

東海大學物理學系
碩士論文

指導教授：蕭錫鍊 博士

合成溫度對錐狀矽奈米柱太陽電池特性之影響研究

Effect of Synthesis Temperature on the Characteristics of
Silicon Nanocone Solar Cell

研究生：張維棟

中華民國一〇二年七月三十一日

東海大學物理學系 碩士論文

論文題目

(中文) 合成溫度對錐狀矽奈米柱太陽電池特性之影響研究

(英文) Effect of Synthesis Temperature on the
Characteristics of Silicon Nanocone Solar Cell

指導教授：蕭錫鍊 博士

研究生：張維棟

中華民國一〇二年七月三十一日

誌謝

很感謝我的指導老師蕭錫鍊教授，老師在我的碩士班生涯中給了我很大的啟發，對於我們遇到問題，教會我們如何去尋找問題、解決問題、和思考問題，這些指導與鼓勵，無疑地給我很大的幫助，也很謝謝您這三年的指導，讓我能夠更成長與獨立，思路更佳的清晰。

謝謝實驗室的英儒學長，你在我軟爛的時候，叮嚀著我該開始著手工作了，而不是一味的逃避，希望你在天上能夠安祥開心；謝謝宗益學長、銘慶學長、奕松學長、尚耘學長在我懵懂無知剛踏入光電材料與元件物理實驗室時給了我一盞指路明燈，也謝謝宗益、銘慶、奕松學長們在跑模擬上的協助，讓我能更上一層樓；謝謝正庸不時的提點我課業與實驗上的盲點以及給我儀器上的協助、謝謝嘉琪在我沒人能談心舒壓解悶時，很耐心的聽我在耍白癡、謝謝簡老師實驗室的王帥、政德和王老師實驗室的明宏，我很懷念與一起呼吸新鮮空氣的men talk，也謝謝你們在Raman和XRD上的幫助；謝謝佩玟、樂樂兩個好學妹在我剛踏入實驗室時，教我實驗室的大小事與課業；我也感謝我的一群好學弟：祖齊、彥升、書維、紹唐、義閔、品翰、坤昇、偉綸、俊傑、仕傑，你們在我忙碌的時候，加入我的分析樣品團隊，幫我加油打氣，和陪著我打球解悶，以及偷偷當小眼睛，閃燈提醒我要被GANK了，謝謝你們大家；謝謝中興大學電機系江雨龍老師實驗室的泰照學長和大哲同學，謝謝你們在趕論文當中還空出時間幫我量測樣品，真的很謝謝你們。

謝謝我的好哥兒們：思宏、小音、小P、筱柔，謝謝你們陪著我舒壓解悶；謝謝允芄，你在我最忙的時間裡不時陪我聊天打氣，對著我說我一定OK的，謝謝你成為那個重要的人，讓我有撐下去的動力；

還有，謝謝在我碩士生涯曾經陪著我與讓我成長的大家，因為你們，才有今天的我。

最後，謝謝我的家人，我最親愛的爸媽，以及我的姐姐，今天的論文是靠著你們在我身後的支撐，我才能有無後顧之憂的往前跑，謝謝你們的幫助，還有，我愛你們。

摘要

本論文是以奈米柱陣列有良好的光吸收性與抗反射性，而錐狀形貌的結構有著比圓柱狀的結構更大的表面積，這對於合成出太陽光電池能有更好的轉換效率。藉由金屬觸媒催化合成於金屬薄片上成長錐狀矽奈米柱並製備成太陽光電池。

此篇研究藉由金屬觸媒(金/鎳/金)催化合成的方式配合低壓化學沉積系統成長錐狀矽奈米柱，並使用射頻濺鍍系統濺鍍氮化鈮薄膜於不銹鋼基板上，利用調變溫度來促使奈米柱達到單晶以及錐狀形貌，並調變製程氣體使錐狀矽奈米柱能形成p-n接面。

從系統性的實驗中發現溫度的提升對於錐狀矽奈米柱的側向成長是有所幫助的，隨著600°C、620°C、630°C不同的溫度，在630°C的形貌藉由高寬比最為接近錐狀形貌；而p型錐狀矽奈米柱結構藉由鎳觸媒的摻雜形成，再透過調變製程氣體-磷化氫來合成p-n接面，而溫度對於n層的厚度也有直接的影響，從600°C、620°C、640°C的實驗當中，在隨著製程溫度的提高對於徑向成長是成正比，從穿透式電子顯微鏡之影像可以發現錐狀矽奈米柱為單晶結構，X光繞射光譜分析於27°為(111)的晶面、46°(220)的晶面，而拉曼光譜分析在520cm⁻¹顯示出其錐狀矽奈米柱為單晶矽的峰值，600°C的p-n接面之錐狀矽奈米柱進行暗電流量測也具有二極體該有的電性。

最後希望在合成出的錐狀矽奈米柱上以原子層沉積技術鍍上一層氧化鋅摻鎳的透明導電膜來製作太陽光電池元件。

關鍵字：錐狀矽奈米柱、氮化鈮薄膜、觸媒、低壓化學氣相沉積系統、製程溫度、太陽電池

Abstract

In this paper, nanorod array possess the good light absorption properties and antireflection effect, and the tapered structure has more bigger surface area than the bunched structure. Thus, these characteristics are help for enhanced the efficiency in solar cell. So we synthesized tapered silicon nanorods with the metal catalysts on metal substrate.

In the study, the tapered silicon nanorods is synthesized with the metal catalysts (gold/gallium/gold) on the stainless steel substrate coated with tantalum nitride by low-temperature chemical vapor deposition system. Changing the synthesis temperature to reach the silicon nanorods be single crystalline and tapered, and changing synthesis process gas (PH_3) to fabricate the p-n structure silicon nanorods.

The high synthesis temperature is useful to improve the taper morphology in silicon nanorods in the series of experiments. As different temperature of 600°C , 620°C , and 630°C , the tapered silicon nanorods are most apparent in the synthesis temperature of 630°C . The p-type tapered silicon nanorods is fabricated by gallium catalyst doping the gallium, and not only the morphology would be effected, but the thickness of n-type layer would be increased, so with the improvement of synthesis temperature is proportional to the radial growth. In TEM image could find the single crystalline structure of tapered silicon nanorods, and the peak in 27° is (111) and 46° is (220) by XRD. In Raman spectra, the peak of the tapered silicon nanorods at 520cm^{-1} is single crystal silicon. The tapered silicon nanorods in synthesis temperature of 600°C would appear the diode property in Current-Voltage (I-V) Curves.

Finally, we'll use the atomic layer deposition system to deposit Ga-doped Zinc Oxide(GZO) on the tapered silicon nanorods in future, which could be fabricated as the solar cell.

Keywords: tapered silicon nanorod, synthesis temperature, catalyst, tantalum nitride thin film, low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD), solar cell

目錄

誌謝.....	I
摘要.....	III
Abstract.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
第一章 序論	1
1-1 前言.....	1
1-2 文獻回顧.....	1
1-3 研究動機與目的.....	2
第二章 儀器原理	7
2-1 製程儀器.....	7
2-1.1 磁控濺鍍沉積系統.....	7
2-1.2 電子束蒸鍍系統.....	8
2-1.3 化學氣相沉積系統.....	8
2-2 分析儀器.....	10
2-2.1 掃描式電子顯微鏡.....	10
2-2.2 穿透式電子顯微鏡.....	10
2-2.3 拉曼光譜儀.....	11
2-2.4 電性量測平台.....	11
2-2.5 摻雜特性量測.....	12
第三章 研究方法	16
3-1 矽奈米柱陣列合成.....	16
3-2 矽奈米柱陣列合成之方法.....	16

3-2.1	樣品製備	16
3-2.2	清洗樣品	16
3-2.3	射頻磁控濺鍍沉積擴散阻隔層	16
3-2.4	直流濺鍍沉積第一層金觸媒	16
3-2.5	電子束蒸鍍第二層鎳觸媒	17
3-2.6	直流濺鍍沉積第三層金觸媒	17
3-2.7	低壓化學氣相沉積系統成長錐狀矽奈米柱	17
3-3	太陽光電池合成	18
3-3.1	pn接面合成之方法	18
3-3.2	太陽光電池合成之方法	18
3-4	元件結構	18
第四章	研究結果與討論	21
4-1	擴散阻隔層	21
4-1.1	為何需要擴散阻隔層	21
4-1.2	擴散阻隔層之選擇	21
4-2	合成溫度對錐狀矽奈米柱之影響	22
4-3	p/n結構錐狀矽奈米柱合成	23
4-4	二階段合成之影響	24
第五章	結論	42
第六章	參考文獻	43

圖目錄

圖1-1	Silicon wafer 所蝕刻之形貌	3
圖1-2	不同形貌之矽結構之光反射率	3
圖1-3	等效介質理論之示意圖	4
圖1-4	圖1-4 由左至右分別是矽薄膜、圓柱狀矽奈米柱、錐狀矽奈米柱	4
圖1-5	(上)不同波長之光吸收率(下)不同入射角之光吸收率	5
圖1-6	(b) (c) (d) (e) (f) SiNW array wafer以KOH蝕刻0秒、30秒、60秒、120秒、240秒之SEM圖	5
圖1-7	蝕刻完的結構對不同波段之光反射率	6
圖1-8	Bunched與Tapered結構之電學特性	6
圖2-1	電子束蒸鍍系統	13
圖2-2	低壓化學氣相沉積系統	13
圖2-3	熱場發射掃描式電子顯微鏡	14
圖2-4	高解析度穿透式電子顯微鏡	14
圖2-5	暗電流測量示意圖	14
圖2-6	直流電源供應器	15
圖3-1	矽奈米柱陣列合成之實驗流程示意圖	19
圖3-2	太陽光電池合成之實驗流程示意圖	19
圖3-3	太陽光電池元件結構示意圖	20
圖4-1	鈦薄膜在氧化矽基板之SEM圖	25
圖4-2	鈦薄膜上成長錐狀矽奈米柱在氧化矽基板之SEM圖	25
圖4-3	氮化鈦薄膜在氧化矽基板之SEM圖	26

圖4-4	氮化鈮薄膜在不鏽鋼基板之SEM圖	26
圖4-5	氮化鈮薄膜在不鏽鋼基板之XRD分析	26
圖4-6	氮化鈮薄膜成長錐狀矽奈米柱在氧化矽基板之SEM圖	27
圖4-7	氮化鈮薄膜成長錐狀矽奈米柱在不鏽鋼基板之SEM圖	27
圖4-8	T ₆₀₀ °C錐狀矽奈米柱在氧化矽基板上之SEM圖	27
圖4-9	T ₆₀₀ °C長度直徑統計圖	28
圖4-10	T ₆₀₀ °C錐狀矽奈米柱在不鏽鋼基板上之SEM圖	28
圖4-11	T ₆₀₀ °C錐狀矽奈米柱在不鏽鋼基板上之熱探針量測	29
圖4-12	T ₆₂₀ °C錐狀矽奈米柱在氧化矽基板上之SEM圖	29
圖4-13	T ₆₂₀ °C長度直徑統計圖	30
圖4-14	T ₆₂₀ °C錐狀矽奈米柱在不鏽鋼基板上之SEM圖	30
圖4-15	T ₆₂₀ °C錐狀矽奈米柱在不鏽鋼基板上之熱探針量測	31
圖4-16	T ₆₂₀ °C錐狀矽奈米柱在不鏽鋼基板上之XRD量測	31
圖4-17	T ₆₀₀ °C與T ₆₂₀ °C錐狀矽奈米柱在不鏽鋼基板上之拉曼光譜分析 ..	32
圖4-18	T ₆₃₀ °C錐狀矽奈米柱在氧化矽基板上之SEM圖	32
圖4-19	T ₆₃₀ °C長度直徑統計圖	33
圖4-20	T ₆₃₀ °C錐狀奈米柱之TEM圖	33
圖4-21	T ₆₃₀ °C錐狀奈米柱之熱探針量測	34
圖4-22	溫度對直徑之影響	34
圖4-23	T ₆₀₀ °C p/n的錐狀奈米柱在氧化矽基板之SEM圖	35
圖4-24	T ₆₀₀ °C p/n的錐狀奈米柱在不鏽鋼基板之SEM圖	35
圖4-25	T ₆₀₀ °C p/n長度直徑統計圖	35
圖4-26	T ₆₀₀ °C p/n之暗電流電性量測	36
圖4-27	T ₆₂₀ °C p/n的錐狀奈米柱在氧化矽基板之SEM圖	36
圖4-28	T ₆₂₀ °C p/n的錐狀奈米柱在不鏽鋼基板之SEM圖	37

圖4-29	$T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n直徑長度統計圖	37
圖4-30	$T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱之TEM圖	37
圖4-31	$T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在不銹鋼基板上之XRD分析	38
圖4-32	合成溫度對n層厚度的影響	38
圖4-33	$T_{640^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在氧化矽基板之SEM圖	39
圖4-34	$T_{640^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在不銹鋼基板之SEM圖	39
圖4-35	不同溫度 p/n結構之拉曼光譜分析	40
圖4-36	二階段合成在氧化矽基板上之SEM圖	40
圖4-37	二階段合成在不銹鋼基板之拉曼光譜分析	41
圖4-38	二階段合成之反射光譜	41

第一章 序論

1-1 前言

在二十一世紀開始，各項綠能科技開始被大家注意，低耗能、高效率的元件逐漸成為各學術單位的主要目的，而這些元件的基本結構都開始趨向結合奈米結構，此外，綠能科技例如：太陽能電池、LED、場發射元件，皆開始被眾人注視是否能成為下一代的新興元件。

在一維奈米結構的研究下，有像是奈米管、奈米帶、奈米柱、奈米線等產生，都可被用來製作成綠能科技的元件，其中的太陽光電池從在1954年，美國貝爾實驗室發表了矽p/n接面照光及可發電的研究，同年的美國RCA公司也發表了矽p/n接面照光發電的研究成果[1]，這也開啟了太陽光電池發展。

單晶矽太陽光電池、多晶矽太陽光電池、非晶矽太陽光電池、薄膜式太陽光電池、染料敏化太陽光電池的出現都是為了改善太陽光電池的轉換效率與成本[2]，而太陽光電池的結構設計：半導體材料的選擇[3]、光譜響應、淺接面[4]、抗反射層、表面鈍化、粗糙化結構[5]等種種考量皆是各種需要存在的問題。

而在幾何結構上，奈米柱具有錐狀的外貌下，因其具有小曲率半徑的尖端、高機械強度、與穩定性的高深寬比[6]，藉由其形貌來增加光在奈米柱中的接觸機率，極可能對於製作成太陽光電池是一個增加其轉換效率的因素[10]。

1-2 文獻回顧

Y.F. Huang[7]這個團隊利用蝕刻方式在Silicon Wafer蝕刻出錐狀形貌能有效抑制不同角度入射的反射光，圖1-1、圖1-2，隨著矽奈米柱的高度增加，從基板折射率逐漸改變至空氣折射率，這與等效介質理論吻合，圖1-3。而他們所製造出的奈米結構，可以有效抑制各種波長的反射光，從紫外光、可見光、紅外光到兆赫波等頻率範圍；並能抑制不同角度入射(入射角可高達~70度)的反射光。同時，此研究團隊亦完成理論的演算並吻合所量測的實驗數據。這種奈米結構，未來在提升光電元件發光效能及太陽能電池應用上具有不可小覷的潛力，這也是此研究團隊下一步的研究方向。

Jia Zhu[8]這個團隊利用蝕刻方式，分別做出三種不同的結構：薄膜、柱狀、錐狀，圖1-4；並對這三個結構以不同角度入射光及不

同波段的入射光進行吸收度測試，他們發現在錐狀結構的部分不僅僅是不同角度的光吸收率，甚至連波段的部分都比薄膜，甚至柱狀結構來的好，由此可見錐狀的矽奈米柱結構，可以大大提昇在光吸收度的部分，圖1-5。

J. Y. Jung[9]這個團隊在已製作好的矽奈米現陣列用旋轉塗佈擴散(Spin-on Dopant, SOD)技術製成 p-n 接面，比較使用氫氧化鉀蝕刻 0s 與 60s 之太陽光電池的轉換效率。結果顯示，表層為錐狀結構之太陽光電池比柱狀結構的太陽光電池都有較大的短路電流(增加~23%) 與開路電壓，此結果來自於錐狀矽奈米線有較高的光捕捉效率(增加~1.5%)以及較良好的參雜，其中FF明顯增加(~40%)，在高溫擴散時因錐狀結構比柱狀結構的矽奈米線有更良好的熱擴散效果，使得錐狀結構的太陽光電池比柱狀結構的太陽光電池之串聯電阻來得更低所致，圖1-6、圖1-7、圖1-8。

1-3 研究動機與目的

錐狀矽奈米柱陣列具有較高的機械強度與穩定度，並且與相同尖端直徑之結構下能具有較大的表面積，對於電子電洞複合有較大的幫助，而較大的表面積，也影響到了具有較高的光吸收特性與抗反射特性，對於以上幾點，是能有所提升太陽光電池之轉換效率。

本論文的研究目的是在金屬薄片上以金屬觸媒氣相催化合成出錐狀矽奈米柱並製備成太陽光電池元件。

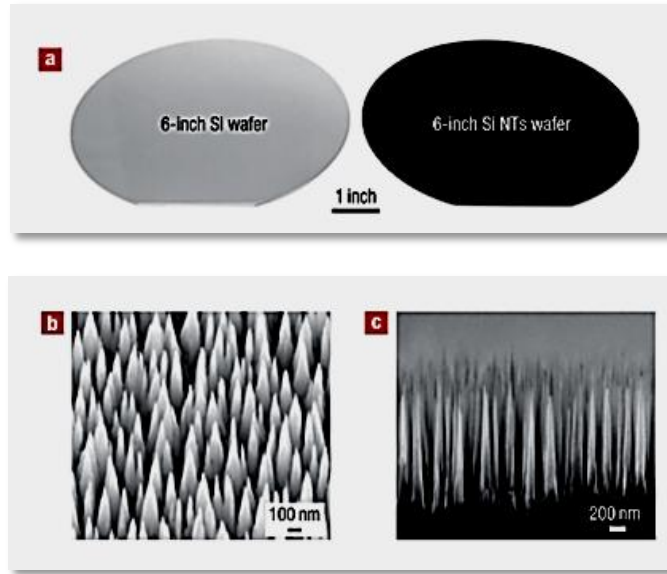


圖1-1 Silicon wafer 所蝕刻之形貌

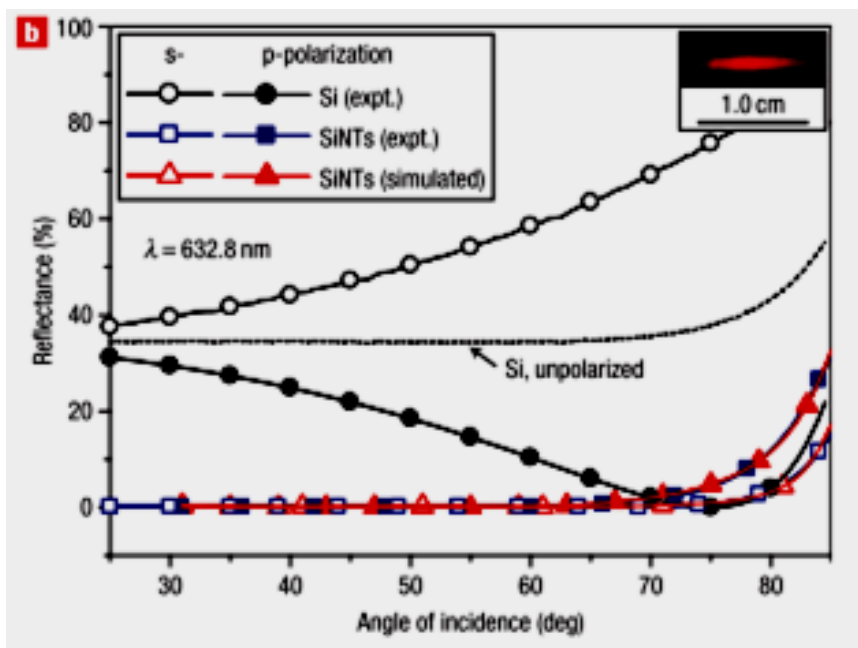


圖1-2 不同形貌之矽結構的光反射率

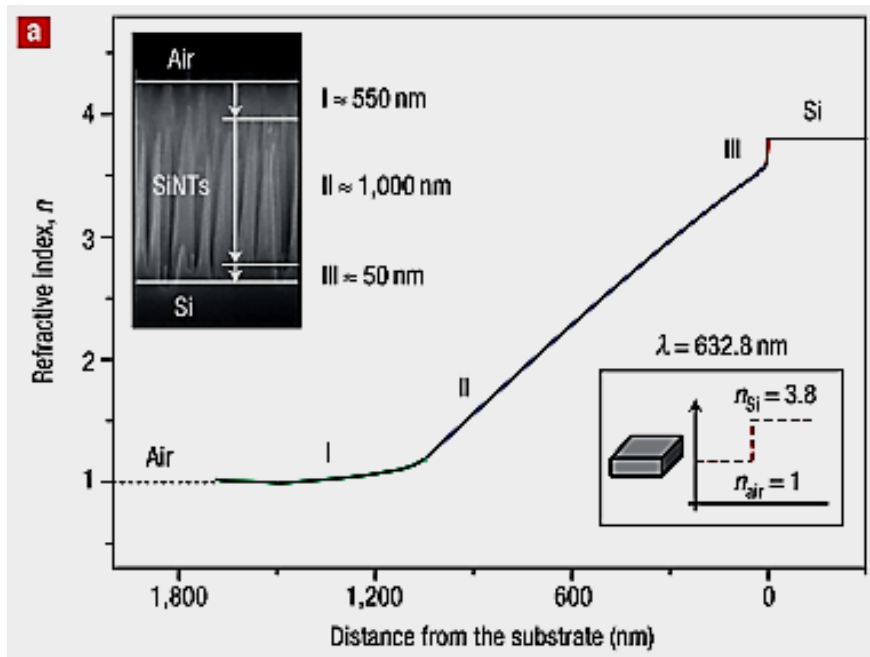


圖1-3 等效介質理論之示意圖



圖1-4 由左至右分別是矽薄膜、圓柱狀矽奈米柱、錐狀矽奈米柱

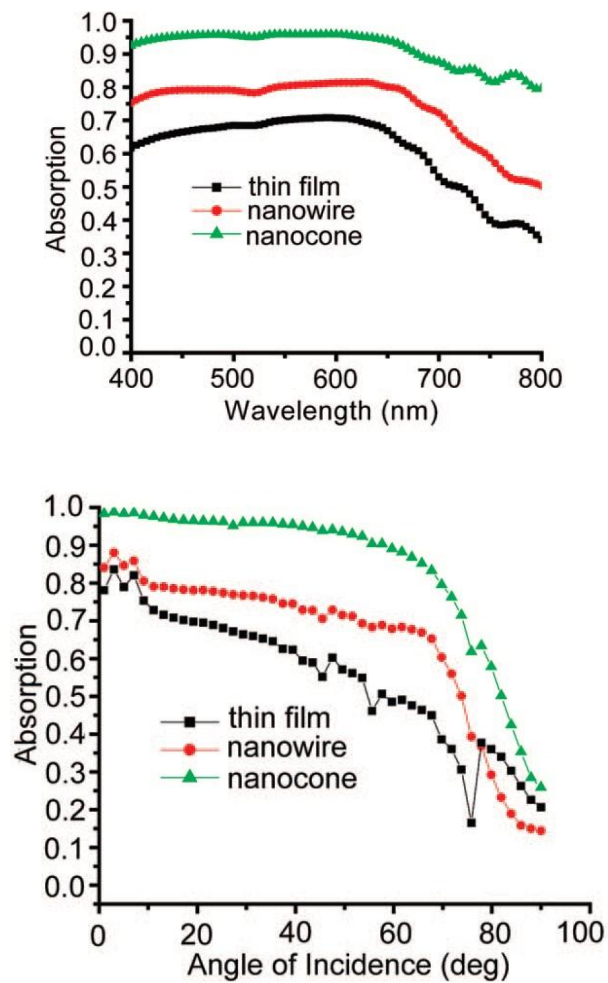


圖1-5 (上)不同波長之光吸收率(下)不同入射角之光吸收率

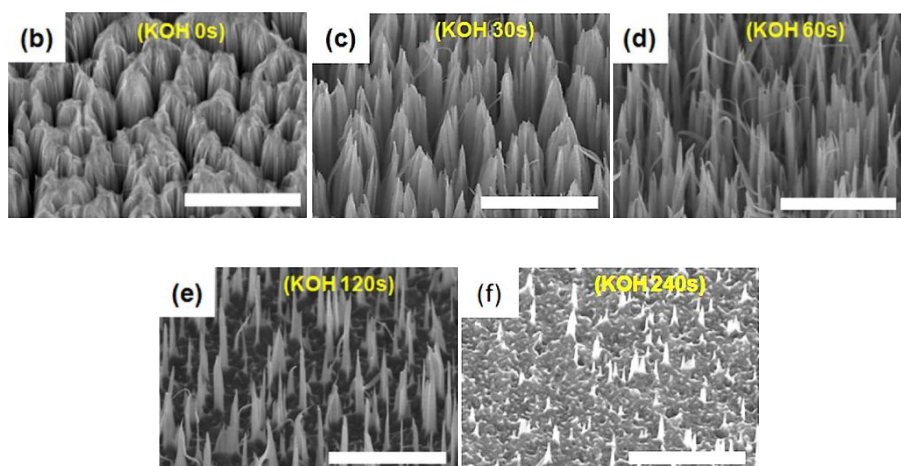


圖1-6 (b) (c) (d) (e) (f) SiNW array wafer以KOH蝕刻0秒、30秒、60秒、120秒、240秒之SEM圖

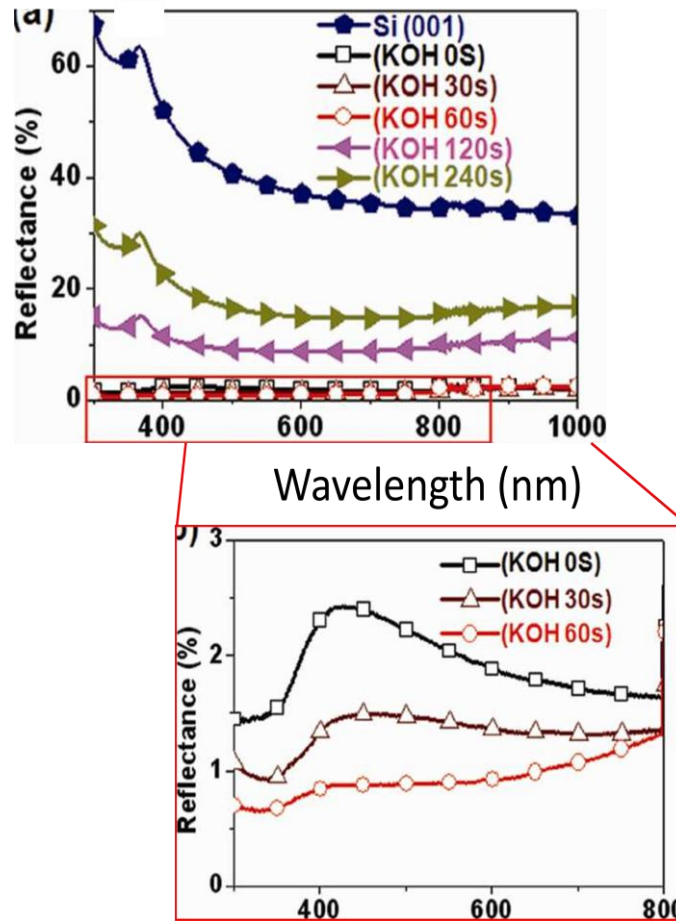


圖1-7 蝕刻完的結構對不同波段之光反射率

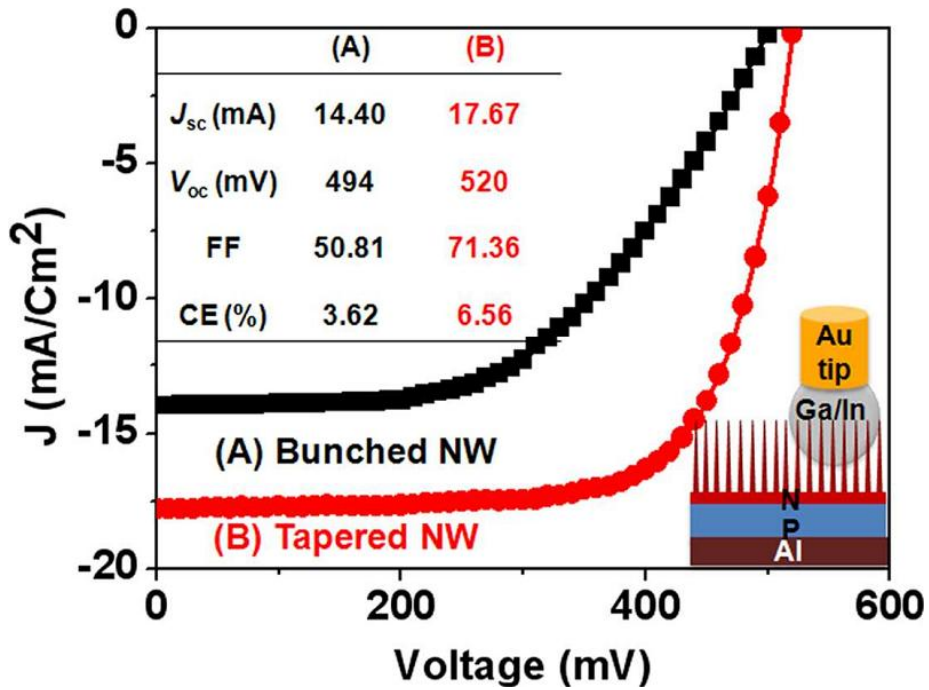


圖1-8 Bunched與Tapered結構之電學特性

第二章 儀器原理

2-1 製程儀器

2-1.1 磁控濺鍍沉積系統

濺鍍沉積的原理是物理性地從固態金屬表面撞擊出原子或是分子，並且在基片表面重新沈積，以形成一層薄的金屬薄膜，氬氣(Argon, Ar)是濺鍍製程中常用的氣體，因為它是惰性的、質量夠大以及符合成本效益的氣體。

低壓時當電力施加在兩個電極之間時，一個自由電子將會被電場加速，並持續不斷的從電場獲得能量。當電子與中性的氬原子碰撞時，氬原子的一個軌道電子會從電子核的束縛中震出而變成一個自由電子。這種碰撞會產生一個自由電子和一個帶正電的氬離子(因為中性的氬原子在碰撞中失去一個負電荷電子)。自由電子會重複離子化碰撞的過程，以產生更多的自由電子和離子，而其他的電子和離子則不斷的藉著與閘極和反應室壁的碰撞，因此產生一個穩定的電漿。

當負電荷電子被加速到稱為陽極的正偏壓電極時，正電荷的氬離子則同時被加速至負偏壓的陰極板，此陰極板通常稱為靶材(target)。這些帶能量的氬離子撞擊到靶材表面時，靶材材料的原子會藉著撞擊離子的動量轉移而物理性地從表面被彈出。並且會以金屬蒸氣的形式被引入真空反應室中。在原子或是分子離開靶材表面之後，它們會以金屬蒸氣的形式在真空反應室內行進著。最後，有些金屬蒸氣會到達樣品的表面，吸附在表面上並且形成所謂的附著原子(Adatoms)。附著原子會在樣品表面遷移，直至他們找到成核點(Nucleation Sites)或是一個可以黏附的位置而停留在那裡。其他的附著原子則會在凝聚於成核點的附近，而形成單晶結構的晶粒。

2-1.2 電子束蒸鍍系統

電子束蒸鍍系統(Electron Beam Evaporator)屬於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition)的一種。其原理是利用電子槍所射出之電子束轟擊待鍍材料(Source)，將高能電子束之動能轉為熔化蒸鍍材料的熱能，此種蒸鍍系統具有較佳的熱轉換效率，也可以得到較高的鍍膜速率，藉由改變電流大小控制熱電子的數目也可調控其鍍膜速率。由於是利用電子束將動能轉換成熱能，能得到相當高的熱能，而且可以利用磁場將電子束聚焦在蒸鍍材料的某一點上，所以在蒸鍍材料上的選擇幾乎不受限制。

電子束蒸鍍法使用水冷式坩鍋承載待鍍材料，電子束直接打在鍍材的表面，屬於直接加熱的方式，可以避免傳統熱電阻式蒸鍍法經由兼做承載器的加熱電阻導熱於待鍍材料所造成的材料汙染問題，可得純度較高的薄膜。電子來源是利用燈絲加熱，使電子動能大於束縛能脫離燈絲，利用磁場改變電子束方向，控制其撞擊到蒸鍍源上，高熱使蒸鍍源融化蒸發為氣體，進而鍍到位於上方的欲鍍基板。視情況基板也會加熱，使蒸鍍原子具有足夠的能量能找到適合的位置，薄膜也才能均勻。其加熱源是位於基板上方的鹵素燈，使用熱輻射的方式加熱基板。電子束蒸鍍的優點是加熱範圍集中，可使用高融點的蒸鍍材料。蒸鍍系統主要組成：真空腔體、真空壓力計、由內部之石英震盪器連接至外部的膜厚測量儀、加熱上方基板的鹵素燈，以及由機械幫浦(Rotary pump)與冷凝幫浦(Cryo pump)組成的真空抽氣系統，圖 2-1。

2-1.3 化學氣相沉積系統

化學氣相沉積 (Chemical Vapor deposition, CVD) 是將反應源以氣體形式通入反應腔中，經由氧化、還原或與基板反應之方式進行化學反應，其生成物經由擴散作用而沈積在基板表面上。一般而言，CVD 可以依照成長壓力分為常壓化學氣相沉積 (APCVD)、低壓化學氣相沉積 (LPCVD) 等，而低壓化學氣相沉積最被廣泛使用。以 CVD 成長薄膜主要的前趨物為氣體，而常壓化學氣相沉積、低壓化學氣相沉積主要是靠熱能讓氣體產生裂解並且在基板上產生化學反應進而沉積固態薄膜。除了靠熱能讓氣體產生裂解外，CVD 也依照不同能量方式分為電漿增強型化學氣相沉積 (PECVD)、光反應式化學氣相沉積 (PHCVD) 等。

CVD 反應機制可以分為下列五個主要步驟：(1)首先在沉積室中導入反應氣體，以及稀釋用的惰性氣體所構成的混合氣體，『主氣流』(mainstream)、(2)主氣流中的反應氣體原子或分子往內擴散移動通過停滯的『邊界層』(boundary layer)而到達基板表面、(3)反應氣體原子被『吸附』(adsorbed)在基板上、(4)吸附原子(adatoms)在基板表面遷徙，並且產生薄膜成長所須要的表面化學反應、(5)表面化學反應所產生的氣態生成物被『吸解』(desorbed)，並且往外擴散通過邊界層而進入主氣流中，並由沈積室中被排除。

低壓化學氣相沈積，圖2-3，與電漿輔助增強化學氣相沉積皆必須在低於大氣壓的環境下進行，所以在LPCVD 與PECVD系統中須要安裝真空幫浦，使沈積腔體內保持在所設定的低壓狀況，在以下描述。

共分為三組系統：抽氣幫浦系統、沉積腔體系統、匯入氣體

(一) 抽氣幫浦系統 (pumping system)

幫浦系統包含兩種幫浦，一種是機械幫浦 (mechanical pump) 另一種是渦輪分子幫浦 (turbo pump)，成長前腔體先利用機械幫浦抽至 1×10^{-3} torr 再利用渦輪分子幫浦抽到 5×10^{-7} torr。

(二) 沉積腔體系統 (deposition chamber)

本實驗系統所使用的腔體為64釐米*68釐米*1240釐米(內徑*外徑*長度)的石英管，包含氣體輸入口、加熱線圈(最高溫為攝氏1200度)而另一端連結幫浦系統。

(三) 匯入氣體 (gas source)

實驗上所需要的氣體包括矽甲烷 (silane, SiH_4)、1%磷化氫 (PH_3 diluted in He, PH_3)、氫氣 (Hydrogen, H_2) 和氬氣 (Argon, Ar)。所有氣體在進入真空腔前分別經過流量控制器 (mass flow control, MFC) 控制流量。

2-2 分析儀器

2-2.1 掃描式顯微鏡

我們所使用的型號是JEOL日本電子出廠的JSM-6500F熱場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)，圖2-3，SEM的電子槍產生電子束，經過若干組電磁透鏡所組成的電子光學系統，將電子數聚焦成一微小電子束，遮蔽孔徑選擇不同尺寸的電子束，接著掃描線圈利用磁場偏折電子束，將電子束在所觀察的試品上做二度空間的掃描，並且此掃描動作，與陰極射線管上的掃描動作同步。電子束照射在試片上，會產生二次電子、背向散射電子、特性X光、陰極發光…等，而在SEM上，主要是偵測二次電子及背向散射電子，若加裝能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)或波長散射光譜儀 (Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS)附件，則可以偵測特性X光作試片元素成分分析。

電子槍是提供電子的來源，電子束產生的方式會影響解析度的好壞，電子能量分布範圍越小，解析度也就越好。電子槍是用燈絲做為發射源，最常使用的電子槍分為兩大類：熱游離式及場發射式。熱游離式電子槍又分為鎢絲和六硼化鎳(LaB₆)兩種。此類的原理是利用加熱燈絲，高溫使電子具有足夠的能量克服電子槍材料的功函數(Work Function)，逃離材料表面。另一種類為場發射式，場發射式電子槍可分為三種：冷場發射式、熱場發射式，以及蕭基發射式。原理是將燈絲加上一極細的針尖，在外加電場的作用之下，可以使能障變小，因此電子可以直接穿隧通過能障離開陰極。由於電子是由尖銳的針尖發射出來，因此可以得到極細而又具有高電流密度的電子束。場發射式電子顯微鏡所得到的解析度比熱游離式電子顯微鏡高，但是所需要的真空度也較高。

2-2.2 穿透式顯微鏡

我們使用的是JEOL 日本電子出廠的 JEM-2100 高解析度穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission electron microscopy, HRTEM)，圖2-4，是把經加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，從而產生立體角散射。散射角的大小與樣品的密度、厚度相關，因此可以形成明暗不同的影像，影像將在放大、聚焦後在成像器件上顯示出來。

從上至下，TEM包含有一個可能由鎢絲製成也可能由六硼化鎢製成的電子發射源。對於鎢絲，燈絲的形狀可能是別針形也可能是小的釘形。而六硼化鎢使用了很小的一塊單晶。通過將電子槍與高達10萬伏~30萬伏的高電壓源相連，在電流足夠大的時候，電子槍將會通過熱電子發射或者場電子發射機制將電子發射入真空。該過程通常會使用柵極來加速電子產生。一旦產生電子，TEM上邊的透鏡要求電子束形成需要的大小射在需要的位置，以和樣品發生作用。

對電子束的控制主要通過兩種物理效應來實現。電場可以使電子偏斜固定的角度。通過對電子束進行連續兩次相反的偏斜操作，可以使電子束發生平移。這種作用在TEM中被用作電子束移動的方式，而在SEM中起到了非常重要的作用。通過這兩種效應以及使用電子成像系統，可以對電子束通路進行足夠的控制。與光學顯微鏡不同，對TEM的光學配置可以非常快，這是由於位於電子束通路上的透鏡可以通過快速的電子開關進行打開、改變和關閉。改變的速度僅僅受到透鏡的磁滯效應的影響。

2-2.3 拉曼光譜儀

我們使用的是NT-MTD NTEGRA SPECTRA的拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)，其雷射光源為波長為532奈米，拉曼散射是一種光的非線性散射，當單色光入射並與物質產生相互作用時，入射光與物質內的原子、分子的振動頻率耦合，就會在原入射光頻率的兩邊產生正的或負的頻移，這一頻移的數值與物質內原子、分子振動頻率相當。因此，通過對物質的拉曼散射的研究就能準確地測定物質內部的振動情況。散射現象可分為二種。彈性散射：散射光頻率與入射光頻率相等，稱為瑞利散射(Rayleigh scattering)；非彈性散射：散射光頻率和入射光頻率不同，拉曼散射(Raman scattering)是屬於非彈性散射。拉曼光譜儀的裝置主要有雷射光源、外光路系統、樣品裝置、分光系統和偵測裝置，其優點有非破壞性、幾乎不需要樣品製備、可直接測定氣體液體和固體樣品、可用水作溶劑，所以我們利用拉曼散射量測分析錐狀矽奈米柱。

2-2.4 電性測量平台

為了測量暗電流之特性，我們使用一測量平台，利用針尖接觸上下電極，並通入電壓，來取得電壓-電流特性曲線，圖2-5。我們所使

用的電源供應器是Keithley2400(可供電壓範圍： ± 210 伏特)，圖2-6。

2-2.5 摻雜特性量測

為了判別我們的錐狀矽奈米柱是何種摻雜特性，我們利用熱探針量測，P型半導體的多數載子為電洞，其會從加熱端往冷端移動，因此在加熱端會產生一電位差，則此會顯示為負電位。



圖2-1 電子束蒸鍍系統



圖2-2 低壓化學氣相沉積系統



圖2-3 熱場發射掃描式電子顯微鏡



圖2-4 高解析度穿透式電子顯微鏡

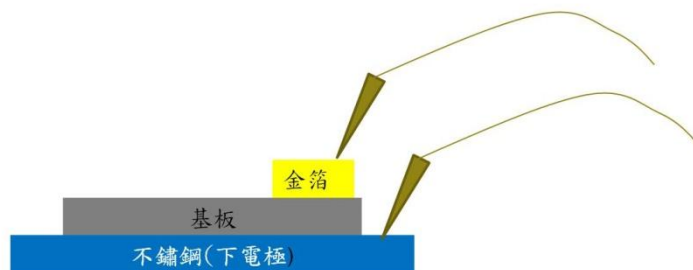


圖2-5 暗電流測量示意圖



圖2-6 直流電源供應器

第三章 研究方法

3-1 矽奈米柱陣列合成

利用金屬觸媒催化化學氣相合成藉由低壓化學氣相沉積矽統之方法，以調變製程溫度來合成錐狀單晶矽奈米柱。

3-2 矽奈米柱陣列合成之方法

3-2.1 樣品製備

首先準備好晶格方向為(1,1,1)的二氧化矽基板，裁切為1公分*2公分的長方形大小，並另外準備1公分*2公分的不銹鋼基板。

3-2.2 清洗樣品

將準備好的樣品，浸泡於丙酮(Acetone)中，並同時用超音波震盪機清洗10分鐘，接著浸泡於異丙醇(Isopropylalcohol, IPA)中，配合超音波震盪機再浸泡10分鐘，用來去除剩餘的丙酮，再的去離子水(Deionized water, DI Water)配合超音波震盪機浸泡10分鐘，最後以氮氣槍吹乾。

3-2.3 射頻磁控濺鍍沉積擴散阻隔層

利用鈹(Tantalum)當作靶材，將洗好的基板放置於射頻濺鍍系統(RF sputtering deposition)的載台上，將它封好後，使用分子幫浦將壓力抽至 5×10^{-7} torr以下，升溫達 600°C ，並通入氬氣(Argon, Ar) 50sccm，電漿功率150瓦，預鍍3分鐘，再通入氮氣(Nitrogen, N_2) 10sccm，成長30分鐘，所需厚度約為100奈米。

3-2.4 直流濺鍍沉積第一層金觸媒

利用金(Gold)當作成長矽奈米柱的第一層觸媒，將洗好的基板放置於DC直流濺鍍系統(DC sputtering deposition)的載台上，將它封好後，使用機械幫浦將壓力抽至6pa以下，並通入氬氣(Argon, Ar)，

使氬氣分子解離，並轟擊上方的金靶材，藉使其掉落在基板上，沉積成薄膜，電流設定為10mA，氬氣流量設定為0.3~0.6 kgf/cm²之間，鍍膜時間為120秒，所需厚度為10奈米。

3-2.5 電子束蒸鍍第二層鎵觸媒

以鎵(Gallium)當作成長矽奈米線的第二層觸媒。將濺鍍沉積完成的樣品，放置於電子束蒸鍍系統(Electron Beam Evaporator)之腔體內，先以機械幫浦(Rotary pump)先粗抽至 10^{-3} Torr左右，再以冷凝幫浦(Cryo pump)抽至 10^{-7} Torr。確認製程冷卻水啟動，接著打開電子源，提升電流將金加熱至熔融狀態，以鍍率0.01nm/s，沉積2.5奈米的鎵於樣品上，成為第二層觸媒。

3-2.6 直流濺鍍沉積第三層金觸媒

利用金(Gold)當作成長矽奈米柱的第三層觸媒，將鍍好一、二層的金鎵基板放置於DC直流濺鍍系統(DC sputtering deposition)的載台上，將它封好後，使用機械幫浦(Rotary pump)將壓力抽至6pa以下，並通入氬氣(Argon, Ar)，使氬氣分子解離，並轟擊上方的金靶材，藉使其掉落在基板上，沉積成薄膜，電流設定為10mA，氬氣流量設定為0.3~0.6 kgf/cm²之間，鍍膜時間為30秒，所需厚度為2.5奈米。

3-2.7 低壓化學氣相沉積系統成長錐狀矽奈米柱

將準備好的樣品送入低壓化學氣相沉積系統內，並利用抽氣幫浦將壓力抽到背壓達 5×10^{-7} torr以下，接著升溫達指定溫度600°C，接著通入氬氣 200sccm、氬氣 100sccm、矽甲烷 20sccm，成長壓力為1.7 torr，成長時間為30分鐘。

3-3 太陽光電池合成

利用金屬觸媒催化化學氣相合成藉由低壓化學氣相沉積系統之方法並調變製程氣體成長p-n接面之元件。

3-3.1 pn接面合成之方法

將準備好的樣品送入低壓化學氣相沉積系統內，並利用抽氣幫浦將壓力抽到背壓達 5×10^{-7} torr以下，接著升溫達指定溫度 600°C ，接著通入氫氣 200sccm、氫氣 100sccm、矽甲烷 20sccm，成長壓力為1.7torr，成長時間為30分鐘；接著再通入磷化氫 4sccm，成長壓力為1.7torr，繼續成長10分鐘。

3-3.2 太陽光電池合成之方法

將成長完的pn結構樣品送去原子層沉積系統，成長氧化鋅摻鎵 (Ga-doped Zinc Oxide, GZO)之透明導電膜。

3-4 元件結構

本篇的結構利用觸媒的鎵做為摻雜，使其該為本質層的錐狀矽奈米柱有著p型的結構，再利用成長時通入不同的製程氣體成長n型結構，並鍍上透明導電膜合成太陽光電池元件。

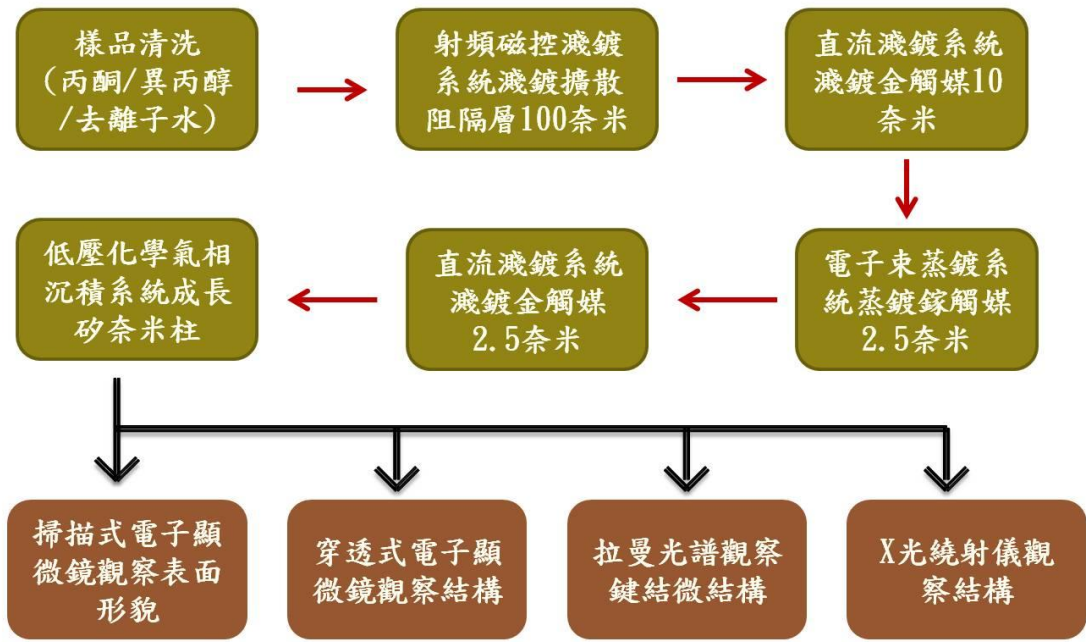


圖3-1 矽奈米柱陣列合成之實驗流程示意圖

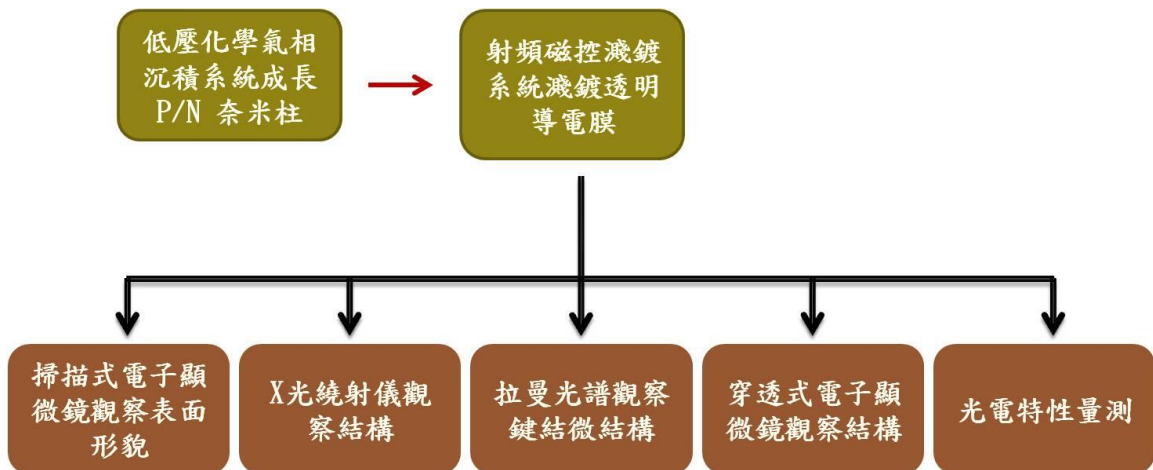


圖3-2 太陽光電池合成之實驗流程示意圖

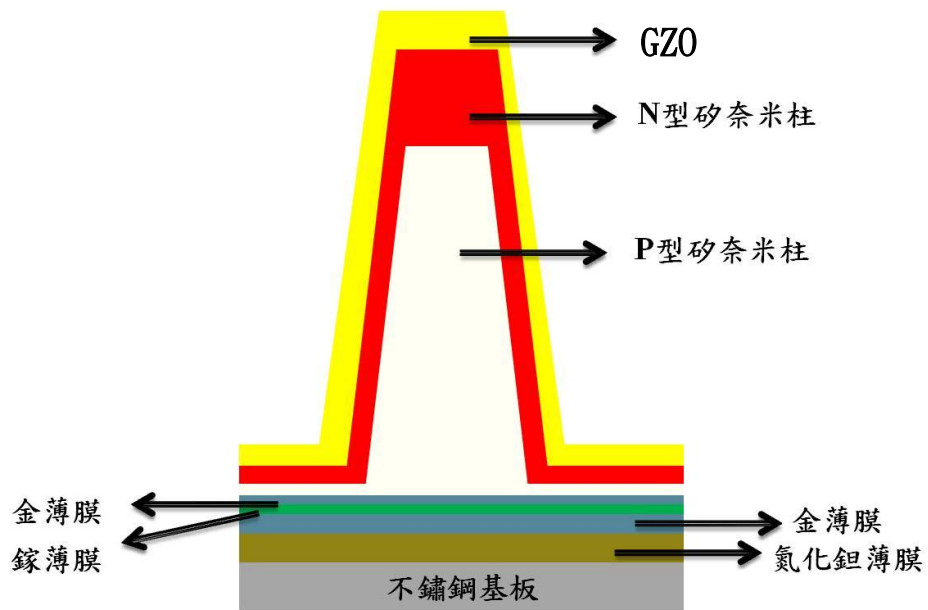


圖3-3 太陽光電池元件結構示意圖

第四章 研究結果與討論

4-1 擴散阻隔層

4-1.1 為何需要擴散阻隔層

為什麼需要擴散阻隔層？在我們使用的金屬薄片(鋁、不銹鋼)都會因為溫度的關係，導致在成長錐狀奈米柱時，影響到奈米柱的生長，如：500°C時鋁會與矽產生合金；不銹鋼在550°C時內部的雜質(碳、鐵…)的雜質會跑出，並汙染了觸媒，為了遏止這些情況發生，所以需要擴散阻隔層的幫助。

4-1.2 擴散阻隔層的選擇

首先，我們利用射頻磁控濺鍍系統，濺鍍鈮薄膜，在電漿功率150瓦下，製程溫度為500°C，通入50sccm的氫氣來沉積，製程壓力在 1.2×10^{-2} torr，沉積時間為30分鐘。我們從圖4-1的SEM剖面圖可以看到厚度約為100奈米，但在俯視圖卻發現在薄膜上產生很多裂痕，所以我們就先鍍上觸媒並送入LPCVD系統開始成長600°C的錐狀矽奈米柱，而成長出來的奈米柱，從圖4-2之SEM圖看到它是不均勻的狀態，我們估計是因為在薄膜上的裂痕在鍍上觸媒之後，送入LPCVD系統內升溫時，當觸媒變成熔融態並流入這些裂痕之中，所以導致在成長完奈米柱後，它是一個不均勻的形貌。

因此，為了改善這個裂痕的問題，我們想到另外一種材料：氮化鈮薄膜，同樣地，利用射頻磁控濺鍍系統來成長我的氮化鈮薄膜，電漿功率150瓦，製程溫度600°C，並通入50sccm的氫氣與10sccm的氮氣來合成，製程壓力在 1.2×10^{-2} torr，沉積時間為30分鐘。從圖4-3看到裂痕的問題消失了，厚度大約是100奈米，因此我們就將此條件鍍在不銹鋼基板上，而從圖4-4在不銹鋼基板上鍍上氮化鈮薄膜，同樣的也沒有發現裂痕的存在，因此，將這個樣品去進行XRD的分析，確認此薄膜為氮化鈮薄膜，圖4-5為XRD，藍色的為單純不銹鋼的訊號，紅色的則為我們成長出來的氮化鈮薄膜，在43、51、74°為不銹鋼的訊號，而在33°為beta-Ta (002)、38°為TaN hexagonal(110)、73°為TaN fcc (311)。

故我們將此樣品再送入LPCVD系統成長錐狀矽奈米柱，在圖4-6、圖4-7皆均勻成長出我們的錐狀奈米柱，因鈮($6.6 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$)、氮化鈮

($3.6 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$)熱膨脹係數不同，導致在溫度變化後薄膜產生破裂，再鍍上金屬觸媒後會使觸媒在破裂處累積，成長奈米柱時造成不均勻，故因此選擇氮化鈮薄膜來當擴散阻隔層。

4-2 合成溫度對錐狀矽奈米柱之影響

在選定擴散阻隔層後，我們進行不同合成溫度對錐狀矽奈米柱之影響，分別以 600°C 、 620°C 、 630°C 三種溫度來製程，製程系統為低壓化學氣相沉積系統，製程壓力皆為 1.7 torr ，並通入 200 sccm 的氫氣、 100 sccm 的氫氣、 20 sccm 的矽甲烷，製程時間為30分鐘。

首先，圖4-8為 600°C 的氧化矽基板之SEM圖，我們取樣了100根錐狀矽奈米柱進行了長度直徑統計為圖4-9，尖端直徑為 56 ± 14 奈米、底部直徑為 270 ± 50 奈米、長度為 10.8 ± 1 微米，圖4-10為 600°C 的不銹鋼基板之SEM圖，可以看看在氧化矽基板與不銹鋼基板上的形貌是相同的。同時，也進行了熱探針量測，判別其摻雜特性，圖4-11看到我們量測出來為p型特性，其電壓值為 -3.1 mV 。

在 620°C 方面，圖4-12為在氧化矽基板上成長錐狀矽奈米柱之SEM圖，圖4-13為在不銹鋼基板上成長錐狀矽奈米柱之SEM圖，從這裡可以發現在尖端的觸媒因為溫度的提高，而開始蒸發，逐漸變小，4-14為長度直徑統計圖，其尖端直徑為 50 ± 10 奈米、底部直徑為 290 ± 50 奈米、長度為 11.4 ± 0.5 微米；從熱探針量測也發現其為p型特性，圖4-15其電壓為 -2.9 mV 。在此，將此樣品去做XRD分析，圖4-16在 27° 為silicon (111)、 46° 為silicon (220)；從拉曼光譜的分析中圖4-17，也發現我們的 600°C 、 620°C 訊號皆在silicon訊號的 520 cm^{-1} 。

而在 630°C 方面的錐狀矽奈米柱，圖4-18，可以看到尖端觸媒已經完全消失，其尖端直徑為 67 ± 13 奈米、底部直徑為 410 ± 70 奈米、長度為 11.9 微米，圖4-19為直徑長度統計；在TEM底下可以看到，圖4-20錐狀奈米柱為單晶結構，成長方向為(111)，原子間距為 3.14 埃，繞射圖型也為六角型的結構；從熱探針量測也為p型特性，圖4-21其電壓為 -0.26 mV 。

我們將這些溫度的直徑統計做了一個比較圖，圖4-22發現當溫度越高，直徑上升，從這裡就能發現到溫對於徑向成長是有顯著的影響，而觸媒也因為溫度的提升，逐漸消失，這對於我們合成太陽光電池也是有利的，當觸媒殘留，會影響到我們的pn界面產生短路的現象。

4-3 p/n結構錐狀矽奈米柱合成

此次實驗將調變製程氣體，並以不同溫度成長p/n結構，溫度分別以600°C、620°C、640°C為製程溫度，在到達指定溫度時，通入200sccm的氫氣、100sccm的氫氣、20sccm的矽甲烷，並在製程壓力為1.7torr下成長30分鐘的p型結構，待30分鐘結束後，不降溫並通入4sccm的磷化氫成長10分鐘之n型結構。

首先從600°C的p/n結構錐狀奈米柱，圖4-23為氧化矽基板之SEM圖，圖4-24為不銹鋼基板之SEM圖，兩者與單純為p型結構之錐狀奈米柱形貌略為相似，直徑雖然略為增加，但增加的幅度不大，有可能是統計時的誤差，但長度隨著成長時間拉長，而增加不少，圖4-25為 $T_{600^{\circ}\text{C}/\text{p/n}}$ 之直徑長度統計圖，尖端直徑為 54 ± 25 奈米、底部直徑為 273 ± 50 奈米、長度為 15.1 ± 1 微米，我們將此p/n結構去進行暗電流量測，也發現它具有半導體的整流特性，圖4-26為暗電流電性量測圖，其起使電壓約為0.6V。

接著對620°C的p/n結構錐狀奈米柱，從圖4-27、圖4-28的氧化矽基板與不銹鋼基板之SEM圖可以看到其形貌與620°C的p結構錐狀奈米柱類似，雖然尖端觸媒還在，但我們猜測是拍SEM時取樣的奈米柱依然還有觸媒殘留，而並非所有的奈米柱觸媒都殘留；圖4-29為620°C的p/n的長度直徑統計圖，其尖端直徑為 50 ± 10 奈米、底部直徑為 390 ± 50 奈米、長度為 16.1 ± 0.5 微米，從這裡就能明顯看到溫度對於n層的成長是有幫助的，即表示在隨著溫度的提升，n層對底部直徑的徑向沉積有明顯的增加；圖4-30為TEM圖，從此可以發現其為單晶的結構，從繞射圖型顯是為六角型單晶，成長方向為(111)，原子間距為3.14埃；而從XRD的分析，圖4-31在 27° 為silicon (111)、 46° 為silicon (220)。圖4-32為合成溫度對n層厚度之影響，從這裡可以發現溫度對於底部直徑的影響。

緊接著為了使觸媒全部消失，我們知道620°C是個臨界點，因此我們將溫度提高至640°C，圖4-33為氧化矽基板上成長之SEM圖，圖4-34為不銹鋼之SEM圖，從這裡可以看到尖端觸媒因為溫度而蒸發不見，而高溫也促使錐狀的形貌更加的明顯。

將600°C、620°C、640°C之p/n結構之樣品進行拉曼光譜的分析，圖4-35顯示這三種溫度皆在 520cm^{-1} 出現峰值，也因為n型結構的影響，在拉曼光譜的顯示下圖型有點不對稱，因此我們也可得知在磷原子是有成功摻雜進錐狀奈米柱內。

從這些連串的分析可以知道溫度對n層厚度之影響，隨著溫度越

高，n層厚度也逐漸增加，而錐狀形貌也因為溫度上升更加的明顯，也成功合成出單晶結構的p/n接面，在600°C的p/n結構進行暗電流量測，也證明在LPCVD系統的合成下能夠進行軸向與徑向的p/n接面，其也俱備二極體的整流特性。

4-4 二階段合成之影響

確定觸媒完全消失，因此我們選定640°C為製程溫度，並利用LPCVD系統成長二階段合成，在製程壓力為1.7torr下，到達指定溫時通入200sccm的氫氣、100sccm的氮氣、20sccm的矽甲烷，成長30分鐘的p型錐狀奈米柱，待時間結束後，緊接著通入4sccm的磷化氫成長n型錐狀奈米柱，製程時間為10分鐘，時間到後，不降溫，關掉主要製程氣體(矽甲烷、磷化氫)，留下氫氣、氮氣持續通入10分鐘後，再開啟20sccm的矽甲烷、8sccm的磷化氫進行第二階段的n+層成長，製程時間為20分鐘。

圖4-36為二階段成長的氧化矽基板之SEM圖，其尖端直徑為180奈米、底部直徑為690奈米、長度為16.2微米，從這邊可以很明顯發現二階段成長在沒有觸媒的影響下而直接包覆一層n+，使得直徑部分有相當大的增加，成長幅度約為3倍；接著將此二階段合成之樣品做拉曼光譜分析，圖4-37中的520 cm^{-1} 部分偏移，此為n+層造成之影響；並做反射分析，圖4-38可以看到反射部分沒有直接反射的部分。

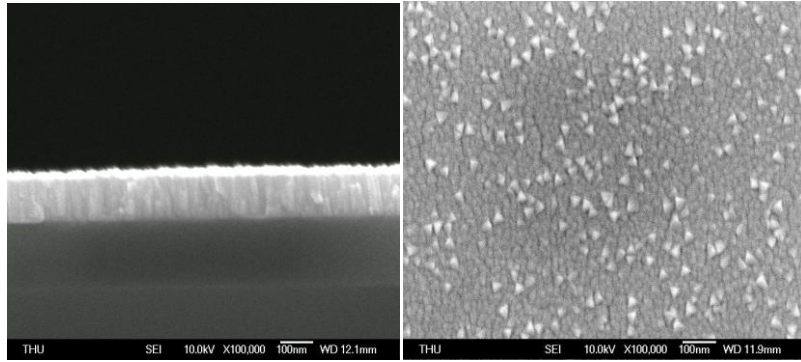


圖4-1 鈿薄膜在氧化矽基板之SEM圖

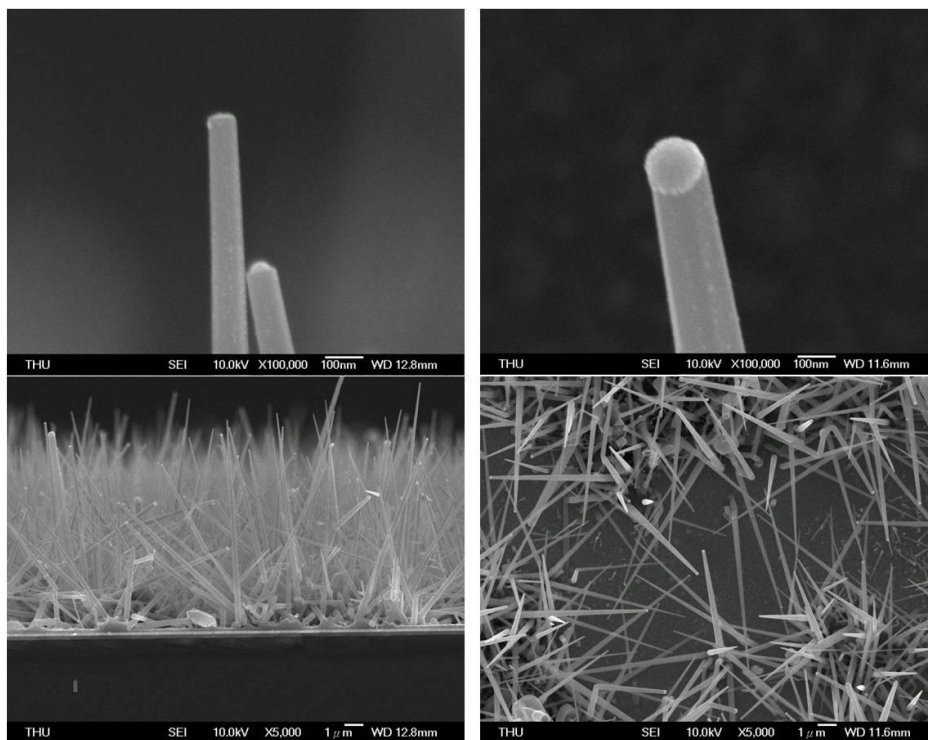


圖4-2 鈿薄膜上成長錐狀矽奈米柱在氧化矽基板之SEM圖

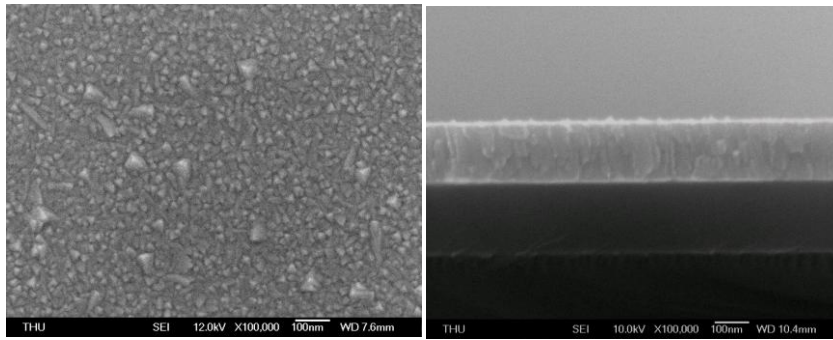


圖4-3 氮化鉭薄膜在氧化矽基板之SEM圖

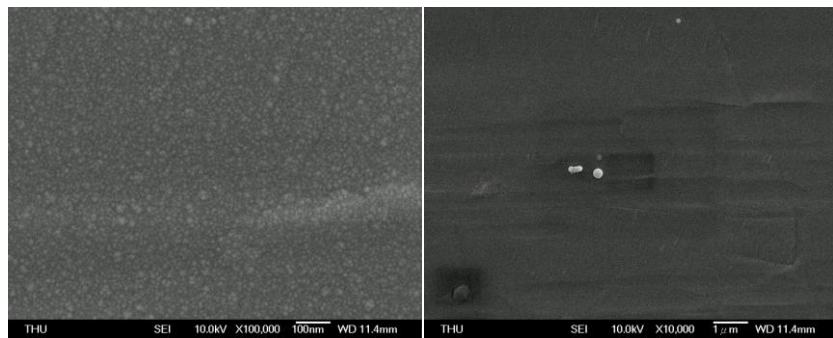


圖4-4 氮化鉭薄膜在不鏽鋼基板之SEM圖

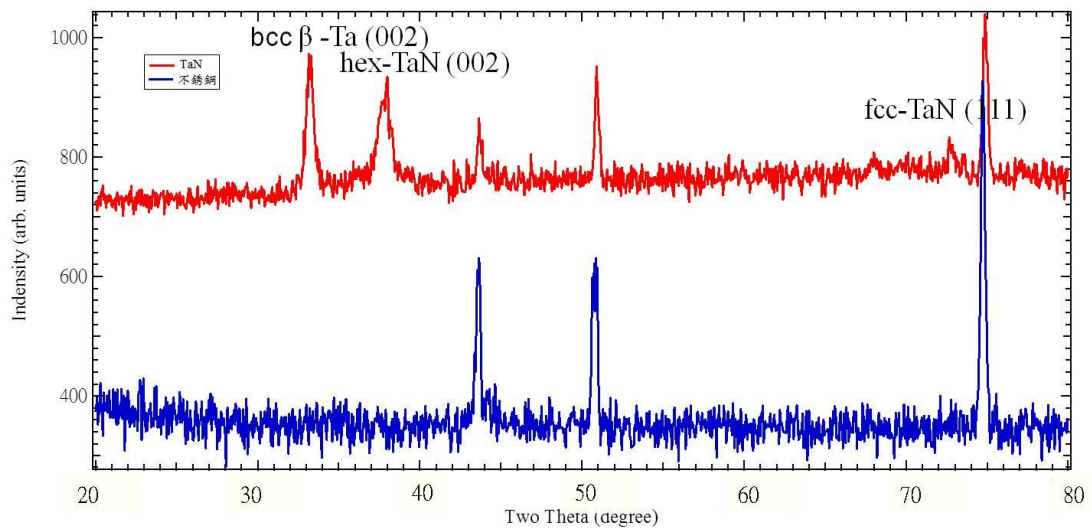


圖4-5 氮化鉭薄膜在不鏽鋼基板之XRD分析

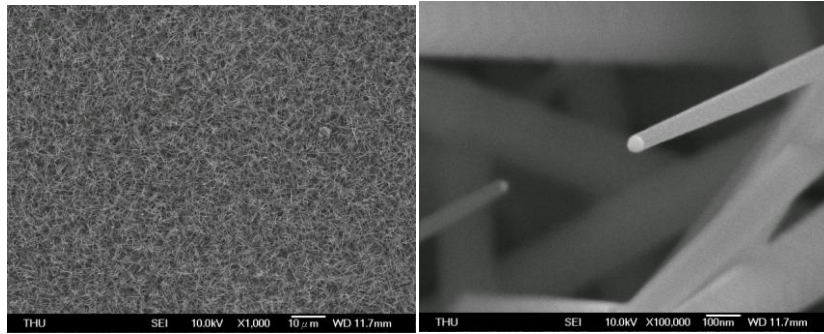


圖4-6 氮化鋅薄膜成長錐狀矽奈米柱在氧化矽基板之SEM圖

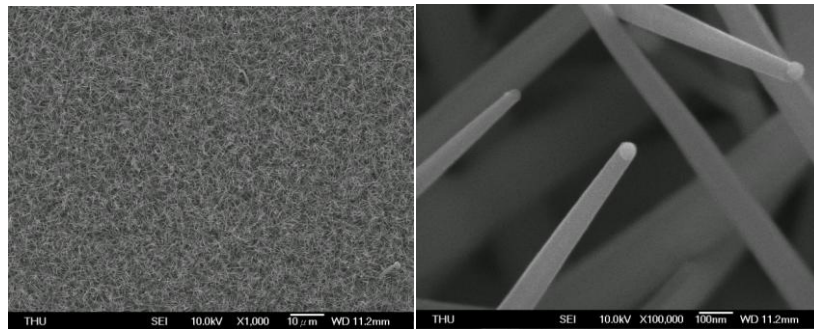


圖4-7 氮化鋅薄膜成長錐狀矽奈米柱在不銹鋼基板之SEM圖

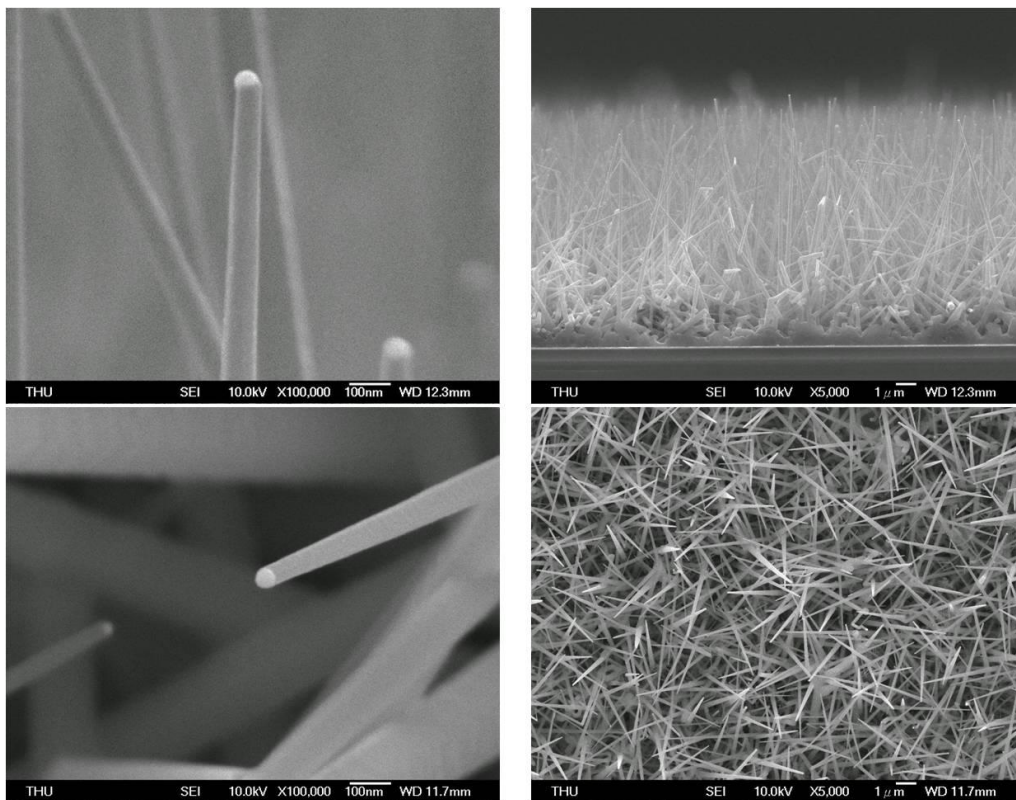


圖4-8 $T_{600^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在氧化矽基板上之SEM圖

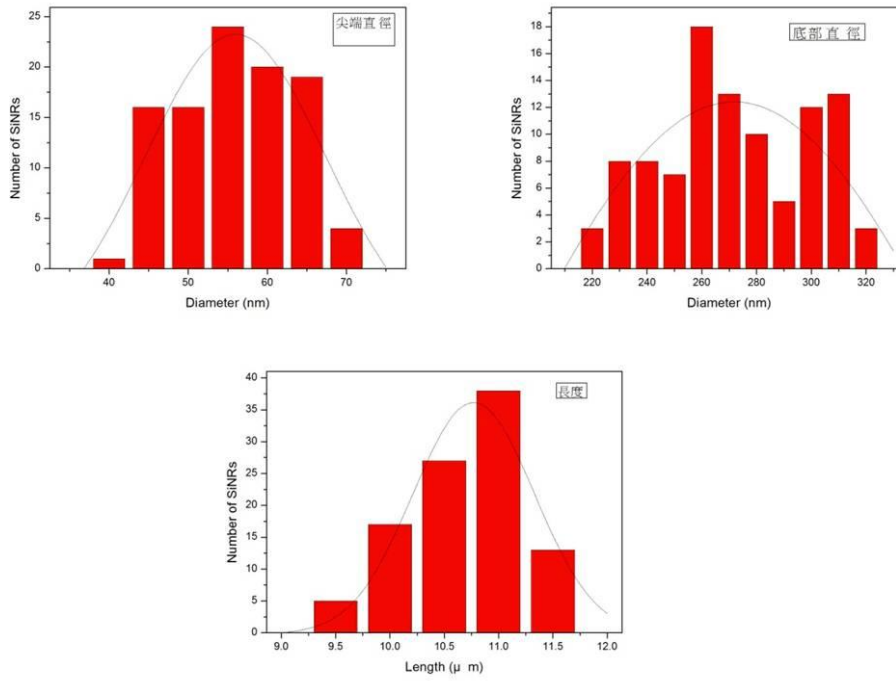


圖4-9 $T_{600^\circ\text{C}}$ 長度直徑統計圖

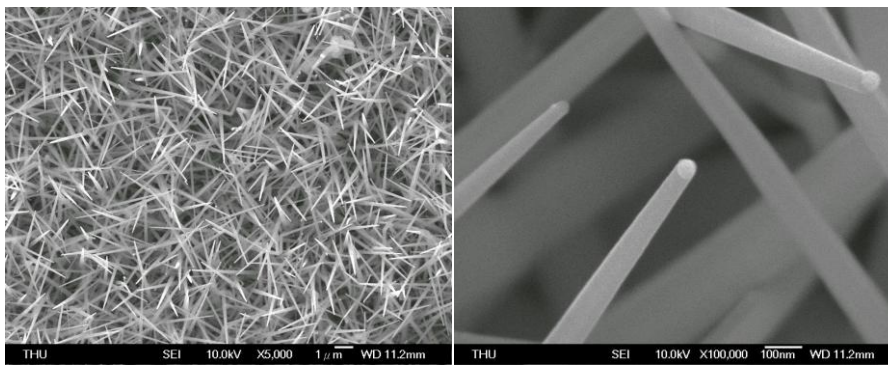


圖4-10 $T_{600^\circ\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在不銹鋼基板上之SEM圖

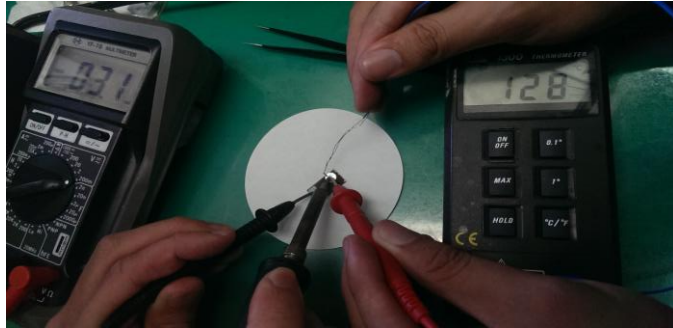


圖4-11 $T_{600^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在不銹鋼基板上之熱探針量測

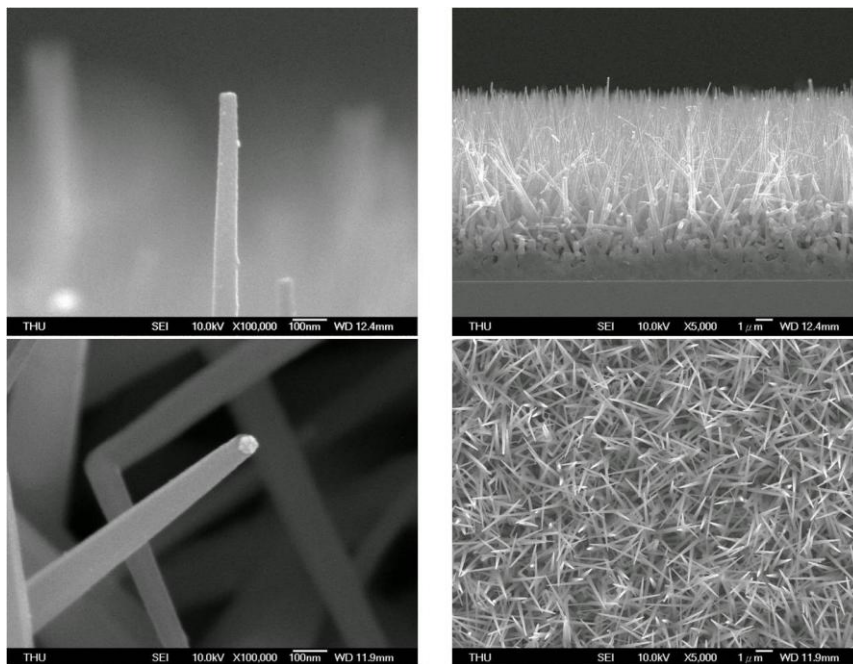


圖4-12 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在氧化矽基板上之SEM圖

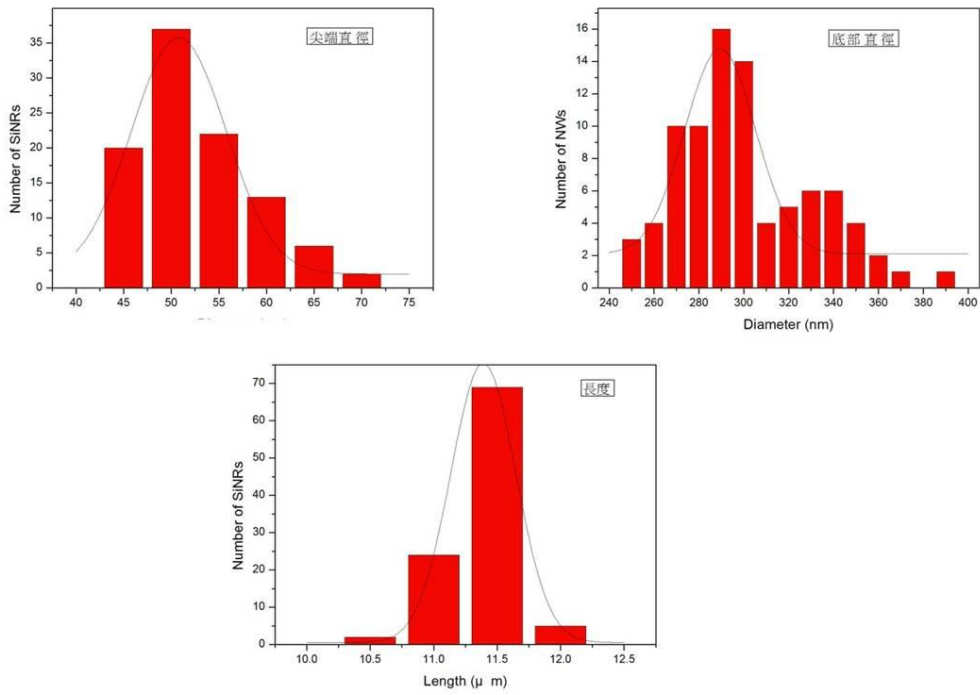


圖4-13 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ 長度直徑統計圖

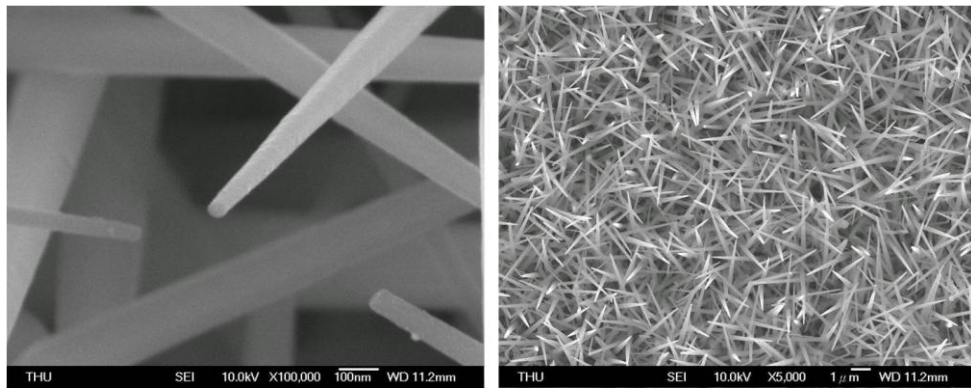


圖4-14 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在不銹鋼基板上之SEM圖

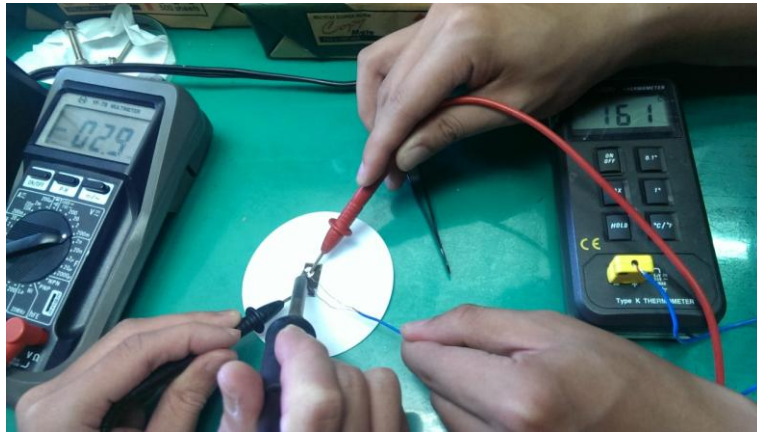


圖4-15 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在不銹鋼基板上之熱探針量測

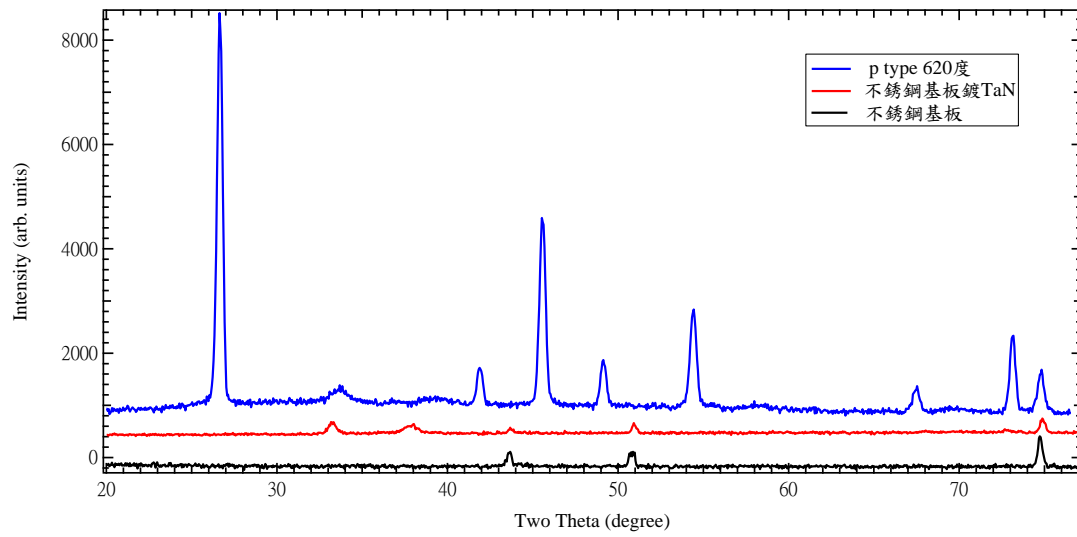


圖4-16 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在不銹鋼基板上之XRD量測

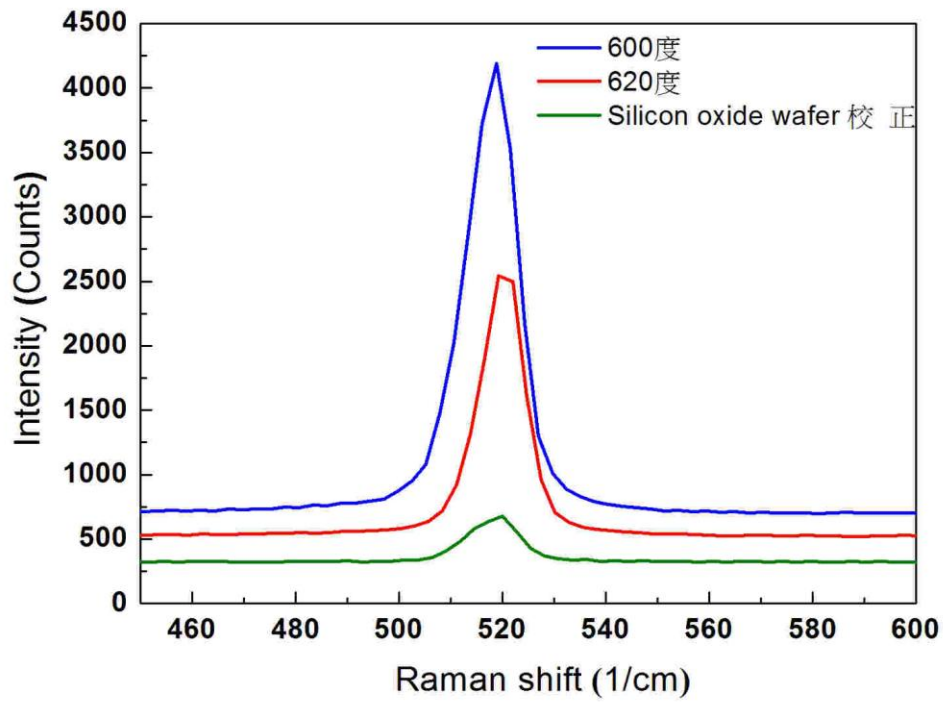


圖4-17 $T_{600^{\circ}\text{C}}$ 與 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在不銹鋼基板上之拉曼光譜分析

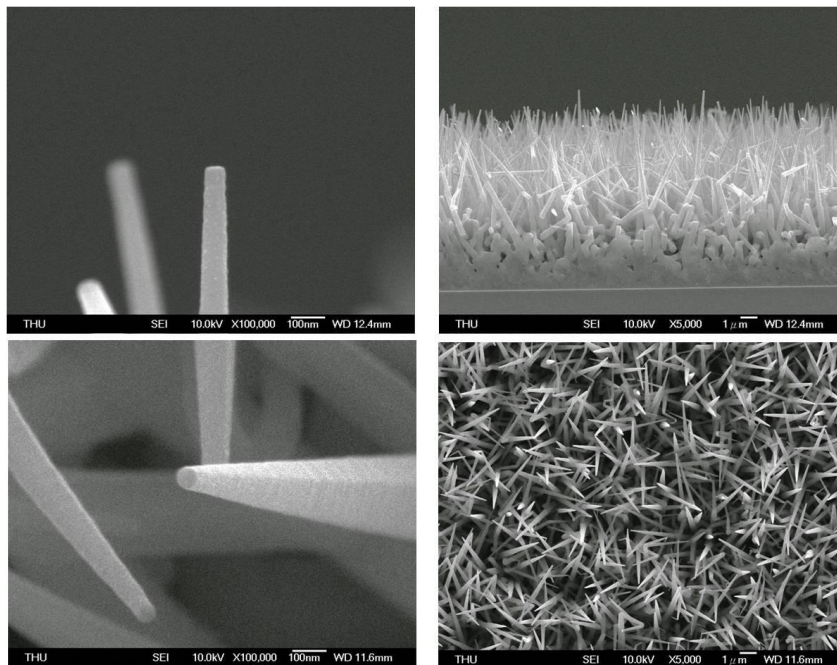


圖4-18 $T_{630^{\circ}\text{C}}$ 錐狀矽奈米柱在氧化矽基板上之SEM圖

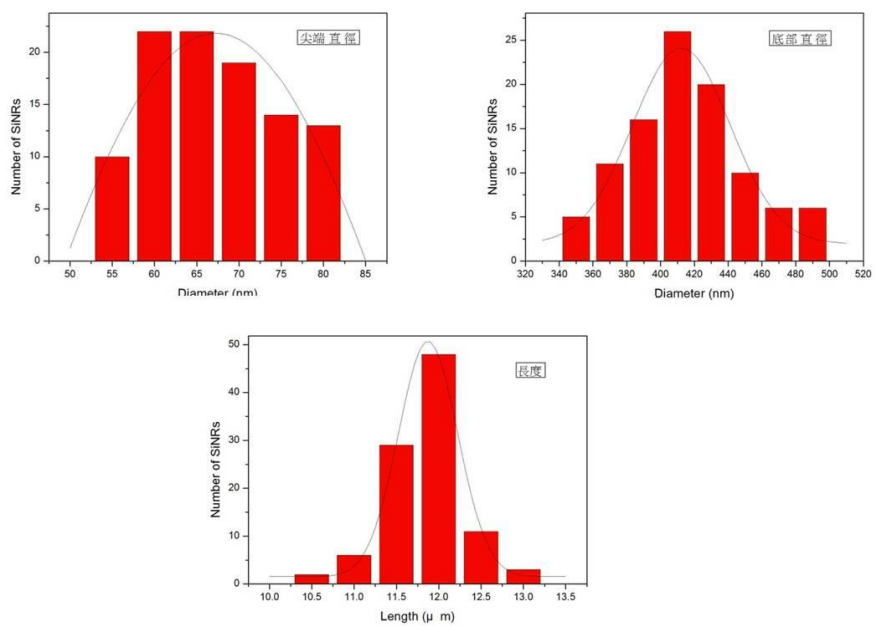


圖4-19 $T_{630^{\circ}\text{C}}$ 長度直徑統計圖

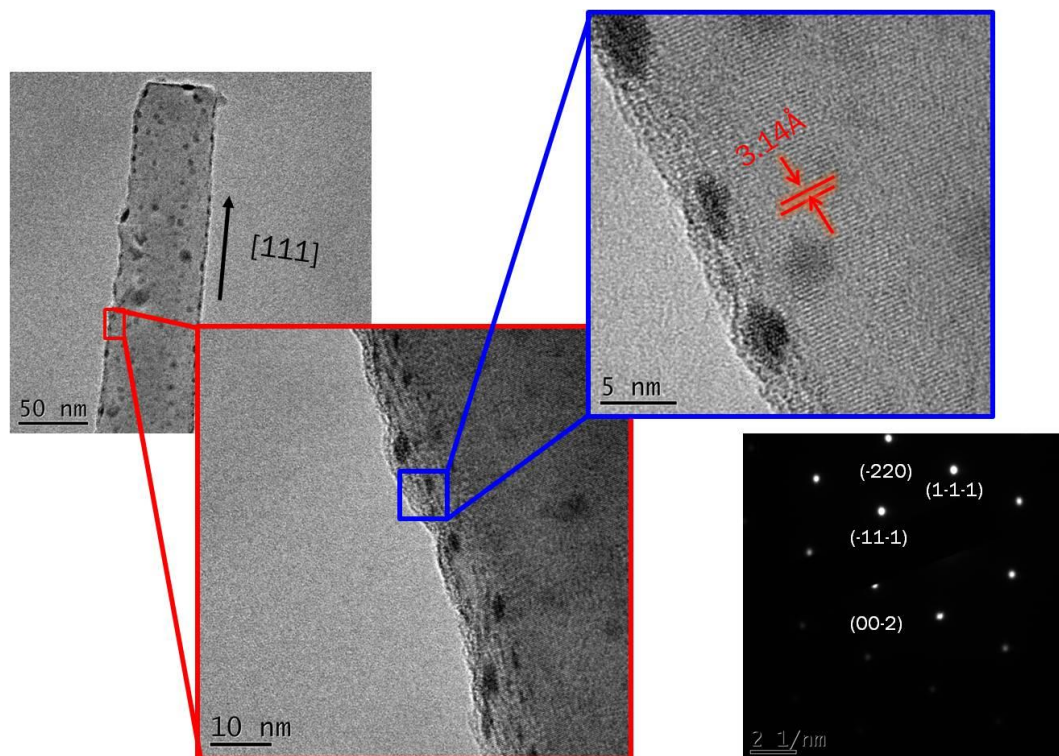


圖4-20 $T_{630^{\circ}\text{C}}$ 錐狀奈米柱之TEM圖

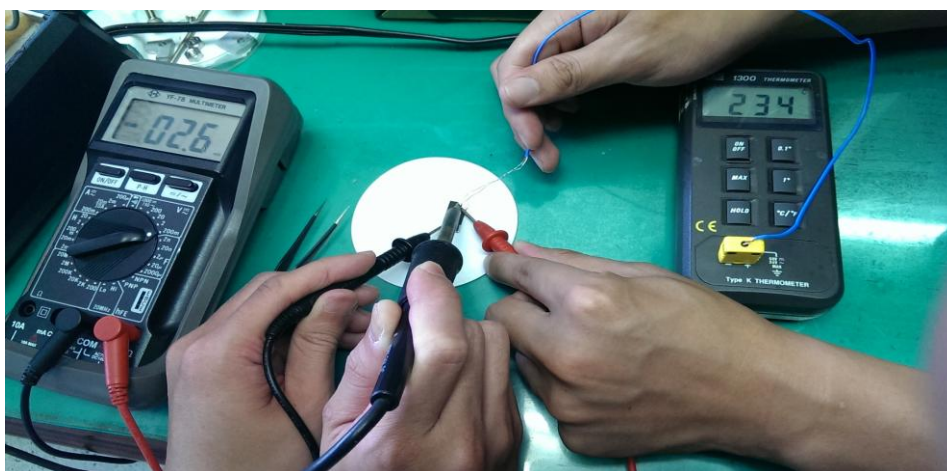


圖4-21 $T_{630^{\circ}\text{C}}$ 錐狀奈米柱之熱探針量測

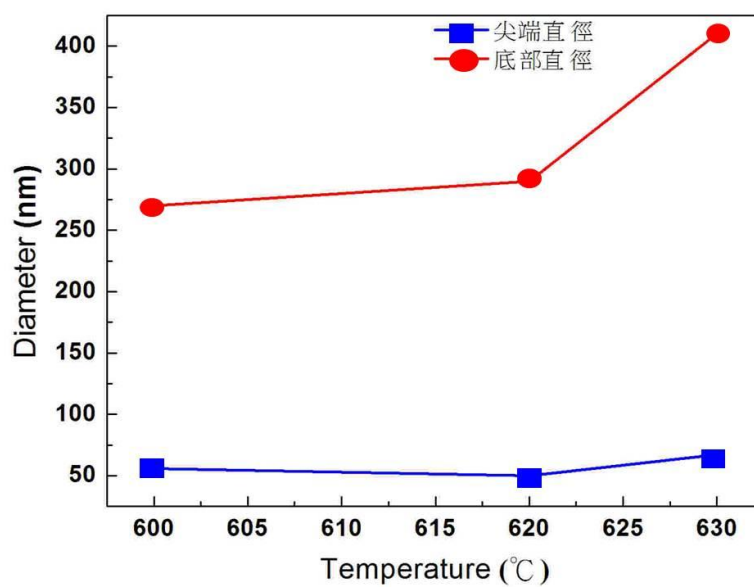


圖4-22 溫度對直徑之影響

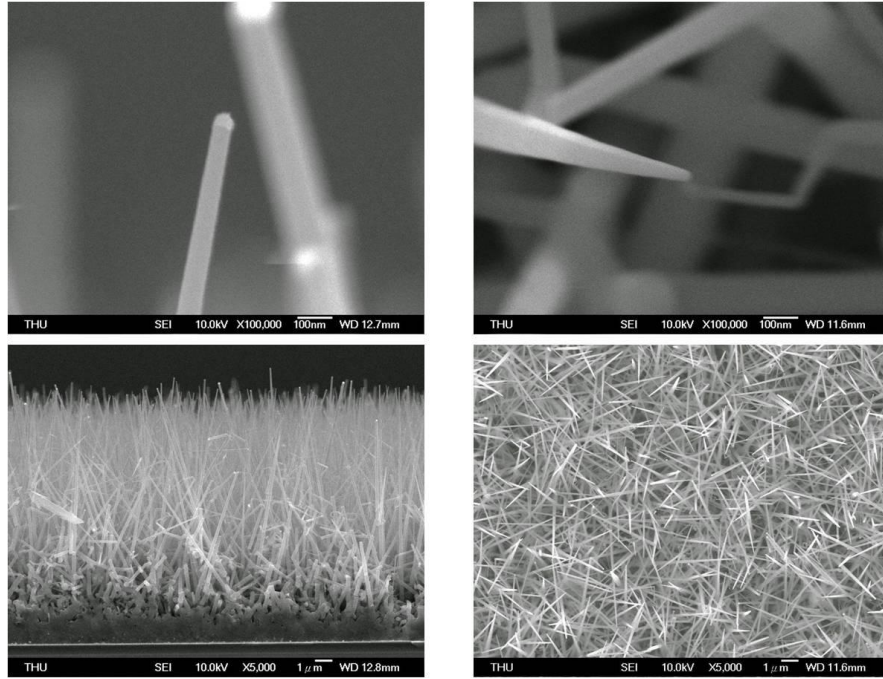


圖4-23 $T_{600^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在氧化矽基板之SEM圖

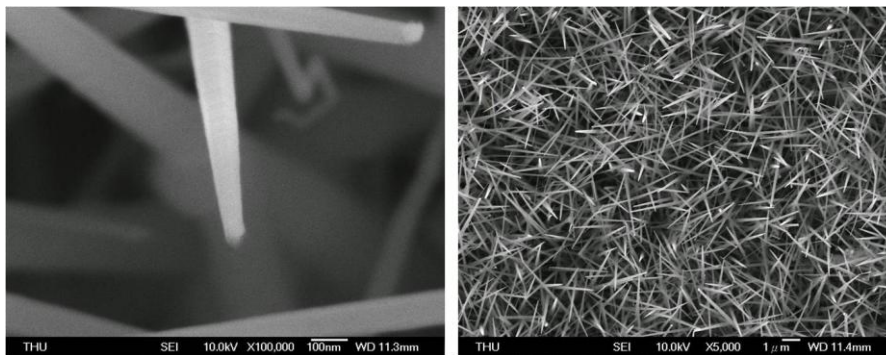


圖4-24 $T_{600^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在不銹鋼基板之SEM圖

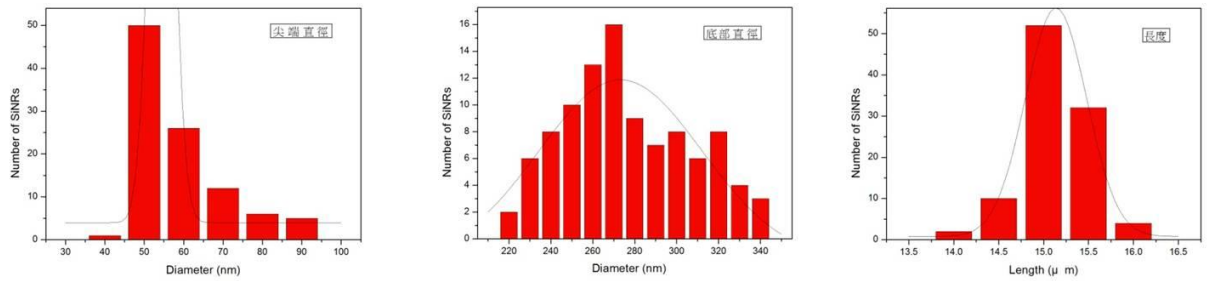


圖4-25 $T_{600^{\circ}\text{C}}$ p/n長度直徑統計圖

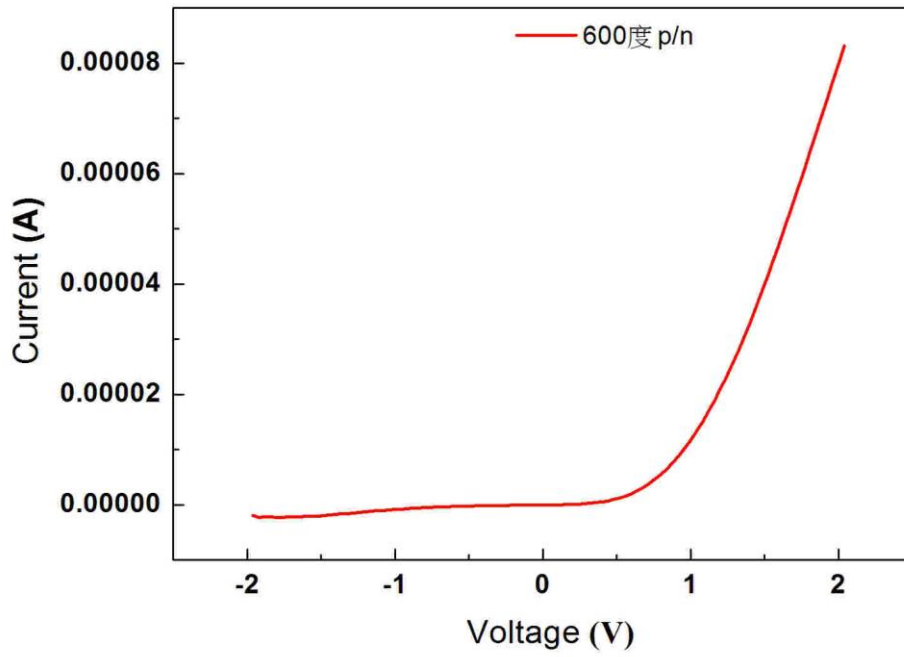


圖4-26 $T_{600^{\circ}\text{C}}$ p/n之暗電流電性量測

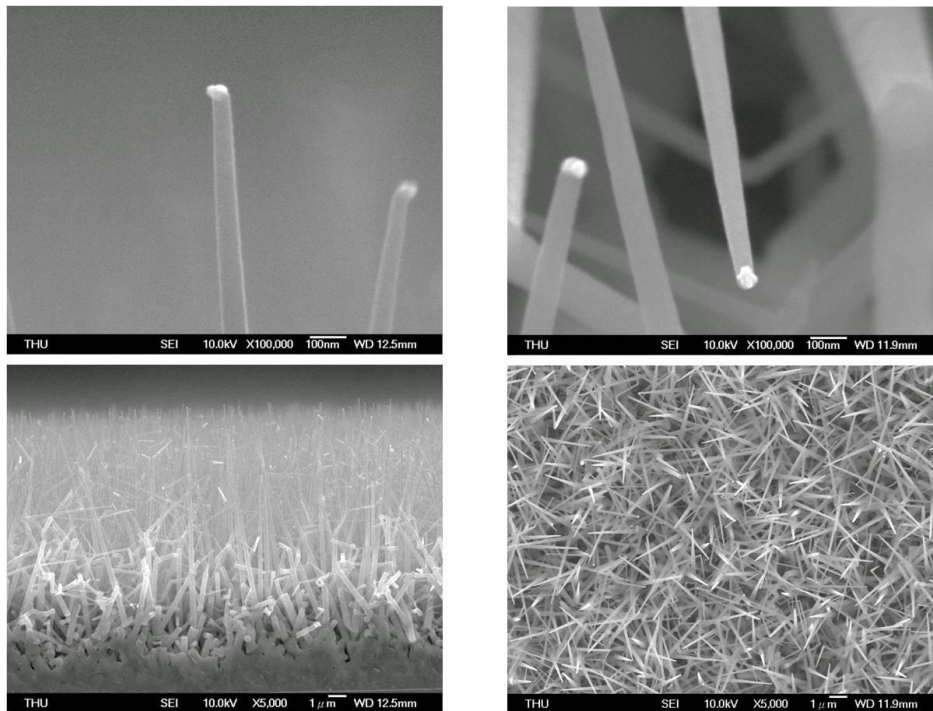


圖4-27 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在氧化矽基板之SEM圖

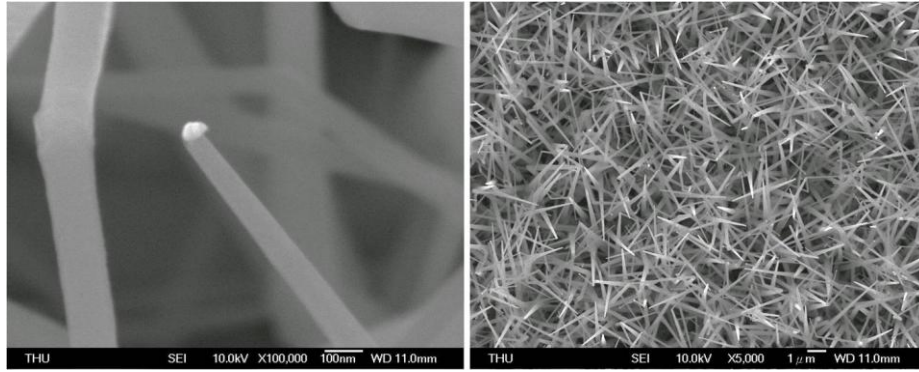


圖4-28 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在不銹鋼基板之SEM圖

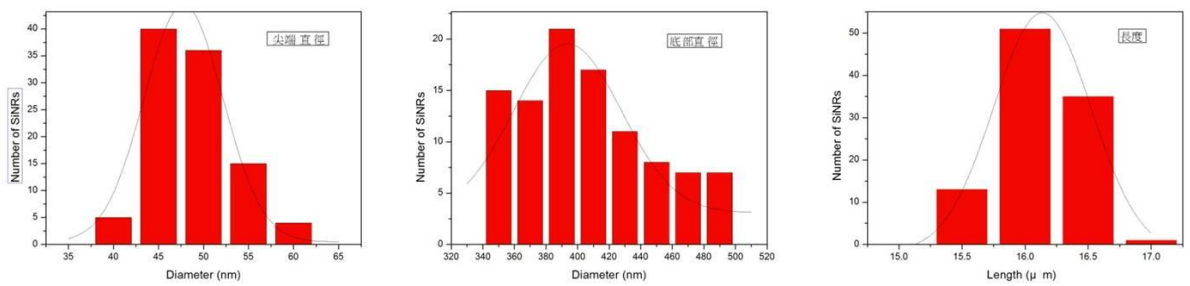


圖4-29 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n直徑長度統計圖

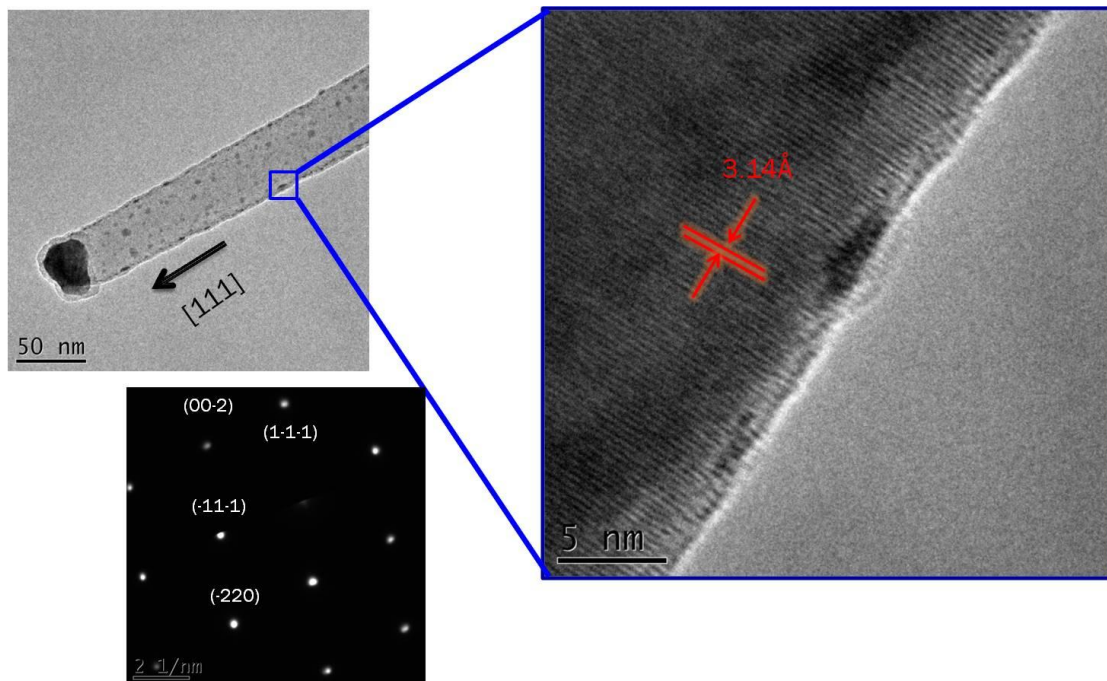


圖4-30 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱之TEM圖

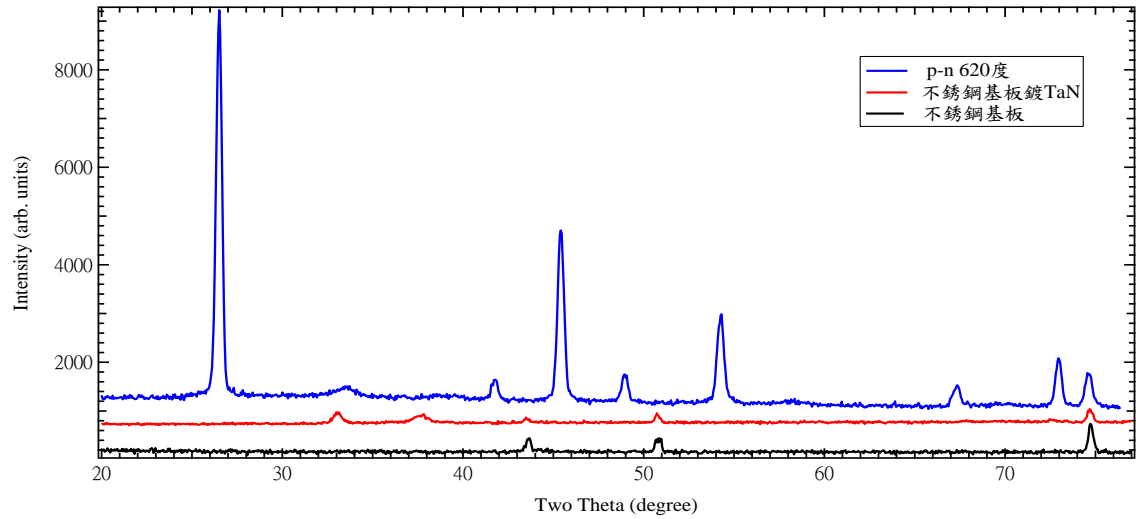


圖4-31 $T_{620^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在不銹鋼基板上之XRD分析

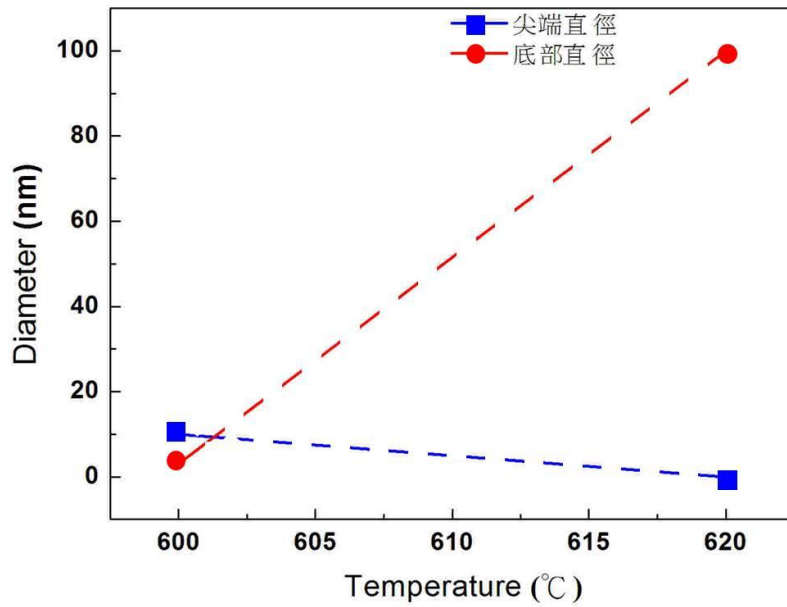


圖4-32 合成溫度對n層厚度的影響

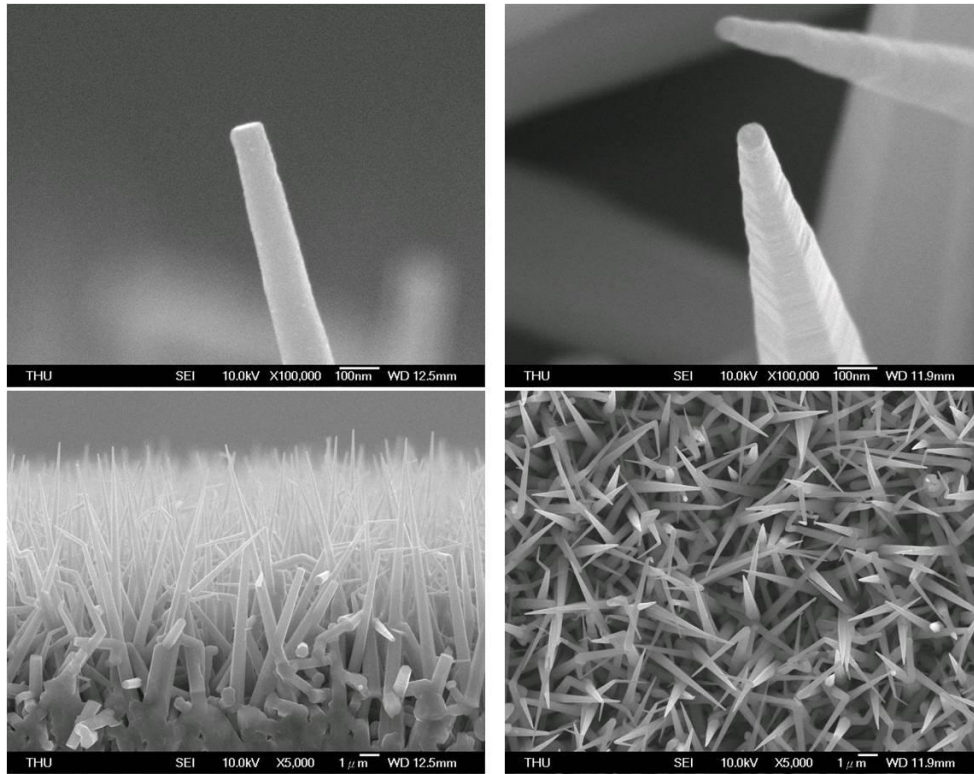


圖4-33 $T_{640^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在氧化矽基板之SEM圖

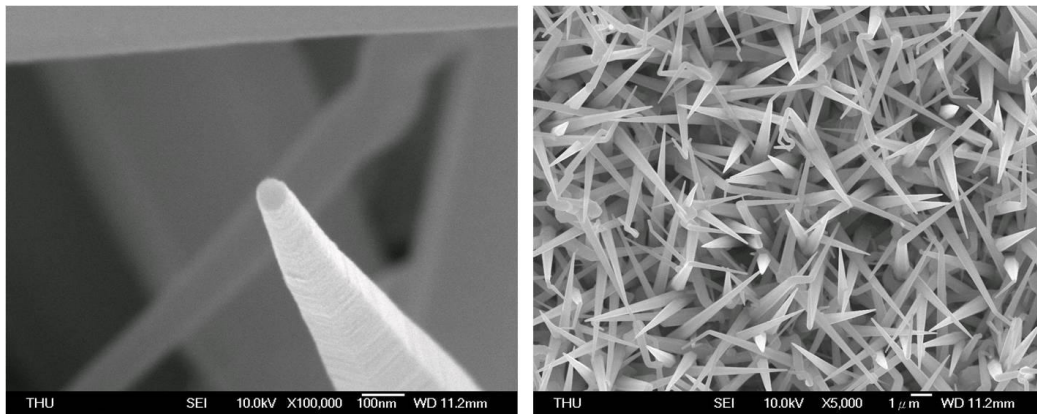


圖4-34 $T_{640^{\circ}\text{C}}$ p/n的錐狀奈米柱在不銹鋼基板之SEM圖

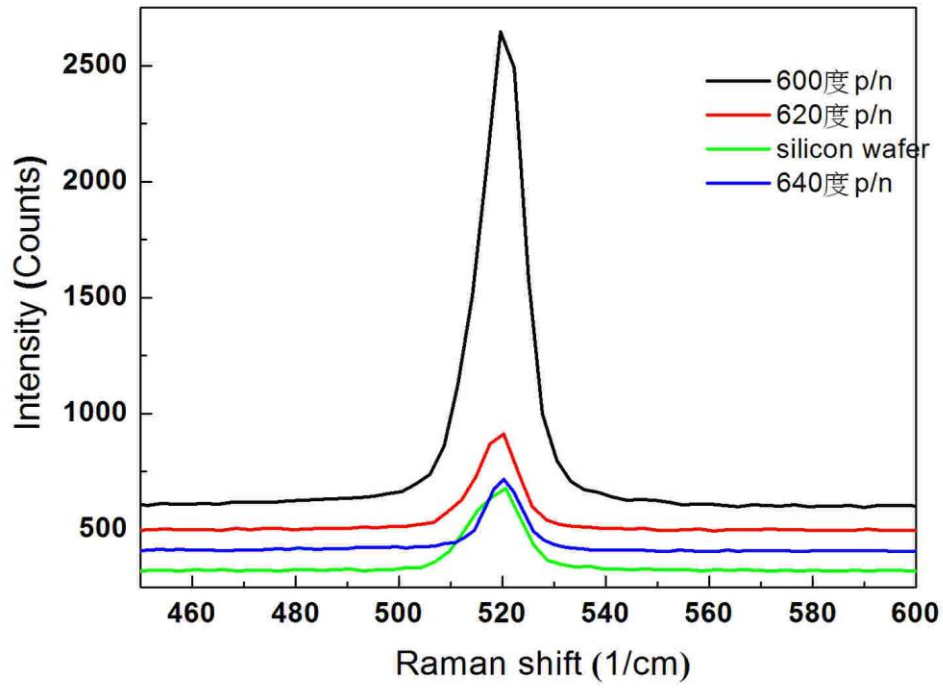


圖4-35 不同溫度 p/n結構之拉曼光譜分析

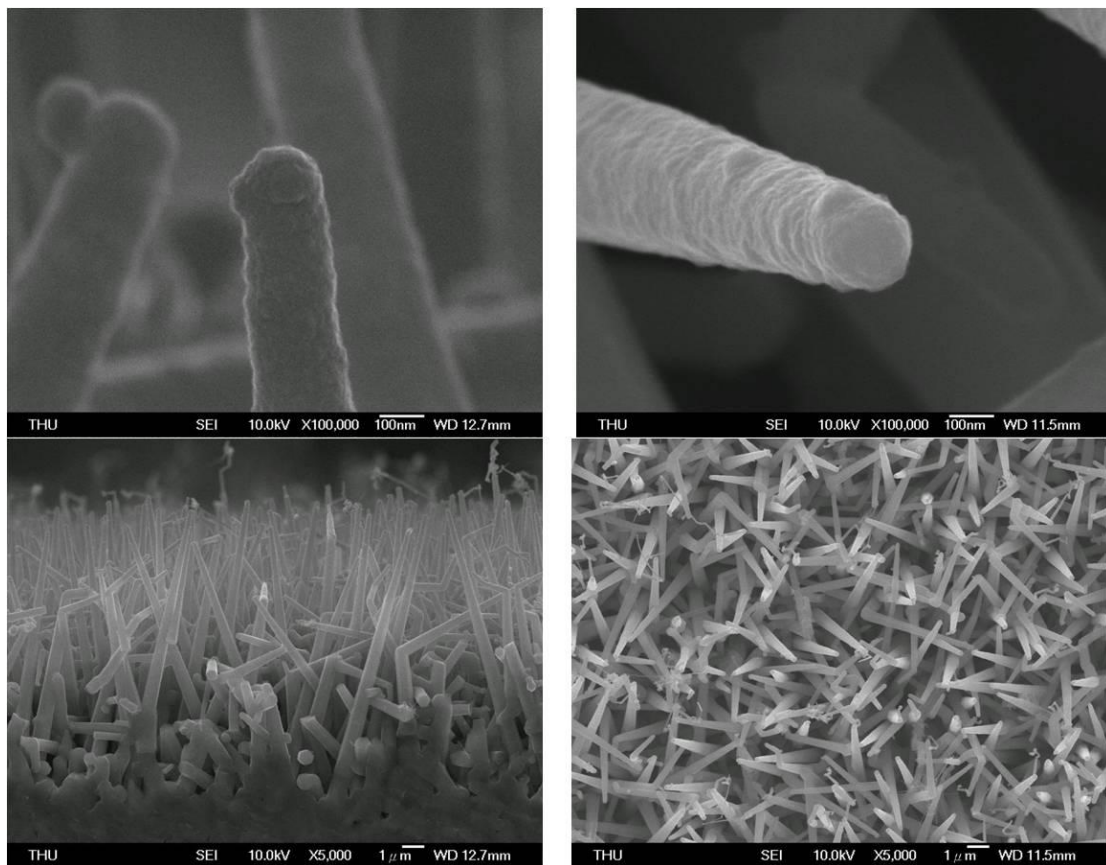


圖4-36 二階段合成在氧化矽基板上之SEM圖

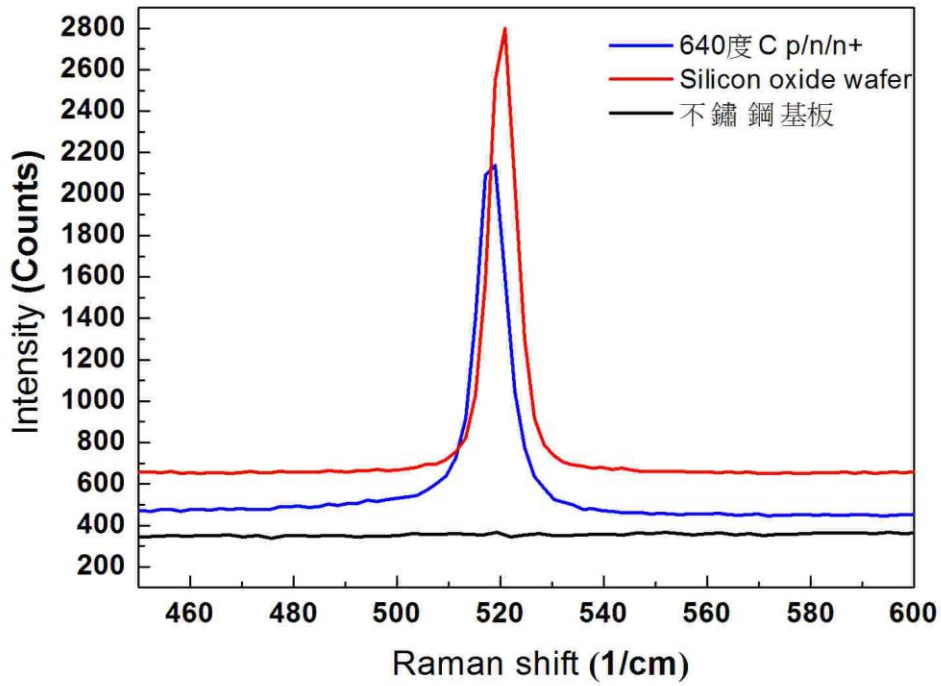


圖4-37 二階段合成在不鏽鋼基板之拉曼光譜分析

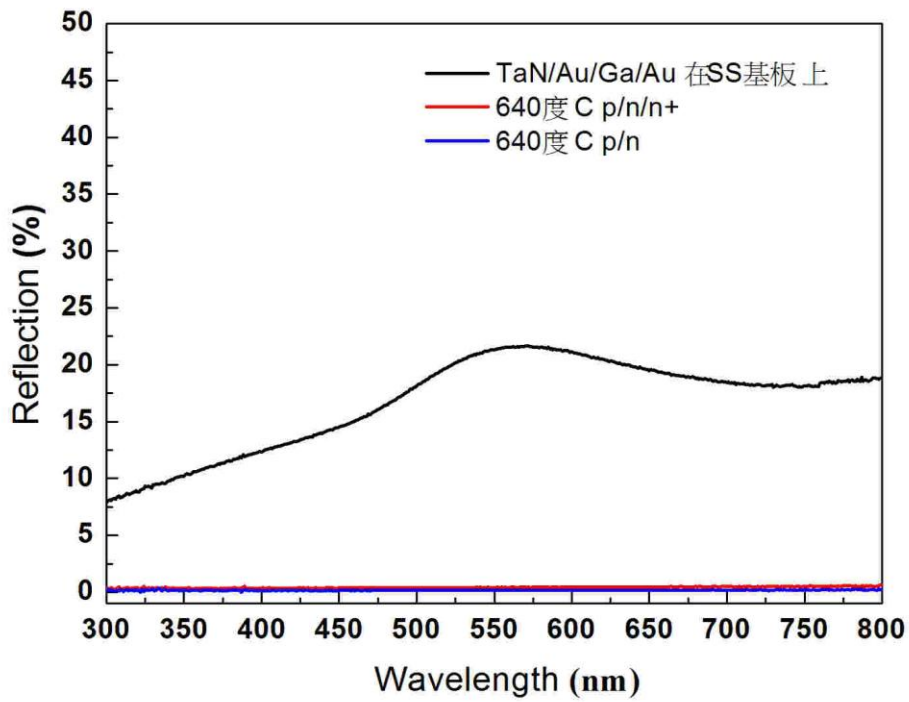


圖4-38 二階段合成之反射光譜

第五章 結論

本研究成功在640°C的高溫製程下合成出單晶錐狀矽奈米柱於不鏽鋼基板上，並利用濺鍍氮化鈮薄膜為擴散阻隔層沉積於不鏽鋼基板上，在高溫之下，擴散阻隔層能成功發揮效果，使不鏽鋼不會因為550°C以上的溫度釋放出本有的雜質(碳、鐵…)來影響觸媒生長。

錐狀矽奈米柱藉由鎵觸媒的摻雜形成p型結構，在640°C的溫度下能合成出單晶結構的錐狀奈米柱；溫度不僅僅影響到錐狀的形貌，而透過調變製程氣體(磷化氫)在n層的成長部分，也扮演著相當重要的角色。

尖端觸媒的消失對於錐狀矽奈米柱之p/n接面影響是有必要的，如觸媒殘留會導致電子電洞的複合時，因其他金屬而導致短路，故在高溫的製程下，能使尖端觸媒蒸發，令其不殘留在表面甚至是內部。

在於電性方面，使用600°C以上的溫度合成的錐狀矽奈米柱之p/n結構測量暗電流時，在電流-電壓特性曲線下，是具有二極體之電學特性。

然而，將其鍍上GZO之透明導電膜，使其能具有太陽光電池之轉換效率，則變成日後的課題，如何使此種結構在量測光電流時能有該有的特性。

第六章 參考文獻

[1] Loferski, J.J., Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion , Journal of Applied Physics, July 1956

[2] 黃惠良, 蕭錫鍊, 周明奇, 林堅楊, 江雨龍, 曾百亨, 李威儀, 李世昌, 林唯芳, 太陽光電池 , 2008年12月

[3] H. L. Hwang, J.Y. Lin, and C. Y. Sun, Research and Development of High-Efficiency Space Silicon Solar Cells, 2nd Conference on Space Technology Research, March 1994, pp.337-341

[4] 林堅楊, 陳英豪, 單晶矽薄膜太陽電池之結構設計與粗糙化結構研究, 國立雲林科技大學電子與資訊工程學系研究所

[5] P.Campbell, S.R.Wwnham, and M.A.Green, Light trapping and reflection control with tilted pyramids and grooves, in Conf. Rec. 20th IEEE Photovolt. Special. Conf. (Las Vegas.), Sept., 1998, p.713

[6] Chen, X.F., et al., Si field emitter arrays coated with thin ferroelectric films. Ceramics International, 2008. 34(4): p.971-977

[7] YI-FAN HUANG, nature nanotechnology, VOL 2, DECEMBER 2007

[8] Jia Zhu, Nano Lett., Vol. 9, No. 1, 2009

[9] Jin-Young Jung , OPTICS EXPRESS, vol. 18, no. S3, 2010

[10] Thomas J. Kempa, Robert W. Day, Sun-Kyung Kim, Hong-Gyu Park and Charles M. Lieber, Semiconductor nanowires: a platform for exploring limits and concepts for nano-enabled solar cells, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 719–733