

國立交通大學
光電工程研究所

碩士論文

氧化銦錫奈米柱狀結構應用於
提升砷化鎵太陽能電池轉換效率

Efficiency Enhancement of GaAs Photovoltaic
Employing Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

研究生：張家華

指導教授：余沛慈教授

中華民國九十八年七月

氧化銻錫奈米柱狀結構應用於提升砷化鎵太陽能電池轉換效率

Efficiency Enhancement of GaAs Photovoltaic Employing
Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

研究生: 張家華

Student: Chia-Hua Chang

指導教授: 余沛慈 教授

Advisor: Prof. Pei-chen Yu

國立交通大學

光電工程研究所



Submitted to Department of Photonics & Institute of Electro-Optical Engineering
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 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

高效率砷化鎵太陽能電池應用氧化銻錫奈米柱狀結構

研究生:張家華

指導教授:余沛慈 教授

交通大學光電工程研究所

摘要

我們成功展示了一種氧化銻錫奈米柱狀結構作為具導電特性的抗反射層應用在砷化鎵太陽能電池上。這種氧化銻錫柱乃是利用通入氮氣調變的電子槍斜向蒸鍍法，具有全方位的抗反射特性涵蓋了平行極化波和水平極化波，有效收光角度可達 70 度，頻譜範圍包括 300nm~900nm，都可使反射率低於 6%。應用在砷化鎵太陽能電池上，相較於沒有製作抗反射層的太陽能電池元件，提升了 28%的轉換效率。根據量測數值的計算結果，在窗戶層(window layer)吸收波段以上的波段，其所產生的光電流提升了將近 42%。

本篇論文的第一部分在談論到這種氧化銻錫奈米柱狀的成長機制及材料特性。我們採用電子槍斜向蒸鍍法去進行氧化銻錫的蒸鍍，依照傳統氧化銻錫導電玻璃的製作方法皆是在蒸鍍的過程通入氧氣，但本實驗在這個地方進行了改變，我們藉由通入與氧化銻錫不易起反應的氮氣，達成以氣流調變成長方向的作用，成長出具方向性的奈米柱狀結構。根據 TEM 分析結果顯示，內部的核心具有較低的錫分子濃度，外部包覆層的結晶性不如核心的明顯。其成長方法為一種 Catalyst-free VLS 的成長機制，目前最長約為 1 μm 。氧化銻錫本身為一透明的導電材料，而由於此種柱狀結構具有顯著的方向性，我們從實驗量測及 RCWA 模擬計算的方法來分析這種奈米柱狀薄膜，發現其具有優異的全波段的抗反射特性，並不太受入射面及極化方向的影響，可算是一種全方位的抗反射結構，這是由於其斜向奈米柱狀結構提供了一種漸變性的折射率分佈，將可減少入射光由界面折射係數差異導致反射率的下降。在第二部分中，我們將此種奈米柱狀結構成長於砷化鎵太陽能電池的表面做為一抗反層，並自元件表面的反射率、外部量子效應、元件轉換效率，來進行元件特性的分析，發現我們元件的磊晶層的窗戶層材料形成了一個限制的條件造成效率的限制，未來可以將技術應用在其他元件上，將可有更好的提升。

Broadband and Omnidirectional Anti-Reflection Using Tapered Indium-Tin-Oxide Nano-Columns for GaAs Photovoltaics

Student: Chia-Hua Chang

Advisors: Prof. Peichen Yu

Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao Tung University

Abstract

We demonstrate a practical photovoltaic application of ITO nano-columns serving as a conductive AR layer for GaAs solar cells. The characteristic ITO nano-columns, prepared by glancing-angle deposition with an incident nitrogen flux, offer omnidirectional and broadband AR properties for both s- and p-polarizations, up to an incidence angle of 70° for the 300 nm-900 nm wavelength range. Calculations based on a rigorous coupled-wave analysis (RCWA) method indicate that the superior AR characteristics arise from the tapered column profiles which collectively function as a graded-refractive-index layer. The conversion efficiency of the GaAs solar cell with the nano-column AR layer increases by 28% compared to a cell without any AR treatment. Moreover, nearly 42% enhancement is achieved for photocurrents generated at wavelengths that are transparent to the window layer.

In the first session of my thesis, the growth mechanism and microstructure are analyzed. Glancing-angle deposition was employed for preparing microscale and nanoscale porous materials based on nucleation formation and self shadowing effect. However, the characteristic ITO nanocolumn structure presented in this work is rather unique, where the formation involves either catalyst-free or self-catalyzed vapor-liquid-solid (VLS) growth assisted by the introduced nitrogen. The ITO columns become uniformly oriented at the end of deposition, following the direction of the incident vapor flux. The columns also become thicker (~ 100 nm), with a thinner tip ~ 30 nm in diameter, and resemble tilted cones with a total length of $1\mu\text{ m}$ and a density of $5\times 10^9\text{ cm}^{-2}$. The transmission electron microscopy (TEM) image reveals the core/shell structure of an ITO nano-column. Energy-dispersive spectroscopy (EDS) analyses show that the outer shell has a higher tin content than the core region, indicating the occurrence of tin-doped indium segregation. In the second session, the GaAs solar cell with ITO nanocolumns was characterized under the AM 1.5g illumination condition and external quantum efficiency (EQE) is analyzed.

誌 謝

時光匆匆，想當初剛踏入光電工程研究所的大門時，我還是個懵懵懂懂的新生，年少輕狂的熱情，讓我毅然決然從事太陽能電池的相關研究，這曾經是我大學時的夢想，直到那一刻，我終於開始著手實現這個夢。我永遠記得當我跟著余老師做研究的第三天，我發現原來做研究所需的不只是熱情還要克服很多困難，那一晚，我退縮了，開始想換個題目，還好那時老師的堅持與鼓勵，才讓我現在得以有這些成果，這三年來也教會我許多做研究的態度與方式，更給了我機會到國外去參加研討會，拓展視野，對於余沛慈老師，我深深地感謝。

在我這段求學的日子裡，我還要特別感謝我的父母，因為他們的辛苦工作與堅定讀態度，讓我能夠專心準備我的課業，每當我放假回家時，總有許多新鮮的水果與可口的菜餚，讓我可以短時間內恢復精神，迎接一次又一次的挑戰。此外，我也要感謝我的弟弟芸浩，他的成熟與懂事也幫我分擔了許多家事上的壓力。

還有，我還要感謝我的口試委員，郭浩中老師、蔡娟娟老師、謝宗庸老師，因為你們的建議與觀點讓這篇論文能更佳的完備，我特別感謝郭浩中老師，對於我的實驗及生活上幫了許多忙。

最後，我想要感謝這三年來，幫助過我的夥伴，實驗室的學長義淵，若不是他的孜孜不倦的教我實驗技巧以及在夜深人靜時的談天鼓勵，我想我第一年的研究生活會更加辛苦；家樸學長，幫助我對於半導體物理有更深入的了解；昌哥，樂觀的態度也是我想效仿的對象；瑞晉學長，強大的電腦分析能力幫我解決不少難題；勁生，電子槍技術的最佳戰友，我們一起完成不少成果；閔安學長，有你在的地方都充滿熱情；以及當年半導體實驗室一起奮鬥的同學，士嘉、承恩、恕帆，還有實驗室的學弟妹亭綱、小邱、彥群、敏翔、正宇、展宏，你們都幫我分擔了許多工作，更讓實驗室充滿歡樂的氣息，感謝你們。我還要感謝這三年來曾經幫助過我的其他人，謝謝你們。

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
第一章 序論及實驗動機.....	1
1-1 再生能源的發展.....	2
1-2 III-V族太陽電池之發展優勢.....	5
1-3 研究動機-太陽能電池之抗反射層.....	8
第二章 太陽能電池原理介紹.....	11
2-1 太陽能電池的基本架構.....	11
2-2 太陽能電池光電轉換原理.....	13
2-3 太陽光光譜及試驗標準.....	16
2-4 太陽能電池分析量測技術.....	18
2-5 太陽能電池之等效電路訊號模型.....	20
第三章 氧化銦錫奈米結構抗反射層.....	26
3-1 介電質鍍膜抗反射層理論.....	27
3-2 奈米結構抗反射層原理.....	28
3-3 氧化銦錫奈米柱狀結構製作方法.....	31
3-4 嚴格波向量耦合分析法(RCWA).....	32
3-5 氧化銦錫奈米柱狀結構成長及特性分析.....	33
第四章 氧化銦錫奈米柱狀結構應用於砷化鎵太陽能電池.....	45
4-1 砷化鎵太陽能電池製程.....	45
4-2 元件特性的量測與分析.....	47

第五章 結論與未來展望.....51

 5-1 結論..... 51

 5-2 未來展望.....51

參考文獻.....52

發表成果.....56



圖 目 錄

圖 1-1.	未來世界能源趨勢.....	1
圖 1-2.	M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢.....	3
圖 1-3.	目前世界各種太陽能電池的最高效率.....	3
圖 1-4.	能隙與轉換效率關係圖.....	5
圖 1-5.	聚光系統架構圖.....	6
圖 1-6.	常見半導體材料對波長的吸收頻譜圖.....	7
圖 1-7.	InGaP/InGaAs/Ge 高效率 III-V 族多接面太陽能電池示意圖.....	8
圖 2-1.	基本太陽能電池的元件結構.....	11
圖 2-2.	二極體電場示意圖.....	14
圖 2-3.	p-n 接面之光電轉換示意圖.....	14
圖 2-4.	太陽光的光譜分布圖.....	16
圖 2-5.	太陽光譜的定義圖.....	17
圖 2-6.	太陽能量測機台的架構圖.....	19
圖 2-7.	EQE 頻譜響應量測架構圖.....	20
圖 2-8.	太陽能電池等效電路模型.....	20
圖 2-9.	太陽能電池照光下的 I-V 量測結果示意圖.....	22
圖 2-10.	串聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響.....	24
圖 2-11.	並聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響.....	25
圖 3-1.	1/4 波長厚度抗反射技術的原理.....	26
圖 3-2.	抗反射膜的反射率頻譜分布圖.....	28
圖 3-3.	次波長結構抗反射層原理示意圖.....	29
圖 3-4.	電子束微影所製作的奈米結構抗反射膜.....	30
圖 3-5.	ITO 奈米結構抗反射層太陽能電池元件示意圖.....	31
圖 3-6.	斜向電子槍內部的示意圖(a)及斜向沈積法的示意圖(b).....	32

圖 3-7.	Catalyst-free VLS 成長機制.....	33
圖 3-8.	銻錫合金相圖(a)及氧化銻熔點的變化圖(b).....	34
圖 3-9.	銻-錫-氧 三元相圖(a)及氧化銻和氧化錫二元相圖(b).....	35
圖 3-10.	氧化銻錫奈米柱結構成長過程的示意圖.....	36
圖 3-11.	ITO 奈米結構於通入氧氣的斜向電子槍沈積法的結果.....	37
圖 3-12.	ITO 奈米結構於通入氮氣的斜向電子槍沈積法的結果.....	37
圖 3-13.	ITO 斜向奈米柱狀結構模擬結構示意圖.....	38
圖 3-14.	ITO 奈米結構正向反射率.....	40
圖 3-15.	ITO 奈米柱反射率對角度的變化圖.....	41
圖 3-16.	用 632nm 的入射光在不同的入射面上所觀察到反射率變化及模擬特性分析	41
圖 3-17.	不同的極化方向對於 ITO 奈米柱狀結構的抗反射率頻譜變化.....	42
圖 3-18.	ITO 奈米柱狀結構片電阻值特性與氮氣流量的關係.....	43
圖 3-19.	穿透式電子顯微鏡分析結果.....	44
圖 3-20.	ITO 奈米柱狀結構的退火分析結果.....	44
圖 4-1.	砷化鎵太陽能電池的金屬光罩圖形.....	46
圖 4-2.	ITO-AR 砷化鎵太陽能電池元件製作流程.....	47
圖 4-3.	砷化鎵太陽能電池表面反射率的分析.....	48
圖 4-4.	太陽能電池於 AM1.5G 標準光源的量測 I-V 曲線圖.....	49
圖 4-5.	外部量子效應分析量測結果.....	50

表 目 錄

表 1-1.	目前各種類太陽能電池比較.....	4
表 2-1.	各種太陽能光譜的試驗標準及其幅射強度的定義.....	18
表 3-1.	常見的抗反射膜的材料.....	27
表 3-2.	RCWA 奈米結構分析法所用的結構參數.....	39
表 4-1.	太陽能電池於 AM1.5G 標準光源的量測結果.....	49



第一章 序論與實驗動機

過去由於人類大量使用石化能源，排放出大量的溫室氣體，溫室效應日益嚴重，近年來更加速惡化，根據聯合國「跨政府氣候變遷小組」(IPCC)指出過去幾十年來二氧化碳的含量急速的增加，而南北極的年均溫也逐漸上升，依照目前的速度，地球暖化已是人類目前不可忽略且必須勇於面對的問題了，尋求一種不破壞環境且能夠永續使用的替代能源一直當前各國能源單位的重要研究課題，太陽能是目前最有希望的新興能源，太陽光穿透大氣層到地球表面的能量大約有 10^{14} kW，是目前全球平均電力的十萬倍。若我們能夠”有效的”運用這種能源，不僅能解決能源不足的問題，連環境保護的問題也能一併解決。

但由於過去的技術水平的關係，使得發電成本極高，一直無法得以用在民生用電上。然而，近年來電子科技進步快速，太陽能電池的製作成本已能降低許多，加上傳統能源價格日漸高漲，在這樣的發展趨勢下，太陽能技術作為未來的替代能源的趨勢已銳不可擋。然而目前的調查指出太陽能佔世界所有能源中的比例僅為 0.03%，未來太陽能將會有龐大的發展潛力，預計可成長至 20%以上，如圖 1-1 所示。

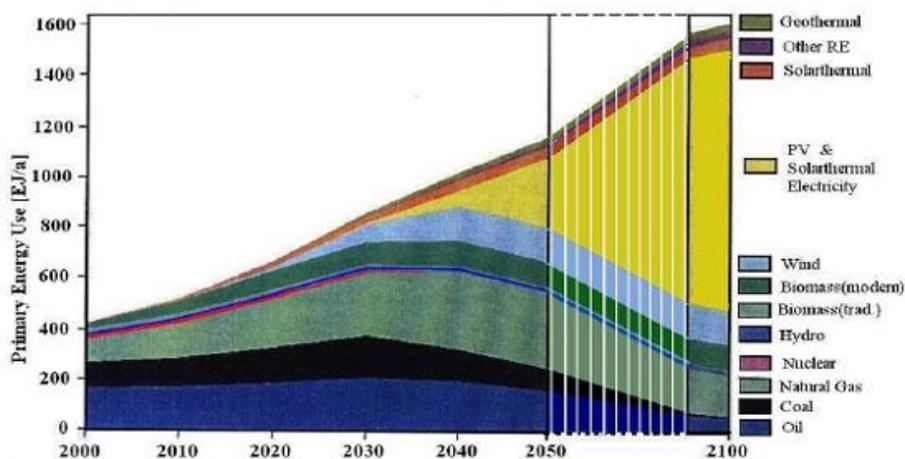


圖 1-1. 未來世界能源趨勢。在目前被人類所廣為使用的能源依然以煤及石油等石化燃料為主，其中太陽能源的比例占約 0.03%，但根據預估在未來的能源中，太陽能會因為其乾淨且永續等條件，發展成為最主流的能源。

這乃是由於目前的太陽能發電成本仍無法取代傳統的能源所致，期望能藉由我們的研究

努力貢獻，開發出製作出低成本及高效率太陽能電池的方法，進而加速這種乾淨能源能夠早日取代傳統的能源，在解決目前的能源問題盡一份心力。

1-1 太陽能源的發展

近年來，由於環保意識抬頭及國際石油能源價格高漲，各種可行的替代能源紛紛被提出來做研究，而其中太陽能為最受瞩目的新能源之一，這乃是由於太陽放射出來的能源非常大，平均一天照射到地表的能源就足以提供地球上一年度的能源需求，但具有如此強大的能源，我們卻缺乏有效的技術將這些能量好好利用。目前已經市場化的太陽能電池轉換效率大約都集中 10%~35% 這個區間[1]，而理論上的最大效率可達到 86%[2]，在這個領域裡我們還有很大的空間可以發展，這些技術對於解決未來世界上的能源危機將有相當大的幫助。

M. A. Green 在 2003 年所提出關於未來第三代的太陽能電池的新穎概念[3]，如圖 1-2 所示，第一代為傳統的矽基板及砷化鎵三五族太陽能電池，這是最早期所發展的太陽能電池，目的是為了開發提供給太空中衛星所使用的電力系統，因此當時太陽能電池的製造成本並不是考量因素，而是為了能減少將系統運送上太空的運送成本，其特色為高轉換效率且高製造成本，發電成本將近每瓦電能 3.5 美元。隨著科技的進步，對這種環保且能永續使用的能源的需求也逐漸被人們所重視，除了自第一代的矽基太陽能電池改善製程，以達成降低成本的目的外，又發展了第二代的薄膜太陽能電池。自 1991 年，染料敏化太陽能電池被 Brian O'Regan, Michael Gratzel 所提出以來[4]，有機化合物的太陽能電池開始被人們大幅度的研究，目前的轉化效率大約 10%，但由於其製造成本相較於第一代的太陽能電池大幅降低，約為每瓦電能 1 美元，且不需要半導體產業的昂貴的製程設備，但其轉換效率多年來無法顯著提升，一直是技術發展的瓶頸。然而關於未來最具有普及性及開發潛力的就是第三代太陽能電池的概念，下世代的太陽能電池將具有第一代及第二代太陽能電池的特色，同時具備有低成本及高轉換效率的優勢，預計其轉換效率將達到 20~60% 的轉換效率，且其發電成本將近每瓦電能 0.2~0.5 美元。

目前世界上的太陽能電池有多種的製程方法，各有不同的特色如圖 1-3、表 1-1 所示，其中以三五族聚光行太陽能電池，為目前最高的效率的電池，達到 30% 以上，但因其需要多

層磊晶的技術，成本非常高；其次為矽基太陽能電池成本較低，由於矽在地球上蘊藏大量資源及原本矽電子產業的成熟技術，使它為目前世界上太陽能電池的主流，其轉換效率目前多介於17~24%之間。再其次最近年來發展的第二代太陽能電池，以薄膜為主，具有製程成本低廉的特性，儘管實驗室的元件最高轉換效率也逼近19%，但目前生產技術還不完善穩定，仍需持續的開發技術當中。

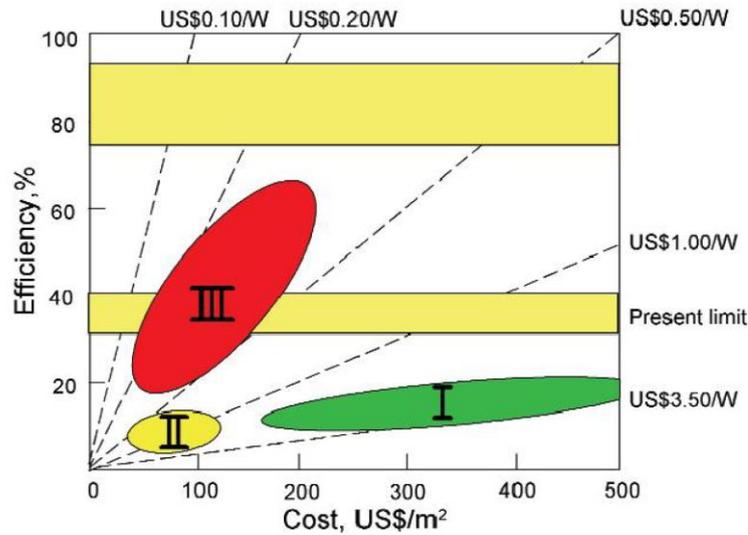


圖 1-2. M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢。第一代的太陽能電池具有高轉換效率，但製造成本高，第二代的太陽能電池達到了低製造成本，第三代太陽能電池特色在於高轉換效率，低製造成本，這項技術將會是未來能源產業發展的關鍵。

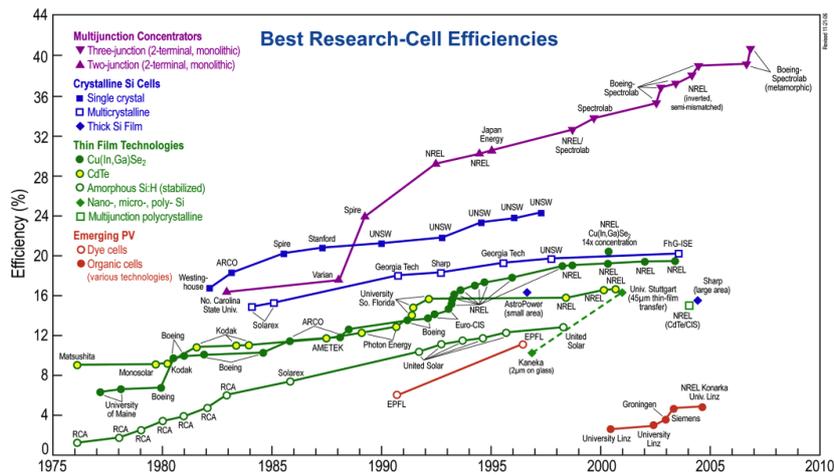


圖 1-3. 目前世界各種太陽能電池的最高效率。以 III-V 族的太陽能電池具有最高的光電轉換效率，但其製造成本高昂，其次為單晶矽太陽能電池，為目前市場上普及率最高且發展成熟的太陽能電池。[1]

太陽能電池種類	最高效率	成本
III-V(Wafer-based)	41%	極高
Si(Wafer-based)	25%	中
a-Si:H(Thin film)	13%	低
CIGS(Thin film)	19%	低
CdTe(Thin film)	16%	低
Organic	5%	低
Dye	10%	低

表 1-1. 目前各種類太陽能電池比較。目前最高效率的以 III-V 族太陽能電池為首，但近年開始發展的薄膜型太陽能電池也具有不錯效率，且製程設備成本低廉，但實際生產技術還不是很成熟。

近年來，因為矽晶太陽能產業的快速發展，造成原料的急速短缺。此時，效率較低的非晶矽薄膜太陽能電池由於所需的矽材料很少，得以快速發展，它具有可製作在玻璃基板，大面積製作，可多層成長以及低成本的眾多優點。但是在目前的傳統製程上仍無法達到高效率的太陽能電池，未來的希望就是利用近年來蓬勃發展的奈米技術去突破，材料在奈米尺度下，由於量子侷限效應，及結構上的尺度小於可見光波長，還有多界面等特性，將有許多的可能性去突破傳統製程上的限制，這也是我們打算去努力突破的方向。

國際上為了要加速太陽能電池的發展以便能早日成為能源市場的主要能源，無不投入大量的經費去研究發展，美國能源部(Department of energy, DOE)在 2007 年 11 月公佈了一份未來三年的投資計畫，將提供兩千一百萬美金左右的經費去贊助 25 個太陽能的研究計畫，平均每個團隊都能獲得三年共 90 萬美金以上的研發經費。而日本及歐盟等先進國家，也在過去多年來已投入大量的人力與資源在進行太陽能光電技術的研發，並具有獨立自主的太陽光電研發及量測中心。儘管台灣的發展較晚，但得力於成熟的半導體產業，近幾年追上這波國際能源發展的趨勢，還有很大的機會。

1-2 III-V族太陽電池比較矽基板太陽電池之優勢

目前太陽電池仍舊以矽為主要材料，矽元素乃是地球上蘊含量第二豐富的元素，且矽本身無毒性，它的氧化物穩定度高又不具水溶性，因此矽在半導體工業的發展，已具有深厚的基礎，這也是傳統太陽能電池的主要材料。但是做為製作太電能電池，材料本身的光電轉換效率對於元件特性有重要的影響，矽為間接能隙半導體，對光的吸收性不好，必須接由較厚的吸收層才能完全吸收入射光，且所能達到的轉換效率不高，因此對太陽電池來說，並非是最理想的材料。而III-V族化合物材料特性適合做為光電轉換元件，III-V族半導體太陽電池由於具有高效率且安定、適合薄膜化及易於發展多接面太陽能電池等優點，成為近年來太陽電池往高轉換效率電池發展的重點。以下為砷化鎵基板太陽電池與矽基板太陽電池比較後之優點。

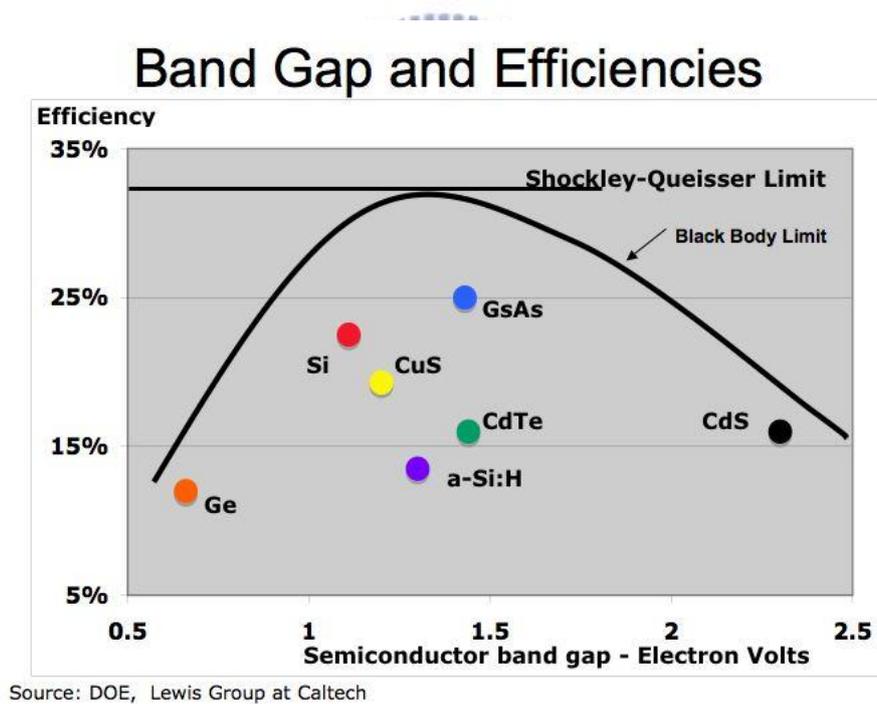


圖 1-4. 能隙與轉換效率關係圖。利用 Shockley-Queisser 的能量守恆的理論，可分析得出單接面的太陽能電池具有最高轉換效率的能隙為 1.3eV~1.4eV 之間。以目前的半導體材料來看，就屬砷化鎵的能隙(1.42eV)最為接近，因此砷化鎵為相當適合發展高效率太陽能電池的材料。

1. 高效率且安定

由於太陽能電池轉換效率與半導體之本身的能隙大小有關，以考慮太陽光譜後的模擬計算結果[5]，如圖 1-4 所示，有機會達到單接面最高轉換效率半導體能隙約在 1.3~1.4eV 之間。因此能隙為 1.42eV 的砷化鎵相較於能隙為 1.12eV 的矽材料，砷化鎵被期待更具有發展高效率太陽能電池的潛力。此外，由於太陽能電池在操作的過程中，皆會暴露在陽光的高溫照射當中，III-V 族材料具有高輻射阻抗及可耐高溫操作等優點，相較於矽基太陽能電池更為安定，因此 III-V 族太陽能電池能搭配高倍率聚光模組中，承受高輻射照度及高溫環境下穩定運作，達到提高轉換效率，降低元件的發電成本，其架構如圖 1-5 所示。

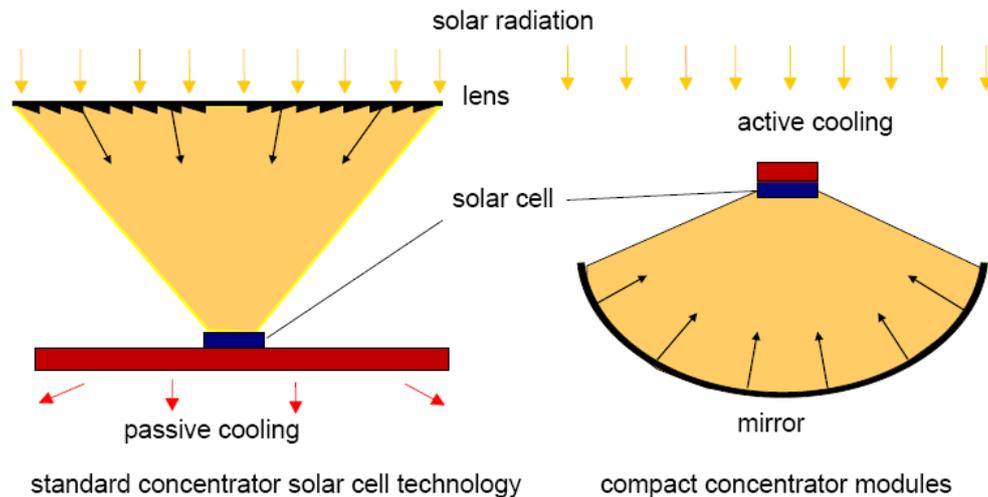


圖 1-5. 聚光系統架構圖。III-V 族材料由於其材料的穩定性高，為了提高其光電轉換效率，多會以搭配聚光模組的架構來達成，架構上分為被動式散熱系統及主動式散熱系統。

2. 適合薄膜化

由於矽為間接能隙半導體，光吸收係數 α 小，其吸收係數愈小時，光子在塊材愈深處，才能完全吸收，也就是在入射後要相當長的距離才被吸收，就矽基板而言需要 100 μm 之厚度才可充分吸收入射光。而砷化鎵為直接能隙半導體，光吸收係數大，故僅需數 μm 之厚度即可充分吸收入射光子，故適合太陽電池之薄膜化。如圖 1-6 為常見的半導體材料對光之吸收係數[6]。

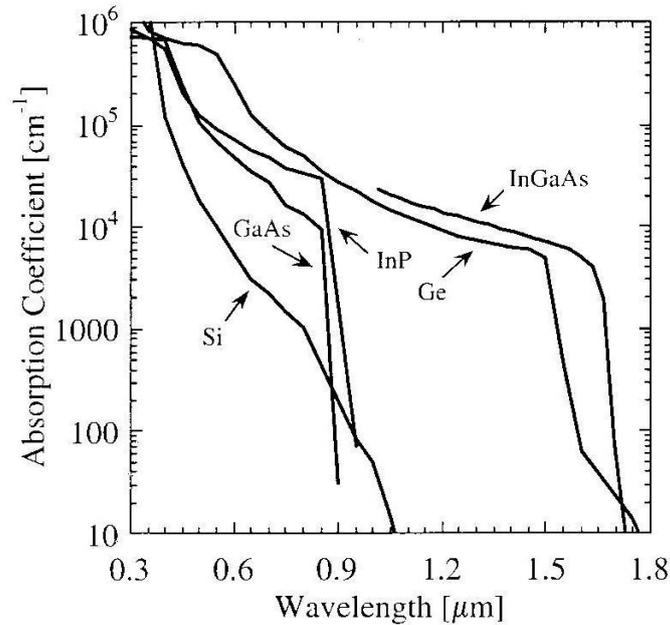


圖 1-6. 常見半導體材料對波長的吸收頻譜圖。矽為間接能隙的半導體材料，而 III-V 族材料，如砷化鎵、磷化銦、鍺、砷化鎵銦等材料皆為直接能隙的半導體材料，這種高吸收係數的半導體材料，有益於發展薄膜型太陽能電池。



3. 多接面太陽能電池

以各種能隙半導體之組合以接合構造上來講，太陽電池分單一接面 (single-junction) 與多接面 (multi-junction) 太陽電池兩種，而單一接面太陽電池其理論值效率到 26-28%；若要繼續向上提升，必須藉由多接面太陽電池可達到。這乃是由於採用單一接面的太陽能電池其所吸收的光電能量，將會受到能隙所限制，當入射光光子的能量大於能隙時，便無法完全轉換為電能，多出來的能量會被轉換熱能消耗掉，為了要減少能量以熱能的形式消耗掉，便需要利用不同的能隙對不同的入射光能量做吸收，此種太陽電池可利用不同能隙半導體之磊晶組合，來產生將具太陽光頻譜分段吸收特性的太陽能電池，使產生有效吸收的範圍涵蓋太陽光譜之紫外光、可見光及紅外光等不同能量的區域，以達到轉換效率提高之目的。如圖 1-7 所示，為一高效率的 InGaP/InGaAs/Ge III-V 族多接面太陽能電池[7-8]，其上吸收層的材料為 InGaP(1.9eV)，吸收紫外光到藍綠光的波段；中間吸收層的材料為 InGaAs(1.4eV)，吸收藍綠光到紅光的波段，最底吸收層的材料為 Ge(0.65eV)，主要吸收紅外光的波段，並搭

配 III-V 族太陽能電池專用的高效率聚光模組，其轉換效率可達 40.7%。

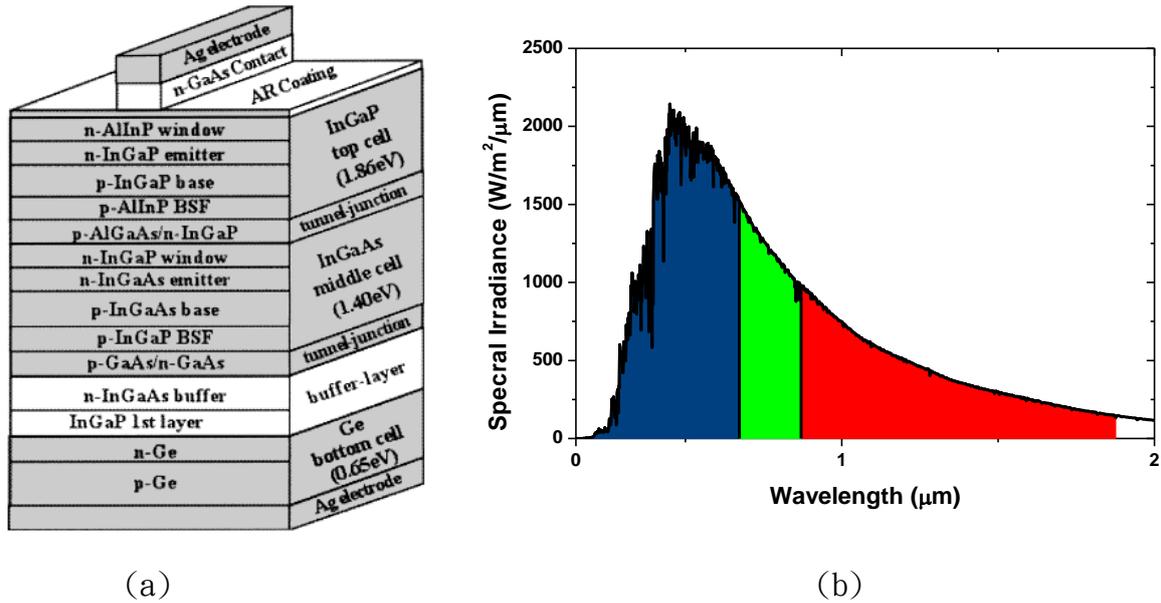


圖 1-7. InGaP/InGaAs/Ge 高效率 III-V 族多接面太陽能電池示意圖。(a)，其目的在於將太陽光分為三個波段範圍進行吸收，如(b)所示，其上吸收層的材料為 InGaP(1.9eV)，吸收紫外光到藍綠光的波段，藍色的部分；中間吸收層的材料為 InGaAs(1.4eV)，吸收藍綠光到紅光的波段，綠色的部分；最底吸收層的材料為 Ge(0.65eV)，主要吸收紅外光的波段，紅色的部分，並搭配 III-V 族太陽能電池專用的高效率聚光模組，其轉換效率可達 40.7%。

1.3 研究動機-太陽能電池的抗反射層

既然能源問題是如此重要的影響著人類的生活，然而目前的太陽能電池的發電成本仍舊是太高了，唯有將發電成本有效的降低至每瓦電能 0.2 美元，對於未來的能源科技才会有希望，我們應該加緊開發第三代的太陽能電池。根據 M. A. Green 所提倡的第三代太陽能電池概念，其特色在於具有高轉換效率及低製造成本，由第二代的太陽能電池發展進入第三代太陽能電池的關鍵在於光電轉換效率的提高，所以如何開發出有效且具有大量生產潛力太陽能效率提升的技術成為一個最重要的關鍵。

如何找出有效的效率提升技術呢?太陽能電池在光電元件的領域內，其主要的架構即為一將光子轉換成電子的元件，從物理上能量轉換的角度來看，總共可分為三個主要的過程[9]，第一個過程是光能的收集，當陽光照射到地球時，有效的將陽光導入太陽光的光電轉換層而

不因傳遞造成損失是一個重要的因素；第二個過程是光電能的轉換，當光子進入太陽光光電轉換層，完全的將光子的能量轉為電能則是另一個重要的課題；而最後的過程則是電能的收集與傳導，當光子轉換為電子後，有效的將光電子收集起來而不被材料內部的缺陷消耗掉，如此一來，我們才有機會開發出第三代的太陽能電池。

在這三個關鍵的過程中，以光電轉換層的效率受到材料特性影響為最大，也最不易進行改變，不過我們可以藉由利用一些光學上的結構及現有的材料特性去進行突破。為了有效收集入射的陽光，我們則必須減少太陽能電池表面的反射上的光射，這就是抗反射層的概念，可以藉由光學上的結構達成優化。而對於有效的收集電子，則是一個相當不易改善的課題，因為將光電子從光電轉換層導出受到光電轉換材料本身缺陷濃度的限制，但是我們仍然可以就電極的設計進行優化。

太陽能電池照光面一般都會有抗反射層，來減少入射陽光的反射。如果沒有這層結構的話，入射陽光會有約 30% 的反射損失。太陽光為一種寬頻譜的光源，其主要波段涵蓋在 350nm~2500nm 之間，在太陽光譜範圍內，當太陽能電池表面接收的光其反射程度越小的話，太陽能源轉換效率也就愈高。此層薄膜不但可降低入射光在電池表面的反射率，亦可保護電池不受到輻射及大氣的影響，可大幅增加元件壽命。在傳統抗反射層的製作上多使用層狀結構的介電材料薄膜做為抗反射層，其無法具有寬頻譜的抗反射效果，並且當入射角加大時，其反射率就會明顯上升，這乃是傳統技術的缺點，近年來有許多人開發出具有奈米結構的抗反射層，打破傳統技術的極限，可以製作寬頻譜且低於 1% 的抗反射層[9]，但有效應用於元件上仍待突破。

此外，傳統的抗反射層多以不導電的介電材料製作，再於表面製作一層金屬電極以收集光電流，但如果想增加收光面積，就必須減少電極的面積，卻又會使得電性不好，近年來，透明導電材料的發展，則是關於這項技術的重要突破，過去透明材料多為氧化物所組成，如玻璃(二氧化矽)，然而由於透明導電氧化層(Transparent Conductive Oxide, TCO)[10]的進步，其導電特性雖不如金屬的那麼好，但已具有實用的價值，應用在太陽能電池的透明電極上，將可提高電荷收集率又不會有遮蔽效應。

在本篇論文的研究主題為在於利用斜向電子槍蒸鍍系統製作具導電性的奈米結構抗反射

層，將結合奈米結構抗反射層及透明電極的技術，開發更有效的抗反射層的結構應用於砷化鎵太陽能電池上，達到同時增加收光面積及減少金屬電極面積的效果，來提昇太陽能電池的效率。。第二章的內容在於陳述基本的太陽能電池光電轉換的原理、太陽能光的標準光譜、太陽能電池電路模型及太陽能效率及特性的量測平台，第三章的內容則放在氧化銻錫奈米柱的材料特性、光電特性及成長過程的探討及實驗結果，第四章的內容陳述我們將此種特性應用於砷化鎵太陽能電池的製程及其量測特性的提升，第五章為我們未來繼續發展的探討與發展的方向。



第二章 太陽能電池原理介紹

太陽能光電轉化是利用太陽能光電材料組成太陽能電池，將太陽光的光能轉化為電能。而太陽能光電材料是一類重要的半導體材料，可以分為無機半導體及有機半導體，無機半導體又分為元素半導體(矽)及化合物半導體(III-V 族)。半導體材料又依其導電的載子不同而分為 p 型半導體，其導電載子為電洞；n 型半導體，其導電載子為電子。半導體材料具有一定寬度的禁止能隙，其載子的分布符合費米分布。在光照等外加能量的作用下，價帶中的電子能夠吸收能量，躍遷到導帶，形成了導帶上的自由電子及價帶上的自由電洞，產生擴散(diffusion)或漂移(drift)。如果將 n 型半導體和 p 型半導體相連，將組成 p-n 接面(p-n junction)，具有整流特性。在太陽光的作用下，p-n 接面可以產生電子和電洞，給外加電路提供光電流，形成太陽能電池。

本章節主要自基本太陽能電池的元件結構開始說明，並逐步介紹太陽光光電轉換的運作原理及太陽光光譜的定義及標準，還有我們在這個實驗中所架設用來做為太陽能電池特性量測的設備，最後利用電路上的等校模型來分析太陽能電池的運作特性。

2-1 太陽能電池的基本架構

一個完整的太陽能電池的結構設計[11-12]，如圖 2-1 所示，包含外部的玻璃保護層(Cover glass)、透明接著層(Transparent adhesive)，這兩層的作用在於固定太陽能電池及保護元件不受到外在環境的水氣及其他物質的破壞。內部的元件結構則可依其功能分為三種，第一種是抗反射層(Antireflection coating)，目的在於提高光能的收集，是藉由光學結構的設計來達到減少光因反射而造成的損失；第二種是 p-n 接面的半導體接觸層，由 p 型半導體(p-type semiconductor)及 n 型半導體(n-type semiconductor)組成，其中間為 p-n 接面(p-n junction)，可將光電轉換所產生電子電洞對分離。第三種則為上下層的電極，上電極(Front contact)由於為了讓光能通過，會設計成指叉狀的圖案，下電極(Back Contact)為全平面的層狀結構，目的在於將穿透而沒被完全吸收的光反射回去，以增加光電轉換的效率。當太陽光入射時，半導體接面的產生光電流透過外加的負載回路，可以轉換為功率輸出。為了有效提升太陽能的光電轉換效率，不僅要考慮輸出的負載回路，電池本身也是主要的考量，

關於有效提升太陽能電池的轉換效率，主要有三個關鍵可以進行改善。

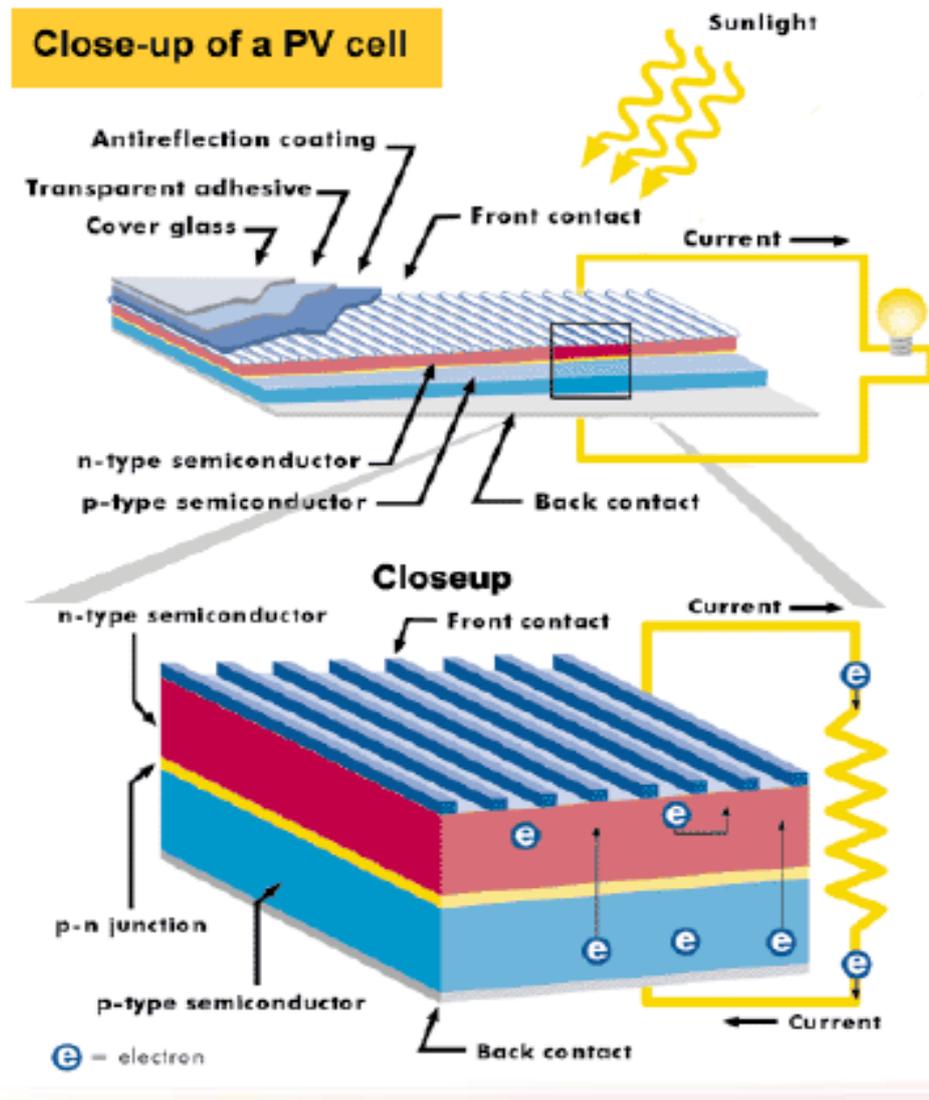


圖 2-1. 基本太陽能電池的元件結構。表面的光接收層主要分為保護玻璃層(Cover glass)、透明接著層(Transparent adhesive)、抗反射層(Antireflection coating)，元件的內部則又分為上電極層(Front contact)、下電極層(Back Contact)，以及負責光電轉換的 p-型及 n-型半導體，當光照射在太陽能電池的表面，可藉由外部的負載將電能導出。

(一) 增加光子收集的比率(Photon collection)，實行的方法可以在抗反射層結構進行改善，一個能有效應用在太陽能電池上的抗反射層結構應具有寬頻譜響應(broad spectral response) 及大收光角度(angle of incidence) 的等特性，增加太陽能電池單位面積的收光量。

(二) 增加光電子的量子效率(Internal quantum efficiency)，實行的方法可以在光電轉換的半導體材料本身進行改善，在製程的過程中減少材料本身的缺陷，使得光電子在產生的過程中不被消耗，發展高品質的光電轉換材料結構；或者可藉由磊晶製程方法，來製作出最適合太陽光電轉換結構的磊晶結構，提高光子在太陽能電池中的能量轉換比率並具有更寬廣的吸收頻譜。

(三) 增加電子收集的效率(Carrier collection)，實行的方法為發展高品質的電極，透過表面電極圖形的設計找出最佳化的電極遮蔽比率，達到最大收光效益由能夠充分的收集光電轉換產生的電子，減少光電流在導出時被復合的可能性，以及降低因串聯電阻造成的能量損失。

2-2 太陽能電池光電轉換原理



一般半導體有四種帶電粒子：帶負電荷電子與受體離子，帶正電荷的電洞與施體離子。電子與電洞為可自由移動，施體與受體離子為不可動。當 n 型與 p 型半導體未接觸前，各自維持電中性(charge neutrality)。若 n 型與 p 型接觸後，則會形成 p-n 接面(p-n junction)，如圖 2-2 所示。接面附近，電子會從濃度高的 n 型區擴散到濃度低的 p 型，而電洞反之。如此一來，接面附近電中性會被打破。n 型區接面就有施體正離子裸露產生正電荷區，而 p 型區接面附近會有受體離子裸露而產生負電荷區。n 型區正電荷區和 p 型區負電荷區就總稱為空乏區(depletion region)，也稱空間電荷區(space charge region)。因為施體與受體都是固定在晶格中，因此 n 形區正電荷區與 p 型負電荷區就會形成內建(built-in)電場，此空間電荷區內建電場由 n 型區指向 p 型區。若入射光子在空間電荷區被吸收產生電子-電洞對，電子會因為內建電場的影響而向 n 型區漂流(drift)，相對地，電洞會因為內建電場的影響向 p 型區漂移。也就是說，入射光子在空間電荷區被吸收產生的電子和電洞，因為內建電場影響產生 n 型區向 p 型區的漂移電流，就是所謂的光電流(photocurrent)。光伏特效應中的光電流，其流向是從 n 型區向 p 型區，這對 p-n 二極體而言，這剛好是反向偏壓(reverse bias)的電流方向，亦即逆向電流。

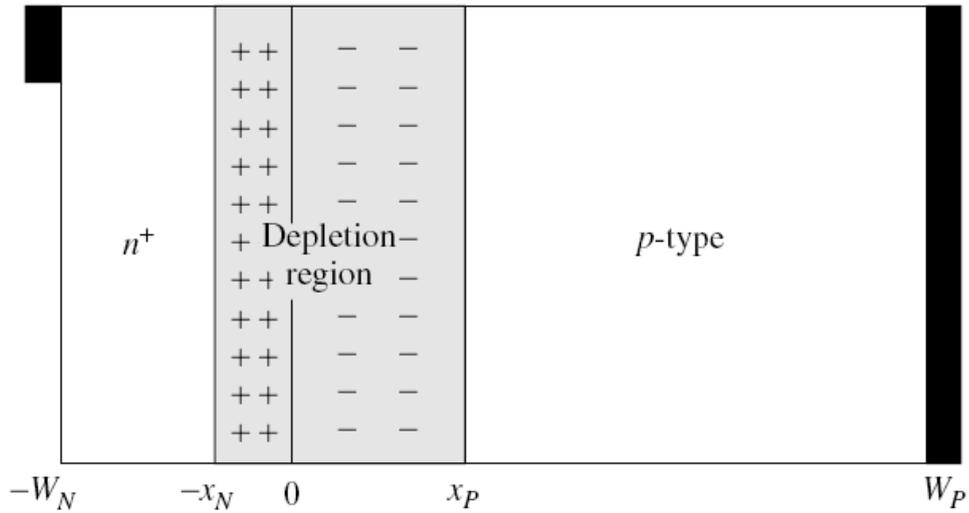


圖 2-2. 二極體電場示意圖。當 n 型半導體與 p 型半導體接觸時，n 型半導體中的電子會向 p 型半導體的方向擴散，留下來的帶正電的離子，反之，p 型半導體的在接面的附近，則留下帶負電的離子。由於離子的作用，造成了內建電場，在內建電場的這個區間中，不存在著電子電洞的區域，也稱做空乏區(Depletion region)。

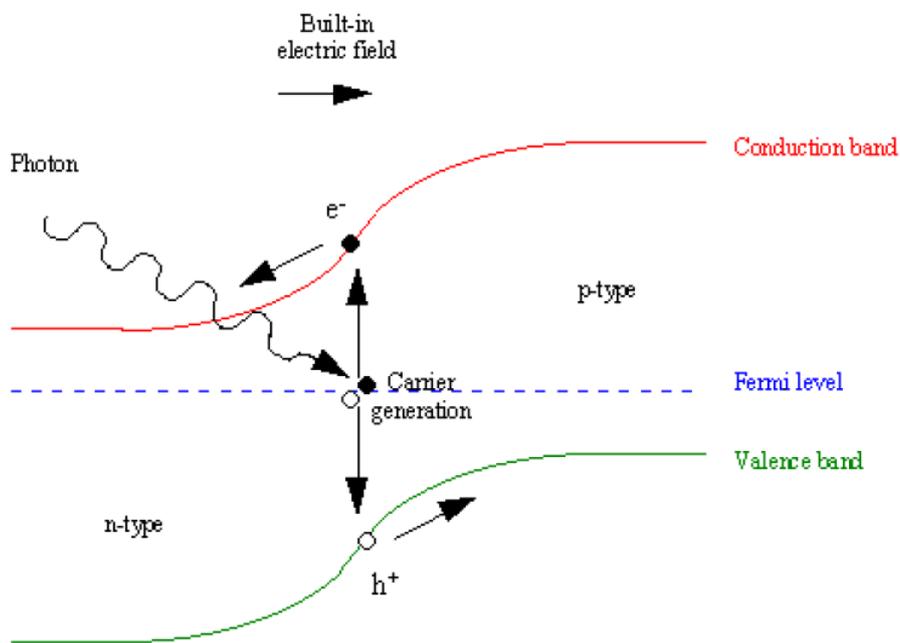


圖 2-3. p-n 接面之光電轉換示意圖。在 p 型半導體與 n 型半導體接觸面會由於內部載子的擴散，形成內建電場區域，由於電場的作用，當入射光子激發半導體材料產生電子電洞對，電子會向 n 型區移動，電洞會向 p 型區移動，形成光電流。

光伏特效應一般而言是指光子入射到半導體 p-n 二極體後，p-n 二極體的兩端電極，產生可輸出功率的電壓。如圖 2-3 所示，當一能量高於半導體能隙(Energy Gap)的光子入射到半導體內，再由光子將價帶(Valence Band)上的電子激發躍遷至導帶(Conduction Band)上，形成了自由的電子-電洞對(electron-hole pair)，電子和電洞則因半導體 p-n 接面形成內建電場(build-in potential)作用而分離，電子與電洞往相反的方向各自傳輸至二端電極來輸出。

光伏特效應中，p-n 接面區空間電荷區的內建電場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，而產生光電流。光電流再經由 p-n 二極體金屬接觸傳至負載，這也是太陽電池的基本工作原理。如果將照光的 p-n 二極體二端的金屬接觸用導線連接，就是所謂的短路(short circuit)，金屬線的短路電流(short-circuit current)就是等於光電流。若照光的 p-n 二極體兩端不相連，就是所謂的開路(open circuit)，則光電流會在 p 型區累積額外的電洞，n 型區會累積額外的電子，造成 p 端金屬接觸較 n 端金屬接觸有一較高的電位勢，也就是開路電壓(open-circuit voltage)，這開路電壓也被稱是光電壓(photovoltage)，所以太陽電池又被稱為光伏特(photovoltaics)電池。

入射光不只在空間電荷區內才被吸收成為光電流。光子在 p-n 二極體的其他區域也會被吸收，就是所謂的準電中性(quasi-neutral)區域，也能貢獻光電流。只是準電中性區的光電流是擴散電流，而不是漂移電流，擴散電流由少數載子所決定的，多數載子不參與。也就是說，n 型準電中性區域的少數載子-電洞，其在接近空間電荷區的地方會向到 p 型區而濃度降低，因此 n 型準電中性區域的內電洞會形成往 p 型區擴散電流，同理 p 型區的電子也是。

總而言之，p-n 二極體的光伏特效應中光電流，其主要來自於三個物理機制：

1. 空間電荷區內電子與電洞的漂移電流
2. n-型準電中性區域少數載子電洞的擴散電流
3. p 型準電中性區域的少數載子電子的擴散電流。

2-3 太陽光光譜及試驗標準

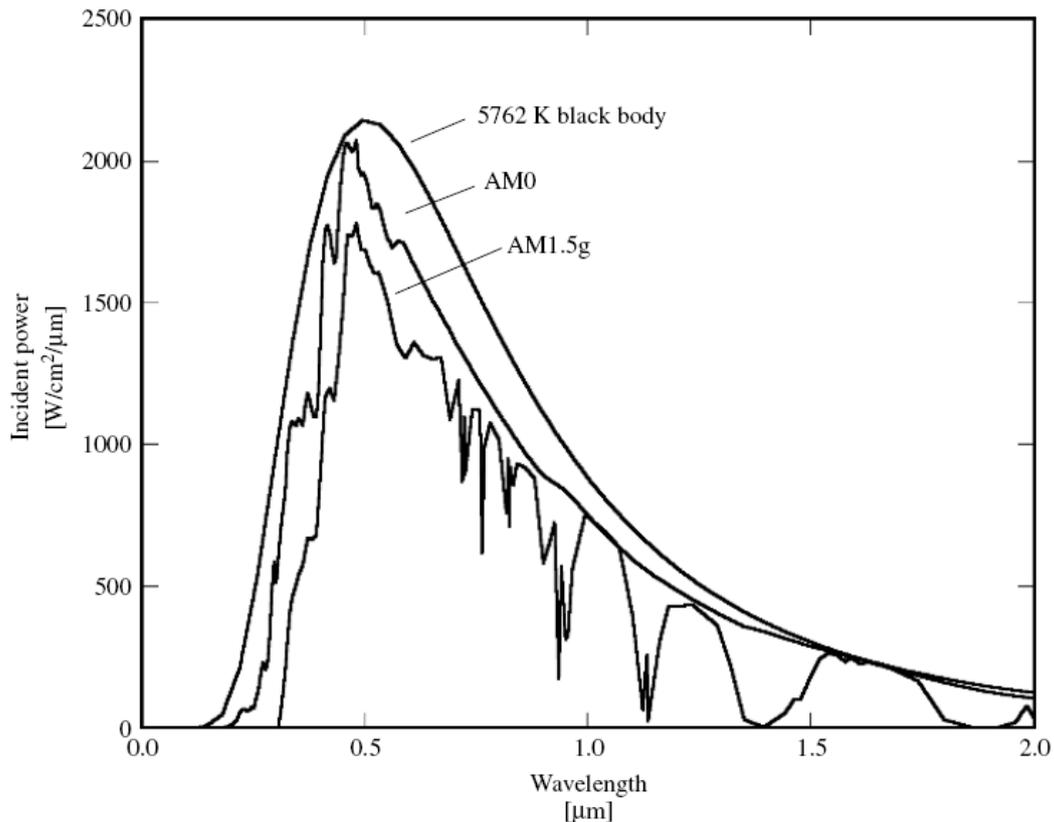


圖 2-4. 太陽光的光譜分布圖。太陽的能量來自太陽表面的熱輻射，其表面的溫度約為 5762K，可用黑體輻射的曲線來分析，然而當太陽的能量以輻射的形式傳遞到達地球的過程中，只有少數的氣體會吸收能量，太空中的光譜定義為 AM0，當穿透進入大氣層中，則會受到水分子、空氣的吸收及塵粒的散射。

我們知道太陽電池的能量來自太陽光，太陽為宇宙內的恆星，在它的內部因為核融合的反應，產生的大量的能量，這些能力以熱輻射的形式到達地球表面，藉著觀察太陽光的光譜，我們可以推論太陽表面的溫度大約為 5762K，如圖 2-4 所示。太陽光在其到達地球的平均距離處的自由空間中的輻射強度被定義為太陽能常數，取值為 $1353\text{W}/\text{m}^2$ 。而大氣對地球表面接受太陽光的影響程度被定義為大氣質量(air mass)。大氣質量為零的狀態(AM0)，是指在地球外空間接收太陽光的情況，適用於人造衛星及太空船等應用場合；大氣質量為 1 的狀態(AM1)是指太陽光直接垂直照射到地球表面的情況，相當於晴朗的海平上所接受到的陽光，其入射功率為 $925\text{W}/\text{m}^2$ 。這兩者的區別在於大氣對太陽光的衰減，因為入射光子在進入大氣層後，會被大氣中的臭氧層、水蒸氣等吸收；波長低於 400 nm 之區域被吸收的原因為臭氧 (O_3) 會吸

收紫外光，900、1100 與 1400 nm 的吸收則是由水蒸氣所造成以及大氣中塵埃和懸浮物的散射等。在太陽光入射角與地面呈夾角 θ 時，如圖 2-5 所示，大氣的質量為

$$\text{Air Mass} = \left(\frac{1}{\cos \theta} \right) \quad (2-1)$$

當 $\theta=48.2^\circ$ 時，大氣的質量為 AM1.5，是指典型晴天時太陽光照射到一般地面的情況。當物體置於地球上的太陽光照射下，有兩種形式的陽光可以被接收到，一種是直接照射陽光，另一種是經由地表其他物體散射後的陽光。一般情形，直接陽光約佔太陽電池入射光的 85%，定義為 AM1.5D，常用高倍率聚光型太陽能電池元件效率測試時的標準。而總和直射光和散射光，則稱為 AM1.5G，其照射強度為 $1000\text{W}/\text{m}^2$ ，廣泛應用於各類型太陽能電池元件效率測試時的標準。

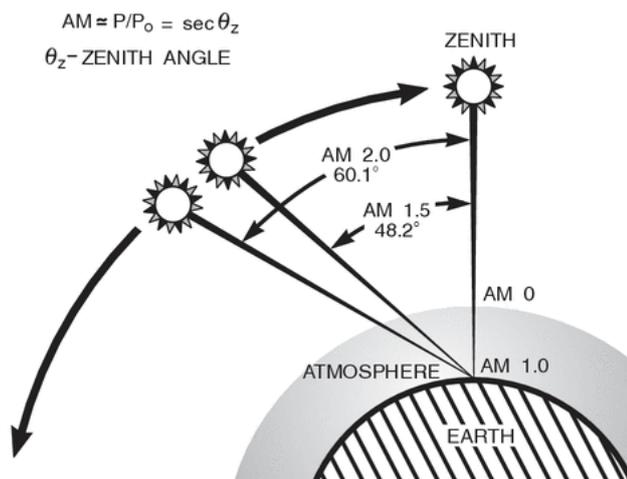


圖 2-5. 太陽光譜的定義圖。其中 θ 為太陽光與垂直入射的夾角，所以當入射光與垂直入射的夾角 θ 為 60 度時，此時的太陽輻射定義為 AM 2，夾角呈 48.2 度射，定義為 AM1.5。我們也可以簡單的把大氣質量 AM 定義為：太陽光入射到海平面在大氣層經過的距離，與垂直入射海平面所經過大氣層距離之比值。

表2-1列出目前所定出之空氣質量與單位面積入射功率的標準[13]。這皆是國際公認的太陽能光譜量測中心經過統計量測候所制定的，這是為了方便太陽能電池研發而建立的標準，對於太空中使用的太陽能電池，我們常使用 AM 0 的照光條件進行測試，以模擬太陽電池在太空使用的狀況。當測試在地表使用太陽電池時，多用 AM 1.5 的照光條件，不過對於高倍率聚

光型太陽能電池，因為其聚光系統的限制，只能吸收由正向入射的光源，採用AM1.5D的標準。一般的太陽能電池量測，除了直接入射的太陽光之外，並考量地表尚有許多散射的太陽光，因此也定義了AM1.5G的太陽光標準，其強度為1000W/m²。

Solar Condition	Standard	Power Density (Wm-2)		
		Total	250 - 2500 nm	250 - 1100 nm
	WMO Spectrum	1367		
AM 0	ASTM E 490	1353	1302.6	1006.9
AM 1	CIE Publication 85, Table 2		969.7	779.4
AM 1.5 D	ASTM E 891	768.3	756.5	584.7
AM 1.5 G	ASTM E 892	963.8	951.5	768.6
AM 1.5 G	CEI/IEC* 904-3	1000	987.2	797.5

表 2-1. 各種太陽能光譜的試驗標準及其幅射強度的定義。皆是由國際公認的標準量測機構所制定。

2-4 太陽能電池分析量測技術

太陽能電池元件的分析技術主要分為太陽光下元件轉換效率的量測及元件外部量子效應分析[14]，量測系統的設計及原理將於以下內容說明。

2-4-1 轉換效率量測技術

本實驗室在太陽能電池元件特性的量測與分析，透過自行架設完整的量測機台整合架構，我們使用美國 Newport 公司所製造 1000W Class A 的 AM1.5G 標準太陽能光量測機台，經美國 NREL 再生能源實驗室校正後與國際上所制訂的標標準太陽能光譜的各波段皆只有 2% 以內的誤差，在實際量測時我們以 Newport 校正過後的標準太陽能電池去校正光源強度，並搭配 Keithley 2400 數位電源電表去進行電性的 I-V 量測，透過 labview 電腦程控系統進行控制，

以下是我們量測機台的架構：

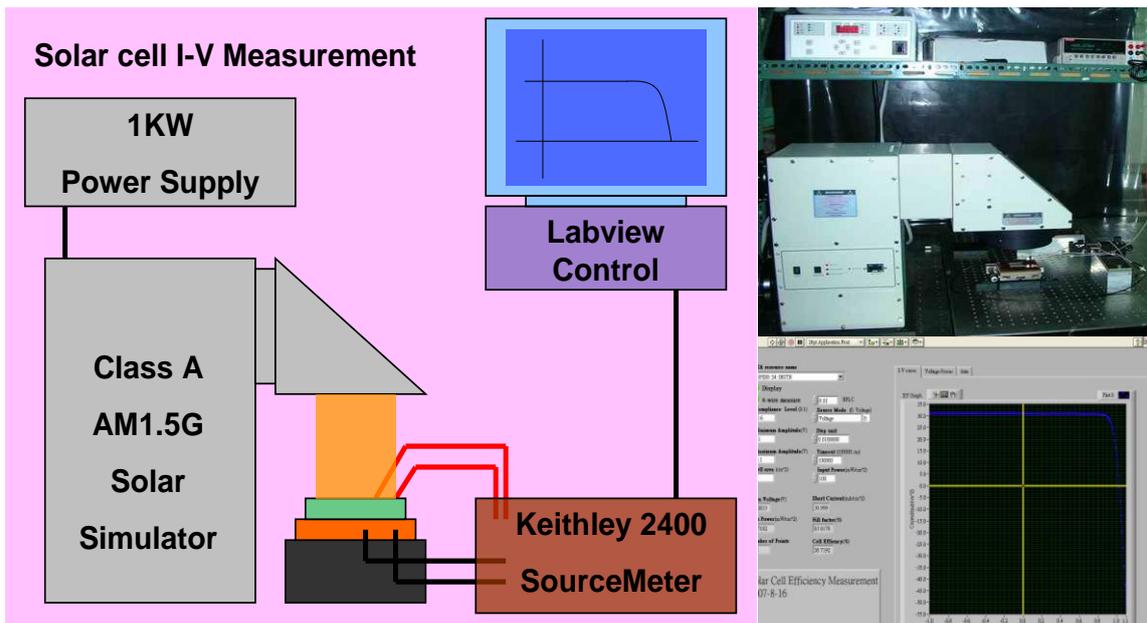


圖 2-6. 太陽能量測機台的架構圖。主要包含有太陽能模擬光源系統，Keithley 2400 數位電表進行照光下元件電特性的量測，數據處理的部分，透過電腦 labview 程式紀錄。

2-4-2 外部量子效應量測

這部份的量測機檯，我們目前正在建構當中，圖 2-7 為一外部量子效應儀器架構的示意圖。這機台的架構主要包含有氙(Xe)燈做為光源，透過單光儀的系統進行分光，此處必須考量到波長的解析度，以減少量測上的誤差，由於分光後的光源強度較弱，設計上採用鎖相放大器去增強量測的精準度。

量測 External Quantum Efficiency (EQE) 頻譜響應的目的在於分析太陽能電池對於不同波長的入射光所對應到的吸收情形，透過這項量測分析，我們可以得知我們的成長結構是否如我們的預期，及其所對應到光吸收波長的範圍，也可以得知我們的元件在哪些波長下可以去進一步的做改進，並且我們在架構採用同步量測的方式，可以得到精準的量測結果。本研究論文目前量測部分乃是請核能研究所太陽能電池的研究單位，協助量測。

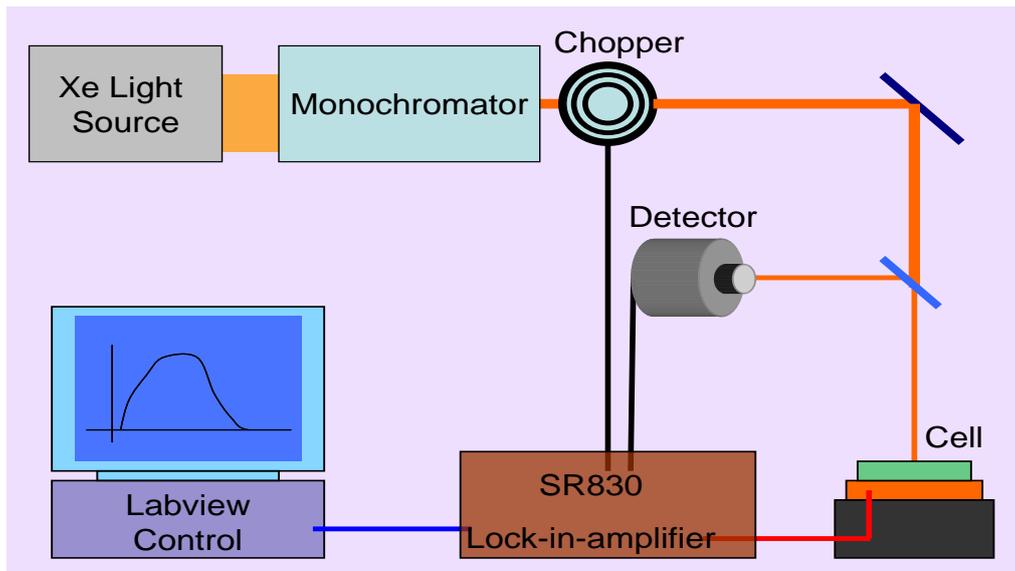


圖 2-7. EQE 頻譜響應量測架構圖。這機台的架構主要包含有氙(Xe)燈做為光源，透過單光儀的系統進行分光，此處必須考量到波長的解析度，以減少量測上的誤差，由於分光後的光源強度較弱，設計上採用鎖相放大器去增強量測的精準度。

2-5 太陽能電池之等效電路訊號模型

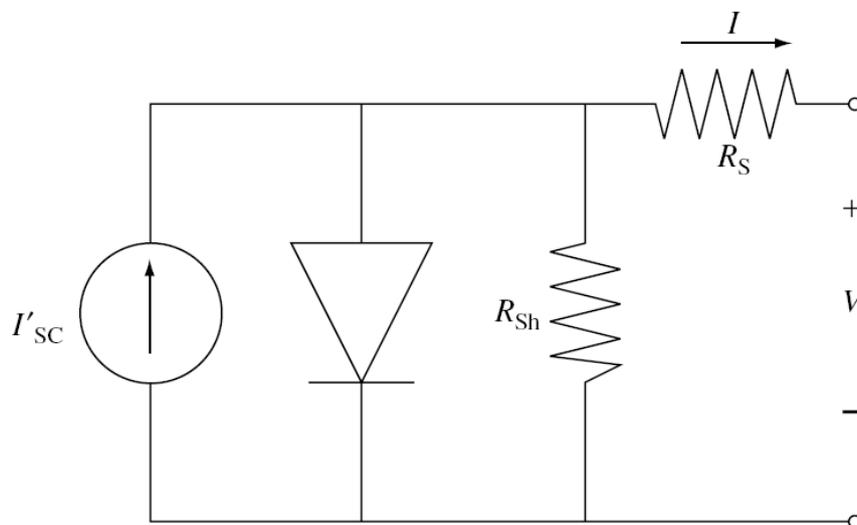


圖 2-8. 太陽能電池等校電路模型。主要包太陽光電流源 I_{sc} 、p-n 二極體本身、串聯電阻 (Series Resistance) 及並聯電阻 (Shunt Resistance) 的特性，可用於分析元件內部的接面阻抗的大小及二極體本身漏電流 (leak current) 的情形。

為了能夠有效分析太陽能電池元件的特性，我們可以用二極體電路的等校模型來做模擬

特性，模擬結果可以與太陽能轉換效率中所得到的 I-V 曲線做個比較，也可利用這個模型來分析量測的結果。

圖 2-8 為一用於分析太陽能電池的等效電路模型，主要包含有太陽光電流源 I_{sc} ，用以表示光電流的產生特性，可利用照光模式 I-V 特性測試去進行分析；p-n 二極體則來表示太陽能電池內部的二極體特性，可利用暗電流模式的 I-V 特性測試去進行分析；並且為了能夠精準的去進行元件的電路特性分析，還考量串連電阻(Series Resistance)及並聯電阻(Shunt Resistance)的特性，可用於分析元件內部的接面阻抗的大小及二極體本身漏電流(leak current)的情形，根據柯西荷夫電壓定律(Kirchoff's voltage laws)可以得到等效電路中輸出電流密度 J 與輸出電壓 V 的關係式為

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JAR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (2-2)$$

J_{sc} 即為太陽電池照光後所產生的光電流密度， J_0 為二極體的反向飽和電流密度，A 則為太陽能電池的受光面積，T 為絕對溫度(K)，n 為半導體理想因子(Ideal factor)，k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)，J 與 V 則分別為太陽能電池的輸出電流密度、輸出電壓。為了簡化分析，考量一個理想的太陽電池，其串聯電阻非常小($R_s=0$)，幾乎可以忽略，而並聯電阻則非常大($R_{sh} \rightarrow \infty$)，近乎斷路狀態，因此(2-2)式可以簡化成

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (2-3)$$

2-5-1 太陽電池量測結果特性分析

太陽電池的電性量測，是在模擬太陽光的照光條件下，進行電流-電壓(I-V)特性量測，圖2-9為一個標準的太陽能電池量測結果，由此我們要闡述關於太陽能電池特性分析中的重要參數為短路電流 I_{sc} (Short circuit current)、開路電壓 V_{oc} (Open circuit voltage)、充填因子 FF(Fill factor)、轉換效率 η (Conversion efficiency)、最大功率輸出電壓 V_{MP} (Maxima power voltage)、最大功率輸出電流 I_{MP} (Maxima power current)，並利用太陽能電池電路的等效模型去分析，可以得到串聯電阻(Series Resistance)與並聯電阻(Shunt Resistance)的特性。

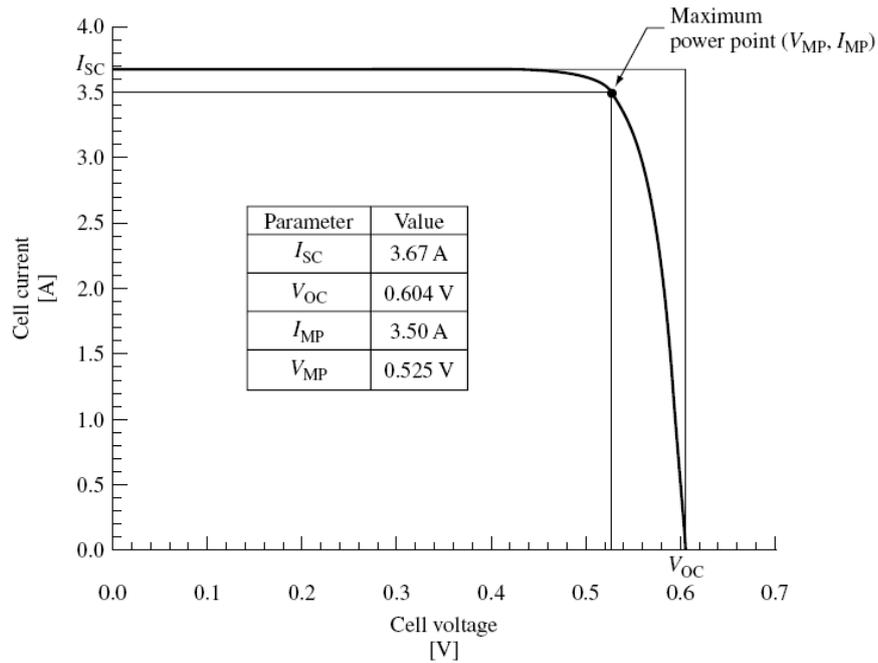


圖 2-9. 太陽能電池照光下的 I-V 量測結果示意圖。由曲線我們可以進行短路電流 I_{SC} 、開路電壓 V_{OC} 、充填因子 FF、轉換效率 η 、最大功率輸出電壓 V_{MP} 、最大功率輸出電流 I_{MP} 。

a. 短路電流 I_{SC} (Short circuit current)

短路電流是太陽電池在負載為零的狀態下，也就是外部電路短路時的輸出電流。此時的輸出電壓 $V = 0$ ，對於理想的太陽電池，也就是串聯電阻 R_S 趨近於 0，並聯電阻 R_{SH} 趨近於無限大時，從(2-3)式可以得到

$$I = I_{sc} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nKT}} - 1 \right) \approx I_{sc} \quad (2-4)$$

即短路電流 I_{SC} 等於太陽電池照光後產生的光電流。如圖 16 中，I-V 關係圖曲線與 Y 軸 ($V=0$) 的交點，其電流值就是 I_{SC} 。

b. 開路電壓 V_{OC} (Open circuit voltage)

開路電壓是太陽電池負載無限大的狀態下，也就是外部電路斷路時的輸出電壓，此時輸出電流 $I = 0$ ，對於理想的太陽電池，從(2-3)式可以得到

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left[1 + \frac{I_L}{I_0}\right] \quad (2-5)$$

由上式中可以得知， V_{oc} 隨著照光電流的增加而升高，同時也隨著二極體的反向飽和電流 I_0 增高而降低。由於 I_0 與元件設計(如摻雜濃度)、材料特性(能隙寬度)有密切的關係，所以 V_{oc} 也受這些因素影響。圖 2-9 中，I-V 關係曲線與 X 軸($I = 0$)的交點，其電流值就是 V_{oc} 。

c. 填充因子 FF(fill factor)

填充因子的定義為太陽電池在最大功率輸出時，輸出功率值 P_{MP} ，與 V_{oc} 和 I_{sc} 乘積百分比。如果太陽電池之最大功率輸出點對應其 I-V，關係曲線之 I_{MP} 、 V_{MP} ，則 $P_{MP} = I_{MP} \times V_{MP}$ ，而填充因子 FF 可以表示為

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (2-6)$$

在圖 2-9 中，太陽電池 I-V 曲線上(V_{MP} , I_{MP})點與原點為頂點構成方形的面積，即是太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 。



d. 轉換效率 η (Conversion efficiency)

能量轉換效率定義為太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 與入射光 P_{in} 的比例，可知道 P_{MAX} ，可知能量轉換效率 η 可表示

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2-7)$$

因此我們只要知道太陽電池的 I_{sc} 、 V_{oc} 、FF 以及入射光的功率 P_{in} 就可以換算出太陽電池的能量轉換效率 η 。

e. 內部電阻 R(Internal Resistance)

一個完美的太陽能電池可以完全導通又不存在漏電流，所以不需考慮內部阻抗的問題，然而真實情況的太陽能電池特性並非如此理想，我們還必須考量串聯電阻 R_s (Series Resistance)及並聯電阻 R_{sh} (Shunt Resistance)的影響，內部電阻對於太陽能電池量測得到

的 I-V 曲線所造成的影響，可由公式(2-2)去進行分析，串聯電阻 R_s 對短路電流應不構成影響，卻會造成開路電壓的下降，串聯電阻的產生主要是由於金屬的接觸，特別是上電極的影響較大，其次是元件內部的接面電阻所產生；然而並聯電阻 R_{sh} 並不會對開路電壓造成影響，卻會造成短路電流的下降，並聯電阻的值應該無限大，接近絕緣的狀態，但由於元件本身的缺陷形成了漏電流的路徑，造成等效的並聯電阻下降。

a. 串聯電阻 R_s (Series Resistance)

由公式(2-2)可看出，當電流變大的時候， $I_s R_s$ 的值不可忽略，此時對元件特性的影響以 R_s 為主，並聯電阻 R_{sh} 的影響較小，由圖 2-10 可看出相同的趨勢，當 R_s 的變化由 $0\Omega \sim 200m\Omega$ ，在短路電流的部分可看出明顯的下降，填充因子(FF)也有很大的改變，造成轉換效率的下降，其電壓-電流的公式可以表示為

$$I_{sc} R_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} - I_{sc}}{I_0} \right] \quad (2-8)$$

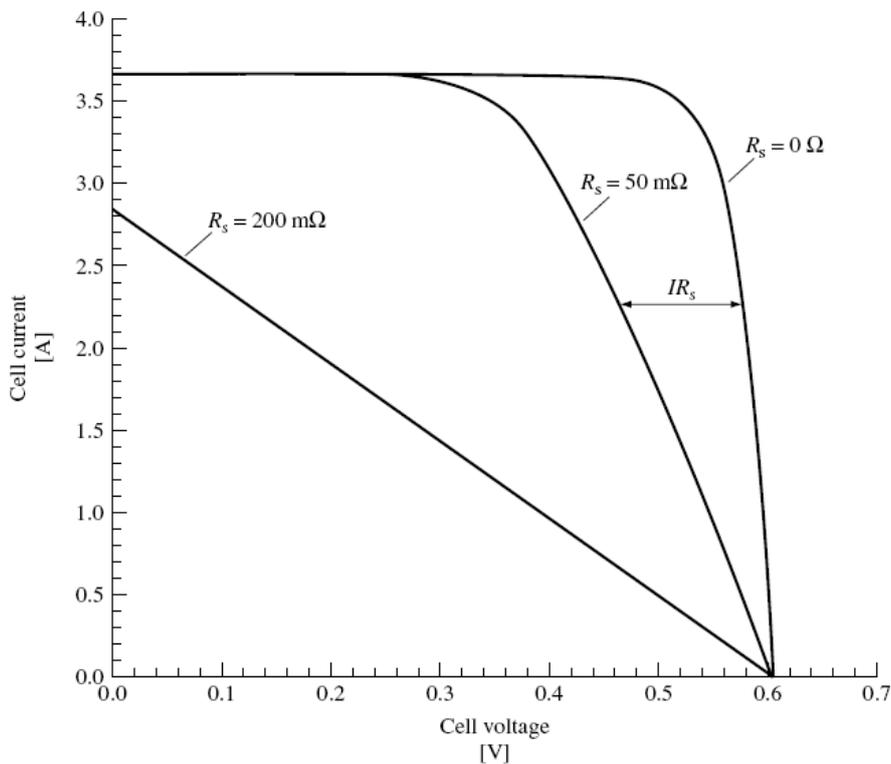


圖 2-10. 串聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響。當串聯電阻越大時，FF 值會變小，而短路電流會明顯下降，這是因為原來 $I R_s$ 的值增加到不可忽略時所造成。

b. 並聯電阻 R_{sh} (Shunt Resistance)

反之，由公式(2-2)也可看出，當光電流很小時，並聯電阻的效應就變得非常重要，而串聯電阻所產生的功率消耗便可忽略，由圖 2-11 可看出相同的趨勢，當 R_{sh} 改變的範圍由非常大下降達 0.2Ω ， V/R_{sh} 則不可忽略，會造成開路電壓的下降，對元件特性所造成的影響，其關係式可表示為

$$\frac{V_{oc}}{R_{sh}} = I_{sc} - I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} \quad (2-9)$$

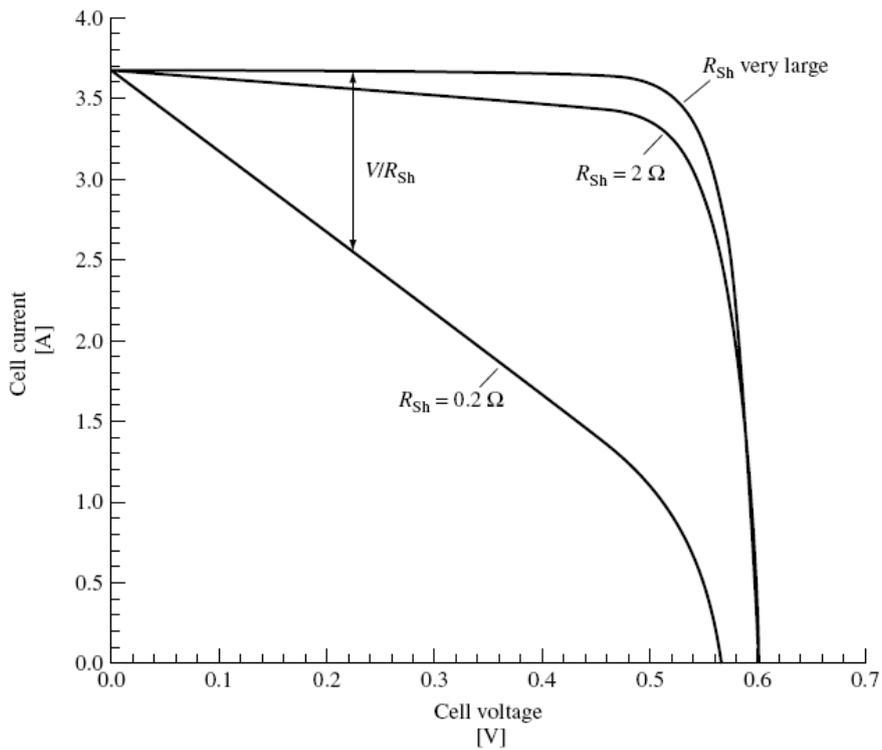


圖 2-11. 並聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響。當並聯電阻越小時，FF 值會變小，而開路電流會明顯下降，這是因為原來 V/R_{sh} 的值增加到不可忽略時所造成。

第三章 ITO 奈米結構抗反射層

在傳統上抗反射薄膜的主要原理乃是利用入射波通過薄膜會有穿透及反射的特性，當光線通過薄膜介面時，部分光線透射，部分光線反射；通過的光線經過薄膜抵達另一介面時，亦會有部分光線透射，部分光線反射，若控制薄膜之光學厚度為入射波波長的 $1/4\lambda$ 的奇數倍[15-18]，讓反射波型形成破壞性干涉，如圖 3-1 所示，即可得到反射率為零之抗反射效果，但對其他波長的反射率非為零。但是近年來，開始有人採用了奈米結構的薄膜[9, 19-24]，由於其次波長的奈米結構，具有折射率漸變的特性，因此展現了涵蓋寬頻譜的抗反射層奈米結構薄膜。

過去應用在太陽能電池的抗反射層材料多以二氧化矽(SiO_2)及氮化矽(Si_3N_4)為主，這些材料皆為非導電性材料，用在太陽能電池做抗反射層，除了具有增加光的穿透率，還有隔絕空氣保護元件的作用。在近年來 ITO 這種透明電極材料開始應用在太陽能電池上，主要由於其高透光率及低電阻率，同時具有增加光穿透及增加電荷吸收的特性。但仍有其缺點，為表面製作奈米結構不易，因此如果要藉由奈米結構來提升其光穿透率，必須經過特別處理。在本研究裡，我們採用一種斜向電子槍沈積法[25-27]，設法直接利用沈積的方法製作奈米結構在太陽能電池的表面。

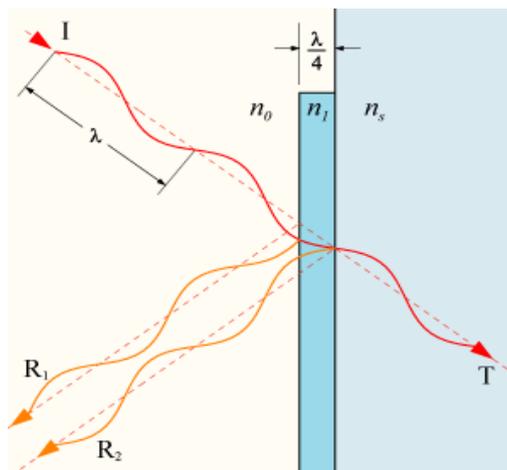


圖 3-1. $1/4$ 波長厚度抗反射技術的原理。利用 n_0 及 n_1 的界面反射波形與 n_1 及 n_s 的反射波形的相位剛好相差 180 度，此時會產生破壞性的干涉，使得 n_0 的介質中的反射能量無法存在，即達到使能量完全穿透的效果，但是不同的波長必須有不同的厚度，因此無法達成全波段抗反射的效果。

3-1 介電質鍍膜抗反射層理論

在傳統上抗反射薄膜的製作主要是在界面上鍍上一層或多層膜，其光學厚度為入射波波長的 $1/4\lambda$ 的介電質層，其材料常見如 SiO_2 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 MgF_2 等，其對應的折射係數，請參照表 3-1。在設計抗反射層時除了必須考量其厚度外，還必須選擇折射係數適合的材料，最適合做為抗反射層的材料需要滿足

$$n = \sqrt{n_0 n_s} \quad (3-1)$$

材料	折射率
Si_3N_4	1.72
Al_2O_3	1.63
SiO_2	1.45~1.47
TiO_2	2.2~2.5

表 3-1. 常見的抗反射膜的材料，及其折射係數的值。在設計抗反射層時，除了須選擇符合 $1/4$ 波長的厚度外，還須挑選適當的折射係數滿足 3-1 式。

若是想發展具有較寬頻譜的抗反射特性的結構，則可利用雙層的抗反射膜結構來達成，對於雙層膜的設計必須將重點放在較廣的頻譜範圍內降反射率有效的降低，因此設計的重點不在專注於中心波段上，而是在中心波段的兩旁的範圍上，透過調整厚度及折射率，可以得到寬頻譜的抗反射效果，如圖 3-2 所示，

對於目前在矽基太陽能電池上的應用，製作抗反射層之前，會先利用溼式蝕刻的技術進行微米尺度的表面粗糙化，之後再鍍上介電材料薄膜抗反射層，降低光的反射率，但只限特定的波段範圍，無法具有全波段的抗反射效果，但如果製作雙層的介電材料抗反射層，將可以更進一步擴大抗反射的波段範圍，如圖 3-2 所示。

然而太陽光為一種寬頻譜的入射光，波長範圍涵蓋 300nm~2500nm，而在可見光波段跟紅外光以上的能量分佈約 1:1，即使特定範圍波段的反射率壓制到 10% 以下，但特定波段以外的波段，則有 30% 以上的損失。此外，傳統的抗反射層的入射角較為狹小，當角度大於 20

度，由於其表面為平面結構，反射率就開始有顯著的上升。這些問題在傳統微米尺度下，受限於結構的關係，難以有明顯的突破。

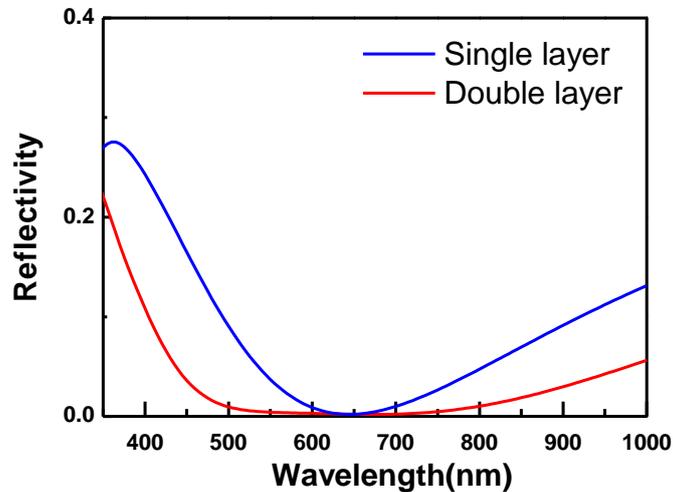


圖 3-2. 抗反射膜的反射率頻譜分布圖。單層膜的抗反射頻譜的寬度較狹窄，雙層膜的抗反射膜的頻譜寬度可以得到較為寬廣的結果。

3-2 奈米結構抗反射層原理

1983 年 W. H. Southwell [16] 提出漸變性折射係數 (Graded Refractive Index) 的抗反射層具有寬頻譜且具大角度入射的效果。推論假使其介電質的折射率能夠以連續且漸進變化的方式改變，將可使光學上的反射率大幅下降，可利用連續的多層材料來逼近這種效果。而後在 2002 年 J. A. Dobrowolski [17, 18] 等人又透過模擬更進一步的優化其折射係數的分布圖，反射率在近紅外光等區間依然可以低於 1%，並且證明此種漸變性折射係數的分布的材料在 85 度的入射角度下，反射率仍然極低。

近年來，由於奈米技術的突飛猛進，利用結構性上的漸變結構，達到光學的折射率漸變效果，此種結構的尺度都小於一個波長，也稱次波長結構 (Sub-Wavelength Structure, SWS) [22, 24]，如圖 3-3 所示。這種結構由於小於一個波長，對入射光而言，不會產生干涉及繞射的效果，會因為空間中介質的疏密比例造成折射率的改變，而由於其折射率漸變的效果，就可以降低入射光因為折射率差異而造成的反射。在奈米尺度下製作次波長的奈米結構，將

可以得到全波段抗反射效果，且在大角度入射下，依然有很低的反射率，此種藉由結構上的改變而可改變折射率的機制，可從微觀的角度來理解，我們可以假想為一群無限多層漸變性薄膜的疊加，在每層薄膜間其折射率的差異值極為接近，利用光學上材料介面的穿透率公式(3-2)，可以得知其穿透率接近 1。

$$T = \frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)^2} \cong 1, (n_1 \cong n_2) \quad (3-2)$$

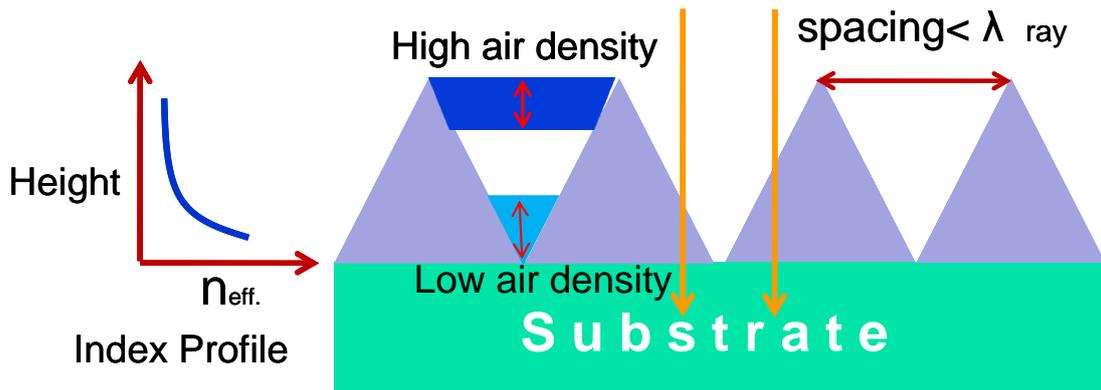


圖 3-3. 次波長結構抗反射層原理示意圖。當基板表面的奈米結構小於入射光的波長時，這種奈米結構的抗反射層就可利用空間性的漸變結構來達到折射率漸變的效果，接近空氣的那一端有很大的空氣比，具有極低的折射係數，接近基板的那一端有較低的空氣比，折射係數接近基板。

奈米結構的抗反射層所具有全波段且大角度的抗反射效果，這點對於傳統太陽能電池將可以有非常顯著的改善。由於一般的太陽能板實際在運作時，並不會加裝日光追蹤系統，所以大部分的時候以斜向收光的情形較多，特別是上午及下午的時段，然而傳統的抗反射層結構在斜向收光的情形裡，反射率較大，而利用這種奈米結構的抗反射層將有機會大幅改善斜向收光的效率。

在製程方面，Y. Kanamori[23] 團隊在 1999 年利用電子槍微影的技術，成功製作出優異特性的抗反射層，如圖 3-4 所示，其製作方法為先利用電子槍微影技術在基板表面上製做圖形，再利用乾式蝕刻的方法在表面蝕刻出立體的奈米結構，這種立體的奈米結構，就有折射率漸變的特形，可以具有大角度且寬頻譜的抗反射效果，但最大的缺點就是利用電子束微

影及乾蝕刻成本太高，僅適用小面積元件製作且無法用來量產，因此我們仍企圖尋求一種具量產潛力的奈米結構的抗反射技術。

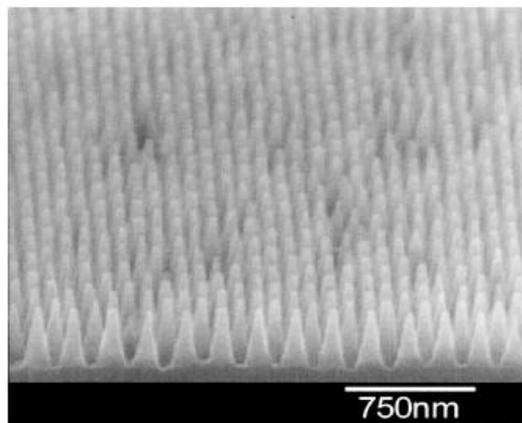


圖 3-4. 電子束微影所製作的奈米結構抗反射膜。由 Y. Kanamori 團隊所開發的技術，利用週期性的奈米錐狀結構，來達成漸變性折射率的抗反射層設計。

近年來也發展出更為先進的奈米結構的抗反射層技術製程，此種製程並不需要使用電子槍微影技術，因此能夠達到降低成本的目的。主要的方法有兩種，第一種為由上向下的蝕刻性作法，如乾式蝕刻、溼式蝕刻等製程方法；第二種為由下往上的沈積成長的製程方法，如化學氣相沉積技術、電子槍氣相沉積技術。在製作奈米結構於太陽能電池的表面，必須考量到表面複合缺陷的產生，特別是當我們是利用破壞性的蝕刻方式去製作奈米結構太陽能電池的時候，會由於破壞性的蝕刻過程造成表面產生許多缺陷，而產生的表面複合缺陷若沒有經過鈍化處理(Passivated)，會形成一個表面電流載子的複合中心，將會造成元件的轉換效率下降。因此在本實驗，我們採用以電子槍鍍膜沈積的方式成長氧化銦錫奈米柱狀結構為一種比較適合的方法。

對於一般 III-V 族的磊晶太陽能電池在抗反射層的製作上，由於磊晶層結構很薄，且表面載子的復合速率很高，因此在表面進行粗造化，會造成磊晶層的破壞並且提高表面載子復合的速率，多以多層膜的方法製作抗反射膜，但因此成本相對提高許多。由於介電質層狀結構有其限制，因此近年來有許多人開始採取奈米結構來製作，希望具有在大角度入射的情況下也能有效果的寬頻譜抗反射層，這乃是奈米結構才可能具有的光學特性。

氧化銦錫(ITO)此種材料是過去已經廣泛使用在發光二極體的透明電極[28]、液晶顯示器

[29]上，因為其能隙較高(3.7eV)，一般 400nm 以上的可見光都有很高的穿透率，並且還具有極低的電阻率，其片電阻值約為 $4 \times 10^{-4} \Omega/\square$ ，我們期望利用 ITO 這種材料去製作奈米結構做為砷化鎵太陽能電池表面的抗反射結構，利用其奈米結構的光學特性改善元件表面反射率，達到提升其收光特性；此外，利用 ITO 導電材料的特性，也期望可以增加太陽能電池表面電流的收集，達到降低表面串流電阻的特性，這個元件的示意圖，如圖 3-5 所示。

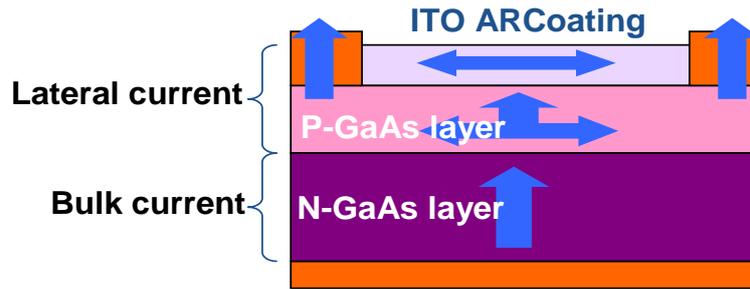


圖 3-5. ITO 奈米結構抗反射層太陽能電池元件示意圖。主要用於提升收光效率及電子收集效率，利用 ITO 奈米結構達到抗反射的效果，以及利用 ITO 導電特性達到降低串聯電阻的效果。



3-3 氧化銻錫奈米柱狀結構製作方法

我們在製作 ITO 奈米結構是利用電子槍氣相沈積的技術，其運作原理與電子槍架構如圖 3-6(a)所示，我們的 ITO 靶材為 95wt% In_2O_3 + 5% SnO_2 的混合物，利用下方的電子槍的電子束在靶材的表面加熱，其一般溫度可達 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ ，將靶材內部的 ITO 分子變為高能的氣體分子以一圓錐狀的範圍向外射出，當這種高動能的分子接觸到相對低溫的沈積基板時，即會在表面產生凝核成長薄膜的作用。一般的製作方法，在沈積的過程中，我們會通入氧氣去提供其薄膜成長所需的氧化作用，氧含量如果過高，將會發生過氧的作用[30]，此時能隙較高、透明度很高，內部晶格結構排列整齊，但由於缺乏足夠氧原子的固溶空隙，使得導電性不高。在氧含量過低的情形下，則會造成氧化物的結構成長不全，能隙較低、透明度較差，但有較好的導電特性，一般腔體的內部壓力都會維持在 $1\sim 2 \times 10^{-4}$ torr 的壓力下。在本實驗架構下，我們將會分別通入氮氣及氧氣去觀察這結構上在光性及電性的差異，此外如圖所示為我們透過改變基板的傾斜角度，將可控制靶材分子入射角度。

斜向沈積法(Glancing Angle Deposition)為於近幾年廣泛應用於各種微米及奈米結構的製作，為一種物理氣相沈積法，主要分為兩個機制，如圖 3-6(b)所示，首先利用控制靶材分子的入射角度，當靶材分子在表面沈積的初期，會形成許多顆粒狀的凝結核，而由於斜向入射的關係，凝結核的背面產生一塊遮蔽區域，使基板接觸不到靶材分子。隨著蒸鍍的時間增加，這些凝結核順著分子入射的方向成長，最後形成了具有方向性的柱狀結構。藉由改變入射角度 α ，我們可以去控制這種奈米柱狀及其傾斜的角度 β 。美國倫斯勒大學的 E. Fred Schubert[26-27]的團隊成功了利用斜向蒸鍍法的技術，製作出 ITO 多孔狀結構的導電層，並且將等效折射率降到 1.3，將其應用於發光二極體(LED)上，提升其出光效率。

在本實驗當中，我們觀察到在通入氧氣的環境所成長氧化銻錫奈米結構，確為一種多孔狀的奈米結構薄膜，這乃是由於斜向沈積法的遮蔽效應(Shadow Effect)所造成的，然而當通入氮氣的時候，我們觀察到明顯的奈米柱狀結構，根據我們參考研究資料顯示，這個現象可能由 Vapor-Liquid-Solid(VLS)等效應造成的，詳細的探討會在後續結果中說明。

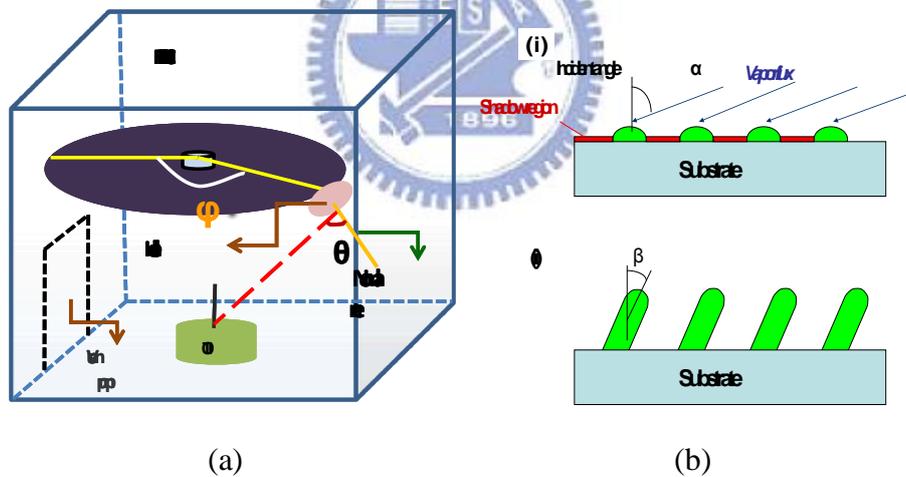


圖 3-6. 斜向電子槍內部的示意圖(a)及斜向沈積法的示意圖(b)。我們可以藉由改變基板的傾斜角度來達到控制 ITO 分子氣流的沈積方向，。

3-4 嚴格波向量耦合分析法(RCWA)

自 1981 年，Moharam 和 Gayload 提出體積型平面光柵的嚴格耦合波分析 (Rigorous Coupled-Wave Analysis; RCWA) 起[31]，已經有 20 幾年的歷史，在其分析裡考慮了高階繞射光的耦合作用。嚴格耦合波理論是一種技術，理論上可以收斂到精確解(exact solution)，

而嚴格耦合波理論的正確性在於它在分析中所使用的階數。1982 年 Moharam 更使用嚴格耦合波分析表面蝕刻型的介電質光柵[32]，其基本原理是：將表面且具有週期性結構之光柵可看成許多薄層週期性光柵之疊合，而各薄層可視為二階平面光柵。理論上，它可以使用在任何極化方向且任何入射角的計算中，而且成功的使用在任何光柵結構中，例如：平面、表面突起光柵、等向性 (isotropic) 和非等向性 (anisotropic) 光柵、二維光柵、多層光柵結構、光子晶體等等。

ITO 奈米柱狀結構的斜向蒸鍍法是一種用電子槍氣相蒸鍍就可以完成的技術，使這種技術具有較傳統奈米結構製程成本低且更加好的抗反射特性，為了分析這種可能性，我們使用 R-Soft 的模擬軟體 Diffraction Mode 來進行分析，它是採用 RCWA 的光學模擬方法來分析，嚴格波向量耦合分析法(RCWA)為用來計算奈米結構薄膜的光學穿透與反射的方法。我們過去使用這方法來模擬氮化鎵(GaN)和矽(Si)等材料的奈米柱狀結構[33-34]，並成功的於製程結果交互驗證。

3-5 氧化銦錫奈米柱狀結構成長及特性分析

3-5-1 Catalyst-free Vapor-Liquid-Solid(VLS)

在傳統的反應是氧化銦錫蒸鍍法，在蒸鍍的過程中藉由通入氧氣去補充 ITO 分子從靶材蒸鍍出來所散失的氧氣。我們在製作氧化銦錫奈米結構時，藉由通入氮氣去改變氧氣所佔有的比例，而氮氣為一種不會與 ITO 反應的。將可以得到比較不一樣的結構，1995 年日本即發現一種氧化銦錫的梳狀結構(Whisker)[35-36]，他們在製作的過程是利用濺鍍法去進行製作，主要原理為 Vapor-Liquid-Solid(VLS)的效應，其成長機制為電子槍加熱銦錫合金的靶材，藉由在基板的表面形成許多催化劑凝核，其成分為銦錫合金，藉由這些催化劑凝核可以去吸收氧化銦錫的分子，進而成長氧化銦的柱一狀結構在凝核的下方，其長度可達數百奈米。



圖 3-7. Catalyst-free VLS 成長機制。

在本實驗所發現的 ITO 柱狀結構成長機制與過去所發現的 Whisler 的 VLS 的機制有所不同，為一種無催化劑的 VLS 機制(Catalyst-free VLS)，這種成長機制的成因來自於藉由通入氮氣來調變槍體內部氧氣的比例，並因為氧氣比例上的改變，來達成 ITO 奈米柱狀結晶結構的成長，其成長過程如圖 3-7 所示。主要包含有三個階段：

1. 凝核階段(Nucleation)

ITO 分子在表面形成液態狀凝核，由圖 3-8(a)可知錫的熔點為 232°C，而銻的熔點為 155°C [30]，在銻中加入少量的錫，將會使得合金的熔點下降，在 ITO 的成分裡銻的成分較錫占大多數($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=95:5$)，但是 ITO 本身的熔點卻相當高(900~1500°C)，隨著氧的成分而有所不同。同時參照銻-錫-氧的合金相圖[37]，如圖 3-8(b)，可知道當富含銻的 ITO 中，會因為氧的摻雜作用使得氧化銻的熔點上升。因為我們製作 ITO 的成分當中，含有大量的氧化銻化合物，而我們在製程當中通入氮氣來降低氧氣的比例，特別以在微量氧氣的情況下分析銻-氧化化合物的熔點變化，如圖 3-9(a)所示，發現氧濃度僅為 10^{-3} 時，氧化銻的熔點即高達 700°C 左右，會使得熔點大幅度的上升，因此氧的濃度對於熔點變化有很大的影響。此外，對照氧化銻及氧化錫的濃度組成相圖，會以形成氧化鋅為主，而錫原子則摻雜在其中。

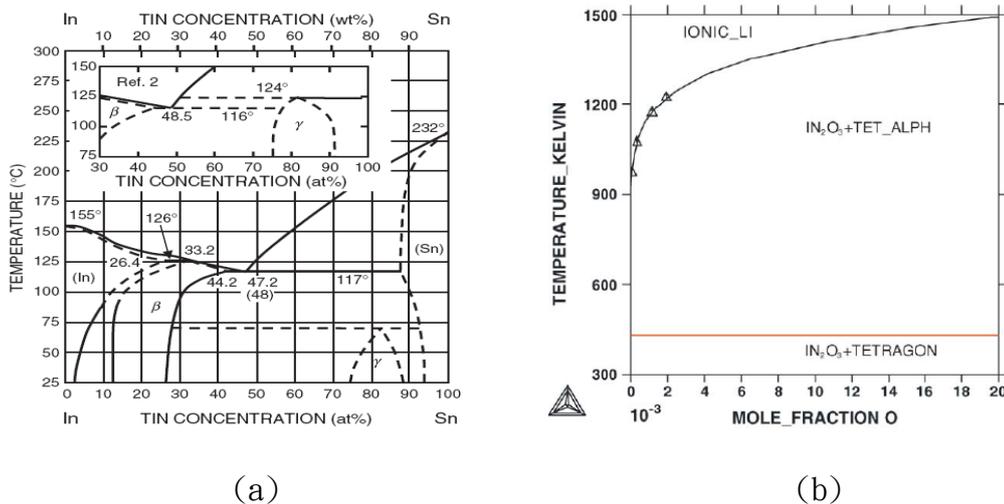


圖 3-8. 銻錫合金相圖(a)及氧化銻熔點的變化圖(b)。從銻錫合金相圖，得知錫的熔點為 232°C，而銻的熔點為 155°C，在銻中加入少量的錫，將會使得合金的熔點下降。從氧化銻的熔點變化圖中，少量的氧就能造成氧化銻熔點的改變。

在 260°C 電子槍蒸鍍腔體中，受到電子束撞擊而達融化狀態的靶材，氧化銦錫會分離成氧化銦分子、氧化錫分子及其他暫態化合物，當這些氣體分子接觸到基板時，會由熔點較高且莫耳濃度較高的化合物氧化銦先形成[38]，氧化錫分子中的錫則會在氧化銦的結晶中析出及在表面形成富含銦-錫的液態混合物，我們推測此時所成長凝核狀結構內部為氧化銦的結晶狀固體，而凝核結構的銦-錫液態混合物表面則具有吸收腔體中的氧化銦錫分子的作用。

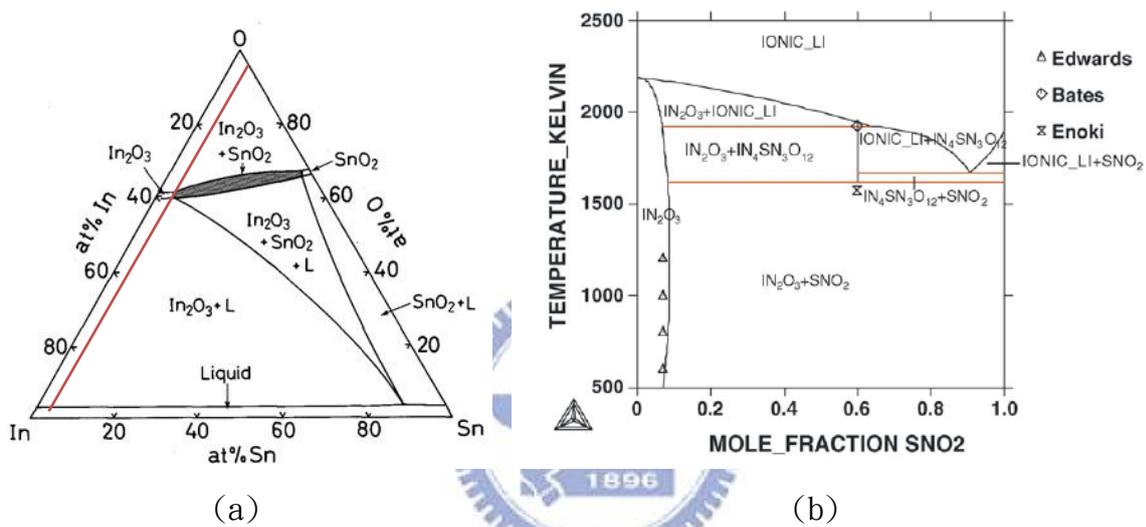


圖 3-9. 銦-錫-氧 三元相圖(a)及氧化銦和氧化錫二元相圖(b)。從材料的特性來看，當氧化錫為一個低濃度的摻雜物時，材料會形成氧化銦為主的結晶相，這正是凝核過程最先產生氧化銦結晶的原因。

2. 柱狀結構成長階段(Random column growth)

此時，結晶的成長方向會沿著凝核階段內部所結晶產生的氧化銦結構的晶面方向生長，由於凝核階段的外側為銦-錫混合物的液態表面，它會持續的吸收銦、錫、氧等分子，被吸收的分子會經由擴散的方式進入柱狀結構的內部氧化銦結晶晶核表面析出，由於晶體在析出時多會傾向附在晶核的周圍析出，因此內部的氧化銦結晶會順著原先的 222 的柱狀方向繼續生長，但由於凝核階段並不是沿著基板的結晶面生長，因此初期的凝核各方向都有。隨著時間增長，此時期的 ITO 結構為會形成各方向自由分布的柱狀結構，其長度可達 700nm，如圖 3-10 所示。

3. 氣流控制成長階段(Flow Control Orientation)

當氧化銦錫的奈米柱狀結構長度達一定值後，柱狀結構的表面積增加，內部為摻雜少量錫原子的氧化銦的晶體結構，隨著內部結晶柱狀結構的增長，銦錫液態混合物的表面積增加，推論在這種情況下，氧分子的吸收速度也會增加，結晶的生長速度會加快，分子的擴散速度減慢，因此 ITO 氣體分子的入射方向將會主導 ITO 的沈積作用，由於受到特定氣流的方向影響，即在特定的方向上氣體分子的供給量較高，而另一個方向的氣體分子供給量低，而成長出斜向的奈米柱狀結構，其整體的長度可達 1000nm。圖 3-10 為這一系列成長過程的掃描式電子顯微鏡的圖片。

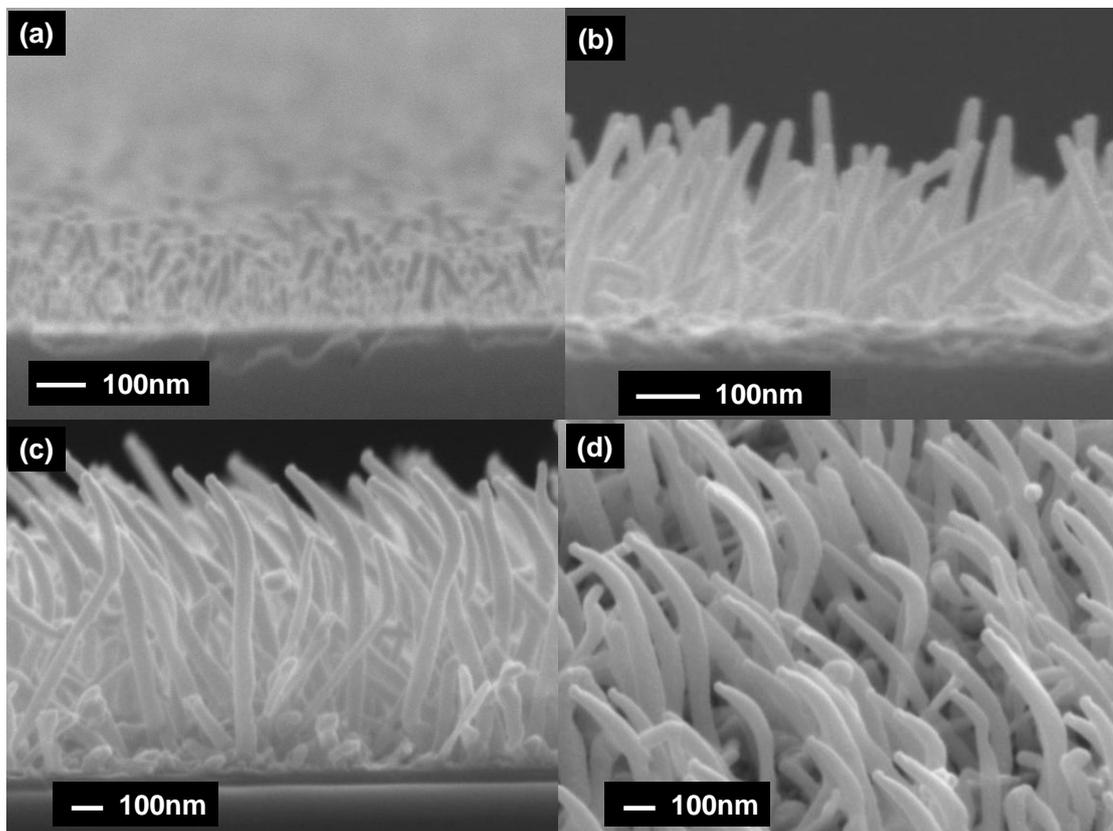


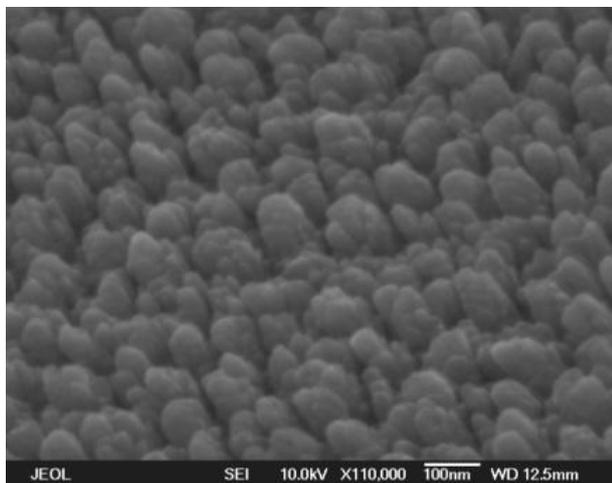
圖 3-10. 氧化銦錫奈米柱結構成長過程的示意圖。

- (a)為初期的氧化銦結晶成長過程可看到短柱狀的 ITO。
- (b)第二階段的柱狀結構成長，為任意分佈的 ITO 柱狀結構，具有各種的傾斜方向。
- (c)第三階段的斜向成長，受到 ITO 氣體分子流的影響，會沿著特定的方向成長。
- (d)柱狀結構的斜向圖，可看出其明顯的會順著特定的方向進行成長。

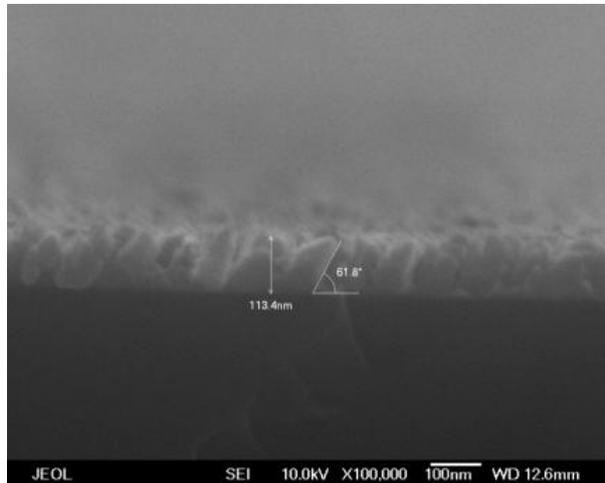
3-5-2 ITO 奈米結構成長結果

1. 結構分析

a. 氧氣



(a)平面圖

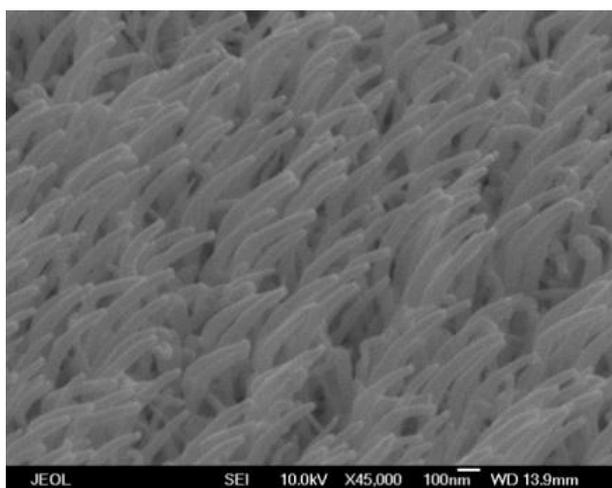


(b)側面圖

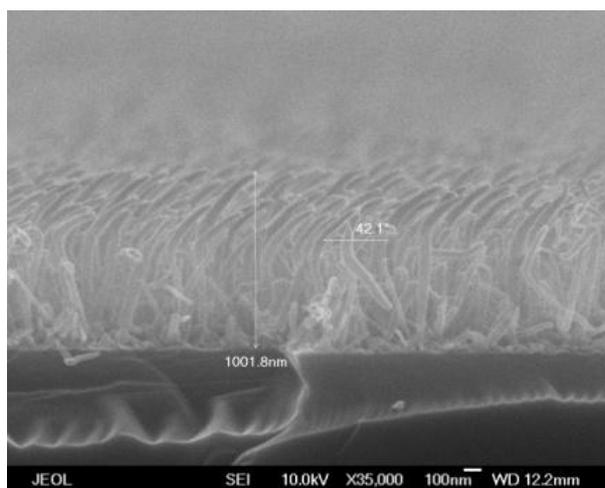
圖 3-11. ITO 奈米結構於通入氧氣的斜向電子槍沈積法的結果。

由圖 3-11 掃描式電子顯微鏡(SEM)的圖片結果顯示，通入氧氣時的斜向電子槍沈積法所製作出來的薄膜結構具有特定的方向性，但柱狀的結構並不是很明顯，為一種接近的多孔隙的層狀結構，此種結構與 E. Shubter. 所發表的 ITO 奈米結構研究相似。

b. 氮氣



(a)平面圖



(b)側面圖

圖 3-12. ITO 奈米結構於通入氮氣的斜向電子槍沈積法的結果。

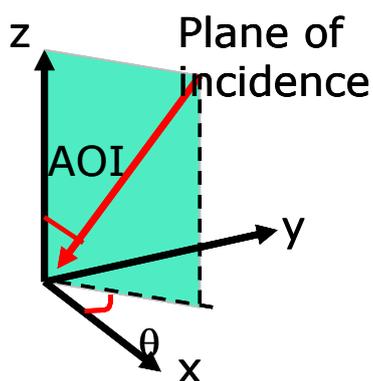
SEM 的圖片顯示此種通入氮氣的斜向電子槍沈積法具有明顯的奈米柱狀結構特性，其密度約為 $5 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ ，總高度接近 $1 \mu\text{m}$ ，具有約 42° 傾角，這乃是由於 Catalyst-free VLS 機制所產生 ITO 奈米柱狀結構成長的結果，這種結構具有奈米結構的抗反射特性。

2. 光學特性分析

利用通入氮氣的電子槍斜向沈積法，我們成功成長出明顯的奈米柱狀結構，由於為了驗證其應用在抗反射層的特性，我們利用 R-Soft 的 Diffraction Mode 進行模擬，利用 Region Couple Wave Analysis(RCWA)的方法去進行特性模擬並與量測結果交互映證。在量測的特性的分析上，我們使用的 N&K1280，去進行正向反射率的量測與分析，在斜向入射及極化光入射的分析上，我們使用橢圓分析儀(V-VASE by J. A. Woollam Co., Inc.)。

RCWA 的方法為利用平面波向量的展開法去進行計算的，目前市面已有許多軟體利用這個技術完成光學特性的分析，我們利用的軟體為 R-Soft 模擬軟體的工具 Diffraction Mode 去進行分析的。

第一步先定義奈米結構的基本圖形，如圖 3-13 所示，參數如表 3-2 所示，這些參數是從 SEM 的影像結果中計算出來的，在分析的部份主要分析下列分為 4 個方向，如下述所討論。



(a) 軸向示意圖



(b) 單位結構圖

圖 3-13. ITO 斜向奈米柱狀結構模擬結構示意圖。我們建立足以分析材料特性的單位結構圖，總共包含了 49 根奈米柱狀結構呈亂數分布的排列。

Structural parameters of nano-columns	
Column density	$4.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$
Base diameter	100 nm
Top diameter	30nm
Column length	1.2 μm
Tilt angle, ϕ	63.4°
Max. Position variation	36.25nm

表 3-2. RCWA 奈米結構分析法所用的結構參數。

分析結果

a. 正向入射的表面反射率特性

我們先藉由模擬薄膜狀的 ITO 反射率，並與實驗中所量測的結果來做一個對照，結果具有一致性，再藉由這組的材料參數(n、k)去進行柱狀結構的 ITO 模擬，我們可以得到全波段的抗反射特性、且其反射率小於 5%以下，如圖 3-14 (a)。

在實驗方面，我們成功製作出 ITO 的奈米柱狀結構，並與薄膜狀的 ITO 及二氧化矽作為一個比較，這種奈米柱狀結構確實具有全波段的抗反射效果，特別在紫外光波段及紅外光波段的區域都有明顯的提升，根據量測結果，其正向入射的反射率都低於 6%以下，如圖 3-14(b)。

b. TM、TE 斜向入射波的反射率分析

奈米柱狀結構抗反射的原理是利用等效折射率的漸變結構來減少光波的反射，圖 3-15(a)為我們利用 RCWA 的理論來模擬這種漸變結構的抗反射層並對照實驗量測結果的分析，我們發現可以得到一致的結果，這可以間接證明了這樣的全波段的反射率是來自於這種斜向的柱狀結構所提供的漸變式折射率變化結構所造成的。圖 3-15(b)為利用橢圓儀實驗量測的分析結果，我們針對不同角度下的入射光進行寬頻譜反射的量測分析，在 30 度入射及 70 度入射都有全波段的抗反射特性，寬頻譜波段的(350nm~900nm)反射率都低於 6%。

c. 方向角對反射率的影響

由於此種 ITO 柱狀結構具有特定傾斜方向，我們利用模擬計算的方法並與實驗搭配分析驗證，比較在不同的入射面所看到的反射率仍然很低，我們發現這種結構而言，在大角度的入射光下，也能具有優異的抗反射能力。

d. 極化光對反射率的分布

至此我們發現此種斜向的奈米柱狀結構具有寬頻譜的抗反射特性(350nm~900nm)，反射率可低於 6%，此特性在不同的入射面、入射角度及不同入射光的極化方向都有很好的抗反射特性，我們可以將其稱為一種寬頻譜全方位的抗反射層。

a. 正向入射的表面反射率特性

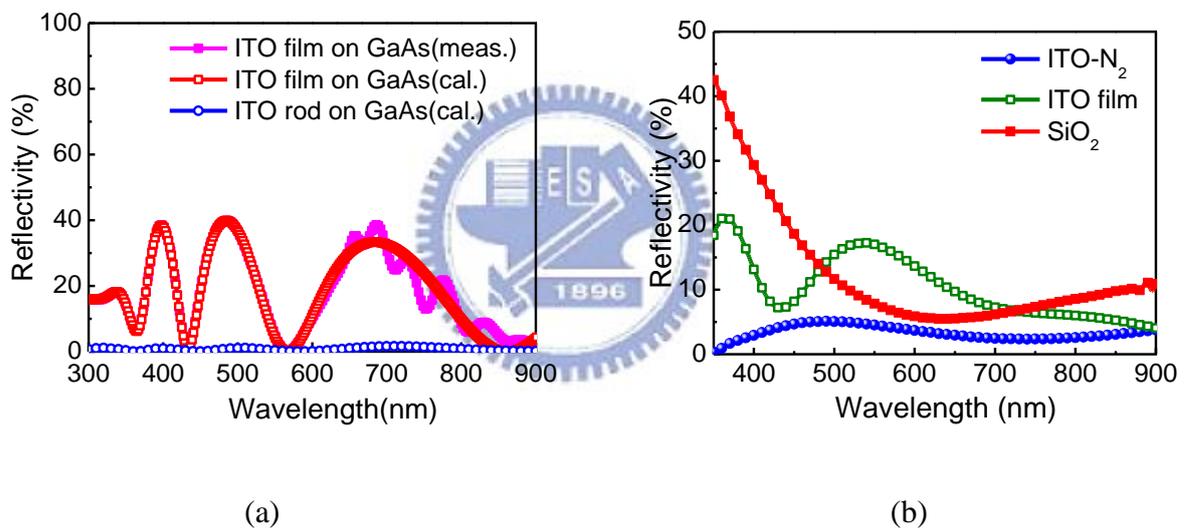


圖 3-14. ITO 奈米結構正向反射率模擬結果。(a)ITO 氮氣條件下的奈米結構對比上 240nm ITO 薄膜及二氧化矽的反射率頻譜。(b)ITO 奈米結構具有寬頻譜正向抗反射率條件。

b. TM、TE 斜向入射波的反射率分析

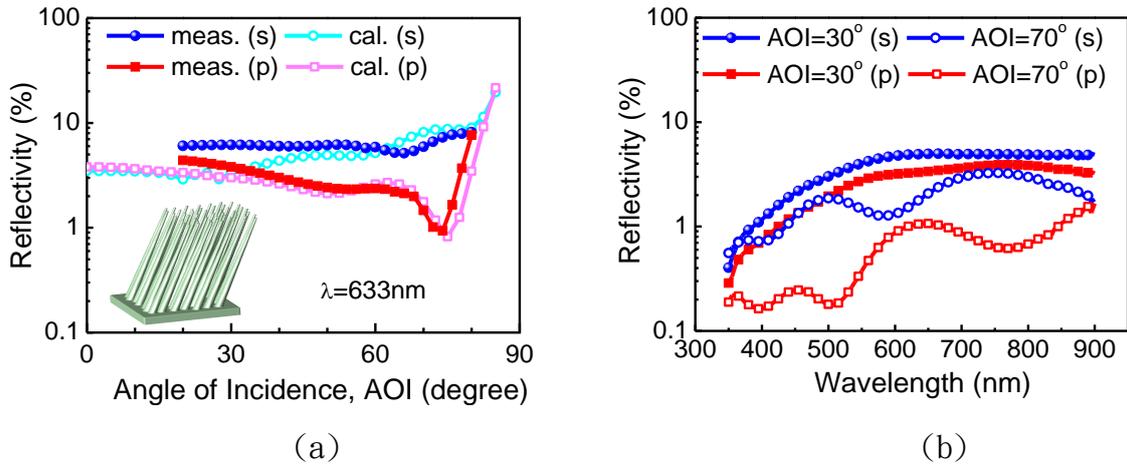


圖 3-15. ITO 奈米柱反射率對角度的變化圖(a)模擬及實際的量測結果，具有一致的趨勢。ITO 奈米柱狀結構在 30 度入射及 70 度入射對不同頻譜的反射率變化圖(b)，發現其全波長的抗反射特性在大角度的入射情況依然存在。

c. 方向角對反射率的影響

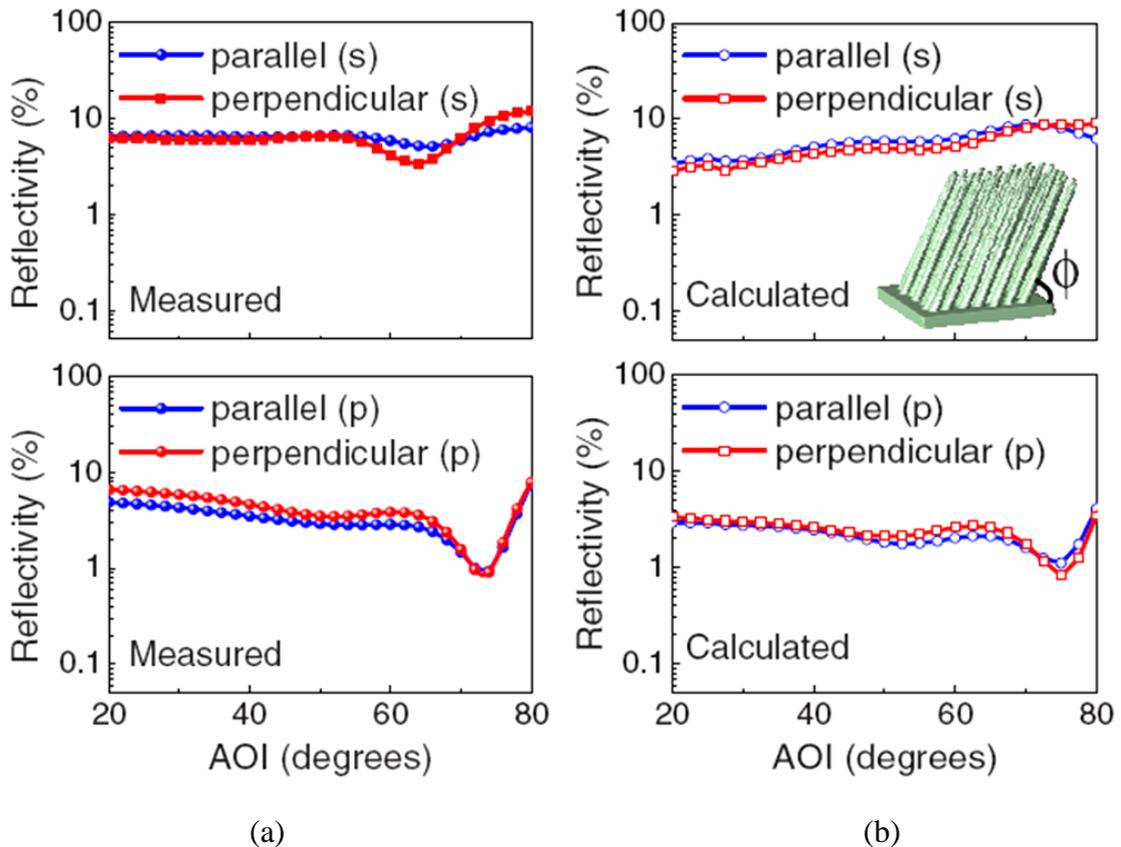


圖 3-16. 用 632nm 的入射光在不同的入射面上所觀察到反射率變化及模擬特性分析。對於

平行入射面及垂直入射面的入射方向都做了不同極化光的變角度反射率的分析，從模擬及量測的結果，都顯示其低反射率的特性。

d. 極化光對反射率的分布

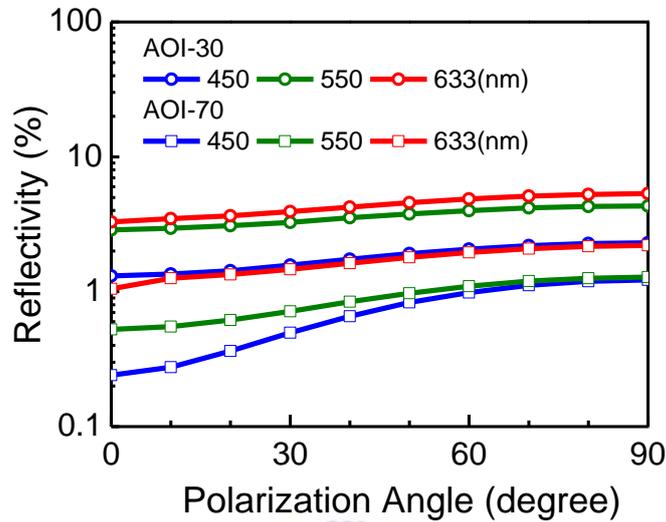


圖 3-17. 不同的極化方向對於 ITO 奈米柱狀結構的抗反射率頻譜變化。我們發這種奈米結構的抗反射不會因不同的極化方向有明顯的上升。

3. 薄膜電特性分析

由於其奈米結構的特性的關係，造成側向電流的傳導只能依賴 ITO 柱下層的薄膜，其片電阻電性並不會很好，這種 ITO 奈米柱狀結構的片電阻約為 $50\sim 1000\ \Omega/\square$ ，在目前的製程中，我們的量測方式是利用四點探針的量測方式去進行接觸式的量測，我們發現可以透過我們在製程過程中通入不同流量的氮氣去改變 ITO 奈米結構的片電阻，發現結果顯示隨著氮氣的流量增加，片電阻的阻值會越低，可能是由於氮氣的流量抑制 ITO 中氧的濃度，使得 ITO 的薄膜的氧缺陷增加，可以幫助電荷的傳導，造成電阻值下降。如圖 3-18 所示。

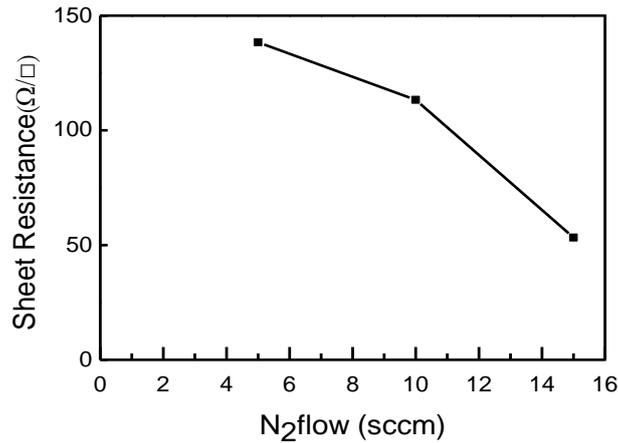


圖 3-18. ITO 奈米柱狀結構片電阻值特性與氮氣流量的關係，隨著氮氣濃度的上升，造成金屬錫析出的情形增加，片電阻下降。

4. 奈米結構組成分析

為了更進一步的分析我們的 ITO 奈米柱狀結構，透過穿透式電子顯微鏡(TEM)的輔助來分析內部的材料特性，穿透式電子顯微鏡原理為利用高電壓加速的電子束，穿透過樣品的晶格排列薄膜，在收集電子散射折射的訊號，來加以分析材料內部的結構，並使用內建於 TEM 內部的 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)來進行材料組成的分析，我們發現這種奈米結構具有一種雙層殼狀結構，內部的核心結構具有較整齊的晶格排列，晶格常數(lattice constant)為 0.2916nm，主要為氧化錫所組成含有少量的錫(Sn)分子(2.26 at%)，外層結構為晶格的排列較不明顯，具有較高含量的錫分子(9.45 at%)。造成這樣結構上差異的原因，可以由成長過程來解釋，在柱狀結構成長的階段，外部為一錫-錫的混合液態結構，而內部由於氧分子的作用產生了氧化錫的結晶作用，為排列較整齊的氧化錫結晶結構，錫分子在結晶的過程，被排到氧化錫結構的外圍，因此內部結構的錫成分較低，大部分的錫分子都形成了外為的殼狀結構。由目前的結果，也對這種 ITO 奈米柱狀結構的成長機制做了一個驗證，其成長的主要驅動力是來自分子的擴散及氧化錫結晶的成長。

後退火處理

在一般的氧化錫薄膜透明電極的製程上，利用電子槍蒸鍍氧化錫薄膜後，會再次進行 500°C 約 10 分鐘的熱退火處理，去改善薄膜的穿透率及導電特性上的提升，在我們的這一

個實驗中，我們也將通入氮氣成長的薄膜去進行通入氧氣的環境下，進行熱退火的處理，希望能藉由退火中的氧分子擴散進入奈米柱中提升其穿透率，根據我們的實驗結果顯示，如下圖。我們發現在 525°C 的時候退火能有較高的穿透率特性提升。造成我們一開始所得到的結構並沒有很好的穿透率，可能是由於在製程中所的氧氣量不足，導致金屬銻的析出。而在氧氣的熱退火過程，即能將其轉化維氧化銻(In_2O_3)。

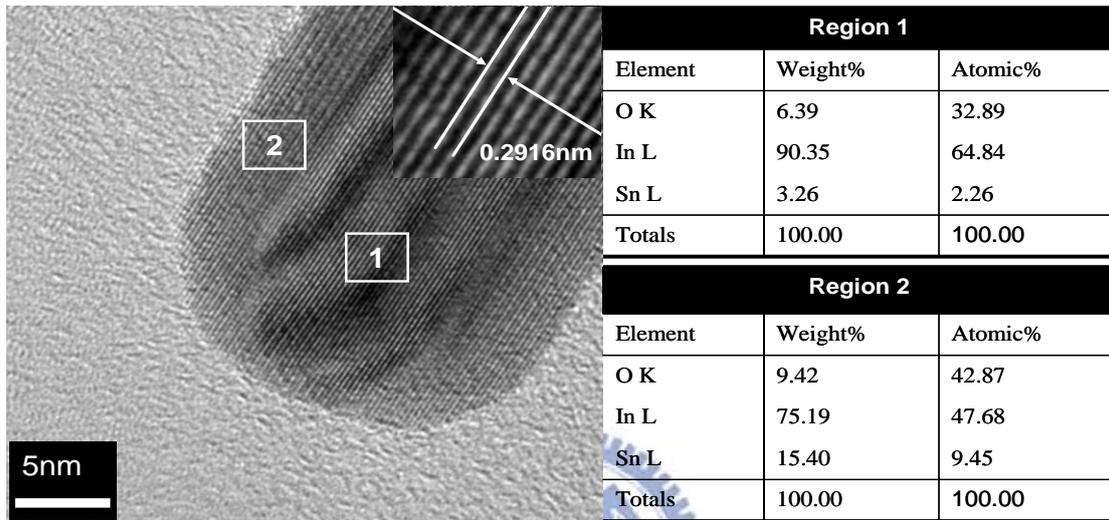


圖 3-19. 穿透式電子顯微鏡分析結果。我們發現這種奈米結構具有一種雙層殼狀結構，內部的核心結構具有較整齊的晶格排列，晶格常數(lattice constant)為 0.2916nm，主要為氧化銻所組成含有少量的錫(Sn)分子(2.26 at%)，外層結構為晶格的排列較不明顯，具有較高含量的錫分子(9.45 at%)。

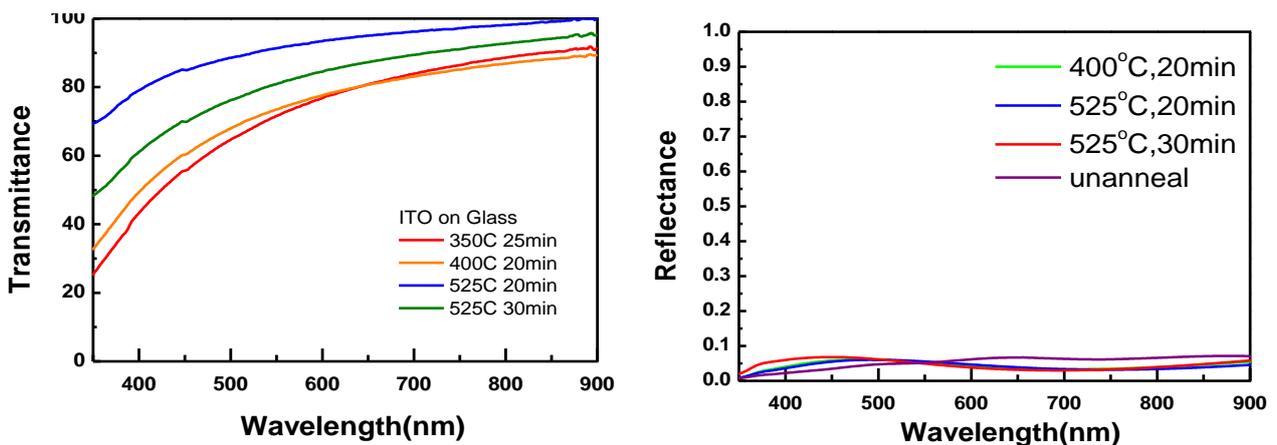


圖 3-20. ITO 奈米柱狀結構的退火分析結果，薄膜穿透率的分布圖(a)及反射率頻譜的分布圖(b)。在高溫的情形下能將 ITO 奈米結構中析出的金屬給氧化掉，使穿透率提升。從反射率來看，在短波段的地方，反射率提升，在長波段的地方反射率下降。

第四章 ITO 成長於砷化鎵太陽能電池結果

本章節敘述關於將 ITO 奈米柱狀結構應用於砷化鎵太陽能電池元件上。應用 ITO 奈米柱狀結構的寬頻譜抗反射層改善元件特性的能力，用來提升太陽能電池的轉換效率，我們的元件為 AlGaAs/GaAs 的薄膜太陽能電池。一般的製程中，是利用 SiO₂ 作為一種四分之一波長結構的抗反射層，一般而言的厚度約為 110nm，其中心波段在 620nm 左右，由於是單層抗反射層結構，其反射率最小約等於 10%，有效抗反射層區間為 500nm~800nm 之間。根據第三章 ITO 奈米柱狀結構的光性分析的結果，ITO 奈米柱狀結構將能提供低於 6% 的抗反射效果，並且其反射的波段範圍約於 350nm~900nm，並且由於其導電特性，預期能提升表面載子收集的機率，提升 FF 值、I_{sc}。

4-1 砷化鎵太陽能電池製程

我們磊晶的材料結構主要為砷化鎵及砷化鎵鋁，如圖 4-1 所示，基板為砷化鎵(GaAs)磊晶板，上面包含有一層重摻雜 P 型砷化鎵的歐姆接觸層(P⁺-ohmic contact layer)，砷化鎵鋁(AlGaAs)的阻隔層(Window layer)和後阻隔層(Back Surface Field layer)，中間為砷化鎵二極體界面(P-N Junction)的吸收反應層，全部的厚度約為 4 微米左右。

在設計元計的時候，比較關鍵的部分在於設計光罩，這個金屬光罩主要有兩個目的:1. 定義單位元件的收光面積，本實驗所設計的元件收光面積為 1cm²。2. 定義太陽能電池表面的電極圖形。我們在設計光罩的圖形，主要於太陽能電池表面的收光區域中設計金屬線的分布，如圖 4-1 所示，一般分為 Bus bar 跟 Finger，Bus bar 的截面積較大可以提供較好導電性，但由於其遮光的面積較多，分布的數目很少，即圖 4-11 中間的三角形的封閉曲塊，Finger 的均勻分布在受光面積中，主要用於收集太陽能電池表面的光電流，再將電流導到 Bus Bar 上，最後透過 Contact Area 收集起來，即為圖 4-11 中下方的方形。再設計一個太陽能電池之時，必然會存在一個 trade-off 問題，表面的金屬電極會在元件表面形成一個遮蔽區域，會減少收光的面積，但為了提升金屬電極的載子收集速度，必須增加金屬電極的面積時，會使得收光面積下降，一般的設計最將遮蔽區域的面積設計在 10% 以下。

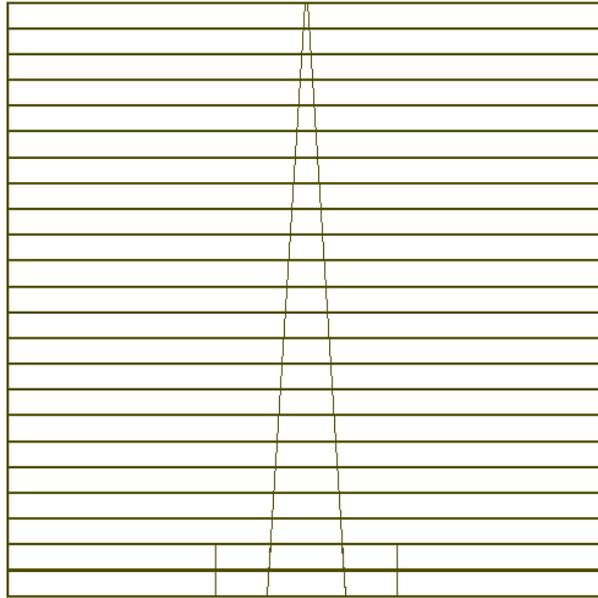


圖 4-1. 砷化鎵太陽能電池的金屬光罩圖形。主要包含有用於收集光電流的 Finger(細線)、傳導光電流的 Bus bar(封閉三角形)及下針量測效率的 Contact Area(封閉長方形)，而金屬的遮蔽面積通常小於 10%。

砷化鎵太陽能電池的標準製程，如圖 4-2 所示。首先，我們利用 MOCVD 的方式成長完成砷化鎵磊晶結構的基板。第一個步驟為清洗，清洗的方法為浸泡丙酮 10 分鐘，異丙醇五分鐘，最後再用 D. I Water 清洗樣品的表面。第二步驟為利用黃光微影技術，在磊晶基板上定義出我們所需要的圖形。第三步驟，利用電子槍沈積鍍膜技術，蒸鍍上我們所需要的合金電極，先進行的是上電極 P-type 金屬圖形的製作，採用是合金電極的製作方式，材料為鈦(Ti)/鉑(Pt)/金(Au)，蒸鍍完後，先利用 lift-off 的方式去除不要的金屬，留下光罩圖案上的金屬圖形，再進行熱退火的製程處理，溫度設定在 400°C，時間 60 秒。再。第四步驟，利用溼式蝕刻的方式，定義我們元件的有效面積。第五步驟，製作 N 型接面的背電極，材料為鎳(Ni)/鍺(Ge)/金(Au)。第六步驟，利用溼式蝕刻的方式去除掉太陽能電池的 P⁺-type 的區域。最後的步驟，我們利用斜向電子槍蒸鍍的方式，在砷化鎵太陽能電池的表面製作 ITO 奈米柱狀結構作為抗反射層，並且進行熱退火處理，這是目前我們的成長過程中通入的氮氣，將可能造成氧化銻錫的金屬銻析出，因此，在製作完氧化銻錫奈米柱狀結構薄膜後，我們將樣品置於 350°C 充氧的環境，進行後退火處理，將金屬銻氧化成氧化銻。

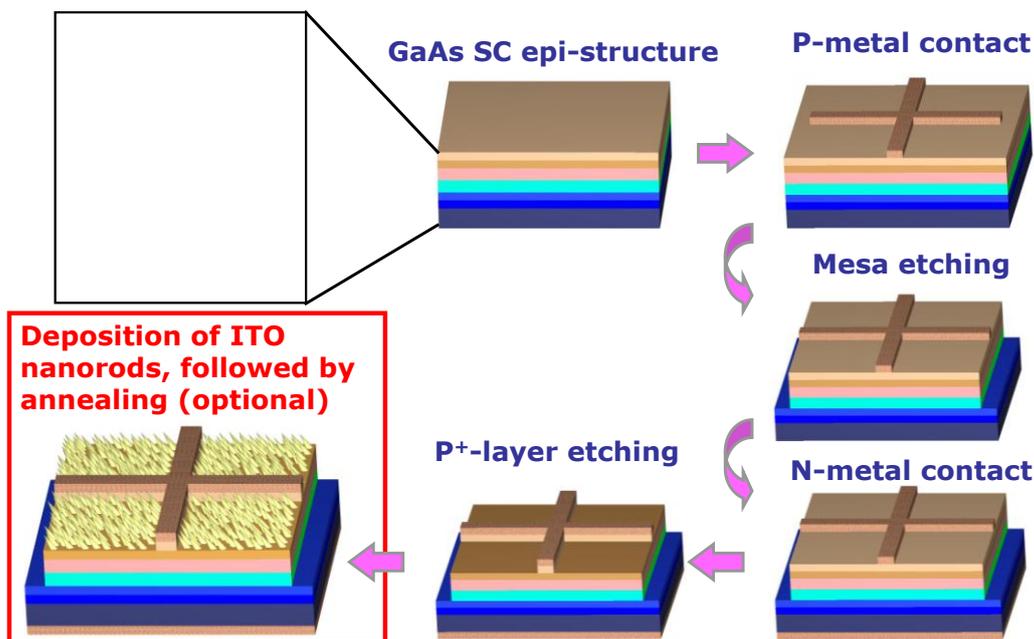


圖 4-2. ITO-AR 砷化鎵太陽能電池元件製作流程。使用經化學氣相沉積技術(MOCVD)製作太陽能電池的磊晶結構於砷化鎵基板上，經過表面油污的清洗後，利用黃光微影製程製作上、下層的電極，最後再將 P⁺-layer 移除，並沈積氧化銻錫奈米柱狀結構作為抗反射層。

4-2 元件特性的量測與分析

這部分為 ITO 奈米柱狀結構太陽能電池的分析結果，我們使用表面反射率的分析來驗證元件表面的反射率變化的情形，使用太陽能光電轉換效率的分析來觀察元件的整體特性，使用外部量子效應的分析來探討在各波長照射下的光電轉換效率，並且透過積分處理，我們可以得知在各個波段光電流提升的情形。

4-2-1 表面反射率的分析

進行完元件製作後，利用 N&K1280 進行正向的元件表面反射率的量測，其量測結果與上個章節的薄膜特性相符合，量測結果如圖 4-3 所示。在沒有進行 ITO 抗反射層處理的砷化鎵太陽能電池表面，其反射率大約接近 30%；相較於製作 ITO 抗反射層結構的砷化鎵太陽能電池表面，發現在太陽光主要的波段 350nm~900nm，其反射率從 30%下降至 6%左右，可證明此種奈米 ITO 奈米結構製作於砷化鎵太陽能電池表面也同樣具有低反射率的特性，此種奈米結

構的抗反射特形為全波段的，然而在 400nm 具有低於 1% 的反射率，這乃是由於 ITO 材料本身在紫外光的波段會有吸收所致[39-40]，相同的結果在後續的外部量子效應量測也可觀察到，如圖 4-3 所示。

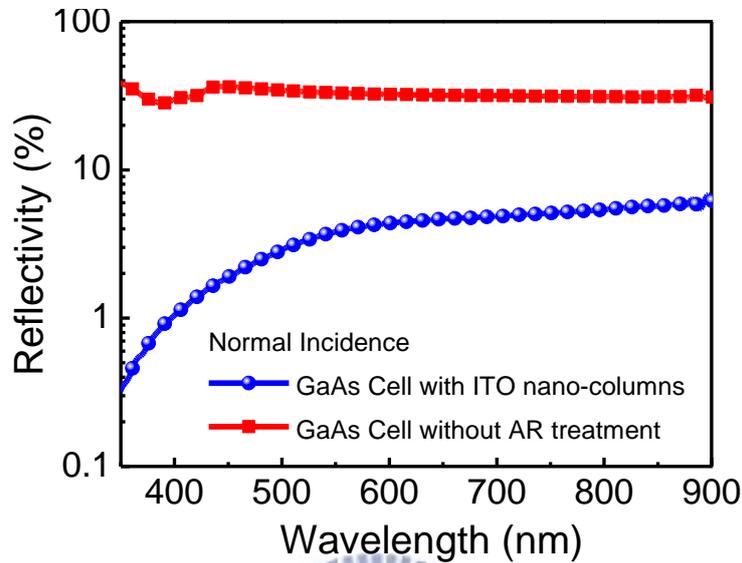


圖 4-3. 砷化鎵太陽能電池表面反射率的分析。在波段範圍 350nm~900nm 之間，沒有製作氧化銦錫抗反射層的表面反射率達 30%，製作氧化銦錫抗反射層的表面反射率下降至 6%，在小於 400nm 短波長的範圍低於 1%，是由於有部分入射光被 ITO 吸收的關係。

4-2-2 I-V 太陽能光電轉換效率的分析

分析太陽能電池的特性，最重要的即是在元件轉換效率的分析。在轉換效率的量測結果上，我們可以從照射 AM1.5G 標準光源的 I-V 量測曲線圖中得知，如圖 4-4 所示，目前我們的電極接觸並沒有做得很好，就沒有製作 ITO 抗反射層的太陽能電池來看，填充因子的值只有 57.6，顯示串聯電阻不小，短路電流 19.1mA，開路電壓 0.97V，轉換效率 10.7%；然而製作 ITO 抗反射層的太陽能電池，填充因子 FF 值上升至 62.6%，這乃是由於 ITO 的導電特性，提升表面電流的收集效率，進而降低了串聯電阻。短路電流達到 22.5mA，這是由於元件表面反射率的下降，增加有效光源的吸收，達到提升光電流的特性，開路電壓 0.97V，轉換效率達 13.7%，分析 ITO 抗反射層製作前後的差異，發現短路電流的改變，只增加了約 18%，而轉換效率的部分增加了 28%。

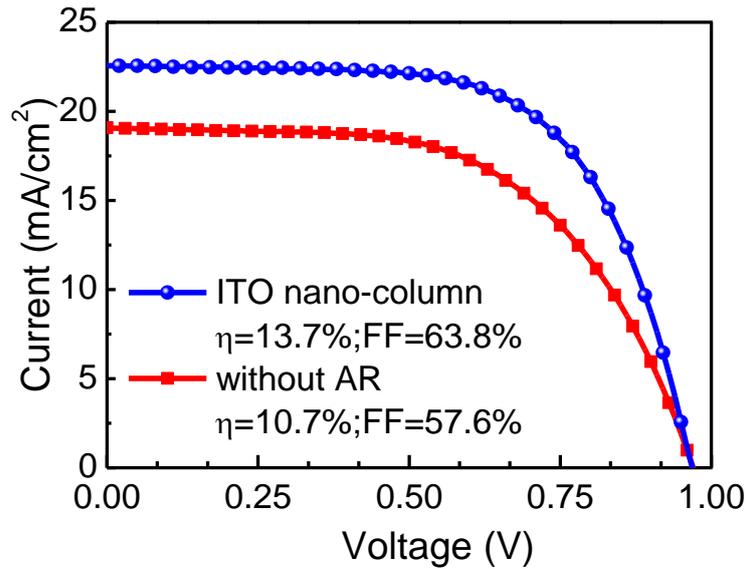


圖 4-4. 太陽能電池於 AM1.5G 標準光源的量測 I-V 曲線圖。由 I-V 曲線我們可以看出製作 ITO-AR 結構的太陽能電池，具有較高的光電流，達 22.5mA，整體轉換效率達 13.7%。

	None	ITO AR	Enhancement
I_{sc} (mA/cm ²)	19.1	22.5	18%
V_{oc} (V)	0.97	0.97	0%
FF(%)	57.6	62.6	9%
Eff.(%)	10.7	13.7	28%

表 4-1. 太陽能電池於 AM1.5G 標準光源的量測結果。短路電流提升了 18%，FF 值提升了 9%，整體的轉換效率提升了 28%。

4-2-3 EQE 外部量子效應的分析

在元件的外部量子效應分析，其目的在於分析造成效率提升的原因，並找出可以在進步的方法，我們分析的範圍在 350nm~900nm 間，比較 ITO 抗反射層製作前後的差異，可以發現造成短路提升主要原因，來自於波段範圍 600nm~850nm 外部量子效率的提升。透過利用短路電流積分法，如 4-1 式所示。

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} QE(\lambda) b_s(\lambda) d\lambda \quad (4-1)$$

短路電流可視為量子轉換效率乘上太陽光單頻光的能量後再對波長進行積分，此方法可用來

做量測轉換效率的校正。在本實驗中，我們也進行這樣的處理。根據計算結果，在波段 620nm~900nm 之間，有製作 ITO 奈米柱狀結構的太陽能電池的短路電流提升了將近 40%的轉換效率，然而根據我們的量測結果中短路電流卻只提升了 18%，這是由於本實驗的太陽能電池，其窗戶層(window layer)的材料為 AlGaAs，這種半導體材料的能隙(Energy gap)為 2.012eV，對應到最低能量的吸收波長為 616nm[41]，因此在 620nm 以上的波段沒有太大的提升，在未來的改進可以考慮採用較高能隙的材料當作窗戶層。此外，在更短波段的範圍 410nm 以下，我們可以發現有明顯的下降，相較於製作抗反射層的電池為差，這乃是由於 ITO 的材料在紫外光吸收所造成的。

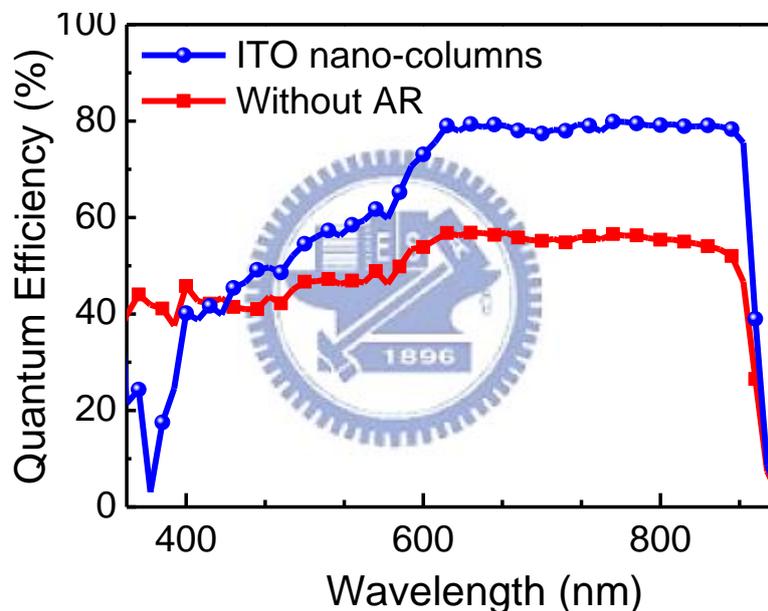


圖 4-5. 外部量子效應分析量測結果。在 616nm 到 870nm 的波段範圍內，量子效率自 50%提升到 80%，為主要的提升範圍，在 430nm 到 616nm 以前受到 AlGaAs 吸收的影響只有小量的提升，在 430nm 則變得較原本的為差，這乃是因為 ITO 本身會吸收所導致的。

第五章 結論及未來展望

5-1 結論

本篇論文利用斜向電子槍蒸鍍技術製作氧化銦錫奈米柱狀結構，成功製作出一種具有明顯方向性的奈米柱，其長度可達 $1\ \mu\text{m}$ 。利用這種結構作為抗反射層，在波長 $350\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 間，具有全波段的抗反射率的特性，反射率皆低於 6%，並且具有達到 70 度的有效收光角度，並且在對於不同的入射面及不同的極化光具有皆具有相同的抗反射特性，驗證了這種利用電子槍蒸鍍技術所製作氧化銦錫奈米柱狀結構具有優異的抗反射技術。

在元件特性方面，我們自行設計製作砷化鎵太陽能電池，並且將這種氧化銦錫的奈米柱狀結構製作於上做為一種抗反射層的應用，在波段 $350\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 的反射率量測結果，元件表面的反射率從 30% 下降 6%，確實具有全波段的抗反射效果；對於太陽能電池的效率量測結果，轉換效率自 10.7% 提升到 13.7%，改善了 28% 的轉換效率，這分別來自於光學特性的提升與載子收集特性的提升。為了進一步分析這些結果，透過量測元件的外部量子效率，我們發現轉換效率的提升來自於波長 $620\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 的區域。證實這種奈米結構的抗反射層確實有能力提升太陽能電池的抗反射特性。

5-2 未來展望

學術研究領域

奈米結構的材料具有許多在微米尺度的結構所觀察不到的效應，本研究目前利用這種具方向性的氧化銦錫奈米柱狀結構作為一個研究的重點，然而在對於這種氧化銦錫的奈米結構，還有很值得深入的探討空間，特別是在材料成長的特性方面，利用結構材料成分的分析，可以去進行其微結構的特性觀察；已及關於此種奈米結構的電特性，也將會是個重點，以及以不同的結構特性所展現出來的光學特性，都是值得深入進行探討，本研究將會秉持著精益求精的態度繼續努力下去，以追求更深入的了解。

產業發展領域

目前台灣太陽能電池的專利技術受到國外專利的競爭激烈，發產新技術將有助於突破現有的狀況，加上近年來太陽能電池領域的技術受到熱切的關注，新型的專利技術對於台灣產業的提升具有舉足輕重的關鍵性。本論文所發展的斜向電子槍蒸鍍法，具有大量生產的潛力，將有機會開發應用於目前的太陽能電池發展技術上。此外這項技術，不僅能提升於砷化鎵太陽能電池的收光特性，還可利用這種具有立體結構的氧化銦錫奈米柱，運用於薄膜型太陽能電池上，利用次波長結構提升光侷限的能力及光穿透的能力，或是做為電荷收極的輔助層，都將會是個具有開創性的應用，期許本項研究能激起更多人開創新的想法。

參考文獻

1. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, “solar cell efficiency table v.33”, Prog. Photovolt: Res. Appl. **17**,85–94 (2009).
2. Marti A. Green, Araujo G. L. “Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems” Solar Energ. Mater. Solar Cells, **43**, 203-222 (1996).
3. M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*, Springer- Verlag, Berlin, **2003**, pp.1-3.
4. Brian O'Regan, Michael Gratzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films”, Nature, **353**, 737-740 (1991).
5. The Physics of Solar Cells, Jenny Nelson, **2003**, Imperial College Press, p.34.
6. Handbook of Optical Constants of Solids, Edward D. Palik, **1985**, Academic Press NY.
7. Tatsuya Takamoto¹, Minoru Kaneiwa¹, Mitsuru Imaizumi and Masafumi Yamaguchi, “InGaP/GaAs-based Multijunction Solar Cells”, Prog. Photovolt: Res. Appl. **13**,495–511 (2009).
8. R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, “40% efficient metamorphic GaInP GaInAs Ge multijunction solar cell”, Appl. Phys. Lett. **90**, 183516 (2007).
9. Y. F. Huang, S. Chattopadhyay, Y. J. Jen, C. Y. Peng, T. A. Liu, Y. K. Hsu, C. L. Pan, H. C. Lo, C. H. Hsu, Y. H. Chang, C. S. Lee, K. H. Chen, L. C. Chen, “Improved broadband and quasi-omnidirectional antireflection properties with biomimetic silicon nanostructures”, Nature Nanotech. **2**, 770 (2007).
10. H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura, “Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junctions” J. Appl. Phys. **69**, 1736 (1991).
11. A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, **2003**, John

Wiley & Sons, New York, pp.61-111.

12. Sze S, *Physics of semiconductor Devices, 3rd Edition*, 2007, John Wiley & Sons, New York, pp.719-741
13. <http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/catalog.aspx>.
14. A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2003, John Wiley & Sons, New York, pp.701-752.
15. D. J. Aiken, "High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **64**, 393 (2000).
16. W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings", *Opt. Lett.* **8**, 584 (1983).
17. J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, M. Acree, "Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation", *Appl. Opt.* **41**, 3075 (2002).
18. D. Poitras, J. A. Dobrowolski, "Toward perfect antireflection coatings. 2. Theory" *Appl. Opt.* **43**, 1286 (2004).
19. P.B. Clapham, M. C. Hutley, "Reduction of lens reflexion by the 'moth eye' principle", *Nature*, **244**, 281 (1973).
20. P.B. Clapham, M. C. Hutley, "The optical properties of "moth eye" antireflection surfaces", *Opt. Acta.* **29**, 993 (1982).
21. M. E. Motamedi, W. H. Southwell, W. J. Gunning, "Antireflection surfaces in silicon using binary optics technology," *Appl. Opt.* **31**, 4371 (1992).
22. P. Lalanne, G. M. Morris, "Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light", *Nanotechnology*, **8**, 53 (1997).
23. Y. Kanamori, K. Hane, H. Sai, H. Yugami, "100 nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 142 (2001).
24. D. S. Hobbs, R. D. Macleod, J. R. Riccobono, "Update on the development of ... surface relief micro-structures", *Proc. of SPIE*, **6545**, 65450Y (2007).
25. M. M. Hawkeye and M. J. Brett, "Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and

- applications of micro- and nanostructured thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. A* **25(5)**, 1317 (2007).
26. J.Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S. Y. Lin, W. Liu, J. A. Smart, “Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection”, *Nature Photonics*, **1**, 176 (2007).
27. J. K. Kim, S. Chhajed, M. F. Schubert, E. F. Schubert, A. J. Fischer, M. H. Crawford, J. Cho, H. Kim, C. Sone, “Light-Extraction Enhancement of GaInN Light-Emitting Diodes by Graded-Refractive-Index Indium Tin Oxide Anti-Reflection Contact”, *Adv. Mater.* **20**, 801 (2008).
28. R. H. Horng, C. C. Yang, J. Y. Wu, S. H. Huang, C. E. Lee and D. S. Wu, “GaN-based light-emitting diodes with indium tin oxide texturing window layers using natural lithography ITO film on LED,” *Appl. Phys. Lett.* **86**, 221101 (2005).
29. B. H. Lee, I. G. Kim, S. W. Cho and S. H. Lee, “Effect of process parameters on the characteristics of indium tin oxide thin film for flat panel display application,” *Thin Solid Films* **302**, 25 (1997).
30. S. Takaki, Y. Aoshima, and R. Satoh, “Growth Mechanism of Indium Tin Oxide Whiskers Prepared by Sputtering” *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3537 (2007).
31. M. G.. Moharam and T. K. Gaylord, ”Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction”, *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 811 (1981)
32. M. G.. Moharam and T. K. Gaylord, “Rigorous coupled-wave analysis of metallic surface-relief gratings”, *J. Opt. Soc. Am. A.* **3**, 1780 (1986)
33. C. H. Chiu, P. Yu, H. C. Kuo, C. C. Chen, T.C. Lu, S. C. Wang, S. S. Hsu, Y. J. Cheng and Y. C. Chang, “Broadband and omnidirectional antireflection employing disordered GaN nanopillars” *Optics Express* **16**, 8748 (2008).
34. C. C. Chen, P. Yu and H. C. Kuo, “Reflectance Study of Nano-Scaled Textured Surfaces,” *Proceedings of the 2007 IEEE/LEOS International Conference on Optical MEMS and*

Nanophotonics, Hualien, Taiwan, pp.107-108 (2007).

35. H. Yumoto, S. Onozumi, Y. Kato, M. Ishihara, K. Kishi, “ VLS Growth of ITO Whiskers Prepared by the Electron Shower Method”, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 159 (1996).
36. H. Yumoto, H.Hatano, T. Watanabe, K. Fujikawa, H. Sato, “ Properties and Surface Morphology of Indium Tin Oxide Films Prepared by Electron Shower Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1204 (1993).
37. H Enoki, J Echigoya, H Suto, “The intermediate compound in the In₂O₃-SnO₂ system”, *J. Mater. Sci.* **26**, 4110 (1991).
38. I. Isom`aki, M. H`am`al`ainen, W. Gierlotka, B. Onderka, K. Fitzner, “ Thermodynamic evaluation of the In–Sn–O system”, *J. All. Com.* **422**,173 (2006).
39. N Balasubramanian, A. Subrahmanyarn, “ Electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide (ITO) films-dependence on substrate temperature and tin concentration” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 206 (1989).
40. H. Kim, C. M. Gilmore; A. Pique ; J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, “ Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices”, *J. Appl. Phys.* **86**, 6451 (1999).
41. I. Vurgaftmana, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, “ Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys”, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).

發表成果

1. P. Yu, **C. H. Chang**, C. H. Chiu, C. S. Yang, J. C. Yu, H. C. Kuo, S. H. Hsu, and Y. C. Chang, “Efficiency Enhancement of GaAs Photovoltaics Employing Indium-Tin-Oxide Nano-Columns”, Adv. Mater. **21**, 1618 (2009).
2. **C. H. Chang**, Peichen Yu, and C. S. Yang, “Broadband and omnidirectional antireflection from conductive indium-tin-oxide nano-columns prepared by glancing-angle deposition with nitrogen” Appl. Phys. Lett. **94**, 051114 (2009).
3. **張家華**、徐敏翔、楊勁生、蔡閔安、余沛慈、邱清華、郭浩中, “氧化銦錫奈米柱應用於砷化鎵太陽能電池”, 科儀新知 第三十卷第二期 97.10, pp.14-20. (獲選為當期封面)
4. **C. H. Chang**, Peichen Yu, C.H. Chiu, C.S. Yang, and Hao-Chung Kuo, “Broadband and Omnidirectional Anti-Reflection Using Tapered Indium-Tin-Oxide Nano-Columns for GaAs Photovoltaics”, ISSCT 2008, International Symposium on Solar Cell Technologies, 2008. (Oral) Best Student Award
5. **C. H. Chang**, P. Yu , C. H. Chiu, and H. C. Kuo, “High Efficiency GaAs Solar Cells Using Indium-Tin Oxide Nano-Columns”, PVSC 2008, 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, May 2008. (Oral)
6. **C.H. Chang**, P. Yu , C.H. Chiu, C.C. Chen, and H.C. Kuo, “High Efficiency GaAs Solar Cells Using Nano-Structured Indium-Tin Oxide” SNTD 2008, 15th Symposium on Nano Device Technology, 2008. (Poster) Golden Paper Award

專利申請中

1. 利用斜向沈積形成之奈米結構薄膜及其方法/Nanostructured Thin-film Formed by Utilizing Oblique-angle Deposition and Method of the Same

發明人：張家華，余沛慈，楊勁生，邱清華，郭浩中

2. 製作氧化銦錫立體結構電極以提升有機光電元件的效率及壽命/ Method of Forming Three Dimensional Indium-Tin-Oxide Electrode for Enhanced efficiency and lifetime in Organic devices

發明人：張家華，余沛慈，徐敏翔，韋光華，蘇明鑫

