國立交通大學 光電工程研究所

碩士論文

陣列微米孔洞表面糙化製程對於 砷化鎵太陽電池效率之影響

Improvement of GaAs Solar Cell efficiency by Micro-hole Array surface texture fabrication

研究生: 楊恕帆

指導教授: 郭浩中 教授

盧廷昌 教授

中華民國九十七年七月

陣列微米孔洞表面糙化製程 對於砷化鎵太陽電池效率之影響

Improvement of GaAs Solar Cell efficiency

by Micro-hole Array surface texture fabrication

研究生: 楊恕帆指導教授: 郭浩中 教授盧廷昌 教授

Student: Su-Fan Yang Advisors : Hao-chung Kuo Tien-chang Lu



A thesis

Submitted to 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 June 2008 Hsinchu, Taiwan, Republic of China

陣列微米孔洞表面糙化製程對於

砷化鎵太陽電池效率之影響

研究生 : 楊恕帆

指導教授: 郭浩中教授

盧廷昌 教授

交通大學光電工程研究所

摘要

本論文主要研究主題為,探討三五族化合物太陽電池增益效率方法。第一部分我 們利用微米孔洞陣列糙化製程方式,應用在 InGaP 表層電池上,陣列週期排列為 5、10、15、20 微米,量測的結果最好的增益是在陣列排列週期為 5 微米時,單 層 110 奈米二氧化矽抗反射膜太陽電池效率可以由 13.86%提升至 15.93%;同時 我們也設計了效果更佳的雙層介質抗反射膜,太陽電池元件效率可以提升至 15.63%,微米孔洞陣列蝕刻應用在雙層介質抗反射層太陽電池上,效率更可進一 步提升至 16.28%。

另一部份,我們也對於單耦合接面砷化鎵太陽電池聚焦提升電池效率進行研究。在一般 25°C,AM1.5G量測條件下,可以有 22.68%太陽電池效率;進行聚 焦量測聚焦太陽光後,設計表面放射型狀電極,並且聚焦 1 倍至 200 倍的太陽光, 可觀察到電池轉換效率隨著聚焦倍率增加而增益,最佳的轉換效率可以有 28.1%。

The improvement of GaAs Solar Cell efficiency by Micro-hole Array surface texture fabrication

Student : Su-Fang Yang

Advisors : Dr. Hao-chung Kuo

Dr. Tien-chang Lu

Institute of Electro-Optical Engineering



III-V compound semiconductor solar cell was fabricated and studied in the thesis. With an aim to improve the conversion efficiency, the InGaP p-n junction top cell was firstly fabricated by a new surface treatment of micro-hole array surface texture process. The periods of micro-hole array were arranged to be 5, 10, 15 and 20 μm, respectively. The conversion efficiency of the top InGaP p-n junction solarcell could be improved by micro-hole array surface texture process. It was found that with 5um micro hole array period, the efficiency was improved from 13.86% (standard process) to 15.93% while a single-layer SiO₂ anti-reflection coating film was evaporated. To further improve the InGaP solar cell conversion efficiency, we had also used double-layer TiO₂/MgF₂ anti-reflection coating film, and we found that the efficiency was improved to 16.28% efficiency under AM 1.5g illumination. Secondly, the fabrication of GaAs p-n junction solar cell was studied. We also tried to improve the conversion efficiency of the GaAs solar cell when the cell was under high illumination concentration. A conversion efficiency of 22.68% (AM 1.5g $100 \text{ mW/cm}^2 25 \text{ °C}$) was achieved by using a 2.9% metal shielding mask design. To improve the conversion efficiency of the GaAs solar cell when the cell was under high illumination concentration, a radiative pattern for the metal grid was designed and the GaAs solar cell was measured under 1-sun to 200-suns. The conversion efficiency of the GaAs solar cell was increased with increased concentration ratio. A maximum conversion efficiency of ~28.1% was obtained.



誌謝

鳳凰花開,驪歌響起,兩年的歲月匆匆如梭,腦海中依稀還記得剛踏進實驗 室時青澀的模樣,轉眼間這個畢業的夏季,伴隨著這篇論文的結束也即將展開 了。兩年的碩士生涯有淚水有感動有歡笑,這些日子以來的回憶太滿,陪我走過 這段日子的老師和學長、同學們,真的很感謝你們在這段日子以來對我的鼓勵和 教誨,謹以此篇致謝文表達心中的感激於萬一。

首先感謝詒安學長的提拔與照顧,在禧通公司作實驗的日子裡,學長給了我 很多指導與關懷,還有研究上經驗的分享,才能有這篇論文的誕生;小朱學長是 實驗室的資深學長,有問題請教都能得到滿意的收穫;清華學長是 250 的守護 神,每天晚上都堅守在工作崗位,奮鬥到最後一刻,專業的精神令人佩服;明華 學長是實驗室的開心果,研究專業,對於學弟妹也是照顧有加;感謝學長們的指 教,讓我可以順利完成論文,邁向未來的人生。

也謝謝兩年來一路相挺的同學,承恩、子維、士嘉和建達等,有你們的相伴, 這兩年碩士生涯才有歡笑和難忘的回憶。感謝王興宗老師、郭浩中老師和盧廷昌 老師,兩年來的督導和關懷,從老師們得身上學習了很多實驗研究的精神和進退 應對的技巧,這些經驗都將終生受用無窮;老師們的諄諄教誨,學生終身不敢忘 記,離開實驗室後我會常懷念在這裡發生的一切,也會以半導體雷射的招牌督促 自己努力向上,希望將來實驗室也會以我的表面爲榮!

恕帆 2008 7/12 於交通大學

iv

章節目錄

中文摘要
英文摘要
誌謝
章節目錄
圖表目錄
序論1
第一章 太陽能電池概論
2.1 太陽電池介紹與種類
2.2 太陽電池之工作原理
2.2-1 太陽光譜
2.2-2 太陽電池結構9.
2.2-3 太陽電池半導體物理9
2.3 太陽電池之等效電路與電性量測17
2.4 增益太陽電池光電轉換效率20
2.4-1 表面糙化製程處理20
2.4-2 抗反射層設計21
2.4-3 太陽電池聚焦量測22

第三章 應用微米孔洞陣列蝕刻於 III-V 族太陽能電池表面糙化製程

3.1 III	-V族化合物太陽電池之磊晶結構	23
---------	-----------------	----

- 3.2 III-V 族化合物太陽電池元件之製備過程......25
- 3.3 應用微米孔洞陣列蝕刻製備表面糙化 III-V 族化合物太陽電池......27
- 3.4 微米孔洞陣列糙化 III-V 族化合物太陽電池之量測結果......30

第四章 多層材料抗反射鍍膜之優化設計與表面糙化製程

4.1	抗反射層材料之特性分析42
4.2	單層抗反射鍍膜之反射率量測43
4.3	多層抗反射鍍膜之反射率優化模擬與實驗量測45
4.4	多層抗反射鍍膜以及表面糙化製程製備 III-V 族化合物太陽電池效
	率量測結果

第五章 太陽電池聚焦量測

5.1 🗦	太陽電池聚焦量測介紹	53
-------	------------	----

- 5.2 聚焦太陽電池的製程製備......54
- 5.3 太陽電池聚焦量測結果......55

第六章 結論與未來研究方向

參考文獻

圖表目錄

啚	2.1	溫度 6000K 的黑體輻射和太陽光頻譜	3
啚	2.2	太陽光入射基準	8
圕	2.3	-(a) 自發吸收(absorption)示意圖1	1
圕	2.3	-(b) 自發輻射(spontaneous emission) 示意圖11	1
圕	2.3	-(c) 受激輻射(stimulated emission) 示意圖1	1
圕	2.4	太陽電池內自由載子的產生和移動12	2
圕	2.5	未照光時的半導體 p-n 接面能階圖1	3
圕	2.6	(a) 半導體元件照光吸收光子能量開路電路情況1	5
圕	2.6	(b) 半導體元件照光吸收光子能量短路電路情況1	5
圕	2.7	太陽電池在照光和未照光時的電壓-電流曲線1	5
圕	2.8	太陽電池等效電路圖19	9
圕	2.9	利用光陷阱結構增加入射功吸收率20	0
圕	3.1	表面糙化實驗使用的太陽電池晶片結構24	4
圕	3.2	基板材料對於各波長入射光能量的吸收係數	4
圖	3.3	太陽電池基本製備流程圖20	6
圕	3.4	太陽電池柵欄狀正面電極圖案22	7
圕	3.5	微米柱孔洞陣列圖形光罩與孔洞排列蝕刻完成表面29	9
圕	3.6	陣列微米孔洞蝕刻表面與側壁 SEM 圖30	0
昌	3.7	陣列微米孔洞表面糙化後鍍上抗反射層的反射率變化32	2

圖 3.8 表面微米孔》	同陣列糙化太陽電池量子效率(QE)量測圖34	
圖 3.9 實驗太陽電浴	也量測系統架設圖	
圖 3.10 微米孔洞陣	列糙化太陽電池電性量測圖36	
圖 3.11 微米孔洞陣	列排列週期與短路電流37	
圖 3.12 微米孔洞陣	列排列週期與開路電壓38	
圖 3.13 微米孔洞陣	列排列週期與電池效率38	
圖 3.14(a) 非等向性	:蝕刻前窗口層40	
圖 3.14(b) 氫氟酸蝕	該刻時間 80 秒後40	
圖 3.14(c) 氫氟酸蝕	刻時間 100 秒後40	
圖 3.14(d) 氫氟酸飽	」該刻時間 120 秒後	
圖 4.1 單層抗反射	of SiO2110nm 之反射率44	
圖 4.2 單層抗反射	of MgF2 120nm 之反射率44	
圖 4.3 單層抗反射	of TiO ₂ 75nm 之反射率45	
圖 4.4 雙層抗反射服	莫模擬反射率圖47	
圖 4.5 雙層抗反射服	莫模擬反射率圖48	
圖 4.6 實驗量測和相	莫擬反射率比較圖48	
圖 4.7 雙層抗反射服	莫與表面糙化之反射率比較51	
圖 4.8 表面糙化與雙	雙層抗反射膜之 I-V 曲線效率圖51	
圖 4.9 DLARC 和表	面糙化於 DLARC 之太陽電池量子效率圖52	

昌	5.1	聚焦單接面 GaAs 太陽電池結構示意圖
圕	5.2	單接面砷化鎵太陽電池 AM 1.5G,25°C 下量測之結果57
圕	5.3	聚光型太陽電池的電極設計58
圕	5.4	聚焦設計電極在 one-sun 情況下量測58
圕	5.5	各倍率聚焦太陽電池效率圖
圕	5.6	開路電壓對聚焦倍率關係圖59
圕	5.7	填充係數對聚焦倍率關係圖
圕	5.8	太陽電池效率和聚焦倍率關係圖60
圕	5.9	等效串接電阻和聚焦倍率關係圖
表	2.1	各種材料太陽電池模組之最佳轉換效率紀錄5
表	3.1	微米孔洞陣列糙化太陽電池重要參數表
表	5.1	III-V 太陽電池聚焦與效率各係數變化關係表61

第一章 序論

鑑於現今全世界能源儲存量已經亮起紅燈,根據 IEA (International Energy Agency)在1997年所整理的資料顯示,石油尙可 使用 45 年、天然氣為 65 年、煤炭 231 年、鈾-235 剩下 75 年使用 量,而21世紀以來,隨著社會經濟的發展和人民生活水準的提高, 對能源的需求量不斷增長,耗盡自然資源造成能源危機外,也因過 度地使用化石能源資源導致全球溫室效應,造成全球平均溫度持續 升高,正使全球自然環境急遽惡化,頻繁的風災、水災,與氣候的 變異、自然環境改變、環境污染等對人們健康影響至鉅,多種因素 日益為人們所關注,因此,開發各類新能源及可再生能源並且提高 其使用程度已成為必然趨勢。另外一方面,由於太陽能是一種非常 潔淨的能源,不會產生廢料、煙霧、氣味和噪音,也不會對水、空 氣和地面產生任何污染,同時它的供應永無止盡,若能充分開發利 用太陽能能源,不但能紓緩能源危機帶來的威脅,也可以改善溫室 效應帶來的環境問題,所以如何有效利用太陽能將是目前最重要的 議題,而將光能轉換為電能的太陽電池是最有潛力的光電轉換元 件。

眾所皆知,太陽能電池是一種吸收太陽光能而轉換成電能的元件。當入射光能量大於半導體之能隙時,光就會被半導體吸收,並且產生電子電動對(e-h pair),所產生的電子和電洞均會受到內建電位的影響,分別往 N 型及 P 型半導體聚集,而這就是太陽電池發電的原理,因此太陽電池轉換效率與太陽光的吸收率有很大的關係存在。由於傳統的太陽電池都以非晶矽材料為主,其轉換效率(Conversion Efficiency)不高,約僅 6%~15%;即使以單晶矽作多層結構的太陽電池,其轉換效率亦僅達 20%,而這是受材料之影

響,另外一方面,由於 III-V 族化合物半導體材料的優異光電特性, 應用 III-V 族化合物半導體製造的多接面堆疊式太陽電池可對太陽 光譜(0.25-2.6 µm)作更有效的吸收,因此近年來,許多國家皆已朝 向 III-V 族化合物半導體之太陽能電池發展,並且導入多接面 (Multi-junction)式太陽能電池,例如 InGaP(1.9eV)、GaAs(1.4eV) 及 Ge(0.7eV)之組合,理論上可以獲得 40%的高轉換效率。換句 話說,不同半導體材料對於太陽光吸收的區域是有限制的,並沒有 一種材料可以完全的吸收整各太陽光譜,所以適當的選擇及組合吸 光材料將使太陽電池元件能達最大的光電轉換效率。就目前而言, 以 GaAs 為材料之多接面式之太陽能電池,其商用模組之轉化換效 率約為 26%,但由於其成本偏高,並無法取代傳統的發電;因其 所使用的基板材料皆甚昂貴,以砷化镓而言, 兩吋的晶片需要 2000~4000 元的新台幣,再者,砷化鎵的機械強度較差無法大尺寸 生產,造成商品無法大量生產,所以要普及的被應用在日常生活 中,降低成本與提升轉換效率是重要的課題,唯有在系統本身的價 格降到每峰瓦1.5美元以下時,才能與傳統電力系統相抗衡。

太陽電池應用的範圍非常廣,如(1)電力:大功率發電系統、 家庭發電系統等,(2)通訊:無線電力、無線通訊等,(3)消費性 電子產品:計算機、手表、電動玩具、收音機等,(4)交通運輸: 汽車、船舶、交通號誌、道路照明、燈塔等,(5)農業:抽水機、 灌溉等,(6)其他:冷藏疫苗、茶葉烘焙、學校用電等。

在本研究中,我們的實驗目標是提升砷化鎵晶片太陽電池的效率提升,使用的方法包誇了表面微孔洞陣列(micro-hole array)製造糙化製程和抗反射層(anti-reflectance coating)的優化設計,綜合兩種方法應用在太陽電池元件上,以提升太陽電池的光電轉換效

率。本系列研究的晶片是多層耦合接面太陽電池的頂層電池(top cell of tandem junction solar cell)結構,將來進一步的研究會將糙化 製程應用在多層藕合接面太陽電池晶片上,以期能獲得更高的太陽 電池轉換效率。

本篇論文中,第二章會先對太陽電池原理即量測系統做基本的 介紹,第三章開始敘述微米孔洞陣列的表面糙化製程製備,還有實 驗後增益的效率量測結果。第四章則是抗反射層優化設計的部份, 第五章會介紹太陽電池聚焦的量測,最後則是未來的計畫研究方 向。



第二章 太陽能電池概論

2.1 太陽電池介紹與種類

太陽能電池(或稱為光伏電池 Photovoltaic, PV)是以半導 體材料製作的光電元件,可以直接將吸收的光能轉換成電能,其最 基本的結構是一組 p-n 接面(junction);當太陽電池照射太陽光 時,其材料會吸收大於能帶隙(energy bandgap)的光子能量,使電 子從價電帶(valence band)躍遷到導電帶(conduction band)形成

一組電子-電洞對,當產生的電子與電洞分別以擴散的方式到達 p-n 接面的空乏區,會受到 p-n 接面的內建電場影響,電子向 n 型 區域移動,而電洞向 p 型區移動。最後再以外部金屬電極將產生的 電子電洞對吸引出來,形成一組迴路,如此即爲太陽能電池發電的 基本原理,因此太陽電池轉換效率與太陽光的吸收率有很大的關係 存在。

太陽能電池的種類繁多,若依材料的種類來區分有化合物半導 體和矽晶系兩大類說明如下:

- (1) 單晶砂(single crystal silicon): 單晶砂的組成原子均 按照一定的規則,週期性的排列。
 - (2)多晶砂(polycrystal silicon):多晶砂的矽原子堆積方 式不只一種,它是由多種不同排列方向的單晶所組成。
 - (3)非結晶砂(amorphous silicon, a-Si):非結晶砂之砂原 子的排列非常紊亂,沒有規則可循。

- (4)化合物半導體 II-IV 族: CdS,CdTe 與 CuInSe2 等 II-VI 族化合物太陽能電池。
- (5) 化合物半導體 III-V 族: GaAs, InP, InGaP III-V 族太 陽能電池。

另外還有染料太陽電池以及有機薄膜太陽電池等種類,目前為止各種太陽電池模組的最佳轉換效率進展如表 2-1。

	太陽電池利	重類	半導體材料	模組轉換效率
	ΤĊŢ	结晶砂	<u>單晶矽</u> (晶圓型)	13~20%
			<u>多晶砂</u> (晶圓型、薄膜型)	$10\!\sim\!15\%$
		非晶矽	a-Sin a-SiQn a-SiGe	$5\!\sim\!10\%$
	化合物半導體	2元素	GaAs(晶圓型)	GaAs 22~30%
			CdS、CdTe (薄膜型)	$7\!\sim\!10\%$
		3元素	CulnSe2(薄膜型)	$8\!\sim\!10\%$
	染料電池TiO2 (Dye sensitized solar cell)			10%
	(有ぉ	1%		

圖 2.1 各種材料太陽電池模組之最佳轉換效率紀錄

由於傳統的太陽電池都以非晶矽材料為主,其轉換效率 (Conversion Efficiency) 不高,約僅 6%~15%;即使以單晶矽 作多層結構的太陽電池,其轉換效率亦僅達 20%,而這是受材料 之影響,另外一方面,由於 III-V 族化合物半導體材料的優異光電 特性,應用 III-V 族化合物半導體製造的多接面堆疊式太陽電池可 對太陽光譜(0.25-2.6 um)作更有效的吸收,因此近年來,許多國 家皆已朝向 III-V 族化合物半導體之太陽能電池發展,並且導入多 接面(Multi-junction)式太陽能電池,例如 InGaP(1.9eV)、GaAs (1.4eV)及Ge(0.7eV)之組合,理論上可以獲得40%的高轉換 效率。換句話說,不同半導體材料對於太陽光吸收的區域是有限制 的,並沒有一種材料可以完全的吸收整各太陽光譜,所以適當的選 擇及組合吸光材料將使太陽電池元件能達最大的光電轉換效率。就 目前而言,以GaAs 為材料之多接面式之太陽能電池,其商用模組 之轉化換效率約為 26%,但由於其成本偏高,並無法取代傳統的 發電;所以要普及的被應用在日常生活中,降低成本與提升轉換效 率是重要的課題,唯有在系統本身的價格降到每峰瓦1.5美元以下 時,才能與傳統電力系統相抗衡。

2.2 太陽電池之原理

本節以介紹太陽光譜為起點,並以 GaAs 為例,介紹各種關於太陽電池的半導體原理、等效電路,和太陽電池電性相關的各種重要參數意義。

2.2-1 太陽光譜

太陽電池吸收太陽光輻射能量進行光電效應轉換成電能,太陽光能量輻射強度對於太陽電池光電效率轉換的表現影響性相當大,因此對於太陽輻射能量的分佈分析是很重要的。太陽表面氫原 子層吸收了大部分的內部輻射能量後,太陽的表面溫度約為 6000K,圖 2-1 是溫度 6000K 的黑體輻射能量波段圖,以及太陽光 能亮輻射至地球大氣層上(AM 0)和地球表面(AM 1.5)的強度分佈。 這裡要先定義空氣質量(Air Mass)的意義,當太陽光照射入地球表 面時,會受到大氣層中的空氣分子吸收、塵埃微粒的散射,而隨著 行徑路徑的長短有不同程度的衰減,因此用空氣質量AM來定義太 陽光能量的衰減程度。當太陽光經過一個大氣層厚度距離,垂直入 射於地球的水平面,將此空氣質量定義為AM 1,由此推算空氣質 量公式為:

Air Mass = $1/\cos\theta$

其中θ為太陽光與垂直入射的夾角,其示意圖如圖 2-2 所示。美國太空總署(NASA)定出空氣質量與單位面積入射功率的標準如下: AM 1 : 太陽光穿越大氣層垂直入射照於水平面的位置,入射功率 密度約為 92.25 mW/cm²。

- AM 0 : 太陽光照射於地球大氣層表面,入射功率密度約為 135mW/cm²。
- AM 2 : 太陽光入射與垂直法線有著 60 度的夾角,其入射光路徑 經過大氣層約多兩倍的距離,輻射能量也因此衰減,入射 功率密度約為 69.1 mW/cm²。
- AM1.5:太陽光入射與垂直法線有著48度的夾角,入射功率密度 約為 84.4 mW/cm²,較符合一般地球環境的真實輻射能 量。
- AM 1.5G:除了直接入射的太陽光能量外,地球表面也會接收到許 多散射的太陽光能量。為了量測光源基準測定照度,另外 定義了 AM 1.5G 的太陽光能量基準,其單位面積內入射功 率為 100 mW/cm²。

實驗室量測太陽電池的效率轉換,一般都會採用氙氣燈(XE Lamp)



圖 2.2 太陽光入射基準

2.2-2 太陽電池結構

目前高效率太陽電池大都以 III-V 族化合物半導體為主, 對於單接面太陽電池不外乎都由基板、背面電場層 (back surface field, BSF)、基極層 (based layer)、射極層(emitter layer)、 窗戶層(window laver)及電極接觸層(contact laver)組成;另外, 對於多接面太陽電池,其最大差異就是需要穿遂層(Tunneling iunction),其中基極層與射極層構成 pn 接面,為主要的吸光區。 背面電場層和窗口層則分別有提高少數載子在電極的收集和降低 表面複合效應之功用。太陽能電池的功率轉換效率,*n* 可定義為: $\eta = \frac{FF \cdot Isc \cdot Voc}{Pin} \times 100\%$,其中 Pin 為入射光功率, Voc 為開路電壓, Isc 為短路電流, $FF = \frac{P \max}{Isc \cdot Voc}$ 為填充係數,以及 P_{\max} 為太陽能電池的最 大輸出功率。選擇適當能隙的材料製作吸光層,可以控制開路電壓 和短路電流的變化;若選擇寬能隙的材料當作吸光層,可以增加開 路雷壓,但因為能隙值變大浩成光雷效應轉換率減少,短路雷流值 偏低。相反的,選擇低能隙作爲吸光層,可以增進光雷轉換率提高 短路電流,但開路電壓則偏低;因此無法同時提高開路電壓和短路 電流,因此選擇一最佳能隙可使太陽能電池功率達到最佳化。 理論 值最佳能隙為1.5eV,比較接近此一能隙值的材料有Si(1.1eV)、 GaAs(1.42eV),都能相當吸收相當多的太陽光譜能量,都是不錯的 太陽能電池材料選擇。其中砷化鎵(GaAs)擁有直接能隙,相較於 Si 的間接能隙有更高的光吸收數值和更好的光電轉換效應,因此 發展效率備受看好。

2.2-3 太陽電池半導體物理

半導體物質由原子組成,原子的外圍佈滿著帶負電的電子, 繞著原子核運動,電子可以透過吸收或釋放能量從一個能階躍遷至

- 9 -

另一個能階。例如當電子吸收了一個光子時,它便可能從一個較低 的能階躍遷至較高的能階 。相同地,一個位於高能階的電子也會 透過發射一個光子而躍遷至較低的能階。在這些過程中,電子吸收 或釋放的光子能量與這兩能階的能量差相等。由於光子能量決定了 光的波長,因此,吸收或釋放的光具有固定的顏色。電子和光子間 的互相作用又可分為以下三種形式:

(a)自發吸收(absorption) - 電子透過吸收光子從低能階躍遷到高能

階。為太陽電池和光偵測器(photo

detector)等光電元件的主要作用。

(b)自發輻射(spontaneous emission) - 電子自發地透過釋放光子從 高能階躍遷到較低能階。為 LED 發光的 WILLIAM

(c)受激輻射(stimulated emission) - 光子射入物質誘發電子從高能

原理。

階躍遷到低能階,並釋放光子。入射光 子與釋放的光子有相同的波長和相,此 波長對應於兩個能階的能量差。為 Laser 單頻光發光的工作原理。

光子與電子交互關係作用圖如圖 2.3 所示:



圖 2.3-(a) 自發吸收(absorption)



圖 2.3-(c) 受激輻射(stimulated emission)

在太陽電池半導體的 p-n 接面處會產生一"內建電場",當元件吸 收到入射光時,電子受到激發而躍遷至較高能階,產生一組可游離 的電子-電洞對,受到內建電場的影響分別往不同的方向流動,入 射光子以如此的型式轉換成電子迴路,如圖 2.4 所示之示意圖。



圖 2.4 太陽電池內自由載子的產生和移動 太陽電池半導體能階圖如圖 2.5-a,各自分開的 p 型態和 n 型態材 料有相同的導電帶 Uc和價電帶 Uv,兩者的相距能階是 Ug,而且各 自有不同的功函數 Φ_P 和 Φ_n ,以及相異的費米能階 μ_F^0 和 μ_F^n 。圖 2.5-b 是熱平衡狀態時的能階圖,費米能階 μ_F 會達到相同而 Uc和 Uv會因爲內建電場而彎曲,而彎曲的能階差異記爲 qV⁰,其大小和 功函數的差異有關,公式爲:

$$qV_b^0 = \Phi_n - \Phi_P \qquad 2.1$$

熱平衡時的能階差 qV.⁰會略小於半導體能隙 Ug。



圖 2.5 未照光時的半導體 p-n 接面能階圖

當半導體照射光源時,會產生光電流和光電壓,其結果如圖 2.6,當吸收的光子能量大於半導體能隙時,在n型區域會產生過 量的電洞少數載子,向著p型區域擴散;同理在p型區域會產生過 量的電子少數載子,向著n型區域擴散。電子和電洞都會因為照光 而有載子流動的情形,各自因流動產生電流,分別記為 i e.ph 和 i h.ph, 如圖 2.6(a)。因爲照光產生的電子電洞漂移量,會讓半導體元件 產生一組光電流 i ph,其量即爲:

$$i_{ph} = i_{e,ph} + i_{h,ph}$$
 2.2

這組光電流値和入射光通亮的大小有正相關系,但和外界施予的偏 壓無關。在開路電路(圖 2.6a)的情況下,沒有電流被吸引出形成 迴路,產生的光電流會因為電子-電洞再結合(recombination)而流 失掉,此時開路電壓(open-circuit voltage)為V_{oc},而再結合接 面電流會和產生光電流相消,可記為:

$$i_{ph} - i_{j}(V_{oc}) = 0$$
 2.3

如圖 2.6a 所示, qV_∞是因為兩邊不同接面的費米能階差異而形成,因此太陽電池 V_∞的值會和半導體的材料種類有相關。

圖 2.6b 是當太陽電池照光時的短路電路情形,此時電池可以 在零電壓情況下輸出最大量的電流。在不考慮內部接面電阻和外加 偏壓時,短路電流(short-circuit current)ise可以記為:

$$i_{sc} = |i_{ph}| - i_0$$
 2.4

當施予元件一外部偏壓時,產生的電流會介於開路電路和短路電路 狀態之間,當外加偏壓為 Vi,產生的電流 i:

$$I=i_{ph}-i_{j}(V_{j}) \qquad 2.5$$

其中 $i_i(V_i)$ 是由偏壓產生載子複合引起的暗電流(dark current), 其和電壓的關係與一般二極體電流方程式類似 $i_i(V_i) = i_0[exp(qV_i/\beta kT)-1]$ 2.6

 β 是二極體理想因子,非理想接面注入載子會因為複合而損失, $1 < \beta < 2$ 。光電流產生的量和入射的光通量大小有關,將2.6 式代入2.5式可得太陽電持照光下的電壓-電流特徵關係式 $I=ipt-io[exp(qV_i/\beta kT)-1]$ 2.7



(b)短路電路情況



圖 2.7 太陽電池在照光和未照光時的電壓-電流曲線

太陽電池元件在未照光和照光時的電流-電壓關係圖如圖 2.7,輸出最大功率時的電壓和電流分別為Vmp和 imp,輸出的功 率是由 iV 的乘積所定,也就是在 i-V 曲線內可劃出的方形面積值, 而在開路電路和短路電路時的輸出功率皆爲零。輸出最大功率值是 在Vmp 和 imp 所繪出的方形區域(即圖 2.7 所示陰影的區域),其 面積和 i-V 曲線的比值百分率定義爲填充因子(fill factor)η m,其數學關係可以寫爲

$$FF = \frac{i_{mp}V_{mp}}{i_{sc}V_{oc}}$$
 2.8

一般太陽電池中,填充因子約在0.7~0.8之間,而較差的電池則會降至0.5以下。由式子2.7,當我們設開路電壓 i=0時,此時的開路電壓 V∞為

$$V_{oc} = (\frac{\beta kT}{q})\ln(1 + \frac{i_{ph}}{i_0}) \approx \frac{\beta kT}{q}\ln(\frac{i_{ph}}{i_0}) \qquad 2.9$$

而短路電流式 2.4,因光電流只和光照通量大小有關而不會被偏壓 電壓影響,因此短路電流密度也可以記為

$$J_{sc} = q \int b_s(E) Q E(E) dE \qquad 2.10$$

b_s(E)是入射光頻譜的通量密度,而QE(E)則是量子效率(quantum efficiency),意義為太陽電池內入射光子可以激發電子送到外接 迴路的機率。公式為

$$QE = \frac{h \times C \times I_{ph} \times 100\%}{P_{light} \times \lambda \times e}$$
 2.11

量子效率是評量一個太陽電池元件工作效率好壞的重要參數,決定 於太陽電池材料吸光係數,載子分離效率和電荷收集率。對於一個 轉換效率高的太陽電池,V_{oc}和 i_{sc}都希望能儘可能越高越好;V_{oc}的 極限值主要決定於半導體材料接面的內建電壓勢 V_b⁰,即熱平衡後 功函數的壓降差,所以 V_{oc}極限值就等於半導體能隙 Ug; i_{sc}則和光 子激發產生的載子收集率有關,一般而言可達到 80~90%的吸收光 頻譜轉換效率。

太陽電池的功率表現,定義為可輸出的最大功率除上入射光能 量的功率。由數學式子表達可以寫為

$$\eta = \frac{i_{mp}V_{mp}}{E^{S}} = \eta_{fill} \frac{i_{sc}V_{oc}}{E^{S}}$$
 2.12

Eo^s是太陽光入射照量(單位是 瓦特/面積),入射光通量加大可以增加光電流,而由公式 2.9 可知 Voc 也會隨 isc 增加而上升,所以明顯的太陽電池效率會隨著入射光通量增加而提升。

2.3 太陽電池之等效電路與電性量測

太陽電池元件的等效電路圖可以畫出如圖 2.8,其中包含了一個理想 p-n 接面二極體、電流源 I_L、串聯電阻 R_s和並聯電組 R_{sh}, 組成了這組太陽電池工作等效電路圖。由柯西荷夫電壓定律,可以 算得輸出電流 I 和輸出電壓V的關係:

$$I(1+\frac{R_s}{R_{sh}}) = I_L - \frac{V}{R_{sh}} - I_0 \left[\exp(\frac{qV+q \times I \times R_s}{nKT}) - 1 \right]$$
 2.13

等效電路電流源 I_L 即為照光產生的光電流, T 為溫度, K 是波茲 曼常數(Boltzmann constant),在一個理想的太陽電池裡, 串聯電阻 R_s會非常的小至可以忽略,而並聯電阻 R_{sh}會非常的大,使的電池 的輸出功率可以完全傳送到負載端,由此可以簡化公式 2.13 為

$$I = I_0 \cdot (e^{\frac{qV}{KT}} - 1) - I_L$$
 2.14

而由式 2.13 可看出,當光電流値夠大時,並聯電阻 R_{sh}的影響很 小可以忽略,而主要以串聯電阻 R_s的影響為主,此時可表示成

$$V = \frac{nKT}{q} \ln(\frac{I_L - I}{I_0} + 1) - I_L R_s$$
 2.15

串聯電阻關係到了太陽電池效率的表現,材料本身電阻阻抗和材料 與電極間的異質接面阻值,都會形成等效串聯電阻。太陽電池產生 大量的光電流後,串聯阻抗會是影響太陽電池效率不容易上升的關 鍵原因,尤其在太陽電池聚焦量測方面,串聯電阻更是不可忽視的 關鍵。

太陽電池的電性量測方面,一般實驗室會在模擬太陽光的照光 條件下,進行太陽電池的電性量測。從量測太陽電池電流-電壓關 係圖,我們可以得到太陽電池的重要參數 $I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot 填充因子 FF 和$ $效率 <math>\eta$,如圖 2.7所示。以下對這些重要的量測參數解說: (1)短路電流 (short-circuit current, I_{s}):

為太陽電池在外部電路短路時的輸出電流,此時的輸出電壓為0,對於理想的太陽電池短路電流會等於元件照光產生的光電流。

(2)開路電壓 (open-circuit voltage, V_∞)

外部電路斷路時太陽電池的輸出電壓,此時輸出電流為0,由式 子 2.9 可得 V_∞會隨著光電流 i¹⁰增加而提升,也會因為反向飽 和電流 i⁰增高而降低;i⁰和半導體元件摻雜濃度以及能隙寬度有 關,因此可推斷 V_∞也會受這些因素影響。

(3)填充因子(fill factor, FF)

其定義為太陽電池元件最大輸出功率時,輸出功率值 Pmax 和 V_∞、 I_∞兩者乘積的百分比,如式 2.8。在太陽電池量測 I-V 曲線上, (*Vmax、Imax*)點與原點構成的方形區域面積,即可算出太陽電池的最大輸出功率。

(4)光電轉換效率(efficiency, η)

定義為電池最大輸出功率 Pmax 和入射光功率 Pm的百分比,公式可以寫為

$$P = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{\text{Im } ax \times V_{\max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$
 2.16

由此公式可從 Isc、Voc、FF 等值推算出太陽電池光電轉換效率。



陽電池負載端

2.4 增益太陽電池光電轉換效率

光面的太陽電池表面對太陽光反射率都在35%以上,為了提 昇太陽電池轉換效率和減少成本,除了在結構材料上做調整以外, 我們也使用了數種方式增加太陽電持照光入射量, 應用的策略是減少入射光的反射,和使用透鏡聚焦增加入射光的光 量。

2.4-1 表面糙化製程處理

利用製程手法將太陽電池表面粗糙化(surface texture)處理, 使用光陷阱結構減少反射,以增加吸收光的區域面積和入射光的透 射量,如圖示 2.9。表面糙化製程的處理可以使用非等向性的化學 蝕刻,利用晶格結構不同面的腐蝕速率不同,而蝕刻出非平整的表 面,如矽晶片太陽電池表面即用 NaOH 浸泡處理,腐蝕出金字塔 的糙化結構,增加晶片吸光效率。另外一種普遍應用在三五族光電 元件的糙化製程,即是使用不同尺寸的遮罩(mask)覆蓋表面,然後 再以乾性蝕刻(dry etch)或化學溶劑濕式蝕刻(wet etch)腐蝕表面, 造成晶片表面的起伏不平整,而增加吸收光區域面積和減少全反射 的目的。



(a) (b)

圖 2.9 使用光陷阱結構增加入射太陽光吸收率

2.4-2 抗反射層設計

爲了進一步降低太陽電池表面對於太陽光的反射率,可再太 陽電池表面上蒸鍍一層抗反射膜。其基本原理是利用折射率介於電 池表面和空氣介質的薄膜,可以使入射光產生的各級反射相互間進 行干涉而減少甚至完全抵銷。抗反射膜本身的折射率和厚度對與抗 反射的效果有相當大的關係,對於單層抗反射膜而言,需要滿足關 係式

a silling

$$n_1 t = \frac{\lambda}{4}, n_1 = (n_0 n_2)^{\frac{1}{2}}$$
 2.17

其中 n₀是進入抗反射膜前的介質的折射率,n₁為單層抗反射膜材 料的折射率,n₂為電池晶片表面的折射率,t 即為抗反射膜之厚度。 而雙層的抗反射膜可以使反射率更加的降低,其公式為

$$n_1 t_1 = n_2 t_2 = \frac{\lambda}{4}, \frac{n_1^2}{n_2^2} = \frac{n_2}{n_1} (n_3 > n_2 > n_1 > n_0)$$
 2.18

 n_1 、 n_2 分別為雙層抗反射膜的材料折射係數, t_1 、 t_2 為其對應的厚

度。一般會在太陽電池晶片表面上鍍上 TiO₂、SiO₂、SnO₂、ZnS、 MgF₂等介質材料,作為單層或雙層抗反射膜。在經過表面糙化製 程處理後的電池晶片上蒸鍍抗反射膜,可以使反射率再降低 20% 以上。除了減少光反射,提升光電流密度,還可以保護電池不受污 染,提升電池的穩定性。

2.4-3 太陽電池聚焦量測

另一個提升光電流密度的方法,即為聚焦太陽電池的使用。 利用 Fresnel 透鏡將入射太陽光聚焦,而太陽電池置放於焦點位置, 不但可以使光電流密度大幅提升,而且因為聚焦太陽電池的照光區 域面積較小,而可以使用較小面積晶片的太陽電池,以減少製程的 成本。但由於聚焦光束的入射光能量集中性,此時太陽電池的電極 設計就和一般太陽光照射(one sum condition)情況下不同,而電極圖 形必須被重新設計。且由於高光電流的特性,此時太陽電池串聯阻 抗會是影響電池效率的關鍵因素,因此在高倍率的聚焦太陽電池量 測,晶片的品質好壞會被更受到重視。

第三章應用微米孔洞陣列蝕刻於 III-V 族太陽能電池表

面糙化製程

3.1 III-V 族化合物太陽電池之磊晶結構

這系列研究實驗的 III-V 族化合物太陽電池晶片,是使用有 機金屬化學氣相沉積(MOCVD)磊晶成長而成,其磊晶結構如圖 3.1 所示,其為一般 III-V 族化合物多層耦合太陽電池頂層(top cell of tandem junction solar cell) 磊晶結構示意圖,使用的成長基 板是 300 um 的 GaAs 基板,如圖 3.2 可知 GaAs 對於入射光的吸 收係數相當大,大約0.01um~0.1um的厚度就會吸收完大部份的入 射光能量,由此可知入射光碰到基板即會被吸收而不再進行反射, 但是這部份吸收的光並不會貢獻到太陽電池的光電轉換效應,入射 太陽光能量只能有一次機會被 p-n 接面吸收轉換。接著成長掺雜 矽的 100nm n 型 InAlP,其作用和掺雜鎂的 p 型 InAlP 分別背面電 場層(back surface field, BSF laver) 和窗口層(window laver), 利用較多的參雜濃度形成 n-n⁺和 p⁺-p 的耦合接面,產生較大的位 能障勢,提高少數載子在電極的收集和降低表面複合效應之功用; 一般的窗口層厚度約為 20~50nm, 而本實驗中為了進行太陽電池表 面糙化結構,而把窗口層長厚為300 nm,再進行窗口層的蝕刻形 成有織狀結構表面(Textured Surface)。中間兩層分別為 p-InGaP 射極層(emitter laver)和 n-InGaP 基極層(base laver)形成 p-n 耦合接面,爲III-V 族化合物太陽電池結構的主要光電效應轉換區 域。InGaP的材料能隙約為1.9ev,對應最佳的吸收波段約為

500nm~700nm 之間,而因為 p-type的 InGaP 有較短的少數載子擴 散長度,因此射極層相較於基極層的厚度較少。最後成長的是掺雜 鎂的 300 nm p-GaAs,其作用為電極接觸層,其目的是用來減少半 導體和金屬接觸的歐姆電阻阻值。

300nm	p-GaAs	ohmic contact layer
300nm	p-InAlP	window layer
80nm	p-InGaP	emitter layer
900nm	n-InGaP	base layer
100nm	n-InAlP	BSF layer
300um	n-GaAs	substrate

圖 3.1 表面糙化實驗使用的太陽電池晶片結構



圖 3.2 基板材料對於各波長入射光能量的吸收係數

3.2 III-V 族化合物太陽電池元件之製備過程

磊晶成長後,接著進入元件製稈的部份,製作流稈如圖 3.3 所示。首先,將樣品以 ACE (丙酮) 浸泡震盪清洗 3 分鐘;以去 除晶片表面的油污;晶片清洗乾淨後,接著利用微影技術開出太陽 電池表面柵狀電極的圖形,並於正面鍍上所需之金屬材料,正面電 極材料是 100A°/4300A°的 Ti/Au, 然後進行熱退火形成歐姆接觸 (ohmic contact);另外,在正面電極的設計方面,遮蔽率的多寡也會 影響太陽電池的工作效率。太高的遮蔽率,會導致吸收光量的不 足,降低效率;而太低的電極遮蔽率,則又不足以將產生的電子電 洞對吸引出來迴路,所以在電極設計方面遮蔽率對於效率的影響可 以說相當的重要。如圖 3.4 所示,是一般常見的交錯指叉型電極設 計,有一條 100 um 寬的金屬電極作為載子的收集區,就像交通系 統的高速公路一樣可以讓其他交錯的10 um 金屬線吸收的載子迅速 吸引過來,總電極遮蔽率約為 3.6%;電極形狀蒸鍍完成之後,以 檸檬酸水溶液將沒有電極覆蓋區域的歐姆接觸層蝕刻掉,正面再以 光學微影技術鍍上抗反射膜;最後背面以化學機械研磨(CMP)去 除長晶過程中非有意形成的自動擴散層(auto-diffusion laver),於背面鍍上金屬層作為背電極,背電極金屬材料是 100A° /6000A°的 Pt/Au, 並進行熱退火形成歐姆接觸, 如此便完成了一個 III-V 化合物太陽電池的元件製程。


背面電極蒸鍍

蒸鍍及電極光阻掀蓋(lift-off)

接觸層蝕刻,露出窗口層

圖 3.3 太陽電池基本製備流程圖



圖 3.4 太陽電池柵欄狀正面電極圖案(遮蔽率約為 3.6%)



3.3 應用微米孔洞陣列蝕刻製備表面糙化 III-V 族化合物太陽電池

接下來我們開始應用表面糙化製程以提升太陽電池的光電轉換效率,製程部分是在蝕刻完歐姆接觸層裸露出窗口層後,以曝光 顯影技術將微米洞陣列光罩形狀,覆在 1cm×1cm 的太陽電池元件 上,其陣列爲最密堆積排列,陣列週期我們設計為 5um~20um 等不 同週期的微米柱陣狀作爲蝕刻遮罩(圖 3.5),接著以鹽酸水溶液對 於窗口層進行濕式蝕刻,鹽酸蝕刻水溶液的調配比例是"水:鹽酸 =5:1",調配好的水溶液並且靜置攪拌 5mins,讓溶液調配均 匀,其蝕刻速率約為 10nm/sec,實驗使用的電池晶片窗口層比一 般太陽電池晶片厚約 300 nm,而欲使太陽電池晶片表面呈現糙化的不平整,我們選擇窗口層蝕刻深度為 200nm,鹽酸水溶液蝕刻時間是 20秒,接著去除掉覆蓋在上的遮罩光阻,以及接下來的抗反射層蒸鍍。糙化太陽電池流程製程如下列所示:

第一道製程程序 : 定義元件電極區域並且完成電極蒸鍍

第二道製程程序 : 以光阻覆蓋保護電極避免被破壞

第三道製程程序: 檸檬酸蝕刻非電極區域的 GaAs 歐姆接觸層

第四道製程程序: 定義微米孔洞陣列光阻以及窗口層蝕刻糙化 第五道製程程序: 非電極區域窗口層蒸鍍蓋上抗反射層

由於微米孔洞的陣列是覆蓋在整片太陽電池晶片上,而據實驗的觀察蝕刻的鹽酸水溶液會破壞金屬電極,因此我們在蝕刻前會再上一 道光阻覆蓋電極區域,保護電極避免被破壞以確保元件電性。窗口 層糙化蝕刻完成之後,接著會覆蓋上抗反射層以增加太陽電池的光 吸收量。這裡使用的太陽電池抗反射層材料是單層的 110nm SiO2。



圖 3.5 微米柱孔洞陣列圖形光罩與孔洞排列蝕刻完成表面 (表面電極未被糙化製程所破壞)

3.4 微米孔洞陣列糙化 III-V 族化合物太陽電池之量測結果 SEM 照圖

圖 3.6 是陣列微米孔洞表面蝕刻穿口層完成後的 SEM 照圖,圖 3.6a 是陣列微米孔洞的表面照圖,圖 3.6b 則是孔洞內的側壁蝕刻 照圖。其顯示了我們所調配之鹽酸水溶液,蝕刻深度是我們所預計 的深度 200 nm;而且溶液蝕刻性完整,蝕刻的孔洞區域表面平整, 側壁角度幾乎是垂直,形成了窗口層表面的微米孔洞陣列光陷阱結 構,預計可以增加太陽電池元件的吸光量。



圖 3.6 陣列微米孔洞蝕刻表面與側壁圖

反射率分析

圖 3.7 是微米孔洞排列调期分別為 5um~20um 的糖化太陽電池, 鍍上抗反射層後的反射率圖(Reflectance measurement),以及對應太 陽光波段頻譜圖。未糖化的平坦單層抗反射層 SiO2在 700 nm 有最 低入射光反射率,約為10%。經過微米孔洞陣列糕化製程後,鍍上 的 SiO2 抗反射膜其反射率開始變化。排列週期為 15um、20um 的晶 片,在700nm太陽光的反射率部分並沒有明顯減少;然而在短波長 的部分,其抗反射性的增益開始展現出來。實驗使用的晶片是 InGaP 接面太陽電池,其能隙約為1.9 eV,主要的產生光電效應轉 換波段約在 670nm 附近。以太陽光輻射最強的 500 nm 波段來看, 微米孔洞陣列糙化製程鍍上抗反射層後,抗反射率可從原來的28% 降至 20%, 而陣列排列週期為 15um 或 20um 時抗反射率增益效果相 差不大。當陣列排列週期為10um時,抗反射率開始大幅度的下降; 500nm 波段的抗反射率約為 13%,最低點反射率則發生在 680nm, 僅有1.8%的最低反射率。而陣列排列週期為5um時,意即表面結 化程度最大的微米孔洞陣列抗反射層,其抗反射率更再進一步的往 下降;500nm 波段的抗反射率僅約有 6%, 而最低點反射率則發生在 640nm,最低反射率為 2%,且其低吸收頻譜的廣頻區域(broad band) 較陣列排列週期為 10um 時來的更爲理想。由抗反射率的分析,可 以初步確認微米孔洞陣列糙化製程,對於太陽電池吸收光量的增益 確實能有所提升。



圖 3.7 陣列微米孔洞表面糙化後鍍上抗反射層的反射率變化

量子效率(QE)分析

接下來是量子效率量測的部分,量測的波段是在波長 400nm~800nm之間,其量測結果如圖 3.8 所示。由量測結果 可以觀察在表面微米孔洞陣列糙化週期為 20um、15um 時,其 QE 增益範圍只在 650nm 波段前後提升了約 8%左右的量子效率,表示 表面糙化增益的吸入光波段增益這段波常範圍。而陣列排列週期為 10um 時量子效率在 500nm~700nm 有大幅度的增益,增益範圍約 在 20-25%,對照這波段的入射光反射率圖,可以說增益的吸入光 都能有效的產生光電效應轉換成電子-電洞對。最後陣列排列週期 為 5um 表面糙化時,量測的抗反射率有最佳的表現,而且有最高 的量子效率,相較於傳統的太陽電池量子效率表現有達到約 30% 的增益量,增益範圍在入射太陽光 500nm~700nm 的光波段,而這 部分正好也是反射率改善最佳的範圍,故可證實陣列微米孔洞表面 糙化可以增益入射光吸收量,提升太陽電池效率轉換表現。



圖 3.8 表面微米孔洞陣列糙化太陽電池量子效率(QE)量測圖

I-V 曲線分析

表面糙化太陽電池元件製造完成後,接下來進入太陽電池 I-V 電性效率量測的部份。首先介紹本次實驗量測使用的太陽電池量 測,系統架設結構圖如圖 3.8 所示,量測所使用的頻譜是 Class A 的 AM 1.5G 太陽模擬光源;將電池元件置放於金屬材質的量測基 盤,和背面金屬導通以探針下於電池正面電極,照光後通以電壓(在 開路電壓以內),接到負載後量測光致電流,再由電腦 Labview 控 制程式繪出,其量測電性結果曲線示於圖 3.9。由圖可知,陣列微 米孔洞排列週期由 5um~20um 的電性曲線變化,而將其重要參數 整理於圖表 3.1,並且將 Isc、Voc 和電池效率等參數和微米陣列孔 洞週期的變化關係,繪於圖 3.10~12。由圖 3.9 電性量測可以證 實,表面微米孔洞陣列蝕刻糙化製程對於 InGaP 電池效率可以確 實的提升,最佳效果在微米孔洞陣列排列週期為 5um 時,短路電 流由 13.36mA 提升至 14.8mA,開路電壓由 1.33V 提升至 1.41V, 電池轉換效率由 13.86%提升至 15.93%。



圖 3.10 微米孔洞陣列糙化太陽電池電性量測圖

	Isc(mA)	Voc(V)	FF(%)	Eff(%)
conventional	13.36	1.33	77.98	13.86
Array period	13.52	1.35	77.02	14.06
20um				
15um	13.61	1.36	76.92	14.24
10um	14.19	1.41	75.87	15.18
5um	14.8	1.41	76.34	15.93

圖 3.11 微米孔洞陣列糙化太陽電池重要參數表



圖 3.12 微米孔洞陣列排列週期與短路電流



圖 3.14 微米孔洞陣列排列週期與電池效率

3.5 非等向性蝕刻糙化 III-V 族化合物太陽電池之研究

雖然利用圖形遮罩阻擋溶液蝕刻,造成表面構造起伏可以順利 的讓表面形成吸收光陷阱目的;但受限於光罩和曝光顯影等製程技 術,因此我們能做到的最佳表面糙化程度,僅只至於陣列孔洞排列 週期為 5 um 的最密堆積程度,而無法進一步做到奈米尺寸的更佳 糙化結構。

因此想測試其他種類的酸性溶液進行蝕刻,希望能觀察到不一 樣的蝕刻機制。我們觀察到了利用氫氟酸(HF)水溶液蝕刻,可以造 成窗口層材料 InAlP 形成非等向性結構蝕刻。其表面對於蝕刻時間 不同的變化,其 SEM 顯示於圖 3.10(a)~(d)。在蝕刻時間的前一分 鐘裡面,窗口層表面變化並不明顯;到了 80 秒過後,開始呈現非 等向性蝕刻的現象,100 秒的時間糙化更顯的明顯;到了 120 秒後 糙化表面呈現了奈米柱狀(nano-rod shaped)的結構,平均蝕刻深度 約為 200nm,沿著晶格面蝕刻與表面所成的夾角約是 75 ,並且奈 米柱密集度均匀,如此成為有別於陣列孔洞蝕刻性值的窗口層蝕 刻。過了蝕刻時間兩分鐘後,窗口層 300nm 的厚度會被蝕穿到 p-n 接面,如此對於元件的電性極為不利。將來我們會依照上述的蝕刻 方法,以及製程製備蝕刻奈米柱的太陽電池,進行奈米孔柱表面糙







圖 3.15(b) 氫氟酸蝕刻時間 80 秒後











圖 3.15(d) 氫氟酸蝕刻時間 120 秒後

第四章 多層材料抗反射鍍膜之優化設計與表面糙化製

程

4.1 抗反射層材料之特性分析

抗反射層薄膜的利用,可以讓空氣-半導體介面間的入射光反射 率,達到更完全的吸收。假設抗反射層薄膜的折射係數為 n₁,光 入射的自由空間(n₀)和半導體材料(n₂),考慮光在各層材料中的光波 行進和波長係數之間的關係方程式:

$$R = \frac{(\eta_0 - \eta_s)^2 + (\eta_0 \eta_s / \eta_1 - \eta_1)^2 \tan^2 \delta_1}{(\eta_0 + \eta_s)^2 + (\eta_0 \eta_s / \eta_1 + \eta_1)^2 \tan^2 \delta_1}$$
 4.1

而其中δ1是薄膜層間的相位差,定義為

$$\delta_1 = 2\pi\eta_1 d_1 \cos\theta_1 / \lambda \qquad 4.2$$

 Θ_1 是光線入射介質薄膜時,與法線所成的夾角, d_1 是薄膜的厚度。 觀察公式可以知道,明顯的當 $\delta_{1=\pi/2}$ 情況下,反射率R可以達 到最小値;在假設光線垂直入射的情況下,滿足 $\delta_{1=\pi/2}$ 的條件即 為:

$$d_1 = \frac{\lambda}{4\eta_1} \tag{4.3}$$

滿足此時條件成立下,光波在第一介面的反射,和第二介面的反射 波,相位會形成破壞性干涉而抵銷。而當條件式 4.4 也成立時,反 射率 R 更有可能會消失,幾乎產生全入射:

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \qquad \qquad 4.4$$

由此可知,我們選擇的抗反射層材料,在特定的波長如能滿足公式 4.3 與 4.2 條件下,可以使太陽電池表面對於該波長的反射率減少 至幾乎爲零。若兩者沒辦法同時滿足,僅能選擇讓式 4.3 成立,則 會在對應的波長反射率會有極小値發生。故我們會以四分之一光波 長,作爲表面抗反射層薄膜的設計厚度,其反射率最小値會隨著薄 膜厚度而定,當厚度增加時,最低反射率點會往長波長方向偏移。

介質材質中所能製鍍的材料相當多種,但欲應用於光電元件上 的光學薄膜,須有下列幾種特性:吸收係數小、折射係數穩定、堆 積密度高、散射小、材質均匀、機械附著力良好、硬度高和化學性 穩定等要素,能符合條件應用於光學薄膜上的材料有限,常見的有 SiO₂(1.45~1.47)、Si₃N₄(1.72)、Ta₂O₅(2~2.3)、TiO₂(2.2)、ZnS(2.35)、 MgF₂(1.35~1.37)等。本系列研究中,因爲實驗機台和材料的利用, 選擇了 SiO₂ 作爲單層抗反射層的材料,而 TiO₂/MgF₂搭配作爲雙 層抗反射層的材料,以下將會對實驗結果進行介紹。

4.2 單層抗反射鍍膜之反射率量測

首先以單層材料抗反射膜來,進行抗反射率的量測。三五太 陽電池窗口層為 InGaP,其折射係數(Refractive Index)約為 4.6;太 陽電池吸收光譜能階約為 1.9ev,吸收的太陽光頻譜約在 650nm 以 下的波長範圍。故設定的吸收波長 λ =650nm 為最低反射率設計, 使用的靶材材料有 SiO₂、TiO₂和 MgF₂等,分別將折射係數代入式 4.3,可算出理想的抗反射膜厚度如下所示:

> $d_1(SiO_2) = 110nm$ $d_3(MgF_2) = 120nm$ $d_2(TiO_2) = 75nm$

以上所計算出來之抗反射膜厚度,將之實地應用於實驗的太陽電池 元件,可量測出抗反射膜的反射率頻譜如圖 4.1~4.3。



圖 4.2 單層抗反射層 MgF2120nm 之反射率



圖 4.3 單層抗反射層 TiO₂75nm 之反射率 三種不同材料抗反射膜在特定的厚度下,其最低點反射率皆可控制 在 650nm 波長波段,但最低點反射率則各自不同。由式 4.4 可知, 最適合 InGaP(4.6)窗口層的抗反射層材料是 TiO₂(2.2);而實驗量 測的結果也是符合設計,在 TiO₂75nm 抗反射層條件下,650nm 光 波區段可以有最低的反射率(2.2%),較原本使用的 SiO₂110nm(9%) 在 650 nm 波段抗反射率有大幅的提升。

4.3 多層抗反射鍍膜之反射率優化模擬與實驗量測

使用更多層薄膜材料的抗反射層,可以使低反射率頻譜區更 加的寬廣,入射光可以更有效率的進入各個子電池產生頻譜響應。 雙層薄膜抗反射層是常用於太陽電池,以增進更高的效率,其各層 材料折射率選擇需從入射介質(空氣 n=1),漸增到半導體表面。雙 層材料的厚度各自滿足四分之一波長的光學厚度,最佳設計的雙層

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 = \frac{n_s}{n_0} \tag{4.5}$$

n₁是空氣進入後的第一層材料的折射係數,n₂是第二層材料折射係 數。相較於單層抗反射膜的設計,材料的選擇和厚度設計有更多的 彈性。本次實驗中使用了 TFCalc 這套模擬軟體,對於三五族化合 物高折射率基板特性加以模擬,使用到的功能包括厚度設計,和 INDEX 定義材料的折射率 n 以及吸收係數 k,特定的材料皆可在 程式裡面找到內建的係數。定義材質組合和厚度後,經由軟體計算 可得模擬之抗反射層反射率。我們設計的材料分別是第一層 MgF2 爲第二層為 TiO2; 首先以 4.2 節設計過的單層反射膜厚度為基準, 設計雙層抗反射膜(即為 TiO₂ 75nm, MgF₂ 120nm), 並且以 TFCalc 模擬調整抗反射膜厚度對於抗反射率表現的影響。先固定 TiO2 而 調整 MgF2 薄膜的厚度,其結果如圖 4.4 所示,可以觀察出最低點 反射率波段會隨著厚度增減而飄移,而我們希望最低反射率波段可 以向短波長方向調整(長波長的光大部分會穿透太陽電池,不會產 生光電轉換),所以我們模擬時調整的厚度都是漸減的。在固定 TiO2 為 75nm 時, MgF2 厚度在 110nm 有比 120nm 表現更佳的抗反射率, 而再減至100nm 或更少時抗反射率卻不減反增,因此我們再把雙 層抗反射膜 MgF2厚度改為 110nm, 而調整 TiO2 的厚度其結果如 圖 4.5 所示。由圖 4.5 可以觀察出(TiO₂45nm & MgF₂110 nm)這組 抗反射層厚度,在短波長範圍有比其他組較低的反射率,並且再減 至更小的 TiO₂ 厚度,其反射率頻譜波段反而會提升反射率。因此 我們從模擬結果判斷,(TiO₂ 45nm & MgF₂ 110 nm)是這兩組材料組 合抗反射膜的最佳厚度搭配。而以這兩組厚度進行實驗電子束蒸鍍 抗反射膜反射率量測,其量測結果和模擬數據比較圖如圖 4.6 所 示。由圖可看出,模擬薄膜反射率的趨勢和實際實驗測量的結果相 當的吻合,如此更能證實模擬軟體反射率的參考價值。



圖 4.4 雙層抗反射膜模擬反射率圖

(TiO2固定為75nm 對應不同厚度的 MgF2)



圖 4.6 實驗量測和模擬反射率比較圖

(雙層抗反射膜 TiO₂ 45nm & MgF₂ 110 nm)

4.4 多層抗反射膜以及表面糙化製程製備太陽電池效率量測結果

完成雙層抗反射膜參數設計優化後,我們已經可以使抗反射膜 的反射率低至約2%, 並且在波長400~800nm 頻譜波段皆有低反射 率的表現。接下來,我們希望將之實際應用於太陽電池元件製備 上,並且以第三章實驗的表面糙化製程搭配,以期能有更好的太陽 電池效率轉換。首先以雙層抗反射層薄膜製備在三五族太陽電池 上, 電池材料結構如圖 3.1 一樣, 製程流程如圖 3.3 所示, 將抗反 and the 射膜材料由單層 SiO2 替換成雙層抗反射層薄膜,厚度分別是 4.3 節所調配好的參數(TiO, 45nm & MgF, 110 nm)。另外我們也以微米 孔洞陣列蝕刻方式,進行表面糙化和雙層抗反射膜的搭配,比較微 米孔洞陣列蝕刻對於雙層抗反射膜的影響。首先反射率頻譜如圖 4.7 所示,由第三章部分可以得出結論微米孔洞陣列调期為 5um 時,即微米孔洞陣列排列最爲密集時,有最好的抗反射率;因此這 邊使用的微米孔洞陣列调期僅只比較 5um 的部分。由圖 4.7 可以 比較出,雙層抗反射膜(a)的反射率在450nm~700nm 可見光範圍已 經有約 5.2% 的最低反射波段, 而經過週期為 5um 的微米孔洞表面 糙化蝕刻(b)製程後,最低波段的反射率可以進一步壓低至 1.3%,

證實微米孔洞陣列糙化蝕刻對於雙層抗反射層之抗反射率,也有大幅度的提升。最後將(a)、(b)兩種條件的抗反射膜,應用於太陽電池之製備,並完成元件製程,比較最後兩者的電池I-V曲線圖。結果示於圖 4.8,蒸鍍雙層抗反射膜的 InGaP 太陽電池其短路電流(Isc)是 14.96mA,開路電壓(Voc)是 1.36V 填充係數約為 76.93 電池轉換效率是 15.63%;而應用週期為 5um 微米孔洞陣列糙化於雙層抗反射膜 InGaP 太陽電池上,其量測結果是短路電流是 15.8mA,開路電壓是 1.34V,填充係數約為 76.94,電池轉換效率是 16.28%。而量子效率的量測部分則在圖 4.9,由結果可證實,陣列微米孔洞糙化製程應用於雙層抗反射層上,也能有效的使太陽電池提升至更

- 50 -





第五章 太陽電池聚焦量測

5.1 太陽電池聚焦量測介紹

截至目前為止,所有科學家都企圖完成更高效率以及更低價位 的太陽電池元件。另外,III-V 族化合物半導體由於具有優越的電 特性與光特性,不僅可被利用於研製今日之高速元件,同時在太陽 雷池元件中亦扮演重要角色,其受重視的程度與日俱增。然而就目 前而言,多數太陽能電池都是以單晶的 III-V 族化合物半導體當作 基板來製作元件,也就因此其產品價錢更是居高不下,對於商品化 與生活化的發展仍有一段差距。有鑑於此,我們也積極投入高效率 低價位 III-V 族化合物半導體之太陽電池研究與開發。為了讓價格 昂貴的砷化鎵半導體太陽電池能夠應用於日常生活,因而發展出高 聚光型太陽電池系統(Concentrator Photovoltaics, CPV),目的就是 希望能降低價格,有效運用砷化镓半導體太陽電池的高轉換率特 性。高聚光型太陽電池系統(CPV)的主要元件,包括砷化鎵半導體 太陽電池晶片,透鏡與太陽光追蹤器。高聚光型太陽電池系統的主 要原理是使用透鏡,將陽光高倍率聚焦在一個比透鏡面積小的砷 化鎵半導體太陽電池晶片上,同時使用太陽光追蹤器,來追蹤日射 角度,讓陽光能夠隨時聚焦在太陽電池上達到高的轉換率。

5.2 聚焦太陽電池的製程製備

本系列實驗使用的太陽電池, 也是以 MOCVD 磊晶成長技術 長成,結構部份則如圖 5.1 所示。第一層 300nm 的 GaAs 為電極接 觸層, AlosGao2As 和 Alo3Gao7As 分別為窗口層和背面電場層(BSF), 中間兩層為 GaAs on 接面,因為 p-type 的 GaAs 有較短的少數電子 擴散長度,因此相較於 n-type 的 GaAs 厚度較少。製程部分則是如 圖 3.3 所示之流程此結構之太陽電池元件在一般室溫太陽光底下 量測,即光源是 AM 1.5G, 25°C 條件下量測,可以得到如圖 5.2 所示的雷壓電流曲線。接著我們設計的太陽電池元件在聚焦情況 下做量測,聚焦方式是由 Fresnel lens 或透鏡將光線聚焦,在焦點 的位置會有大倍率的太陽光能量匯聚。但是表面電極的設計我們 做了變更。因為聚焦的太陽光線束其能量是呈現高斯分佈,在聚 焦焦點的地方有最強的光線照射,在元件中可以吸收最大的太陽 光能量,而產生遠大於其他部分的電子電洞對。如果我們的表面 電極不夠多足以將分離的電子電洞對吸引出來,過多的載子將會 在 p-n 接面處造成碰撞干擾,影響載子遷移率而降低擴散長度,此 稱為"擁塞效應",使的等效串聯電阻增加,降低 cell 的效率。 有鑑於此,我們將表面電極的部分重新設計,如圖 5.3 放射圓環 狀,最中間的圓環直徑是 140um 放射線條是九條 8um 的線寬,外

面的圓是直徑 280um 十八條線寬外擴,接著是直徑 1.74mm 和 2.8mm 的外圓,每外一圈線條數就增加一倍,cell 總面積是 5×5 mm², 如此設計的表面電極圖形來做元件製程。此電極圖形之太陽電池 在聚焦量測之前,首先在一般太陽光底下(one-sun condition)量測 cell 效率,電壓電流圖如圖 5.4 所示,短路電流 Isc 是 22.86mA,開路 電壓 Voc 是 0.913V,填充係數 FF 是 78%,電池效率是 19.4%,略 低於上一組電極的電池效率 22.68%,由此可知電池表面電極的設 計會對電池效率造成影響。

5.3 太陽電池聚焦量測結果

接著我們使用五組 Fresnel lens 進行太陽光的聚焦,聚焦倍率 分別是 20、60、100、130、200 倍的太陽光,最後紀錄下聚焦系統 下的短路電流、開路電壓、填充係數 FF、轉換效率和聚焦倍率增 加的作圖比較,其結果顯示在圖 5.5~5.8,數據部份則在表 5.1。 由圖 5.6Voc 對於聚焦倍率(concentrator)作圖,可以得知Voc 增加 的趨勢到了聚焦 100 倍之後即達到飽和,而圖 5.7 填充係數對於聚 焦程度則是呈現正比相關的成長趨勢,而聚焦太陽光倍數增加, 增強了光電流強度,由太陽能電池效率公式推算 $\eta = \frac{J_{sc}VocFF}{P_{s}}$, 雖然聚焦過了一百倍之後Voc 趨勢不會再增加,但隨著填充係數 換句話說,太陽電池之轉換效率隨著聚焦倍率增加而增加,因此 在聚焦 200 倍時,我們得到最高的轉換效率為 28.3%。此外,太陽 電池之等效串聯電阻(series resistance)的增加效應也是我們關心 的重點,我們以二極體的電流-電壓公式轉變成 $I\frac{dV}{dI} = I \times R_s + \frac{nkT}{a}$ 來計算太陽電池之串聯電阻,其中I、V取線性區段的值,n是 理想因子T是溫度,但在本實驗系統下, simulator 光源是屬於 pulse quick sun 狀態為恆溫,固不考慮溫度對於 cell 效應的影響,因此 從圖八,我們可以得到不同聚焦下之太陽電池之串聯電阻,其所 算得的數據如圖 5.9 所示。由圖 5.9 可看出,接面電阻在聚焦10 0倍之前都不會有顯著的提升,但是過了聚焦 100 倍之後,隨著 聚焦提升,電阻成長趨勢大幅提昇,聚焦兩佰倍的情形下,電阻 已大幅提升 10 倍之多;我們推論這現象是由於上述提過的"擁塞 效應"造成,表示在聚焦過 100 倍之後,此時我們設計的電極結 構在焦點區遮蔽率不夠大足以將大量的載子吸引出來,而造成阻 值的增大,解决的方法我們將會試著設計更大焦點遮蔽率的電極 以期望能改善更高的效率;除此之外,為了我們製作的元件可以 實際應用在太陽光照射下,我們必須注意溫度對於效率的影響, 而未來的研究主題也會往這邊發展。

GaAs	$300 \text{ nm } \text{p} = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Al _{0.8} Ga _{0.2} As	s $30 \text{ nm p} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaAs	$300 \text{ nm } \text{p} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaAs	4.0 μ m n = 1.5×10 ¹⁷ cm ⁻³
Al _{0.3} Ga _{0.7} As	$s 130 \text{ nm } n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaAs	$200 \text{ nm n} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaAs sub.	$350 \ \mu m \ n = 1 \times 10^{18} \ cm^{-3}$

圖 5.1 聚焦單接面 GaAs 太陽電池結構示意圖



圖 5.2 單接面砷化鎵太陽電池 AM 1.5G, 25°C 下量測之結果,其

中短路電流 Isc 是 26.83mA,開路電壓 Voc 是 0.991V,填 充係數 FF 是 85.3%,電池光電轉換效率是 22.68%。



圖 5.3 聚光型太陽電池的電極設計



圖 5.4 聚焦設計電極在 one-sun 情況下量測



圖 5.6 開路電壓對聚焦倍率關係圖



圖 5.8 太陽電池效率和聚焦倍率關係圖

	Isc(mA)	Voc(V)	F.F.(%)	Eff(con)
1-Sun	22.859	0.913	0.778	19.4
20-Suns	366.821	1.052	0.822	22.2
60-Suns	1422.414	1.101	0.869	24.4
100-Suns	2375.696	1.120	0.861	25.7
130-Suns	3111.590	1.130	0.856	26.3
200-Suns	4542.921	1.104	0.866	28.1

表 5.1 III-V 太陽電池聚焦與效率各係數變化關係表



圖 5.9 等效串接電阻和聚焦倍率關係圖
第六章 結論與未來研究方向

結論

目前研究已經成功的在三五族化合物 InGaP 頂層電池上,以 陣列排列微米孔洞糙化表面方式,完成糙化製程增益的效果。其最 佳效果在陣列排列週期為 5um 時,在單層 SiO2 抗反射層可以由原 本 13.86%提升至 15.93%;另外我們也設計了雙層抗反射層 TiO2/MgF2 的抗反射層結構,太陽電池元件效率可以提升至 15.63%,微米孔洞陣列蝕刻應用在雙層介質抗反射層太陽電池 上,效率更可進一步提升至 16.28%。

另外我們也在太陽電池聚焦部分進行系列實驗。使用的 GaAs 單耦合接面太陽電池在一般 25 C,AM1.5G 量測條件下,可以有 22.68%太陽電池效率;進行聚焦量測聚焦太陽光後,設計表面放 射型狀電極,並且聚焦1倍至 200 倍的太陽光,可觀察到電池轉換 效率隨著聚焦倍率增加而增益,最佳的轉換效率可以有 28.1%。 未來研究方向

陣列排列微米孔洞表面糙化製程對於單藕荷接面的太陽電池 可以有增益效果,之後的研究重點會將此製程方法,應用在多接面 藕荷太陽電池(tunnel junction)上的效率增益;多層接面藕荷的增益 則會考慮到電流匹配的影響,量子效率的波段分佈也會更顯得重 要。另外也會著重於利用不同製程手法,如奈米柱蝕刻等更佳效果 的表面糙化,來進一步提升太陽電池效率。

而聚焦量測方面,將會以挑戰更高倍率的聚焦量測太陽電池為

- 62 -

主要方向, 輔佐以表面放射電極的優化設計, 散熱系統的控制以減 少元件升溫效應和設計光源入射均匀化都是聚光型太陽電池極須 改善的方向, 未來能普及高效率低成本聚焦型太陽電池於日常生活 運用中應是指日可待。

