

東海大學應用物理學系  
碩士論文

異質接面矽奈米線太陽能電池製作

Fabrication of heterojunction silicon nanowires solar cells

指導教授：蕭錫鍊 博士

研究生：高佩琪

中華民國一〇七年七月

# 東海大學應用物理學系

## 碩士論文

論文題目

(中文) 異質接面矽奈米線太陽能電池製作

(英文) Fabrication of heterojunction silicon nanowires solar  
cells

指導教授：蕭錫鍊 博士

研究生：高佩琪

中華民國一〇七年七月十九日

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 高佩琪 君所提之論文

論文題目：

(中文) 異質接面矽奈米線太陽能電池製作

(英文) Fabrication of heterojunction silicon nanowires  
solar cells

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 葉錫鍊 (簽章)

107 年 6 月 28 日

東海大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

應用物理學系    碩士班    高佩琪    君所提之論文

(中文) 異質接面矽奈米線太陽能電池製作

(英文) Fabrication of heterojunction silicon nanowires  
solar cells

論文口試委員會

召集人

江雨龍 (簽章)

委員

程石逸

楊安邦

蔡錫霖

中華民國 107 年 6 月 28 日

## 誌謝

由衷的感謝蕭錫鍊教授的指導與鼓勵，讓我可以順利完成碩士學位。在實驗室的這幾年真的學到很多，不管是儀器的維修或生活中電器用品的拆裝等等，以前的我根本無法想像我也可以自己完成那麼多事情，您總是會鼓勵我們多動手看看，這是很多實驗室無法學習到的。謝謝老師這幾年的教導，培養我們獨立思考的能力，讓我們能從中找出問題再加以解決，真的很感謝老師讓我有更寬廣的視野來面對未來的更多挑戰。

在剛進實驗室時謝謝我的好同學好珊、盈君、家偉和梓鍵，雖然有時候要做事到很晚，但大家一起同心協力的感覺很好，當時身為菜鳥的我也從你們身上學習到了很多，大家互相關心、打屁聊天等等。謝謝紹唐學長帶我做實驗時非常有耐心的教我，而且不懂的事情問你你都非常熱心幫助我，讓我能快速了解實驗室的各種事情。謝謝佑元，在實驗室事情很多時總會一起幫我，在口試前一直給我打氣叫我不放棄。謝謝龍哥、鈺良，在實驗方面一起討論、改進，當然還有一起玩樂。謝謝家仔、瑋淳、穎億、本澤、瑞陞、馥巨、英疇學弟妹們的幫忙。

謝謝隔壁實驗室の郝翔、朋佑幫我熬夜拍 TEM，謝謝中興實驗室的小白學長、徐祥均同學在實驗分析上也幫忙我很多，感謝化學系在最後我們 SEM 壞掉時出手相救借你們的儀器幫助我。

也謝謝我的好友椀評特地回來幫我打拉曼，還有身旁許多好友的鼓勵，在我壓力很大時總會陪伴我。然後最感謝的是少謙還有我的家人們，謝謝少謙在我換題目後全力幫助我，沒有你的幫忙我可能沒辦法那麼順利完成碩士學位，還有我的家人們，謝謝你們支持我的決定，總是在我最低落不知所措的時候給我避風港，讓我有繼續努力的動力。

謝謝這一路上在我身邊的大家，有你們陪伴的我很幸運也很幸福。

## 中文摘要

關鍵字：矽奈米線、垂直方向、鎘、電容耦合式電漿輔助化學氣相沉積系統

本論文採用 40.68 kHz 電容耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統 (PECVD) 和電感耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統 (ICP-CVD) 系統製備了 p 型矽奈米線和 PIN 結構太陽能電池。合成垂直取向 p 型矽奈米線的實驗參數是本研究的主要議題。透過橢圓儀 (SE) 和拉曼光譜測定 n-a-Si:H / i-a-Si:H 薄膜的質量和結構性質。並分析矽奈米線太陽能電池討論其 I-V 特性。

利用電子束蒸鍍機將鎘觸媒沉積在不同的基板上。接下來，將製備的樣品輸送到 PECVD 以合成 p 型矽奈米線。在生長 p 型矽奈米線之後，透過 HF 蝕刻 p 型矽奈米線尖端上所殘留的鎘觸媒。最後，將蝕刻的 p 型矽奈米線裝入 ICP-CVD 中以沉積 n-a-Si:H / i-a-Si:H 薄膜，製造出矽奈米線太陽能電池。

為了了解鎘觸媒在不同退火條件下的影響。我們發現鎘觸媒會在 H<sub>2</sub> 電漿中自催化合成約 100 nm 的鎘奈米線。接下來，我們改變了生長溫度，Ar 流量，電極距離和不同的基板，以優化 p 型矽奈米



線的合成條件。我們觀察到 550 °C 高溫合成的 p 型矽奈米線可以比 500 °C 更垂直地生長。類似地，不同的電極距離改變了 p 型矽奈米線的筆直度。當電極距離為 2 cm 時，自偏壓足以引導 p 型矽奈米線垂直生長。我們還發現，增加約 200 sccm 的 Ar 流量將導致電漿中的 Ar 離子撞擊 p 型矽奈米線。我們認為是 Ar 離子因電場加速而影響 p 型矽奈米線。

在我們的實驗中，發現了製程 p 型矽奈米線的優化條件。合成條件為 Ar 50 sccm，H<sub>2</sub> 200 sccm，SiH<sub>4</sub> 4 sccm，2 cm 電極距離和 30 W 電漿功率以製程垂直方向的 p 型矽奈米線。最後，將 n-a-Si:H / i-a-Si:H 薄膜沉積在 p 型矽奈米線上來製造出 p 型矽奈米線太陽能電池。在我們的測量中，我們確定了整流二極體的特性。



# 英文摘要

## Abstract

In this thesis, p-type silicon nanorods and PIN structure solar cells were fabricated by 40.68 kHz plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and inductively-coupled plasma enhanced chemical vapor deposition (ICP-CVD) system. The experiment parameters of synthesized vertically oriented p-type silicon nanorods is the main issue in this research. The quality and structural properties of n-a-Si:H/i-a-Si:H thin film was determined by spectroscopic ellipsometry (SE) and Raman spectral. The silicon nanorods solar cells was analyzed to discuss the I-V characteristics.

The gallium catalyst was deposited by e-beam evaporator on different substrates. Next, prepared samples were transported to PECVD chamber to synthesize p-type silicon nanorods. After growth p-type silicon nanorods, the residual gallium catalyst on the tip of p-type silicon nanorods was etching by HF. Finally, the etched p-type silicon nanorods were loaded in ICP-CVD to deposit n-a-Si:H/i-a-Si:H thin film, and fabricated the silicon nanorods solar cells.

In order to understand the influence for gallium catalyst in different annealing conditions. We found that gallium catalyst would self-catalysis to synthesize the gallium nanowire about 100 nm in H<sub>2</sub> plasma. Next, we were changed the growth temperature, Ar flow rate, electrode distance, and different substrate to optimize the synthesized conditions of p-type silicon nanorods. We observed that synthesized p-type silicon nanorods with high temperature about 550 °C can growth more vertically than 500 °C. Similarly, different electrode distance was changed the straightness about p-type silicon nanorods. When electrode distance was 2 cm, the self-bias was enough strong to guide p-type silicon nanorods growth vertically. We also found that increasing the Ar flow rate about 200 sccm would lead to Ar<sup>+</sup> bump p-type silicon nanorods in plasma. It is believed that Ar<sup>+</sup> was accelerated by electrical field to impact p-type silicon nanorods.

In our experiments, the optimized conditions of fabricated p-type silicon nanorods were found out. The synthesized conditions are Ar 50 sccm, H<sub>2</sub> 200 sccm, SiH<sub>4</sub> 4 sccm, 2 cm of electrode distance, and 30 W of

plasma power to fabricate vertically oriented p-type silicon nanorods. Finally, the n-a-Si:H/i-a-Si:H thin film was deposited on p-type silicon nanorods to fabricate the p-type silicon nanorods solar cell. In our measurement, we were identified rectifying diode characteristics.

Keywords: silicon nanorod, vertically oriented, gallium, PECVD

# 目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
目錄.....	vii
表目錄.....	x
圖目錄.....	xi
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻探討.....	2
2-1 研究動機.....	2
(一) 矽奈米線合成之金屬觸媒選擇.....	3
(二) 矽奈米線成長方向控制.....	3
(三) 矽奈米線太陽能電池結構.....	3
2-2 研究目的.....	4
第三章 研究方法.....	5
3-1 儀器介紹.....	5
3-1.1 電子束蒸鍍系統.....	5
3-1.2 電容耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統.....	7
3-1.3 電感耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統.....	8

3-1.4 掃描式電子顯微鏡.....	9
3-1.5 穿透式電子顯微鏡 .....	11
3-1.6 拉曼散射光譜.....	11
3-1.7 橢圓儀 .....	12
3-2 實驗操作 .....	13
3-2.1 樣品準備 .....	13
3-2.2 合成筆直直立 p-type 矽奈米線陣列 .....	14
3-2.3 鍍本質非晶矽與非晶碳化矽薄膜 .....	14
第四章 研究結果與討論.....	15
4-1 氫電漿退火對銻觸媒之影響.....	15
4-2 改變退火時間合成之矽奈米線 .....	15
4-3 電極距離對矽奈米線之筆直度影響 .....	16
4-4 溫度調變對矽奈米矽線形貌影響 .....	16
4-5 氫氣流量對矽奈米線的彎折度變化 .....	17
4-6 矽奈米線之熱探針量測.....	17
4-7 矽奈米線之結構鑑定.....	18
4-8 氫化非晶矽薄膜 Raman 光譜量測.....	18
4-9 氫化非晶矽薄膜橢圓儀分析.....	19
4-10 n <sup>+</sup> 氫化非晶碳化矽薄膜 Raman 光譜量測.....	19

4-11 $n^+$ 氫化非晶碳化矽薄膜橢圓儀分析 .....	20
4-12 PIN 結構之薄膜厚度量測 .....	20
4-13 不同基板合成之矽奈米線 .....	21
4-14 矽奈米線太陽能電池之暗電流量測 .....	21
第六章 結論 .....	42
參考文獻 .....	43

## 表目錄

表 4-1 氫電漿退火 30 分鐘之製程條件 .....	23
表 4-2 氫電漿退火 30 分鐘之製程條件 .....	24
表 4-3 電極距離 6CM 實驗參數.....	25
表 4-4 電極距離 2CM 實驗參數.....	26
表 4-5 成長矽奈米線溫度為 500°C 實驗參數.....	27
表 4-6 成長矽奈米線溫度為 550°C 實驗參數.....	28
表 4-7 改變製程氫氣流量 200 SCCM 實驗參數.....	29
表 4-8 改變製程氫氣流量 50 SCCM 實驗參數.....	30

## 圖目錄

圖 3-1 電子束蒸鍍機 .....	6
圖 3-2 電容耦合式電漿輔助化學氣相沉積系統 .....	8
圖 3-3 電感耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統.....	9
圖 3-4 JEOL JSM-6500F 熱場發掃描式電子顯微鏡 .....	10
圖 3-5 拉曼散射光譜 .....	12
圖 4-1 鎵觸媒經氫電漿退火變化前後 .....	22
圖 4-2 氫電漿退火 30 分鐘之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	23
圖 4-3 氫電漿退火 1 分鐘之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	24
圖 4-4 電極高度 6 CM 之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	25
圖 4-5 電極高度 2 CM 之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	26
圖 4-6 成長溫度為 500°C 之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	27
圖 4-7 成長溫度為 550°C 之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	28
圖 4-8 製程氫氣流量為 200 SCCM 之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	29
圖 4-9 製程氫氣流量為 50 SCCM 之矽奈米線 SEM 影像圖 .....	30



圖 4-10 熱探針量測 .....	31
圖 4-11 矽奈米線之 TEM 影像圖 .....	32
圖 4-12 氫化非晶矽薄膜拉曼散射光譜圖 .....	33
圖 4-13 氫化非晶矽薄膜橢圓儀測量 .....	33
圖 4-14 $N^+$ 氫化非晶碳化矽薄膜拉曼散射光譜 .....	34
圖 4-15 $N^+$ 氫化非晶碳化矽薄膜橢圓儀量測 .....	35
圖 4-16 PIN 結構之 TEM 影像圖 .....	36
圖 4-17 304 不鏽鋼基板成長矽奈米線之 SEM 俯視圖 .....	37
圖 4-18 鋁基板成長矽奈米線之 SEM 俯視圖 .....	38
圖 4-19 矽奈米線上鍍上氫化非晶矽薄膜之 SEM 俯視圖 .....	39
圖 4-20 $N^+$ 氫化非晶碳化矽薄膜之 SEM 俯視圖 .....	40
圖 4-21 矽奈米線太陽能電池之暗電流量測 .....	41

# 第一章 緒論

隨著太陽能電池不斷的研發改良，最新的研究結果顯示 2017 年日本的 Kaneko Sangyo 公司研發出結合 IBC 與 HIT 結構的太陽能電池，其設計的電極位置皆在基板上因此沒有上電極，並結合 HIT 的單晶矽晶圓與非晶矽薄膜形成異質結構的太陽能電池，而量測到的轉換效率為 26.6% [1]。其轉換效率較 2014 年日本 Sanyo 開發出的 HIT 太陽能電池結構提高 1%，Sanyo 的 HIT 異質結構是在 PN 接面處沉積不摻雜的本質層氫化非晶矽薄膜，形成 PIN 的異質接面結構 [2]，其中本質層有較高的能隙與光吸收率且具有抗反射的能力，可有效的提高開路電壓，以及減少 PN 接面的表面缺陷避免載子復合，並改善太陽能電池的轉換效率。雖然 IBC 與 HIT 結構的太陽能電池具有較高的轉換效率，但其製作成本卻相當昂貴，因此，一方面要降低成本，另一方面則希望有一定的效能，可能要從不同的角度思考這個問題。

## 第二章 文獻探討

### 2-1 研究動機

近年來，矽奈米線太陽能電池之所以受到大家矚目，則是因為其可於可撓式基板上合成單晶矽奈米線太陽能電池，且可有效的降低成本。而對於奈米線太陽能電池的研究仍相當的多，根據 Jia Zhu 等人的研究指出，筆直直立的奈米柱和奈米線結構較薄膜的光吸收率有更好的表現，使光線可更完全的吸收 [3]。而目前合成矽奈米線主要的方式仍以 vapor-liquid-solid (VLS) mechanism 與蝕刻等方法合成矽奈米線 [4]，如果在奈米線上製作出 PN 接面的結構即可製作成矽奈米線太陽能電池。雖然矽奈米線太陽能電池有較佳的光吸收特性，但在電性方面因其具有較大的表面積而容易造成載子的復合，導致轉換效率提升有限，因此要在光性與電性間取得一個適當的光電轉換平衡點仍是一個挑戰。

對於目前矽奈米線太陽能電池的發展，若能提升其光電轉換效率則有機會改善發電效率，因此，如果將 HIT 先進太陽能電池的技術結合於矽奈米線太陽能電池上，一方面單晶矽奈米線與氫化非晶矽薄膜的異質結構可提升其能隙，另一方面 PN 接面間的本質氫化非晶矽膜具有良好的光學特性以及改善其開路電壓。

在矽奈米線目前的合成方法以及矽奈米線太陽能電池 PIN 接面的製作我們有幾個文獻上的探討。

### (一) 矽奈米線合成之金屬觸媒選擇

利用金做為金屬催化觸媒合成的奈米線會通入摻雜氣體才能形成 n 型或 p 型摻雜的奈米線，但從 I Zardo 等人的研究結果中顯示，透過鎳金屬催化觸媒化學氣相沉積法，在合成奈米線的過程中鎳會消耗並摻雜於奈米線中形成 p 型摻雜，在 SEM 中可以觀察到，隨著合成奈米線的時間增加奈米線有形成錐狀的情況 [5]。

### (二) 矽奈米線成長方向控制

一般以 vapor-liquid-solid mechanism 合成的矽奈米線通常較無方向性的生長，從 Soumyadeep Misra 的研究團隊分析出的結果說明，若奈米線的密度太高且無方向性的生長，則容易造成後續製作 PIN 接面的氫化非晶矽層鍍膜不均 [6]，因而限制了太陽能電池的轉換效率。

### (三) 矽奈米線太陽能電池結構

目前矽奈米線太陽能電池的 PIN 接面主要有軸向及徑向方向兩

種結構 [4]，從 Joseph D. Christesen 等人的研究結果指出，無論是實驗結果或是理論模擬都顯示徑向接面的結構其轉換效率較軸向結構的佳 [7]。而也有研究團隊針對此種徑向結構的奈米線做電位分佈的模擬分析，根據 Sang Hyun Lee 等人的研究中發現，筆直直立錐狀的側向 PN 接面電位分佈具有斜向方向的電場方向 [8]，我們推測斜向電場的電場分量可利於載子在垂直基板的方向上移動，有機會減少載子的復合並改善轉換效率。

## 2-2 研究目的

本研究將透過電漿輔助化學氣沉積 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 系統合成單晶矽奈米線與氫化非晶矽膜，製作出筆直直立錐狀的側向 PIN 接面矽奈米柱結構，並探討其光電轉換特性。

## 第三章 研究方法

### 3-1 儀器介紹

#### 3-1.1 電子束蒸鍍系統(Electron beam evaporator)

本研究所使用的電子束蒸鍍系統，如圖 3-1，此儀器屬於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition)，其原理是利用電流加熱鎢絲，並游離出熱電子，透過電場與磁場我們可以控制游離出的電子，同時可以調整電子束的能量以及電子束的位置，當蒸發源加熱至接近其飽和蒸氣壓時，元素的蒸氣將會沉積在基板以及基板旁的石英震盪器(quartz crystal resonator)上，當石英震盪器被鍍上材料後石英晶體的固有頻率將會改變，而膜厚偵測器將會量測頻率的改變量並換算成厚度，即可得到鍍膜厚度。

此系統使用油封式機械幫浦(Rotary Pump)先將腔體壓力抽到  $10^{-3}$  torr 左右，達到最低壓力後將粗抽閥關閉，再透過冷凍幫浦(Cryopump)抽真空至  $10^{-7}$  torr 左右進行蒸鍍。



圖 3- 1 電子束蒸鍍機



### 3-1.2 電容耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統 (Capacitively-Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

本研究使用的電容耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統，如圖 3-2，其產生電漿的方式為在兩平行板間施加高頻的交流電源，利用兩平行板間快速變化的電場來控制氣體分子中的電子使電子在兩電極之間快速震動，快速震動的電子容易被游離，且游離之電子在路徑上可繼續撞擊其他未游離的氣體分子，使得氣體游離的情況變為連鎖反應，最後形成穩定的電漿。而電子移動的速度較離子快很多，因此容易在腔體與樣品上形成負電位，此時中性的電漿會分別與兩電極間形成自偏壓(Self-Bias)，在這電位變化的區域則會形成電場，而本研究將透過自偏壓的方式誘導合成出筆直直立的矽奈米線。

此系統為冷壁式的電漿輔助化學氣相沉積系統，抽真空時將使用油封式機械幫浦(Rotary Pump)先讓腔體壓力達到  $10^{-2}$  torr 左右，再開啟渦輪分子幫浦(Turbo Molecular Pump)抽到  $10^{-8}\sim 10^{-9}$  torr，並在此壓力下進行實驗。而為避免粉塵掉落至樣品上，因此樣品將放置於倒吊

的加熱器上，氣體則透過四片孔洞錯開的不銹鋼片所組成的噴頭 (showerhead)從加熱器下方進氣，此目的是為了使氣流均勻散佈。

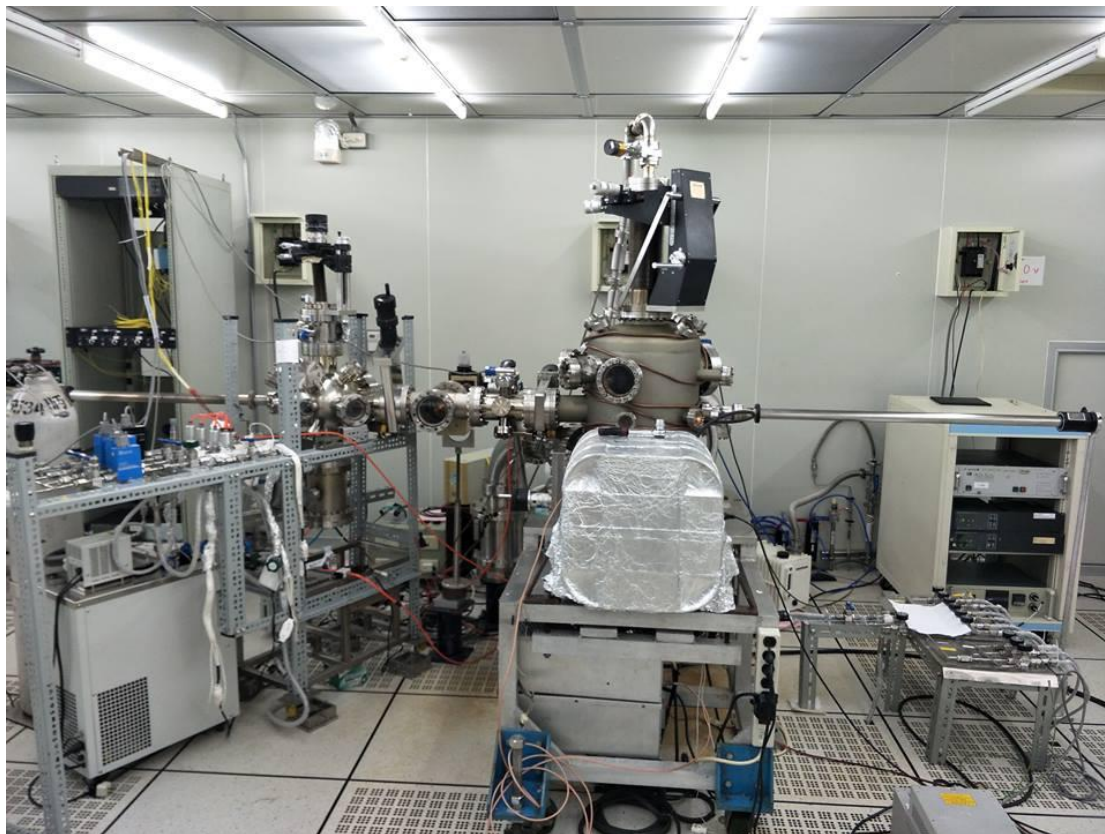


圖 3-2 電容耦合式電漿輔助化學氣相沉積系統

### 3-1.3 電感耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統 (Inductively-Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

本研究將使用電感耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統進行奈米線上的鍍膜，如圖 3-3。銅線圈將纏繞於石英爐管外部的前端部

分，將射頻電源接上銅線圈後，銅線圈上將產生一隨時間變換的電流並同時產生隨時間變化的磁場，而在腔體內部感應出與銅線圈相反方向的電場，利用感應出的電場來加速電子以便游離氣體分子。

此套系統將透過油封式機械幫浦(Rotary Pump)進行粗抽，使腔體壓力下降至  $10^{-2}$  torr 左右，再啟動渦輪分子幫浦(Turbo Molecular Pump)抽到  $10^{-6}$  torr，進行奈米線上的鍍膜。

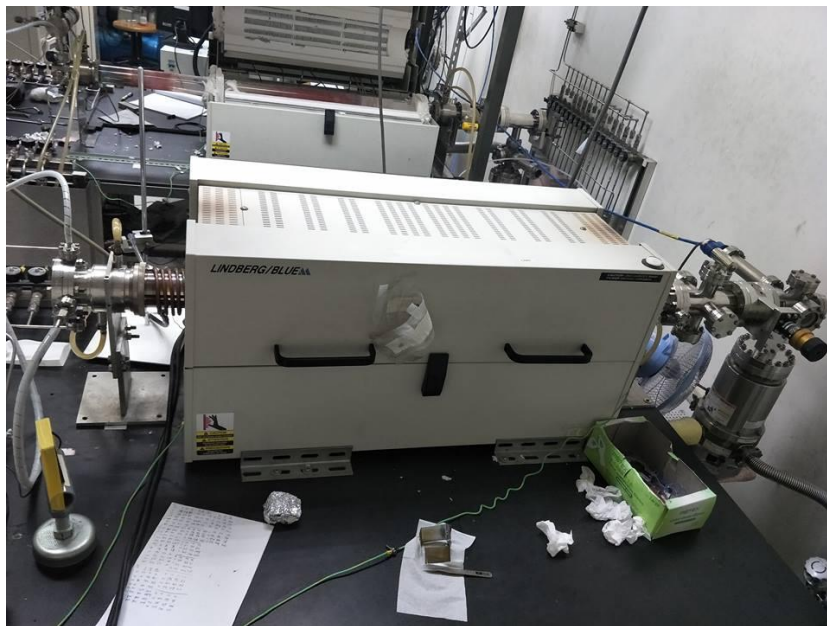


圖 3-3 電感耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統

### 3-1.4 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)

本研究以型號 JEOL JSM-6500F 的熱場發掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope)，如圖 3-4 觀察矽奈米線

形貌。場發射掃描式電子顯微鏡具有高影像解析度，其試片製作較簡單，不傷試片，可在低壓下操作，解析度可達奈米尺度且景深長，在觀察材料表面形貌上非常清楚而容易，是目前被廣泛利用在顯微結構分析的儀器。掃描式電子顯微鏡一般由電子槍產生電子束，經過若干組電磁透鏡，將電子數聚焦成一微小電子束，遮蔽孔徑可選擇不同尺寸的電子束，電子束照射在樣品上，會產生二次電子、背向散射電子、特性 X 光、陰極發光...等。掃描式電子顯微鏡主要是偵測二次電子及背向散射電子，若加裝 EDS 或 WDS 則可偵測特性 X 光作試片元素成分分析。



圖 3-4 JEOL JSM-6500F 熱場發掃描式電子顯微鏡

### 3-1.5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron microscope)

為了觀察矽奈米線內部的原子排列情況，SEM 已經無法滿足我們的需求。而穿透式電子顯微鏡可以幫助我們了解材料內部結構、原子排列情況等等。本研究使用的穿透式電子顯微鏡，型號為 JEOL JEM-2100 高解析度穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope)。穿透式電子顯微鏡可提供高能量電子束來穿透樣品，利用電子束與材料內部的電子進行交互作用所產生的直射電子(Transmitted Electron)或是彈性散射電子(Elastic Scattered Electron)進行成像。本研究將透過 200 KV 的加速電壓來提供電子束能量，並將電子束聚焦於矽奈米線上，觀察奈米線的表面形貌、奈米線的結晶性以及原子排列情況，同時利用能量色散 X 射線光譜儀(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)進行矽奈米線的元素分析。

### 3-1.6 拉曼散射光譜(Raman)

圖 3-5 為拉曼散射光譜儀器，拉曼的原理是光波照射到物質時，會產生光散射現象，少部分因非彈性碰撞產生的螢光和拉曼散射。非彈性散射為當分子離開不穩定態時，如果是一個激發的震動態，即散射的光子能量與入射光子能量間有一能階差( $\Delta E$ )，此時入射光頻率與



散射光頻率不同。由於拉曼散射與物質內部原子、分子的振動密切相關，因此可由拉曼散射光譜中推測出物質內原子、分子振動狀況。

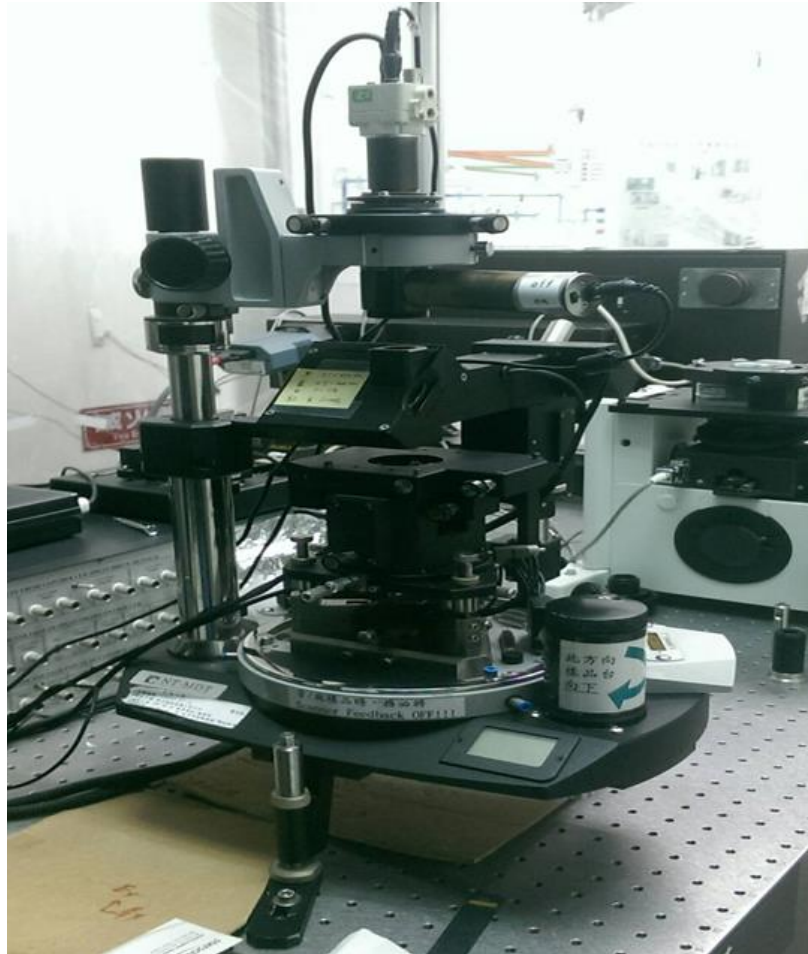


圖 3- 5 拉曼散射光譜

### 3-1.7 橢圓儀(Spectroscopic Ellipsometry , SE)

本研究中為了要了解氫化非晶矽與  $n^+$  氫化非晶碳化矽薄膜的品質，我們將透過橢圓儀進行光學量測，如此可以得到薄膜厚度與材料能隙，進一步鑑定我們的鍍膜品質。橢圓儀是利用雷射光入射樣品，

並收集薄膜反射的光，而反射出來的光會因薄膜厚度產生偏振光與相位的變化，從中可以得之薄膜的消光係數、折射率等參數。在量測時會改變四次雷射光入射的角度，得到四筆數據，接下來在透過軟體建構材料結構模型，並擬合這些數據，當擬合的數據與量測到的數據吻合時則可得到薄膜的厚度、能隙等資訊，作為分辨薄膜品質好壞的依據。

## 3-2 實驗操作

### 3-2.1 樣品準備

首先將矽、不鏽鋼、鋁基板浸泡在丙酮溶液中，並以超音波振盪器震 10 分鐘，目的在於去除樣品表面油漬。接著浸泡在去離子水中，以超音波振盪器震 10 分鐘，去除樣品表面殘留的丙酮溶液。接著浸泡在異丙醇溶液中，以超音波振盪器震 10 分鐘，接著再浸泡在去離子水中，以超音波振盪器震 10 分鐘，去除樣品表面殘留的異丙醇，再以氮氣槍吹乾樣品，接著將矽基板用氫氟酸溶液(Hydrogen Fluoride, HF) 清洗至不沾水，用於去除基板表面的原生氧化層。最後再以氮氣槍吹乾基板。



清洗完基板後，我們將不同種類基板放入電子束蒸鍍機中蒸鍍鎵奈米顆粒來當作我們成長矽奈米線的觸媒。

### **3-2.2 合成筆直直立 p-type 矽奈米線陣列**

本研究使用電容耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統與金屬觸媒催化合成之方法與化學氣相沉積法成長具有單晶結構與錐狀形貌之 p 型矽奈米線。

### **3-2.3 鍍本質非晶矽與非晶碳化矽薄膜**

本研究使用電感耦合式射頻電漿輔助化學氣相沉積系統與化學氣相沉積法鍍上本質氫化非晶矽薄膜與氫化非晶碳化矽薄膜

## 第四章 研究結果與討論

### 4-1 氫電漿退火對鎵觸媒之影響

本研究使用鎵作為合成 p-type 矽奈米線的觸媒，因此對於觸媒的活化我們做了初步的分析。在圖 4-1(a)可以觀察到鎵觸媒在沒有電漿退火的條件下並沒有任何變化，但從圖 4-1(b)中我們發現當觸媒在氫電漿退火的環境下長出沒有方向性的線狀形貌，我們推測是鎵觸媒外層的氧化層被氫離子反應掉形成水被抽離，因此鎵觸媒產生一個缺口使裡面未氧化的鎵自催化長出鎵奈米線。

### 4-2 改變退火時間合成之矽奈米線

在確認鎵觸媒經過氫電漿退火後，鎵觸媒會自催化長出一節鎵的奈米線，因此我們將針對退火時間的長短來觀察鎵奈米線的變化。表 4-1 為此次成長奈米線的條件，我們將退火時間分成 30 分鐘與 1 分鐘，退火完後通入矽甲烷( $\text{SiH}_4$ )成長 1 小時的矽奈米線。從圖 4-2 與圖 4-3 中我們可以看到矽奈米線為錐狀形貌，同時也發現矽奈米線前端皆有一段長約 100 nm 的鎵觸媒，而從 SEM 的觀察中並沒有發現縮短退火時間可以減短矽奈米線前端的鎵觸媒。

### 4-3 電極距離對矽奈米線之筆直度影響

對於矽奈米線的形貌我們要合成出筆直直立的矽奈米線，因此筆直度是我們需要進行優化的部分。表 4-2 為合成矽奈米線的製程條件，從圖 4-4 與圖 4-5 的俯視圖可以看到電極距離 6 cm 所合成出的矽奈米線較為歪斜，而電極距離 2 cm 的樣品可以看到點狀的形貌，此為較筆直的矽奈米線。而圖 4-4 與圖 4-5 的顯面圖則可明顯地觀察到電極距離 2 cm 的矽奈米線相當的筆直，這是由於電極距離變近所形成的自偏壓變大也使得電場增強，因而較容易合成出筆直直立的矽奈米線，但其中彎曲的矽奈米線我們推測是由於電場強度被旁邊較高的矽奈米線影響關係，導致電場變弱無法長直。

### 4-4 溫度調變對矽奈米線形貌影響

另一個可能會影響矽奈米線形貌的因素則是溫度，溫度對於矽奈米線成長的速度以及彎曲程度皆有影響，因此我們將改變製程溫度來探討矽奈米線形貌的影響。表 4-3 為調變溫度的製程條件，從圖 4-6 的顯面圖我們觀察到矽奈米線的表面較為粗糙，而圖 4-7 的顯面圖中矽奈米線的表面則相對比較平滑，從這個現象我們推測溫度較低的時

候原子的動能較低的關係，矽奈米線在側向成長的原子排列會較為雜亂，而原子沒有足夠的動能可以移動在合成矽奈米線時也會較為雜亂彎曲。因此在製程溫度 550 °C 時，我們可以長出筆直度較佳的矽奈米線。

#### 4-5 氬氣流量對矽奈米線的彎折度變化

為了在製程過程中可以維持電漿的穩定性，我們將通入氬氣來輔助解離氣體分子，而經過氣體流量的測試至少要通入 50 sccm 的氬氣才可維持穩定的電漿，然而氬氣的流量過高則會影響矽奈米線的形貌。從圖 4-8 與圖 4-9 的顯面圖可以看到，當提高氬氣流量後矽奈米線的彎曲程度增加了，我們認為雖然氬氣可以維持穩定的電漿，但由於氬氣的原子序較大的關係同時具有轟擊矽奈米線的效果，因此我們將選用最低的氬氣流量來合成矽奈米線。

#### 4-6 矽奈米線之熱探針量測

為確認我們所合成出的矽奈米線是 p 型摻雜，因此將透過熱探針的方式進行量測。我們將樣品放置於鋁基板上作為下電極，將三用電表的其中一端放置於樣品上，另一端放置在鋁基板上，如圖 4-10 所

示，當鋁基板下方的 hot plate 加熱時矽奈米線中的電子電洞將會上下分離，因此我們可以透過三用電表量測到電壓變化。為確認電壓的正負變化是否正確，會先量測 p-type 矽晶圓的熱探針結果，根據我們的量測結果顯示矽奈米線為 p-type 矽奈米線。

#### 4-7 矽奈米線之結構鑑定

圖 4-11 為矽奈米線的 TEM 圖，其中我們可以看到矽奈米線內部的原子排列情形，內部的原子排列是屬於單晶的排列方式，從繞射圖中可以看到清晰的繞射點，因此我們可以確定矽奈米線為單晶結構。

#### 4-8 氫化非晶矽薄膜 Raman 光譜量測

對於氫化非晶矽薄膜的分析，我們將鍍在玻璃基板上的氫化非晶矽薄膜的樣品利用拉曼散射光譜樣品進行量測。從圖 4-12 中可以看到 Raman shift 在  $480\text{ cm}^{-1}$  有一個波峰的起伏，這個地方是非晶矽的訊號，但由於下層的基板是玻璃基板，因此 Raman shift 在  $1000\text{ cm}^{-1}$  以後的部分會有大量的基板背景訊號。

#### 4-9 氫化非晶矽薄膜橢圓儀分析

圖 4-13 為氫化非晶矽薄膜的橢圓儀量測，透過四個角度的反射光譜進行擬合分析可以得知薄膜的能隙，經過擬合後能隙約為 1.6 eV，而將鍍膜厚度除以時間後得知鍍率為 1.052 nm/min。

#### 4-10 n<sup>+</sup>氫化非晶碳化矽薄膜 Raman 光譜量測

同樣的，為瞭解薄膜的品質與元素鍵結的分析，我們將鍍於玻璃基板上的 n<sup>+</sup>氫化非晶碳化矽薄膜進行拉曼散射光譜進行量測。從圖 4-14 中我們觀察到同樣 Raman shift 在 480 cm<sup>-1</sup> 有一個波峰，此為非晶矽的訊號，而 Raman shift 在 800 cm<sup>-1</sup> 左右也有訊號，對照 R. K. Tripathi 等人所研究的結果顯示此波峰是矽與碳鍵結的訊號，但另一個不一樣的地方是 Raman shift 在 1425 cm<sup>-1</sup> 應該要量測到碳與碳的鍵結，而在我們的樣品中卻沒有量到，我們認為是因為玻璃的背景訊號把碳與碳的鍵結訊號蓋住了，因此在拉曼散射光譜的結果中僅能看到非晶矽與碳矽鍵的訊號。

#### 4-11 n<sup>+</sup>氫化非晶碳化矽薄膜橢圓儀分析

同樣地，圖 4-15 為利用橢圓儀量測到 n<sup>+</sup>氫化非晶碳化矽薄膜的能隙大約為 2.089 eV，而鍍率約為 1.831 nm/min，根據文獻上的文獻顯示我們所量測到的薄膜能隙與理論值相當接近。

#### 4-12 PIN 結構之薄膜厚度量測

對於矽奈米線外層鍍膜的厚度我們將透過 TEM 進行分析，圖 4-1 為矽奈米線中段的部分，可以看到矽奈米線表面有粗糙的情況，這是由於利用 PECVD 成長矽奈米線時，側向成長的速度相當快，但相對的矽奈米線表面的原子排列會變得相當不整齊，因此表面可能會形成多晶或非晶的型態。而從原子影像圖中可以看到多晶與單晶的部分是矽奈米線的部分，非晶的部分則是由氫化非晶矽薄膜與 n<sup>+</sup>氫化非晶碳化矽薄膜所組成，由於兩層皆是非晶矽膜因此不易分辨兩層的界線在何處，而兩層非晶矽層的厚度大約是 15~20 nm 左右。

#### 4-13 不同基板合成之矽奈米線

為了解不同基板對於合成矽奈米線的影響，因此我們選用了矽基板、鋁基板以及 304 不鏽鋼作為變因，並探討合成出的矽奈米線形貌。從圖 4-17 中可以看到在筆直度方面 304 不鏽鋼基板所成長之矽奈米線較差，我們認為是因為基板的形貌較不平整，因此合成出的矽奈米線有許多高低不一的形貌。而從圖 4-18 中我們發現鋁基板所合成之矽奈米線有一個生長的方向性，這測試受到樣品位置剛好受到電場變化較大的影響所產生的方向性。圖 4-19 與圖 4-20 則分別為在矽奈米線上鍍上氫化非晶矽與  $n^+$  氫化非晶碳化矽薄膜的 SEM 俯視圖及側面圖。

#### 4-14 矽奈米線太陽能電池之暗電流量測

圖 4-21 為矽奈米線太陽能電池的暗電流特性曲線，從圖中可以看到大約在 5 V 時電流開始有明顯的上升，而透過上升的斜率做出一條斜直線交於 X 軸則此電壓為起始電壓，此電壓大約是 5.8 V，然而我們的 PIN 結構較為複雜且能隙較大，因此矽奈米線與薄膜的能隙計算出來大約為 5.7 eV，因此與量測結果相當符合。



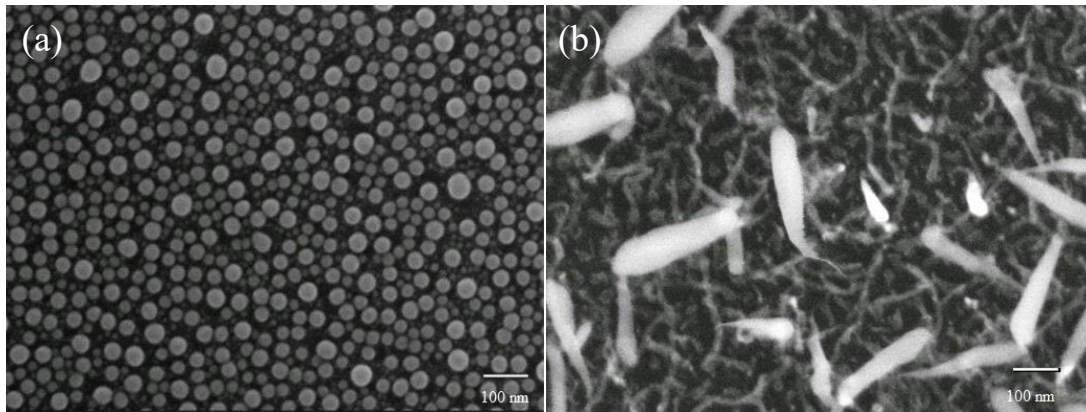


圖 4-1 鎂觸媒經氫電漿退火變化前後(a)鎂觸媒未經退火(b)鎂觸媒經退火 10 分鐘後

表 4-1 氫電漿退火 30 分鐘之製程條件

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	Temp. (°C)	Process Time (min)	Annealing Time (min)
50	200	4	30	550	60	30

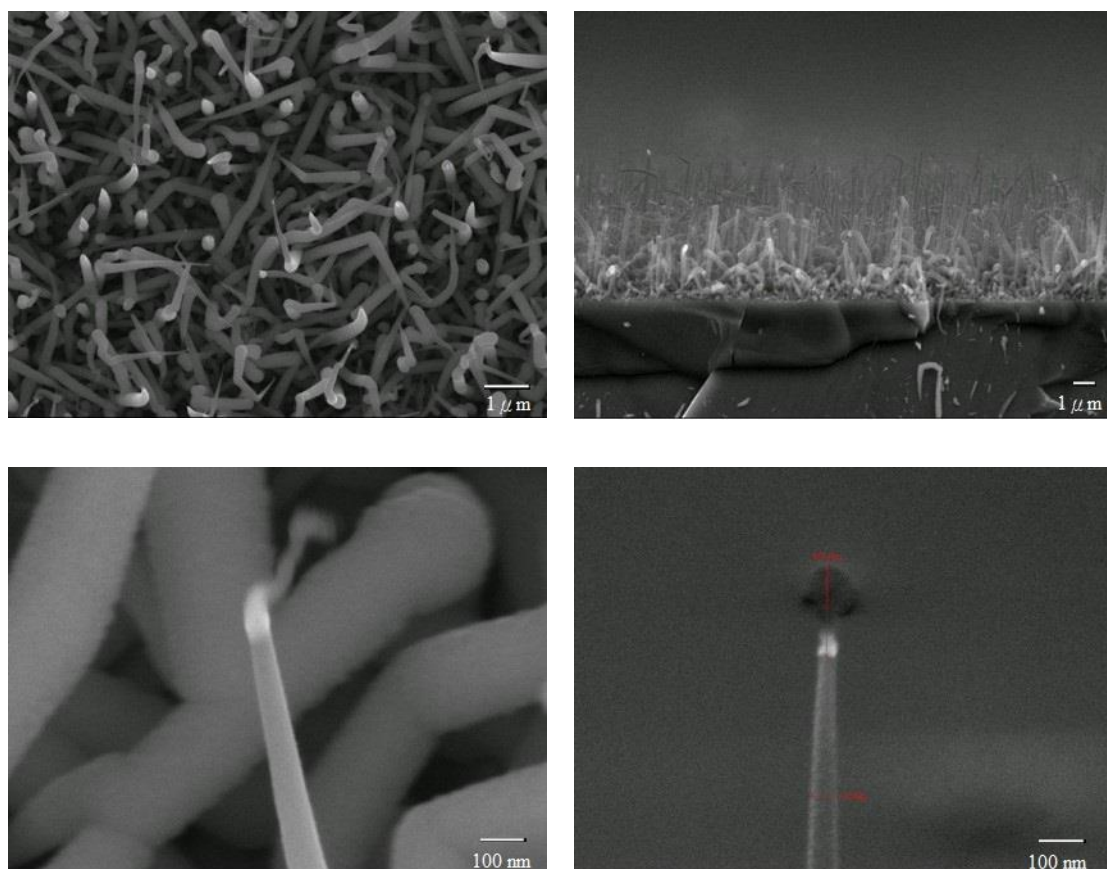


圖 4-2 氫電漿退火 30 分鐘之矽奈米線 SEM 影像圖

表 4-2 氫電漿退火 30 分鐘之製程條件

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	Temp. (°C)	Process Time (min)	Annealing Time (min)
50	200	4	30	550	60	1

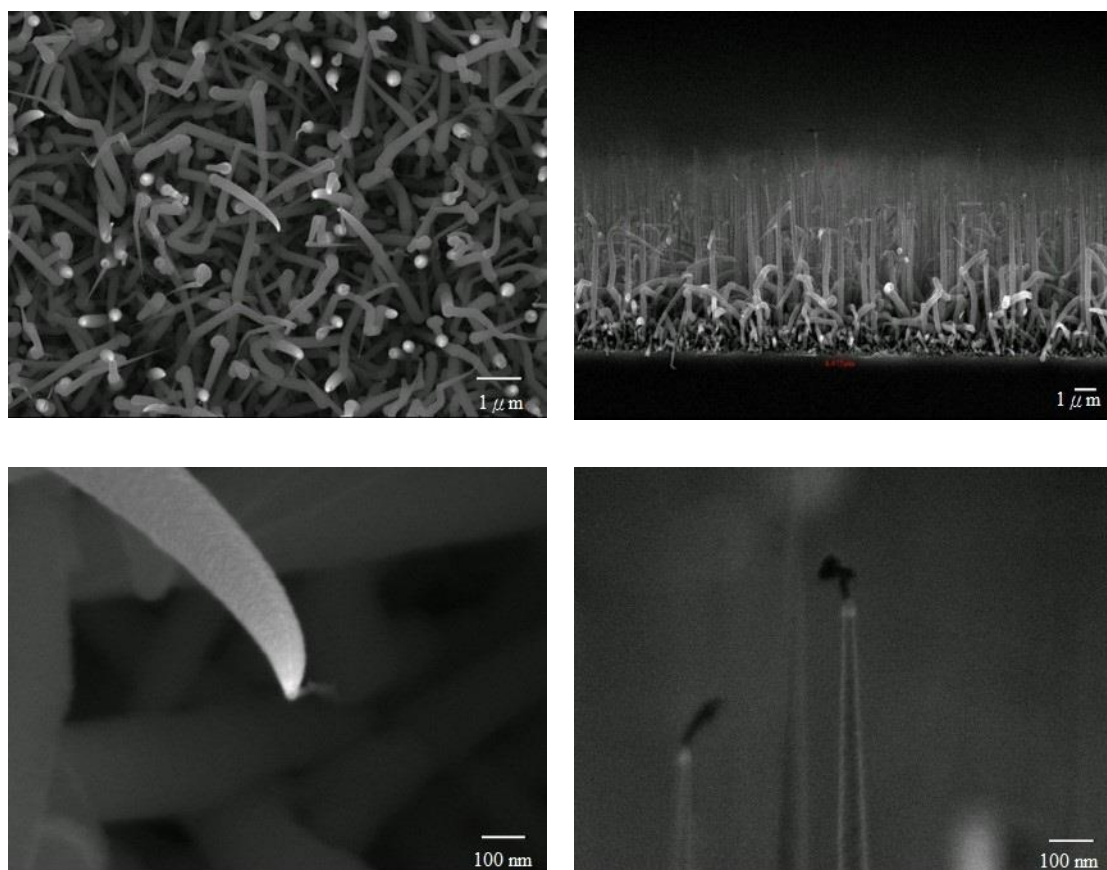


圖 4-3 氫電漿退火 1 分鐘之矽奈米線 SEM 影像圖

表 4-3 電極距離 6cm 實驗參數

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	Temp. (°C)	Process Time (min)	Annealing Time (min)	電極距離 (cm)
50	200	4	30	550	60	60	6

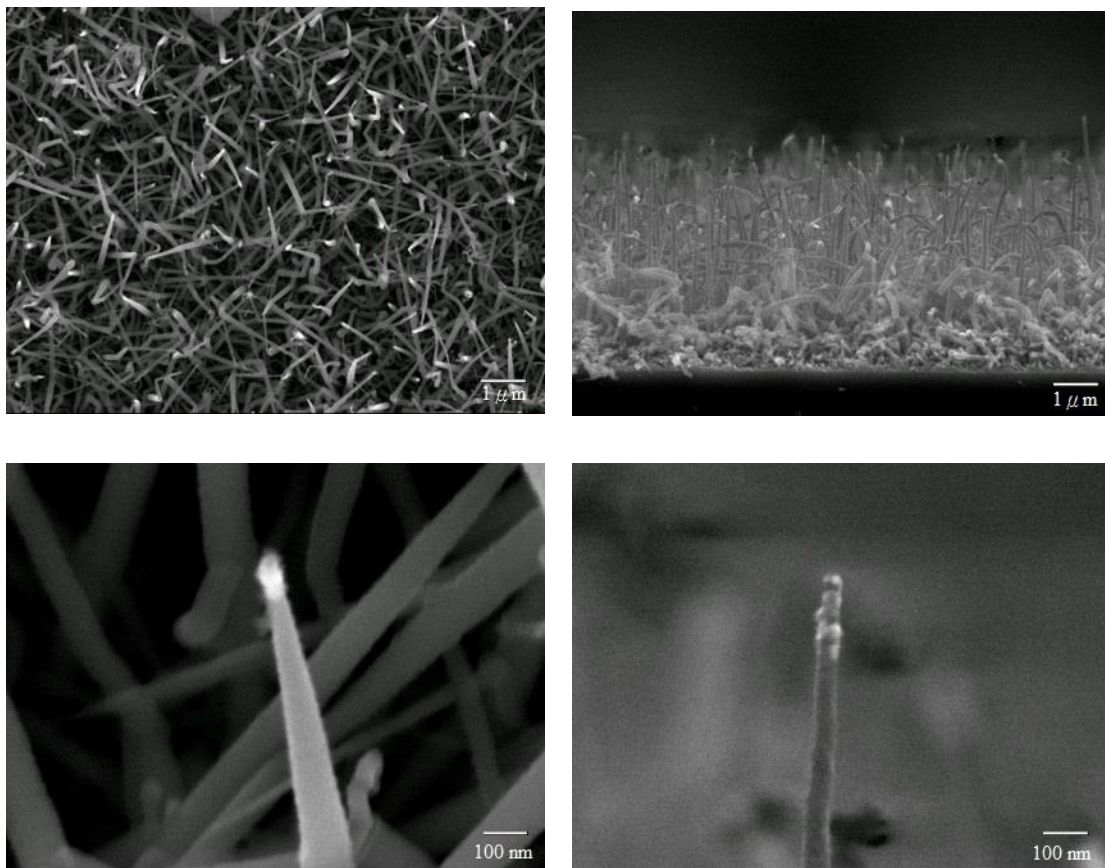


圖 4-4 電極高度 6 cm 之矽奈米線 SEM 影像圖

表 4-4 電極距離 2cm 實驗參數

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	Temp. (°C)	Process Time (min)	Annealing Time (min)	電極 距離 (cm)
50	200	4	30	550	60	60	2

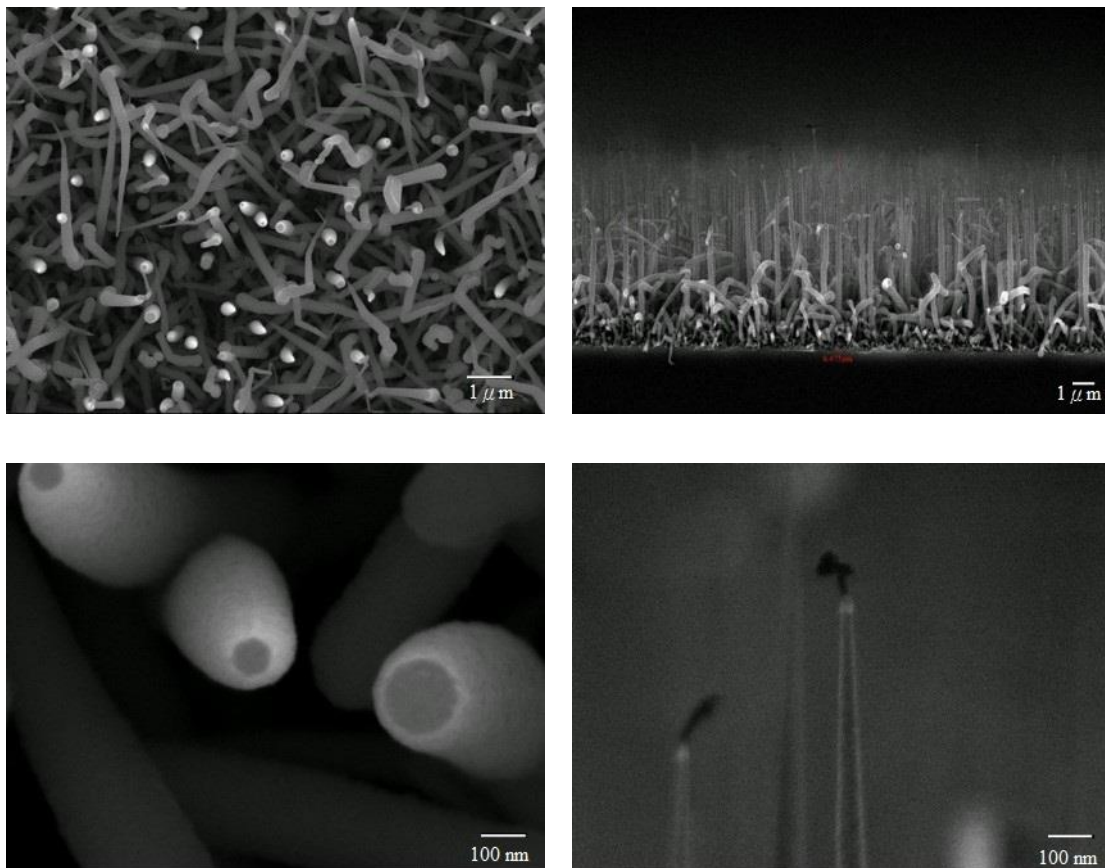


圖 4-5 電極高度 2 cm 之矽奈米線 SEM 影像圖



表 4-5 成長矽奈米線溫度為 500°C 實驗參數

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	電極 距離 (cm)	Process Time (min)	Annealing Time (sec)	Temp. (°C)
50	200	4	30	1.7	60	10	500

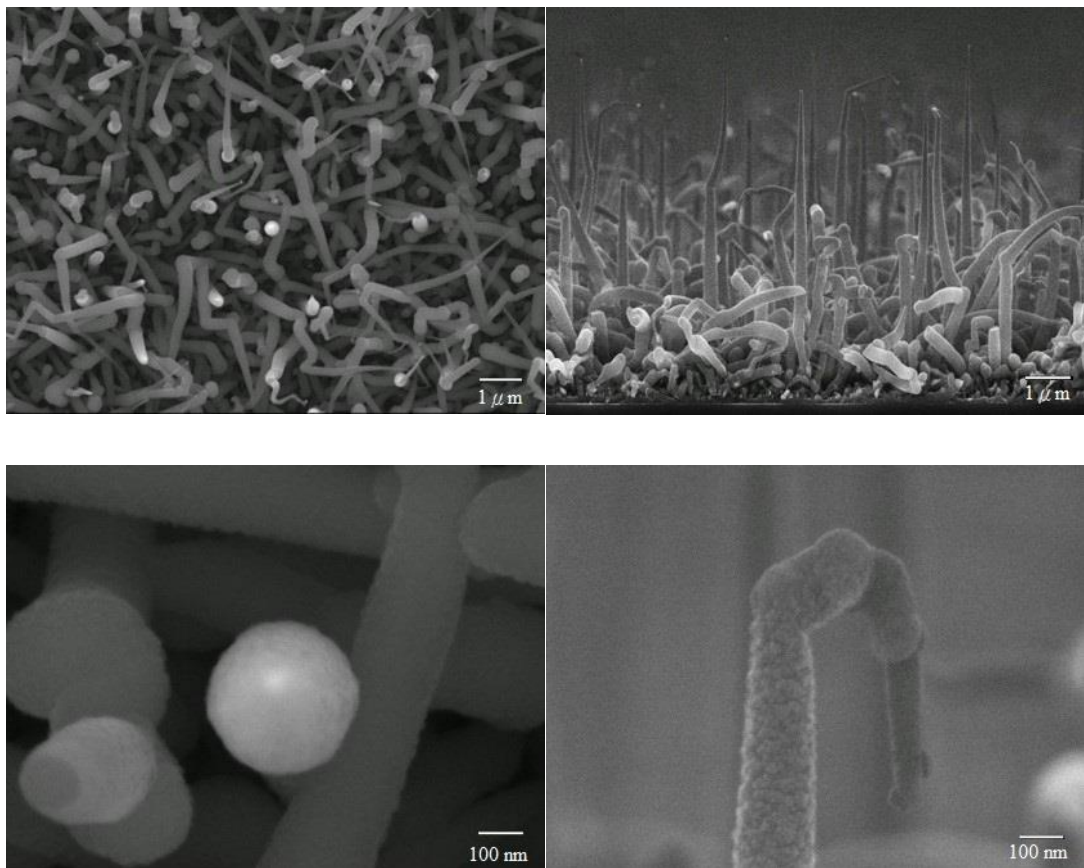


圖 4-6 成長溫度為 500°C 之矽奈米線 SEM 影像圖

表 4-6 成長矽奈米線溫度為 550°C 實驗參數

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	電 極 距 離 (cm)	Process Time (min)	Annealing Time (sec)	Temp. (°C)
50	200	4	30	1.7	60	10	550

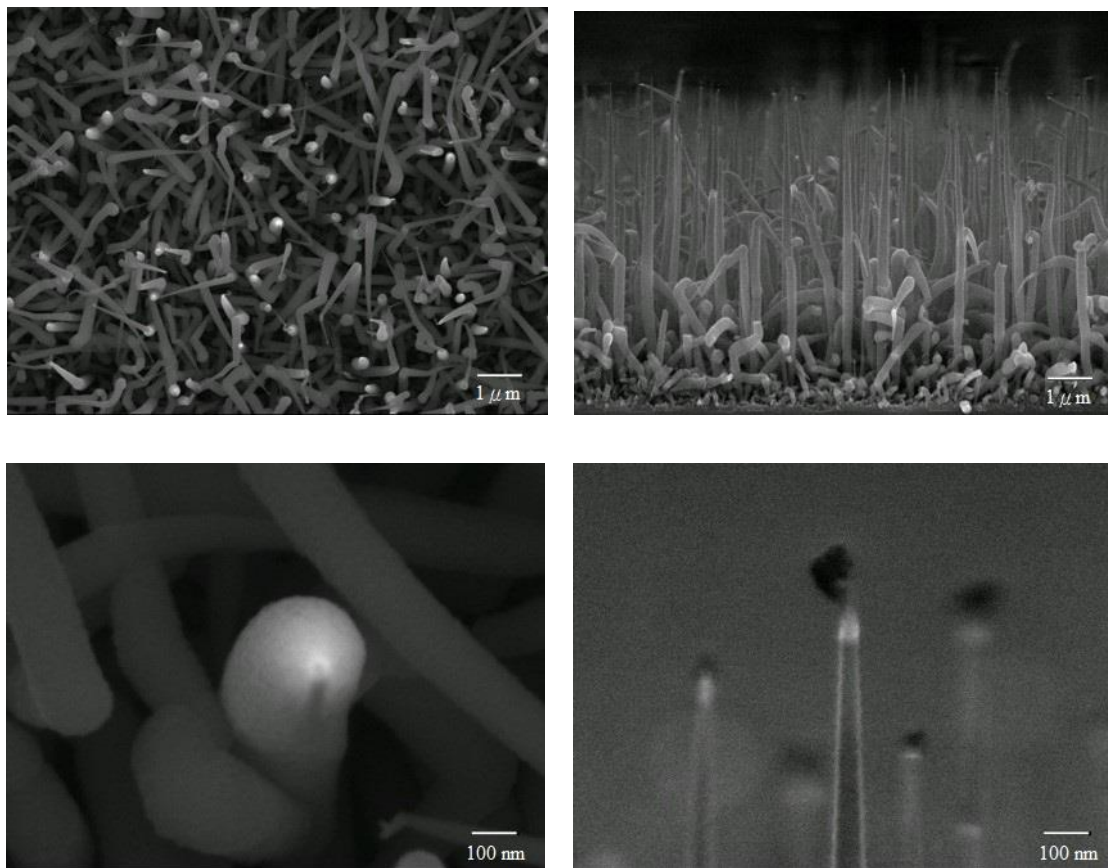


圖 4-7 成長溫度為 550°C 之矽奈米線 SEM 影像圖

表 4-7 改變製程氬氣流量 200 sccm 實驗參數

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	電極 距離 (cm)	Time (min)	Annealing Time (min)	Temp. (°C)
200	200	4	30	1.7	60	1	500

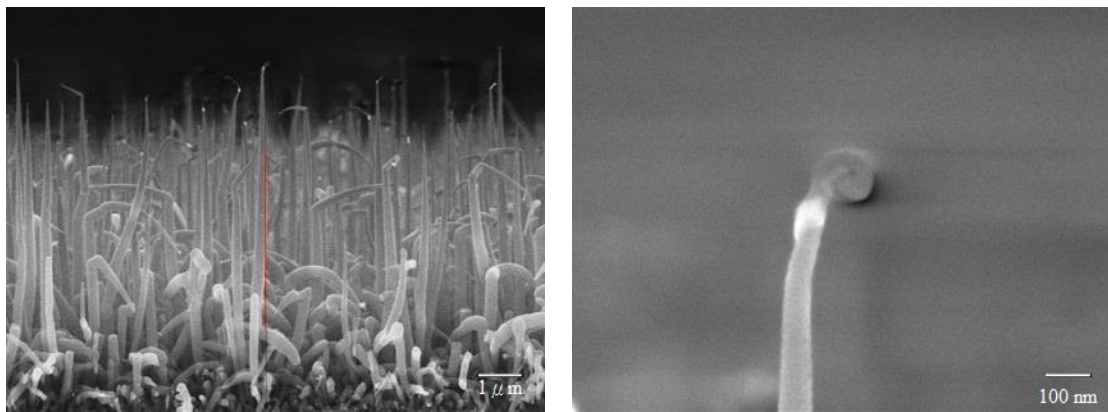


圖 4-8 製程氬氣流量為 200 sccm 之矽奈米線 SEM 影像圖



表 4-8 改變製程氬氣流量 50 sccm 實驗參數

Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF Power (W)	電極距離 (cm)	Process Time (min)	Annealing Time (min)	Temp. (°C)
50	200	4	30	1.7	60	1	500

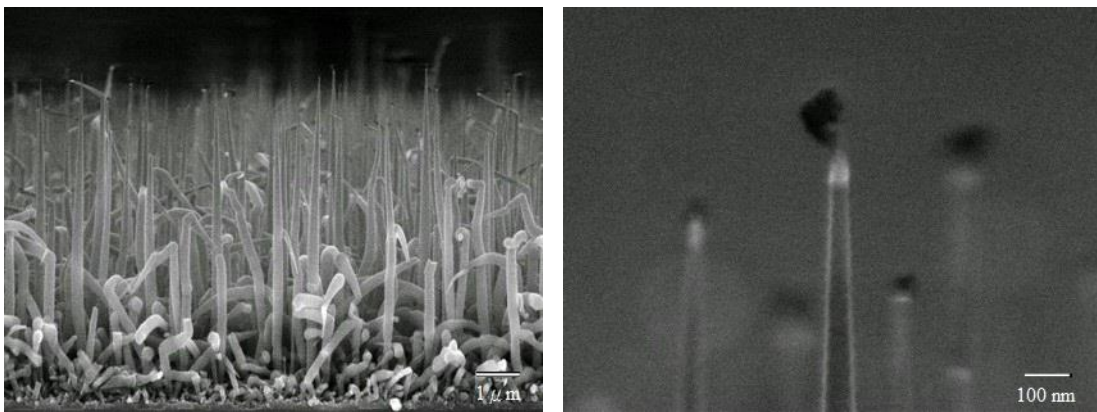


圖 4-9 製程氬氣流量為 50 sccm 之矽奈米線 SEM 影像圖

p-type 矽晶圓



p-type 矽奈米線

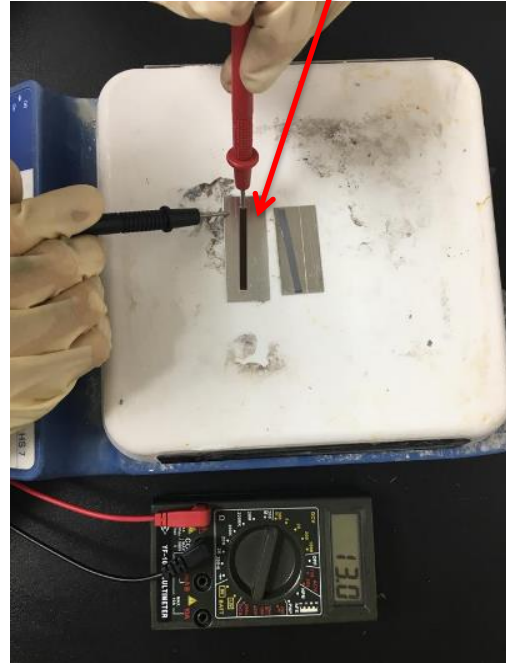


圖 4- 10 熱探針量測

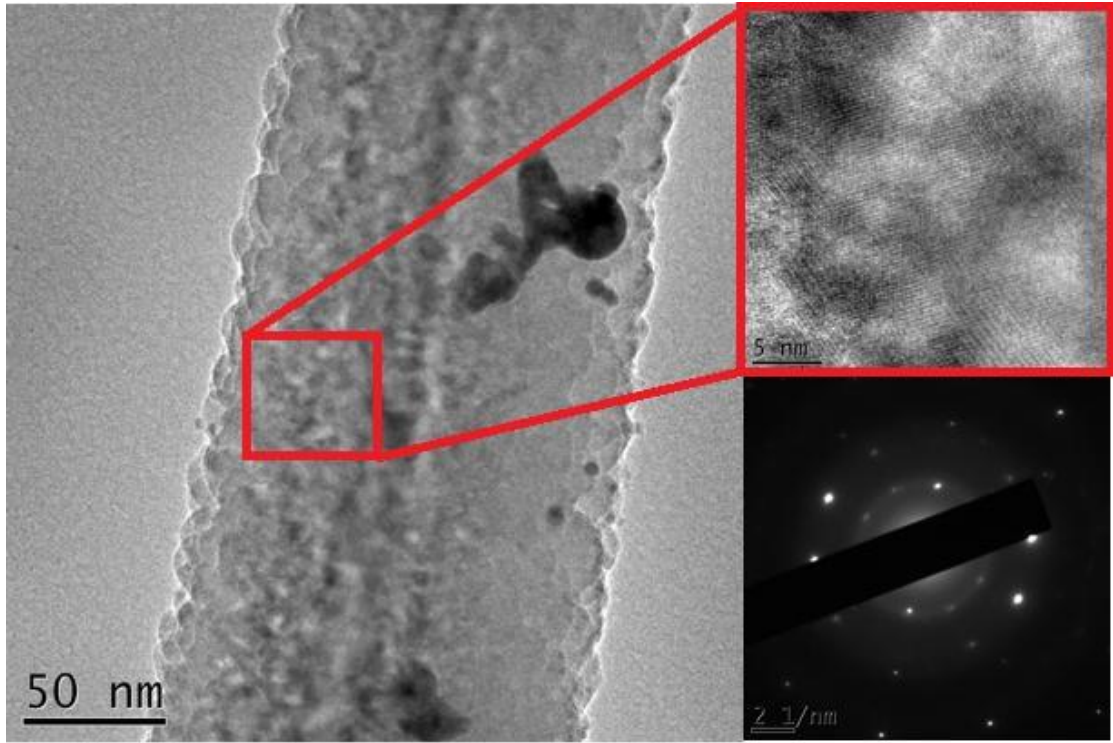


圖 4- 11 矽奈米線之 TEM 影像圖

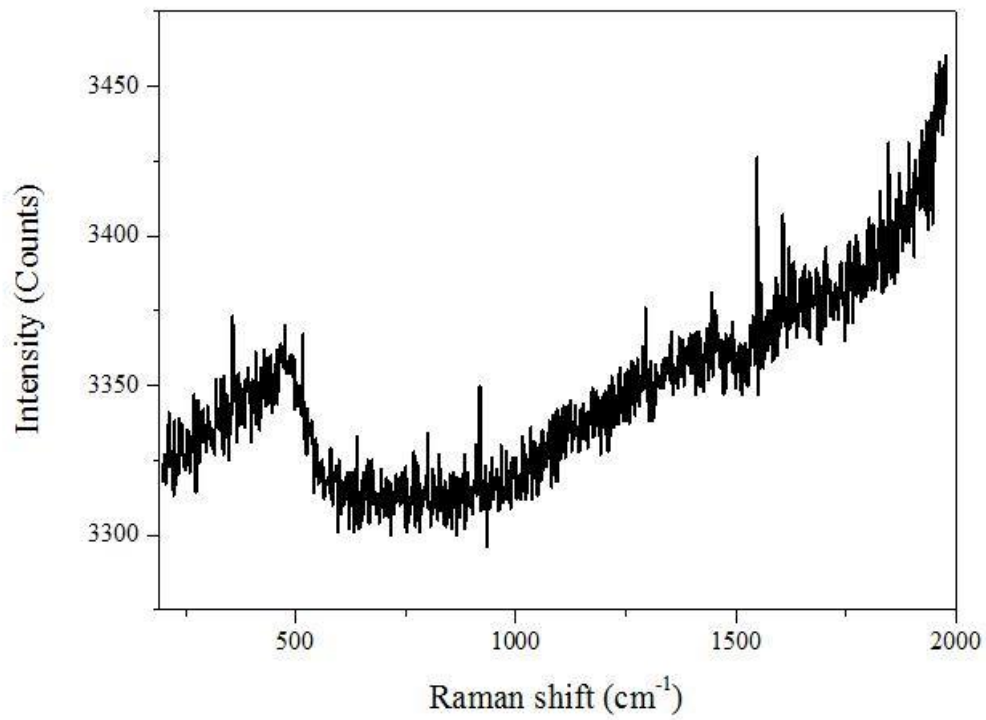


圖 4- 12 氫化非晶矽薄膜拉曼散射光譜圖

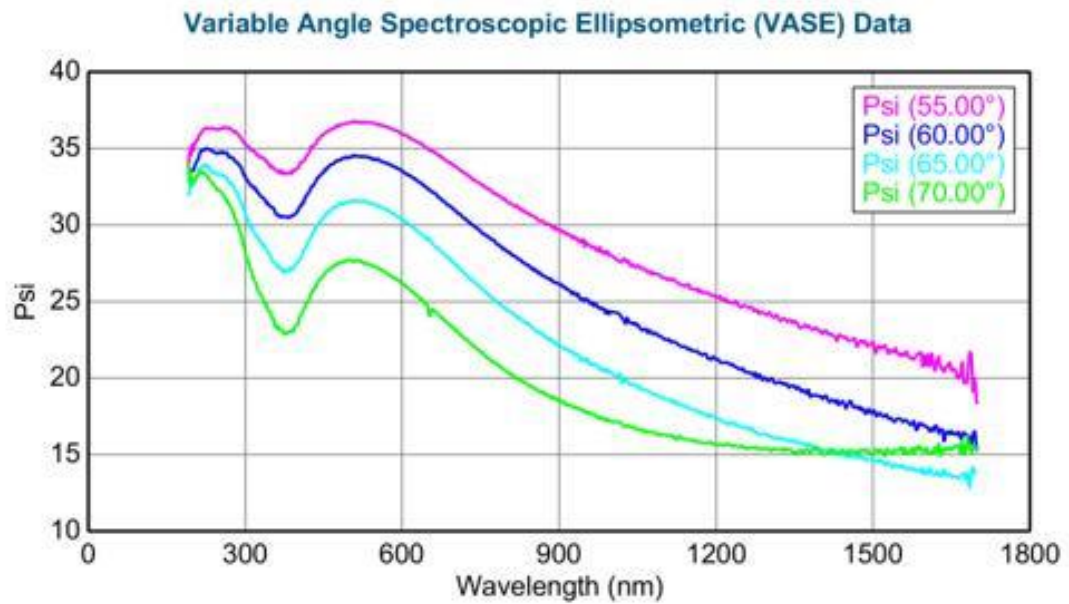


圖 4- 13 氫化非晶矽薄膜橢圓儀測量

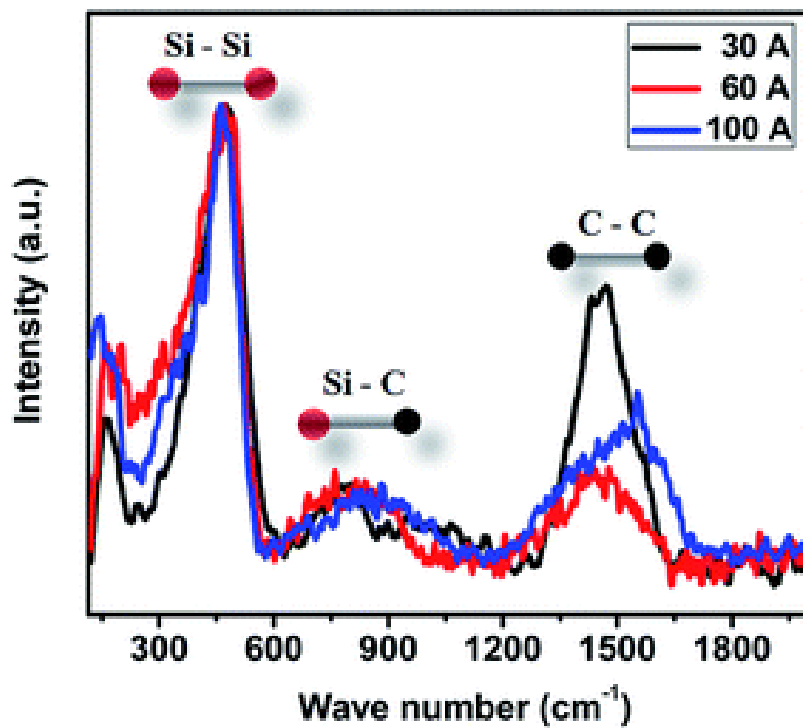
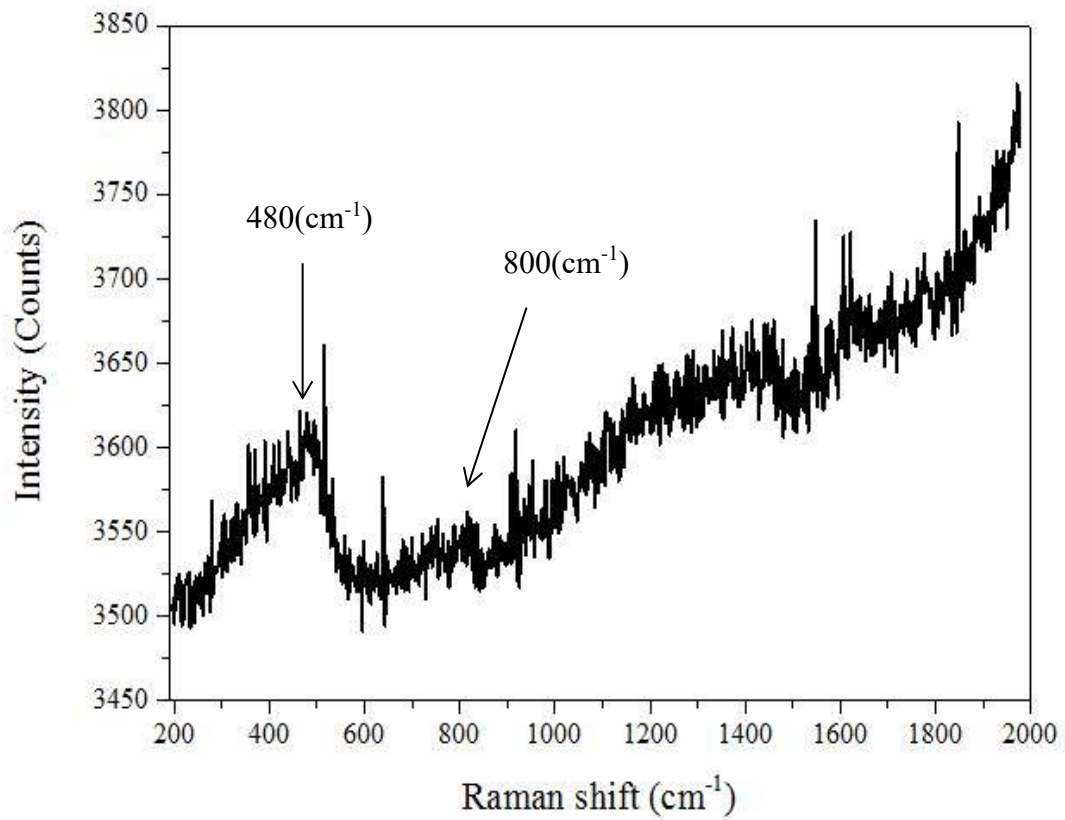


圖 4- 14  $n^+$ 氫化非晶碳化矽薄膜拉曼散射光譜

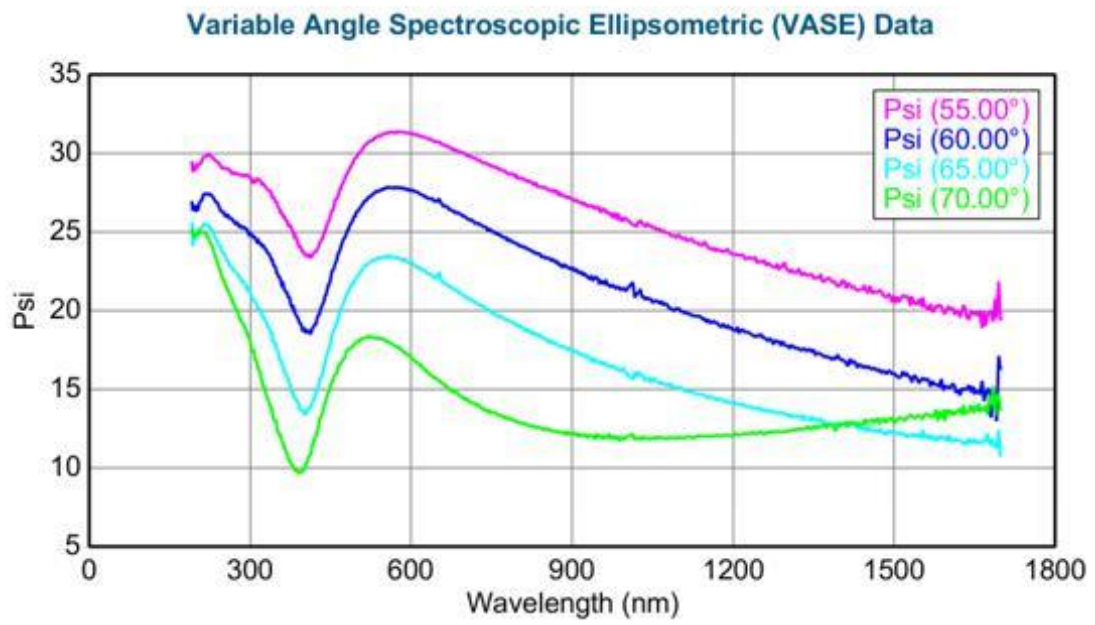


圖 4- 15 n<sup>+</sup>氮化非晶碳化矽薄膜橢圓儀量測

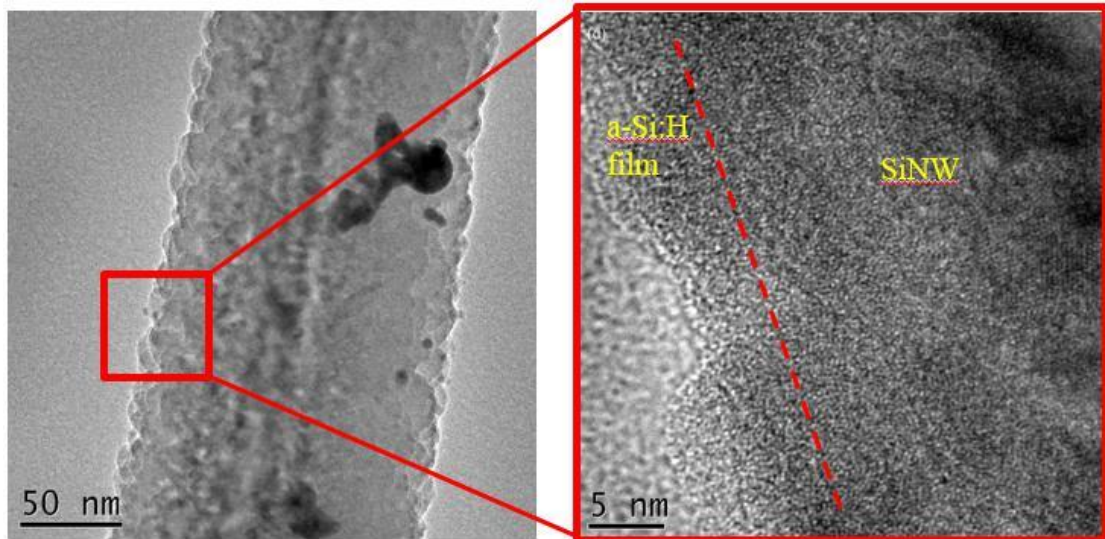


圖 4- 16 PIN 結構之 TEM 影像圖



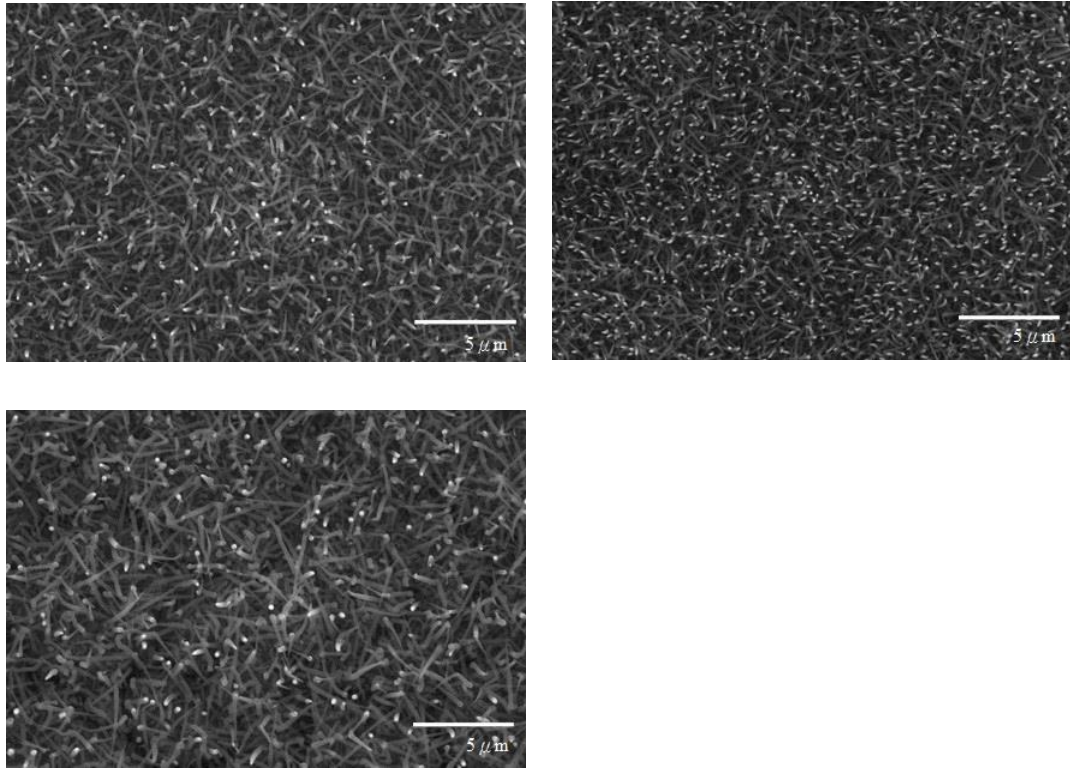


圖 4- 17 304 不鏽鋼基板成長矽奈米線之 SEM 俯視圖



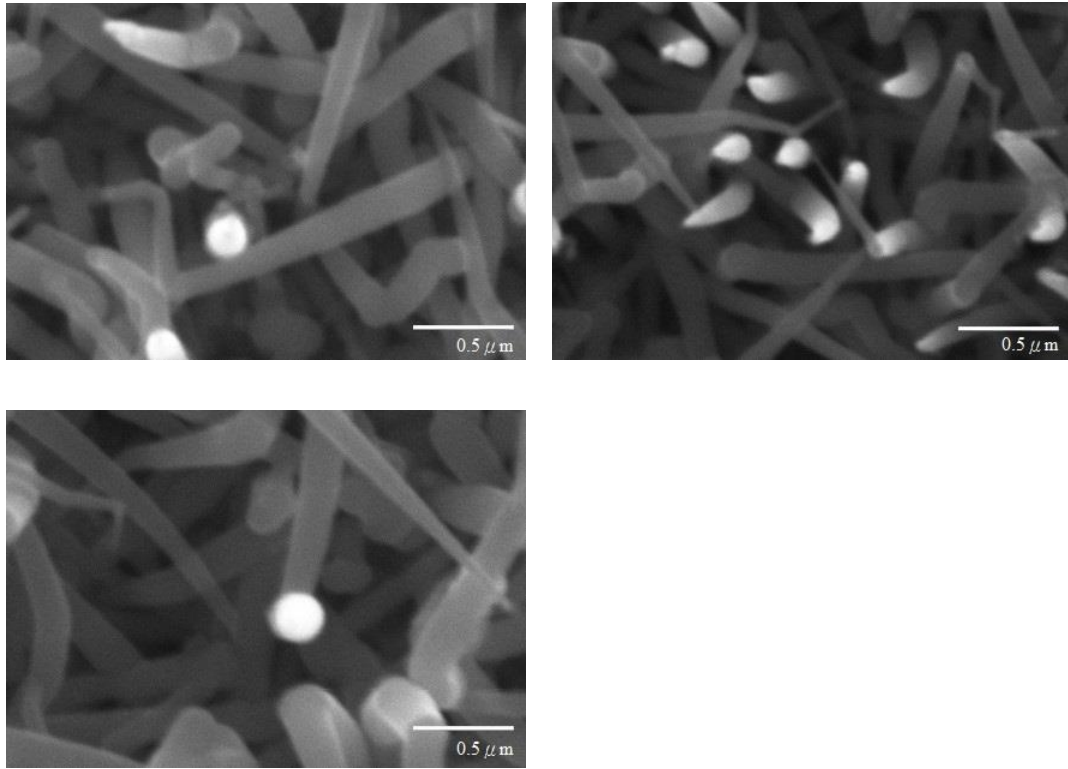


圖 4- 18 鋁基板成長矽奈米線之 SEM 俯視圖

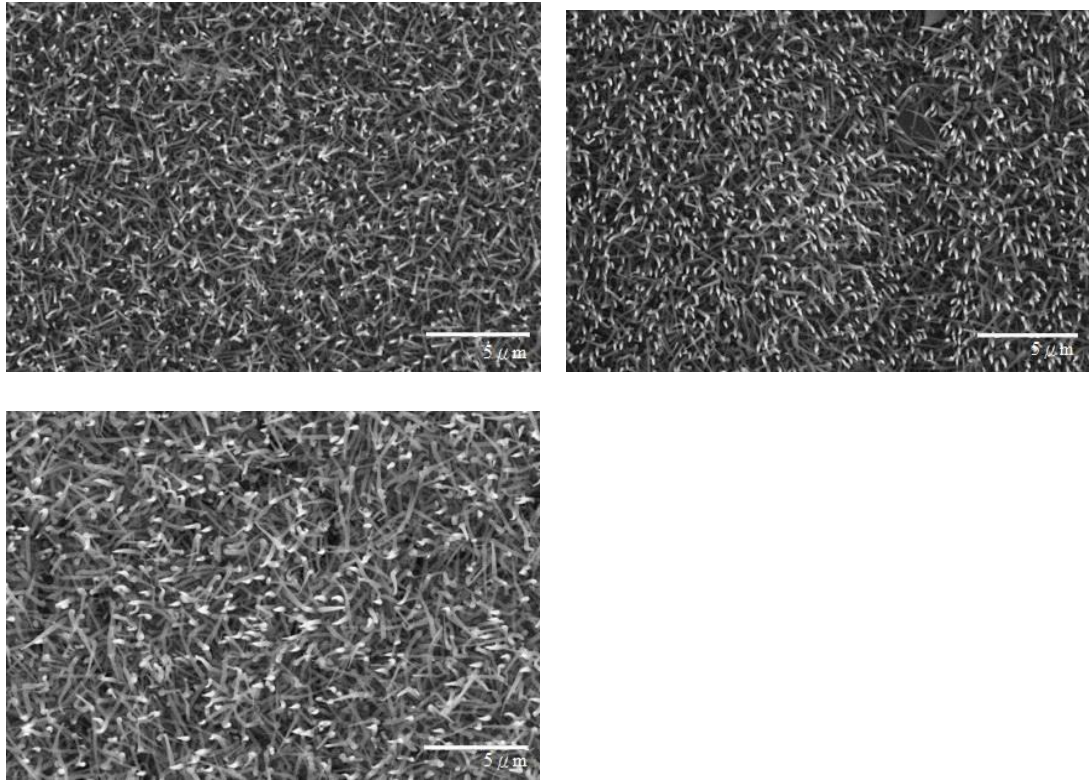


圖 4-19 矽奈米線上鍍上氫化非晶矽薄膜之 SEM 俯視圖

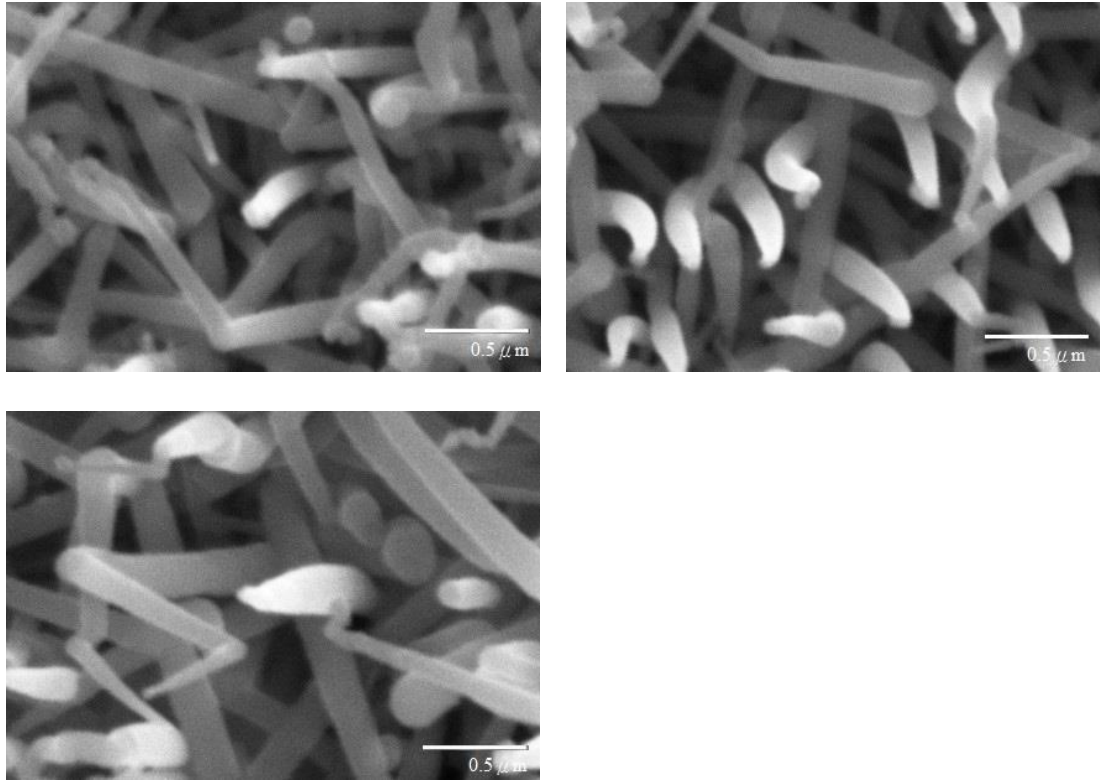


圖 4- 20 n<sup>+</sup> 氫化非晶碳化矽薄膜之 SEM 俯視圖

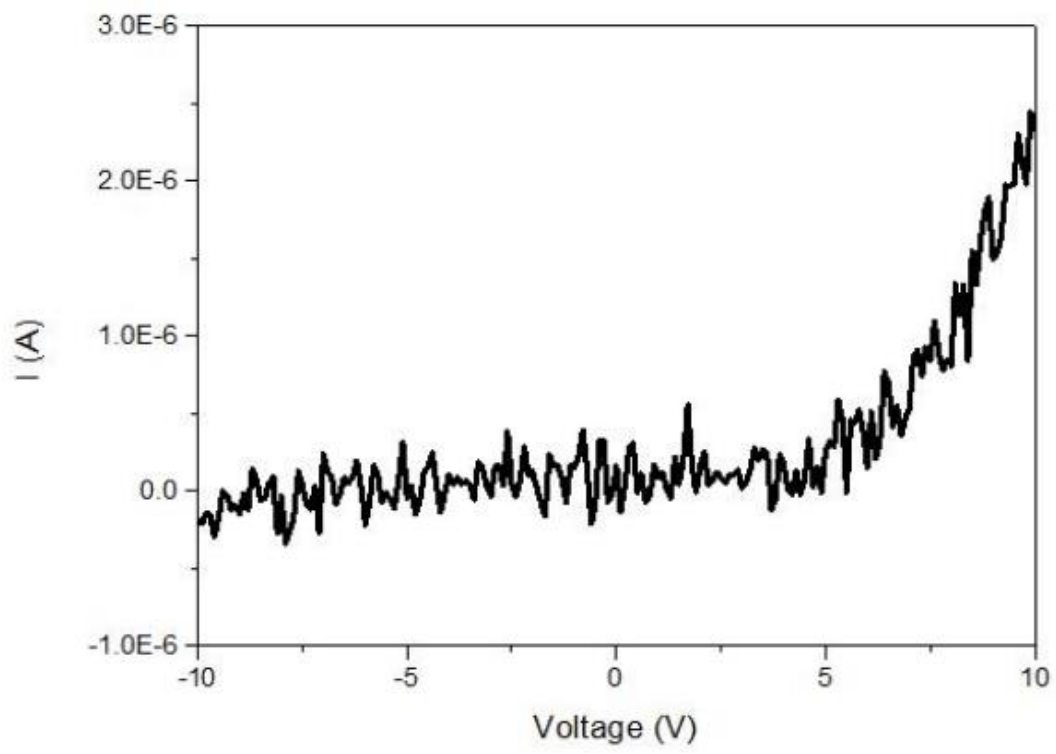


圖 4- 21 矽奈米線太陽能電池之暗電流量測

## 第六章 結論

在本研究中發現鎵觸媒如果沒有經過氫電漿退火將無法順利催化合成矽奈米柱，我們推測主要是因為鎵觸媒經過電子束蒸鍍沉積會形成氧化層於鎵奈米顆粒表面上。

透過氫電漿退火的鎵觸媒成長矽奈米線，其退火時間可短至十秒鐘就會發生作用。

在實驗過程中，我們透過成長矽奈米線發現電極距離愈近自偏壓愈強，可合成出較筆直的矽奈米線。但電極過近會使電漿解離不穩定，所以我們會透過氫氣來幫助解離，然而氫氣雖然可以增加氫電漿的解離但卻會間接影響矽奈米線的筆直直立，在矽奈米線成長過程中因氫氣的離子轟擊效果容易造成矽奈米線會有彎曲轉折的現象。

在橢圓儀分析中，可以看出電感耦合式電漿輔助化學氣相沉積系統所沉積的本質氫化非晶矽薄膜能矽約為 1.6 eV，鍍率約為 1.052 nm/min。且使用電感耦合式電漿輔助化學氣相沉積系統所沉積的非晶碳化矽薄膜能矽約為 2.089 eV，鍍率約為 1.831 nm/min。

## 參考文獻

1. Kunta Yoshikawa, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu & Kenji Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nature Energy*, **2**, 17032, (2017)
2. Corsin Battaglia, Andres Cuevasb, and Stefaan De Wolfc, High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1552-1576, (2016)
3. Jia Zhu, Zongfu Yu, George F. Burkhard, Ching-Mei Hsu, Stephen T. Connor, Yueqin Xu, Qi Wang, Michael McGehee, Shanhui Fan, and Yi Cui, Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays, *Nano Lett*, **9**, 279-282, (2009)
4. Erik C. Garnett, Mark L. Brongersma, Yi Cui, and Michael D. McGehee, Nanowire Solar Cells, *Annual Review of Materials Research*, **41**, 269-295, (2011)
5. I Zardo1, L Yu, S Conesa-Boj, S Estrad´e, Pierre Jean Alet, J R¨ossler, M Frimmer, P Roca i Cabarrocas, F Peir´o, J Arbiol, J R Morante and A Fontcuberta i Morral, Gallium assisted plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nanowires, *Nanotechnology*, **20**, 155602, (2009)
6. Soumyadeep Misra, Linwei Yu, Martin Foldyna, Pere Roca i Cabarrocas, High efficiency and stable hydrogenated amorphous silicon radial junction solar cells built on VLS-grown silicon nanowires, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **118**, 90-95, (2013)
7. Joseph D. Christesen, Xing Zhang, Christopher W. Pinion, Thomas A. Celano, Cory J. Flynn, and James F. Cahoon, Design Principles for Photovoltaic Devices Based on Si Nanowires with Axial or Radial p–n Junctions, *Nano Lett*, **12**, 6024-6029, (2012)

8. Sang Hyun Lee, X.-G. Zhang, Barton Smith, Sung Seok A. Seo, Zane W. Bell, and Jun Xu, ZnO–ZnTe nanocone heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 193116, (2010)