

以硫化處理技術改善三五族串疊結構太陽能電池之特性研究

賴豐文¹、陳俊廷¹、樓立人¹、吳志宏²、李清庭^{1,*}

¹國立成功大學微電子工程研究所

²原子能委員會核能研究所

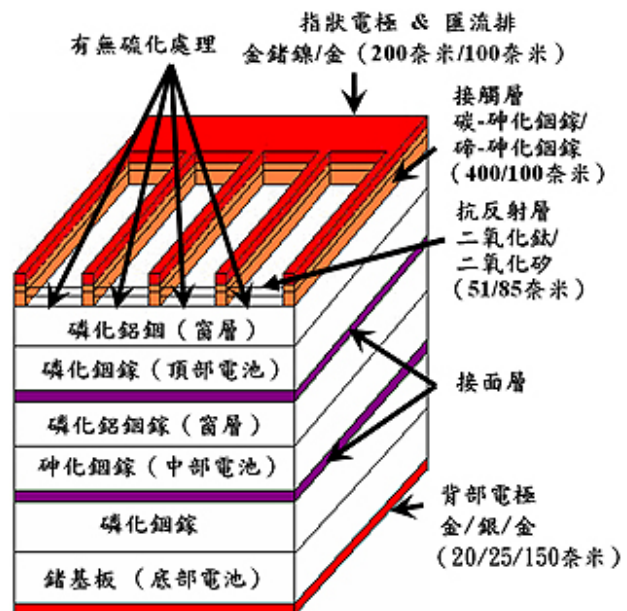
ctlee@ee.ncku.edu.tw

Journal of The Electrochemical Society, Oct 2008, 155, B1270.

近幾年來，三五族太陽能電池已被廣泛地研究，由於其具有高轉換效率及高耐輻射特性，因此串疊式三五族多接面太陽能電池普遍地應用於太空中及作為集光型光伏發電系統。由於高表面態密度及高表面複合速率會降低三五族太陽能電池之光電轉換特性，因此本研究將於三五族太陽能電池之窗層結構上採用表面硫化處理技術，以改善其光電轉換效率。藉由X光光電子能譜儀（XPS）分析太陽能電池窗層結構經由表面硫化處理後之鍵結形態，並搭配量測蕭基二極體之電流電壓特性曲線，探討此技術降低表面態密度及提升效率之機制。



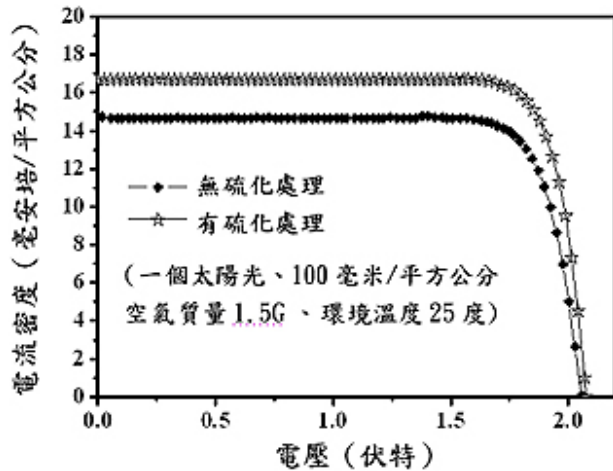
圖一為磷化銦鎵/砷化銦鎵/鎘三五族多接面太陽能電池結構，藉由有機金屬化學氣相沉積法（MOCVD）成長於p型鎘基板上。首先以三氯乙烯、丙酮、甲醇等化學溶液清潔試片表面，接著以氨水/雙氧水/水（1/1/50）之選擇性蝕刻液蝕刻太陽能電池之接觸層（砷化銦鎵）至窗層（磷化鋁銦），蝕刻後之試片以硫化銨溶液（6%硫）於溫度60度下浸泡30分鐘，接著以去離子水沖洗試片表面及利用氮氣吹乾其表面，經由表面硫化處理所接觸之面積佔每顆元件面積之92.5%。為了更進一步探討此硫化處理機制，因此將有無硫化處理之試片進行X光光電子能譜儀（XPS）分析，並在太陽光譜模擬系統照射下量測太陽能電池之電流電壓特性（空氣質量1.5G、100毫瓦/平方公分、溫度25度）。



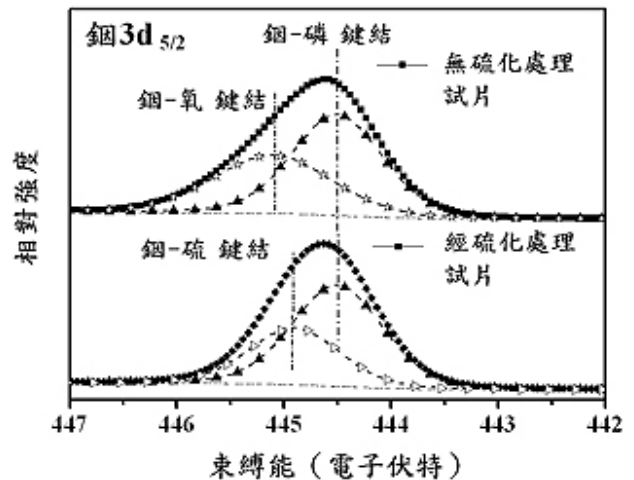
圖一 磷化銦鎵/砷化銦鎵/鎘三五族多接面太陽能電池結構圖

圖二為有無硫化處理之三五族太陽能電池電流電壓特性曲線，其有無硫化處理前後之短路電流密度分別為16.69及14.73毫安培/平方公分，而開路電壓分別為2.07及2.05伏特，此外，經由硫化處理後，其轉換效率可由23.2%提升至27.3%。為瞭解其轉換效率改善之機制，利用X光光電子能譜儀(XPS, VG ESCA-210D)來分析有無硫化處理前後之鍵結形態。圖三為磷化鋁銦表面經硫化處理前後，其X光光電子能譜儀(XPS)於銦 3d_{5/2}軌域之鍵結圖譜，在銦 3d_{5/2}軌域可分出三種鍵結型態，且其束縛能位置分別在444.5, 444.9和445.1電子伏特，文獻指出銦-磷(In-P)之鍵結位在444.5電子伏特、銦-氧(In-O)鍵與銦-硫(In-S)鍵分別為445.1和444.9電子伏特，在未經硫化處理前，則有In-P鍵結(444.5電子伏特)與In-O鍵結(445.1電子伏特)，在硫化處理後，則為In-P鍵結與In-S鍵結(444.9電子伏特)，但並未發現In-O之鍵結，此外，由於In-S鍵與In-O鍵之差異很小並不易區分，但在大多文獻中指出In-O鍵結能量會比In-S鍵結能大，且由圖三中無硫化處理之圖譜其左邊波型較寬，文獻指出此現象是由銦之氧化物所造成，其與硫化處理後有顯著差異。此外，當選擇性蝕刻溶液蝕刻砷化銦鎵(InGaAs)層後，

磷化鋁銻層表面會與空氣中之氧原子形成鍵結，經由鹼性硫化氫溶液處理後，會先對表面氧化物進行蝕刻，再利用硫原子與三族元素進行鍵結產生鈍化護佈之效果。

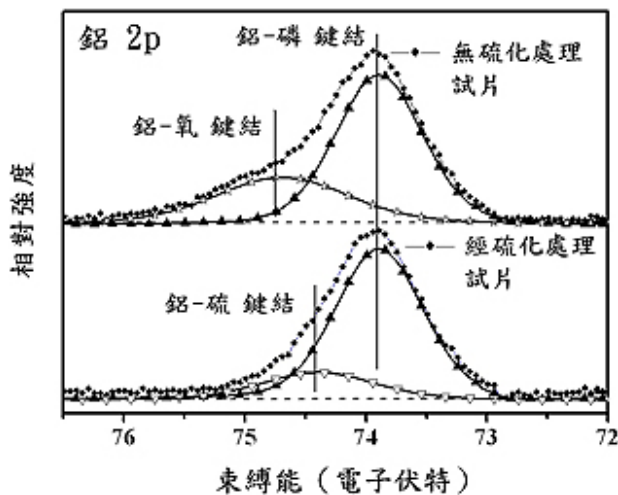


圖二 有無硫化處理之磷化銻銻/砷化銻銻/銻多接面太陽能電池之電流密度-電壓特性曲線

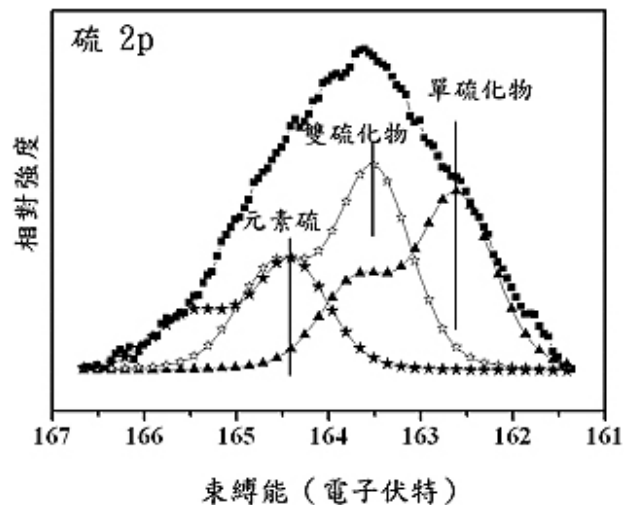


圖三 有無硫化處理試片之銻 3d_{5/2}軌域 X光光電子圖譜

為定義鋁-磷(Al-P)鍵結能量，利用縱深X光光電子能譜儀技術，在表面6奈米下之鋁-磷(Al-P)鍵結，可定義其鍵結能量大約在74電子伏特左右。圖四為磷化鋁銻表面經硫化處理前後，其X光光電子能譜儀於鋁 2p軌域之鍵結圖譜，在硫化處理前，其束縛能位置分別為73.9電子伏特之鋁-磷(Al-P)鍵結與74.7電子伏特之鋁-氧(Al-O)鍵結，而硫化處理後其束縛能波峰位置則為73.9電子伏特之鋁-磷(Al-P)鍵結與74.4電子伏特之鋁-硫(Al-S)鍵結，其硫原子取代氧原子之現象與在銻3d_{5/2}圖譜相似，皆表示經由硫化處理後會移除表面氧化物並使硫原子與三族元素鍵結產生鈍化效果。圖五為硫化處理前後，其X光光電子能譜儀於硫 2p軌域之鍵結圖譜，可分為三種硫原子鍵結型態雙硫化物(M-S-S-M, M為鋁或銻原子)、單硫化物(M-S-M)及表面元素硫，由此分析表示經由硫化處理後會使硫原子與三族元素形成不同鍵結型態，利用X光光電子能譜儀可確定硫化處理技術能有效地鈍化窗層表面，因此將其應用在太陽能電池上可改善光電轉換效率。



圖四 有無硫化處理試片之鋁2p軌域 X光光電子圖譜



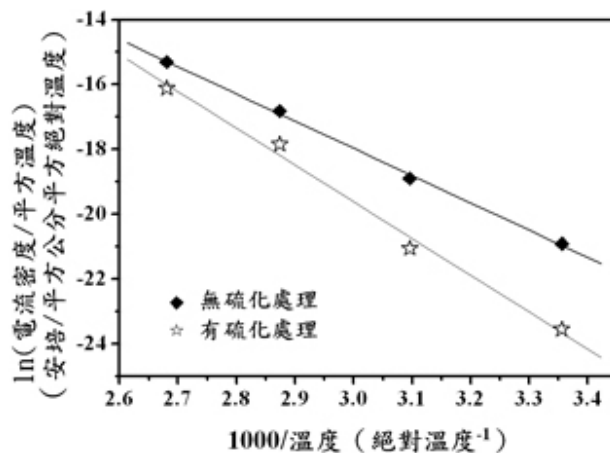
圖五 有無硫化處理試片之硫2p軌域 X光光電子圖譜

為探討硫化處理與表面態密度之關連性，本研究以銻錫氧化物做為接觸金屬分別蒸鍍於有無硫化處理之磷化鋁銻表面以製作蕭基二極體，使用HP4145B半導體參數分析儀量測有無硫化處理之蕭基二極體隨溫度變化之電流電壓特性，其在不同溫度下之電流 (I) 與蕭基能障高度 B_B 之關係可表為：

$$I=A*ST^2\exp(-q \quad B/KT) \quad (1)$$

其中A*為磷化鋁銻之有效理查森常數(effective Richardson constant), S為銻錫氧化物接觸之面積, T為絕對溫度, q為電子電量, 圖六為電流密度與不同溫度下之對數函數圖, 其有無硫化處理前後之蕭基能障高度(B)分別為 0.569與0.766電子伏特, 並藉由計算可獲得有無硫化處理前後之理想因子分別為1.44和1.19。由於蝕刻處理磷化鋁銻層, 其表面會存在許多懸浮鍵並進而造成金屬氧化物形成, 通常視懸浮鍵與金屬氧化物形成於表面為其表面態密度增加, 因此由蕭基能障高度的降低可推論懸浮鍵被完整護佈及原生氧化層被完全地去除, 此結果可由X光光電子能譜儀中瞭解硫-銻與硫-鋁鍵結的形成並去除了氧-銻與氧-鋁鍵結, 因此對於三五族太陽能電池經由硫化處理後其轉換效率提升, 可歸因於此表面處理方式可護佈懸浮鍵並完全去除原生氧化層所致。

本研究首創利用硫化處理方式於三五族太陽能電池上進行其特性改善, 利用此硫化表面處理技術可改善三五族太陽能電池轉換效率, 其原因為降低表面態密度及提昇蕭基二極體能障並降低漏電流, 因此可獲得高光電轉換效率之三五族多接面太陽能電池。



圖六 有無硫化處理之蕭基二極體之溫度與電流特性曲線