流-電壓關係則可寫成

$$I = I_s \left[e^{(V - IR_s)/V_T} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L \quad (9)$$

我們還可以只用一個參數，就是所謂的填充係數(fill factor)，來同時概括串聯電阻與分流電阻二個效應。其定義為

$$FF \equiv \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (10)$$

很明顯的，沒有串聯電阻，且分流電阻無窮大(沒有漏電流)時，填充係數最大。任何的串聯電阻的增加或分流電阻的減少，都會減少填充係數。如此一來，太陽

電池的效率就可以由三個重要參數：開路電壓 V_{oc} 、短路電流 I_{sc} 、和填充係數

FF 來表達。

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (11)$$

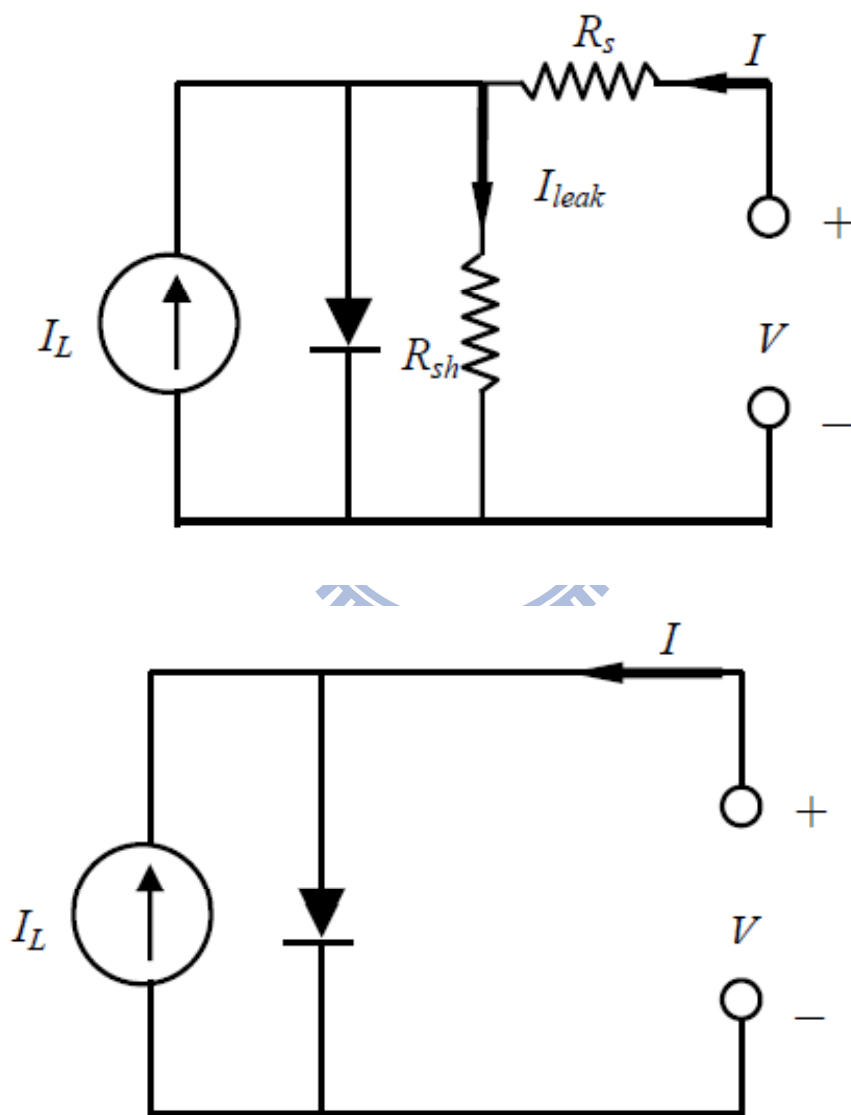


圖 6 太陽能電池的等效電路：(a)有(b)無串聯和分流電阻的情況。

如以上所述，當光子被太陽能電池吸收時會產生電子-電洞對。當載子(少數載子)達到 $p-n$ 二極體時會產生電流；反之，若載子釋出他的能量與原子結合時，則他的電流就不會被收集，這個過程稱之為復合(recombination)。

量子效率(quantum efficiency)是一種當太陽能電池操作在短路情況下衡量光子轉換為電子比例的參數。外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)是指入射光子轉換成電子的比例，而內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)是指被吸收的光子被轉換成電子的比例。我們可以使用反射(reflectance, R)及穿透(transmittance, T)來連接 EQE 與 IQE。



$$IQE = EQE / (1 - R - T) \quad (12)$$

習慣上，我們會把 EQE 簡化為 QE。

$$QE = \frac{\text{electrons/sec}}{\text{photons/sec}} = \frac{\text{current}/(\text{charge of 1 electron})}{(\text{total power of photons})/(\text{energy of 1 photon})} \quad (13)$$

很明顯的，要提高太陽電池的效率，則要同時增加其開路電壓、短路電流(亦即光電流)，和填充係數(亦即減少串聯電阻與漏電流)。

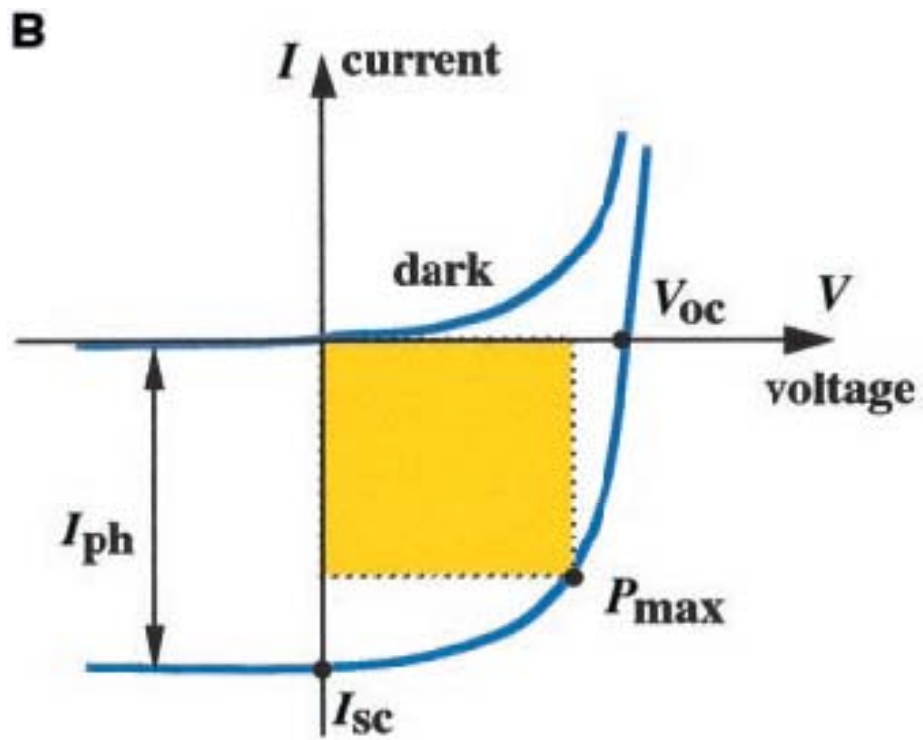


圖 7 太陽能電池在太陽輻射照射下的電流-電壓特性曲線圖。



2.1.3 太陽光譜介紹

太陽能電池的能量來自於太陽光源，因此太陽光的強度與光譜(spectrum)就決定了太陽電池的輸出功率。有關太陽光的強度與光譜，可以用光譜照度(spectrum irradiance)來表示，也就是每單位波長及每單位面積的光照功率，單位為 $W/m^2\mu m$ 。而太陽光的強度則為所有波長之光譜照度的總合，單位為 W/m^2 。

當太陽光照射入地球表面時，會受到大氣層中的空氣分子吸收、塵埃微粒的散射，而隨著行徑路徑的長短有不同程度的衰減，因此我們使用空氣質量(air mass)來定義太陽光能量的衰減程度。當太陽光經過一個大氣層厚度距離，垂直入射於地球的水平面，將此空氣質量定義為 AM1，由此推算空氣質量公式如下：

$$\text{Air Mass} = 1/\cos\theta \quad (14)$$

其中 θ 為垂直線與太陽方位角的夾角，其示意圖如圖 8 所示。美國太空總署(NASA)定出空氣質量與單位面積入射功率的標準如下：

AM 0：太陽光照射於地球大氣層表面，入射功率密度約為 $135mW/cm^2$ 。

AM 1：太陽光穿越大氣層垂直入射照於水平面的位置，入射功率密度約為 $92.25 mW/cm^2$ 。

AM 2：太陽光入射與垂直法線有著 60 度的夾角，其入射光路徑經過大氣層約多兩倍的距離，輻射能量也因此衰減，入射功率密度約為 $69.1 mW/cm^2$ 。

AM 1.5：太陽光入射與垂直法線有著 48 度的夾角，入射功率密度約為 $84.4 mW/cm^2$ ，較符合一般地球環境的真實輻射能量。

AM 1.5G：除了直接入射的太陽光能量外，地球表面也會接收到許多散射的太陽光能量。為了量測光源基準測定照度，另外定義了 AM 1.5G 的太陽光能量基準，其單位面積內入射功率為 $100 mW/cm^2$ 。

實驗室量測太陽電池的效率轉換，一般都會採用氙氣燈 (XE Lamp) 作為模擬太陽光譜的光源量測。

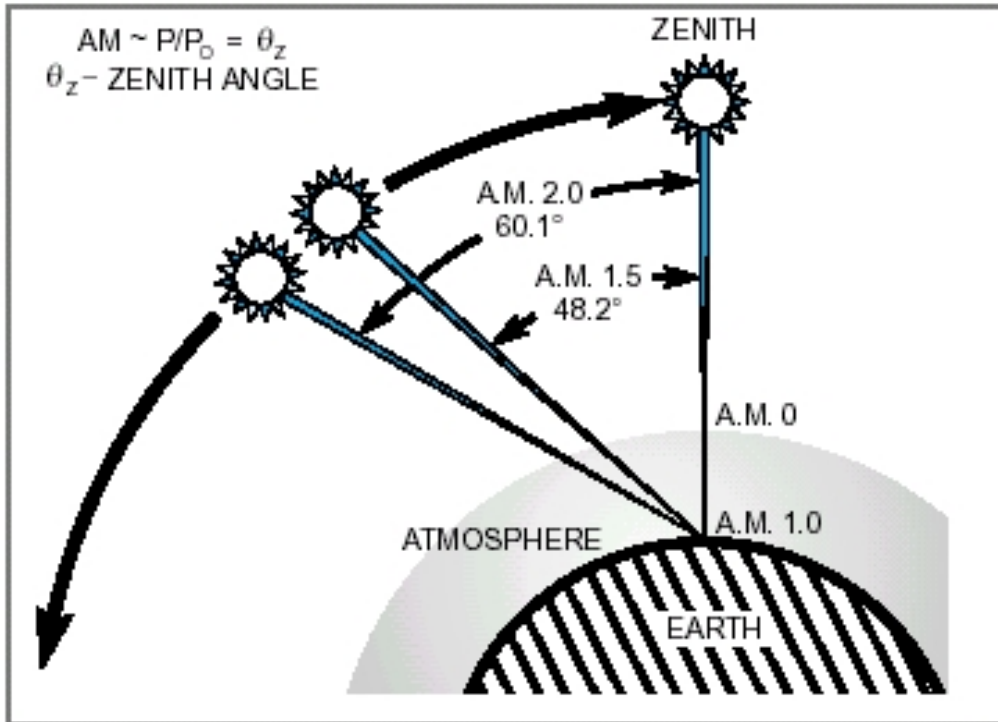


圖 8 太陽光入射基準。

2.2 實驗儀器

2.2.1 高密度電漿化學氣相沉積系統

本實驗所用的薄膜沉積系統為高密度電漿化學氣相沉積系統。其反應所需的活化能主要是由外加射頻電源(RF Power)，使反應氣體離子化，並產生輝光(glow discharge)，讓其成為活性的反應基(Radical)，加速反應而達成沈積固體生成物的目的。因此電漿式化學氣相沉積系統中產生的化學反應所需的能量主要來自於電漿催化而非熱能，所以一般的電漿式化學氣相沉積系統的基板溫度範圍為 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之間，可在低溫環境下成長薄膜，因此低溫成長在半導體製程中是一個非常大的優勢。

在此高密度電漿化學氣相沉積系統(圖9)中，在電漿鐵盒子裡，盒子裡感應線圈以渦狀的方式盤繞在介電層上方。另在兩電極板間加入一射頻(Radio Frequency, RF)，或稱作無線電頻率，其工作頻率為 13.56 MHz ，然後加一射頻功率(RF Power)使兩電極間的電子產生震盪，進一步使自由電子撞擊反應氣體，讓反應氣體離子化，產生大量的反應基。就是利用這樣的方式來沉積本實驗所需要的氮化非晶矽薄膜。

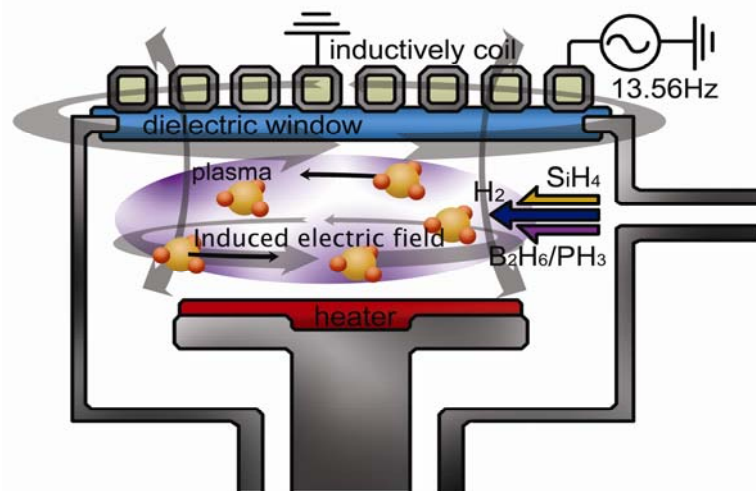


圖 9 高密度電漿化學氣相沉積系統。

2.2.2 多功能真空濺鍍系統

本實驗所用的電子濺鍍系統型號為：ULVAC Sputter SBH-3308RDE，本實驗主要是用來沉積銦錫氧化層(ITO)薄膜。此機台使用直流電漿(DC Plasma)作為濺渡源，最大直流功率為 3 KW；濺渡時則以 Ar、O₂ 為濺渡與反應氣體。基本的真空能力(base pressure)約為 5E-7 torr，濺渡時維持在 6E-3 torr。

2.2.3 電子束金屬蒸鍍系統

AST PEVA 600I 為一電子束蒸鍍系統，主要蒸鍍金屬有 Al、Ni 等等，本實驗主要使用此機台來蒸鍍鋁電極。此機台使用電子束作為蒸鍍源，最大直流功率為 10 KW。基本真空能力(base pressure)約為 5E-7 torr，濺渡時維持在 8E-6torr。一組可變直流電源供應給燈絲，當燈絲啟動後，在真空下的游離熱電子便因為電場的吸引而加速的射出來，如圖 10 中加速的電場為 10KVDC，我們只要改變加速電場的大小就可以改變電子束射擊到坩鍋的位置，假設與電子束平行的位置為 X 軸方向，如果與交插電子束的位置加裝一組磁場，我們便能控制電子束左右的方向，以此我們稱為 Y 軸。以電場和磁場的控制，我們便能控制電子束掃描的區域及面積的大小。

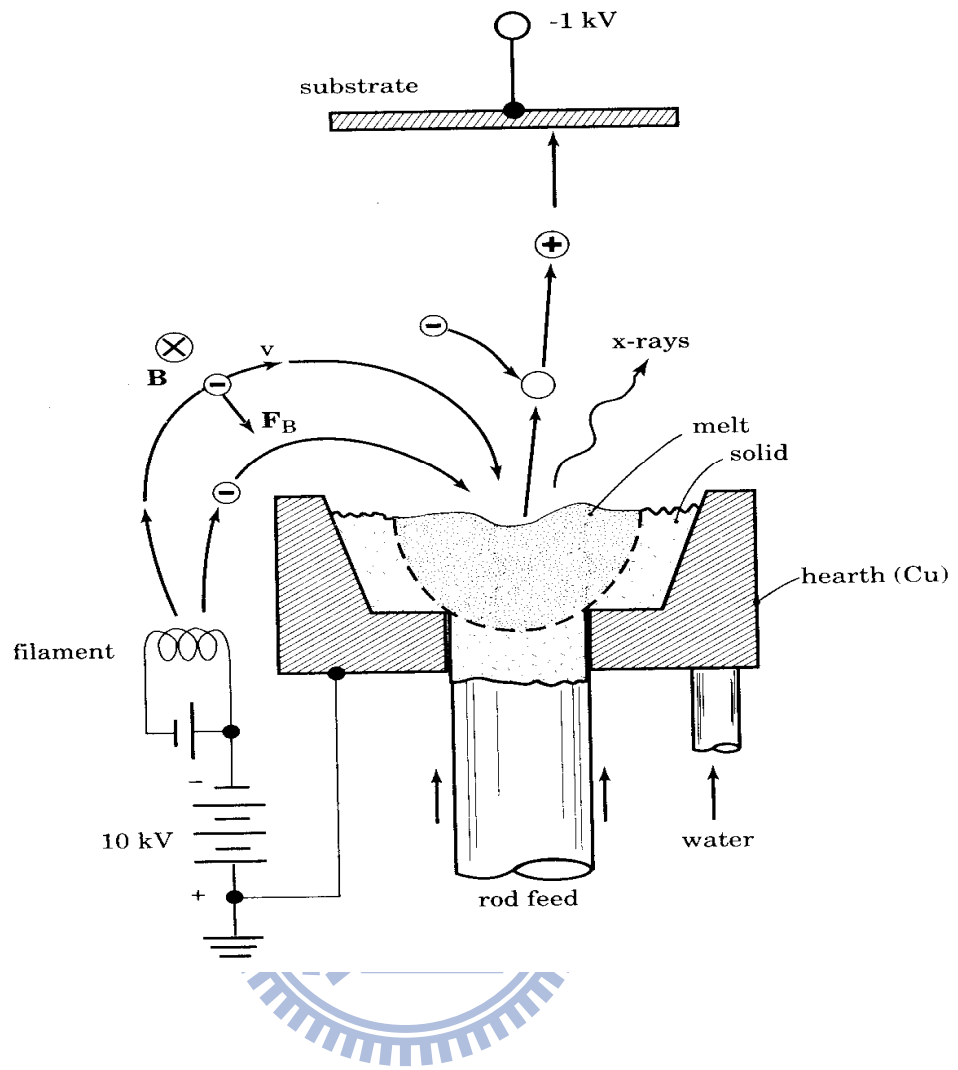


圖 10 E-Gun 原理示意圖。

2.2.4 UV-Visible 穿透光譜儀

本實驗所用的 UV-Visible spectrum 系統可用於量測材料的吸光度及穿透度，其量測範圍為 200nm~1100nm。紫外與可見光譜 (ultraviolet and visible spectroscopy) 是用來偵測分子的電子躍遷能量(或頻率)的技術，此技術利用紫外與可見光和分子作用所產生的電子躍遷 (electronic transition) 的原理，當分子處於基態時受電磁波擾動(被激發)，使得電子自能量較低(基態)的分子軌域躍遷到另一個能量較高(激發態)的分子軌域，來記錄分子吸收光之後所呈在電子激發態時的振動模式，記錄吸收光的強度對波長(λ)所得的圖，即稱為紫外與可見光譜，可作為鑑定分子之用。

其原理是偵測器所量測到的各波長穿過樣品後相對應的所剩強度，扣除掉參考片(玻璃)所吸收的強度後，其值與入射初始強度(各波長初始強度皆一樣)相除換算成百分比便是所謂薄膜的穿透率了。一般說來，可見光的波長範圍指的是 $\lambda = 400\sim 800$ nm，紫外(UV)光的波長範圍指的是 $\lambda = 200\sim 400$ nm。

2.2.5 N&K Analyzer

本實驗所用的 N&K Analyzer 系統可用於量測材料表面的反射率，再由系統內建的資料庫分析出薄膜的折射率、消光係數以及薄膜厚度，其量測波長範圍為 190nm~1000nm。

第三章

非晶矽薄膜及太陽能元件製程

3.1 氫化非晶矽薄膜製程

本實驗成長氫化非晶矽薄膜是利用高密度電漿化學氣相沉積系統，沉積薄膜時所通入的氣體為：矽烷(SiH₄)、氫氣(H₂)、氬氣(Ar)；另外沉積 n 型或 p 型氫化非晶矽，則會另外通入 PH₃(Phosphine)或 B₂H₆(Diborane)做為摻雜的氣體來源。以下是本實驗成長氫化非晶矽薄膜的流程及參數的設定：

- (I.) 系統檢查：實驗前預先檢查幫浦是否正常運轉，觀察細抽時的壓力值是否可到達 5.0E-5mTorr 以下、氣體流量、壓力計上顯示數值以及加熱器運作是否正常。
- (II.) 腔體清潔：在成長氫化非晶矽薄膜之前，先做此步驟將腔體清潔乾淨。首先打開 CF₄、O₂ 及 Ar 的氣閥通入氣體。通入氬氣的作用是幫助電漿點起來。控制流量控制閥(MFC: Mass Flow Controller)調整 CF₄ 的流量為 200sccm，Ar 的流量為 100sccm，O₂ 的流量為 50sccm。腔體壓力控制在 100mTorr，等壓力計上壓力數值穩定之後，將 RF power 打開，功率設定為 500W，使 CF₄ 游離成電漿，進行乾蝕刻的步驟。CF₄ 的氣體主要是用來蝕刻氧化物，與氧化物產生化學反應，再利用幫浦將其生成物抽走。其化學反應如下：



腔體清潔完成後，接著進行 line purge 及 chamber purge。Line purge: 在每個製程氣體的管線中通入大量的氮氣直至腔體壓力達到 10torr 之後，再抽真空直到壓力低於 $5.0E-2$ Torr，目的是要將管線中殘存的氣體去除掉，重覆 5 次。Chamber purge: 在腔體中通入大量的氮氣直至腔體壓力達到 20torr 之後，再抽真空直到壓力低於 $5.0E-2$ Torr，目的是清除腔體內殘存的氣體，重覆 3 次。

(III.) 放置載盤：破除真空，把載盤置入，打開幫浦抽真空，再利用機器手臂將載盤放置腔體中。

(IV.) 薄膜預長：等壓力值到達 $2.0E-2$ torr 以下時，開啟 turbo 幫浦進行細抽的動作，細抽壓力值達到 $5.0E-5$ Torr 時，打開欲通入沉積氣體的閥門，用 MFC(mass flow control)控制各個氣體的流量，到達設定流量值且腔體壓力穩定後約一至二分鐘，打開 RF power，先以欲沉積的製程條件先在載盤上預長十分鐘。

(V.) 薄膜成長：取出載盤，然後在載盤上放置我們欲成長的基板，並以耐熱膠帶黏貼在載盤上，再以(IV.)的方式再沉積一次。

(VI.) 製程完畢：利用手臂將在腔體的基板取出後，通入氮氣破除真空後將試片取出即完成動作。

在成長氫化非晶矽薄膜時，其成長的條件相當的重要，各種成長的條件都會影響薄膜的品質。像是腔體壓力、RF 功率大小、氣體流量的大小和比例和基板溫度等這些條件都會對薄膜的品質和結構有所影響，像是缺陷密度、薄膜緻密度、結晶性等特性都是和成長條件有著密切的關係。

本實驗要製作氫化非晶矽太陽能電池，需要分別參雜硼原子和磷原子來成長 p 型以及 n 型的氫化非晶矽薄膜。參雜硼原子和磷原子主要是與矽原子形成合金的結構，而不是要有效的對矽原子形成置換性的參雜。而我們分別成長各層薄膜

時，使用的基板為矽基板，上面有 500nm 的二氧化矽，以利於使用 N&K Analyzer 來分析薄膜厚度。

以下是我在成長氫化晶矽薄膜太陽能電池時，分別針對 i 層、p 型層和 n 型層薄膜嘗試過不同的沉積條件：

1. p 型層薄膜：基板溫度為 140 度，RF 功率為 10~50W，腔體壓力為 500~1000mtorr，沉積的氣體流量如下：SiH₄ 流量為 5~10sccm，氫氣流量 0~200sccm，[B₂H₆]/[SiH₄] 流量比例約為 2~10%，氬氣流量為 50~200sccm，在這樣的條件下其沉積速率為 0.5~3Å/s。
2. i 型層薄膜：基板溫度為 200 度，RF 功率為 10~50W，腔體壓力為 500~1000mtorr，沉積的氣體流量如下：SiH₄ 流量為 10~20sccm，氫氣流量為 0~200sccm，氬氣流量為 100sccm，其沉積速率為 1~2Å/s。
3. n 型層薄膜：基板溫度為 140 度，RF 功率為 10~50W，腔體壓力為 500~1000mtorr，沉積的氣體流量如下：SiH₄ 流量為 5~10sccm，氫氣流量為 0~200sccm，[PH₃]/[SiH₄] 流量比例約為 0.1~5%，氬氣流量為 50~200sccm，在這樣的條件下其沉積速率為 0.5~3Å/s。

3.2 薄膜太陽能電池元件製程

我們實驗所使用的玻璃基板為 Asahi U-type，上面已鍍有粗糙化的透明導電氧化層($\text{SnO}_2:\text{F}$)800nm，凹凸不平的表面可使得光線受到表面多重反射的作用，而更有效率的進入半導體材料內。在成長 p-i-n 氫化非晶矽薄膜前，會將基板做清洗的步驟。本實驗元件的製程流程如下：

1. Asahi U-type 玻璃基板(圖 12a)的清洗：
 - (a) 將玻璃基板放入裝有 ACE(丙酮)的燒杯以石英震盪器震盪 8 分鐘，目的是為了去除表面的雜質汙漬。
 - (b) 將震盪完畢的玻璃基板放到裝有 DI water 的燒杯中，沖洗 5 分鐘，目的是要將試片上殘留的丙酮沖洗乾淨。
 - (c) 清洗乾淨後，使用氮氣槍玻璃表面的水吹乾，再放置在加熱器上加熱 5 分鐘，目的是將玻璃上殘餘的水完全烤乾。
2. p-i-n 氫化非晶矽薄膜的成長(圖 12b)：
 - (a) 參考 3.2 節，先進行系統檢查、腔體清潔、放置載盤的動作，以 p-layer 的參數在載盤上預長 600 秒，再取出載盤，在載盤上放置玻璃基板，並以耐熱膠帶黏貼固定，才開始進行成長 p-layer，厚度為 12nm。
 - (b) 成長完成 p-layer 之後，使用機械手臂將試片移至另一個腔體中，開啟細抽，並保持真空度在 $5\text{E}-5\text{torr}$ 以下。
 - (c) 為了避免 B_2H_6 氣體汙染 i-layer 薄膜的成長，我們在原先的腔體進行腔體清潔的步驟。
 - (d) 清潔腔體之後，先在載盤上預長 i-layer 600 秒，再從另一個腔體把試片放置回原本的腔體，再成長 i-layer，厚度為 200nm~600nm。
 - (e) 把試片移至另一個腔體，在原本腔體預長完 n-layer 600 秒之後，再把試片移回來成長 n-layer，厚度為 20nm。

(f) p-i-n 薄膜皆成長完成之後，即可破真空取出樣品，並再對腔體進行清潔的步驟。

3. 濺鍍透明導電氧化層(圖 12c)：

(a) 取出樣品之後，在樣品上貼上第一道光罩，目的是為了定義太陽能電池的面積，接著要盡快地送入多功能真空濺鍍系統中，濺鍍透明導電氧化層(ITO)，濺鍍溫度為 140°C ，厚度為 80nm ，在 $400\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 的波長範圍內，其穿透度皆在 80% 以上(圖 11)。而為何要盡快濺鍍 ITO，是為了減少樣品上的非晶矽薄膜與空氣中氧氣結合而形成的二氧化矽氧化層，進而影響載子輸出，使元件的光電轉換效率下降。

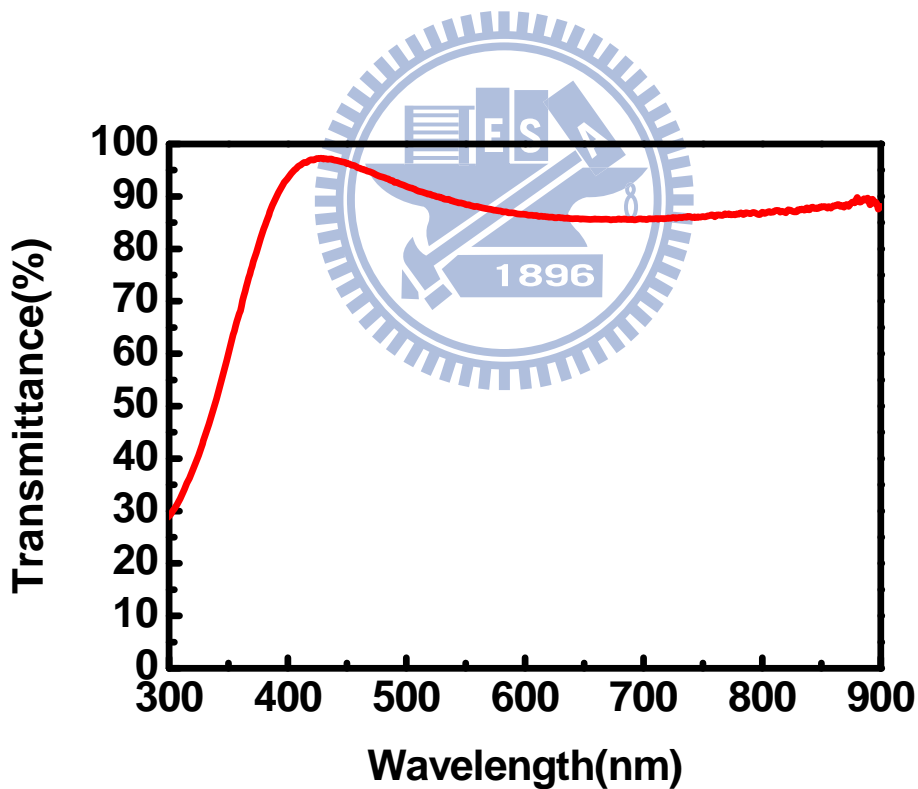


圖 11 穿透導電氧化層(ITO)的穿透度。

4. 蒸鍍鋁電極(圖 12d)：
 - (a) 穿透導電氧化層(ITO)鍍完後,保留第一道光罩，將試片取出放至電子槍蒸鍍系統(E-gun system)熱蒸鍍鋁，當 n 型層上載子的輸出電極，成長的厚度為 1000nm。
5. 蝕刻 p-i-n 氫化非晶矽薄膜(圖 12e)：
 - (a) 鍍完鋁電極之後，將試片上的第一道光罩取下，接著把試片放至在乾式蝕刻系統(RIE)中，利用已鍍好的鋁電極當作光罩，對周圍沒有被鋁電極遮的的 p-i-n 氫化非晶矽薄膜進行乾蝕刻，直至可以看見透明的玻璃基板為止。蝕刻氣體為 CF_4 ，流量為 180sccm。此時要注意蝕刻的時間，蝕刻的時間只能超過一點點，若蝕刻時間過長會導致元件短路。
6. 蒸鍍環狀鋁電極(圖 12f)：
 - (a) p-i-n 氫化非晶矽薄膜蝕刻乾淨後，貼上第二道光罩，鍍上環狀電極鋁，當作 p 型層載子的輸出電極，成長的厚度為 750nm。
7. 將光罩取下後，氫化非晶矽薄膜太陽能電池製作完成，其流程圖如圖 12 所示。

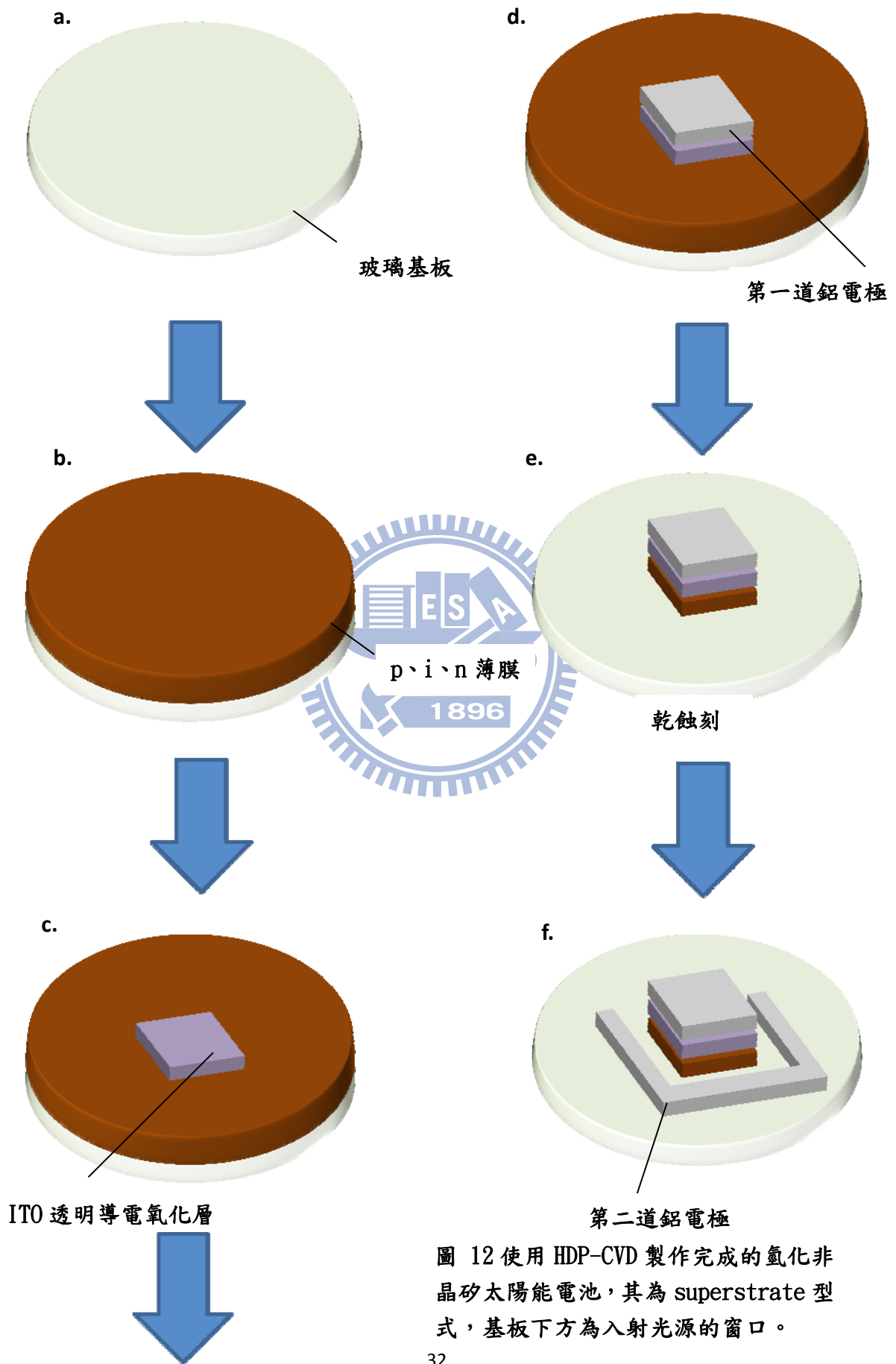


圖 12 使用 HDP-CVD 製作完成的氫化非晶矽太陽能電池，其為 superstrate 型式，基板下方為入射光源的窗口。

第四章

非晶矽薄膜材料分析及太陽能電池量測結果

4.1 氫化非晶矽薄膜特性分析

我們將針對使用最佳化條件製作成的非晶矽薄膜太陽能電池，其中的 p-layer、i-layer、n-layer 分別進行特性分析，像是拉曼光譜、反射光譜以及能隙的擬合等等。以下我會針對各種方法進行介紹以及分析我的薄膜特性。

4.1.1 光性量測分析

使用 N&K Analyzer 可以量測出非晶矽薄膜的折射率 n (refraction index) 及消光係數 k (extinct coefficient)。消光係數是衡量化學物種吸收特定波長光強度的度量單位。如圖 13、14 所示，為典型非晶矽薄膜的 n 及 k 對波長的圖。

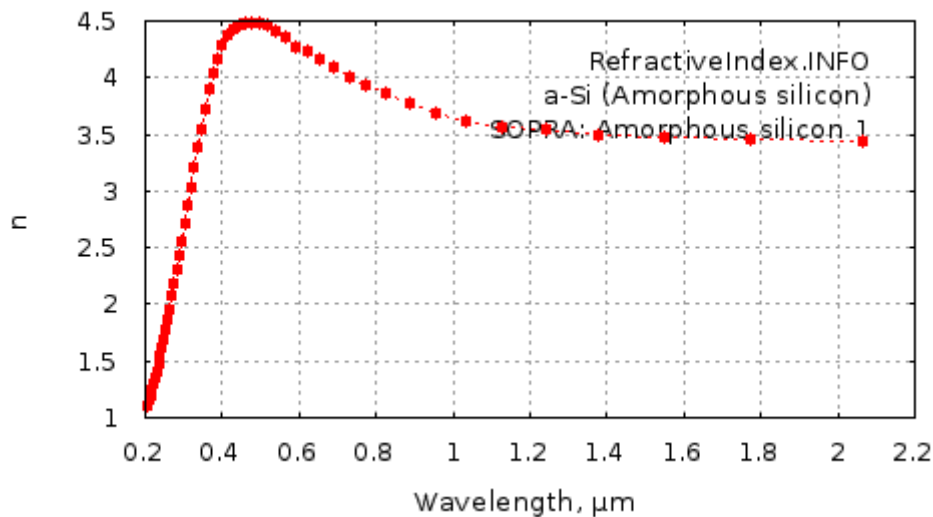


圖 13 典型非晶矽薄膜的折射率

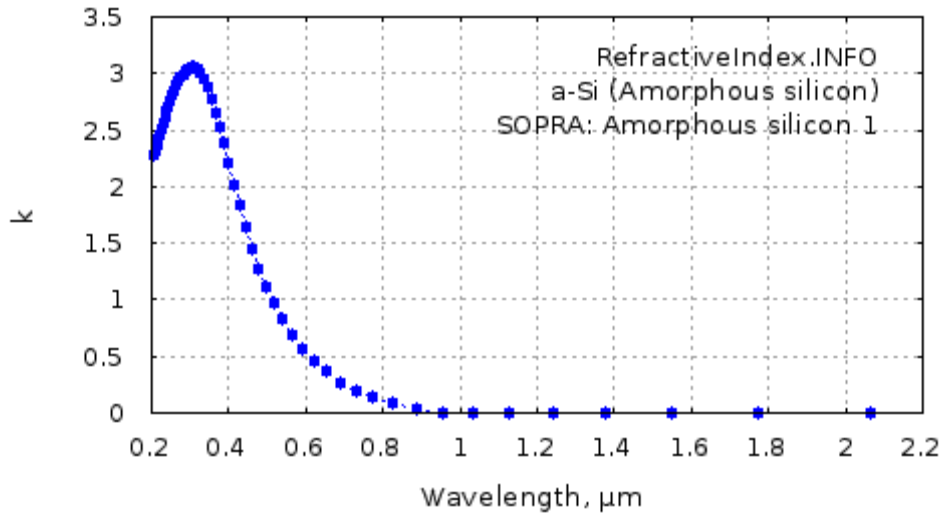


圖 14 典型非晶矽薄膜的消光係數。

由圖 13 可知，波長在 633nm 時，其折射率 n 值為 4.21。以下列出我們以 HDPCVD 成長的各種參數的 p, i, n-layer 及其波長在 633nm 時的折射率。

Layer	SiH ₄ (sccm)	H ₂ (sccm)	B ₂ H ₆ /PH ₃ (sccm)	Refractive index
p	3	120	0.06	3.02
p	5	200	0.10	3.33
p	8	200	0.16	3.72
p	10	200	0.20	3.97
n	10	200	13.3	3.99
i	10	100	-	3.70
i	15	150	-	3.98
i	20	200	-	3.90

表 5 不同成長條件之非晶矽薄膜及折射率
(註：PH₃ 氣體已被 Ar 氣體稀釋 100 倍)

由表 5 可知，我們所沉積之非晶矽薄膜其折射率都偏低，皆不到 4.21。而且隨著 SiH_4 流量的提升，其折射率也隨著提升。我們取折射率最接近 4.21 的 p, i, n-layer，厚度分別為 58nm、55nm、87nm，其分別的折射率 n 與消光係數 k，如圖 15~17 所示。

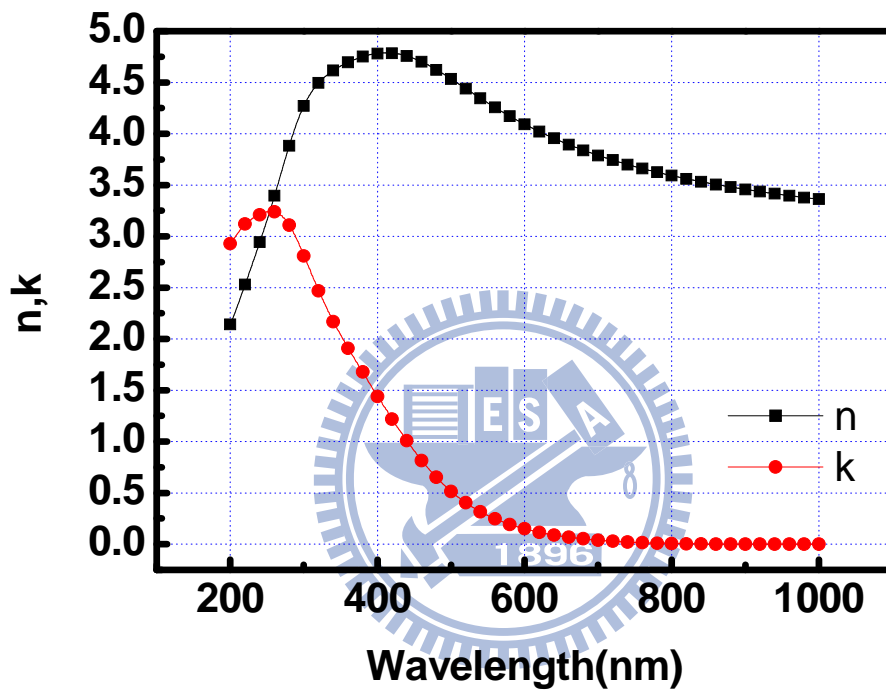


圖 15 p-layer 的折射率與消光係數值。

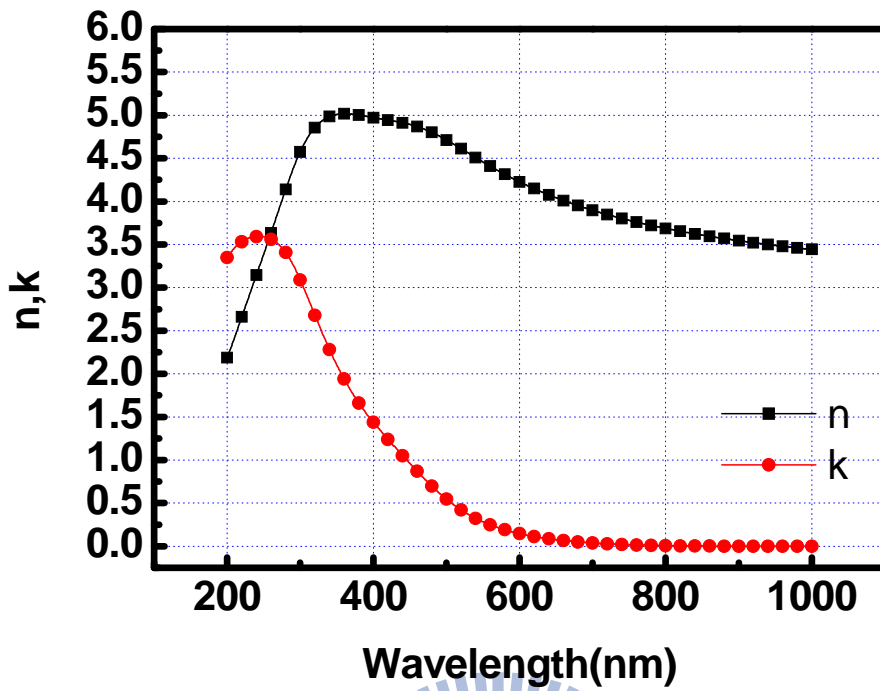


圖 16 i-layer 的折射率與消光係數值。

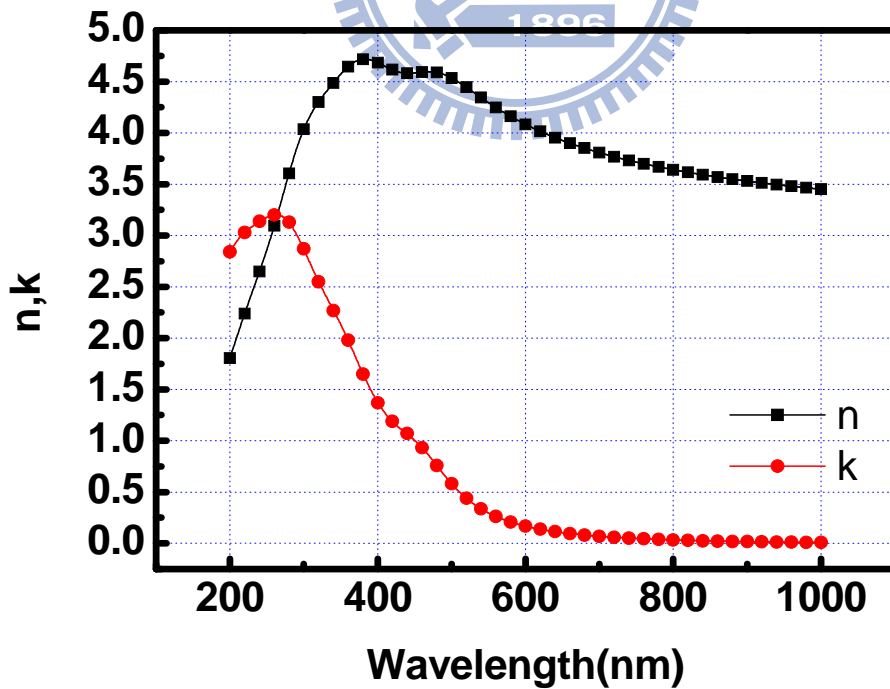


圖 17 n-layer 的折射率與消光係數值。

接著我們使用量測 N&K Analyzer 所得到的消光係數，代入下列公式，可得到材料的吸收係數 α (Absorption Coefficient)

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (16)$$

利用上式所得到的吸收係數，我們可以拿來做光學能隙的擬合。光學能隙是一種非常重要的參數，定義的方法有很多種，最常用的方法有兩種，一個是 E04 gap[24]，而另一個是 Tauc gap。E04 gap 的定義是吸收係數在 $10E04\text{cm}^{-1}$ 的光子能量，我們使用此法求出 p-layer、i-layer、n-layer 的光能隙分別是 1.83eV、1.84eV、1.72eV。

而 Tauc gap 可以用下列公式來擬合：

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \sim c(h\nu - E_g) \quad (17)$$

其中 h 是普朗克常數= $6.626E-34(\text{J}\cdot\text{s})$ ， ν 是入射頻率(s^{-1})， E_g 是光能隙(eV)。使用托克模型(Tauc-model)的方法做圖，將 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 與 $h\nu$ 做圖，取高能量範圍的曲線做線性切線交到 $h\nu$ 軸，此切線與 $h\nu$ 軸的交點稱為 E_g ，我們稱做為 Tauc-gap。我們使用 Tauc-model 的方法求出 p-layer、i-layer、n-layer 的光能隙分別是 1.90eV、1.89eV、1.91eV。一般非晶矽的光能隙約在 1.5~2.0eV 的範圍內，經由以上兩種方法光能隙的擬合，可以間接證明我們的 p-layer、i-layer、n-layer 的結構有非晶結構存在。如圖 18~20 所示。

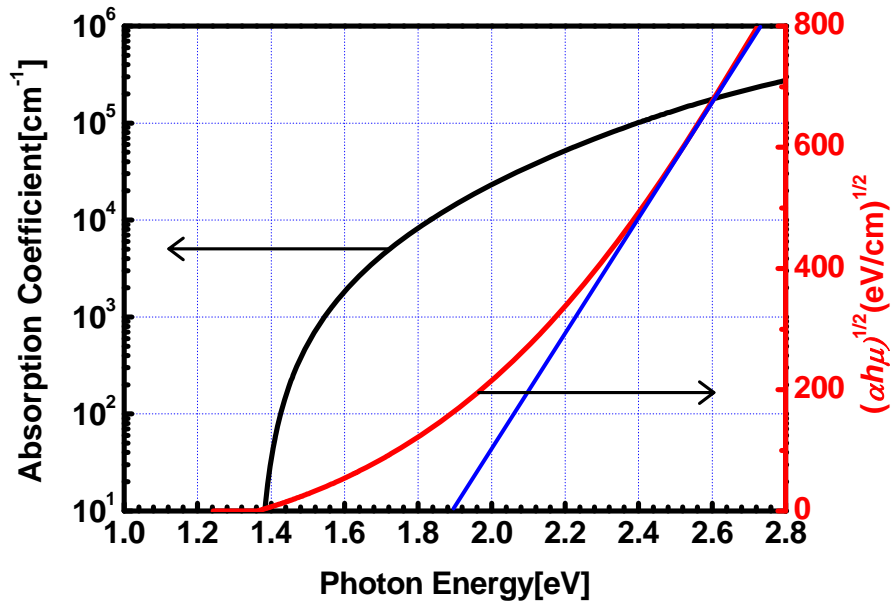


圖 18 p-layer 的吸收係數及光能隙擬合圖。

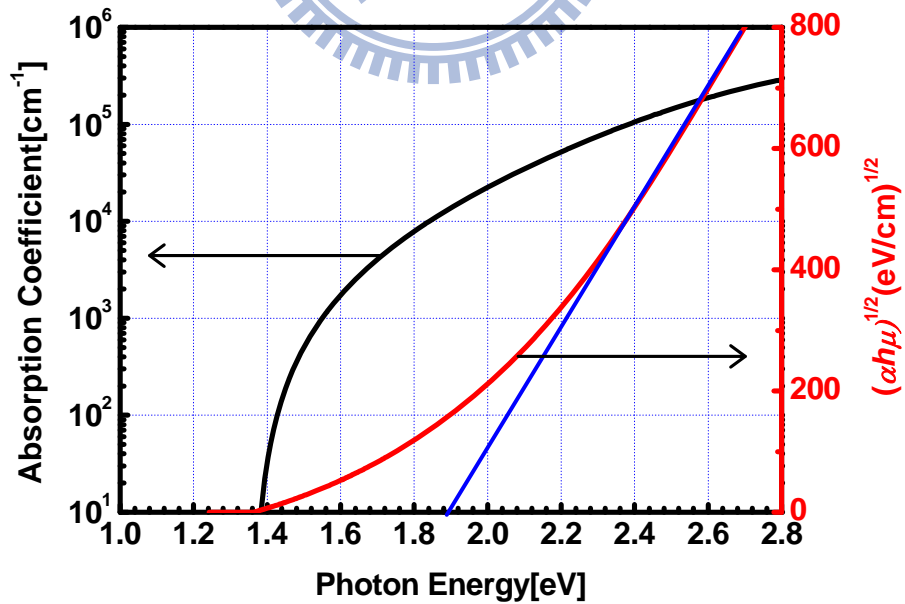


圖 19 i-layer 的吸收係數及光能隙擬合圖。

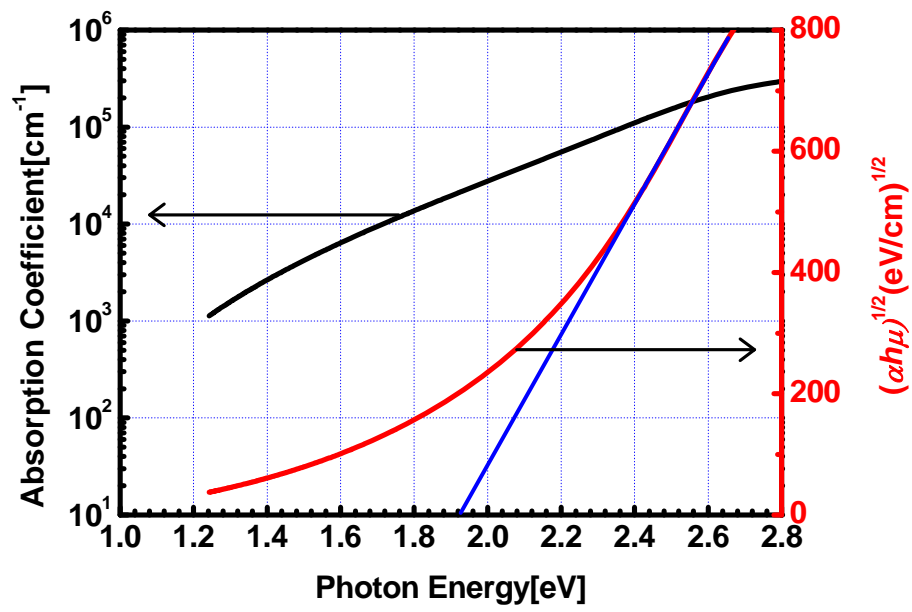


圖 20 n-layer 的吸收係數及光能隙擬合圖。



4.1.2 結構量測分析

分析氫化非晶矽薄膜的結構，我們可以使用拉曼光譜來分析。拉曼光譜中單晶矽的峰值位於 520cm^{-1} ，而非晶矽的峰值通常是位於 $470\sim 480\text{cm}^{-1}$ 。薄膜的結構若逐漸結晶化時(例如：氫氣稀釋比例不同時)，會使得峰值位置由 480cm^{-1} 慢慢往 520cm^{-1} 移去。氫化非晶矽薄膜品質的優劣與製程條件有著非常密切的關係，薄膜中的矽氫鍵結型態也與製程條件有關，像是製程壓力、氣體比例、RF 功率大小、基板溫度以及矽烷與氫氣的比例。

使用拉曼量測系統，利用 He-Ne 雷射功率約 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ ，積分時間為 20 秒。一開始我們先量測矽晶的標準片，其拉曼量測光譜如圖 21，單晶矽的拉曼曲線峰值於 520cm^{-1} 。

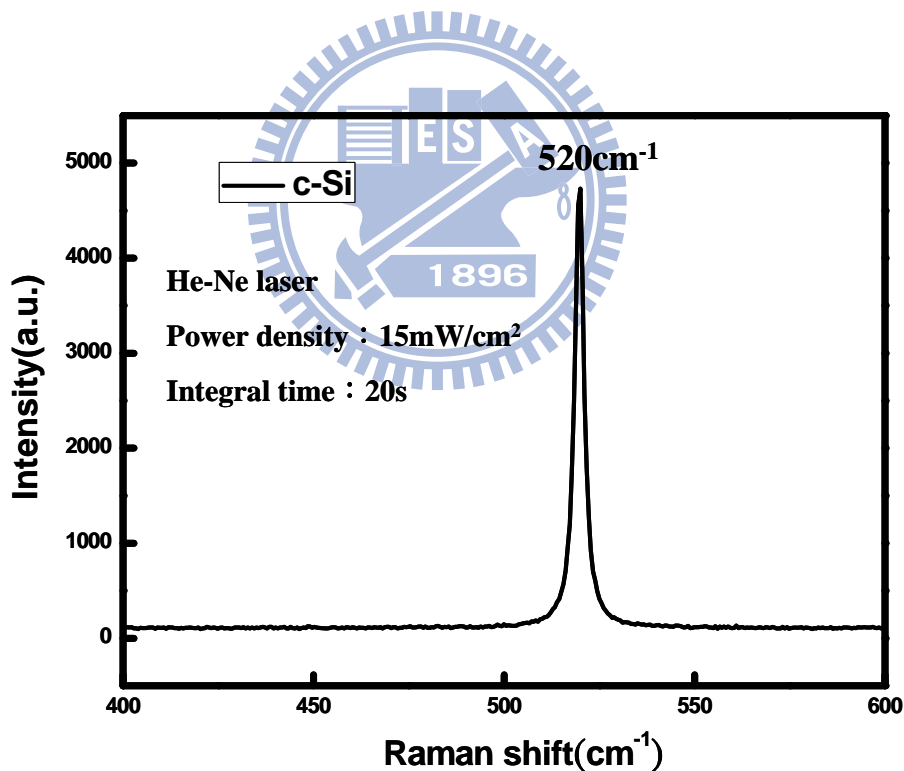


圖 21 c-Si 拉曼量測光譜圖。

校正完畢後，在相同的量測條件下，我們 i-layer 的拉曼光譜如圖 22 所示，其峰值位於 476 cm^{-1} ，由此也可證實 i-layer 確實為非晶矽結構。

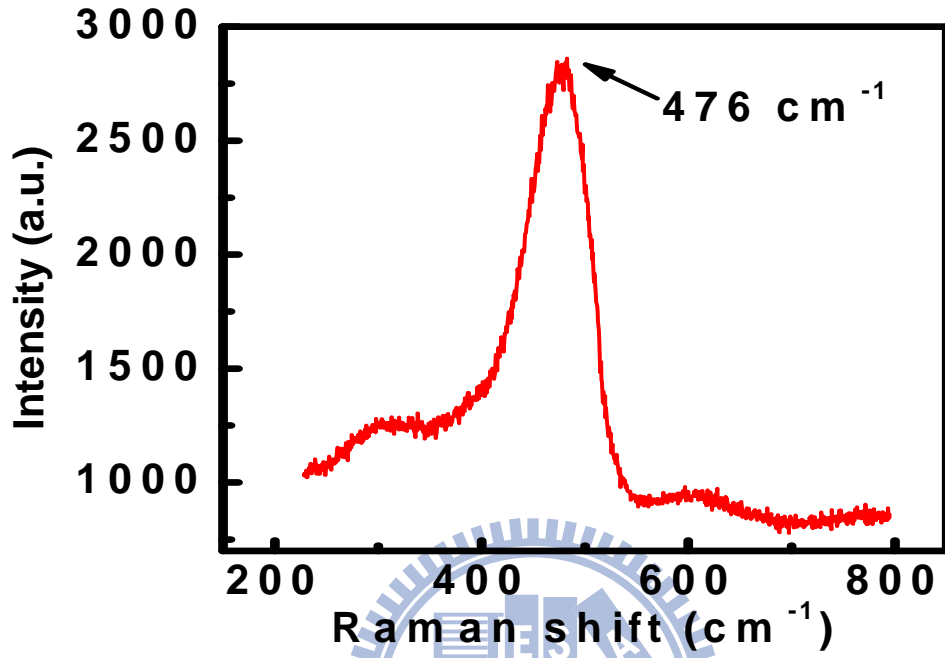


圖 22 i-layer 拉曼量測光譜圖。

4.2 非晶矽薄膜太陽能電池量測結果及分析

薄膜氫化非晶矽太陽能電池製作完成後，接著進入太陽能電池 I-V 電性效率量測的部份。首先介紹本實驗量測使用的太陽能電池量測系統，系統架設結構圖如圖 23 所示，量測所使用的頻譜是 Class A 的 AM 1.5G 太陽模擬光源；將太陽能電池元件放置在特製的載台上，如圖 24 所示。探針點好後，打開燈源照光通以電壓，接到負載後量測光感應電流，再由電腦 Labview 控制程式繪出圖形，從圖形中萃取太陽能電池的重要參數。

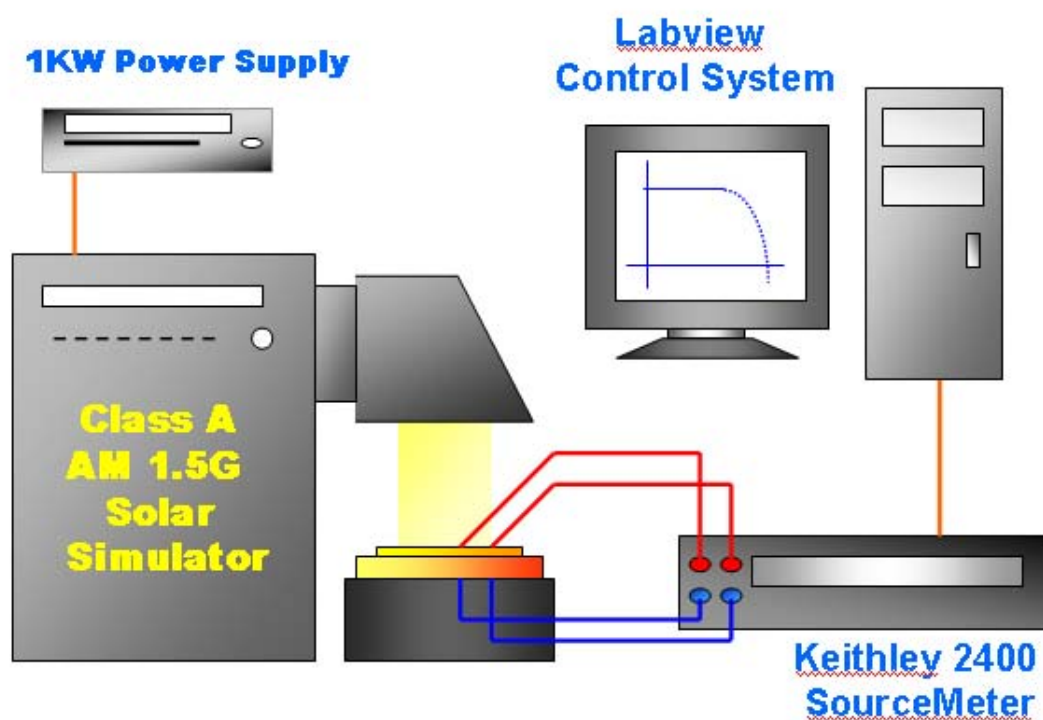


圖 23 太陽能量測系統架設圖。

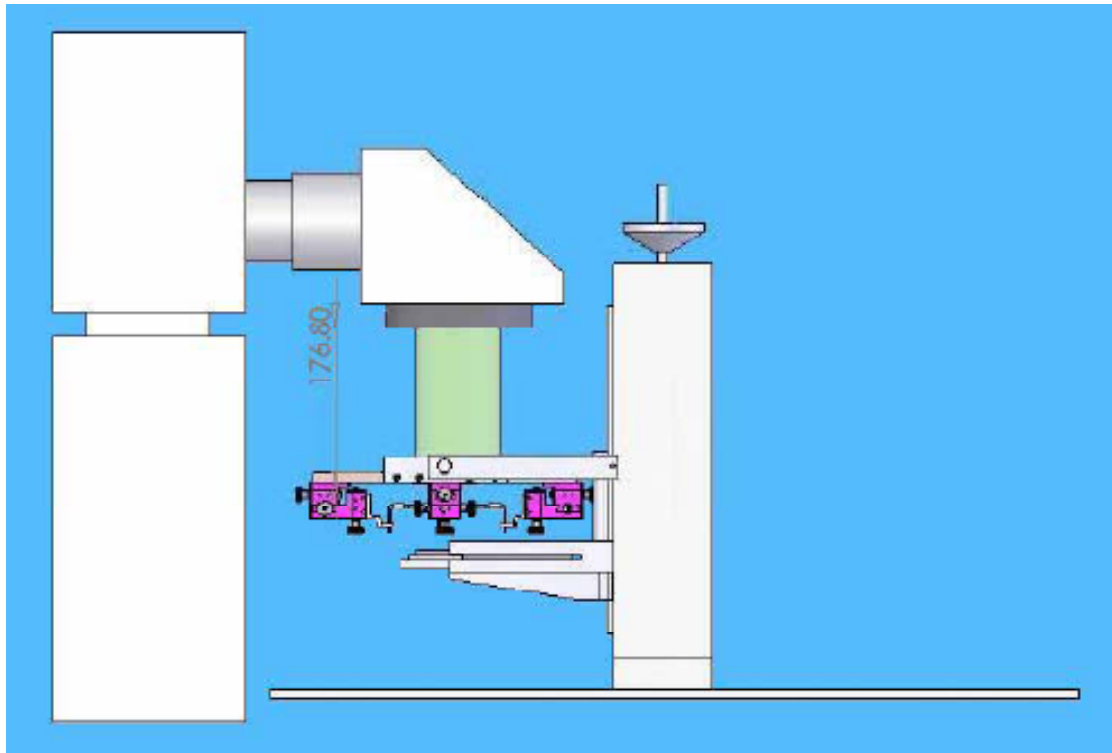


圖 24 薄膜太陽能電池量測系統架構示意圖。



4. 2. 1 Superstrate 結構非晶矽 p-i-n 太陽能電池

首先，我們採用 4.1 節中折射率較高的 p、i、n-layer 製作成非晶矽薄膜太陽能電池元件，三層的厚度分別為 12nm、400nm、20nm。一般 p、n-layer 中，以 PECVD 為例，摻雜氣體流量的比例($[B_2H_6]/[SiH_4]$, $[PH_3]/[SiH_4]$)皆在 1~3%^[24-29]，而我們的 p、n-layer 所採用的摻雜濃度分別為 2% 及 1.33%。其 I-V 電性曲線圖、量子效率分別如圖 25、圖 26 所示。

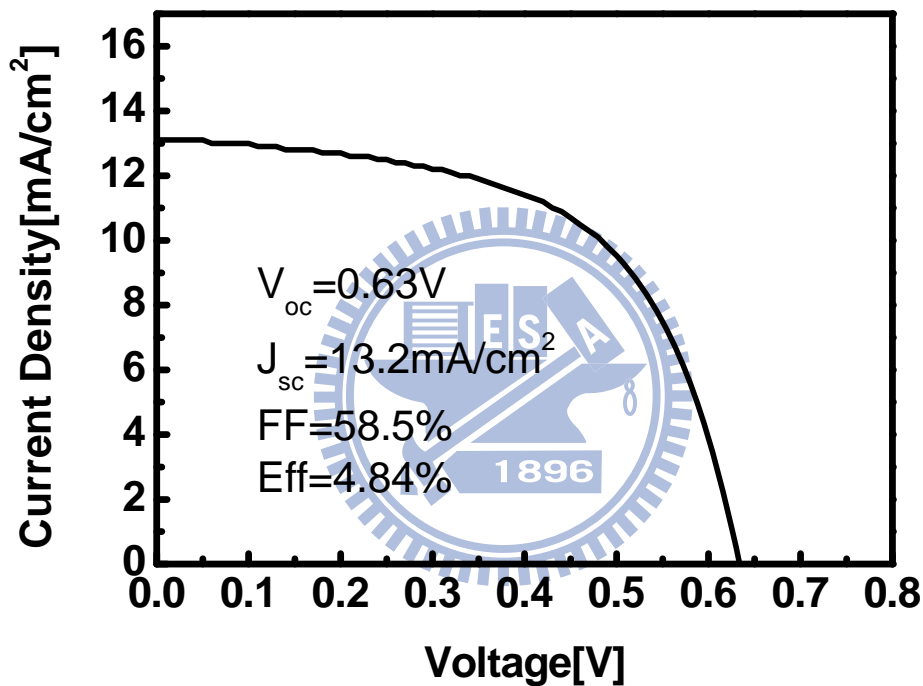


圖 25 非晶矽薄膜太陽能電池之 I-V 電性曲線圖。

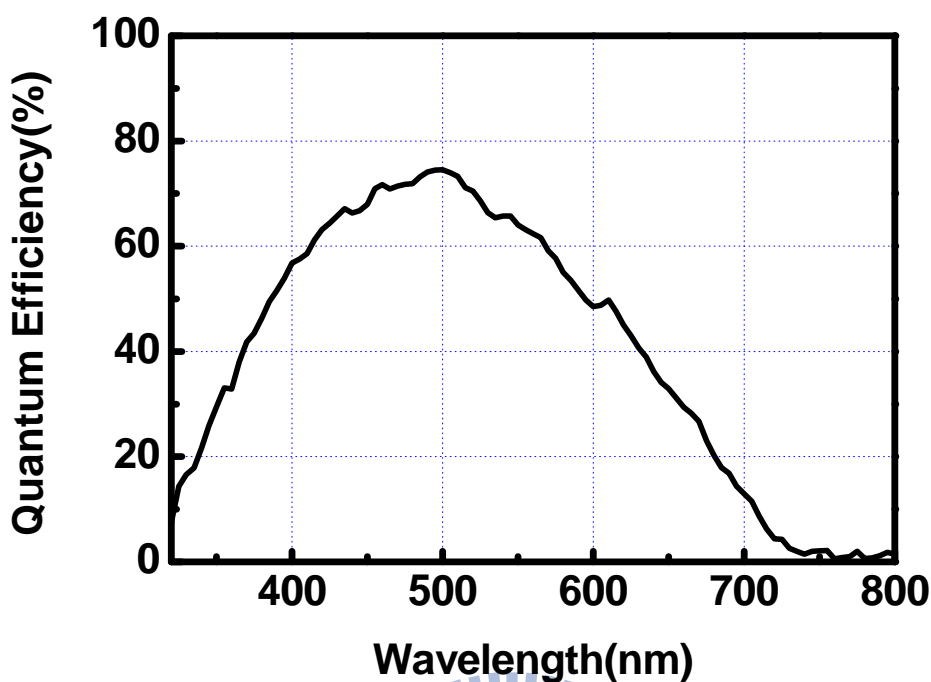


圖 26 非晶矽薄膜太陽能電池之量子效率曲線圖。

本實驗製作的薄膜 p-i-n 太陽能電池元件，從 4.1 節的薄膜特性分析來看，拉曼光譜與光能隙擬合圖都可以告訴我們薄膜的結構和結晶性皆為氫化非晶矽。從元件特性來看，量子效率光譜的波段範圍可以看出我們太陽能電池的吸收光範圍為短波長(300~750nm)，也就直接說明本實驗做的為非晶矽薄膜的太陽能電池。但是照光下量測的電性曲線，其開路電壓明顯與文獻上的非晶矽太陽能電池比較略嫌稍低，一般非晶矽太陽能電池電性參數值如表 6 所示[30]，其開路電壓皆落於 0.80V 以上。

電池型式	機構	Area(cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	Efficiency(%)
a-Si:H	APS	1.02	0.854	16.52	0.615	8.54
a-Si:H	Sanyo	1	0.86	15.8	0.65	8.8
a-Si:H	United solar	0.25	0.965	14.36	0.672	9.3

表 6 單接面 a-Si:H 太陽能電池的穩定效率紀錄

為了增加開路電壓 V_{oc} [31-33]，增加元件內部的內建電場是最有效率的方法，而增加內建電場最直接的方法就是增加 p-layer 中硼原子的摻雜濃度。我們把 p-layer 中 $[B_2H_6]/[SiH_4]$ 的流量比例從 2% 提升至 5%、7%、10% 做一系列的比較，如圖 27 所示。

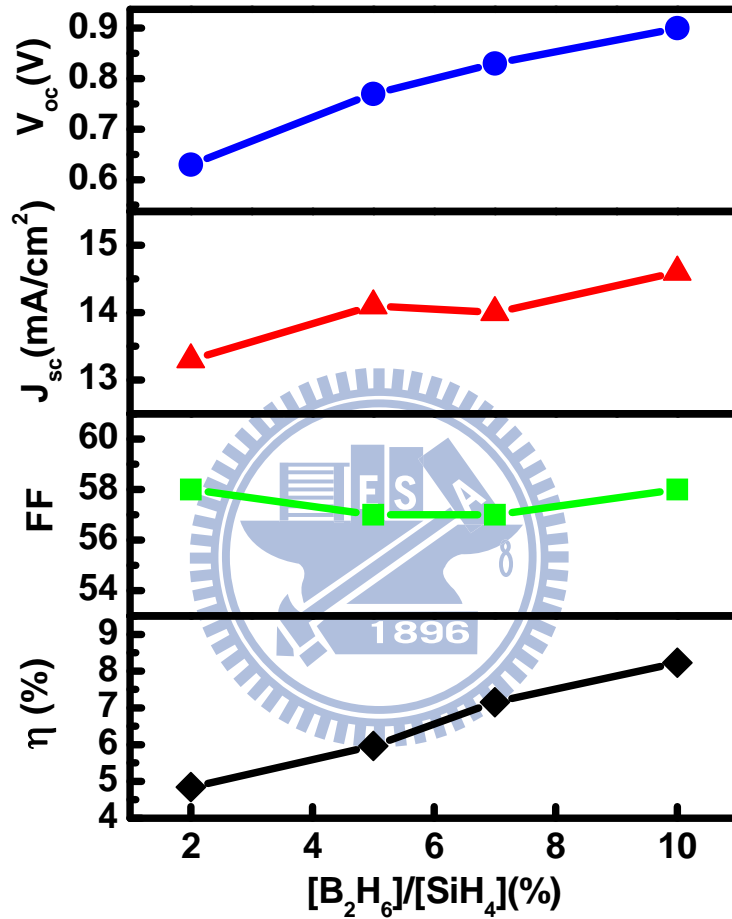


圖 27 隨著摻雜濃度提升的各項太陽能電池重要參數(開路電壓、短路電流、填充效率、轉換效率)。

由圖 27 可知，隨著硼原子摻雜濃度的提升，開路電壓也顯著地提升。開路電壓從 2%摻雜濃度的 0.63 伏特提升至 10%摻雜濃度的 0.90 伏特，一共提升了 0.27 伏特，效率也從 4.84%提升至 8.23%。一般文獻中 PECVD 的摻雜濃度約為 1~3%，而我們 HDPCVD 卻要 10%的摻雜濃度才能達到 PECVD 水準的開路電壓，由此可見 HDPCVD 機台與 PECVD 機台特性的不同。此外，短路電流隨著摻雜濃度提升而稍微提升，而填充係數則幾乎不變。

為了更加提升開路電壓，我們試著提升磷原子的摻雜濃度，我們把 n-layer 中 $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4]$ 的流量比例從 1.33%提升至 5%，其電性曲線圖如圖 28 所示。

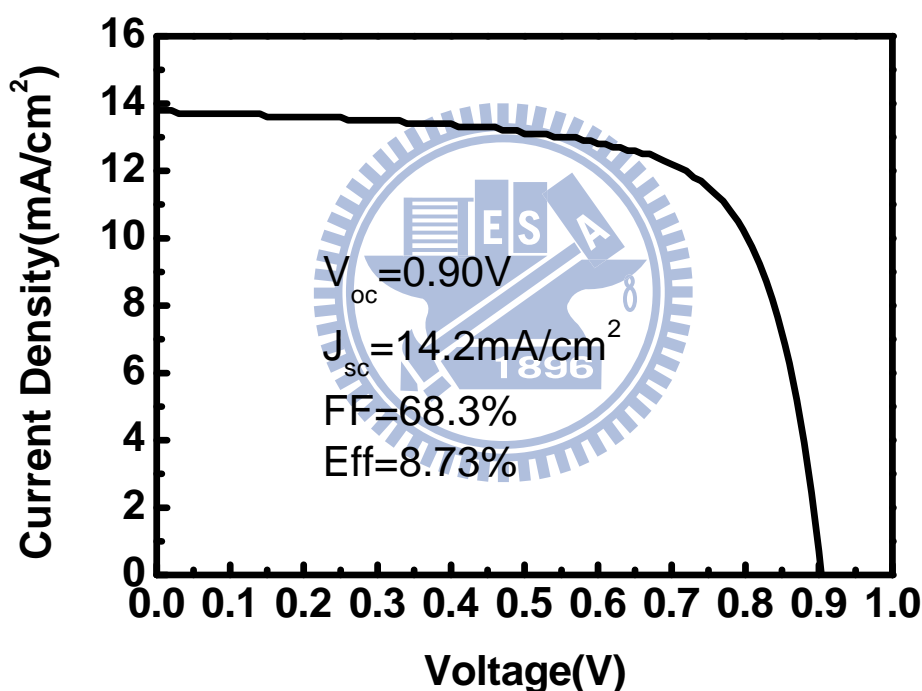


圖 28 $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ 為 10%而 $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4]$ 為 5%的電性曲線。

然而，我們提升了磷原子的摻雜濃度之後，開路電壓仍維持為 0.90 伏特，而填充係數卻顯著地從 58.0%提升至 68.3%，我們推測由於磷原子摻雜濃度的提升，增加了 n-layer 的導電度，因此串聯電阻下降而增加了填充效率，轉換效率由 8.23%提升至 8.73%。

最後我將取用以上各個最佳化的條件製作成非晶矽薄膜太陽能電池，其電性量測結果如圖 29，TEM 切面圖如圖 30 所示。整體效率提升至 9.6%，其短路電流為 $15.7\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.91V ，Fill factor 為 67.2%。

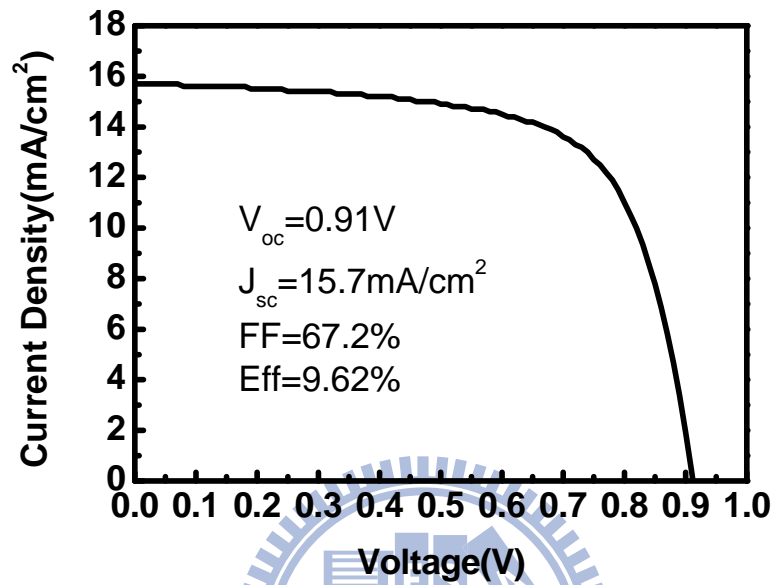


圖 29 選用較最佳化條件的非晶矽薄膜太陽能電池電性曲線。

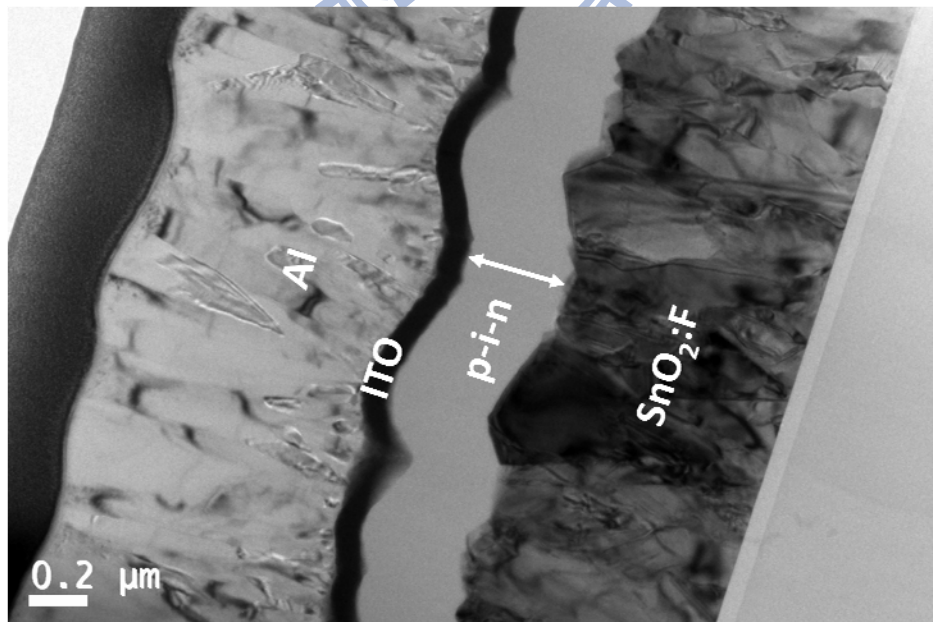


圖 30 矽薄膜太陽能電池 TEM 切面圖。

另外，本實驗取一組非晶矽薄膜太陽能電池，初始效率為 8.0%，測試我們的太陽能元件在光照之下的穩定度。在 one sun irradiation 的情況下，我們持續照射了一小時並持續量測效率。由圖 31 可知，在照射了一小時之後，效率由 8.0% 降至 7.9%，沒有明顯的光劣化，由此可見我們非晶矽薄膜太陽能元件的高穩定性。

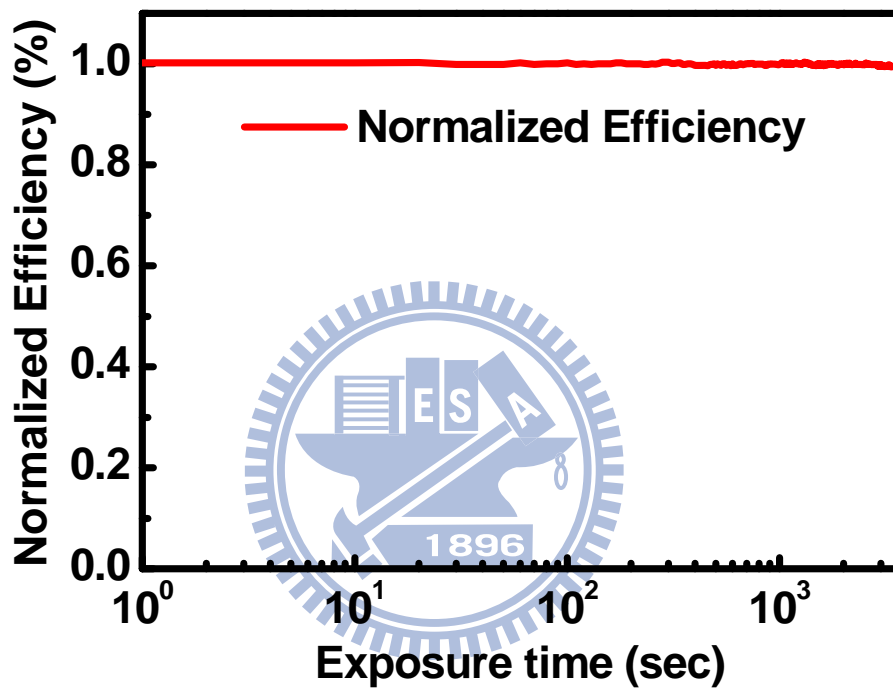
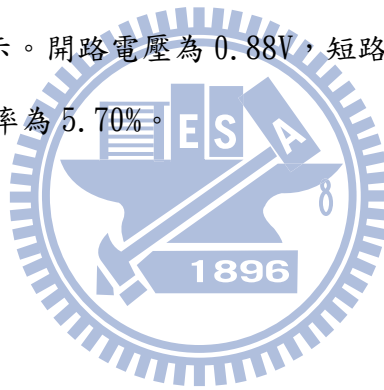


圖 31 氫化非晶矽太陽能電池在光照之下的衰退。

4.2.2 Substrate 結構非晶矽 n-i-p 太陽能電池

為了應用在可撓式太陽能電池，我們一樣使用 Asahi-U 玻璃基板來製作非晶矽薄膜太陽能電池，結構為 n-i-p。但是製程方法有些不一樣，但製程參數與前節相同。首先在 Asahi-U 玻璃基板上使用 sputter 先後成長了 200nm 的鋁及 AZO(透明導電氧化層的一種)，接著沉積 n-i-p 薄膜之後貼上第一道光道濺鍍 ITO 與定義元件面積，接著蒸鍍指狀鋁電極。再來拆掉光罩，蝕刻掉定義面積之外的非晶矽薄膜，直至底部的 AZO 曝露出來，最後再蒸鍍第二道鋁電極。其中，使用 Asahi-U 玻璃基板是為了他的表面粗糙化，增加有效入射光量；而 200nm 的鋁是為了背反射，使穿過 n-i-p 薄膜而沒被吸收的光能再度被吸收。整體元件結構如圖 32 所示。

量測結果如圖 33 所示。開路電壓為 0.88V，短路電流 $12.7\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充係數為 50.9%，光電轉換效率為 5.70%。



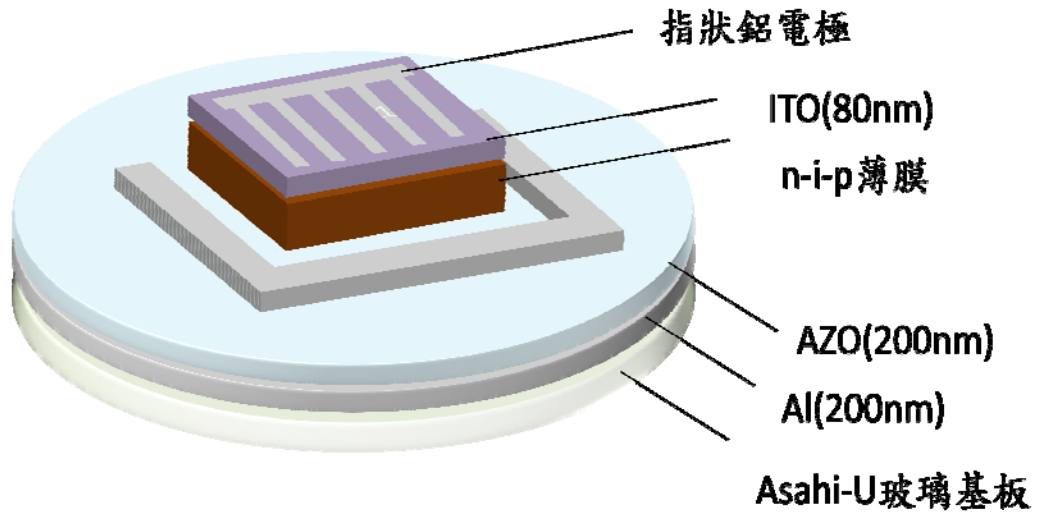


圖 32 非晶矽 n-i-p 太陽能電池結構。

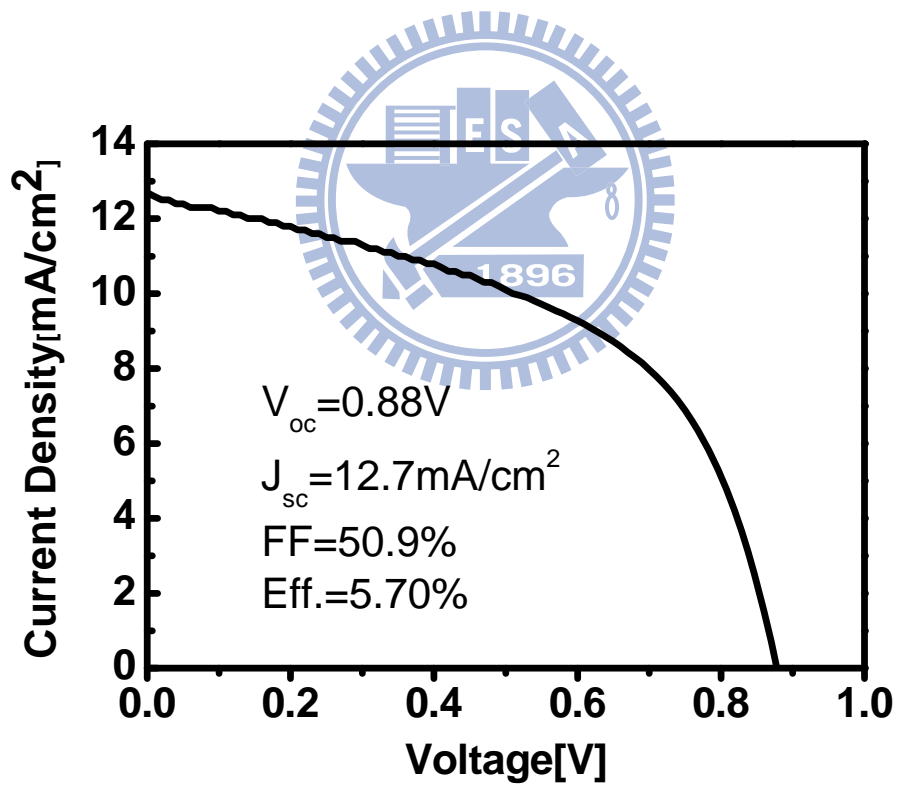


圖 33 非晶矽 n-i-p 太陽能電池效率曲線圖。

在 Asahi-U 玻璃基板上成功製作非晶矽 n-i-p 太陽能電池之後，我們接著在可撓式基板 Kapton(polyimide)上製作非晶矽 n-i-p 太陽能電池(圖 34)。製程與前一個非晶矽 n-i-p 太陽能電池相同，只是把 Asahi-U 玻璃基板替換成表面平整的可撓式基板(如圖 34)。

量測結果如圖 36 所示。開路電壓為 0.77V，短路電流 $9.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充係數為 53.4%，光電轉換效率為 3.89%。與圖 31 相較之下，由於少掉了 Asahi-U 玻璃基板的表面粗糙化而減少入光量，短路電流從 $12.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $9.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外，開路電壓也降低不少，由 0.91V 降至 0.77V。

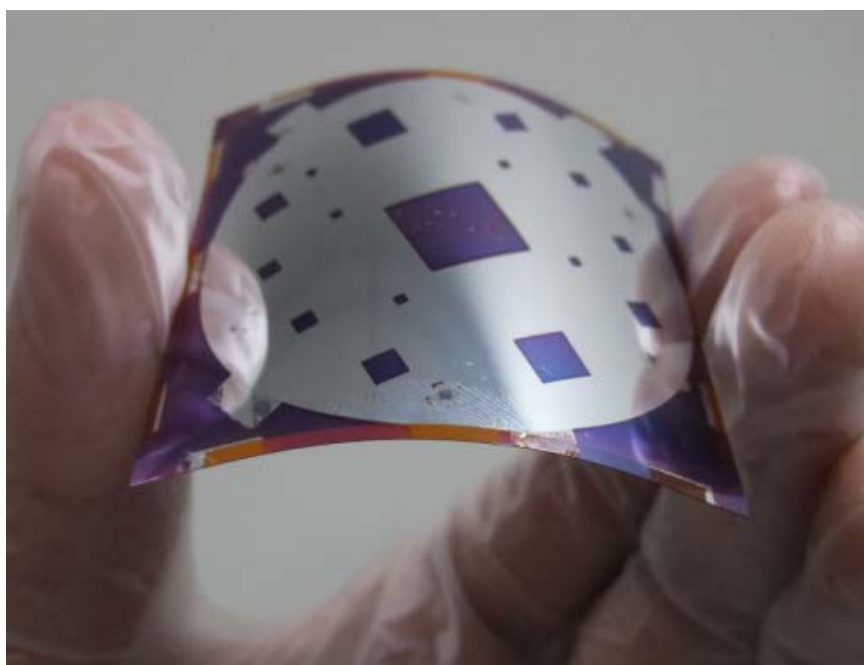


圖 34 可撓式非晶矽薄膜太陽能電池。

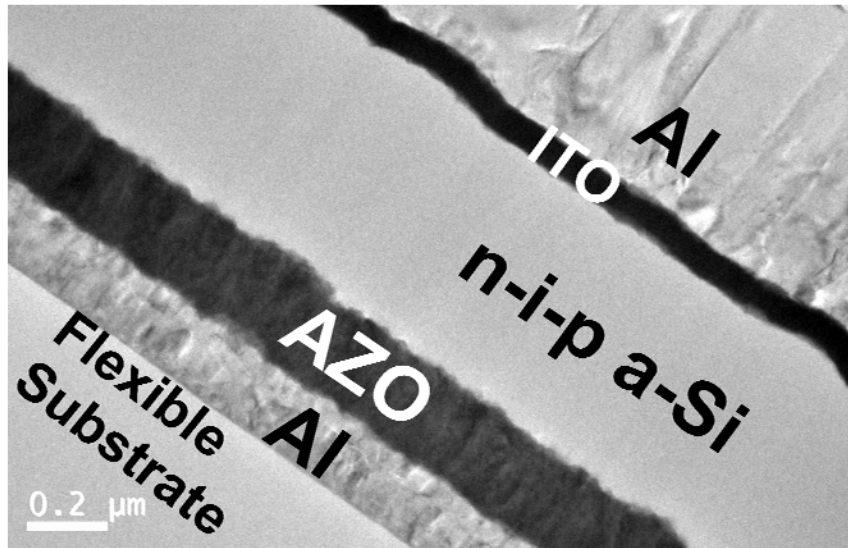


圖 35 可撓式矽薄膜太陽能電池 TEM 切面圖。

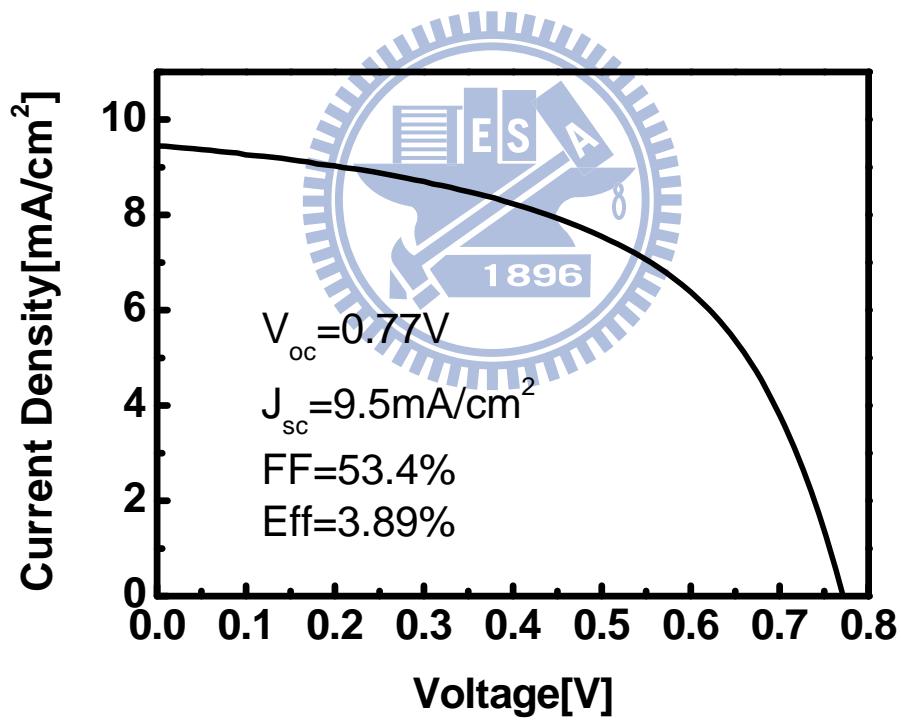


圖 36 可撓式非晶矽 n-i-p 太陽能電池效率曲線圖。

第五章

結論與未來研究方向

5.1 結論

在本實驗中，在 140°C 的基板溫度下，我們以高密度化學氣相沉積系統成長了最佳化條件的 p-layer、i-layer 及 n-layer，並分析三層薄膜的拉曼光譜、能隙，三層薄膜的能隙皆落於 1.5~2.0eV 的範圍內，而 i-layer 的拉曼光譜其峰值位於 476cm⁻¹，可知我們薄膜的結構及晶性皆為氫化非晶矽。

接著把三層薄膜製作成 p-i-n 太陽能元件，使用 AM1.5G 太陽模擬光源量測轉換效率，其效率為 4.84%，開路電壓為 0.63V，短路電流為 13.2mA/cm²，填充係數為 58.5%；隨後量測量子效率，可以看出我們太陽能元件的吸收光範圍為短波長(300~750nm)。為了提升開路電壓，我們提高了 p-layer 中硼原子的摻雜濃度。隨著通入氣體流量比例[B₂H₆]/[SiH₄]的提升，開路電壓提升至 0.91V，轉換效率提升至 9.62%。

最後，我們將以上 9.62%的太陽能元件參數，以 n-i-p 的順序成功地在可撓式基板(polyimide)上製作，轉換效率為 3.89%。

5.2 未來工作

我們已經成功的使用高密度電漿化學氣相沉積系統製作出非晶矽(a-Si)薄膜太陽能電池，未來將持續開發不同能隙的矽基薄膜吸光材料來形成多接面矽薄膜太陽能電池。目前有兩大方向：(1)藉由調變[H₂]/[SiH₄]氣體流量比例，我們已開發出在低氫流量比的條件下成長非晶矽薄膜，其能隙約 1.8eV；若在高氫流量比的條件下可以成長微晶矽(μ c-Si)薄膜，其能隙值約 1.1eV。(2)透過有效的鍺(Ge)原子摻雜，可以沉積非晶矽鍺(a-SiGe)使其能隙調整至約 1.5eV。

單接面非晶矽太陽能電池無法吸收低能量的光，而單接面微晶矽太陽能電池會有熱損耗問題，所以這兩種單接面太陽能電池的轉換效率較低，約 10%左右。若將這兩種不同能隙的材料所製程的太陽能電池做成堆疊結構，將可吸收不同波段的光源，形成 a-Si/ μ c-Si 雙接面薄膜太陽能電池。由於太陽光的吸收範圍及利用率增加，因此效率可提升至 12%。若再加上 a-SiGe 材料而形成 a-Si/a-SiGe/ μ c-Si 三接面薄膜太陽能電池，效率更可達到 15%[13]。



參考文獻

- [1] 楊昌中, "能源領域中的奈米科技研究," 2006.
- [2] 林明獻, *太陽能電池技術入門*, 2 ed. 台北縣: 全華圖書股份有限公司, 1998.
- [3] 戴寶通 and 鄭晃忠, *太陽能電池技術手冊*, 1 ed. 新竹市: 台灣電子材料與元件協會, 1998.
- [4] 蕭錫鍊, 黃惠良, 周明奇, 林堅楊, 江雨龍, 曾百亨, 李威儀, 李世昌, 林唯芳, *太陽電池*, 1 ed. 台北市: 五南圖書出版股份有限公司, 1998.
- [5] J. Zhao, A. Wang, M. Green, and F. Ferrazza, "19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 73, p. 1991, 1998.
- [6] A. Goetzberger, C. Hebling, and H. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Materials Science & Engineering R*, vol. 40, pp. 1-46, 2003.
- [7] M. Green, K. Emery, D. King, S. Igari, and W. Warta, "Solar cell efficiency tables (version 21)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 11, pp. 39-45, 2003.
- [8] J. Yang, A. Banerjee, and S. Guha, "Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies," *Applied Physics Letters*, vol. 70, p. 2975, 1997.
- [9] K. Kuribayashi, H. Matsumoto, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakano, and S. Ikegami, "Preparation of low resistance contact electrode in

- screen printed CdS/CdTe solar cell," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 22, pp. 1828–1831, 1983.
- [10] D. Carlson and A. Catalano, "Improving the performance and reducing the cost of amorphous silicon solar cells'," *Optoelectronics*, vol. 4, pp. 185–193, 1989.
- [11] H. Tarui, S. Tsuda, and S. Nakano, "Recent progress of amorphous silicon solar cell applications and systems," *Renewable Energy*, vol. 8, pp. 390–395, 1996.
- [12] 余合興, *光電子學*, 4 ed.: 中央圖書出版社, 2000.
- [13] B. Yan, G. Yue, J. Owens, J. Yang, and S. Guha, "Over 15% efficient hydrogenated amorphous silicon based triple-junction solar cells incorporating nanocrystalline silicon," 2006.
- [14] Y. Ichikawa, T. Yoshida, T. Hama, H. Sakai, and K. Harashima, "Production technology for amorphous silicon-based flexible solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 66, pp. 107–115, 2001.
- [15] T. Soderstrom, F. Haug, V. Terrazoni-Daudrix, and C. Ballif, "Optimization of amorphous silicon thin film solar cells for flexible photovoltaics," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 114509–114509, 2008.
- [16] H. Mase, M. Kondo, and A. Matsuda, "Microcrystalline silicon solar cells fabricated on polymer substrate," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 74, pp. 547–552, 2002.
- [17] T. Takeda, M. Kondo, A. Matsuda, J. Inc, and J. Tsukuba, "Thin film silicon solar cells on liquid crystal polymer substrate," 2003, pp.

1580–1583.

- [18] Y. Ishikawa and M. Schubert, "Flexible protocrystalline silicon solar cells with amorphous buffer layer," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 6812–6822, 2006.
- [19] J. Rath, M. Brinza, Y. Liu, A. Borreman, and R. Schropp, "Fabrication of thin film silicon solar cells on plastic substrate by very high frequency PECVD," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010.
- [20] J. Rath, Y. Liu, A. Borreman, E. Hamers, R. Schlatmann, G. Jongerden, and R. Schropp, "Thin film silicon modules on plastic superstrates," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2381–2385, 2008.
- [21] X. Xu, A. Banerjee, and J. Yang, "HIGH EFFICIENCY ULTRA LIGHTWEIGHT a-Si: H/a-SiGe: H/a-SiGe: H TRIPLE JUNCTION SOLAR CELLS ON POLYMER SUBSTRATE USING ROLL-TO-ROLL TECHNOLOGY."
- [22] A. Matsuda, "Thin-Film Silicon— Growth Process and Solar Cell Application," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, pp. 7909–7920, 2004.
- [23] 蔡進譯, "超高效率太陽電池—從愛因斯坦的光電效應談起," *物理雙月刊*, vol. 27, pp. 701–719, 2005.
- [24] J. Han, M. Tan, J. Zhu, S. Meng, B. Wang, S. Mu, and D. Cao, "Photovoltaic characteristics of amorphous silicon solar cells using boron doped tetrahedral amorphous carbon films as p-type window materials," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 083508, 2007.

- [25] H. Fujiwara, T. Kaneko, and M. Kondo, "Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 133508, 2007.
- [26] C. Das, A. Lambertz, J. Huepkes, W. Reetz, and F. Finger, "A constructive combination of antireflection and intermediate-reflector layers for a-Si / μ c-Si thin film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 053509, 2008.
- [27] H. Fujiwara and M. Kondo, "Impact of epitaxial growth at the heterointerface of a-Si: H / c-Si solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 013503, 2007.
- [28] S. Myong, S. Kim, and K. Lim, "Improvement of pin-type amorphous silicon solar cell performance by employing double silicon-carbide p-layer structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 1525, 2004.
- [29] P. Buehlmann, J. Bailat, D. Domine, A. Billet, F. Meillaud, A. Feltrin, and C. Ballif, "In situ silicon oxide based intermediate reflector for thin-film silicon micromorph solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 143505, 2007.
- [30] R. Schropp and M. Zeman, *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modeling, materials, and device technology*: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [31] S. Guha, J. Yang, P. Nath, and M. Hack, "Enhancement of open circuit voltage in high efficiency amorphous silicon alloy solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 49, p. 218, 1986.
- [32] A. Nuruddin and J. Abelson, "Improved transparent conductive

oxide/p⁺/i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth," *Thin Solid Films*, vol. 394, pp. 48–62, 2001.

- [33] J. Rath and R. Schropp, "Incorporation of p-type microcrystalline silicon films in amorphous silicon based solar cells in a superstrate structure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, pp. 189–203, 1998.

