

國立交通大學
光電工程研究所

碩士論文

利用 AMPS-1D 分析及優化矽基薄膜太陽能電池

Analysis and Optimization of Si-based
Thin Film Solar Cells Using AMPS-1D



研究生：黃正宇

指導教授：余沛慈教授

中華民國九十九年七月

利用 AMPS-1D 分析及優化矽基薄膜太陽能電池
Analysis and Optimization of Si-based Thin
Film Solar Cells Using AMPS-1D

研究生:黃正宇

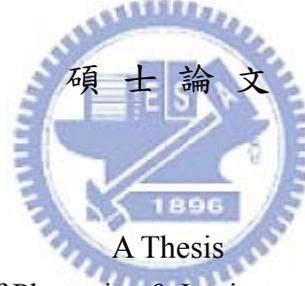
Student: Jeng-Yu Huang

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 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

利用 AMPS-1D 分析及優化矽基薄膜太陽能電池

研究生:黃正宇

指導教授:余沛慈 教授

交通大學光電工程研究所

摘要

矽基薄膜太陽能電池的結構比起矽晶圓太陽能電池要來的複雜，因此在製程上非常的耗時，如果要優化它們會是一個龐大的工程。我們利用 AMPS-1D 模擬軟體來建立矽基薄膜太陽能電池模型，分析與優化它們並試圖與製程結合在一起，藉由此種方式可以有效的優先找出改良元件效率的因素或者是避免在製程上不需要的測試，已減少實際實驗所需的時間。

本篇論文的第一部分是在介紹 AMPS-1D 模擬軟體如何運作及參數的認識和模型的建立，以及透過不同量測方式來建立模型的完整性。在第二部份的分析及討論會先分別利用建立的模型去計算非晶矽、非晶矽鍺、微晶矽薄膜和雙接面太陽能電池的轉換效率，接著在模型上變動一些製程上可以去改變的元件參數如摻雜濃度、厚度、能隙等等，去看其對轉換效率的影響如何，並去解釋這些影響效率的因素，從這些數值計算和討論結果可以找到優化方法。

在非晶矽上，我們發現 P 型層和 I 型層以及 TCO 功函數對效率的改善有很大幫助；而非晶矽合金在適當調變能隙下或是利用緩衝層有助於元件優化；微晶矽部份，我們分成薄膜和元件結構討論，找出薄膜最適合的摻雜和微晶矽的優化結果，當我們優化完單一接面的的矽基薄膜太陽能電池後，我們利用這些優化完畢的子電池模型來堆疊製作高效率雙接面的矽基薄膜太陽能電池，分別是非微晶堆疊和非晶矽堆疊非晶矽鍺的薄膜太陽能電池，我們的高效率雙接面太陽能電池模型效率在非微晶堆疊可達 9.34%；在非晶矽堆疊非晶矽鍺則具有 10.15%的效率。

Analysis and Optimization of Si-based Thin Film Solar Cells Using AMPS-1D

Student: Jeng-Yu Huang

Advisors: Prof. Peichen Yu

Institute of Electro-Optical Engineering, National Chiao Tung University

Abstract

Since the structures of silicon-based thin film solar cells are more complex than Monocrystalline-silicon solar cells, it is time-consuming in processing. For this reason, to optimize Si-based thin film solar cells in processing is a lot of work. In order to solve this problem, we are use the AMPS-1D simulation program to set up models of Si-based thin film solar cells and combine with the process, moreover, we are analysis and optimize these models in simulation results. It will save us much time on experiments.

In the first session of my thesis, the mathematical modeling and solution techniques of AMPS-1D had been introduced. Each parameter for setting up model was mentioned and I will list and introduce all of parameters to different material thin film solar cells' models. In addition, measuring methods used to set up more complete models were also introduced.

In the next session, first theoretically optimize the amorphous (a-Si:H) and the microcrystalline (μ c-Si:H) devices characteristics, and then perform studies for micromorph and a-Si:H/a-SiGe:H tandem solar cells. In optimization, we modify various fabrication parameters with numerical calculation for each sub cell models and explain how they affect efficiency. For a-Si:H, AMPS-1D show that the TCO work function has a strongly influence on the open-circuit voltage. Moreover, the power conversion efficiency is optimized for the absorber's layer thickness and mobility gap, also for the p-layer's doping concentration. Finally, we are present a-Si alloyed model that has better efficiency, too.

The studies next indicate a critical doping concentration of μ c-Si:H films which limited the barrier height of a grain boundary (GB). Furthermore show the calculation results in different crystalline volume fraction (X_C) and fabrication parameters such like absorber's layer thickness and quality. These are enough to improve μ c-Si:H solar cell efficiency .

After optimizing sub cell each other, we combine the individual junctions and construct high efficiency tandem solar cells. Our models are present high efficiency 9.34% in a micromorph cell, and high efficiency of 10.15% in a-Si/a-SiGe tandem cell.

誌 謝

吃苦當吃補的碩士班生活終於要畫下一個句號，在句號之前這兩年研究生涯充斥著問號、驚嘆號、以及一些不是什麼好事的表情符號，當然，偶爾也會出現個 XD 的笑臉符號。就某方面來說，碩班的生活回憶真的靠這幾個符號就可以帶過了；說多不多，說少不少。然而，在這些模模糊糊的符號間，存在著真正有意義的過程；老師的教導、父母的關愛、學長們的經驗談、同學和學弟間的一同奮鬥還有朋友們的共同打氣，缺少了任何一環就像是一部戲劇少了一些角色，縱使有了開頭和結尾，戲劇的本質意義仍無法呈現。因此，我很慶幸我是在這樣的環境下孵出一本紮實的碩論。

首先，感謝老師在這兩年來的指導和幫助，您指出了我不少的缺點和分享您的想法是我進步的一大來源，也感謝您讓我有機會參加國外研討會，獲得寶貴的經驗；爸爸、媽媽，感謝你們為我出錢出力，讓我可以安枕無憂的專注在我的研究上；帶了我兩年的家華學長，謝謝你幫我找了不少的資源和給了我不少的需要改進地方的建議，給了我很多的成長空間；亭綱學長，感謝你在我剛進實驗室時教導我初階的製程和很貼心的送我難忘的畢業禮物，閔安學長，感謝你給了實驗室不少歡樂的氣氛以及我口試上的指導；瑞晉學長，感謝你在研究繁忙之時仍幫我修改 PVSC 的文章以及說些工作上的歷練；Micheal 學長，感謝你在研究繁忙之時仍幫我修改 PVSC 的文章；彥群，謝謝你兩年來當大家的開心果還有兼任攝影工作；小邱，謝謝你為實驗室帶來不少生氣；展宏，謝謝你常幫我們實驗室處理不少事物；敏祥，感謝你幫我修改口試投影片以及是個好找的酒咖；智維、育新和弘渝，感謝你們在忙自己研究上時抽空幫我做研究的試片；卡卡學妹和大頭學弟，你們倆很逗趣，請繼續保持；冠霖學弟，謝謝你在我口試時幫忙；峰渝學弟，你的熱情帶給實驗室不少歡樂；還有新竹幫各位以及我的朋友們，感謝你們的打氣和支持。謝謝所有在這兩年來曾經祝福過我的人。

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	x
第一章 序論.....	1
1-1 太陽能電池發展及種類.....	2
1-2 薄膜太陽電池發展優勢.....	3
1-3 動機-矽基薄膜太陽能電池的優化.....	5
1-4 本文架構.....	6
第二章 太陽能電池原理及矽基元件材料介紹.....	7
2-1 太陽能電池光電轉換原理.....	7
2-2 非晶矽材料特性和太陽能電池結構.....	11
2-3 微晶矽材料特性和太陽能電池結構.....	16
2-4 多接面太陽能電池結構.....	17
第三章 AMPS-1D 介紹及太陽能電池元件量測分析.....	19
3-1 AMPS-1D 模擬軟體介紹.....	19
3-1-1 數值模擬分析.....	19
3-1-2 材料參數.....	21
3-1-3 元件結構參數.....	24
3-2 太陽能電池結構量測分析.....	25
3-2-1 轉換效率量測系統與分析.....	25
3-2-2 外部量子效應量測.....	30

3-2-3 活化能 E_a 量測與分析.....	31
3-2-4 薄膜吸收係數量測.....	33
3-3 太陽能電池元件模型設計.....	35
3-3-1 非晶矽薄膜太陽能電池.....	35
3-3-2 微晶矽薄膜太陽能電池.....	37
第四章模擬結果與討論及實驗比較.....	40
4-1 非晶矽薄膜太陽能電池.....	40
4-2 微晶矽薄膜太陽能電池.....	56
4-3 雙接面薄膜太陽能電池.....	65
4-3-1 非微晶堆疊(micromorph)雙接面薄膜太陽能電池.....	67
4-3-1 非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池.....	69
第五章 總結與未來展望.....	72
參考文獻.....	73
附錄.....	77

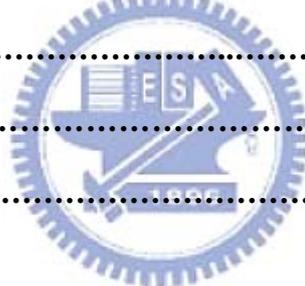


圖 目 錄

圖 1-1.	未來全球能源需求趨勢.....	1
圖 1-2.	各年間薄膜太陽能電池的市佔率比重.....	4
圖 1-3.	各類型太陽能電池的市佔率預測圖.....	4
圖 1-4.	未來太陽能電池市佔率比重預測圖.....	5
圖 2-1.	(a)半導體能帶圖(b)自發吸收示意圖.....	7
圖 2-2.	PN 接面示意圖.....	9
圖 2-3.	PN 接面光電轉換示意圖.....	9
圖 2-4.	太陽能電池短路電流和斷路電壓示意圖.....	10
圖 2-5.	太陽能電池等效電路圖.....	11
圖 2-6.	(a)結晶矽和(b)非晶矽的原子結構排列圖.....	12
圖 2-7.	非晶矽能態的基本模型.....	13
圖 2-8.	室溫下電導率對調變 N 型 P 型摻雜濃度的變化.....	14
圖 2-9.	N 型摻雜下原子交互作用圖.....	15
圖 2-10.	微晶矽薄膜調變 SC 比例的 XRD 圖.....	16
圖 2-11.	調變能隙端多接面電池概念示意圖.....	18
圖 3-1.	AMPS 對帶尾態能態採用的數學描述示意圖.....	21
圖 3-2.	AMPS 對缺陷態能態採用的數學描述示意圖.....	22
圖 3-3.	U 形能態分布圖.....	23
圖 3-4.	AMPS 半導體元件的能帶示意圖.....	25
圖 3-5.	太陽能量測機台的架構圖.....	26
圖 3-6.	太陽能電池照光下的 I-V 量測結果示意圖.....	27
圖 3-7.	串聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響圖.....	29
圖 3-8.	並聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響圖.....	29
圖 3-9.	EQE 頻譜響應量測架構圖.....	30

圖 3-10.	薄膜電導率的量測結構示意圖.....	31
圖 3-11.	(a)N 型非晶矽膜變溫度的暗電導值(b)對暗電導取對數之後對不同溫度圖...32	32
圖 3-12.	(a)P 型非晶矽膜變溫度的暗電導值(b)對暗電導取對數之後對不同溫度圖...33	33
圖 3-13.	(a)I 型層 (b)P 型層 (c)N 型層的 Tauc-method 曲線之光能隙擬合圖.....	34
圖 3-14.	非晶矽太陽能電池(a)實際結構(b)模型結構.....	35
圖 3-15.	微晶矽薄膜(a)結構剖面示意圖(b)結構能帶圖.....	37
圖 3-16.	微晶矽薄膜太陽能電池模型.....	38
圖 4-1.	改變非晶矽薄膜太陽能電池(a)P 型層(b)N 型層摻雜濃度的 IV 圖.....	40
圖 4-2.	改變 P 型層摻雜濃度時 P 型層和 P/i 接面的(a)空間電荷(b)復合速率分佈...42	42
圖 4-3.	改變 N 型層摻雜濃度時 N 型層和 N/i 接面的(a)空間電荷(b)復合速率分佈...43	43
圖 4-4.	變非晶矽薄膜太陽能電池 P 型層摻雜濃度並考慮摻雜引起缺陷的效應的 IV 圖.....	43
圖 4-5.	變非晶矽薄膜太陽能電池 N 型層摻雜濃度並考慮摻雜引起缺陷的效應的 IV 圖.....	44
圖 4-6.	非晶矽薄膜太陽能電池 P 型層在不同劣化程度下的(a)電子電洞復合(b)能帶 圖.....	45
圖 4-7.	非晶矽薄膜太陽能電池 N 型層在不同劣化程度下的(a)電子電洞復合(b)能帶 圖.....	46
圖 4-8.	非晶矽薄膜太陽能電池(a)P 型層 (b)N 型層 在製程上劣化對元件效率 IV 的影 響圖.....	46
圖 4-9.	變化非晶矽薄膜太陽能電池 I 型層厚度的(a)QE 圖 (b)復合速率分佈.....	47
圖 4-10.	變化非晶矽薄膜太陽能電池 I 型層厚度的 IV 圖.....	47
圖 4-11.	變化非晶矽薄膜太陽能電池 I 型層厚度和能隙的的雙變數對 IV 圖.....	48
圖 4-12.	變化非晶矽薄膜太陽能電池 Φ_{b0} 的(a)電場圖(b)對電場積分得到的元件電壓 圖.....	49
圖 4-13.	變化非晶矽薄膜太陽能電池 P 型層和 TCO 的位障勢對 IV 圖.....	50

圖 4-14.	比較 a-Si:H 和 a-SiC:H P 型層對元件改良的(a)IV 曲線圖(b)QE 圖.....	51
圖 4-15.	P/I 接面間使用緩衝層前後的(a)IV 圖(b)QE 圖.....	53
圖 4-16.	a-Si:H 和 a-SiGe:H 薄膜的吸收譜.....	53
圖 4-17.	a-SiGe:H 薄膜太陽能電池改變其遷移率隙在(a)不考慮缺陷(b)考慮缺陷的 IV 圖.....	55
圖 4-18.	a-SiGe:H 薄膜太陽能電池(a)數值分析(b)實驗量測的 QE 曲線圖.....	56
圖 4-19.	微晶矽薄膜 N 型摻雜不同濃度下的能帶圖.....	57
圖 4-20.	微晶矽薄膜(a)N 型摻雜(b)P 型摻雜對晶界的位障勢影響圖.....	58
圖 4-21.	高 X_c 和低 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池 QE 圖.....	59
圖 4-22.	高 X_c 和低 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池吸收層電場圖.....	60
圖 4-23.	高 X_c 和低 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池 IV 圖及效率表.....	60
圖 4-24.	高斯模型和 U 型模型用在(a)高 X_c (b)低 X_c 的微晶矽太陽能電池的 IV 圖....	61
圖 4-25.	在 I 型層的能隙為(a)1.2eV(b)1.4eV 情況下改變 P 型層的能隙的能帶圖...62	
圖 4-26.	在 I 型層的能隙為(a)1.2eV(b)1.4eV 情況下改變 P 型層的能隙的 IV 圖.....	62.
圖 4-27.	改變微晶矽薄膜太陽能電(a)I 型層的厚度(b)I 型層的品質的 IV 圖.....	64
圖 4-28.	優化後微晶矽薄膜太陽能電池.....	65
圖 4-29.	(a)雙接面太陽能電池模型引入 TRJ 模型 (b)改變 TRJ 模型上缺陷密度的載子 復合圖.....	66
圖 4-30.	TRJ 模型改變缺陷密度的元件 IV 圖.....	67
圖 4-31.	非微晶堆疊薄膜矽太陽能電池改變(a)非晶矽(b)微晶矽的 I 型層厚度的 IV 圖.....	68
圖 4-32.	高效率非微晶堆疊薄膜矽太陽能電池 IV 圖.....	69
圖 4-33.	非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池(a)變非晶矽鍺能隙 IV 圖 (b)IV 圖.....	70
圖 4-34.	非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池變非晶矽鍺吸收層厚度 IV 圖.....	70

圖 4-35. 高效率非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池 IV 圖.....71



表 目 錄

表 1-1. 目前太陽能電池種類比較.....	4
表 3-1. 非晶矽薄膜太陽能電池模型參數表.....	35
表 3-2. 微晶矽薄膜模型參數表.....	37
表 3-3. 微晶矽太陽能電池模型參數表.....	39
表 4-1. 不同摻雜濃度改變對應到的缺陷濃度.....	41
表 4-2. 變化非晶矽薄膜太陽能電池 I 型層厚度的效率表.....	41
表 4-3. P 型層 a-SiC:H 參數表.....	51
表 4-4. 緩衝層 a-SiC:H 參數表.....	52
表 4-5. I 型層 a-SiGe:H 參數表.....	48
表 4-6. a-SiGe:H 變能隙模擬分析和參考文獻的比較結果.....	49
表 4-7. 改變微晶矽薄膜太陽能電 I 型層的厚度的效率表.....	51



第一章 序論

自地球環境開發以來，已過了數百數千年歷史，隨著科技的進步以及開發量和人口的增加，對於地球資源的需求日益膨脹；國際能源署(International Energy Agency, IEA)在 2009 世界能源展望提到在 2007 年到 2030 年間全球能源需求量會以 1.5%速度增長，而在 2030 年之後世界電力需求預計會以每年 2.5%的速度增加[1]，目前煤炭仍是發電行業主要燃料，但其所衍生出來的二氧化碳卻是造成全球二氧化碳排放量持續增長的主因之一，這樣長久下來肯定會導致氣候的大規模變化，給地球帶來無法彌補的傷害，如何有效的減少二氧化碳的排放量是各國共同面對的議題。

對此，一場能源革命早就可以預見，而綠色能源的興起正是能源革命的一大主角，它是一種可重複利用並且低污染的能源，如風能、太陽能、地熱、潮汐等等，其中太陽能具有很大量的供給來源，因為太陽一年約產生 1.76×10^5 兆瓦，其中有 600 兆瓦照射到地球表面上可供使用，其能源是目前全球平均電力的十萬倍。隨著科技不斷的進步，我們對於太陽能源的利用效率也在上升，預計在未來的可利用能源來源佔有很大的比率圖 1-1 就表示著未來太陽能源的利用會是持續上漲

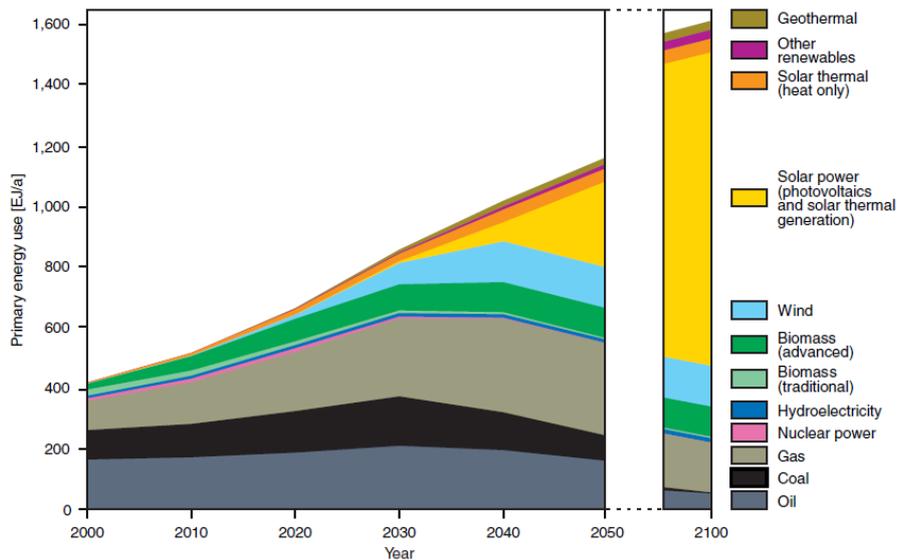


圖 1-1. 2000~2100 年能源使用趨勢，在目前被人類所廣為使用的能源依然以煤炭及石油等一次性能源為主，但在未來隨著一次性能源的存量減少，勢必被綠色能源給取代，而太陽能

用在發電上將會是 2100 年的能源需求量龍頭

1-1 太陽能電池發展及種類

太陽能電池的發展最早可以追溯到法國物理學家 A.-E. Becquerel 在 1839 年所發現的光生電流的現象：「光伏特效應」(photovoltaic effect)。到了 1883 年第一個太陽能電池(利用金屬硒與氧化銅等材料)被美國科學家 C. Fritts 研製出來，當時只得到小於 1% 的效率，直到 1954 年美國的貝爾實驗室的科學家們研發出具有 6% 效率的矽太陽能電池出來。在 1973 年時發生了石油危機，讓世界各國驚覺新替代能源開發的重要，而太陽光是取之不盡，用之不竭的天然能源，既沒有能源耗盡的疑慮，也可以避免能源被壟斷的問題，因此各國積極地開發太陽能源的應用技術，期望藉由增加太陽能源的利用來降低對一次性能源的依賴，自此太陽能電池的效率轉換研究時開始興盛，現今可市場化的太陽能電池轉換效率大約集中在 10%~36% 這個區間[2]，而理論上的最大效率可達到 86%[3]，可見在光電轉換效率上我們還有很大的空間可以發展，這些技術對於解決未來國際上的能源危機將有相當大的幫助。

依照製程上所應用到的材料和方法不同，可分成不同種類的太陽能電池，目前市場上可見的材料有：矽材料(單晶矽、多晶矽、非晶矽)、III-V 族(GaAs)材料、II-VI 族(CdS/CdTe)與有機材料(TiO₂)等。表 1.1 為目前太陽能電池的材料種類與其效率比較表。III-V 族(如 GaAs)和 II-VI 族(CdTe)類中，以 GaAs 為目前效率最高之太陽能電池其效率可高達 30% 以上，但其價格昂貴且含劇毒 III-V 族與 II-VI 族，且不易整合及相容在矽基 CMOS 與 LCD 通道之非晶矽 TFT 與 LTPS 製程上。早期是被使用於國防工業和太空衛星上，最近已有利用聚光型高效率太陽能發電系統的設計而將 GaAs 應用於民生上。而有機太陽能電池雖尚未進入市場，卻也是國內外投入研究的重點方向。這類電池雖然目前光電轉換效率較低，不過其製程簡單、成本低廉，並具有透光性、大面積製造及能與可撓式基板相結合的優點。至於矽材料太陽電池中又分晶片型與薄膜型。CIGS 太陽能電池具有量產成本低、壽命長及轉換效率高的潛力，是不少公司投資的新興產業，但是目前沒有標準化產品及技術規格，而且 CIGS 所使用到的銻元素，據學者統計全球剩約 1 萬噸，未來恐有缺料的問題產生。矽太陽能電池則是目前技術最成熟且應用普遍，具有(晶圓型)單晶矽、(晶圓型)多晶矽、(薄膜型)非晶矽等三種太陽電池，而可以進入量產且較為成熟的大多為單晶矽與多晶矽的太陽能電池。

太陽能電池種類		元件材料	電池轉換效率	模組轉換效率
矽基材料	矽晶圓	單晶矽	25%	23%
		多晶矽	20.4%	17%
	薄膜	非晶矽	9.5~11.7%	10.4%
多化合物	CIGS	In、Ga、Se	20%	13%
	二六族	CdTe、CdS	16~19%	10~13%
	三五族	GaAs	18~32%	18~30%
有機	染料敏化	TiO ₂	10%	
	有機聚合物	PEDOT	5.1%	

表 1.1 在標準太陽光模擬器照射下各材料太陽能電池的分類及其效率表。

1-2 薄膜太陽能電池發展優勢

因為歐、日、美等國家強力的能源補助政策催生下，促使矽基太陽能電池需求大增，而造成上游矽材料嚴重缺乏，導致整體產業鏈價格上漲的情形。可看出矽基太陽能電池所面臨的最大問題乃是材料成本太高，一方面是因為二氧化矽(SiO₂)純化成多晶矽過程中需要規模龐大的廠房，耗費大量的能源才能辦到；另一方面，由於物理性質的限制，目前用矽基太陽能電池厚度最少也要 200 μm，因此在製造大面積發電模組時對矽原料的用量也相對龐大。在太陽能電池產業矽短缺的問題未能獲得解決下，具有低材料需求(厚度可低於矽晶圓太陽能電池 90%以上)、節省成本、重量輕、且可製造在價格低廉的玻璃、塑膠或不鏽鋼基板上，甚至能夠採用 Roll to Roll 製程生產大面積且大量的太陽能電池的特性等優點的薄膜太陽能電池正是目前國際間各太陽能電池大廠與研發團隊積極發展的一大目標，市場上已有新進與既有業者選擇投入薄膜太陽能的懷抱，甚至加碼投資，以期能搶攻太陽能電池市場的可觀商機，加上具有可撓性，容易搭配建築外牆施工等其他優點，因缺矽風潮崛起的薄膜太陽能光電，將可望以後起之秀之姿嶄露頭角。成為未來的熱門產業。

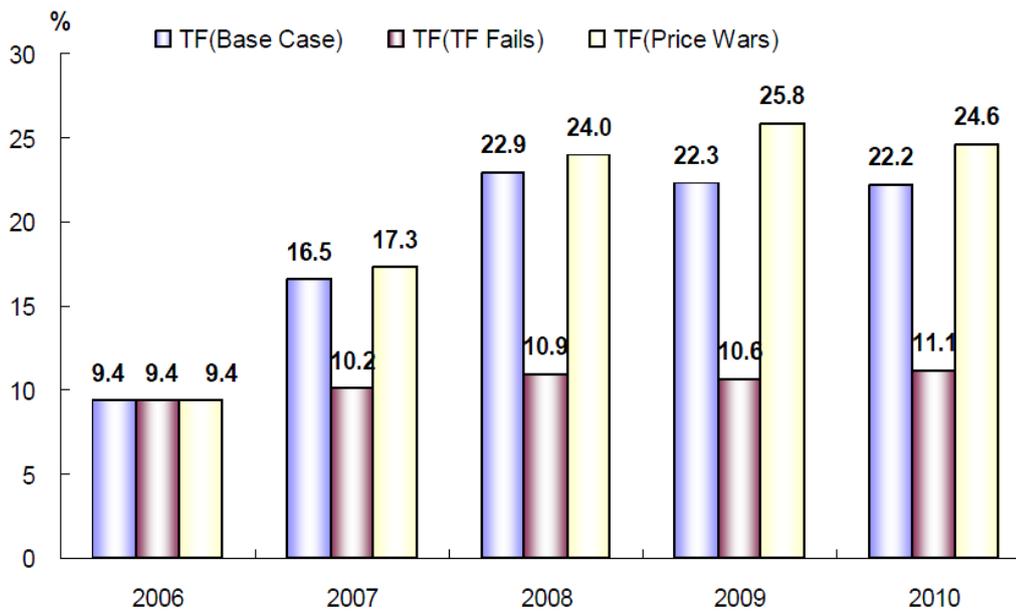


圖 1-2. 薄膜太陽能電池佔整體太陽能電池之比重

圖 1.2 為薄膜太陽能電池佔整體太陽能電池之比重，可以看到薄膜太陽電池的比重逐年增加而目前薄膜太陽能電池仍以非晶矽材料為主軸，另外而由拓璞產業研究所於 2008 整理的各類型太陽能電池市佔率預測圖，圖 1-3，可以得到在 2020 年時薄膜太陽能電池的總市佔率將近 50%，其中，非晶矽材料就佔了 30%，可說是薄膜太陽能電池的明日之星。

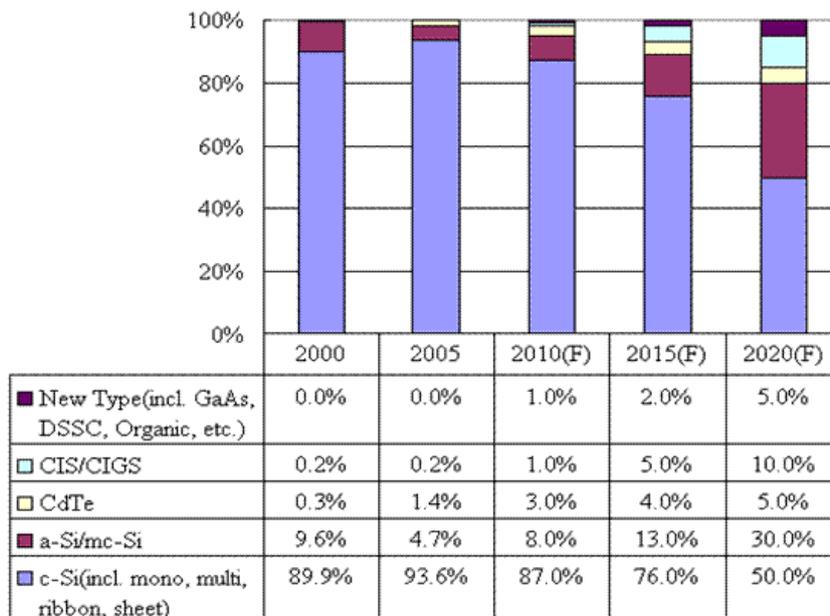


圖 1-3. 各類型太陽能電池市佔率預測圖，在 2020 年薄膜太陽能電池(CIGS、CdTe、a-Si)之比重已具有 45%，相較於 2010 年的 12%，可見其在未來對太陽能產業的衝擊性

1-3 動機-矽基薄膜太陽能電池的優化

如前章節所提到，太陽能產業中的薄膜太陽能電池具有爆發性的未來潛力，而其中，又以非晶矽材料最佔優勢，R Singh 在 2009 年提到要建立一個廣大的光電市場其元件所需的材料要具備 1. 沒有材料供給的限制 2. 生產資本額低 3. 具有降低生產成本的前景及 4. 對於環境和人體的健康影響低[4]。對第一點來說，原料的供給速率和元件生產速率及人們目前的需求量息息相關，沒有充足的原料量容易造成物價上漲，CIGS 太陽能電池材料 In 原料供給非常受限制，圖 1-4 指出 In 在地球上的保存量非常稀少，隨著 CIGS 產量上升，使得 In 的價格從 2002 年一公斤 97 美金價格漲到在 2009 年時一公斤 400 美元的規格，相對之下，非晶矽薄膜太陽能電池的原料非常充足，加上薄膜材料需求不多，是非常適合的太陽能電池產業材料；而在製程上可以採 Roll To Roll 且低溫的低資本額的生產方式製作，並採用玻璃基板等大面積的便宜基板，而隨著效率的提升，對於生產的需求也可以降低，再說矽原料本身對環境以及人體健康的傷害非常的小，不像 CdTe 薄膜太陽能電池，其 Cd 成分本身具有毒性，而被限制應用在半導體材料上的摻雜量。綜合以上觀點，非晶矽薄膜太陽能電池在其太陽能市場上擁有的優勢，目前世界上非晶矽薄膜太陽能電池的總元件生產能力達到每年 50MW 以上，元件及相關產品的銷售額在 10 億美元以上。非晶矽薄膜太陽能電池雖擁有市場優勢，但本身由於先天性質的關係，轉換效率相對矽晶圓低，因此為了提高非晶矽薄膜太陽能電池的

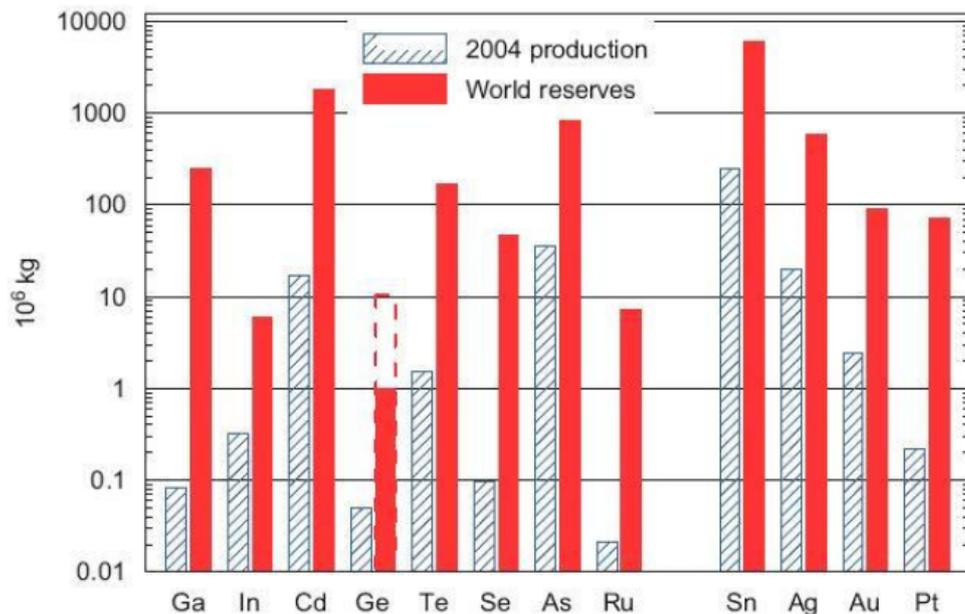


圖 1-4 在 2004 年當年內不同材料應用在光電產業上的產量以及全球的保存量

效率，有不少的方法被運用上來：非晶矽本身具高吸收係數的優勢，有不少團隊提出抗反射層的想法減少太陽能電池表面上的反射光來增加光的萃取率，提升轉換效率，雖然抗反射層的應用可以增加效率，但是其幅度不大。另一種提昇轉換效率方法是從製程上的參數調變來達到最佳的元件效率並且製作成堆疊型態的太陽能電池，堆疊型態的優點是除了具有較大的開路電壓外，效率因光劣化的情形也比較減緩，但在實際製程參數的變化往往影響到整個元件不單是電性甚至是光性的好壞，其幅度差異性大，更何況非晶矽薄膜太陽能電池上就有 P、I、N 三層結構，又要另外考量非晶矽合金 (a-SiC、a-SiGe) 或是經非晶矽相變化的微晶矽等不同矽基薄膜材料，因此如果要透過實驗過程研究轉換效率的提升必須重覆多道製程參數的調整及元件的量測，過程非常的曠日廢時，也需要投入大量資源，才能得到改善效率的結果，因此我們的研究動機就是透過矽基薄膜太陽能電池在研究上使用的模擬應用程式

AMPS-1D，來模擬實際實驗的結果，並與實驗結合，達到製程參數的優化，以加速非晶矽薄膜太陽能電池在研究開發的速度，同時也減少研發過程中時間與資源的消耗。首先我們先各別建立非晶矽、微晶矽以及運用不同非晶矽合金的材料如 a-SiGe、a-SiC 等太陽能電池模型來觀察在模擬上對不同製程參數的敏感度情形並從中找出最佳的優化趨勢和參數，接著利用已建立好的模型來製作堆疊的薄膜太陽能電池模型，一樣研究其對不同模擬參數的敏感度來建立出最佳優化的堆疊型非晶矽薄膜太陽能電池模型。

1-4 本文架構

我們在第一章序論已經對薄膜太陽能電池做了介紹，接著在第二章會提及太陽能電池理論及介紹矽基光電元太陽能電池件結構，這部分先對太陽能電池的物理原理做介紹，接著再介紹非晶矽薄膜太陽能電池結構的特性(非晶矽材料的能態分佈、吸收譜曲線、元件結構、光劣化效應、微晶矽特性等)，最後是介紹堆疊型態的矽基薄膜太陽能電池結構(非晶矽/微晶矽堆疊及非晶矽/非晶矽鍺)。然後在第三章裡面主要是介紹模擬軟體及量測儀器，本章節首先說明研究採用的模擬軟體 AMPS-1D 所考慮的物理性質，及如何建立一個非晶矽薄膜太陽能電池的模型；還有為了能與實驗實際結合，會用到的量測工具和方式。第四章是模擬結果與討論，本章節根據原因、模擬、結果三步驟來分別說明利用 AMPS-1D 建立模型的動機和模擬方法，及觀察不同矽基太陽能電池模型在不同製程參數下的情形，模擬結果和實驗數據做整合及優化。最後在第五章會做個結論及提出未來研究方向。

第二章 太陽能電池原理及非晶矽元件材料介紹

2-1 太陽能電池光電轉換原理

在一個原子裡面，電子會存在一個特定能階上繞著原子核外圍旋轉，這些存在於特定能階上的電子的能量是穩定，當隨著原子和原子之間距離靠近排列時，會因為各原子間外圍的電子能階互相重疊而使得相同能階的電子可以在各原子間傳遞。另一方面原子自身的電子受到另一個外來原子作用產生能階分裂，因此當原子排列成晶體時，將有數量龐大的分裂能階誕生，我們可以將這些數目龐大的分裂能階視為連續性的，也就是能帶。電子能存在的能帶一般稱為允帶，而沒有電子存在的區域稱作禁止能隙，一般半導體材料能帶圖根據能量的高低分佈，處於低能量的能帶稱作價帶(Valance band, E_v)，往往是被電子所填滿；而處於高能量地區的能帶往往呈現電子沒填滿狀態，稱作導帶(conduction band, E_c)，導帶和價帶間電子不可能存在的區域即能隙(band gap, E_g)，一般半導體材料的能帶示意圖如圖 2-1 所示

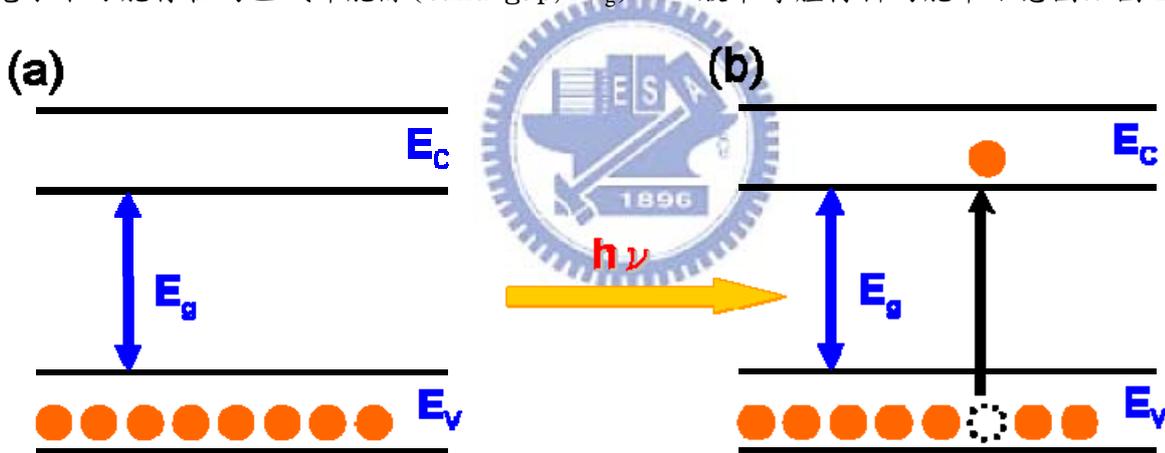


圖 2-1. (a)半導體材料能帶圖 (b)自發吸收(absorption), 電子透過吸收光子從低能階躍遷到高能階

，如果是導体的話導帶和價帶之間會重疊；而絕緣體則是當能隙 $>3.5\text{eV}$ 的時候。

半導體材料導電是分別由電洞和電子兩種載子定向傳輸而成，在一般熱平衡情況下電子全部存在價帶上面，不能在晶體運動。太陽能電池的原理來自光電效應，也就是光子和電子的交互作用，今天一束光打進半導體材料中，電子就有機會獲得該光子的能量 $h\nu$ ，當價電子獲得能量大於能隙時便可以躍遷到導帶上面形成自由電子傳遞，見圖 2-1(b)，而原本的價帶則多了一個帶正電的電洞，如果鄰近的電子去填補該電洞，那麼這個電子的位置會同時空出來，

形成電洞，這樣的連續性行為可以看成電洞在價帶中流動，最終電子和電洞透過一些傳遞機制在價帶和導帶上流動形成了電洞流和電子流。

太陽能電池的載子傳輸機制需要靠半導體 PN 接面才能作用，PN 接面的形成首先是製作雜質半導體，分別是 N 和 P 型半導體。N 型半導體是在本質半導體上摻雜了五族元素如磷原子，磷原子解離可以向晶體提供一個自由電子，而自身成為一個施體離子；P 型半導體則是在本質半導體上摻雜了三族元素如硼原子，硼原子解離可以向晶體提供一個自由電洞，而自身成為一個受體離子，因此一般半導體共有四種帶電粒子：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 型區正電荷區與 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(即正電荷指向負電荷區域)。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。在熱平衡的情況下，載子的漂移速度和擴散速度是相同的，此時太陽能電池尚無法產生電流，當光照射在太陽能電池上時，入射光子在空間電荷區被吸收產生新的電子和電洞，會受內建電場影響而向 n 型區和 p 型區的漂移，這樣的一種漂移電流就是所謂的光電流 (photocurrent)。光電效應中的光電流，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，所以太陽能電池產生的電流值為負值。

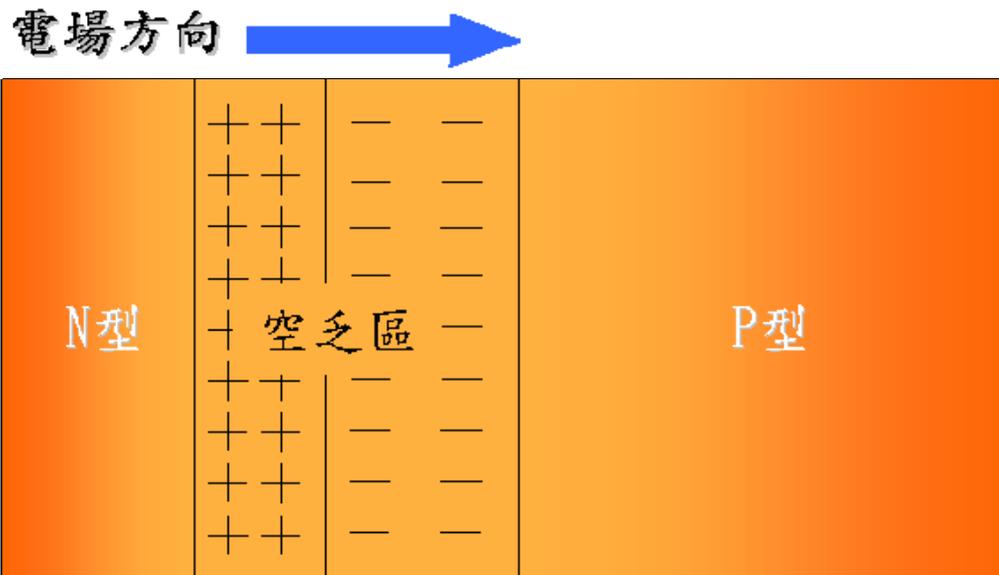


圖 2-2. PN 接面示意圖，當 N 型半導體與 P 型半導體接觸時，N 型半導體中的電子會向 P 型半導體的方向擴散，留下來帶正電的離子，反之，p 型半導體的接面附近，則留下帶負電的離子。由於離子的作用，造成了內建電場，在內建電場的區間中，因不存在著電子電洞，也稱做空乏區(Depletion region)。

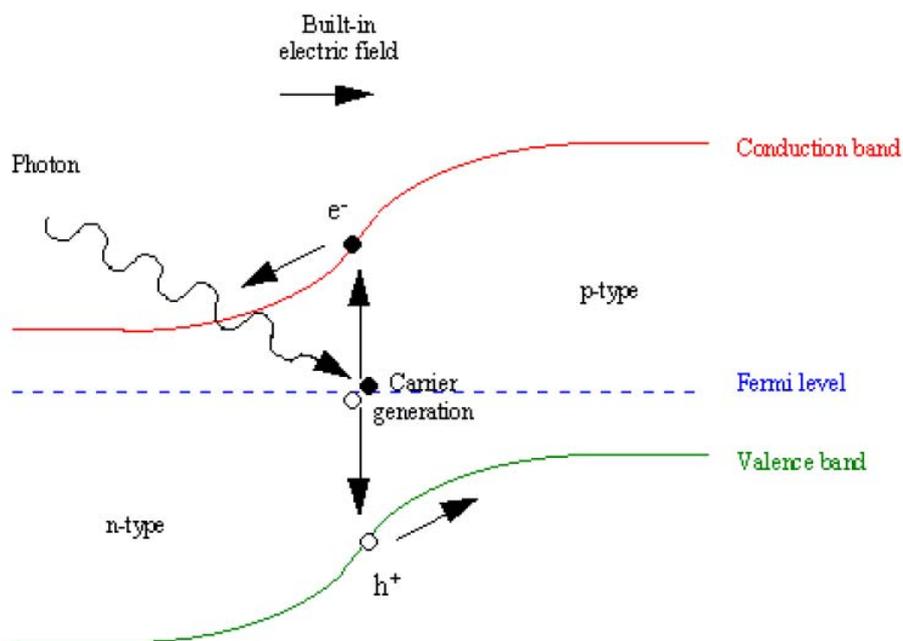


圖 2-3. p-n 接面之光電轉換示意圖。在 p 型半導體與 n 型半導體接觸面會由於內部載子的擴散，形成內建電場區域，由於電場的作用，當入射光子激發半導體材料產生電子電洞對，電子會向 n 型區移動，電洞會向 p 型區移動，形成光電流。

根據圖 2-4，假設 A 為 PN 接面的面積； L_e 和 L_h 分別是電子和電洞的擴散長度； W 為空乏區的寬度，忽略了空乏區的復合下，我們可以假設從 N 型半導體到 P 型半導體的光電流為：

$$I_1 = qAG (L_e + W + L_h) \quad (2-1)$$

隨著光照下產生的電子電洞累積在 N 型和 P 型兩端形成了光生電動勢和光生電場，破壞了原本的平衡，由於光生電場的方向是 P 型指向 N 型，恰與內建電場互相抵消，使得內建電場強度降低，此時載子的擴散速度大於漂移速度，產生了淨擴散電流(順向電流)， I_f ，方向恰與光電流相反，使得流到電極上被收集的電流減少，這是太陽能電池極力避免的情形，順向電流的公式為：

$$I_f = I_s e^{(qV/KT)} - I_s \quad (2-2)$$

V 為光生電動勢， I_s 代表反向飽和電流， K 是波茲曼常數， q 是單位電量，順向電流公式和二極體的電流-電壓關係式相同，所以也可以寫成：

$$I_f = I_s (e^{V/V_T} - 1), V_T = KT/q \quad (2-3)$$

在室溫下 $V_T \sim 0.026eV$ ，所以結合 2-2 和 2-3 式我們可以得到負載電流為：

$$I = I_{ph} - I_f = I_1 - I_s (e^{V/V_T} - 1) \quad (2-4)$$

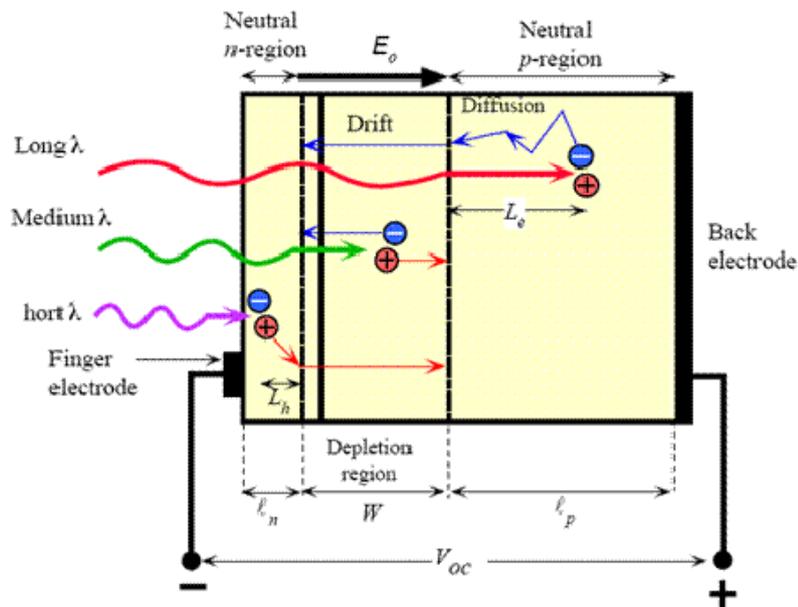


圖 2-4. 太陽能電池內自由電子電洞移動示意圖， ℓ_n 、 ℓ_p 是 N 型和 P 型中性區長度， W 是空乏區長度而 L_e 、 L_h 是電子電洞擴散長度

此公式即為太陽能電池的電流電壓特性關係，而由 2-4 式可以另外得出：

$$V = KT/q \times \ln((I_{ph}-I)/I_s + 1) \quad (2-5)$$

當負載無限大時，負載上電流 $I = 0$ ，則可以得到斷路電壓(Open Circuit-Voltage), V_{oc} :

$$V_{oc} = KT/q \times \ln(I_{ph}/I_s + 1) \quad (2-6)$$

將 PN 接面短路, 即光生電壓=0 時，此時的電流稱作短路電流(Short Circuit-current) I_{sc} :

$$I_{sc} = I_{ph} \quad (2-7)$$

即光照時 PN 接面短路電流等於它的光電流。

以上推論是在理想的狀況下，實際上太陽能電池本身上存在著串聯電阻(series resistance, R_s) 和並聯電阻(shunt resistance, R_{sh})，我們可以用一個等效電路圖，圖 2-5，來表達太陽能電池，串聯電阻的產生是因為半導體本身亦有其阻抗存在，而且在半導體和金屬的接觸間也會有阻抗存在，這些阻抗總和的作用我們可以視為一個串聯電阻；半導體元件上或多或少都會有漏電流(leakage current, I_{leak})的情形，我們用並聯電阻去表示，即 $R_{sh} = V/I_{leak}$ 當電阻越小時漏電流的情況就越嚴重，在考慮這些串聯和並聯電阻之後，太陽能電池的電流—電壓關係式可寫成：

$$I = I_s[e^{(V-IR_s)/V_T} - 1] + (V-IR_s)/R_{sh} - I_{ph} \quad (2-8)$$

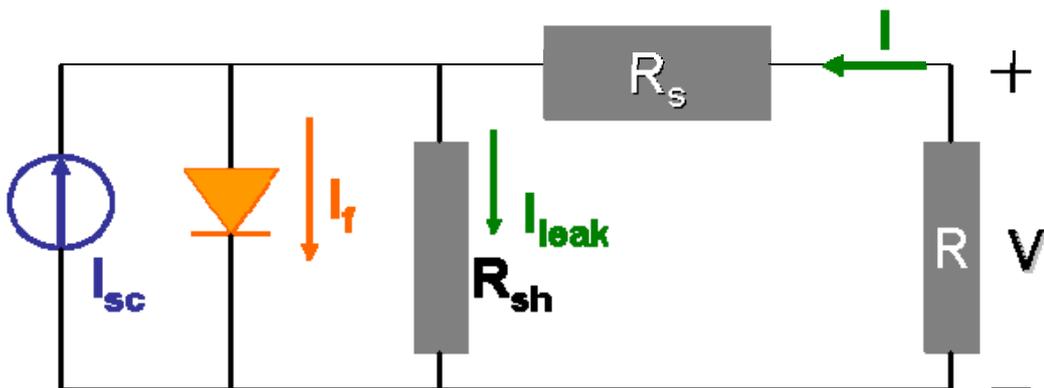


圖 2-5. 太陽能電池等效電路圖

2-2 非晶矽材料特性和太陽能電池結構

非晶矽(amorphous silicon, a-Si)結構從圖 2-6 可以知道它是一種原子間只有短序成週期性排列而長序下排列不規則的材料，且矽原子與矽原子之間的鍵結力很弱，

容易受外來能量打斷而形成懸浮鍵(dangling bond)，這些懸浮鍵容易造成非晶矽材料存在大量的缺陷密度，一般純非晶矽材料具有 10^{21}cm^{-3} 的缺陷密度，為了減少懸浮鍵的產生，在製程上會通入氫氣作鈍化(a-Si:H)，氫原子可以和懸浮鍵做鍵結，減少缺陷密度，鈍化後的缺陷密度約 $10^{15}\sim 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 左右。由於非晶矽的原子排列長序下不規則的情形，我們無法像結晶矽一樣很明確的定義導帶和價帶之間的能隙大小，因為在

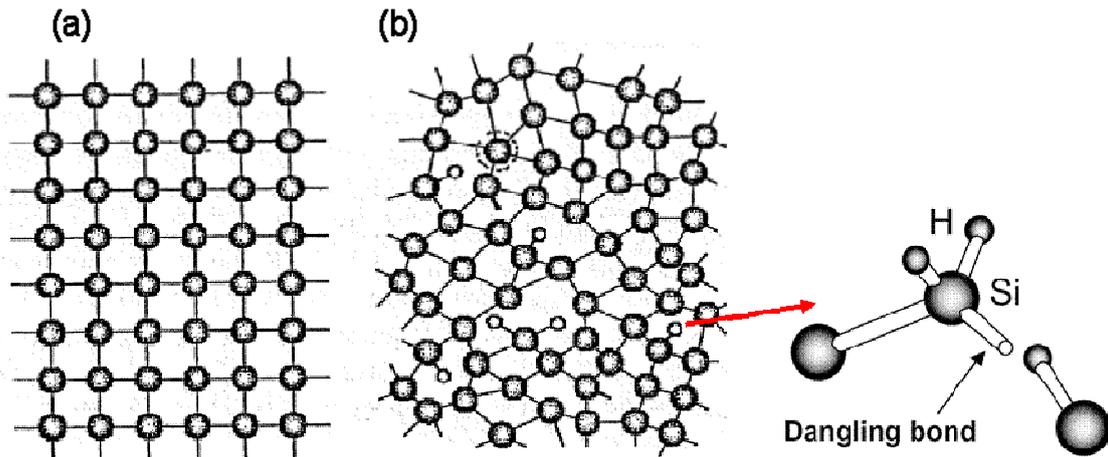


圖 2-6. (a)結晶矽和(b)非晶矽的原子結構排列，比較下可以看到結晶矽具有規則的週期性排列，而非晶矽排列則是雜亂無章，甚至有許多斷鍵(dangling bond), 需要氫原子與之結合作鈍化作用

非晶矽中導帶和價帶會在邊緣區延伸出來進入能隙中形成帶尾結構(band tail)態這是由於矽原子間排列不規則而產生；此外，缺陷也會形成缺陷態，座落在能隙的中間，這些位於能隙中間的態皆是成連續性的，這跟結晶矽的能隙是不允許態存在完全不同，所以我們無法明確定義能隙位置。在非晶矽中，我們會重新定義這些能帶和態。首先，非晶矽能帶中不存在嚴格意義的價帶頂或導帶底，而是存在意義相近的遷移率邊(mobility edge), 一樣用符號 E_c 和 E_v 表示，而態則分為兩部份：一. 擴展態(extended states), 態位置在 $E < E_v$ 和 $E > E_c$ 的區域稱之；二. 定域態(localized states), 態位置在 $E_c > E > E_v$ 區域稱之。在非晶矽的載子遷移率值都很低，通常電子遷移率僅在 $1\sim 10\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 左右，電洞遷移率僅在 $0.01\sim 0.1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 左右，當載子位於定域態中時其遷移率幾乎趨近於零，載子通常只能透過熱激發或隧道效應在定域態能接做跳越式移動(hopping)，因此，位於遷移率邊 E_c 和 E_v 之間差值我們稱作遷移率隙(mobility gap)，此能隙已不具有禁止能帶的意義，一般非晶矽的遷

移率隙在 1.7~1.8eV 附近。圖 2-7 是非晶矽能態的基本模型，我們可以用數學來描述帶尾能態和缺陷能態，在圖中，價帶和導帶遷移率邊的能態密度會隨著靠近遷移率隙中央而成指數衰減；缺陷能態則是位於遷移率隙中間，成高斯分佈，在 2-1 節有提到懸浮鍵會產生大量缺

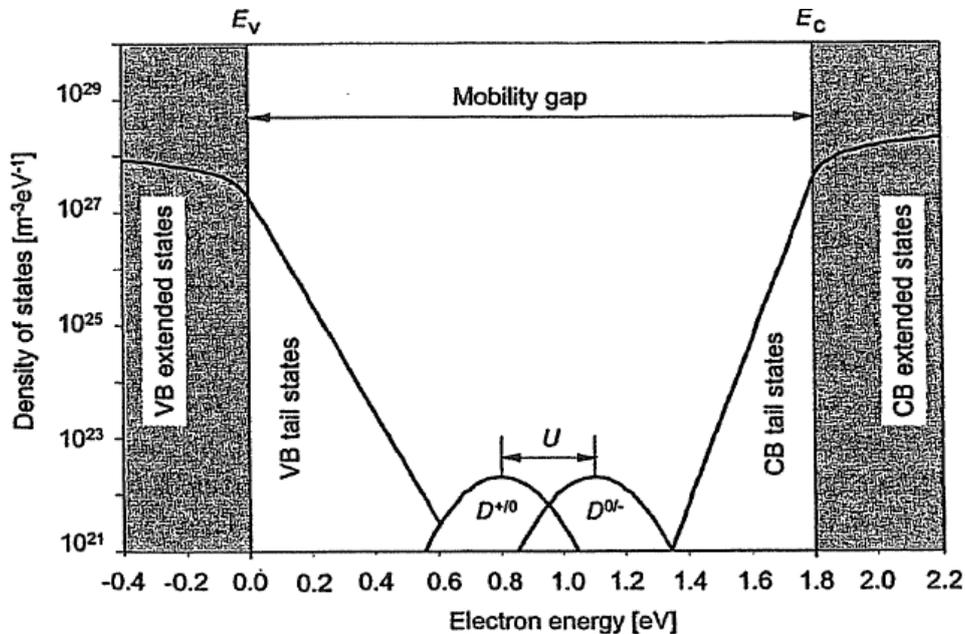


圖 2-7. 非晶矽能態的基本模型

陷，依照懸浮鍵本身具有的電子數可以分成三種缺陷能態：含有零個電子為帶正電(D^+)缺陷；含一個電子為中性(D^0) 缺陷；以及含兩個電子帶負電(D^-)缺陷，缺陷電荷的轉換能階 E^{+0} 和 E^{0-} 在能階中分別座落於高能階和低能階位置，因此在一個連續高斯分佈的缺陷能態分別以 D^{+0} 和 D^{0-} 上表示，而兩者峰值之間的能量差稱作相關能量(Correlation energy, U)，這個能量差來源是因當懸浮鍵具兩顆電子時會因為庫倫作用力的影響而額外產生能量。這些位於遷移率隙中的能態常做為載子復合中心(recombination center)，容易影響元件的電性。

在 1975 年 W. Spear 和 P. LeComber[5]利用 SiH_4 對 PH_3 和 B_2H_6 的氣體混合比例不同去看 N 型和 P 型的非晶矽薄膜在室溫下的電導率(conductivity, σ)，得到一些非晶矽材料在摻雜下的特性，見圖 2-8:

一. 當 B_2H_6 氣體比率相較於 SiH_4 逐漸增大時，非晶矽膜理應成為 P 型薄膜而提升電導率，但在橘色圈處可以觀察到電導率是下降的，這是因為本質的非晶矽薄膜在特性上是屬於輕微的 N 型摻雜，在遷移率隙 1.7~1.8eV 下，費米能階距離 E_c 遷移率邊約 0.7eV，較偏向 E_c 。

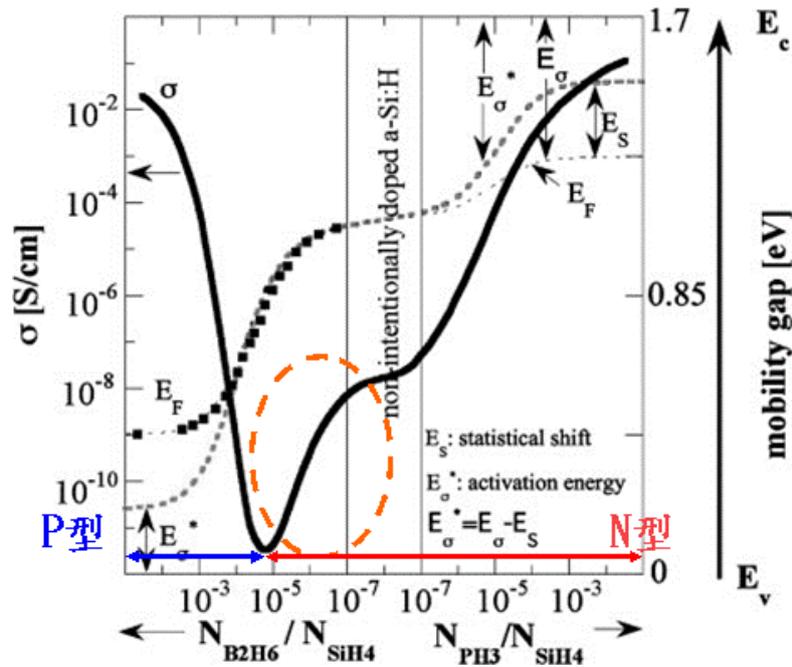


圖 2-8 室溫下 N 型和 P 型非晶矽薄膜電導率 σ ，隨著 B_2H_6 和 PH_3 和 SiH_4 比例不同而有所變化

二. 在結晶半導體裡面，隨著 N 型和 P 型雜質的濃度升高，費米能階會越向導帶和價帶偏移，最後會和導帶的底部及價帶的頂部重疊甚至落在導帶和價帶之中，這種情形的半導體稱作退化半導體 (degenerate semiconductor)，但在圖 2-8 中我們可以看到費米能階靠近導帶和價帶遷移率邊到一個極值之後不會再隨著雜質濃度不斷提升而靠近，彷彿是被定住一樣，這是因為非晶矽材料中缺陷影響的關係，舉例來說，在 N 型摻雜下通入了密度 N_d 的磷原子，而磷原子解離： $P^0 \rightarrow P^+ + e^-$

在解離過程中，電子容易被中性缺陷態給捕捉： $e^- + D^0 \leftrightarrow D^-$

此時被捕捉的電子有可能會再釋放回去或是跟電洞作復合，而一般 D^- 缺陷的態密度提昇大約和 N_D 開根號成正比，因此主要載子提升的速度遠小於 N_D ，也說明了雜質摻雜會額外產生缺陷。另外一方面，在雜質摻雜下會發生如圖 2-9 三種情況，(a) 情況下磷原子鍵結呈穩定但是沒有電子解離出來，沒有摻雜的效果；(b) 情況則是剛剛所提到磷原子解離出電子但被懸浮鍵所捕捉變成帶負電缺陷，又稱作缺陷補償施體 (defect compensated donor)；(c) 情況下是一般結晶矽的摻雜，既有成功的解離且沒有產生任何缺陷，但在非晶矽下極不穩定，容易變回 (b) 的狀態，因此非晶矽的摻雜效率比起結晶矽要來的低很多。而隨著摻雜濃度的提高摻

雜效率會一直降低[6]，即(a)的情況變多而(c)情形變少，使得費米能階被釘住無法移動，

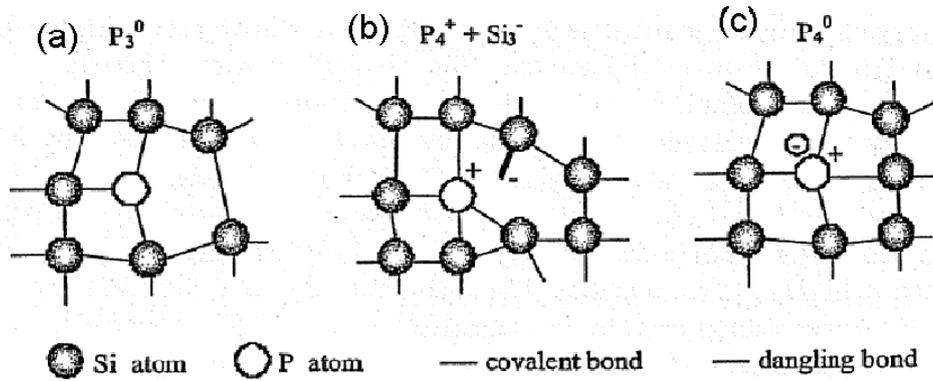


圖 2-9. 磷原子在非晶矽結構中可能形成的情形，(a)沒有摻雜效果 P_3^0 ，(b)缺陷補償施體 $P_4^+ + Si_3^-$ ，(c) 中性施體 P_4^0 ，磷原子旁邊的數字表示共價鍵數目，上方代表電性

這種情況影響到元件的開路電壓，無法因為非晶矽的遷移率隙很大而具有較大的開路電壓。

載子的擴散長度和載子的生命週期有關，由剛剛提到的非晶矽摻雜會產生的缺陷的特性可以了解到元件結構的 N 型層和 P 型層因為本身是高摻雜，造成厚度無法做太厚，所以在非晶矽太陽能電池中會做成 PIN 結構，因為一來本質層在本身缺陷密度上比起 N 和 P 型層要來得低，載子被捕捉復合的機率較低；二來本質層位在 N 型層和 P 型層中間，恰成為一個極佳的空乏區，只要拿捏得當，本質層的厚度幾乎可以等同於空乏區的寬度，當光子在本質層中被吸收，其產生電子電洞對會因為空乏區的電場關係快速的往兩旁漂移，大幅降低載子被捕捉的機率，所以一般又稱本質層為吸收層。又因為非晶矽排列不規則特性所始，相較於單晶矽的非直接能隙，非晶矽近似直接能隙，所以具有比單晶矽高很多的吸收係數，這也是為什麼晶矽吸收層厚度可以做很薄的原因。

一般為了提升非晶矽薄膜太陽能電池的轉換效率，有不少的方法被提出來討論：(i) 對光線的使用率提升，透過增加元件對光的萃取率及減少光吸收後的損失[7]，(ii)在製程參數上作調變來優化，如摻雜氣體和 SiH_4 混合氣體的比例、沉積薄膜速度、吸收層厚度等等，(iii)非晶矽合金薄膜如非晶矽碳(a-SiC:H)或非晶矽鍺(a-SiGe:H)等，適當的比例可以改變遷移率隙的範圍[8, 9]。透過以上方式的改良，如今市面上非晶矽薄膜太陽能電池模組也有 8、9%效率。然而非晶矽薄膜太陽能電池具有一項很致命的缺點，長期照光下會導致初期效率嚴

重下降，這種光致衰減的現象稱作 Staber-Wronski 效應，這是目前仍需要克服的技術性問題。

2-3 微晶矽材料特性和太陽能電池結構

低溫製程的微晶矽薄膜在 1968 年被 Veperek 和 Marecek 發現後[10]，我們已經知道沉積出微晶矽薄膜的必要條件：沉積過程中具有高密度的氫原子含量，除了增加通入氫氣的含量外，提高電漿的激發頻率具有同樣增加氫原子含量的效果。通常微晶矽製程的研究上會沉積各種不同 silane 濃度 ($SC = [SiH_4]/[SiH_4 + H_2]$) 的薄膜，透過 XRD (X-ray Diffraction) 或是拉曼(Raman)光譜量測來判斷微晶矽的晶體特性有沒有出來，如圖 2-10 是採用 XRD 的方法辨別微晶矽的晶體特性是否顯著。微晶矽是個複雜的微結構，它本身相位是由矽奈米晶粒

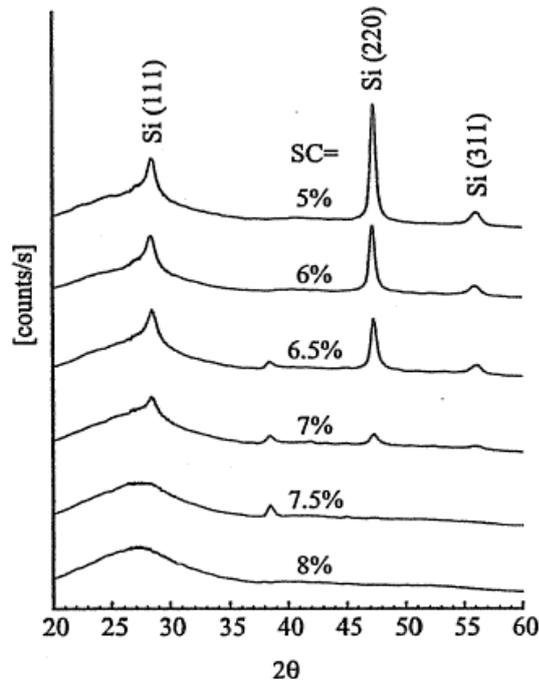


圖 2-10. 微晶矽薄膜在不同 SC 比例下的 XRD 光譜，三個不同繞射峰值(111)、(220)、(311)代表微晶傾向的成長方向，其中又以(220)方向強度最高對 SC 變化最敏感

聚集成一團一團並伴隨在非晶矽上所形成的聚集物，因此微晶矽的相位界在非晶矽與單晶矽之間。

微晶矽本身具有的缺陷密度沒有像非晶矽這麼多，而且原子排列不規則的情況也沒這麼嚴重，因此在載子的遷移率上要來得比非晶矽好，值得注意的是，當矽奈米晶粒聚集很大時會容易與另一聚集物相碰而在接面上產生晶界(grain boundary, GB)，晶界具有大量的缺

陷在其中，容易影響到元件的電導性[11, 12]，通常晶界形成的多寡受矽奈米晶粒的數量所影響。在光吸收方面，非晶矽材料因為遷移率隙近似於直接能隙，所以在光吸收方面比微晶矽(類似單晶矽結構，非直接能隙)來得好，但在低於 1.7、1.8eV 以下的光子能量，微晶矽的吸收會較佳，因為其遷移率隙 1.1eV，可以吸收到遠紅外光區；而且，微晶矽因為表面的矽奈米晶粒造成表面粗糙，讓入射光容易散射，增加光的吸收，所以光吸收會比單晶矽來得好。

將微晶矽與非晶矽薄膜應用在太陽能電池上會具有以下不同的特性：

1. 微晶矽因為光吸收比較低，所以吸收層厚度會做比較厚(1 μm 以上)。
2. 微晶矽幾乎沒有 Straber-Wronski 效應，不容易受光照而降低初始效率。
3. 因為能隙關係，微晶矽的開路電壓不高，但光電流藉由提升厚度可以做得比非晶矽高。

微晶矽太陽能電池雖然在市面上的效率比非晶矽好，但是仍無法取代非晶矽成為市場主流，是因為要做很厚的微晶矽吸收層需要另外花費大量的時間和金錢，因此，為了可以兩全其美，讓微晶矽和非晶矽的優勢同時發揮到，非微晶堆疊(micromorph)的觀念開始被拿來探討。



2-4. 多接面太陽能電池結構

為了可以再進一步的提高低溫製程上的薄膜太陽能電池的效率，一種利用兩個或三個不同光能隙的薄膜太陽能電池堆疊成多接面太陽能電池(multi-junction solar cell)的想法被研究出來。多接面太陽能電池具有下列幾種優點：

1. 調節各接面的能隙，以對不同波長的太陽光進行吸收，提高光吸收效率[13]如圖 2-11。
2. 具有高開路電壓的特性，且因為工作在低電流下，串聯電阻的影響問題低。
3. 光劣化的影響性不大。

而要得到多接面太陽能電池的高運作效率有幾項事情值得注意：

1. 由於電流匹配(current match)的影響，每一個子電池產生的電流都要相同。
2. 每個子電池間的內部串接(internal series connection)得要避免電和光損失。

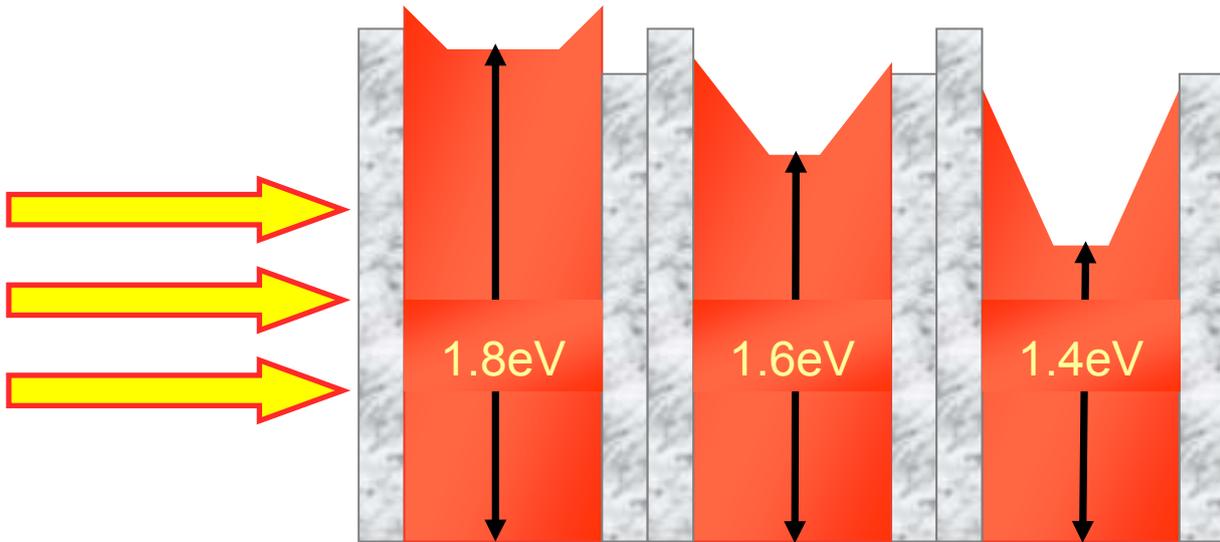


圖 2-11. 每個子電池的能隙不同，因為短波長的光容易被吸收，所以通常會將能隙大的子電池至於最上方，用於吸收短波長；而能隙越低的子電池越置於後方，用來吸收長波長光

製作多接面太陽能電池結構主要分成兩種方法，第一種是利用非晶矽合金，在沉積製程上通入鍺或是碳原子，可以有調變非晶矽能隙的效果[14-16]，通入碳原子形成非晶碳化矽氫(a-SiC:H)可以使得能隙變大，而通入鍺形成非晶碳化矽鍺(a-SiGe:H)具有將能隙變小的作用，在多接面結構上，我們會將 a-SiC:H 做成 P 型層並放置在最頂端的子電池上面，因為其材料特性可以提高能隙從 1.9eV~2.1eV，可用來減少表面的吸收，也可以稱作窗戶層(window-layer)；接著利用 a-SiGe:H 製作的吸收層的子電池置於一般 a-Si:H 子電池的下方，用於吸收長波長光。雖然利用 a-SiGe:H 可以降低能隙，但由於摻雜鍺也會額外的產生缺陷，因此對於製作出能隙低於 1.5eV 以下的 a-SiGe:H 電池在技術上有困難；第二種方法是利用非微晶堆疊(micromorph)的概念製作，因為微晶矽本身即具有 1.1eV 很低的能隙，不需要透過額外的摻雜，非微晶堆疊最主要的優點是可以減少光劣化效應，因為在頂端的非晶矽子電池做的很薄。

第三章 AMPS-1D 介紹及太陽能電池元件量測分析與模擬設計

3-1 AMPS-1D 模擬軟體介紹

光電結構元件的一維分析軟體(A One-Dimensional Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures, AMPS-1D)是一種結合材料特性(如能隙、摻雜濃度、遷移率等等)以及元件設計結構為一體的模擬軟體，並且可以反應元件對光線、電壓以及溫度的響應，透過物理現象如電子電洞對產生和復合，電場強度，或是電子電洞流等在元件不同位置上的情況，讓我們學習元件如何在這些不同環境下運作，是一種功能非常多樣的模擬軟體。

3-1-1 數值模擬分析

AMPS-1D 在數值模擬分析上主要以兩種方程式為主，分別是帕松方程式 (Poisson's equation)以及電流連續性方程式(Current Continuity Equations):

一. 帕松方程式表示式為:

$$\frac{d}{dx}(-\epsilon(x) \frac{d}{dx} \Psi') = q[p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)] \quad (3-1)$$

式子中的符號 Ψ' 為電位勢； n 和 p 分別為電子及電洞濃度； n_t 和 p_t 分別為被捕捉住的電子及電洞濃度； N_D^+ 和 N_A^- 則是具有解離的施體摻雜和受體摻雜濃度，上式提到的符號皆為元件位置 x 的函數；另外 ϵ 是材料介電常數(permittivity)， q 則為電子的帶電量。

這些濃度在 AMPS-1D 裡面分別由下列公式計算出來:

I. 在導帶以上和價帶以下的自由電子電洞密度:

$$n = N_C F_{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right) \quad (3-2)$$

$$p = N_V F_{1/2} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right) \quad (3-3)$$

其中 N_C 、 N_V 是等效能態密度，而 $F_{1/2}$ 定義為費米-德芮克積分(Fermi-Dirac integral)，當 $\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right)$ 和 $\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right)$ 的值大於 3 時 AMPS 會採用波茲曼近似去計算電子電洞密度:

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right) \quad (3-4)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right) \quad (3-5)$$

如果 $\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right)$ 和 $\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right)$ 的值低於3時則波茲曼近似不成立，AMPS 會去計算 $F_{1/2}$ 的值。

II. 位在能隙中的電子、電洞密度:

在這部份首先考慮施體能階以及受體能階上的電子、電洞離開能階數量，在 N_A 、 N_D 的受體和施體摻雜上 AMPS-1D 假設了全部摻雜游離化，因此在該層的能隙內產生了 $N_A = N_A^-$ 和 $N_D = N_D^+$ 的濃度。

接著則是考慮被缺陷和尾態能態捕捉(trap)的電子電洞量 n_t 、 p_t ，AMPS 在這計算上會引入了夏克禮-里德-霍爾(Shockley-Read-Hall theory, SRH)複合理論。SRH 復合包含了能態對載子的捕捉及放射，可以表達成如下的公式:

$$f_D(E) = \frac{\sigma_{pD} \times p + \sigma_{nD} \times \gamma_n \times n_1}{\sigma_{pD} \times (n + \gamma_n \times n_1) + \sigma_{nD} \times (P + \gamma_p \times p_1)} \quad (3-4)$$

$$F_A(E) = \frac{\sigma_{nA} \times p + \sigma_{pA} \times \gamma_p \times p_1}{\sigma_{pA} \times (n + \gamma_n \times n_1) + \sigma_{nA} \times (P + \gamma_p \times p_1)} \quad (3-5)$$

其中 $\sigma_{pD}(E)$ 和 $\sigma_{nD}(E)$ 為 Donor-like states 捕捉橫截面上的電洞和電子量；而 $\sigma_{pA}(E)$ 和 $\sigma_{nA}(E)$ 為 Acceptor-like states 捕捉橫截面上的電洞和電子量； n 和 p 為自由電子電洞密度； $n_1(E)$ 和 $p_1(E)$ 則分別是 $N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{KT}\right)$ 和 $N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{KT}\right)$ ； γ_n 和 γ_p 是把 $F_{1/2}$ 納入計算的一個數值。計算 n_t 和 p_t 的公式分別是:

$$n_t = \int_{E_V}^{E_C} G_A(E) F_A(E) dE \quad (3-6)$$

$$p_t = \int_{E_V}^{E_C} G_D(E) F_D(E) dE \quad (3-7)$$

$G_A(E)$ 和 $G_D(E)$ 分別是 Acceptor-like 和 Donor-like 的能態函數(缺陷或尾態能態，公式於下一節介紹)，而 $F_A(E)$ 和 $F_D(E)$ 分別是電子和電洞佔據該能態的機率，在熱平衡下時 $F_A(E)$ 和 $F_D(E)$ 是一般的費米分佈，而在非熱平衡下時 $F_A(E)$ 和 $F_D(E)$ 為剛剛 SRH 復合的公式(3-4)、(3-5)，因為在熱平衡下時捕捉和放射的機率是相同(電中性)，所以不用考慮復合機制。

二. 電流連續性方程式分為電子流和電洞流，首先電子流連續性方程表示式為：

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dJ_n}{dx} \right) = -G_{op}(x) + R(x) \quad (3-8)$$

電洞流連續性方程表示式為：

$$\frac{1}{q} \left(\frac{dJ_p}{dx} \right) = G_{op}(x) - R(x) \quad (3-9)$$

式子中的符號 J_n 和 J_p 分別表示電子及電洞的電流密度；式子中的 $R(x)$ 為在元件該點 x 上的復合速率， $G_{op}(x)$ 則是在元件受外來光照下該位置點 x 的產生速率。

透過這兩種方程式的運算及搭配邊界條件的符合，AMPS 採用牛頓－拉夫遜方法（Newton-Raphson method）對這些代數方程式求解，即可得到該元件位置 x 點上的不同模擬分析值並且確保元件操作時在每個位置上的電流和電場是連續分佈的。

3-1-2 材料參數

當我們要更進一步的討論元件材料參數時，AMPS 也提供了描述不同材料特性所需要用到的參數，這種材料的特性建立在能態圖上，在能態圖上考慮到了復合機制、捕捉和帶電態的缺陷量多寡等等，其中，在復合上機制參考了 SRH (Shocky-Read-Hall) 模型的復合和放射。

而在非晶矽能態圖的設計上共有二種能態需要去設計來描述材料特性，第一種是帶尾態的能帶圖，見圖 3-1，AMPS 對尾帶能態的描述：

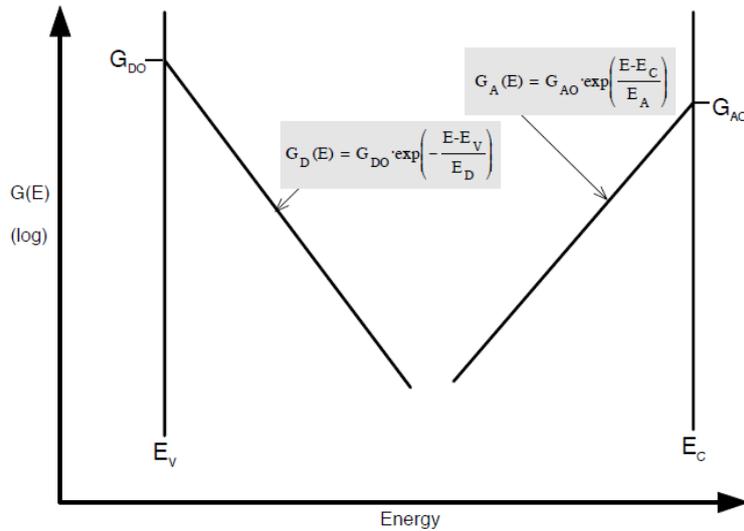


圖 3-1. AMPS 對帶尾態能態採用的數學描述示意圖

$$\text{類施體帶尾態: } G_D(E) = G_{D0} \exp\left(-\frac{E - E_V}{E_D}\right) \quad (3-3)$$

$$\text{類受體帶尾態: } G_A(E) = G_{A0} \exp\left(-\frac{E - E_C}{E_A}\right) \quad (3-4)$$

1. G_{D0}/G_{A0} : 類施體(類受體)的帶尾態在靠近價帶(導帶)時的能態密度量。
2. E_D/E_A : 類施體(類受體)的帶尾態的特徵能量，用來描述尾態傾斜度情形。

另外，AMPS 可以設定類施體(類受體)的帶尾態捕捉電子和電洞的程度，

3. $TSIG/N_D(TSIG/N_A)$: 類施體(類受體)的帶尾態在單位截面積下捕捉住通過的電子量。
4. $TSIG/P_D(TSIG/P_A)$: 類施體(類受體)的帶尾態在單位截面積下捕捉住通過的電洞量。

另一種需要設計參數的能態圖是缺陷態的高斯分布圖：

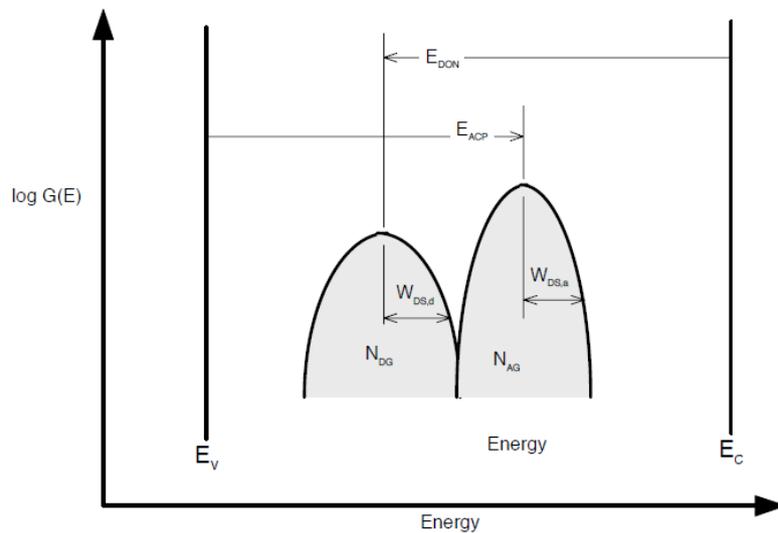


圖 3-2. AMPS 對缺陷態能態採用的數學描述示意圖

$$\text{類施體帶尾態: } g_d(E) = N_{DG} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\frac{(E - E_{DONG})^2}{W_{DS DG}^2}\right]\right\} \quad (3-5)$$

$$\text{類受體帶尾態: } g_a(E) = N_{AG} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\frac{(E - E_{ACPG})^2}{W_{DS AG}^2}\right]\right\} \quad (3-6)$$

1. N_{DG}/N_{AG} : 類施體/類受體的缺陷態的能態密度量。
2. E_{DONG}/E_{ACPG} : 類施體/類受體的缺陷態能態密度的峰值的位置與導帶/價帶的位置差值。
3. $W_{DS DG}/W_{DS AG}$: 類施體/類受體的缺陷態能態密度的標準差值

另外，AMPS 也可以設定類施體(類受體)的陷態能態捕捉電子和電洞的程度，

4. CSIG/ N_D (CSIG/ N_A): 類施體(類受體)的陷態能態在單位截面積下捕捉住通過的電子量。
5. CSIG/ P_D (CSIG/ P_A): 類施體(類受體)的陷態能態在單位截面積下捕捉住通過的電洞量。

除了這兩種非晶矽主要常用的能態圖外，AMPS 也有提供了另一種能態圖表示方法，可以用在其他材料上，見圖 3-3，原本是採用指數分佈和高斯分佈的能態圖組合，現在將高斯分佈的能態圖改用常態分佈的能態圖來代替，這種能態圖又稱作 U 形(U-shaped)能態圖，除了已知的尾態能帶圖，我們只需要再額外定義常數分佈的能態即可，分別是類施體/類受體的常態能態密度值，符號 G_{MGd}/G_{MGa} ；能態種類定義轉折點，符號 E_{DA} ；以及類施體(類受體)單位截面積捕抓電子的能力，符號 $MSIG/N_D$ ($MSIG/N_A$)和捕捉電洞的能力，符號 $MSIG/P_D$ ($MSIG/P_A$)。

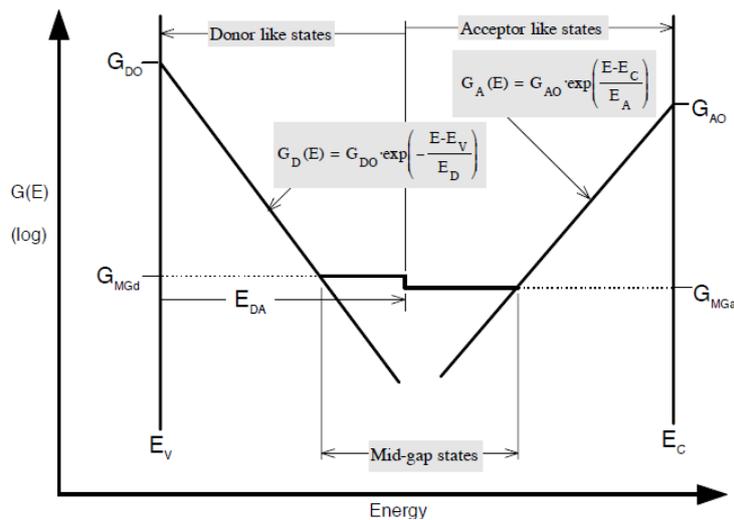


圖 3-3. U 形能態分布圖

透過這些能態圖的數學式的描述讓我們在分析非晶矽材料或者其他材料的薄膜太陽能電池時可以更加的深入了解。對太陽能電池而言，在光性上最重要的莫過於材料對光波長不同的吸收係數，透過這種關係我們也才可以建立出不同非晶矽合金組合的薄膜太陽能電池，在 AMPS 上，我們可以依據該材料對不同波長的吸收係數去輸入，另一方面，針對該材料的光能隙，AMPS 對於低於該材料光能隙的光子能量皆是視為無法吸收，不會列入數值模擬分析上的計算。在照光下我們模擬是採用 AM1.5G 的光譜去設計該光照下的不同波長的光通量使用。

3-1-3 元件結構參數

介紹完 AMPS 的材料參數之後，接著介紹 AMPS 的半導體元件的參數，在製程上，隨著一個優化的非晶矽薄膜太陽能電池被製造出來，要考慮的條件很多如薄膜厚度、摻雜量等等，在 AMPS 上有考慮到這些製程上的需求，所以我們建立元件的每個半導體時會考慮到下面參數：

1. 元件厚度:即該層半導體元件的厚度。
2. 介電常數，符號 EPS:該層半導體元件的介電常數。
3. 電子/電洞遷移率，符號 MUN/MUP:該層中電子/電洞的遷移率情形。
4. N 型/P 型摻雜量，符號 N_D/N_A : 該層半導體元件有效解離出來的外來雜質摻雜量。
5. 遷移率隙，符號 E_G :該層半導體元件的遷移率隙。
6. 等效態密度，符號 N_C/N_V : 該層半導體元件在導帶之上/價帶之下的等效態密度。
7. 電子親和力，符號 CHI:該層半導體元件的電子親和力。

除了每層半導體元件的設定外，AMPS 也將整個元件表面的接觸和復合速率也考慮進去了，因為在電極收集電荷上，會受元件和金屬接觸面在位障勢上面不同的值以及接面間的缺陷程度情形影響，進而影響元件的工作效率，所以在這部份參數輸入我們得要考慮的有：

1. 邊界條件:

A. PHIBO, Φ_{bo} :定義為在 $x=0$ (即元件和前接觸面)時 E_c-E_f 的差值。

B. PHIBL, Φ_{bL} :定義為在 $x=L$ (即元件和後接觸面)時 E_c-E_f 的差值。

在 AMPS 上,這項設定可以用來描述元件和金屬接觸面間的性質,通過下列在 AMPS 裡面的設定可以間接建立金屬接觸的功函數, ϕ_w :

$$\text{前端金屬接觸 } \phi_w = \Phi_{bo} + \chi \quad (3-7)$$

$$\text{後端金屬接觸 } \phi_w = \Phi_{bL} + \chi \quad (3-8)$$

，其中 χ 即半導體元件電子親和力。

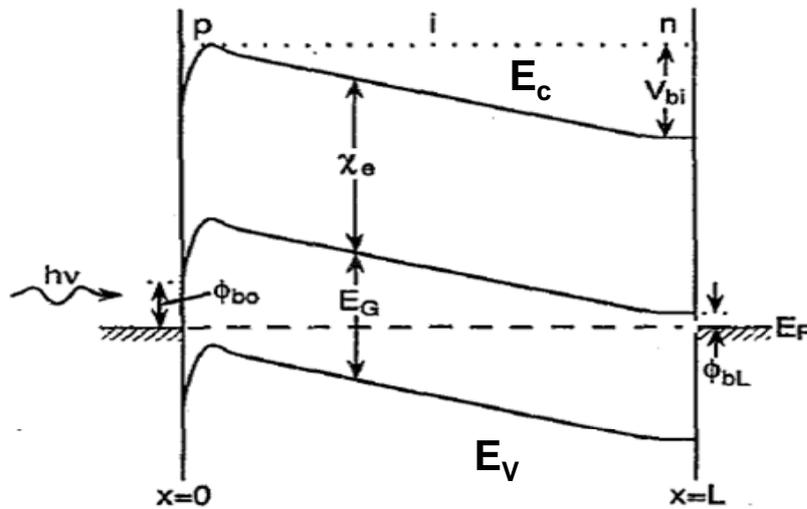


圖 3-4. 半導體元件的能帶示意圖，圖中可以清楚的看到 AMPS 邊界條件 Φ_{bo} 和 Φ_{bL} 的設定

2. 表面復合速度:

A. 電子/電洞在表面($x=0$)復合速度，符號 S_{N0}/S_{P0}

B. 電子/電洞在底部($x=L$)復合速度，符號 S_{NL}/S_{PL}

3. 入射光在元件表面($x=0$)/底部($x=L$)的反射率， R_F/R_B

4. 元件操作溫度， T

透過材料和元件的參數設定，AMPS 即可遵循帕松和電流連續性方程的運算，得到數值分析的結果，所以，要建立一個完整的非晶矽太陽能電池模型需要用到不少參數，必須要慎重輸入才能符合製程上的需求。

3-2 太陽能電池結構量測分析

為了讓我們可以在模擬上更佳的逼近實際製程結果，或是從實驗結果中利用模擬方法來反推可能發生的物理機制，我們會預先透過一些量測方法來取得材料特性參數，輸入到我們的 AMPS 當中來提升模擬結果的實際性，或是從量測元件得到的轉換效率來猜測元件可能發生的問題，以下是我們各種的量測方法，量測系統的設計及原理將於以下內容說明：

3-2-1 轉換效率量測系統與分析

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：

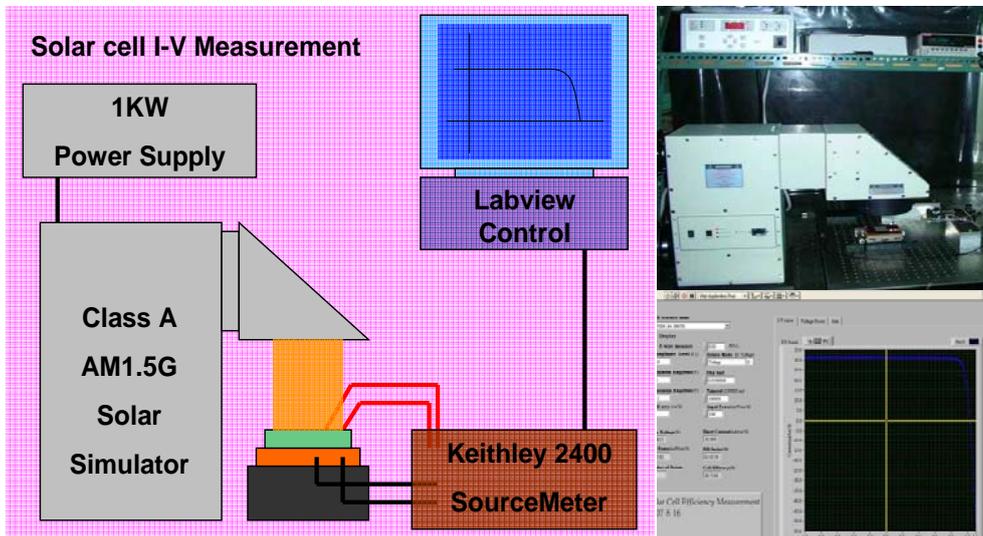


圖 3-5. 太陽能量測機台的架構圖，主要包含有太陽能模擬光源系統，Keithley 2400 數位電表進行照光下元件電特性的量測，數據處理的部分，透過電腦 labview 程式紀錄

太陽電池的轉換效率量測，是在模擬太陽光的照光條件(AM1.5G)下，進行電流-電壓(I-V)特性量測，圖3-6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} 、開路電壓 V_{oc} 、填充因子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)，以及2-1提到太陽能電池電路的等校模型中的串聯電阻與並聯電阻的特性。

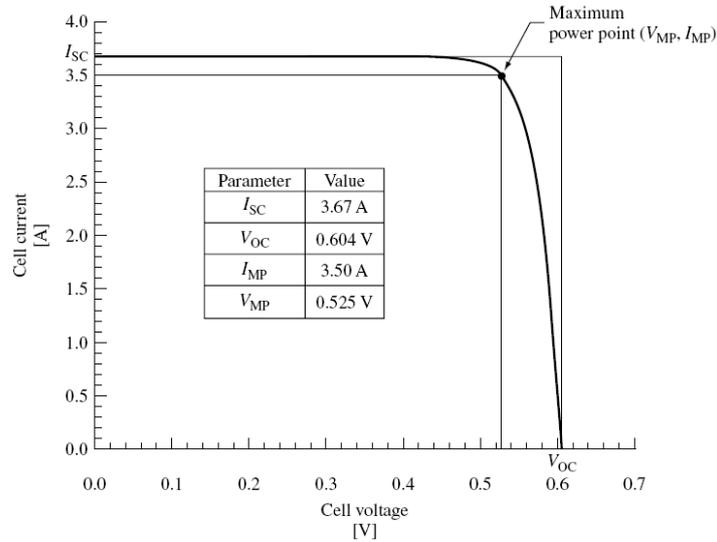


圖 3-6. 太陽能電池照光下的 I-V 量測結果示意圖，由曲線我們可以進行短路電流 I_{SC} 、開路電壓 V_{OC} 、填充因子 FF、轉換效率 η 、最大功率輸出電壓 V_{MP} 、最大功率輸出電流 I_{MP}

1. 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，亦等於太陽電池照光後產生的光電流，已在 2-1 中提過，故不再重述。如圖 3-6 中，I-V 關係圖曲線與 Y 軸($V=0$)的交點，其電流值就是 I_{SC} 。

2. 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，同樣已在 2-1 中提過，故不再重述。圖 3-6 中，I-V 關係曲線與 X 軸($I=0$)的交點，其電壓值就是 V_{OC} 。

3. 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：

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (3-9)$$

在圖 3-6 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} 。

4. 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：

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (3-10)$$

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 。

5. 內部電阻 R (Internal Resistance)

考量串聯電阻 R_s 及並聯電阻 R_{sh} 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(2-7)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(2-7)可看出，當電流變大的時候， IR_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 3-7 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

$$I_{sc} R_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} - I_{sc}}{I_0} \right] \quad (3-11)$$

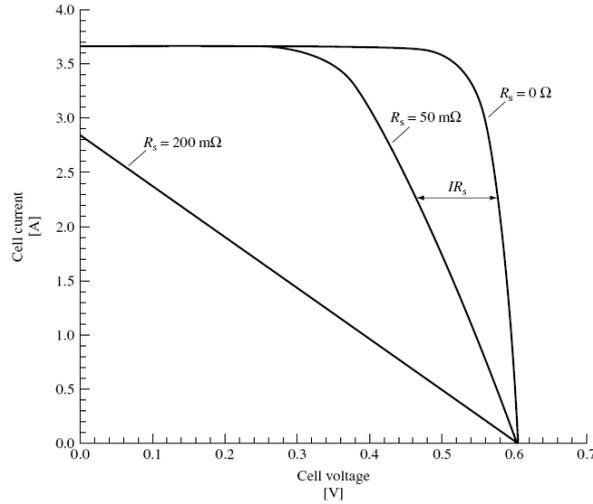


圖 3-7. 串聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響，當串聯電阻越大時，FF 值會變小，而短路電流會明顯下降，這是因為原來 IR_s 的值增加到不可忽略時所造成。

b. 並聯電阻 R_{sh} (Shunt Resistance)

反之，由公式(2-7)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 3-8 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

$$\frac{V_{oc}}{R_{sh}} = I_{sc} - I_0 e^{\frac{qV_0}{nkT}} \quad (3-12)$$

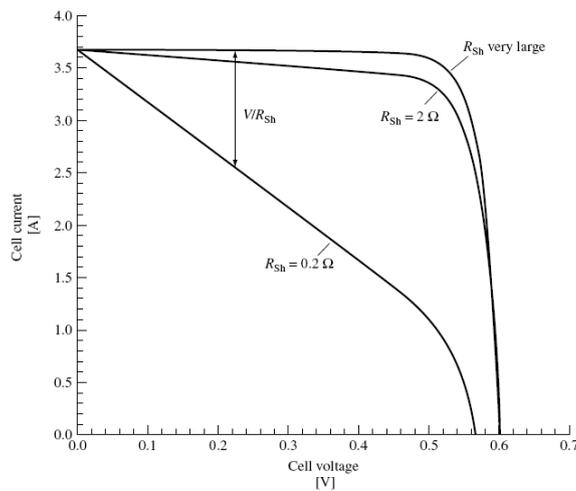


圖 3-8. 並聯電阻對太陽能電池 I-V 特性的影響，當並聯電阻越小時，FF 值會變小，而開路電流會明顯下降，這是因為原來 V/R_{sh} 的值增加到不可忽略時所造成。

3-2-2 外部量子效應量測系統(需稍微修改)

量測外部量子效率(quantum efficiency, $QE(\lambda)$)，或稱頻率響應(spectral response, $SR(\lambda)$)對於瞭解光電元件載子產生、復合現象，以及擴散機制相當重要。頻率響應的單位為每單位瓦數產生的電流安培數 (A/W)，可由下式轉換成量子效率，即每個入射光子產生電子電洞對的機率。

$$QE(\lambda) = \frac{qSR(\lambda)}{\lambda hc} \quad (3-13)$$

由於在短路與電池最大功率操作點相同的假設下，頻率響應的量測通常是在短路條件下量測其短路電流。太陽能電池研究至今發展出多套外部量子效率量測系統，例如有 interference filter，光柵分光單光儀(grating-based monochromator)等。對單界面太陽能電池而言，透過 lock-in 放大器量測在電池上週期性地照射(chopped) 單頻光產生光電流轉換成 AC 電壓訊號。本實驗室使用光柵分光單光儀系統，其架設如下圖 3-9 [17]，適用太陽能光電的量測 (300-1000 nm) 並可獲得高的頻譜解析度。寬頻譜的氙燈通過光柵來出射不同波長的單頻光，通過分光儀從狹縫出來聚焦在電池上，像差的問題可以用球面鏡或拋物面鏡來解決。

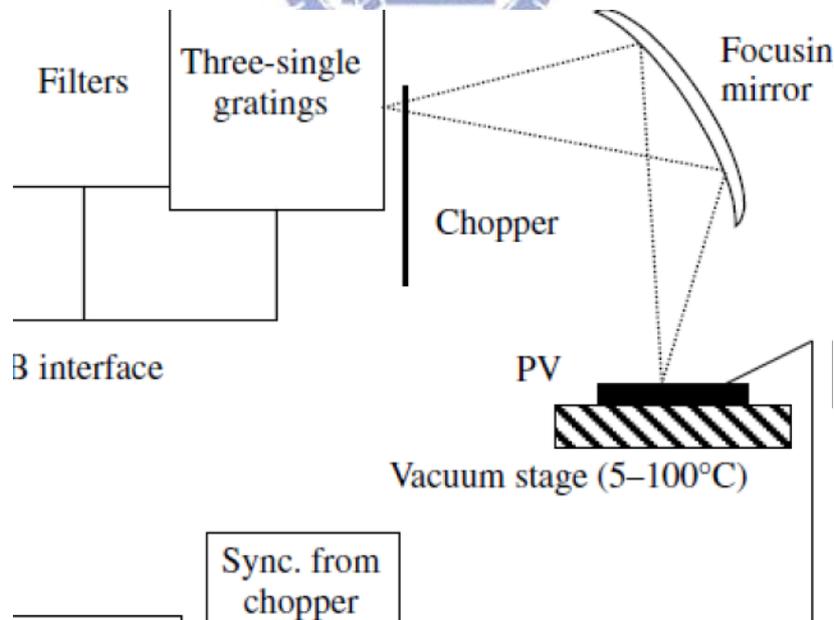


圖 3-9. EQE 頻譜響應量測架構圖，這機台的架構主要包含有氙(Xe)燈做為光源，透過單光儀的系統進行分光，此處必須考量到波長的解析度，以減少量測上的誤差，由於分光後的光源強度較弱，設計上採用鎖相放大器去增強量測的精準度

3-2-3 活化能 E_a 量測分析

活化能(activation energy) E_a 被定義為導帶或價帶和費米能階的位置差值,在N型半導體裡 $E_a = E_c - E_f$;而在P型半導體裡 $E_a = E_v - E_f$,要量測到半導體元件的 E_a 值我們可以經由3-14式的公式來推得:

$$\sigma_D = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (3-14)$$

σ_0 是電導率(conductivity)的前因數(prefactor);K是波茲曼常數;而T為絕對溫度,我們只要量得不同溫度下的電導率,即可測得 E_a 值。

因此,第一步要先測得薄膜的電導率,電導率會因薄膜結構和摻雜濃度不同所影響。本實驗方法是先在矽基板上先沉積約500nm的二氧化矽(SiO_2),再沉積我們待量測的p型及n型氫化非晶矽薄膜,接著在氫化非晶矽薄膜上製作金屬平行電極,最後再將其試片使用4156量測系統量測其電流值I,圖3-10顯示量測方式和結構示意圖。而薄膜的導電率可以由下式3-15式分析得到:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{W}{Lxt} \rightarrow \rho = \frac{V \times Lxt}{IxW} = \frac{1}{\sigma_D} \quad (3-15)$$

其中R:電阻(resistance), ρ :電阻率(resistivity),W:電極間距,
A:薄膜的截面積=(L x t)、 σ_D :電導率(conductivity)

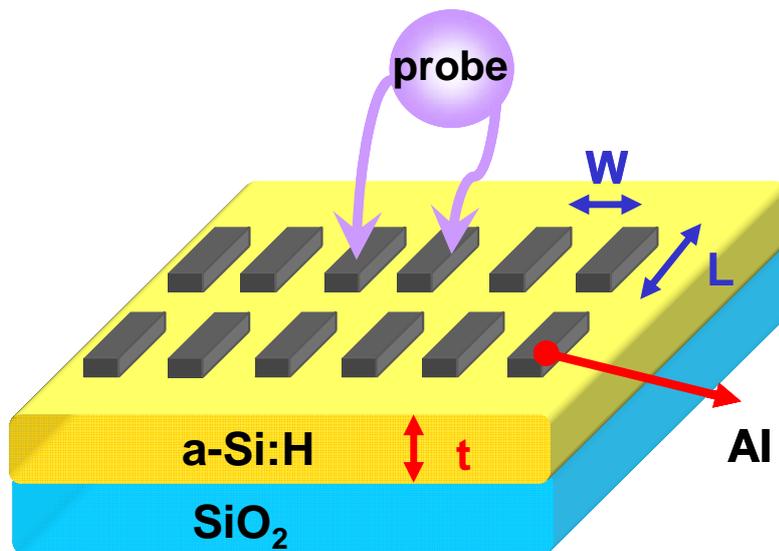


圖 3-10. 薄膜電導率的量測結構示意圖

首先我們從電阻率下手，先將四點探針下在任兩鄰近的平行電極上，從給定的電壓和測得的電流即可得到電阻值，再根據電阻和電阻率的關係，以及設計的電極間距、長度和薄膜厚度即可得到電阻率，再將其作倒數得到薄膜電導率，然後對在不同溫度(20°C~90°C)下得到的電導率值取對數再和 1/T 做圖可以得到一近似線性關係的圖，並能求出穩定 E_a 值，以下是我們分別量測 P 型和 N 型薄膜得到的結果:圖 3-11 和 圖 3-12 可以看到在室溫下量測到的 N 型膜和 P 型膜電導率 σ_D 相較於以往的文獻[18]具有較佳的量測值。而隨著環境溫度的上升，電導率會呈現上升的現象，這是因為載子受熱激發產生出更多的自由電子出來，之後對 $\log(\sigma_D)$ 和 1/T 做圖後(圖 3-11(b)和圖 3-12(b))得到的趨勢和文獻[19,20]提供的結果相同，證實製程上的非晶矽薄膜有良好的品質，而經由 3-15 式的公式推算分別得出 N 型膜的活化能=0.04eV；P 型膜的活化能=0.29eV，顯示出在製程上的薄膜具有很好的摻雜效率，因此我們在參數的設計上就可以設計較高的摻雜濃度參數。

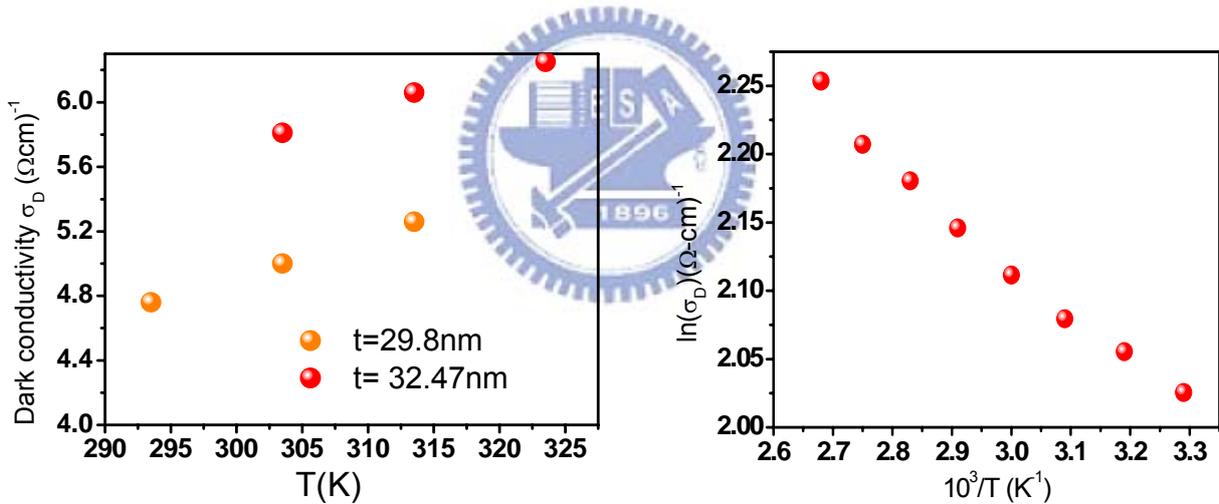


圖 3-11.(a)N 型非晶矽膜，在非照光下的變溫度的暗電導值；(b)對暗電導取對數之後對不同溫度的趨勢圖

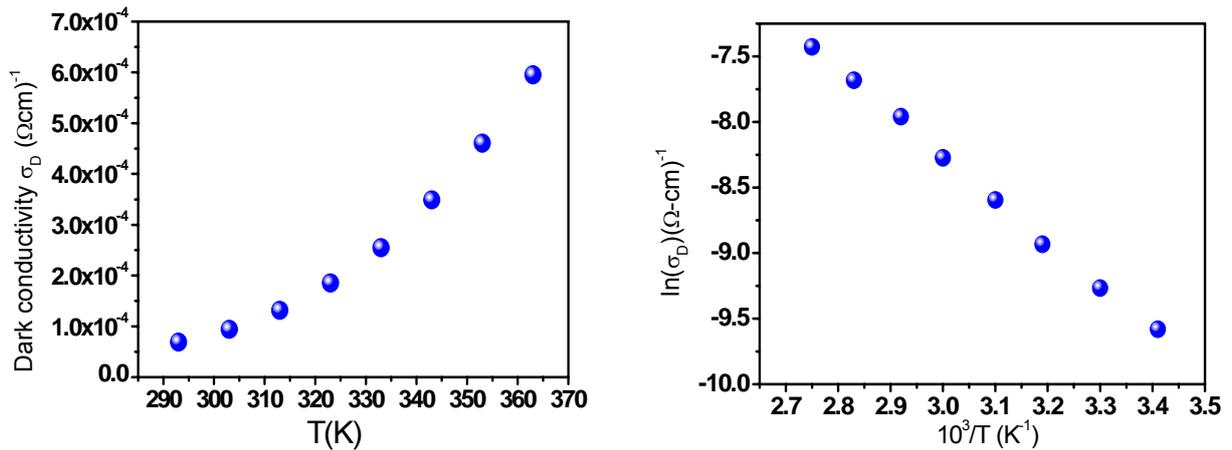


圖 3-12.(a)P 型非晶矽膜，在非照光下的變溫度的暗電導值；(b)對暗電導取對數之後對不同溫度的趨勢圖

3-2-4 薄膜吸收係數量測

薄膜的吸收係數可以從消光係數 (Extinction Coefficient, K)來推算得到。本實驗利用 N&K 薄膜測厚儀來量測得到薄膜消光係數，其原理是利用量測到的薄膜光線反射率光譜，由光譜的干涉圖擬合出薄膜的消光係數。接著利用 3-16 式來推算吸收係數(α):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3-16)$$

本實驗利用上式得到的吸收係數，可以拿來做光能隙的擬合。光能隙(E_0 : Optical Band-gap)與材料的吸收係數有關係，當吸收係數(α) $>10^3(\text{cm}^{-1})$ 時，彼此的關係如下式[21]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \sim c(h\nu - E_0) \quad (3-17)$$

其中 h 是普朗克常數= $6.62 \times 10^{-34}(\text{J-s})$ ， ν 是入射光頻率(cm^{-1})， E_0 是光能隙(eV)。

使用托克模型(Tauc-model)的方法做圖:將 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 對 $h\nu$ 做圖，取高能量範圍的曲線做線性切線交到 $h\nu$ 軸，此切線與 $h\nu$ 軸的交點稱為 E_0 ，我們稱做為 Tauc-gap。此方法擬合出的 gap 通常被用來描述非晶材料的光學特性，利用此法做圖所求出的光能隙值，稱為 Tauc-method。用此方法去分析薄膜的光能隙，可以大略知道實驗中非晶矽薄膜的光能隙範圍是在哪裡，下列即為利用 Tauc-method 求出來的非晶矽薄膜光能隙擬合圖，這對於我們在設定 AMPS 的材料光能隙上面:有很大的幫助。

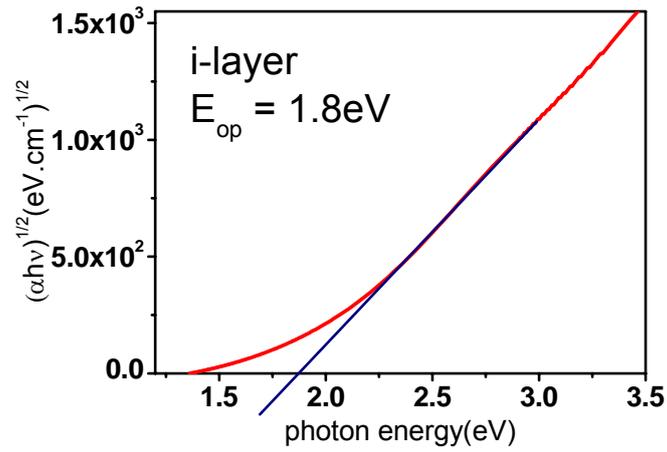


圖 3-13(a). i-layer 的 Tauc-method 曲線之光能隙擬合圖

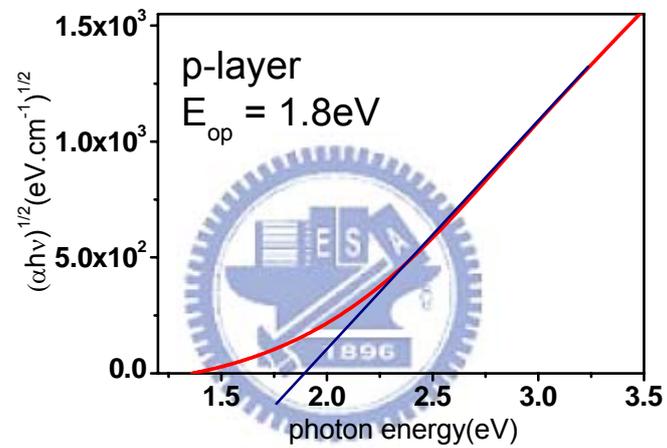


圖 3-13(b). P-layer 的 Tauc-method 曲線之光能隙擬合圖

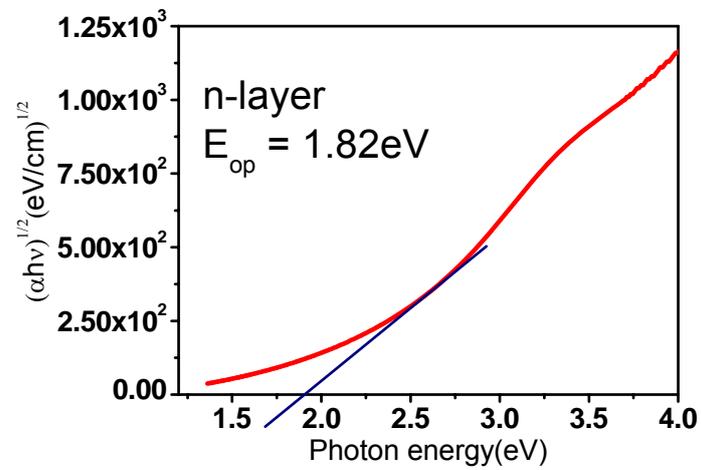


圖 3-13(c). n-layer 的 Tauc-method 曲線之光能隙擬合圖

3-3 太陽能電池元件模型設計

3-3-1 非晶矽薄膜太陽能電池

圖 3-14(a)為製程上的結構，而 AMPS-1D 在設計模型上主要是著重在 P、I、N 三層結構上，我們另外考量實際製程的兩點，第一點是本質層(I 型層)的性質實際上是稍微傾向 N 型半導體。而第二點則是文獻[22]提到在製程上時，非晶矽 I 型層沉積在 P 型層上面後，透過二次離子質譜儀(SIMS)量測可以測得靠近 P 型層附近的也具有硼原子濃度，而在第二章提到過摻雜會提高非晶矽缺陷，因此，層與層之間的接面缺陷也不容小覷。

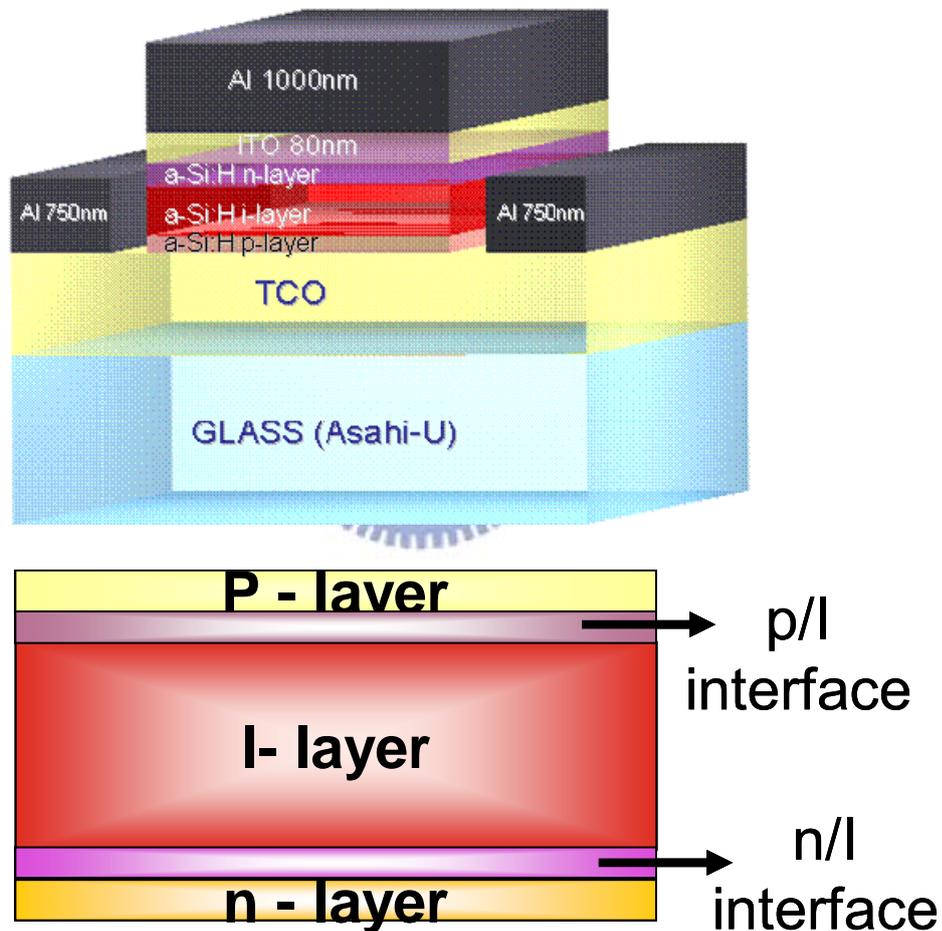


圖 3-14. 非晶矽太陽能電池(a)實際結構(b)模型結構

結合以上兩點，我們設計的模型結構如圖 3-14(b)，再加入了 P/I 和 N/I 接面，不少的文獻模型將 P/i 接面納入設計[22, 23]，也有將兩接面接納入考慮的模型[24]。在參數設定上，除了量測得知的數據外，還另外參考了一些文獻[24-28]，以下為非晶矽太陽能電池模型的參數表：

參數	P-layer	p / i interface	i-layer	n / i interface	n-layer
厚度(nm)	10	3	450	6	20
遷移率隙 (eV)	1.72	1.72	1.8	1.8	1.8
電子/電洞遷移率($\text{cm}^3\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	10/1	20/2	20/2	20/2	20/2
摻雜濃度 N_a or N_d (cm^{-3})	5×10^{18}	6×10^{17}	3×10^{15}	7×10^{17}	8×10^{18}
等效能態密度 N_c/N_v (cm^{-3})	$2.5 \times 10^{20} / 2.5 \times 10^{20}$				
電子親和力 (eV)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
介電係數	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
光能隙 (eV)	1.62	1.62	1.64	1.59	1.54
帶尾能態:					
E_D and E_A (eV)	0.06/0.03	0.05/0.02	0.05/0.02	0.05/0.02	0.05/0.02
G_{AO} and G_{DO} ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	$1 \times 10^{21} / 1 \times 10^{21}$				
TSIG/ND(cm^{-2})	1×10^{-15}				
TSIG/NA(cm^{-2})	1×10^{-17}				
TSIG/PD(cm^{-2})	1×10^{-17}				
TSIG/PA(cm^{-2})	1×10^{-15}				
缺陷能態:					
N_{DG} and N_{AG} (cm^{-3})	$2 \times 10^{18} / 1 \times 10^{16}$	$1.3 \times 10^{18} / 1.3 \times 10^{18}$	$6 \times 10^{15} / 6 \times 10^{15}$	$7 \times 10^{17} / 7 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{16} / 4 \times 10^{18}$
E_{DONG} and E_{ACPG} (eV)	0.86/1.06	0.86/1.06	0.9/1.10	0.9/1.10	0.9/1.10
WSDSG and WDSAG (eV)	0.15/0.15	0.15/0.15	0.12/0.12	0.15/0.15	0.15/0.15
GSIG/ND(cm^{-2})	1×10^{-14}				
GSIG/NA(cm^{-2})	1×10^{-15}				
GSIG/PD(cm^{-2})	1×10^{-15}				
GSIG/PA(cm^{-2})	1×10^{-14}				

表 3-1. 非晶矽薄膜太陽能電池模型參數表

3-3-2 微晶矽薄膜太陽能電池

在微晶矽薄膜太陽能電池的模型裡面，分為兩個部分去設計，第一個是針對微晶矽薄膜；第二個是微晶矽薄膜太陽能電池元件：

在 2-2 節裡面有提到微晶矽薄膜本身是同時具有結晶矽顆粒和非晶矽相的結構，並且在結晶矽顆粒聚集成一團時會形成晶粒(grain)，當與另一晶粒互相碰觸時會形成晶界。載子在薄膜裡面傳導時，我們由圖 3-16(a)可以看到載子的傳輸方向可以分成 A 或 B 方向，載子往 A 的方向容易碰上許多晶界，這些晶界本身具有很大缺陷，會在周圍形成空乏區域，這使得晶界產生出位障勢(見圖 3-16(b))，這些位障勢就會侷限住載子的行動能力，間接降低元件導電能力；而往 B 方向傳遞的載子因為不容易受晶界的影響，因此在電流貢獻上高於 A 方向。因為載子在元件中傳遞的方向是自由的，不會特定的朝哪一方向，對此為了解晶界在薄膜中的特性以減少 A 方向載子的損失，將建立一個微晶矽薄膜的模型：

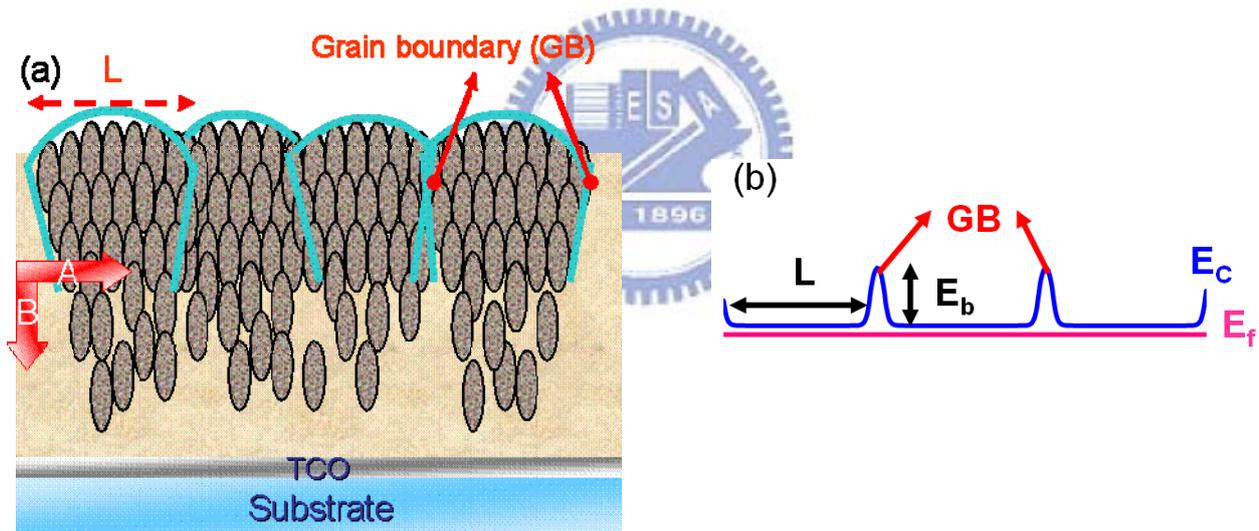


圖 3-15. (a)微晶矽薄膜結構剖面示意圖，A、B 方向代表載子在薄膜上的傳遞方向(b)因為晶粒與晶粒之間互相碰觸形成的晶界的能帶圖，在這裡假設晶粒表面大小皆是 L ，而晶界形成的位障勢 E_b 定義為導帶的最高點與最低點差值($E_c^{\max} - E_c^{\min}$)。

在建立模型上，我們假設微晶矽的晶粒相同，即大小、材料特性等皆相同方便設計，而晶粒是來自結晶矽的顆粒組合成，所以具有部分的結晶矽材料特性；另外，晶界是晶粒間的接面，可以視為存在非晶矽相中，並具有大量的缺陷，下表為微晶矽薄膜模型的參數表，參考論文 [29-31]：

參數	晶粒	晶界
厚度 (nm)	75	3
遷移率隙 (eV)	1.20	1.60
電子/電洞遷移率($\text{cm}^3\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	40/4	10/1
摻雜濃度(cm^{-3})	vary	—
等效能態密度 $N_C/N_V(\text{cm}^{-3})$	$3 \times 10^{19} / 2 \times 10^{19}$	$2.5 \times 10^{20} / 2.5 \times 10^{20}$
帶尾能態:		
E_D and E_A (eV)	0.01/0.01	0.06/0.03
G_{AO} and G_{DO} ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	2×10^{20}	1×10^{21}
TSIG/ND(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}
TSIG/NA(cm^{-2})	1×10^{-17}	1×10^{-17}
TSIG/PD(cm^{-2})	1×10^{-17}	1×10^{-17}
TSIG/PA(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}
缺陷能態:		
E_{DONG} and E_{ACPG} (eV)	0.6/0.8	0.8/1.0
N_{DG} and N_{AG} (cm^{-3})	$3 \times 10^{16} / 3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{18} / 3 \times 10^{18}$
WSDSG and WDSAG (eV)	0.15/0.15	0.15/0.15
GSIG/ND(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}
GSIG/NA(cm^{-2})	1×10^{-16}	1×10^{-16}
GSIG/PD(cm^{-2})	1×10^{-16}	1×10^{-16}
GSIG/PA(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}

表 3-2. 微晶矽薄膜模型參數表

接著在微晶矽薄膜太陽能電池元件模型上的結構設計就和非晶矽薄膜太陽能電池類似，唯一比較不同的點在於微晶矽本身的缺陷遠小於非晶矽材料且不易受摻雜而提高缺陷，因此在模型考量上可以忽略 p/i 接面和 n/i 接面，但是由於微晶矽太陽能電池中的 I 型層需要很厚的厚度，在製程上需要很長時間，這期間容易造成 P 型層和 I 型層接面上的影響[32]，因此模型設計上仍把 p/i 接面納入考慮，如圖 3-16 所示。

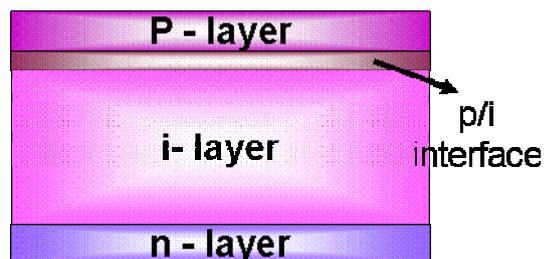


圖 3-16. 微晶矽薄膜太陽能電池模型

模擬分析上使用的參數除了量測數據外也參考其他論文資料[32-34]，下表為微晶矽太陽能電池模型的參數：

參數:	P-layer	p / i interface	i-layer	n-layer
厚度(nm)	20	3	1500	20
遷移率隙 (eV)	1.4	1.4	1.4	1.4
電子/電洞遷移率($\text{cm}^3\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	100/25	32/8	100/25	100/25
摻雜濃度 N_a or N_d (cm^{-3})	8×10^{17}			1×10^{19}
等效能態密度 N_c/N_v (cm^{-3})	$2 \times 10^{20} / 2 \times 10^{20}$	$2.5 \times 10^{20} / 2.5 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20} / 2 \times 10^{20}$	$2 \times 10^{20} / 2 \times 10^{20}$
電子親和力 (eV)	4	4	4	4
介電係數	11.9	11.9	11.9	11.9
光能隙 (eV)	1.2	1.2	1.2	1.2
帶尾能態:				
E_D and E_A (eV)	0.02/0.01	0.05/0.03	0.02/0.01	0.01/0.01
G_{AO} and G_{DO} ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	$4 \times 10^{21} / 4 \times 10^{21}$	$4 \times 10^{21} / 4 \times 10^{21}$	$4 \times 10^{21} / 4 \times 10^{21}$	$4 \times 10^{21} / 4 \times 10^{21}$
TSIG/ND(cm^{-2})	2×10^{-14}	1×10^{-14}	4×10^{-15}	1×10^{-15}
TSIG/NA(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}	4×10^{-17}	1×10^{-17}
TSIG/PD(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}	4×10^{-17}	1×10^{-17}
TSIG/PA(cm^{-2})	2×10^{-14}	1×10^{-14}	4×10^{-15}	1×10^{-15}
缺陷能態:				
N_{DG} and N_{AG} (cm^{-3})	$5 \times 10^{16} / 1 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{17} / 3 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{16} / 2 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{14} / 6 \times 10^{16}$
E_{DONG} and E_{ACPG} (eV)	0.6/0.8	0.7/0.9	0.7/0.9	0.7/0.9
WSDSG and WDSAG (eV)	0.15/0.15	0.15/0.15	0.15/0.15	0.15/0.15
GSIG/ND(cm^{-2})	2×10^{-14}	1×10^{-14}	4×10^{-15}	1×10^{-15}
GSIG/NA(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}	4×10^{-17}	1×10^{-17}
GSIG/PD(cm^{-2})	1×10^{-15}	1×10^{-15}	4×10^{-17}	1×10^{-17}
GSIG/PA(cm^{-2})	2×10^{-14}	1×10^{-14}	4×10^{-15}	1×10^{-15}

表 3-3. 微晶矽太陽能電池模型參數表

第四章 模擬結果與討論及實驗比較

為了可以分析及優化我們的矽基薄膜太陽能電池模型，並能應用在實際製程上，因此在模型設計上會先初步提出改變這些參數在製程上的原因及可能使元件獲得哪些改善，接著，透過模擬的分析，可以從模擬資訊來假定一些推測，最後由模擬成果來驗證在模型設計前的想法以及從資訊推得的假設的正確性：

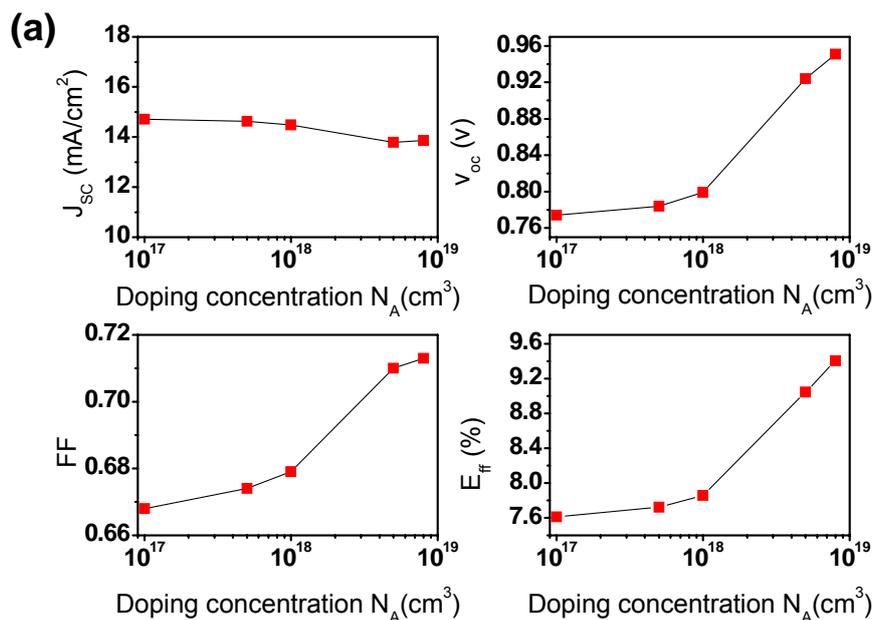
4-1 非晶矽薄膜太陽能電池

1. 理想化變摻雜濃度：

原因— 製程上，N 型層及 P 型層摻雜濃度是影響一個元件效率的主要因素，一般而言，通入大量的摻雜氣體對於改善元件效率是可行的，模型可以有助於了解摻雜濃度對效率的影響性質到底有多高，因此將此製程參數利用數值分析的結果呈現出來。

模擬— 為了初步方便分析，只分別改變了 P 型層和 N 型層的摻雜濃度並固定其他的模型參數，參數變動範圍在 $N_A, N_D = (1 \times 10^{17} (\text{cm}^{-3}) \sim 8 \times 10^{18} (\text{cm}^{-3}))$ 之間，不設定過高的參數是考慮在實際製程上過量的摻雜氣體會影響薄膜的形成。

結果— 從圖 4-1 可以很清楚知道不管是 N 型層和 P 型層，透過提高摻雜濃度都可以提高了元件的 FF，另外也能提高 P 型層摻雜還能提高元件的開路電壓。以上的模擬是假設 N 型層和 P 型層的缺陷是固定不變的，是最理想的摻雜情況。



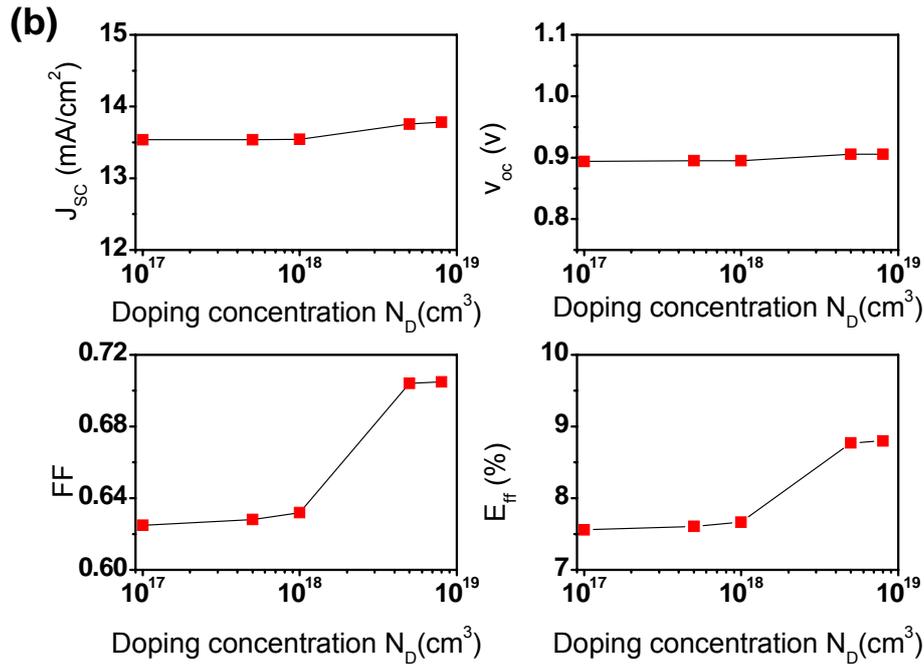


圖 4-1. 改變非晶矽薄膜太陽能電池(a)P 型層 (b)N 型層 的摻雜濃度的 IV 圖

2. 實際變摻雜濃度:

原因— 實際製程中有不少論文[35-36]提到缺陷可能會隨著摻雜濃度提升而增加,在2-2節也有提到過,如果考慮到了這項因素的話對我們實際上的元件優化是否會有一種摻雜濃度上限制存在呢,這是一個不能忽視並值得分析的細節。

模擬— 這次的變摻雜濃度上同時也給予相當程度的缺陷能態改變,在設計上的表格如表4-1所示,隨著摻雜濃度提高缺陷也提高,原本存在P型層和N型層上的兩種型態的缺陷能態比例原本就不同,因此改變的類型數量在N和P就不一樣。

摻雜濃度, $N_A(\text{cm}^{-3})$	缺陷:NDG/NAG(cm^{-3})	摻雜濃度, $N_D(\text{cm}^{-3})$	缺陷:NDG/NAG(cm^{-3})
1×10^{17}	$1 \times 10^{17}/1 \times 10^{15}$	1×10^{17}	$1 \times 10^{15}/1 \times 10^{17}$
5×10^{17}	$2 \times 10^{17}/1 \times 10^{15}$	5×10^{17}	$1 \times 10^{15}/2 \times 10^{17}$
1×10^{18}	$1 \times 10^{18}/1 \times 10^{16}$	1×10^{18}	$1 \times 10^{16}/1 \times 10^{18}$
5×10^{18}	$2 \times 10^{18}/1 \times 10^{16}$	5×10^{18}	$1 \times 10^{16}/2 \times 10^{18}$
8×10^{18}	$2.6 \times 10^{18}/1 \times 10^{16}$	8×10^{18}	$1 \times 10^{16}/4 \times 10^{18}$

表 4-1. 不同摻雜濃度改變對應到的缺陷濃度

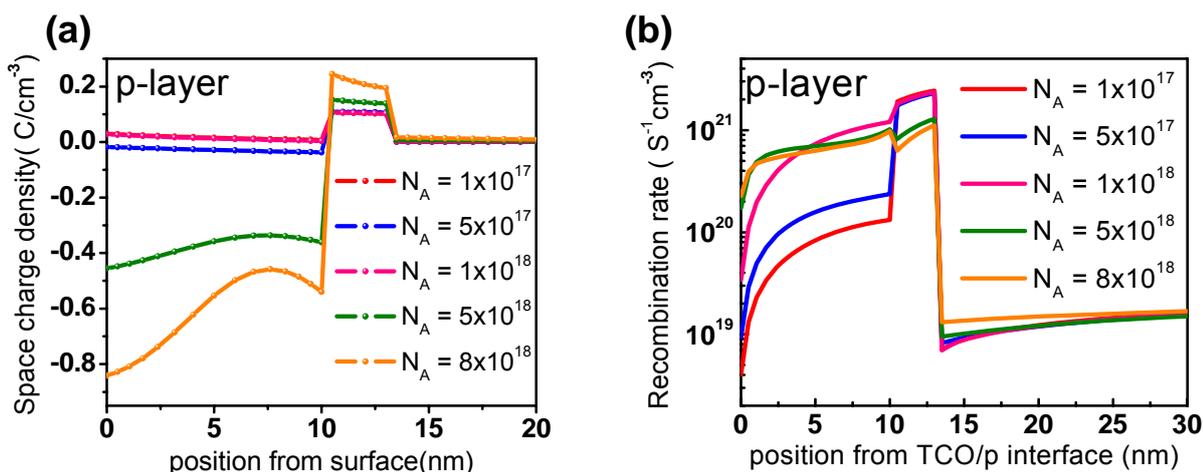


圖 4-2. 改變 P 型層摻雜濃度時 P 型層和 P/i 接面的(a)空間電荷(b)復合速率分佈

由模擬的資訊得知，首先隨著 P 型層摻雜的提高，可以很明顯的看到圖 4-2(a)上的空間電荷在 P 型層越來越負而在 P/i 接面越來越正，這是當摻雜進去的能階順利解離時留在 P 型層上的負離子造成負的空間電荷而自由電洞因擴散關係在 P/i 接面被大量缺陷捕捉所產生正的空間電荷形成，這樣的結果會產生更強的接面電場，推斷可以增加元件的開路電壓。另外圖(b)因缺陷產生的關係而在 P 表面造成的大量的復合肯定會對元件的短路電流造成一些衝擊。跟著從模擬的資訊同樣可以得到 N 型層的空間電荷和復合情形，圖 4-3(a)一樣可以看到在 n/i 接面上有一樣的空間電荷變化趨勢，由隨著增加雜質解離剩下的正離子以及被接面缺陷捕捉的自由電子造成的結果，可是和 P 型層相比，空間電荷的變化不是那麼明顯，這和電子的遷移率造成的擴散長度增加可能也有關係，比較不容易被捕捉；另一方面在 N 型層的復合速率變化量也沒 P 型層明顯，雖然在 N 型層的復合速率值是比 P 型高，但變化的階級(order)卻比較低且又位於照光底面，由這兩者的結果推測，在 N 型層的摻雜變化對元件的影響可能尚不及 P 型層的影響。

結果一 圖 4-4 計算結果可以獲得驗證，在實際的狀況下短路電流是會因缺陷的影響而有下降的問題，而開路電壓則是和理想狀況下一樣都會上升。從圖 4-3 另外透露出一個訊息： $N_A=1 \times 10^{18}$ 的開路電壓是下降而非提高，這是模擬在選定缺陷上和摻雜比例提升不同而導致，因此很明顯的指出在摻雜上同時產生的缺陷多寡也會影響到元件的開路電壓，如果在製程上沒有控制好摻雜的品質，不但沒有提升反而還會降低元件效率，

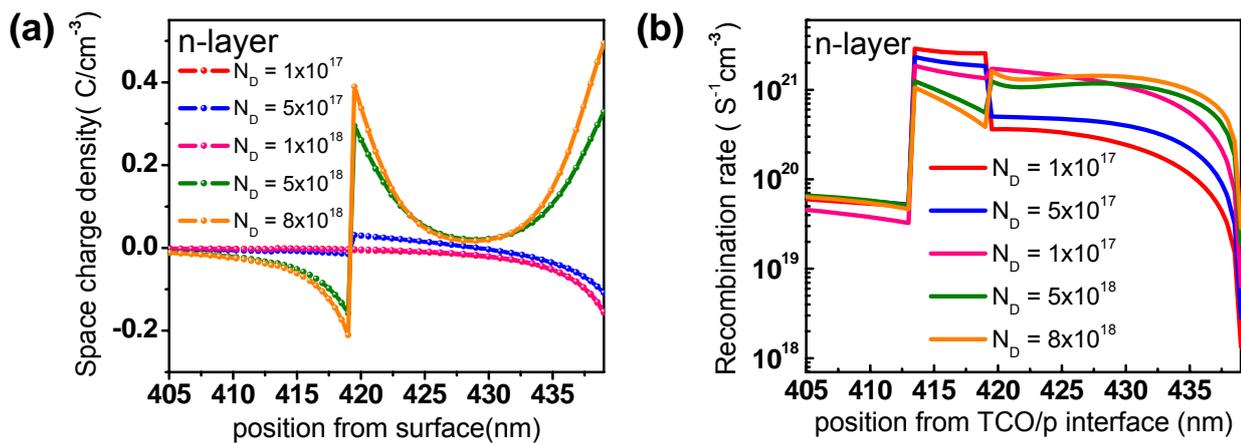


圖 4-3 變 N 型層摻雜濃度時 N 型層和 N/i 接面的(a)空間電荷(b)復合速率分佈圖

由模擬結果的圖 4-5 可以看到在改變 N 型層的摻雜濃度下對效率各個相關數值都沒有明顯的變化。因此可以預知在製程摻雜上的優化以 P 型層為主。

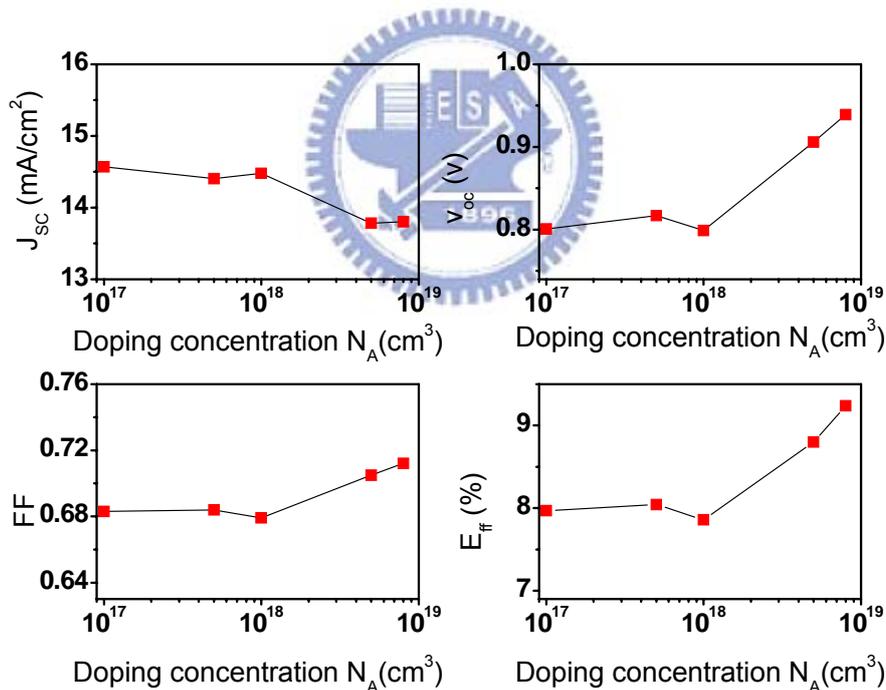


圖 4-4 變非晶矽薄膜太陽能電池 P 型層摻雜濃度並考慮摻雜引起缺陷的效應的 IV 圖

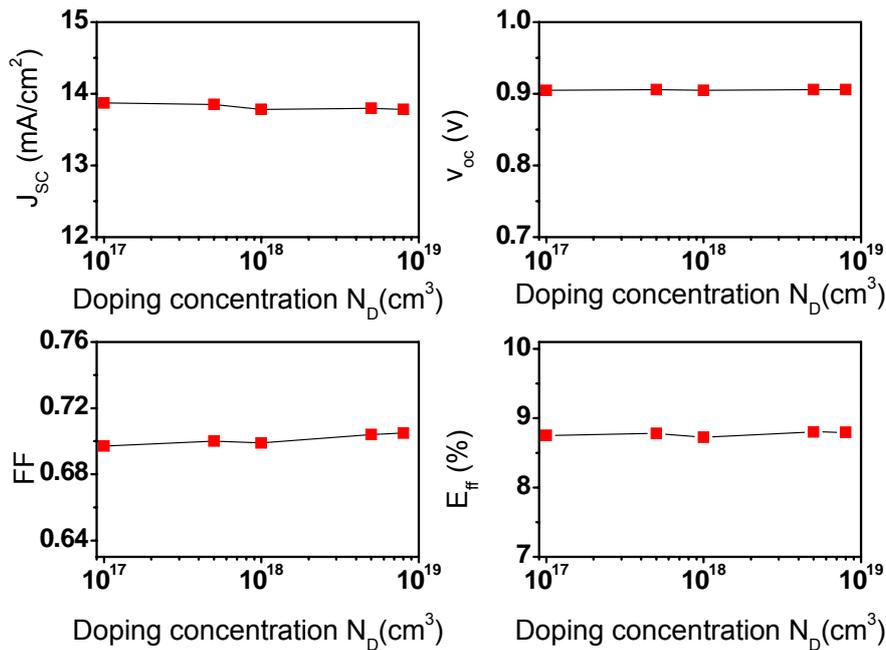


圖 4-5 變非晶矽薄膜太陽能電池 N 型層摻雜濃度並考慮摻雜引起缺陷的效應的 IV 圖

3. 元件的劣化:

原因— 太陽能電池 P 型層和 N 型層在製程上發生問題而導致品質劣化的情況下，基本上都會對元件的短路電流和開路電壓造成傷害，但是要如何從量測到的 IV 曲線圖來得知主要在哪一區域造成影響是非常的困難，如果事先透過模擬來預知每個區域的劣化對元件效率主要產生什麼樣的影響，那在製程上的分析會是一件省時的事。

模擬— 以往論文提到量測帶電態缺陷的資訊，在 P 型層會具有大量的類施體缺陷存在，遠高於類受體缺陷；相反的 N 型層則是具有大量的類受體缺陷，遠多於類施體缺陷，所以參數設計上我們給予 P 型層更多的類施體缺陷密度(符號 NDG)而給予 N 型層更多的類受體缺陷密度(符號 NAG)，然後不去變動模型其他的參數，直觀的去觀察缺陷對效率的影響性。從模擬的資訊可以得到在圖 4-6(a)上，由於 P 型層位於照光面的上頭，照光時短波長的光容易先在 P 型層被吸收產生電子電洞對，所以當 P 型層劣化時容易造成該處大量的電子電洞對復合，而也提高了吸收層上的復合，大幅減少電池的光電流，圖 4-6(b)能帶圖顯示著在大量缺陷的影響下造成能帶在和 TCO 介面處彎曲，在價帶地方的傾斜反而提供了自由電洞一些推力，提升些微的收集率。可以猜測在高劣化的 P 型層初期可能元件的短路電流下降不是那麼明顯，而能帶的傾斜度可以看出了開路電壓的下降；N 型層的劣化影響從圖 4-7(a)的復合程度看來

其值沒有 P 型層這麼高，因為位於照光底處的緣故，在 N 型層上照光產生的電子電洞對數量本就比在 P 型層來的低，所以可以推斷 N 型層造成的光電流損耗較低一些，在圖 4-7(b)的能帶圖上大量缺陷造成了能帶平緩，且也有因缺陷產生了能帶彎曲的現象，但這麼大的彎曲程度代表該處電場非常的大，彌補了之前電壓差(即電場對路徑積分值)低的關係，使得元件的開路電壓可能沒有影響的很嚴重。

結果— P 型層的劣化對元件的開路電壓和短路電流皆有影響驗證了剛剛的模擬資訊且對於在 $NDG = 8 \times 10^{18}$ 的短路電流竟然高於 $NDG = 4 \times 10^{18}$ 的情況，更確定了能帶彎曲的影響確實在初期降低光電流損失；在 N 型層的 IV 曲線上看得出其劣化相當於提高了元件的等效串聯電阻效果，降低短路電流，但對開路電壓沒什麼影響，同樣地也驗證了模擬時的推測。從這裡兩種不同模擬結果可以得知在實際 IV 量測上我們能很清楚分辨出 P 和 N 型層造成的效率劣化。

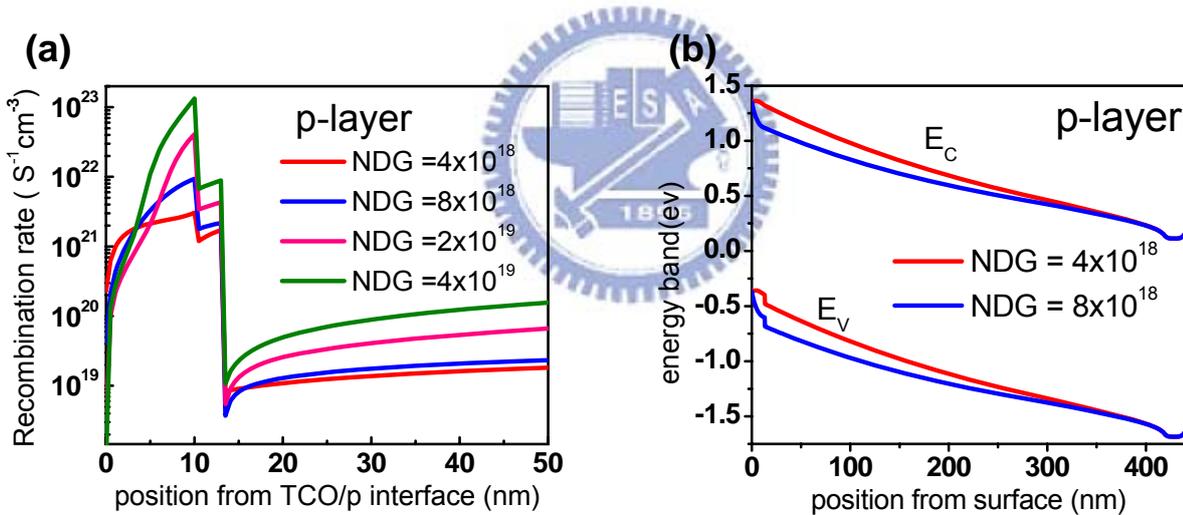


圖 4-6. 非晶矽薄膜太陽能電池 P 型層在不同劣化程度下的(a)電子電洞復合(b)能帶圖

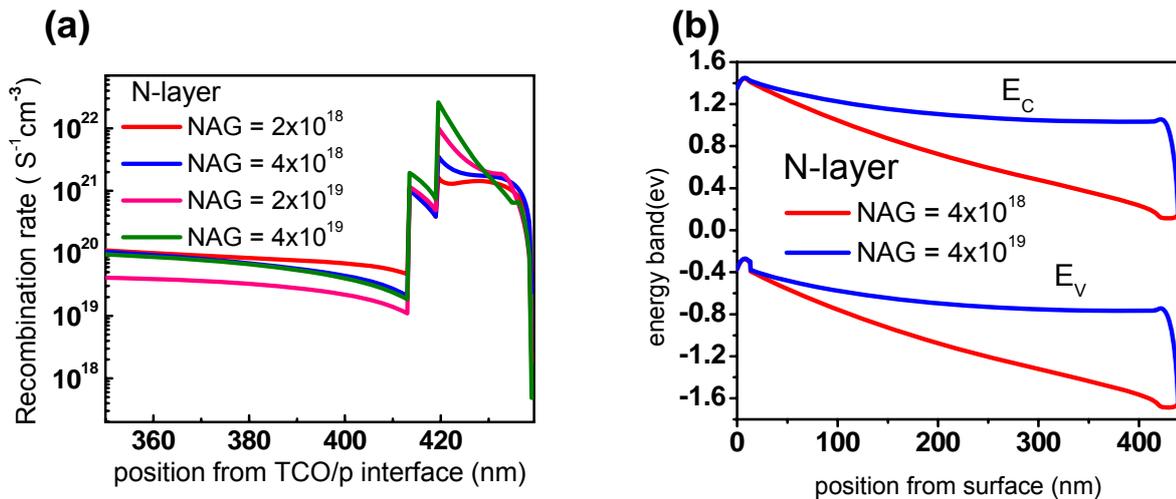


圖 4-7. 非晶矽薄膜太陽能電池 N 層在不同劣化程度下的(a)電子電洞復合(b)能帶圖

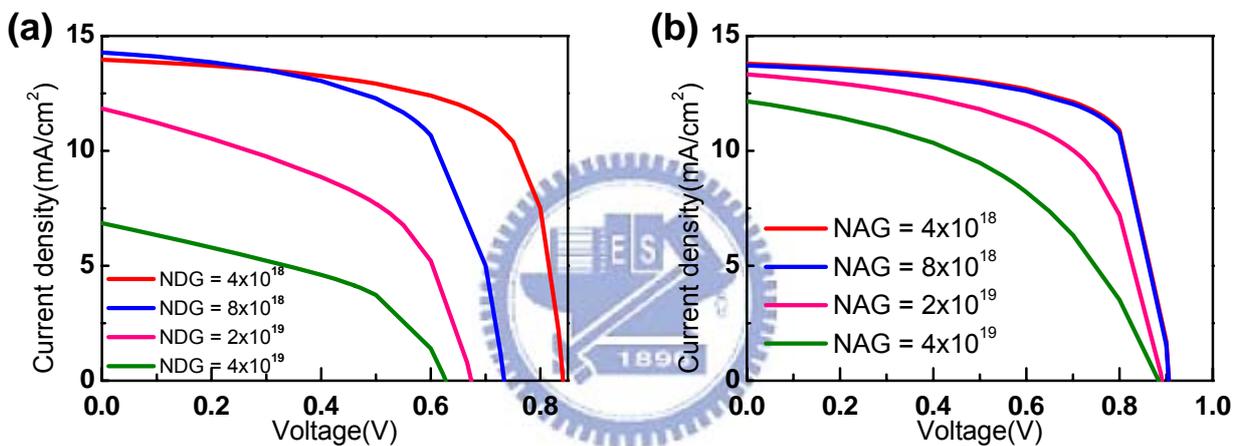


圖 4-8. 非晶矽薄膜太陽能電池(a)P 型層 (b)N 型層 在製程上劣化對元件效率 IV 的影響圖

4. 元件的厚度：

原因— 在製程上我們元件的 N 型層和 P 型層的厚度已經是固定的，但在吸收收層(I 型層)上的最佳厚度調變仍需要琢磨，一個最佳的吸收層是恰可以達到最好的光吸收和載子收集率，然而提高吸收層厚度會有提高光吸收但也同時提高載子的復合，在兩相權衡之下必有一個恰當的厚度可以達到最高效率，這個厚度則需要透過模擬來找出。

模擬— 設計上只變動模型吸收層的厚度，其他參數固定，製程上一般吸收層薄膜的厚度不會超過 500nm，所以設計變動範圍在 200~450nm 之間，從模擬資訊可以得到圖 4-9(a)的 QE 資料，增加了吸收層厚度對於光波長在 500~750nm 之間的 QE 有提升的幫助，但反觀 4-9(b)同時也會增加載子的復合機率，這樣表示元件的短路電流可以隨著吸收層厚度提高而增加但

會減少了元件電路的載子收集。

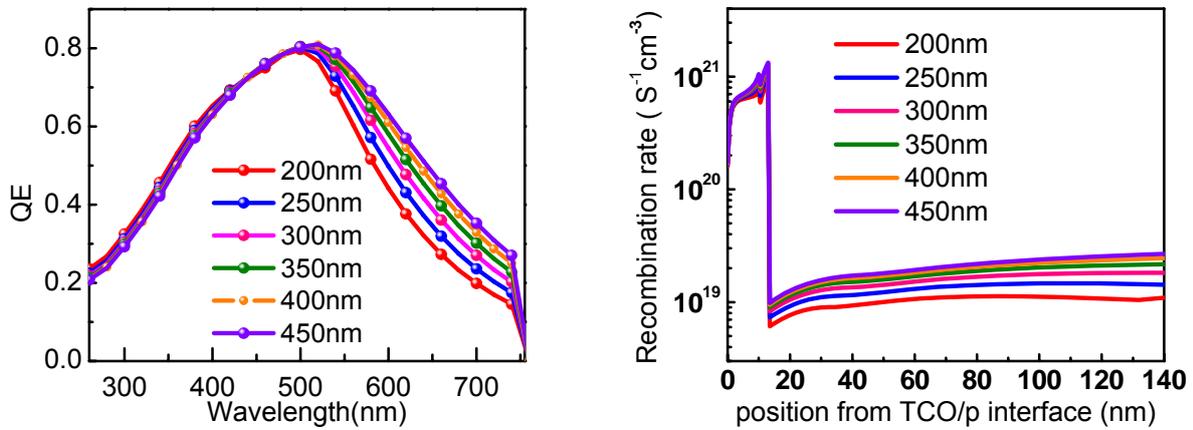


圖 4-9. 變化非晶矽薄膜太陽能電池 I 型層厚度的(a)QE 圖 (b)復合速率分佈

結果—圖 4-10 可以看到增加 I 型層的厚度對於元件短路電流可以有提升的幫助，但是同時也會有降低載子收集率的問題，導致 FF 下降(見表 4-1)，驗證了剛剛的模擬資訊。因此當短路電流的貢獻開始低於 FF 的劣化時，元件的效率也跟著下降，而模擬的結果是吸收層厚度 400nm 時可以得到最高的效率。

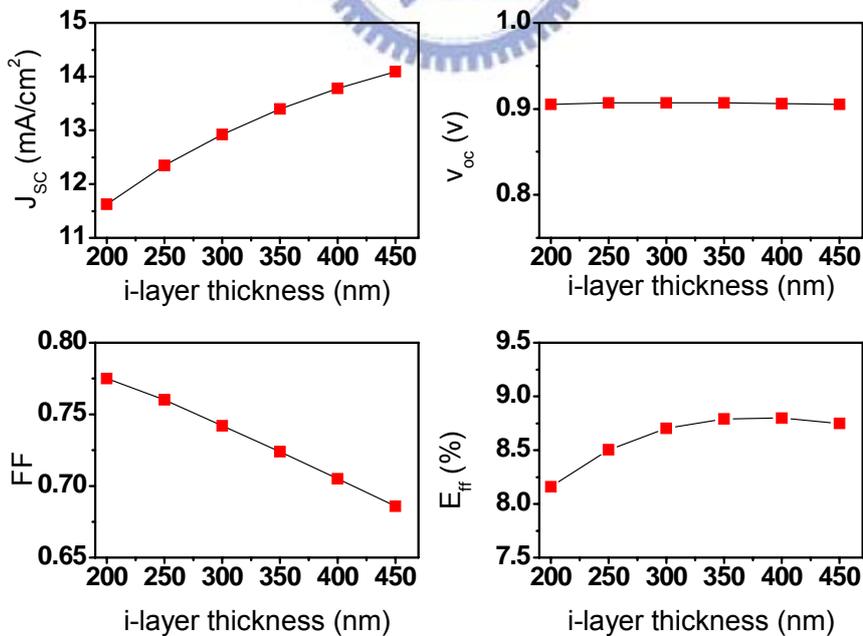


圖 4-10. 變化非晶矽薄膜太陽能電池 I 型層厚度的 IV 圖

5. 吸收層的優化:

原因— 在製程上會有因為製程氣體比例不同的情形，使產生的吸收層擁有不同的光能隙值，對應到的能隙也會有所改變，同樣地，這對於元件效率也有一定的影響，吸收層厚度如前一模擬討論到，過高會造成 FF 嚴重劣化；而能隙的提升雖然可以提高元件的開路電壓，但相對的會減少光吸收的範圍，要在這兩者之間找到平衡點時不容易。對此，我們同時分析吸收層厚度和其遷移率隙的關係，找出對製程最好的設計參數

模擬— 設計上除了上述的厚度變化從 200~450nm，也將遷移率隙從 1.6 變動至 1.8eV，這些變動皆符合非晶矽薄膜的特性，

結果— 分析出的結果如下圖所示，要達到高效率 8.85% 以上的非晶矽薄膜太陽能電池結構製程範圍需座落在吸收層厚度 325~425nm 附近而能隙要能控制在在 1.72~1.74eV 之間，可見要製作出一個高效率的薄膜太陽能電池結構的製程參數範圍非常狹隘。

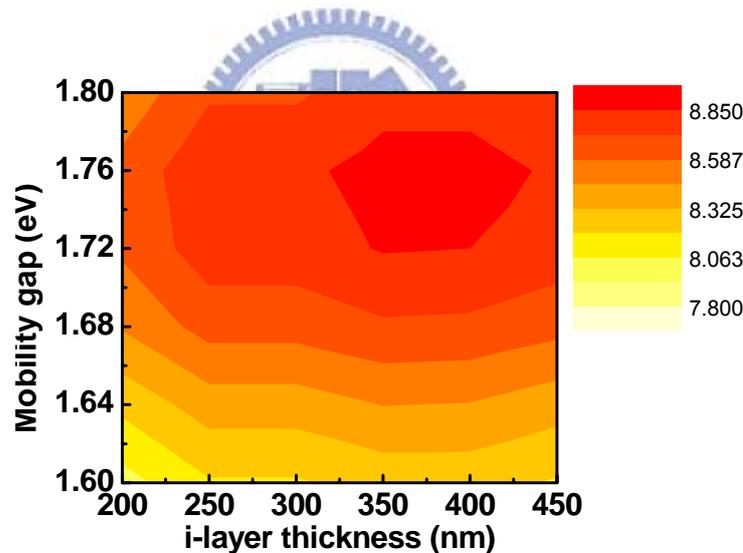


圖 4-11. 變化非晶矽薄膜太陽能電池 I 型層厚度和能隙的雙變數元件效率分布圖

6. P 型層和 TCO 間的位障勢, Φ_{b0} :

原因— 在第三章 AMPS-1D 介紹有提到過前接面金屬的功函數 = $\Phi_{b0} + \chi$ ，而這裡指的是 TCO 的功函數，TCO 的材料選定如 S_nO_2 、ITO 或是在製程上的環境不同皆會影響到功函數，為了進一步了解功函數大小對元件的影響性如何，而在模型上改變 Φ_{b0} 來間接觀察功函數的影響。

模擬— 在模型上改變 Φ_{b0} 的範圍從0.9到1.4eV並不去變動其他參數，根據公式所對應到的功函數值在4.7~5.2eV，由圖4-12(a)整體元件的電場圖可以發現，在P型層區域附近的電場峰值是最高的，這是因為模型設計上吸收層本身具有輕微的N型摻雜，造成P/I 界面處的電場強度很高，容易左右元件的開路電壓。

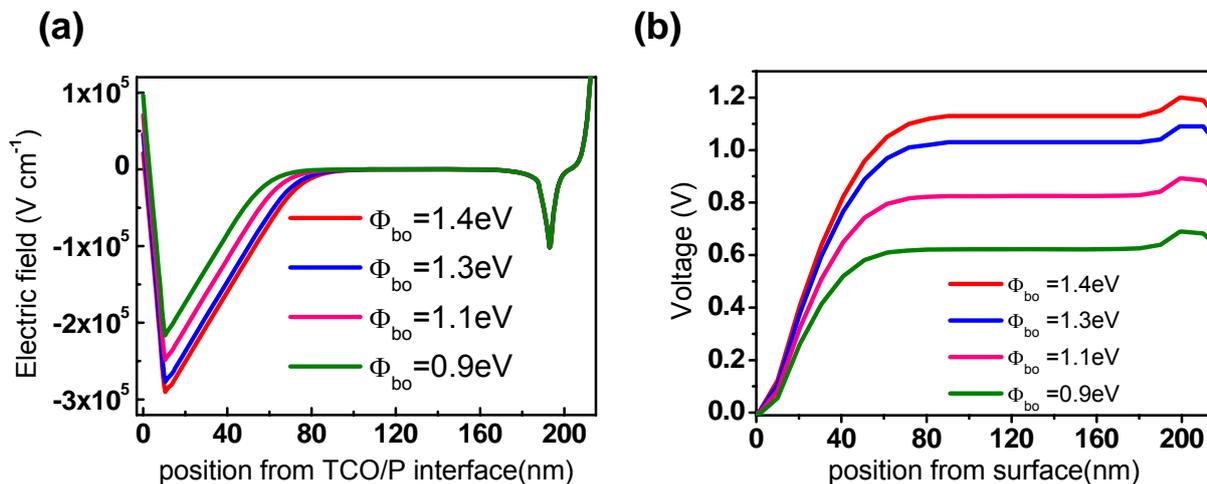


圖 4-12. 變化非晶矽薄膜太陽能電池 Φ_{b0} 的(a)電場圖(b)元件內部電壓差值

當在 Φ_{b0} 較低即低功函數的情況下可以得到一個推測，根據 $\Phi_{b0} = E_C - E_f(x=0)$ 的公式可以知道越低的值代表表面越接近N型，因此P型層和TCO接觸面會上產生一個能帶彎曲的情況，造成正的電場如圖4-12(a)X=0所示，影響到P/I的界面電場，所以越低的 Φ_{b0} 會有越低的界面電場，通過對這些路徑對電場作積分，能夠得到圖4-12(b)元件內部的電壓差值。根據電壓差值隨 Φ_{b0} 降低而減少以及P/i界面電場變弱的資訊推測低的TCO功函數會導致元件開路電壓以及短路電流都變差。

結果— 我們的推測從圖4-13的模擬結果可以得到驗證，隨著 Φ_{b0} 的減少，對短路電流和開路電壓都呈現劣化作用，另外同時也降低了FF，可見越高的功函數越能獲得更高的元件效率，但礙於製程溫度對非晶矽薄膜的影響，需要慎重的選擇TCO製程方式或材料。

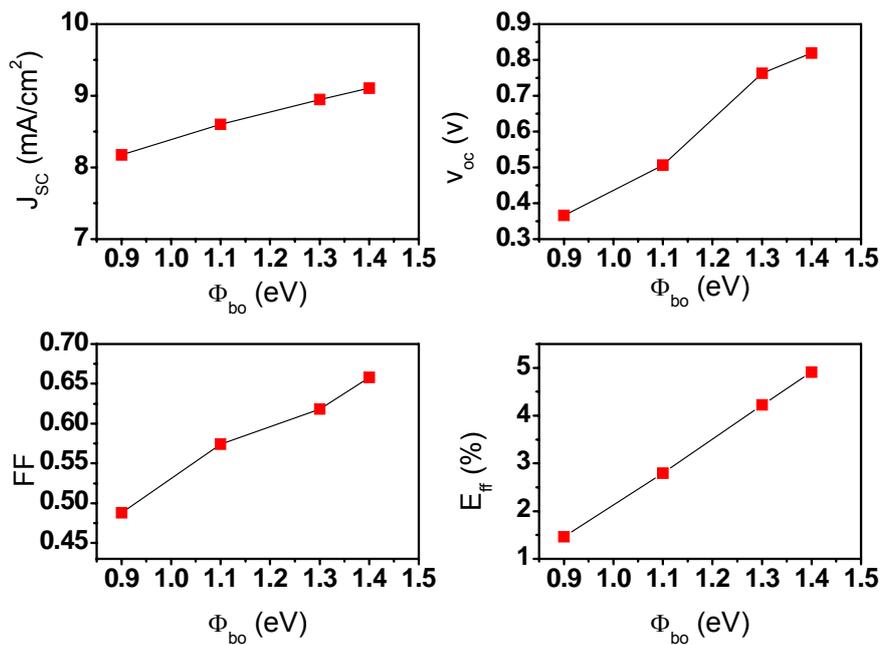


圖 4-13. 變化非晶矽薄膜太陽能電池 P 型層和 TCO 的位障勢對 IV 曲線圖

7. P 型層 a-SiC:H:

這裡的模擬成果主要分為 a. 使用 P 型層 a-SiC:H 和 b. 續 a 再使用緩衝層介於 p/I 界面。

a.

原因一 在製程上非晶矽薄膜太陽能電池的 P 型層可以用 a-SiC:H 的材料去取代原本 a-Si 材料，因為其材料特性具有較高的光能隙，可以減少光在 P 型層的吸收，有作為窗戶層的作用，並且可以提升元件的開路電壓，我們要利用 AMPS 來驗證使用這種材料確實可以提升元件效率。

模擬一 下表為 P 型層 a-SiC:H 的參數表，來源參考一些論文[37,38]，最主要的參數變動就提高 E_D 和 E_A 值，因為 a-SiC 原子間的排列較 a-Si 不規則，在實驗量測上具有較大的 Urbach energy[39]，即尾態傾斜度會較高。另一項主要變動為提高能隙，最後把原來的 P 型 a-Si:H 改用 a-SiC:H 取代。

材料	參數					
a-SiC:H			帶尾能態		缺陷能態	
	NA(cm ⁻³)	5x10 ¹⁹	E _D (eV)	0.12	NDG(cm ⁻³)	3x10 ¹⁹
	ND(cm ⁻³)		E _A (eV)	0.07	NAG(cm ⁻³)	3x10 ¹⁷
	E _G (eV)	1.9	GDO(cm ⁻³ eV ⁻¹)	4x10 ²¹	EDONG(eV)	1
	NC(cm ⁻³)	2.5x10 ²⁰	GAO(cm ⁻³ eV ⁻¹)	4x10 ²¹	EACPG(eV)	1.2
	NV(cm ⁻³)	2.5x10 ²⁰	TSIG/ND(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁶	WDSAG(eV)	0.08
	CHI	3.89	TSIG/NA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁷	WSDSG(eV)	0.15
	EPS	11.9	TSIG/PD(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁷	GSIG/ND(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁴
	μ _n (cm ³ V ⁻¹ s ⁻¹)	10	TSIG/PA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁶	GSIG/NA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵
	μ _p (cm ³ V ⁻¹ s ⁻¹)	1			GSIG/PD(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵
	E _{opt} (eV)	2			GSIG/PA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁴

表 4-3. P 型層 a-SiC:H 參數表

結果— 圖 4-14(a)比較了使用 P 型層 a-SiC 前後的效率圖，利用 a-SiC:H 確實提昇了開路電壓，並且如圖 4-14(b)所示有改善吸收層的吸收，提高 400~600nm 波段之間的 QE。對元件效率有提升的幫助，印證了製程上使用這種材料的優點，但缺點是因材料特性關係，降低了短波長的 QE。

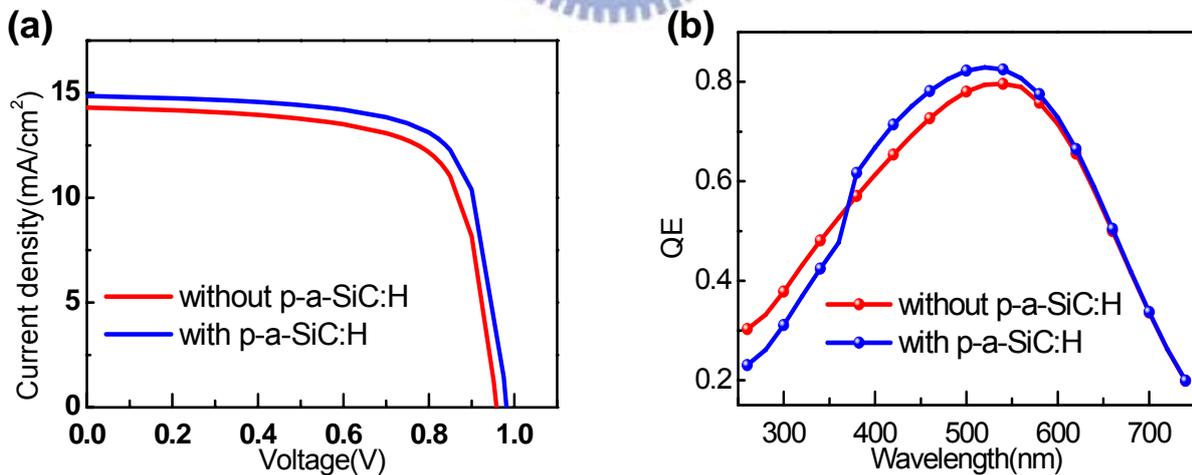


圖 4-14. 比較 P 型層 a-Si:H 和新材料 a-SiC:H 對元件的(a)IV 曲線圖(b)QE 圖

b.

原因— 雖然使用 a-SiC:H 取代了 P 型層的 a-Si 有助於增加元件效率，但卻犧牲掉短波

長的 QE，因此在製程上會另外設計了緩衝層(buffer layer)用來減少 I 型層和 P 型 a-SiC:H 接面的缺陷[40]，改善短波段 QE 減少的缺點，增加元件效率。我們認為這一種想法可以透過 AMPS 模擬來驗證其可行性。

模擬— 在緩衝層的模型設計上，根據文獻[40]使用的材料一樣採用 a-SiC:H，緩衝層本身為具輕微 P 型摻雜的 a-SiC:H 層，這麼做的原因是因為在輕微的 P 型摻雜之下通入同樣的甲烷，其實驗量測的 urbach energy 較不會有這麼高的值[39]，也比較適合用在緩衝層上，參數表可見表 4-3，設計好之後取代掉原本的接面缺陷層，並將厚度改成 5nm 以符合實際製程的值。

結果— 從圖 4-15(a)使用緩衝層後的 QE 結果可以發現有改善原本短波長 QE 降低的問題，而且圖 4-15(b)可以明顯看到對元件轉換有提升的效果，且和文獻[40]的結果相同，驗證了在 P 型層上使用緩衝層的可信度，這個模型將助於日後在 P-a-SiC:H 製備上優化。

材料	參數					
a-SiC:H			帶尾能態		缺陷能態	
	NA(cm ⁻³)	6x10 ¹⁶	E _D (eV)	0.05	NDG(cm ⁻³)	1.3x10 ¹⁶
	ND(cm ⁻³)		E _A (eV)	0.02	NAG(cm ⁻³)	1.3x10 ¹⁶
	E _G (eV)	1.85	GDO(cm ⁻³ eV ⁻¹)	1x10 ²¹	EDONG(eV)	0.86
	NC(cm ⁻³)	2.5x10 ²⁰	GAO(cm ⁻³ eV ⁻¹)	1x10 ²¹	EACPG(eV)	1.06
	NV(cm ⁻³)	2.5x10 ²⁰	TSIG/ND(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵	WDSAG(eV)	0.15
	CHI	3.80	TSIG/NA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁷	WDSAG(eV)	0.15
	EPS	11.9	TSIG/PD(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁷	GSIG/ND(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁴
	μ _n (cm ³ V ⁻¹ s ⁻¹)	20	TSIG/PA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵	GSIG/NA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵
	μ _p (cm ³ V ⁻¹ s ⁻¹)	2			GSIG/PD(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵
	E _{opt} (eV)	1.82			GSIG/PA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁴

表 4-4. 緩衝層 a-SiC:H 參數表

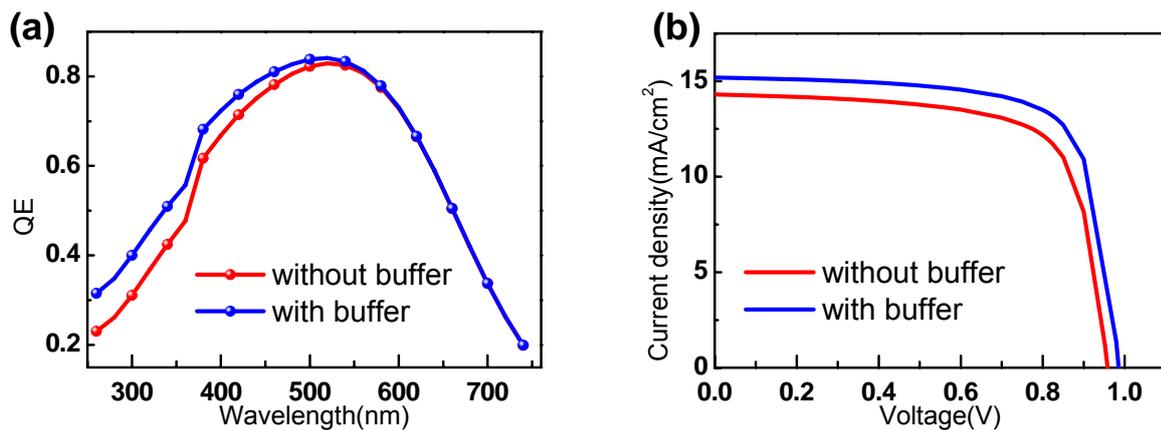


圖 4-15. 比較在 P/I 接面間使用緩衝層前後的(a) QE 圖 (b) IV 曲線圖

5. I 型層 a-SiGe:H

原因一 另一種非晶矽合金材料 a-SiGe:H 也廣被大家所利用，因為其本身對 350 到 800nm 的光波段具有較 a-Si:H 高的吸收，如圖 4-16 分別為實驗上 a-Si:H 和 a-SiGe:H 利用 NK 薄膜測厚儀得到的消光係數轉換的吸收譜，a-SiGe:H 括號內分別為通入 SiH₄、GeH₄、H₂ 的比例，明顯的比 a-Si:H 有較高的吸收，而且配合通入氣體的比例可以降低 a-SiGe:H 薄膜光能隙，所以常被拿來用做吸收層，為了清楚了解 a-SiGe:H 吸收層在不同能隙上對元件效率的影響，需要利用模型做變動吸收層的能隙。

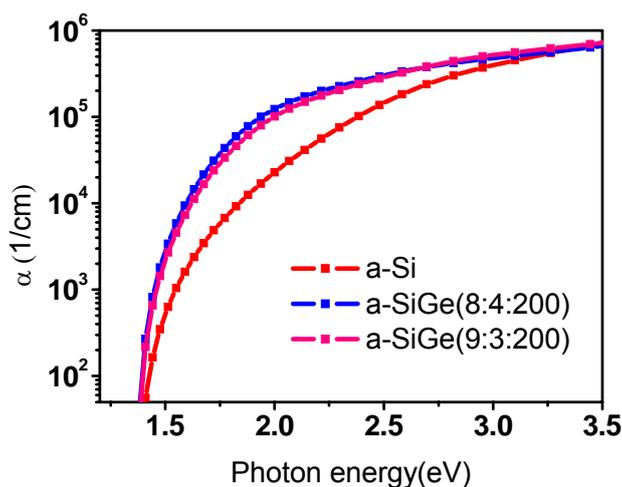


圖 4-16. a-Si:H 和 a-SiGe:H 薄膜的吸收譜

材料	參數					
a-SiGe:H			帶尾能態		缺陷能態	
	NA(cm ⁻³)		E _D (eV)	0.05	NDG(cm ⁻³)	5x10 ¹⁶
	ND(cm ⁻³)	3x10 ¹⁵	E _A (eV)	0.02	NAG(cm ⁻³)	5x10 ¹⁶
	E _G (eV)	1.5	GDO(cm ⁻³ eV ⁻¹)	1x10 ²¹	EDONG(eV)	0.9
	NC(cm ⁻³)	2.5x10 ²⁰	GAO(cm ⁻³ eV ⁻¹)	1x10 ²¹	EACPG(eV)	1.1
	NV(cm ⁻³)	2.5x10 ²⁰	TSIG/ND(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵	WDSAG(eV)	0.12
	CHI	3.80	TSIG/NA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁷	WDSDG(eV)	0.12
	EPS	11.9	TSIG/PD(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁷	GSIG/ND(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁴
	μ _n (cm ³ V ⁻¹ s ⁻¹)	20	TSIG/PA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵	GSIG/NA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵
	μ _p (cm ³ V ⁻¹ s ⁻¹)	2			GSIG/PD(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁵
	E _{opt} (eV)	1.34			GSIG/PA(cm ⁻²)	1x10 ⁻¹⁴

表 4-5. I 型層 a-SiGe:H 參數表

模擬— 表 4-4 是吸收層 a-SiGe:H 的參數表[38]，為了方便分析，模型設計變動 a-SiGe:H 的能隙而不影響 I 型層的缺陷，即製程理想狀態，能隙變動範圍從 1.4eV 到 1.7eV，因為一般製程上很難將 a-SiGe:H 的能隙再降到 1.4eV 以下。實際製程中，降低能隙需要通入較多的 GeH₄ 氣體，會造成吸收層的缺陷提高，因而我們另外設計需要考慮能隙和缺陷的關係的模型來觀察和理想製程下的差別，設計上參考了一些文獻[41]來對不同能隙對應的缺陷去做修正。

結果— 比較下圖(a)和(b)可以發現製程理想狀態下和考慮缺陷的模型模擬結果趨勢相近，低能隙吸收層具有很好的短路電流而高能隙則有很好的開路電壓，唯一不同的 FF 是吸收層缺陷能態有無考慮進去所影響。圖(a)和(b)共同的結論是吸收層能隙越大下所獲得的元件效率越高，因此在任何情況下單一接面的 a-SiGe:H 太陽能薄膜電池不用做到很低的能隙即擁有高轉換效率，而文獻實驗結果比較附在表 4-4 上，可以看出模擬結果和實驗具高度相似性。

我們也將 a-Si:H 和 a-SiGe:H 的模型 QE 圖和實際 QE 量測去比對，見圖 4-18，可以看到在 700nm 後面的波段 QE 有相同的趨勢，目前我們在製程實驗上的 a-SiGe:H 薄膜太陽能電池屬剛起步狀態，藉由之後製程逐漸優化下，未來將有達到和模型相同趨勢的可能性。

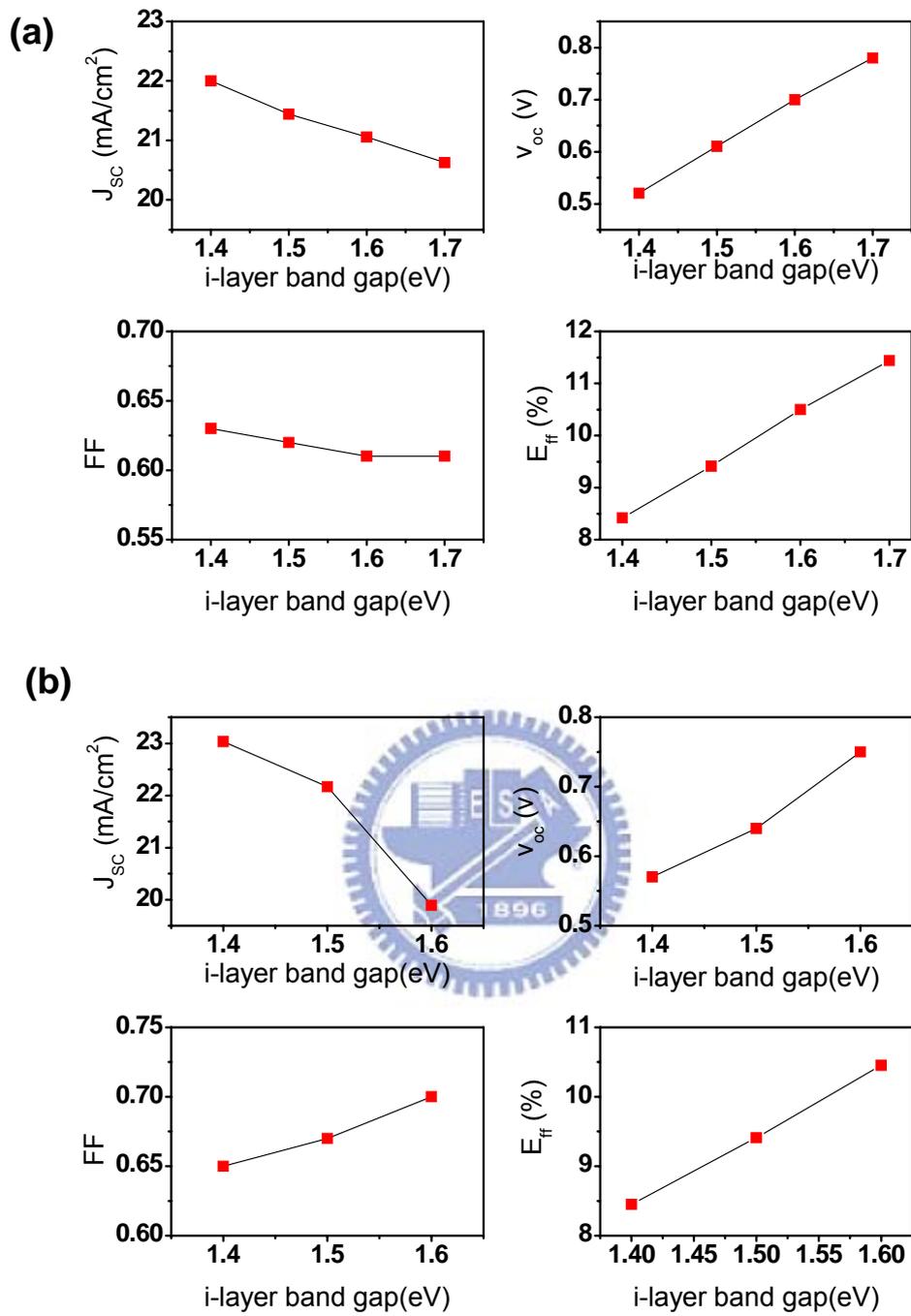


圖 4-17. a-SiGe:H 薄膜太陽能電池改變其遷移率隙在(a)不考慮缺陷(b)考慮缺陷的 IV 圖

模擬:遷移率隙	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF	$E_{ff}(\%)$
1.4eV	23.03	0.57	0.65	8.45
1.5eV	22.17	0.64	0.67	9.41
1.6eV	19.89	0.75	0.7	10.45
文獻:GeH ₄ 流量(sccm)				
5	23.91	0.58	0.66	9.15
4	23.42	0.63	0.67	9.89
2	19.85	0.77	0.7	10.7

表 4-6. 模擬分析和參考文獻的比較結果，我們利用改變 I 型層能隙大小去對應到製程上 GeH₄ 流量的不同，並修正缺陷態和帶尾態

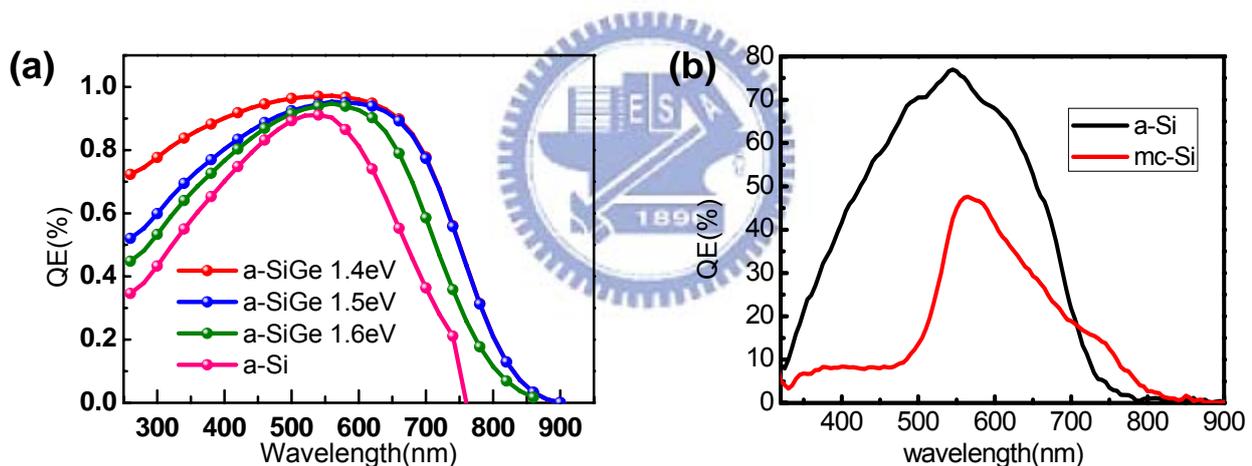


圖 4-18. a-SiGe:H 薄膜太陽能電池(a)數值分析(b)實驗量測的 QE 曲線圖

4-2 微晶矽薄膜太陽能電池

1. N 型和 P 型微晶矽薄膜

原因— 在第三章時提到，根據薄膜上的晶界所形成的位障勢會影響到薄膜的導電性，從文獻上[11]測得的薄膜電導性有一種由好轉壞的趨勢，而為了可以避免 N 型膜和 P 型膜的導電性太差，希望透過模型去驗證這項趨勢要在不同摻雜濃度下時可以也能夠呈現，有助於製程上的摻雜控制。

模擬— 第三章已介紹了我們設計的微晶矽薄膜上晶粒和晶界模型。參數的調變上我們個別對矽晶粒給于 $3 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 範圍的 N 型和 P 型摻雜濃度，從模擬資訊的能帶圖 4-19 可以看到，不同摻雜下的導帶對費米能階移動情形，透過這個資料可以推測晶界位障勢會有如何趨勢，對於位障勢的定義 $E_b = E_c^{\max} - E_c^{\min}$ 已在第三章時提到，這裡我們把它改寫成：

$$E_b = (E_c^{\max} - E_f) - (E_c^{\min} - E_f) \quad (4-1)$$

意即把它分離成個別對費米能階上的位置，當今天 E_c^{\max} 隨摻雜而產生的移動幅度比 E_c^{\min} 要來的小時，代表其跟費米能階的差值相對於 E_c^{\min} 跟費米能階的差值會越來越大，而位障勢就會變高。圖 4-19 可以看到在摻雜濃度較高的情況下 E_c^{\max} 移動幅度漸漸變小而 E_c^{\min} 移動幅度仍保持穩定，所以可以推測在高濃度下時晶界形成的位障勢會越來越高，我們可以假設一開始摻雜下，晶界上存在大量尚未被填滿的缺陷態，這些缺陷捕捉晶粒附近的自由電子，造成費米能階在晶粒上不會有較大的移動，而初期剛形成的位障勢高度不是很高，仍然可以讓不少自由電子存在於晶界中，使得晶界上導帶 E_c^{\max} 仍能向費米能階移動；當摻雜濃度不斷提高下，缺陷在單位面積捕捉到的自由電子數量提高，瞬間產生的接面電場足以讓自由電子無法再到晶界上面去，造成晶界上費米能階移動距離變小，我們才會在圖 4-19 看到在 E_c^{\max} 移動幅度漸漸變小，且越來越有重疊的趨勢。反觀晶粒上的導帶 E_c^{\min} 和費米能階不斷產生的差距除了初期因摻雜被接面缺陷所捕捉造成偏大外都很穩定，不受濃度的影響，這種相反的情形造成晶界位障勢的提高。

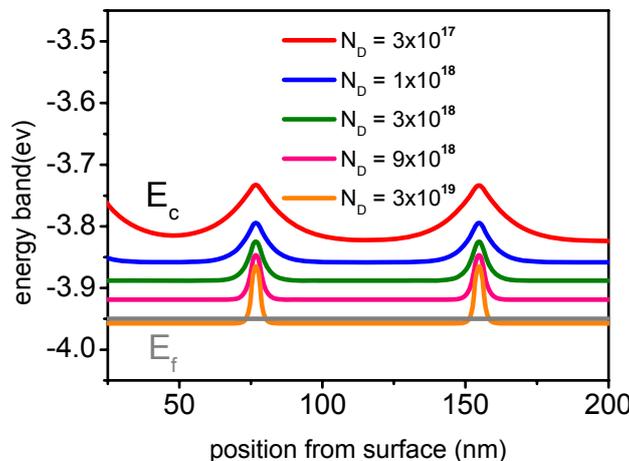


圖 4-19. 微晶矽薄膜 N 型摻雜不同濃度下的能帶圖

結果— 圖 4-20 的結果顯示隨著摻雜濃度的變化晶界的位障勢先有下降趨勢，這和以往文獻討論過有相同的情形[29, 30]，但在摻雜濃度繼續升高時，晶界位障勢會突然往上提高，這個趨勢和從模擬上得到的資訊推測是相同，且整體趨勢有驗證了模擬上的假設情況： E_C^{\max} 相對於 E_C^{\min} 的移動幅度由大變小。從模擬結果很明瞭的知道在製程上會恰有一個適當範圍的摻雜參數使得 N 型和 P 型薄膜的電導性不致劣化。

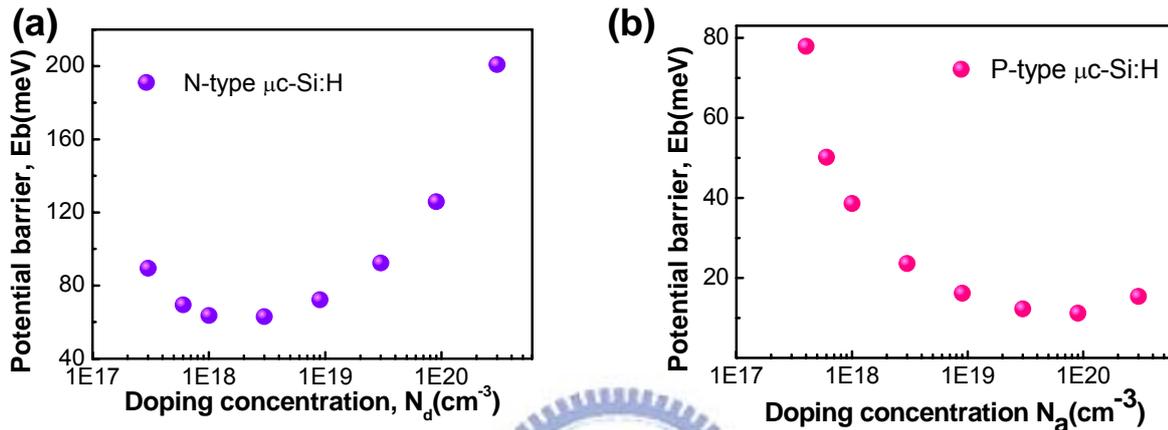


圖 4-20. 微晶矽薄膜(a)N型摻雜(b)P型摻雜對晶界的位障勢影響圖

2. 吸收層上高低結晶比率的影響

原因— 在製程上微晶矽薄膜會因為 SiH_4 和 H_2 通入氣體比例不同而有不一樣的結晶體積比率 (crystalline volume fraction, X_c)，即在微晶矽薄膜中結晶矽相的比重佔有多少，當在製程中通入的氫氣含量越多的時候越容易提高 X_c [32, 42]， X_c 越高表示整體性質越像結晶矽，而越低則越靠近非晶矽相， X_c 在吸收層上的變化對元件影響直觀來看可以推測在高 X_c 下時因為低能隙會有較高的光吸收，但開路電壓會因為低能隙而變低；相反的在低 X_c 下則是可以因高能隙提高開路電壓但是也造成光吸收降低，但究竟哪一種比率對於整體效率是較好的，仍需要透過模型去判斷，同時也能驗證這樣的推測是否正確。

模擬— 我們設計兩種不同 X_c 比例的微晶矽薄膜太陽能電池，在模型設計上參考了文獻 [32] 以及考量製程上可能發生情形：

a. 對高 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池：

製作高 X_c 的微晶矽薄膜需要通入大量的氫氣來稀釋 SiH_4 的含量，但是長時間的沉積吸收層會導致 P 型層和氫氣產生作用，部分被蝕刻掉，所以設計上會將 P 型層和 P/I 接面的厚度變

薄；高 X_c 的微晶矽薄膜代表著薄膜上有不少的晶界存在，因此在吸收層的缺陷會較低 X_c 的缺陷態來的高，另外高 X_c 的微晶矽薄膜特性和結晶矽相近，所以我們對電子電洞的遷移率會相對提高並且降低其能隙。

b. 對低 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池：

部分文獻[32]透過實驗量測認為低 X_c 的微晶矽薄膜其尾態能態會較陡，所以設計上會給于較低的特徵能量 E_D 、 E_A ，製程上因為通入的氫氣含量較低，所以可以忽略掉製程中可能被氫氣蝕刻的 P 型層和 p/I 界面厚度。

最後根據製程實驗的吸收層實際厚度：高 $X_c=843\text{nm}$ ，低 $X_c=772.8\text{nm}$ 分別輸入到兩個模型上。從模擬資訊上的圖 4-21QE 圖可以看到，高 X_c 和具有較好 QE 值，其中在短波長的 QE 比低 X_c 要來的高很多，我們推測是 P 型層和 P/I 界面厚度較薄的關係造成，圖 4-22 吸收層的電場圖則透露出低具有較高 X_c 強的電場強度，從這些資訊已經能夠告訴我們直觀推測的正確性很高。

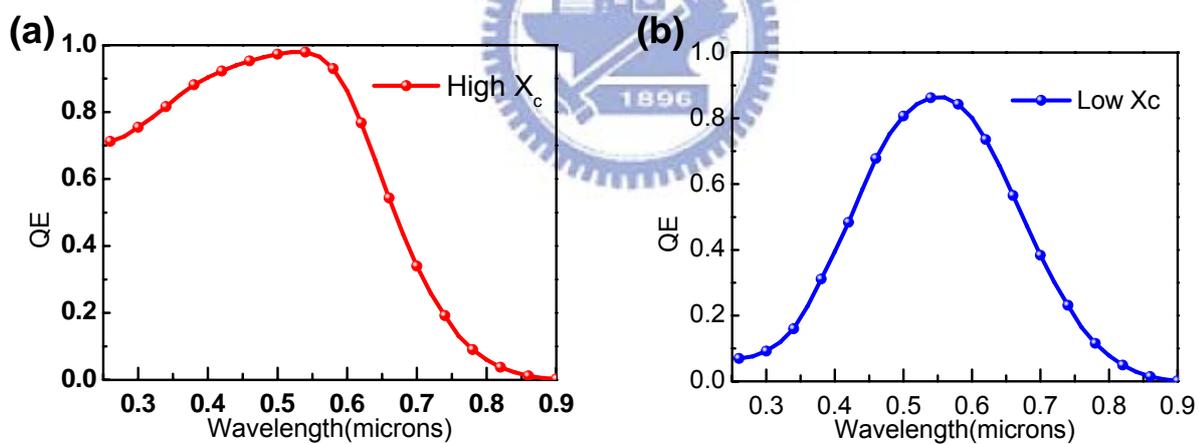


圖 4-21. 高 X_c 和低 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池 QE 圖

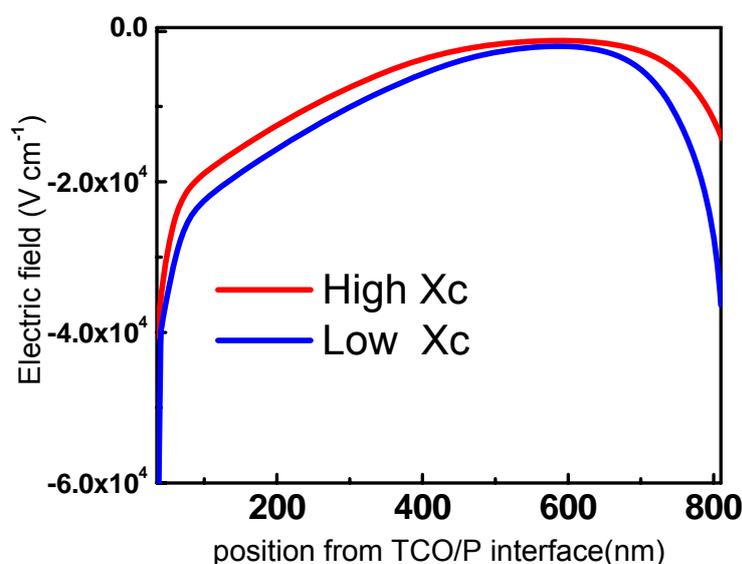
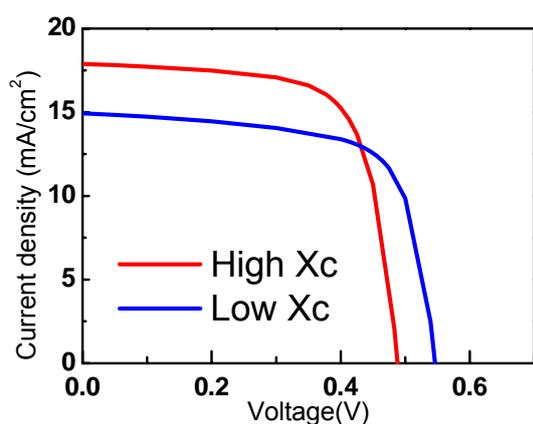


圖 4-22. 高 X_c 和低 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池吸收層電場圖

結果— 由模擬 IV 曲線圖結果，可以看得出來高 X_c 具有較高的短路電流而低開路電壓，低 X_c 恰相反，這樣趨勢和文獻實驗[32]結果是相同的，也驗證我們直觀的推測，表示了我們想法正確，而且也看出了元件的效率在高 X_c 是比較好的。唯一和文獻實驗不同的地方是在高 X_c 的 FF 會比較差，而我們計算出來的結果較好，可能在吸收層的缺陷態上設計的差異沒有很大或是實際製程有模型無法估計的因素造成。



	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	$E_{ff}(\%)$
高 X_c	17.88	0.49	0.7	6.119
低 X_c	14.93	0.55	0.69	5.65

圖 4-23. 高 X_c 和低 X_c 的微晶矽薄膜太陽能電池 IV 曲線圖及效率表

在微晶矽模型的設計上，因為量測出來的缺陷態近似常態分布，也有利用 U-shape 模

型去做微晶矽薄膜太陽能電池的模型，我們也利用 AMPS-1D 來比較兩者有何不同的情況，設計上將 NDG 和 NAG 改成常態分佈的類施體和類受體態密度並做圖，得到結果如下所示，差異性不是很大，因此在模型選擇上兩者都可以採用。

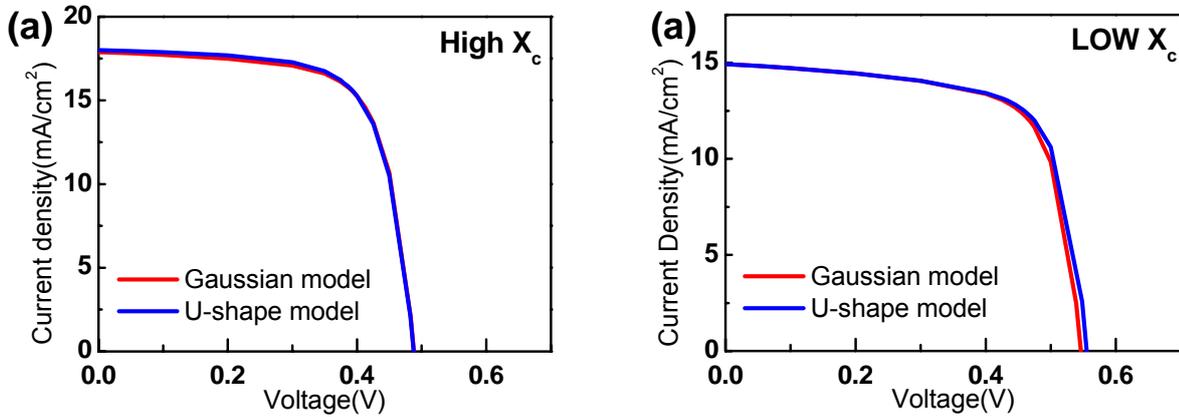


圖 4-24. 高斯模型 U 型模型分別用在(a)高 X_c (b)低 X_c 的微晶矽太陽能電池上的 IV 曲線圖

3. 微晶矽薄膜太陽能池 P 型層

原因一 因為微晶矽的能隙比較容易受製程氣體比例不同而改變，如果在模型上變動 P 型層的能隙可以對元件效率提高的幫助，那將對於日後的微晶矽優化很大的幫助。

模擬一 模型設計上 P 型層的能隙變動範圍在 1.1 至 1.4eV 之間，且搭配兩種不同吸收層能隙 1.2 和 1.4eV，而 p/i 接面的能隙則是和吸收層相同。圖 4-25 模擬的資訊分別是在吸收層 1.2eV 和 1.4eV 下變動 P 型層能隙的能帶圖，這裏可以看到在吸收層的能帶變化程度上在 1.2eV 和 1.4eV 明顯的不同，在 1.4eV 下可以看得出能帶傾斜的變化，而 1.2eV 卻幾乎沒有，根據這兩張圖我們可以推測元件開路電壓在吸收層 1.2eV 下變動 P 型層能隙不會有多大提升，而在 1.4eV 下變動 P 型層能隙可以幫助元件改善開路電壓。另外在圖 4-25(a)上 P 型層能隙為 1.4eV 時因為和 I 型層能隙不匹配情況而在接面上的價帶產生一個明顯的位障勢，這會導致電洞傳遞被阻擋，影響到短路電流。

結果一 圖 4-26 顯示在吸收層能隙 1.2eV 相對於在 1.4eV 下變動 P 型層的能隙對元件開路電壓改善顯得沒有影響，且在圖 4-26(a)上元件短路電流於 P 型層能隙 1.4eV 下會衰減，這些結果都驗證了在我們模擬上的推測。又比較兩圖之間的關係，可以認為 I 型層的參數調

變會影響到 P 型層對元件效率提升的限制度，一者使 P 型層改變幾乎不影響效率；另一個則可以藉由 P 型層改變有效提升元件效率。

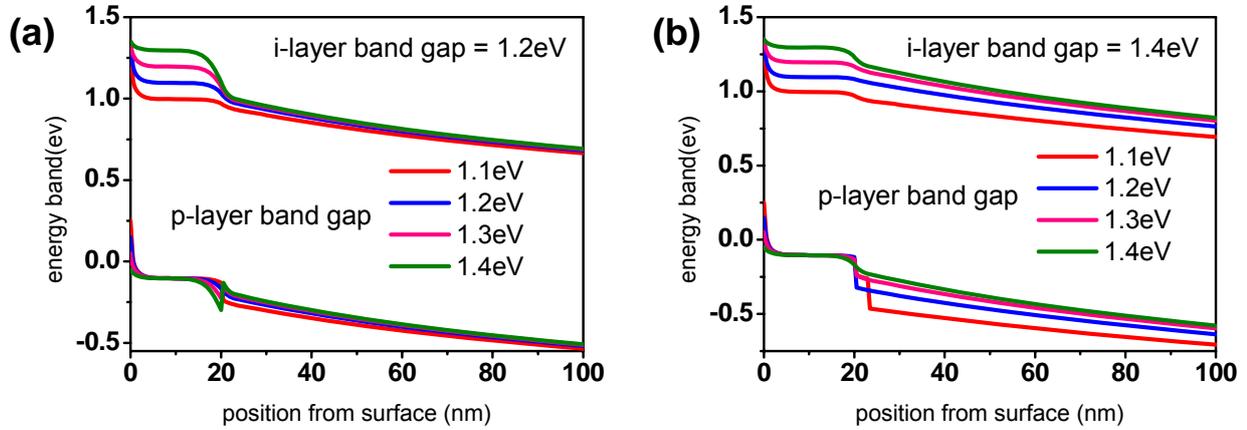
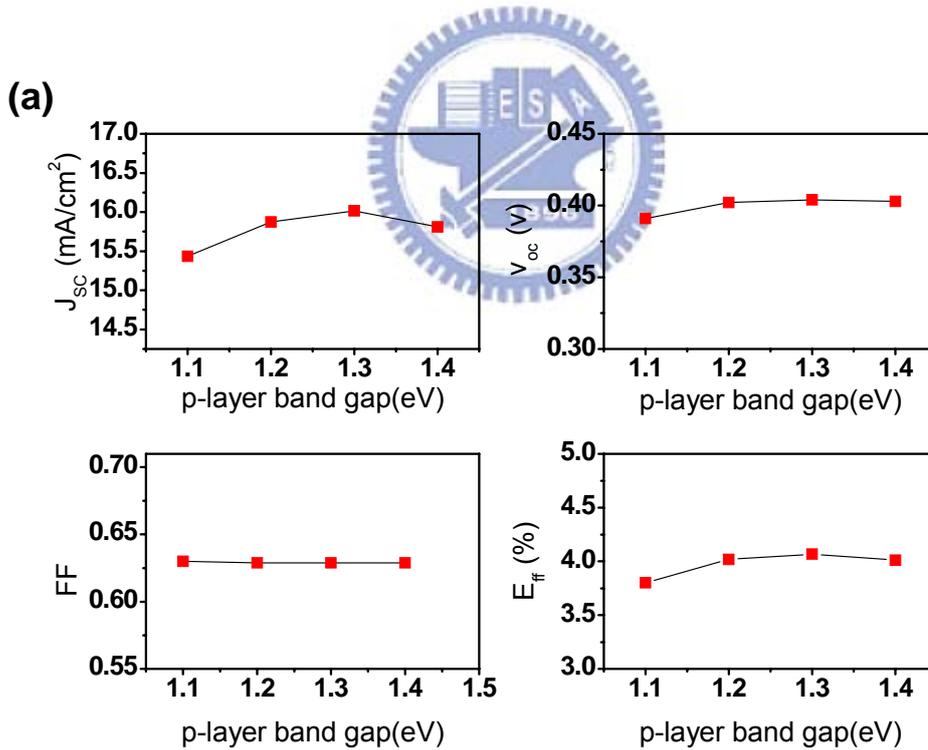


圖 4-25. 在 I 型層的能隙為 (a) 1.2 eV (b) 1.4 eV 情況下改變 P 型層的能隙的能帶圖



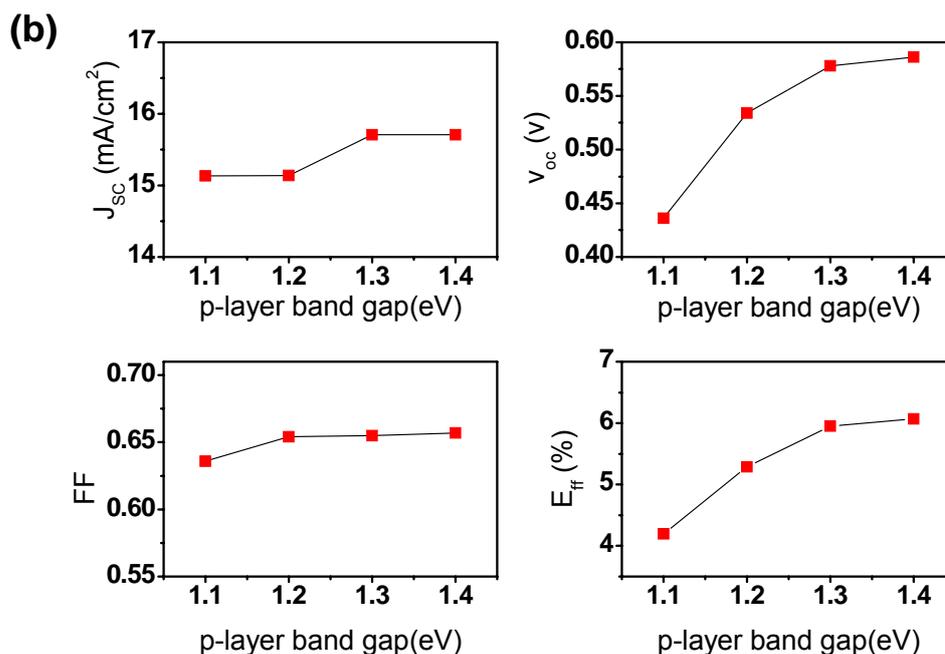


圖 4-26. 在 I 型層的能隙為(a)1.2eV(b)1.4eV 情況下改變 P 型層的能隙的 IV 圖

4. 微晶矽薄膜太陽能電池吸收層

原因— 和 4-1 節優化非晶矽薄膜太陽能電池吸收層相同，透過模擬找出優化和模型的最佳厚度；另外，因為吸收層的製程時間長，容易因製程環境而造成品質劣化，所以想要透過模型模擬來了解吸收層劣化對整體元件的影響。

模擬— 根據微晶矽太陽能電池的製程，吸收層的厚度最少要在 $1\mu\text{m}$ 以上，所以變動的範圍設在 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 之間；而在另一模型設計缺陷態的變化為了符合微晶矽的低缺陷密度，主要從 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 變動到 $8\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，吸收層在微晶矽上扮演很重要的腳色，為了彌補吸光不足缺點而需要很厚的厚度，因此我們推測在吸收層上的劣化對短路電流和 FF 的影響會是很大的，因為無法得到好的載子轉換效率。

結果— 圖 4-27(a)顯示出吸收層的厚度對元件效率幾乎沒提升，如非晶矽相同趨勢，提高吸收層厚度雖可以提高光子吸收，但也會造成 FF 的下降，而 4-6 表的計算結果可以得出厚度在 1500nm 時有最好的效率，從圖 4-27(b)可以看到吸收層的劣化對所有效率因子都造成下降，尤其是短路電流和 FF，這樣的結果趨勢證實了之前的推測是正確的。

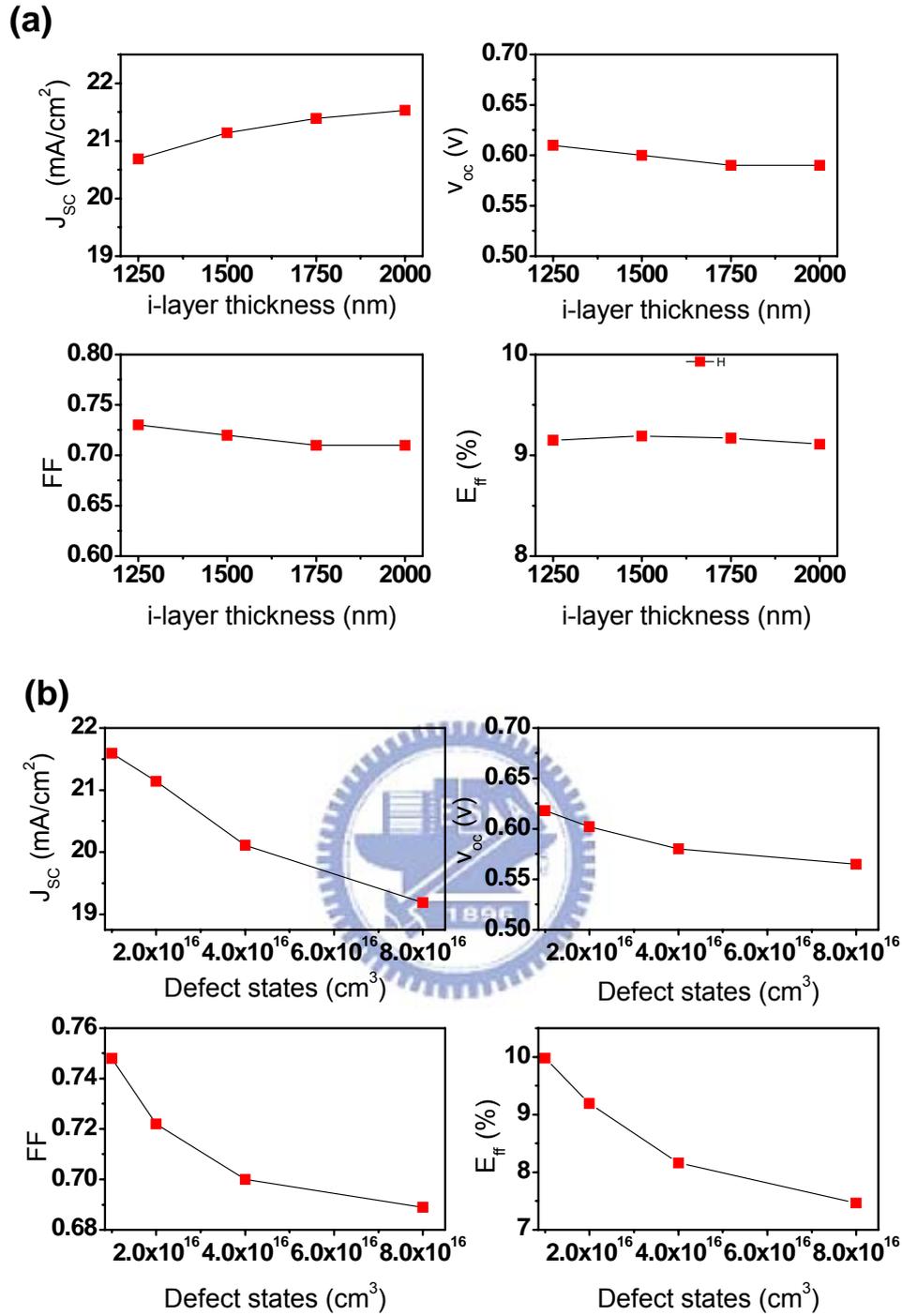


圖 4-27. 改變微晶矽薄膜太陽能電(a)I 型層的厚度(b)I 型層的品質的 IV 圖

I 型層厚度(nm)	J_{sc} (mA/cm ³)	V_{oc} (V)	FF	E_{ff} (%)
1250	20.69	0.61	0.73	9.15
1500	21.14	0.6	0.72	9.19
1750	21.39	0.59	0.71	9.17
2000	21.53	0.59	0.71	9.11

表 4-8. 改變微晶矽薄膜太陽能電 I 型層的厚度的效率表。

最後結合了 3、4 兩點的討論結果以及考量製程情況，我們單一接面的微晶矽薄膜太陽能電池模型目前得到的數值效率已具有 9.19% 的高效率。

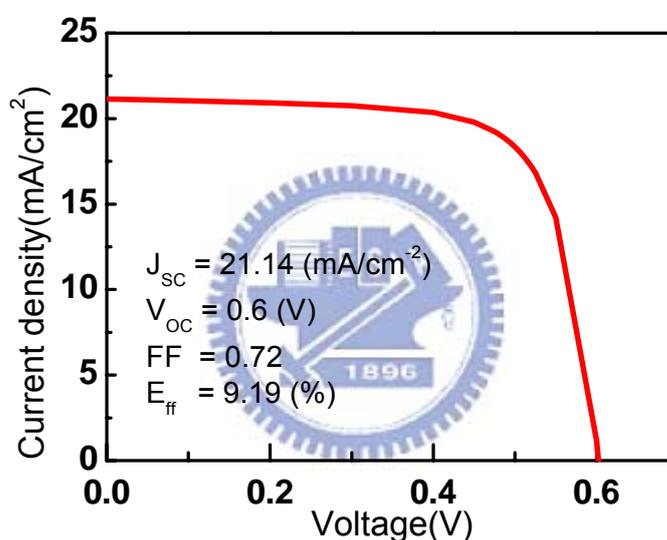


圖 4-28. 優化後微晶矽薄膜太陽能電池

4-3. 雙接面薄膜太陽能電池

4-3-1. TRJ(Tunneling recombination junction)層

原因一 在模型設計上，我們將 4-1 和 4-2 已經優化完整的單一接面太陽能電池堆疊在一起並在中間置入 TRJ 層，如圖 4-29(a)，TRJ 是建立在兩子電池之間做為一個載子傳遞的橋樑，它需要載子集中在這區域產生大量復合，目的是為減少在上端電池的 N 型層和下端電池的 P 型層各別的載子復合[42]，避免電流匹配的影響。這在實際製程上是不會去製作，而是為了可以讓元件模型的開路電壓具有相疊加效果，為了可以更了解 TRJ 的作用，我們利用模

型去驗證增加 TRJ 上的復合是否可以讓元件開路電壓有相加的效果。

模擬— TRJ 在設計上是給于一個大量缺陷態的通道，並且設成低的能隙來增加載子在這之間產生大量復合得機會，另外 TRJ 的厚度亦不宜太厚，以避免劣化元件的 FF 和損失光吸收，因此厚度定為 4nm。我們大幅變動 TRJ 的缺陷態，如果推測正確可以看到開路電壓相加的情況會越來越好，從模擬資訊圖 4-29(b)可以看到提高 TRJ 的缺陷態確實讓該區域復合增加，並且降低了 P 型層的復合，這代表 P 型層上的電場較不容易受到載子復合影響，因此開路電壓可以肯定會有上升的趨勢。

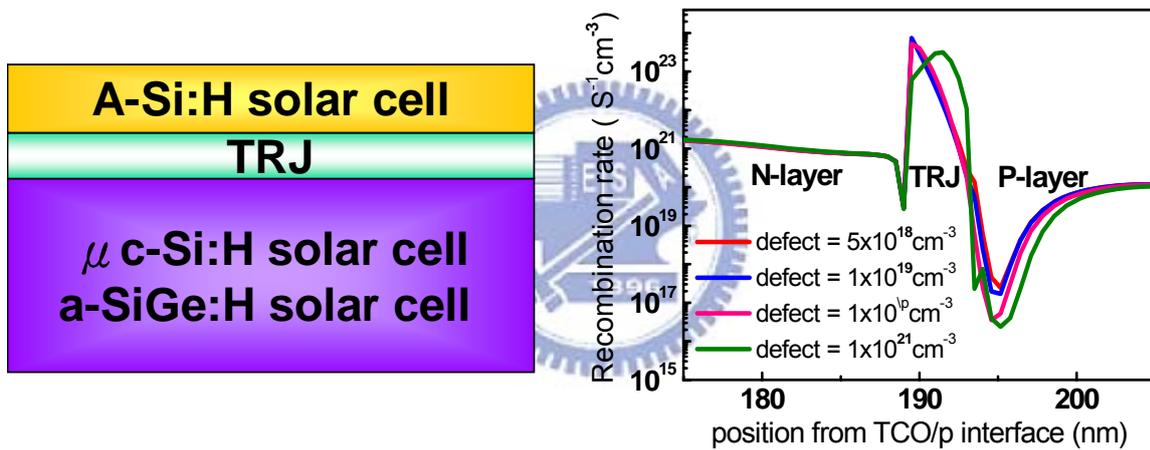


圖 4-29. (a)雙界面太陽能電池模型引入 TRJ 模型 (b)改變 TRJ 模型上缺陷密度的載子復合圖

結果— 可以很明顯到看到圖 4-30 的 IV 圖代表元件的開路電壓有提升的效果，表示 TRJ 模型確實具有此種功用，且復合增加對我們模型的設定更能貼近實驗結果，另外也驗證了在模擬上的推測正確性。

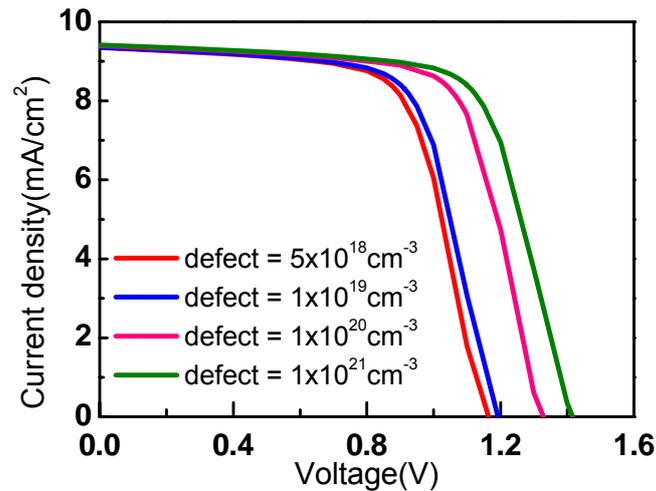


圖 4-30. TRJ 模型改變缺陷密度的元件 IV 圖

4-3-1 非微晶堆疊 (Micromorph) 薄膜太陽能電池

非微晶堆疊薄膜矽太陽能電池模型是照光面為非晶矽子電池模型而下方為微晶矽子電池模型堆疊，中間用 TRJ 層做連接。

1. 子電池吸收層厚度：

原因— 堆疊太陽能電池最需要注意的是電流匹配效應，為了避免元件的短路電流被子電池中較小的短路電流所控制，我們希望能夠讓兩個子電池產生的光電流平均，因此在製程上會將兩個子電池的厚度做改變，如果事先透過模型分別改變非晶矽和微晶矽的吸收層找到適合厚度可以為製程時間省下不少。

模擬— 為了可以清楚分辨上下子電池吸收層厚度造成的影響，一次只變動一個吸收層的厚度，在變動非晶矽吸收層厚度 100~450nm 時，微晶矽厚度固定在 1500nm，而當非晶矽吸收層厚度優化完畢後，固定這厚度，再變動微晶矽的吸收層厚度 1000~2000nm 找出最高的短路電流

結果— 從圖 4-31(a)可以發現到改變非晶矽的吸收層厚度提升光電流的效果非常明顯，且影響元件效率最大，這項發現對製程優化很重要，模型在吸收層厚度 150nm 時可以獲得最高效率；而在圖 4-31(b)顯示上持續增加微晶矽吸收層厚度對於光電流和效率都有些微的幫助，在吸收層厚度 2000nm 下可以得到最高效率，這表示著在製程上可以增加微晶矽的厚度。

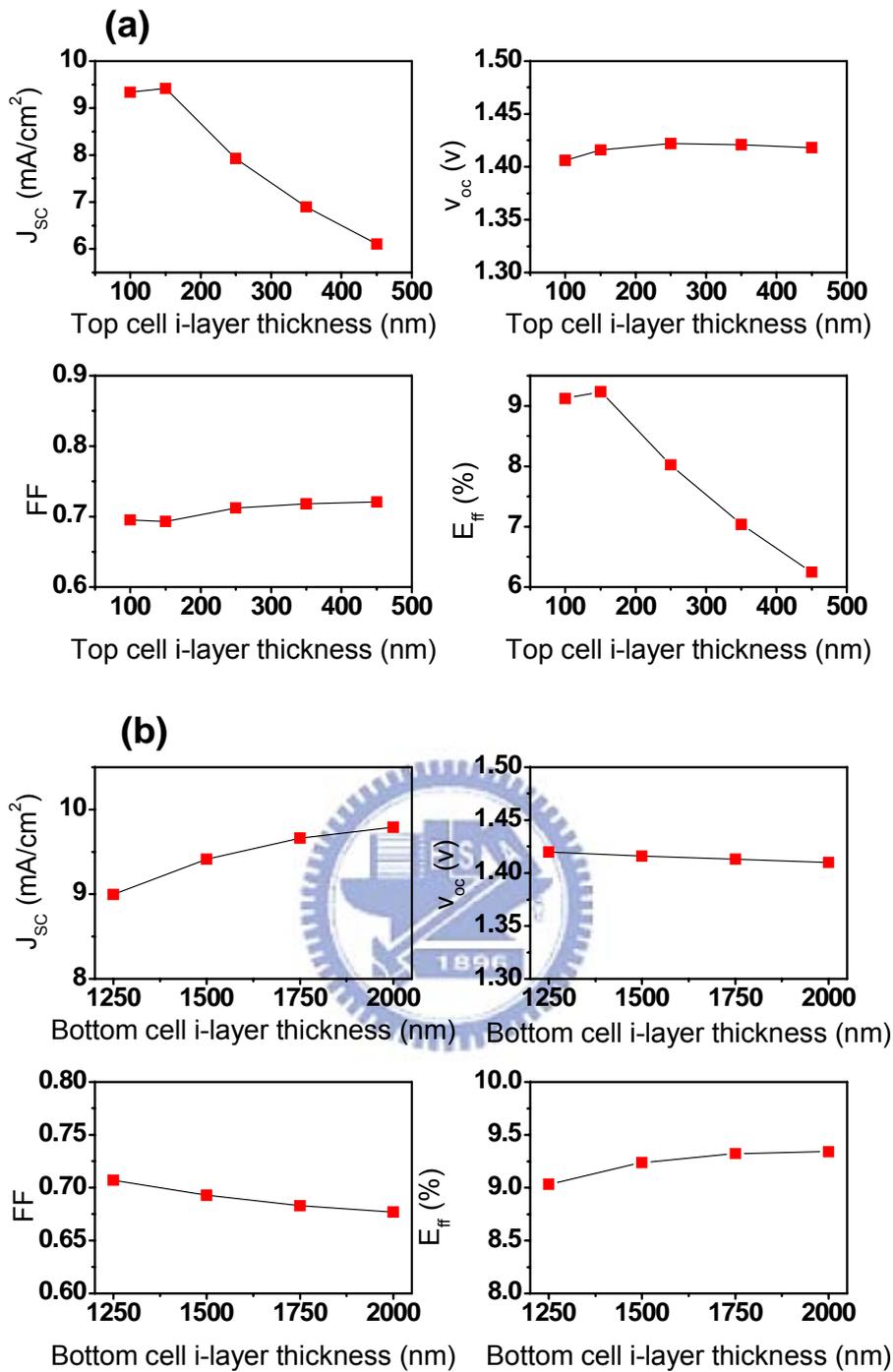


圖 4-31. 非微晶堆疊薄膜矽太陽能電池改變(a)非晶矽(b)微晶矽的吸收層厚度的 IV 圖

目前做出來非微晶堆疊太陽能電池模型的效率具有 9.34% 的高效率。

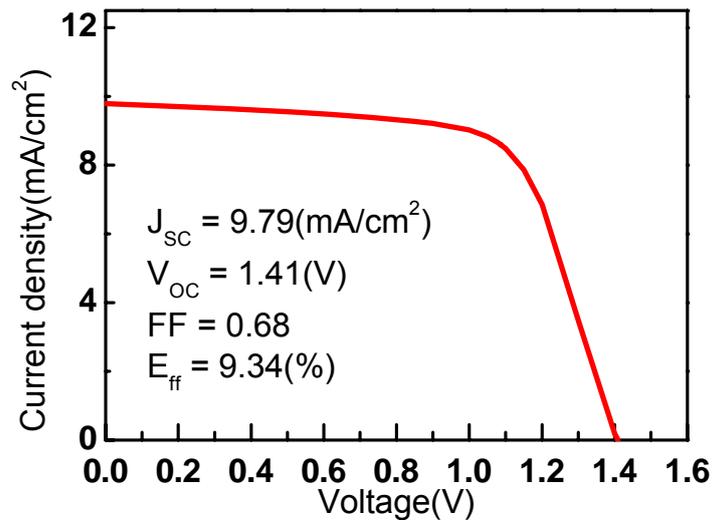


圖 4-32. 高效率非微晶堆疊薄膜矽太陽能電池 IV 曲線圖

4-3-2 非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池

非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池的模型設計觀念和非微晶堆疊相同，僅在於把非晶矽鍺取代微晶矽子電池。

1. a-SiGe:H 吸收層能隙:

原因— 為了可以清楚了解非晶矽鍺吸收層的能隙變化對於元件效率優化是否有貢獻，一般直觀推測可以知道提高能隙有助於增加元件的開路電壓，但為了避免在堆疊結構上會引起其他未知影響，有必要利用模型來驗證我們的推測是否準確。

模擬— 模型設計上考慮在理想狀態下，改變非晶矽鍺的能隙而不會產生過多的缺陷來方便觀察對元件影響情形，所以只單一變動非晶矽鍺吸收層上能隙 1.4~1.6eV。

結果— 圖 4-33(a) 可以看到非晶矽鍺吸收層在較高能隙的情況可以有效提升元件的開路電壓，證明了我們的猜測，但是利用非晶矽鍺子電池的缺點是如圖(b)，由於非晶矽鍺本身具有較高的缺陷，導致 FF 會較非微晶堆疊太陽能電池低，在模型上如果可以找到改善方法，也將是對製程一大利處。

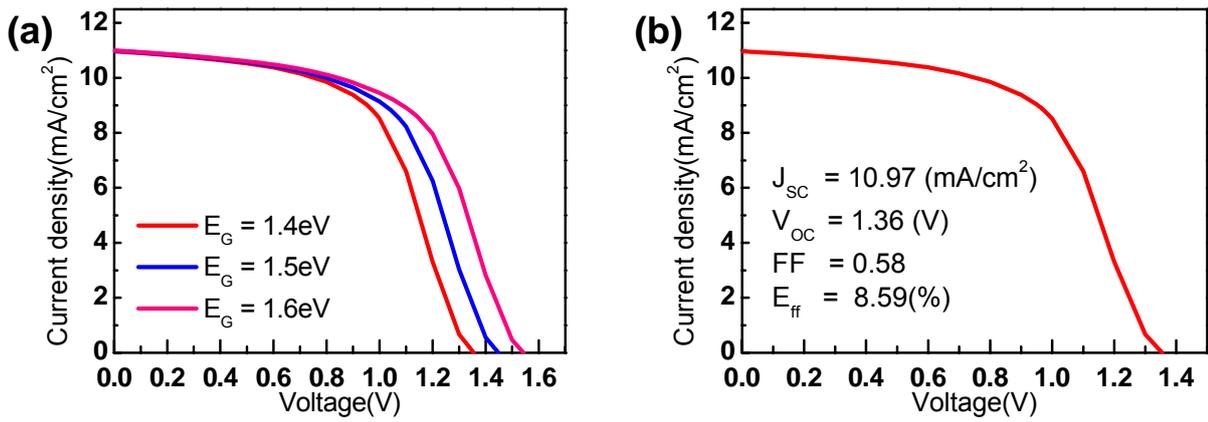


圖 4-33. 非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池(a) 變非晶矽鍺能隙 IV 曲線圖(b) IV 曲線圖

2. a-SiGe:H 吸收層厚度:

原因— 為了減少 FF 對元件效率的影響，我們在模型的改變上打算試著改變缺陷較多的非晶矽鍺的吸收層厚度，另一方面也可以觀察電流匹配的影響大小。

模擬— 固定在之前優化過的非晶矽吸收層厚度 150nm 上，模型只改變非晶矽鍺吸收層厚度 250~500nm。

結果— 從圖 4-34 來看，減少厚度能夠降低元件的 FF 且可以提升效率，而電流匹配的影

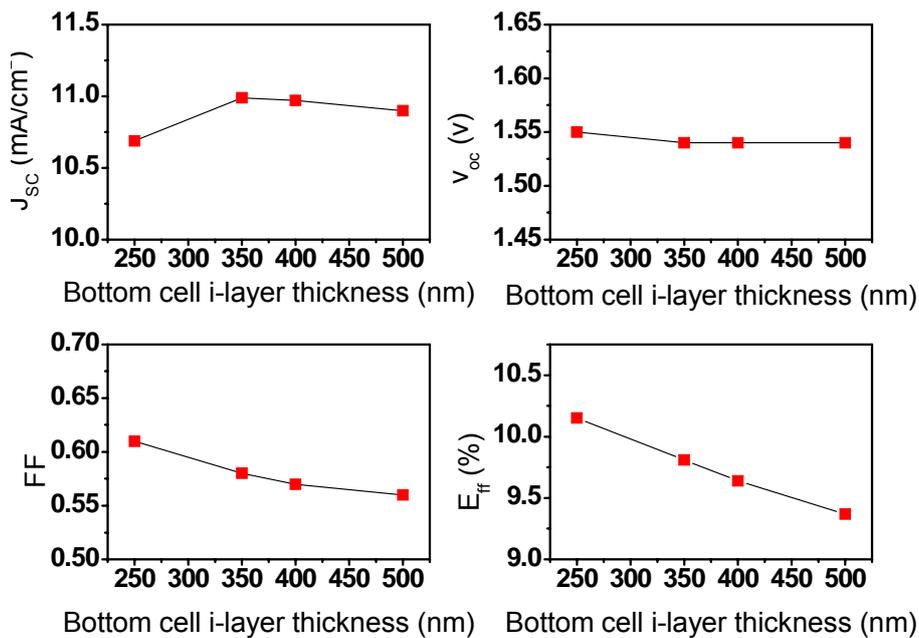


圖 4-34. 非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池變非晶矽鍺吸收層厚度 IV 圖

響性不是很大，且增加厚度也不見短路電流提升，可見非晶矽鍺吸收層厚度製作上不宜太厚。
目前非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池模型上能達到的效率已高達 10.15%。

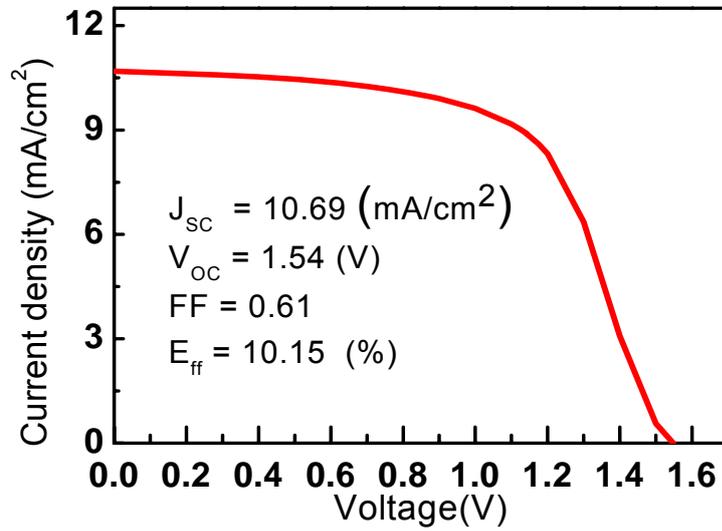


圖 4-35. 高效率非晶矽堆疊非晶矽鍺薄膜太陽能電池 IV 曲線圖



第五章 總結與未來方向

本篇論文研究最主要的目的在利用 AMPS-1D 模擬系統模擬出不同的矽基薄膜太陽能電池，分析及優化它們，並製作出高效率的雙接面矽基薄膜太陽能電池模型，透過這些模擬結果來驗證我們在實驗製程上的推測，並能透過這些模擬結果去做實驗設計和優化，省下許多不必要的製程時間。

本研究論文中分別分析及討論了

一，單接面太陽能電池:非晶矽太陽能電池、非晶矽鍺太陽能電池以及微晶矽太陽能電池。二，雙接面太陽能電池:非微晶堆疊太陽能電池、非晶矽堆疊非晶矽鍺太陽能電池，對於針對不同種類的太陽能電池所設計的模型是有參考過資料，且數值計算出來的結果也有與論文符合的趨勢，因此這些為實際製程而量身打造的模擬分析數據，具有作為實驗上的一種參考性指標。

在雙接面的太陽能電池模型上其實還有很部分仍須詳細探討與改善。首當要特別研究的是其短路電流的提昇，對於兩子電池接面之間的 TRJ 設計仍要思考如何讓電子電洞可以有效的傳遞過去，讓雙接面的太陽能電池模型除了高開路電壓外也具有不低的短路電流。接著著重點在單一接面的非晶矽鍺和微晶矽太陽能電池實際製程上，這兩種元件是我們與合作實驗室目前正在努力優化的目標，尚缺乏不少的實驗數據來修正模型，需要不時的跟著製程腳步，讓模型更佳的完善。

參考文獻

1. “World energy outlook 2009”, International Energy Agency, 2009.
2. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, “solar cell efficiency tables v.35”, Prog. Photovolt: Res. Appl. **18**,144–150 (2010).
3. Marti A. Green, Araujo G. L. “Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems” Solar Energ. Mater. Solar Cells, **43**, 203-222 (1996).
4. Singh. R, “Why silicon is and will remain the dominant photovoltaic material” Journal Of Nanophotonics,**3**, (2009)
5. W. Spear and P. LeComber, Electronic properties of substitutionally doped Si and Ge, Philos. Mag., **33(6)**, 935(1976).
6. R. A. Street, “Doping and the Fermi Energy in Amorphous Silicon”, Phys Rev. Lett. **49**, 1187 (1982)
7. K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, “Large area thin film Si module”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **74**, 449-455 (2002)
8. A. Terakawa, M. Shima, et al,“Optimization of a-SiGe:H alloy composition for stable solar cells”, Jap. J. Appl. Phys. **34**, 1741 (1995).
9. I. N. Yunaz, K. Hashizume, S. Miyajima, “Fabrication of amorphous silicon carbide films using VHF-PECVD for triple-junction thin-film solar cell applications”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **93**, 1056 (2009).
10. S. Veprek and V. Marecek, “The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport”, Solid State Electronics, **11**, 683-684 (1968)
11. J. Kocka, T. Mates, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, A. Fejar, “Characterization of grain growth, nature and role of grain boundaries in microcrystalline silicon-review of typical features” Thin Solid Film. **501**, 107-112 (2006).
12. J. Kocka,, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, B.Rezek, etc., “Model of transport in microcrystalline silicon” J. Non-cryst. Solids. **299-302**, 355 (2002).

13. A. V. Shah, M. Vanecek, J. Meier, F. Meillaud, “Basic efficiency limits, recent experimental results and novel light-trapping schemes in a-Si : H, μ c-Si : H and 'micromorph tandem' solar cells”, J. Non-cryst. Solids. **338**, 639 (2002).
14. A. Terakawa, M. Shima, M. Isomura, etc., “Effect of the optical gap on the temperature dependence of a-SiGe solar cell stability”, J. Non-cryst. Solids. **227**, 1267 (1998).
15. M. Shima, A. Terakawa, M. Isomura, S. Tsuda, “Effect of composition on the properties of amorphous silicon carbide at a certain optical gap”, Jph. J. Appl. Phys., **36**, 2044 (1997).
16. F. Demichelis, G. Crovini, C. F. Pirri, et al., “Boron and phosphorus doping of a-SiC:H thin film by means of ion implantation”, Thin Solid Film, **265**, 113 (1995).
17. K. Emery, “Measurement and Characterization of Solar Cells and Modules,” in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 701-752, (2003).
18. P. Alpuima and V. Chu, “Electronic and structural properties of doped amorphous and nanocrystalline silicon deposited at low substrate temperatures by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition”, J. Vac. Sci. Technol. A, **21**, 1048-1054, (2003).
19. L. Magafas, D. Bandekas, A. K. Boglou, and A. N. Anagnostopoloulos, “Electrical properties of annealed a-SiC:H thin films”, J. Non-cryst. Solids, **353**, 1065–1069 (2007).
20. A. Eray and G. Nobile “Evaluation of the gap state distribution in a-Si:H by SCLC measurements”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **76**, 521-528 (2003)..
21. P. Capper, S. baranovski, etc., “Advanced Amorphous Silicon Solar Cell Techonologies” in Handbook of Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, (2006).
22. U. Dutta and P. Chatterjee, “The open circuit voltage in amorphous silicon p-i-n solar cells and its relationship to material, device and dark diode parameters”, J. Appl. Phys., **96**, 2261 (2004).
23. P. P. Ray, P. Chaudhuri, P. Chatterjee, “Hydrogenated amorphous silicon films with low defect density prepared by argon dilution: application to solar cells”, Thin Solid Films., **403-404**, 275-279 (2002).

24. K. M. Walsh, "A new approach to the effective use of intrinsic α -Si :H in thin film solar cells" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1007–1009 (2007).
25. C. R. Wronski, S. Lee, M. Hickers, and Satyendra Kumar, "Internal Photoemission of Holes and the Mobility Gap of Hydrogenated Amorphous Silicon", *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1420-1423 (1989).
26. J. K. Arch, F. A. Rubinelli, J.Y. Hou, and S. J. Fonash, "Computer analysis of the role of p-layer quality, thickness, transport mechanisms, and contact barrier height in the performance of hydrogenated amorphous silicon p-i-II solar cells", *J. Appl. Phys.* **69**, 7057 (1991).
27. H. C. Noberto, M. A. Arturo, "Simulation of hetero-junction silicon solar cells with AMPS-1D", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **94**, 62-67 (2010).
28. D. Koli, Y. Arkia and K. Makoto, "Numerical Analysis to improve the stabilized-efficiency of amorphous silicon solar cells with new device structure", *Jph. J. Appl. Phys.* **40**, 486-491 (2001).
29. S. Tripathi, R. O. Dusane, "AMPS-1D simulation studies of electronic transport in n⁺- μ c-Si:H thin films" *J. Non-Cryst. Solids.* **352**, 1105-1108 (2006).
30. S. Tripathi, N. Venkataramani, R. O. Dusane, B. Schroeder, "One-dimensional simulation study of microcrystalline silicon thin films for solar cell and thin film transistor applications using AMPS-1D" *Thin Solid Films.*, **501**, 295-298 (2006).
31. J. Kockat, A. Fejfar, H. Stuchlikova, etc. "Basic features of transport in microcrystalline silicon," *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, **78**, 493-512 (2003).
32. M. Nath, P. Cabarrocas, E. Johnson, et al., "The open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells of different degrees of crystallinity" *Thin Solid Film*, **516**, 6974 (2008).
33. J. J. H. Strengers, F. A. Rubinelli, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, "A combined experimental and computer simulation study of HWCVD nip microcrystalline silicon solar cells" *Thin Solid Films.*, **501**, 291-294 (2006).
34. T. Brammer and H. Stiebig, "Defect density and recombination lifetime in microcrystalline

silicon absorbers of highly efficient thin-films solar cells determined by numerical device simulation,” J. Appl. Phys., **94**, 1035-1042 (2003).

35. R. A. Street, “Doping and the fermi energy in amorphous silicon” Phys. Rev. Lett, **49**, 1187-1190 (1982).
36. A. Hadjadj, P. Stahel and P. R. Cabarrocas, “Optimum doping level in a-Si:H and a-SiC:H materials” J. Appl. Phys, **83**, 830 (1998).
37. C. parsathi, “A computer analysis of the effect of a wide-band-gap emitter layer on the performance of a-Si:H-based heterojunction solar cells” J. Appl. Phys, **79**, 7339 (1996).
38. J.Y. Hou, J. K. Arch, and S. J. Fonash, “An Examination of the “tunnel junctions” in triple junction a-Si:H based solar cells: modeling and effect on performance” 22nd IEEE PVSC Proceedings, 1991, pp. 1260.
39. F. Demichekis, G Crovini, C. F. Pirri, et al., “Boron and phosphorus doping of a-SiC:H thin films by means of ion-implavtation”, Thin Solid Film. **265**, 113 (1995).
40. S. Y. Myong and K. S. Lim, “Natural hydrogen treatment effect during formation of double amorphous silicon-carbide p layer structures producing high-efficiency pin-type amorphous silicon solar cells”, Appl. Phys. Lett, **86**, 033506 (2005).
41. Q. H. Fan, X. Liao, X. Xiang, et al., “Simulation of a-Si/a-SiGe thin film tandem junction solar cells” J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 145101 (2010).
42. S. Hiza, A. Yamadai, and M. Konaga, “Characterization of defects-Location in hydrogenated microcrystalline silicon thin films and Its influence on solar cell performance”, Jpn. J. Appl. Phys, **47**, 6222 (2008).
43. F. A. Rubinelli, J. K. Rath and R. E. I. Schropp, “Microcrystalline n-i-p tunnel junction un a-Si:H/a-Si:H tandem cells”, J. Appl. Phys, **89**, 4010 (2001).

附錄-AMPS-1D 參數表

符號	定義
E_{op} (eV)	光能隙
E_G (eV)	能隙
μ_n 、 μ_p ($\text{cm}^3\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	電子、電動遷移率
N_D 、 N_A (cm^{-3})	N 型、P 型摻雜濃度
N_C 、 N_V (cm^{-3})	導帶以上、價帶以下等效態密度
G_{DO} 、 G_{AO} ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	類施體(類受體)的帶尾態在靠近價帶(導帶)時的態密度量
E_D 、 E_A (eV)	類施體(類受體)的帶尾態的特徵能量，用來描述尾態傾斜度情形
TSIG/ND (cm^{-2})	類施體的帶尾態在單位截面積下捕捉住通過的電子量。
TSIG/NA (cm^{-2})	類受體的帶尾態在單位截面積下捕捉住通過的電子量。
TSIG/PD (cm^{-2})	類施體的帶尾態在單位截面積下捕捉住通過的電洞量。
TSIG/PA (cm^{-2})	類受體的帶尾態在單位截面積下捕捉住通過的電洞量。
NDG、NAG (cm^{-3})	類施體(類受體)的缺陷態的態密度量。
EDONG、EACPG (eV)	類施體(類受體)的缺陷態態密度的峰值的位置與導帶(價帶)的位置差值。
WSDSG、WDSAG (eV)	類施體(類受體)的缺陷態態密度的標準差

	值
GSIG/ND(cm ⁻²)	類施體的陷態能態在單位截面積下捕捉住通過的電子量。
GSIG/NA(cm ⁻²)	類受體的陷態能態在單位截面積下捕捉住通過的電子量。
GSIG/PD(cm ⁻²)	類施體的陷態能態在單位截面積下捕捉住通過的電洞量。
GSIG/PA(cm ⁻²)	類受體的陷態能態在單位截面積下捕捉住通過的電洞量。

