

國立交通大學

光電工程學系碩士班

碩士論文

二氧化鈦仿生抗反射結構於  
磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺三接面太陽電池

Antireflective scheme for InGaP/InGaAs/Ge  
triple junction solar cells based on TiO<sub>2</sub>

研究生：洪國軒

指導教授：余沛慈教授

中華民國一零一年八月

# 二氧化鈦仿生抗反射結構於磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺三接面太陽電池

研究生:洪國軒

指導教授:余沛慈

## 光電工程學系碩士班

### 摘要

我們成功的利用奈米球微影技術(Nanosphere lithography)製作大面積的二氧化鈦之仿生次波長抗反射結構，並且將其應用於三接面三五族太陽電池之上，結構是利用反應式離子蝕刻儀器之非等向性乾蝕刻所製作，調變蝕刻氣體參數即可改變次波長結構之表面形貌，此種抗反射結構比起一般傳統單層抗反射層有著更好的寬頻譜抗反射能力，除了一般傳統抗反射層最優勢的特定波段，此外的範圍都可以有著更低的反射率；我們利用了此種抗反射的特性應用在磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺三接面太陽電池上，相較於沒有抗反射結構與傳統單層抗反射層的太陽電池，分別提升了 28.3% 與 1.7% 的光電流。

本篇論文介紹了如何製作二氧化鈦仿生次波長抗反射結構，我們利用旋塗法將奈米級別的聚苯乙烯小球製作出大面積的單層週期性結構，再利用非等向性蝕刻控制結構的形貌，利用其漸變折射率的原理有效的降低了反射率，並且發現此種結構也具有優異的寬頻譜抗反射特性；我們也把此種結構做在太陽電池表面，並且量測其光電轉換效率，外部量子效率以及變角度光電轉換效率，以上的量測都顯示出次波長抗反射結構優於單層抗反射結構。接著我們進一步的改善了蝕刻參數，製作出更接近理想形貌的次波長結構，並且運用 RCWA 貼近量測反射率，並改變次波長結構之週期與高度等參數，搭配太陽光譜與計算出的反射率以推測最高之效率；此外我們也發現了二氧化鈦此種材料會損害太陽電池表面，造成電池本身電性稍微降低，不過此並不會影響太多整體效率。

# **Antireflective scheme for InGaP/InGaAs/Ge triple junction solar cells based on TiO<sub>2</sub>**

**Student:Kuo-Hsuan Hung**

**Advisor:Peichen Yu**

**Institute of EO Engineering, National Chiao Tung University**

## **Abstract**

We have successfully fabricated large-scale TiO<sub>2</sub> biomimetic sub-wavelength structures (SWSs) by using polystyrene nanosphere lithography and applied to triple junction III-V solar cells. The structure is fabricated by reactive ion etching, which allows the control of sidewall profile by tuning the etching gas ratio. The SWS exhibit better broadband antireflective properties than a conventional single-layer antireflective coating (SL-ARC). Compared to the SL-ARC which shows extremely low reflection in a certain wavelength range, the SWSs show a broadband spectral response of anti-reflection characteristics. We further fabricated the SWS on an InGaP/InGaAs/Ge triple junction solar cell. The photoncurrent was enhanced by 28.3% and 1.7%, compared to the cells without an ARC and with a SL-ARC, respectively.

In this thesis, we first optimized the SL-ARC for a triple-junction solar cell by changing the thickness of TiO<sub>2</sub> from 40nm to 100nm, and calculated the current density with AM1.5g spectrum to find the highest one. Next we fabricated a cell with SWSs for antireflection and also measured the reflection at different angles of incidence (AOI). The cell with SWSs revealed excellent broadband and omni-directional antireflective properties. Consequently, both the photocurrent and power conversion efficiency were enhanced due to increased optical absorption. We further employed a rigorous couple wave analysis (RCWA) method for optical modeling and reflection engineering by changing the dimensions of SWSs to obtain a maximum output current density. It is also observed that an ideal close-packed SWS exhibits extremely low surface reflection, showing its great potential as an antireflective layer for concentrator photovoltaics.

## 誌謝

謝謝 GPL 的大家長余沛慈老師，在研究中給予我必要的協助，除此之外，也給我許多機會去學到許多研究領域以外的事情，相信在未来的道路上會對我有著極大的助益。

謝謝學長 Gibu 在這兩年內的大力幫忙，在模擬、實驗與製程上都給了許多寶貴的建議與幫助，這篇論文沒有你就無法出現；大學長家華也給予了相當多的協助，祝你早日交到個正妹女友成家立業；謝謝崇瑜學長在最後的大力幫忙，讓我可以順利畢業；峰瑜總是笑口常開，讓我印象非常深刻，也親切的指導我關於製程上的許多難題，祝湖人作弊簽了這麼多明星球員可以得到冠軍；其他博班的學長們：Michael、幸助、柏孝、映佑、阿光、Jolin、肉圓，也常常得到你們的協助，跟你們聊天也使沉悶的研究生生活有趣許多。

坐在同一間實驗室的宇志平常與你打屁扯東扯西常常讓我的戰意增加了一點，你也讓我知道我只是個小屁孩科科(If you know what I mean)；坐在隔壁間的遊戲 boy 孝威讓我看到了台灣代表這真是太厲害了；偷跑男承穎你偷偷的跑掉讓我們好難過你知道嗎嗚嗚快給我一個綠色裝備；離校前的日子每個晚上與黃魚一起跑的軟體讓我見識到了交大最強男人的稱號不是叫假的，但願有朝一日也能到達你的八成功力；象迷子軒雖然平常和你在不同的大樓，不過最後因為有你的幫助才能量出最終的數據讓我成功的畢業，願你出去工作能輕鬆愉快，還有祝爪爪象能夠早日換掉腦殘總教練。

不同實驗室的同學們在我的研究生生活中也是極為重要的，推坑王萬海的熱心在口試期間讓我的心情好了許多，也給予我許多有趣玩意的資訊；坐旁邊的阿賢告訴我許多口試期間需要注意的事項，平常也常陪我喇賽聊天度過消沉的日子；酸民家銘常常聽你在後面跟爪迷嘴砲超有趣的，雖然在中央沒什麼交集不過畢竟有緣才會又在交大碰面；老漢、魔王、不洗、盛雲、聖哲與哲宇願我們未來的日子都能順順利利。

謝謝學弟們在平常與口試期間的幫助，柏翰幫了我許多量測上的事情，讓我能夠順利畢業；東庭、懷德、揚越和建瑯在實驗上的協助與口試期間幫忙布置等等讓我能集中精神順利的完成口試；把妹神人炳樞謝謝你在工研院時的大力協助，使我輕鬆了許多，祝你們研究一切順利。

感謝我的叔叔、嬸嬸、姑姑與姑丈們，還有表兄弟姊妹與堂兄弟姊妹們，在這段時間幫助我很多也給予很多建議，祝大家都能夠快快樂樂的。

最後要感謝我最親愛與重要的媽咪，這段日子辛苦你了，謝謝在這些日子裡的付出與支持；佑佑也祝你大學生活愉快，可以有四年吃飽飽睡好好沒有煩人的臭老哥的日子囉。

最後將這篇碩論獻給我親愛的阿公、爸爸與妹妹國寧。

## 目錄

第一章 緒論與研究動機 .....	1
1-1 太陽電池發展與現況 .....	2
1-2 太陽電池基本架構 .....	8
1-3 太陽能電池工作原理與量測分析.....	14
第二章 抗反射光學特性 .....	22
2-1 抗反射光學原理 .....	22
2-2 抗反射層的製作 .....	28
2-3 抗反射材料特性.....	28
第三章 製作仿生次波長抗反射結構 .....	30
3-1 仿生次波長抗反射製作方法與文獻回顧 .....	30
3-2 仿生次波長結構材料特性( $\text{TiO}_2, \text{SiO}_2$ )與製作方法 .....	37
3-3 單層抗反射與次波長抗反射結構效果之比較 .....	49
第四章 仿生次波長結構應用於多界面太陽電池 .....	54
4-1 應用於 III-V 族太陽電池製程 .....	54
4-2 光電轉換效率與外部量子效率量測 .....	57
4-3 最佳化模擬以及其他特性 .....	63
第五章 總結與未來工作 .....	69

## 圖目錄

圖 1-1. 傳統火力發電、核能發電與太陽能發電成本比較圖.....	1
圖 1-2. 全球能源使用量以及組成展望圖.....	2
圖 1-3. 未來太陽電池的發展展望圖.....	3
圖 1-4. 各種太陽電池產出比例.....	4
圖 1-5. 世界上各種太陽電池最高效率演進圖.....	4
圖 1-6. 矽晶與 III-V 族太陽電池對 AM1.5G 太陽光頻譜的吸收比較圖.....	6
圖 1-7. 常見半導體材料在不同波長的光吸收係數.....	6
圖 1-8. 材料能隙與轉換效率關係圖.....	7
圖 1-9. 單接面砷化鎵太陽電池結構示意圖.....	9
圖 1-10. 多接面太陽電池結構示意圖.....	10
圖 1-11. 同位穿隧與非同位穿隧示意圖.....	12
圖 1-12. 三接面太陽電池效率對聚光倍數的關係圖.....	13
圖 1-13. 聚光型太陽電池與其金屬散熱版示意圖.....	13
圖 1-14. 太陽電池的基本元件結構圖.....	14
圖 1-15. p-n 接面示意圖.....	16
圖 1-16. p-n 接面處的光電轉換示意圖.....	17
圖 1-17. 太陽電池電路模型.....	17
圖 1-18. 於一個太陽光強度下模擬的電壓電流曲線圖.....	18
圖 2-1. 利用破壞性干涉之單層抗反射膜示意圖.....	23
圖 2-2. 薄膜抗反射層示意圖.....	24
圖 2-3. 表面粗糙化後的表面示意圖.....	25
圖 2-4. 矽晶表面經過 KOH 濕蝕刻處理後的表面反射比較.....	25
圖 2-5. 次波長結構漸變折射率示意圖.....	26
圖 2-6. 蛾眼結構近視圖.....	27

圖 2-7. 各種不同製程的抗反射薄膜製程比較.....	28
圖 3-1. 奈米壓印技術步驟流程示意圖.....	31
圖 3-2. 利用 RCWA 模擬不同高度的金字塔下之穿透率.....	31
圖 3-3. 電子束微影製程步驟與次波長結構的電子顯微鏡圖.....	32
圖 3-4. 電子束微影製作的次波長結構抗反射層之反射率.....	33
圖 3-5. 以旋塗法形成的二氧化矽球陣列.....	34
圖 3-6. 未做過處理與次波長結構的反射率比較.....	34
圖 3-7. 進行液氣介面自組裝的裝置.....	35
圖 3-8. 步進馬達 Langmuir-Blodgett 法示意圖.....	36
圖 3-9. 通入氮氣的斜向電子槍沉積法長出的 ITO 奈米結構.....	37
圖 3-10. 二氧化矽小球於矽基板上的顯微俯視圖與側視圖.....	37
圖 3-11. 不同的氮化矽組成示意圖.....	38
圖 3-12. 金紅石與銳鈦礦的結構示意圖.....	39
圖 3-13. 金紅石與銳鈦礦的分子排列示意圖.....	39
圖 3-14. 次波長結構的漸變折射率示意圖.....	40
圖 3-15. 視窗層、二氧化鈦與氮化矽材料的折射率比較.....	41
圖 3-16. 電子槍蒸鍍內部原理示意圖.....	42
圖 3-17. 電子槍蒸鍍膜厚偵測原理示意圖.....	42
圖 3-18. 400nm 聚苯乙烯球排列不同時間示意圖.....	44
圖 3-19. 利用旋塗法排列一天的 600nm 聚苯乙烯球.....	45
圖 3-20. 測試蝕刻參數的電子顯微鏡圖.....	46
圖 3-21. 本研究的蛾眼結構電子顯微鏡.....	48
圖 3-22. 二氧化鈦次波長抗反射結構之量測反射率.....	49
圖 3-23. 改變抗反射層的厚度之示意圖.....	50
圖 3-24. 波長對不同抗反射層厚度的反射率做圖.....	50

圖 3-25. 不同厚度下單層抗反射層在上電池與中電池能產生的電流.....	51
圖 3-26. 二氧化鈦單層抗反射與次波長結構之量測反射率.....	52
圖 3-27. 單層抗反射層與次波長抗反射結構的變角度反射量測.....	53
圖 4-1. 本研究中使用的光罩圖形 .....	55
圖 4-2. 本研究中次波長結構製程流程圖 .....	56
圖 4-3. 本研究中的電池實體照片 .....	56
圖 4-4. 在太陽光模擬器下量測出的光電轉換效率 .....	58
圖 4-5. 相異反射結構之不同太陽電池量測參數曲線圖.....	59
圖 4-6. 不同表面結構所量測之各層子電池的外部量子效率.....	60
圖 4-7. 兩種抗反射結構的反射率與太陽光譜示意圖 .....	61
圖 4-8. 用於量測變角度光電轉換效率的變角度載台.....	62
圖 4-9. 歸一化後的短路電流密度，以及計算其增益因子 .....	63
圖 4-10. 更換蝕刻氣體參數所製作的次波長結構電子顯微鏡示意圖 .....	64
圖 4-11. 用於模擬次波長結構反射的模型圖.....	64
圖 4-12. 理想堆積與為了貼近現實模擬所做的模型設定.....	65
圖 4-13. 模擬反射率與量測反射率比較圖.....	65
圖 4-14. 不同週期與高度下的上電池與中電池所計算的光電流.....	66
圖 4-15. 在完美堆積下所計算的能轉換出的光電流.....	67
圖 4-16. 模擬的完美反射率與目前製作出的量測反射率比較.....	67
圖 4-17. 內部量子效率比較圖 .....	68

## 表目錄

表 1-1. 各太陽電池效率與成本比較.....	5
表 3-1. 電子槍蒸鍍二氧化鈦參數表.....	43
表 3-2. 省略了第三步驟之反應式離子蝕刻的蝕刻參數.....	47
表 3-3. 省略了第二步驟之反應式離子蝕刻的蝕刻參數.....	47
表 3-4. 本研究所使用之反應式離子蝕刻的蝕刻參數.....	47
表 4-1. 本研究中所用的三接面太陽電池結構資料表.....	54
表 4-2. 電壓電流曲線量測詳細參數表 .....	57
表 4-3(a). 於同一製程下的無抗反射結構之不同太陽電池量測參數表.....	58
表 4-3(b). 於同一製程下單層抗反射結構之不同太陽電池量測參數表.....	59
表 4-3(c). 於同一製程下次波長抗反射結構之不同太陽電池量測參數表.....	59
表 4-4. 對太陽光譜積分所得到各層子電池的短路電流密度 .....	61
表 4-5. 對照量測反射率之模擬參數 .....	65

## 第一章：緒論與研究動機

人類發展太陽電池可追溯至西元 1954 年，貝爾實驗室製作出第一個太陽電池，至今太陽電池技術研究約有 60 年的時間，其中技術發展最為成熟的國家首推德國、日本以及美國，中國的技術也正迎頭趕上。近年來因全球性的能源日漸枯竭、傳統燃煤與石油發電造成的地球暖化和溫室效應日益嚴重，使得綠色再生能源的重要性逐漸獲得全球的重視。

除了對環境的影響外，成本對於太陽電能發電亦是一個重要的課題，其成本常與石化燃料等天然資源的發電成本做比較，當兩者相差不遠時，太陽能發電才有望能取代傳統燃油發電成為發電的主流。NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) 分析了太陽能電池與傳統火力發電，如圖 1-1 所示，成本在 2020 年已可低於石油燃料，到了 2030 年更可以與核能發電並駕齊驅。

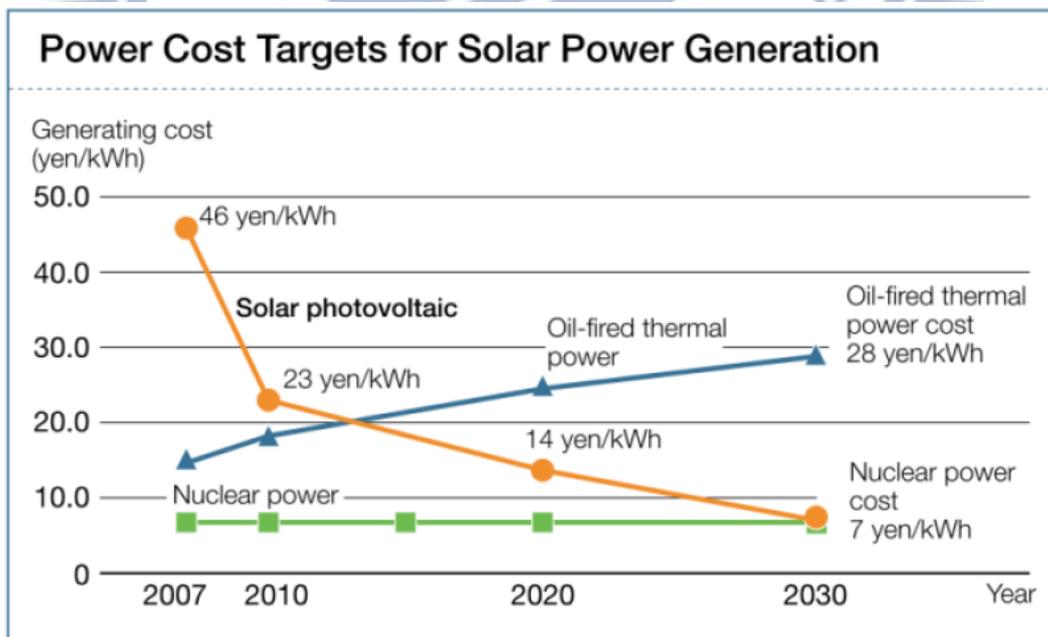


圖 1-1. 傳統火力發電、核能發電與太陽發電成本比較圖。(來源:Sharp based on PV roadmap 2030 (PV2030), published by NEDO)

目前太陽能發電所佔比例極小，下圖 1-2 為全球能源使用量及組成的展望圖，由此圖我們可看出太陽能發電在 2040 年時被認為可佔有全球所有能源的 25%，因此目前各個研究團隊皆努力研究中，期望能夠早日發展出可取代傳統火力發電的太陽能技術。

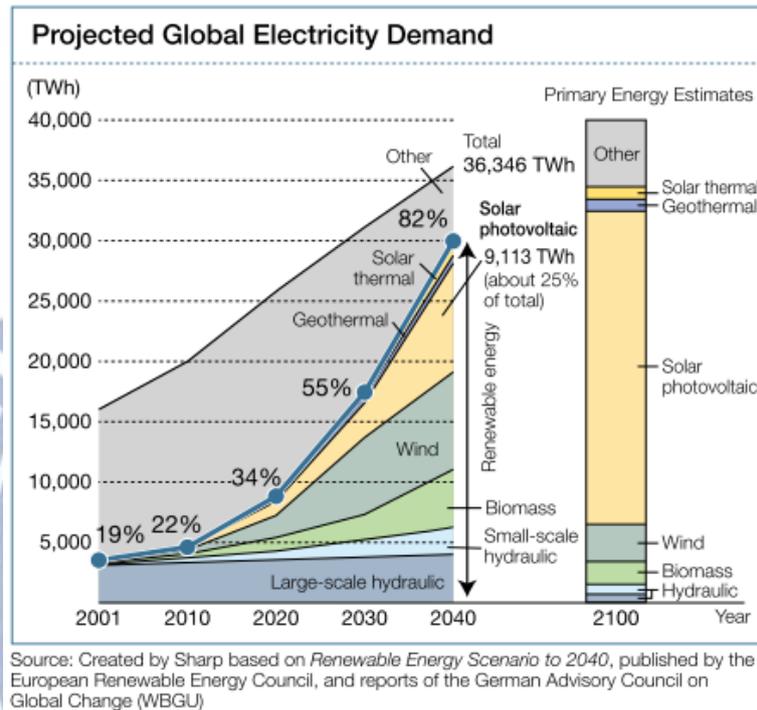


圖 1-2. 全球能源使用量以及組成展望圖。(來源:Sharp, Japan)

### 1-1 太陽電池發展與現況

太陽電池發展至今已具有許多種類，如單晶矽、多晶矽、非晶矽、CIGS、CdTe、有機薄膜與 III-V 族太陽電池。我們把太陽電池分成三代，最早期所開發的第一代太陽電池如單晶、多晶矽與砷化鎵太陽電池，其成本並非考量因素，而是為了提供給太空衛星所使用，因此成本居三代太陽電池之首。後來人們逐漸把注意力轉至降低成本上，因此發展了第二代薄膜太陽電池如 CIGS 與 CdTe 太陽電池，但是其效率並無法有效的提升。在 2003 年，M.A. Green 提出了第三代太陽電池主張「薄膜、高效能、低成本」等訴求，例如尚在開發中的染料敏化(DSSC)太陽電池。如下圖 1-3 所示[1]，太陽電池從一開始的第一代的高成本到第二代的低

成本，到現在逐漸邁向第三代的低成本、高效率，預期可達到最高 60% 的轉換效率並將成本降低至每瓦 0.5 美元以下。

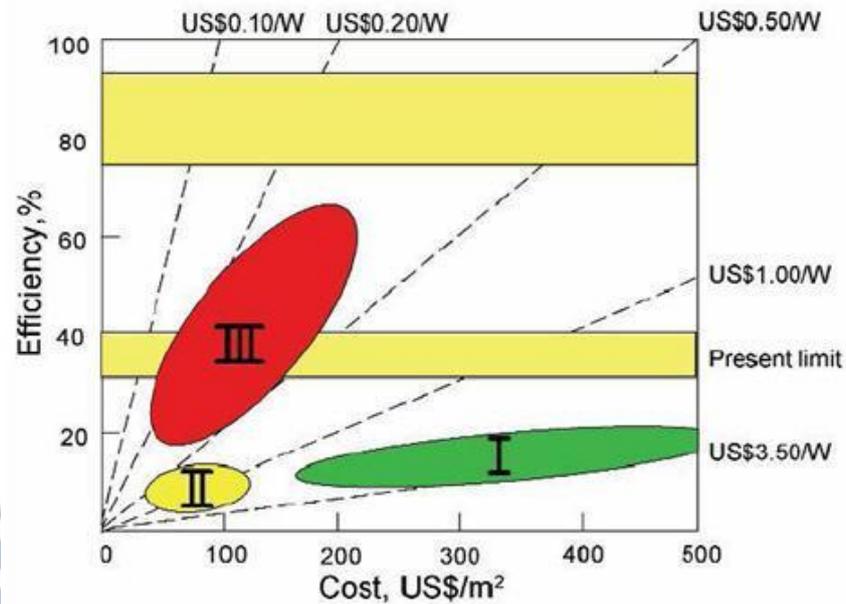


圖 1-3. M.A.Green 所提出未來太陽電池的發展，由第一代至第二、三代太陽電池的趨勢為由高成本邁向低成本、高效率。

現今最大宗的太陽電池為以矽為材料的矽晶太陽電池，矽元素於地球上含量豐富、隨處可得，因此其產能也遠遠超過其他種類的總和，如圖 1-4 所示。但是隨著太陽電池產量逐漸增加，造成矽原料慢慢的減少，導致矽原料的成本也隨之增加。為了降低成本，我們可以利用面鏡與透鏡搭配聚光技術將陽光集中在小面積的太陽電池上，如此即可在相同的面積下得到更高的效率，達成節省原料的目的，進一步的降低成本。在聚光技術逐漸受到重視的時候，目前轉換效率最高的 III-V 族太陽電池也在此扮演了一個相當重要的角色，在正常狀況時(1 sun)，III-V 族太陽電池最高效率大約是 29%，而在裝了聚光系統後，效率約可提升至 43.5%，如圖 1-5 所示。

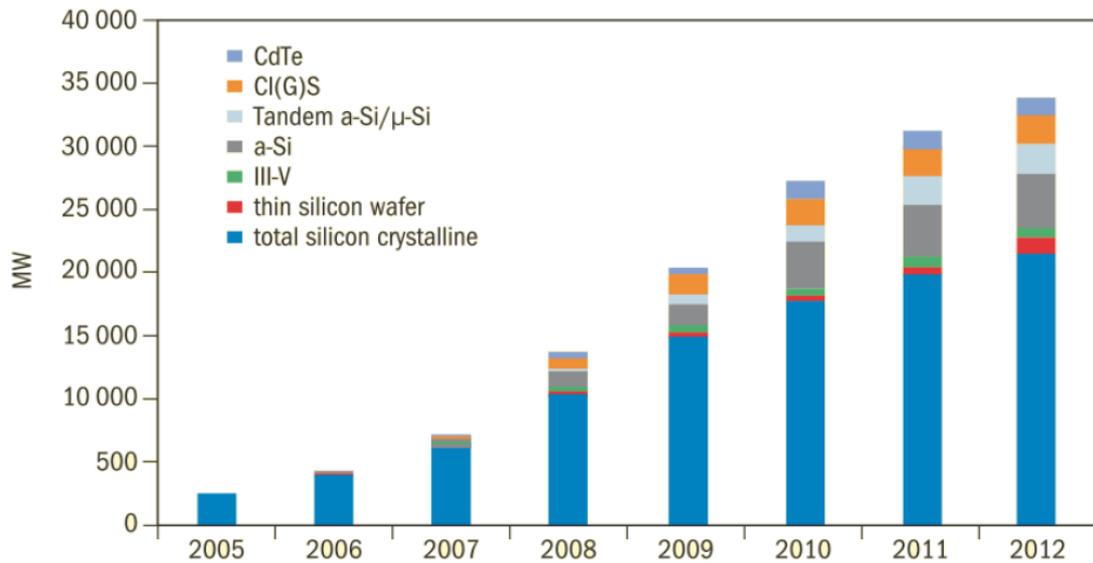


圖 1-4. 目前各種太陽電池產出比例，以單晶矽比例最高。

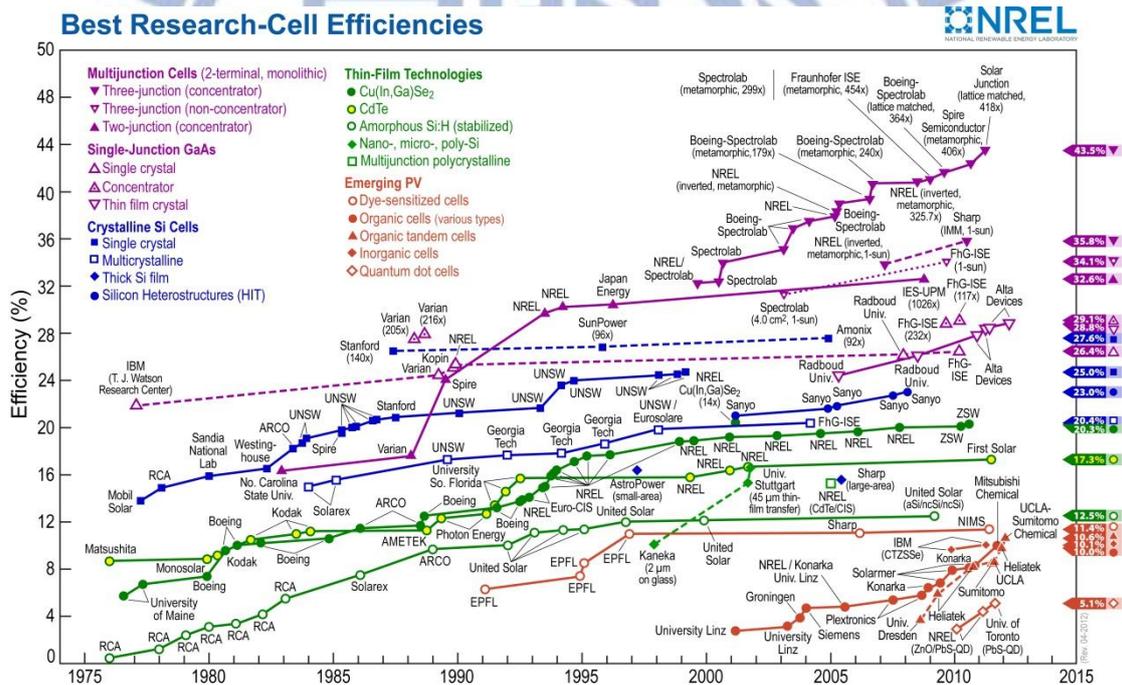


圖 1-5. 世界上各種太陽電池最高效率演進圖，目前最高效率的是聚光 III-V 族多接面太陽電池，矽晶太陽電池效率僅次於 III-V 族太陽電池，也是技術發展最成熟的太陽電池[2]。

太陽電池種類	最高效率	成本
III-V(wafer-based)	43.5%	高
Si(wafer-based)	29.1%	中
a-Si:H(Thin film)	12.5%	低
CIGS(Thin film)	20.3%	低
CdTe(Thin film)	17.3%	低
Organic	10.6%	低
Dye-sensitized	11.4%	低

表 1-1. 目前各太陽電池效率與成本比較，目前效率最高為 III-V 族太陽電池。

III-V 族太陽電池很適合聚光系統，原因在於 III-V 族半導體材料本身具有優良的抗輻射能力，相對於矽最多只能操作在 200~300 倍聚光環境，砷化鎵太陽電池卻可以操作於高達 1000 倍之下。另外 III-V 族材料眾多，我們能夠利用不同的成分比例做出不同的能隙與晶格常數，如此即可經由設計出不同的材料來吸收不同波段的太陽光，並將不同材料的太陽電池搭配合適的磊晶技術串接起來，形成高品質的多接面太陽電池，如圖 1-6 所示，左邊的矽晶太陽電池只能吸收到約 1100nm 波段的太陽光，但磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺三接面太陽電池能吸收到約 1800nm 波段。

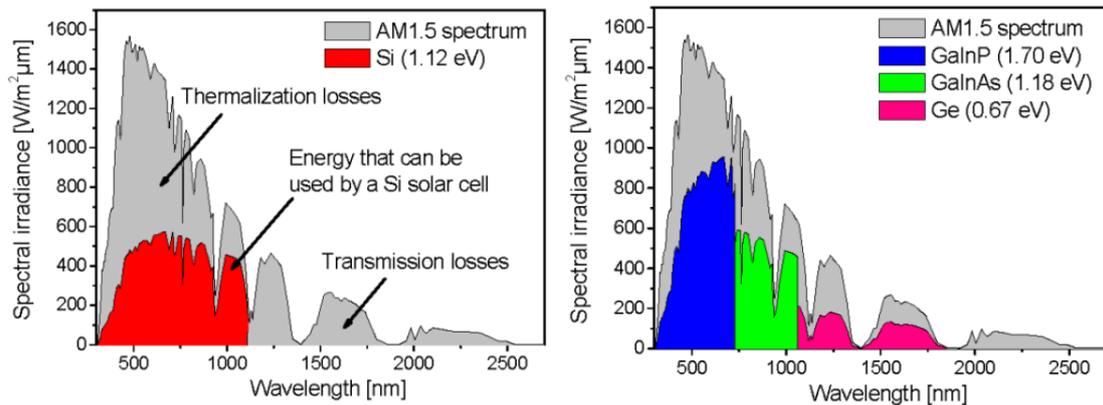


圖 1-6. 矽晶與 III-V 族太陽電池對 AM1.5G 太陽光頻譜的吸收比較圖。

一般常用的矽屬於間接能隙半導體，其光吸收係數(absorption coefficient,  $\alpha$ )較小，光吸收係數越小代表光必須在材料內經過更長的距離才能被材料完全吸收，而 III-V 族半導體多為直接能隙半導體，光吸收係數較大，只需數  $\mu\text{m}$  即可充分吸收入射光，利於太陽電池薄膜化，可更進一步的減低原料使用量與資源的消耗速度，圖 1-7 為常見半導體材料吸收係數[3]。

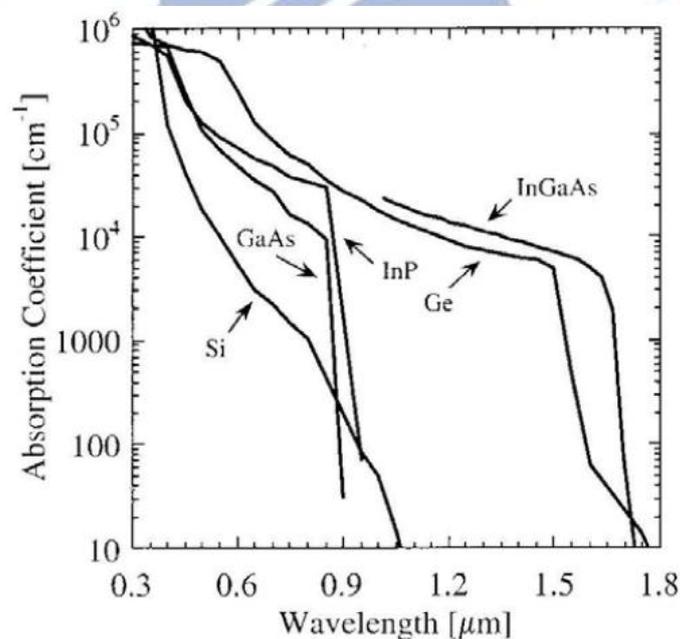


圖 1-7. 常見半導體材料在不同波長的光吸收係數，可看出 III-V 族半導體的光吸收係數普遍大於矽，有助於薄膜太陽電池的發展。

被用來製造太陽電池的 III-V 族材料數目繁多，例如二元材料的砷化鎵(GaAs)與磷化銦(InP)，以及三元材料的磷化銦鎵( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ )與砷化鋁鎵( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ )等等。由熱力學理論和只考慮半導體與環境的熱能交換下，半導體能隙與理想最高效率的關係圖如圖 1-8 所示，在沒有聚光的環境下，我們可看出在能隙約為 1.38eV 左右時能達到最好的轉換效率，因此砷化鎵(1.42eV)與磷化銦(1.35eV)這兩種半導體材料是個不錯的選擇，直到目前，砷化鎵與磷化銦這兩種單接面太陽電池的最高效率分別到達 28.3%與 22.1% [2]。

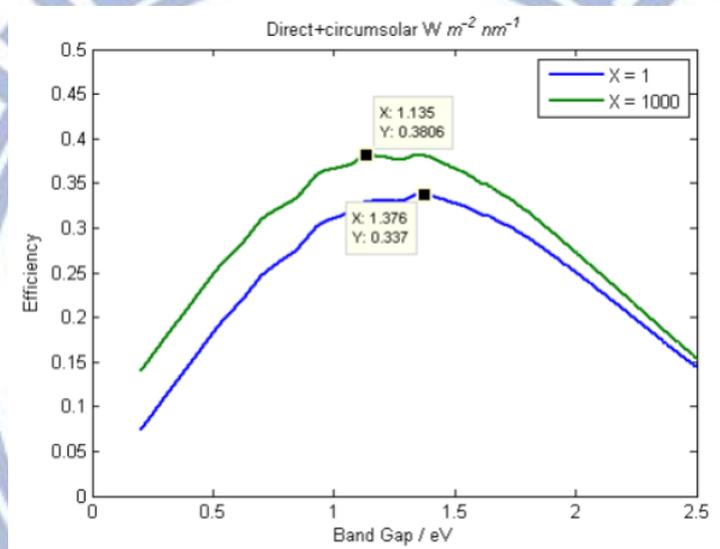


圖 1-8. 材料能隙與轉換效率關係圖，可看出在一般正常日照(one sun)下，單接面的太陽電池最佳能隙理論值約等於 1.38eV。

雖然 III-V 族太陽電池有著高效率與優異的抗輻射能力，但是其磊晶成長需要使用較昂貴的有機金屬化學氣相沉積法(Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)或分子束磊晶法(Molecular-beam epitaxy, MBE)，成本也因此較矽晶太陽電池高出許多，因此 III-V 太陽電池常用在太空任務或軍事方面這種較不計成本的情況。

## 1-2 太陽電池基本架構

在介紹過 III-V 太陽電池的材料與優缺點後，現在要來探討單界面與多界面 III-V 太陽電池的細部架構，一般常見的多界面 III-V 太陽電池為磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽電池，是由三個單界面電池經由穿隧二極體相連所組成。

### 1-2-1 單界面砷化鎵太陽電池

因為砷化鎵有著高光吸收係數的關係，砷化鎵太陽電池的吸收層厚度不須太厚，只需大約數  $\mu\text{m}$  即可將入射光充分吸收，有利於減少材料使用量；但是砷化鎵材料本身的表面復合速率(Surface recombination rate, S)高達  $10^7 \text{ cm/s}$ ，如此一來將導致短波長的量子轉換效率降低，要改善表面復合速率的問題可以用磊晶成長出適當的結構來解決：

- (一) 成長正表面電場層(Front surface field, FSF)，此結構具有較高的濃度，原理則與矽晶太陽電池的背表面電場層(Back surface field, BSF)原理相似，揭示利用電場減低載子於表面復合。
- (二) 於電池表面生長一層視窗層(Window layer)，視窗層通常使用能隙較大的材料如磷化鋁銦(AlInP)，為的是不要吸收掉太多太陽光，能讓大部分的光通過讓下方太陽電池做利用。

IBM 於 1972 年成功的長出砷化鎵太陽電池，其後有研究團隊用 MOCVD 控制摻雜濃度製作出更高效率的電池[4]，結構如圖 1-9，包括 n-型砷化鎵基板，接著是砷化鎵緩衝層，用來減少差排缺陷，然後是用來減少復合的背表面電場層，與數  $\mu\text{m}$  的基極與濃度較高厚度較薄的射極，之後是用來減少表面復合的視窗層，最後則是抗反射層，在 AM1.5G 的量測環境下可達到 24.8%的轉換效率。

Cr/Au	
p <sup>+</sup> GaAs	A.R. Coating
pAl <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> As	0.03 μm
p GaAs 4x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	0.5 μm
n GaAs 2x10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	3.00μm
n+ BSF	
n+ GaAs Buffer 1x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	
n+ GaAs Substrate	
Au:Ge/Au Back Contact	

圖 1-9. 單接面砷化鎵太陽電池結構示意圖。

### 1-2-2 三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽電池

我們可以將數種不同的單接面太陽電池連結起來，以達到更高的效率，多接面太陽電池有著下列幾種特點：

(一) 組成多接面太陽電池的子電池需要有著相同的電場方向；(二) 因為多接面太陽電池是串聯，因此開路電壓會是子電池開路電壓的總和；(三) 同上，短路電流則會被子電池中最小的所限制住；(四) 子電池之間會用極薄的穿隧二極體連結。只要能夠克服磊晶製成的穩定度，例如控制長晶速度，摻雜濃度等，即可連接單接面電池製作出成功的多接面太陽電池。

磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽電池的結構如圖 1-10 所示，這三種材料間的晶格常數經過設計因此差距較小，並不會導致太多由差排缺陷所造成的載子復合。整體的結構大致上可分為下列幾種：(一) 磷化銦鎵上電池；(二) 穿隧二極體層；(三) 砷化鎵中電池；(四) 鍺基板當作下電池與(五) 上下電極。

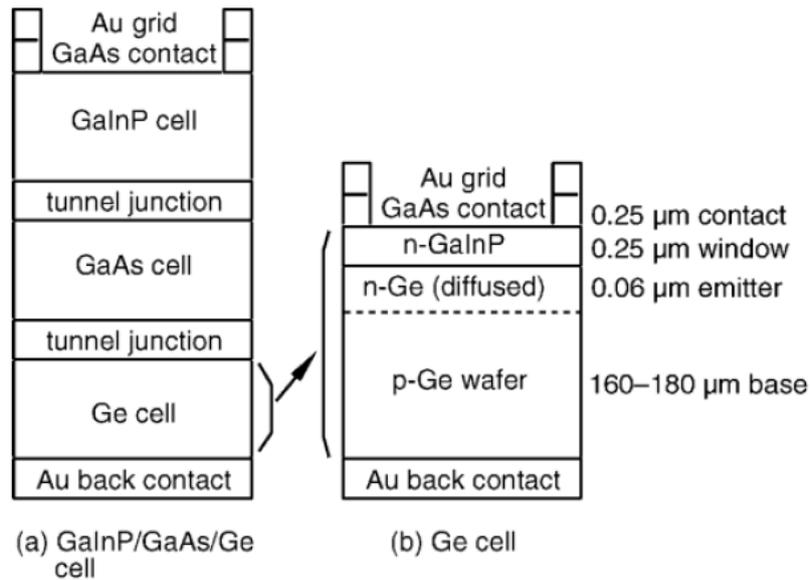


圖 1-10. 多接面太陽電池結構示意圖(a)三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽電池(b)鍺下電池的放大示意圖(此圖並未按照實際比例)[5]。

磷化銦鎵的能隙會隨著磊晶環境的改變而稍有所不同，一般來說能隙約會落在 1.85~1.9eV 左右，而砷化鎵能隙約為 1.42eV，下電池的鍺的能隙約為 0.67eV 左右，這表示鍺能吸收的光會比其他兩種材料還要寬頻譜，如果把三個厚度無限大的電池疊在一起並設外部量子轉換效率為 100% 的情形下，最底層的鍺能夠產生三個子電池中最高的光電流，約有  $27.5\text{mA}/\text{cm}^2$  (吸收範圍從 1.42eV~0.67eV)。因此整體的短路電流將由磷化銦鎵或砷化鎵兩者較小者所限制住，因此這兩個子電池必須要小心地設計，以達到電流匹配的效果。接下來將對三接面電池內部詳加介紹：

#### (一). 磷化銦鎵( $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ )上電池

磷化銦鎵的磊晶結構排列整齊度將會決定其能隙大小，若是由{111}方向由磷化鎵平面與磷化銦平面完美的交替組成將可以得到較小的 1.8eV，若是想要調高能隙則可以由磊晶時的晶面方向、溫度與三五族元素成分比著手；在視窗層的部分多採用很薄的磷化鋁銦( $\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P}$ )，因其能隙約為 2.35eV，遠大於上電池

的能隙，並不會吸收掉太多磷化銦鎵上電池所要接受的太陽光，且其與磷化銦鎵的價電帶差值(valance band offset)約有  $0.24\text{eV}$ ，可以阻止少數載子在此擴散[6]，再者它的摻雜濃度可以很容易的就達到  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。而為了阻擋基極電子往穿隧二極體擴散，會在基極下方製作背面障礙層以避免長波長的量子效率受影響，通常會使用能隙較大的磷化鎵銦或是磷化鋁銦來製作。

## (二) 砷化鎵(GaAs)中電池

為了避免在鍺下電池上磊晶砷化鎵時出現反向域(Antiphase domain)，我們會希望長出晶格匹配的砷化鎵，因此通常會在砷化鎵內部摻雜微量的銦(In)約 1%，如此一來就可達成既不影響能隙也可達成晶格匹配的目標。在砷化鎵中電池中我們依舊會生長視窗層與背面障礙層以降低表面載子復合，在此多用磷化鎵銦當作材料。

## (三) 鍺(Ge)下電池

如前所述，此層的作用是用來增加三接面太陽電池的開路電壓而非短路電流，約  $0.23\text{V}$  左右，因其短路電流遠高於上子電池與中子電池且多接面太陽電池又是串聯的。在此部分需注意的地方為磊晶時，成長 n/p 接面的擴散製程期間須保持低溫以避免三五族元素擴散至鍺內，但擴散還是會發生並且在鍺基板的背面產生反向的電場[7]，為了減輕這個現象，我們在後續製程會利用濕式蝕刻或是機械研磨移除反向電場，否則三接面太陽電池的開路電壓將會受到影響。

## (四) 穿隧二極體

穿隧二極體在多接面太陽電池中扮演著相當重要的角色：連接各個子電池；穿隧二極體是厚度極薄、摻雜濃度極高的串聯電阻層，一個正常的穿隧二極體就是由兩層極薄又有著極高摻雜濃度的  $n^{++}$ 、 $p^{++}$  相連，達成簡併態(degenerate)，如圖 1-11 所示，載子於此可用兩種機制進行穿隧，分別是同位穿隧(local tunneling)

與非同位穿隧(non local tunneling)，而載子的穿隧將導致電流，最高的穿隧電流稱為峰電流密度(peak current,  $J_p$ )，其與能隙以及摻雜濃度的關係式如下：

$$J_p \propto \exp\left(-\frac{E_g^3}{\sqrt{N^*}}\right) \quad (1-1)$$

其中  $E_g$  為能隙， $N^*=NaNd/(Na+Nd)$  為等效摻雜濃度，峰電流密度必須要比多接面太陽電池產生的光電流更大，否則會降低整體電流，導致效率低落[8]。

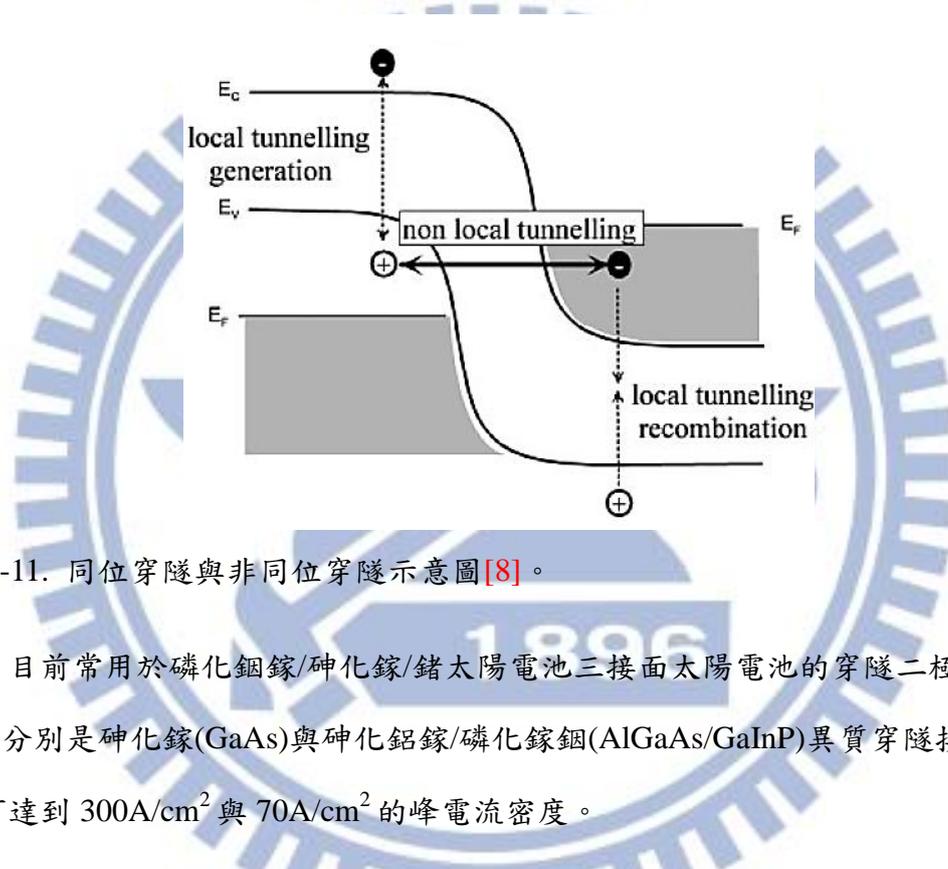


圖 1-11. 同位穿隧與非同位穿隧示意圖[8]。

目前常用於磷化銦鎵/砷化鎵/鍍太陽電池三接面太陽電池的穿隧二極體有兩種，分別是砷化鎵(GaAs)與砷化鋁鎵/磷化鎵銦(AlGaAs/GaInP)異質穿隧接面，分別可達到  $300\text{A}/\text{cm}^2$  與  $70\text{A}/\text{cm}^2$  的峰電流密度。

磷化銦鎵/砷化鎵/鍍太陽電池三接面太陽電池在高聚光條件下，效率可以有著顯著的提升，開路電壓方面可以從 2.6V (1 sun) 提升至 3.1V (1000 sun)，大幅提升了約 20%，而短路電流與聚光倍數成正比，約可表示為  $J_{sc}(Xb_s) \approx XJ_{sc}(b_s)$ ，而在聚光下，有著良好金屬接觸的太陽電池的填充因子並不會有大幅的改變，光電轉換效率與聚光倍數的關係如圖 1-12 所示，發電成本有望能夠降到 0.07 美元/千瓦小時[3]。

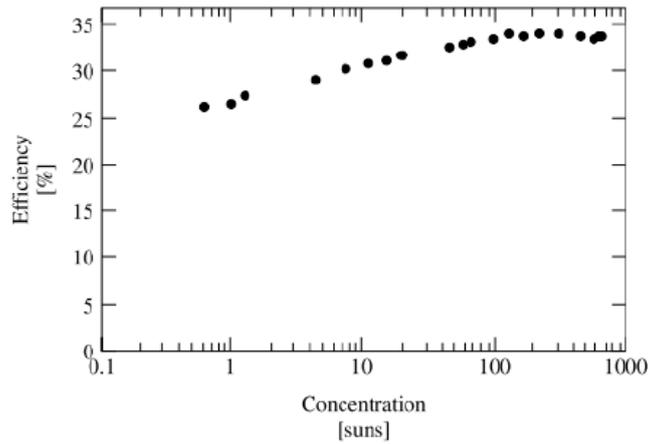


圖 1-12. 磷化銦鎵/砷化鎵/鍺三接面太陽電池效率對聚光倍數的關係圖 [3]。

聚光模組包含的物件包含了聚點式(或是聚線式)的 Fresnel 聚光透鏡，不只能對正向入射的陽光聚光，還能對大角度的陽光聚焦於太陽電池上，在電池的周圍也會加上其他介質製成的二次光學元件(Secondary optical element, SOE)，用來增強光的聚焦強度，也可以對投射於太陽電池上的光源增加其均勻性。而在聚光時太陽電池本身的溫度會升高許多，於是我們會加上被動金屬或是主動冷卻系統來解決散熱的問題。聚光型太陽電池以及金屬散熱版如圖 1-13 所示，雖然聚光系統能夠大幅提升太陽電池效率，但是必須增設的附屬設備也會提高整體的成本。

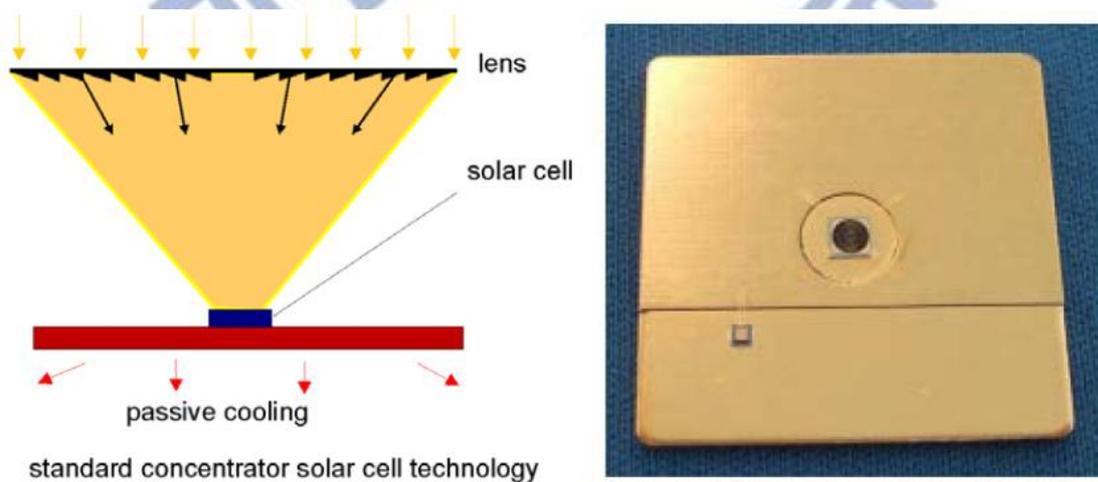


圖 1-13. 聚光型太陽電池與其金屬散熱版示意圖。

### 1-3 太陽電池工作原理與量測分析

太陽電池工作原理簡單來說就是將太陽光中的部分頻譜給吸收，並將光子於內部轉換成光電壓與光電流輸出。而輸出的光電壓與光電流會因太陽電池材料組成的不同有著很大的差異。通常太陽電池材料可分成兩種：無機與有機半導體，無機半導體又分為元素半導體(矽)和化合物半導體(II-VI，III-V 族)。半導體材料會因摻雜雜質的不同又分為主要載子為電子的 n 型(n-type)半導體與主要載子為電洞的 p 型(p-type)半導體，而太陽電池大致上可看成一個 p-n 接面的二極體，在太陽光的照射下電子與電洞在 p-n 接面處會被傳遞至外部附載提供光電流。接下來將說明太陽電池的元件結構以及光電轉換的基本原理，接著是太陽電池的光電轉換效率以及外部量子效率的量測。

#### 1-3-1 太陽電池的基本架構

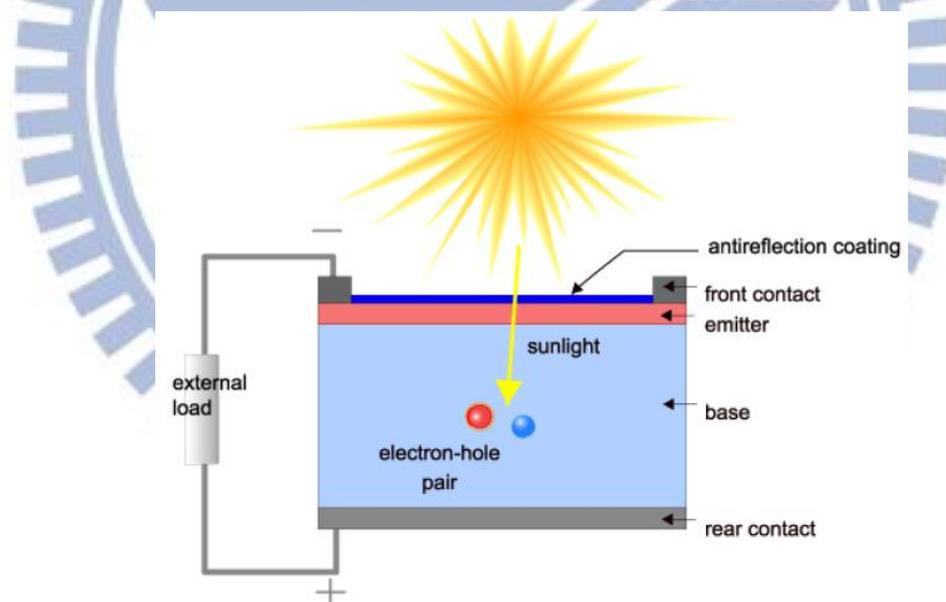


圖 1-14. 太陽電池的基本元件結構圖，分為抗反射層(antireflection coating)，正電極(front contact)與背電極(rear contact)與太陽電池主體的射極(emitter)與基極(base)，電流經由正背電極導出至外部負載。

一個太陽電池的結構圖如圖 1-14 所示，最上層是抗反射層，用於減低陽光於太陽電池表面的反射，藉以增加電池所能吸收的光譜並且提高轉換的光電流；接著是太陽電池主體：p-n 接面，由 p 型半導體與 n 型半導體所組成，在接面處產生的電場可將擴散到其範圍內的電子電洞對分離；在太陽電池正面與背面則有正電極與背電極，目的是將傳遞到此處的電流導出至外部負載使用，正電極因為需要讓陽光通過，因此需要經過設計成合適的遮蔽率的圖形；而在背電極則是覆蓋整個背面，如此一來可以減少其電阻並且能夠將沒被完全吸收的光於背面再次的反射回去以增進吸收，提升光電轉換的效率。為了能夠得到最大的轉換效率，有以下幾點可以進行改善：

- (一) 增加載子收集率(Carrier collection)，這點可以由製作出高品質的正背電極來解決，透過設計好的最佳化正電極遮蔽比率達成最高收光效益，達成減少串聯電阻，以及減少光電流在被導至外部負載前復合的機率。
- (二) 增加光子收集率(Photon collection)，減少反射即可增加入射的光子數目，藉由改善抗反射層表現即可達成此點，一個好的抗反射層應具有大收光角度(omnidirectional)以及寬頻譜響應(broadband response)等特性。
- (三) 增加光電子的內部量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)，實行方法在於改善太陽電池半導體的品質，例如在磊晶過程中減少材料的缺陷，降低光電子在收集時被復合的機率，或是改用比較不傷太陽電池本身的製程，也可達到相同的效果。

### 1-3-2 太陽電池光電轉換原理

p 型半導體內多數載子為電洞，n 型半導體內多數載子則為電子，當這兩種半導體接觸時，在接觸的地方會形成 p-n 接面(p-n junction)，如圖 1-15 所示：

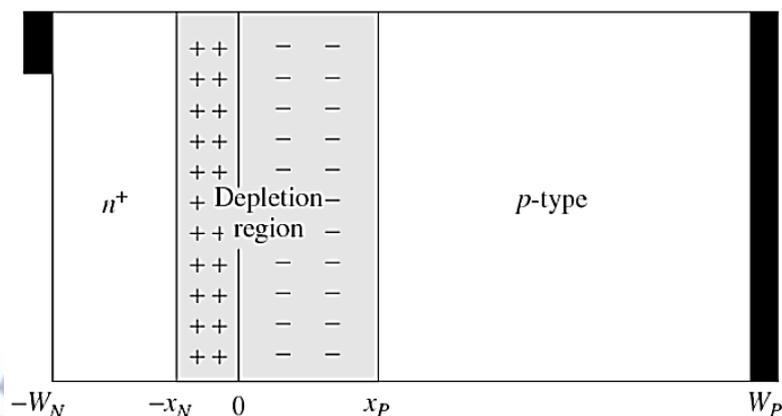


圖 1-15. p-n 接面示意圖，在 p 型與 n 型中間接觸區域產生了不存在載子的空乏區(Depletion region)。

p-n 接面處會因為濃度的急遽變化產生擴散，p 型半導體的電洞擴散至 n 型半導體並與當地的電子復合，而 n 型半導體的電子擴散至 p 型半導體與當地的電洞復合，於是負的空間電荷(space charge)於接近 p 型半導體處形成，正的空間電荷於 n 型半導體處形成，造成該地產生沒有自由載子的空乏區(Depletion region)，空乏區中將形成一個電場，可以把經過該處的電子掃至 n 型半導體，以及把電洞掃至 p 型半導體。

如圖 1-16 所示，當一道能量大於半導體能隙的光入射到半導體內部時，會把價帶(Valence band)上的電子激發至導帶(Conduction band)，形成電子電洞對，並且因為內建電場分離，並且傳至正背電極輸出至負載；若將照光的 p-n 二極體兩端相接則會形成短路(short circuit)，流經該處的光電流就是短路電流(short-circuit current)，若不將照光的 p-n 二極體兩端相連，該處則形成開路(open-circuit)，光電流會在 p 型區累積額外的電洞，n 型區累積額外的電子，使得 p 型區電極端的電壓較 n 型區電極端高，形成開路電壓(open-circuit voltage)。

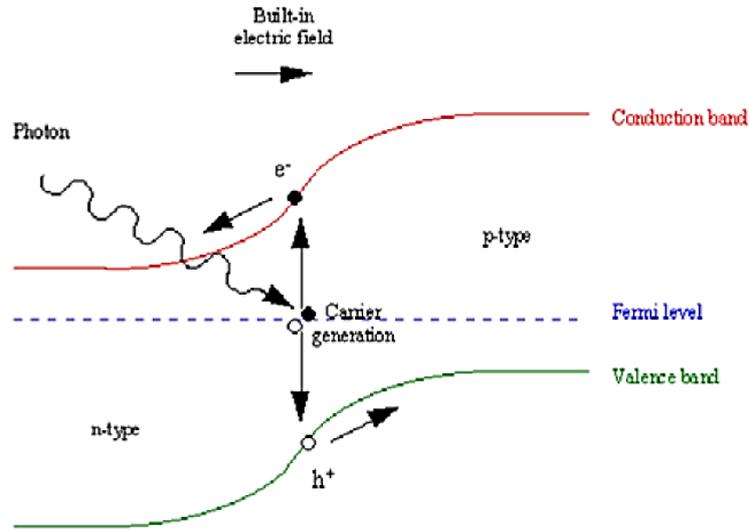


圖 1-16. 於 p-n 接面處的光電轉換示意圖，在 p-n 接面會產生內建電場，並且將由光激發出的電子掃至 n 型區，電洞掃至 p 型區，再流至正背電極，輸出至外部負載。

### 1-3-3 太陽電池常用參數定義

太陽電池電路模型如圖 1-17 所示，包含一個光電流源( $J_{sc}$ )、暗電流( $J_{dark}$ )、串聯電阻( $R_s$ )與並聯電阻( $R_{shunt}$ )。光電流源為照光後產生，暗電流為 p-n 二極體本身的逆向飽和電流，串聯電阻通常由金屬接觸不良產生，並聯電阻則是因為元件兩端點之間的寄生電阻所造成。

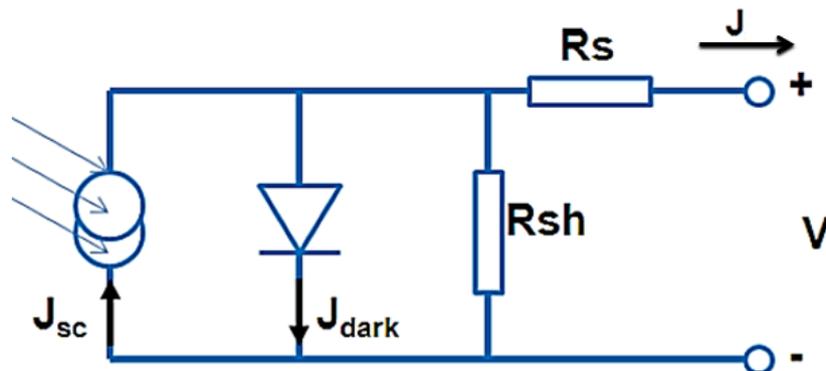


圖 1-17. 太陽電池電路模型，包含光電流源( $J_{sc}$ )、暗電流( $J_{dark}$ )、串聯電阻( $R_s$ )與並聯電阻( $R_{shunt}$ )。

由柯西赫夫電壓定律能得到太陽電池電路模型中出出電流密度  $J$  與輸出電壓  $V$  的關係式為：

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

$J$  為太陽電池輸出電流密度； $J_{sc}$  為太陽電池照光所產生的光電流； $J_0$  為二極體的逆向飽和電流密度，與中性區與空乏區的復合電流相關； $V$  為太陽電池的輸出電壓； $A$  為太陽電池的受光面積； $n$  為半導體的理想因子(Ideal factor)，當半導體內部的擴散電流主導時將趨近於 1，復合電流主導時則會趨向 2； $T$  為絕對溫度(K)； $k$  為波茲曼常數(Boltzmann constant)。當在理想情況時我們可以簡化(1-2)式，也就是串聯電阻為零且並聯電阻無限大時，我們可以得到(1-3)式：

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

圖 1-18 為一個單晶矽太陽電池於正常照度(1 sun)下所模擬的元件發電特性，它呈現了數個重要參數：短路電流( $I_{sc}$ )、開路電壓( $V_{oc}$ )、最大功率操作電壓( $V_{MP}$ )、最大功率操作電流( $I_{MP}$ )、最大發電功率( $\eta$ ) 以及填充因子(Fill factor, FF)。

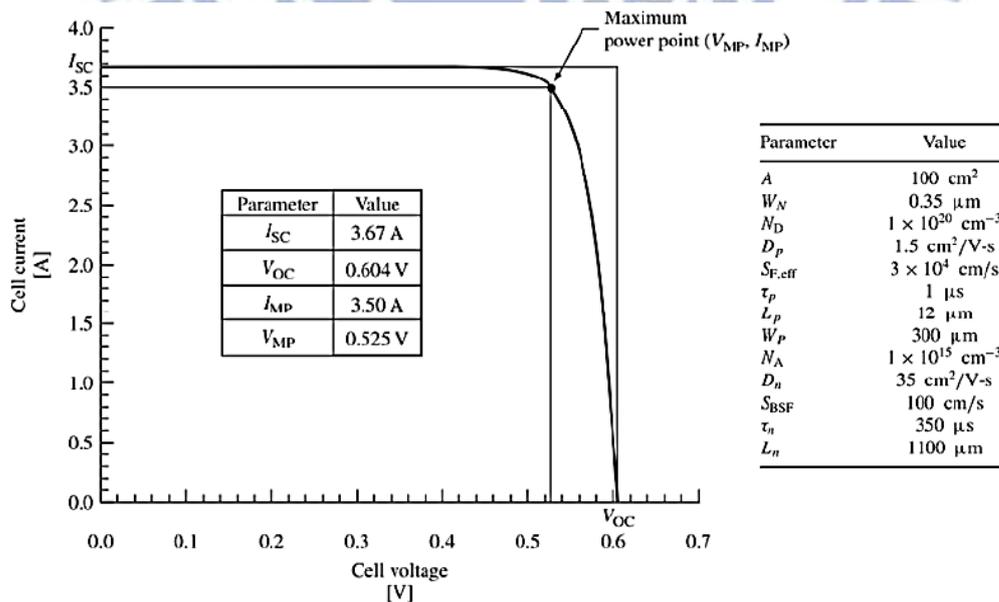


圖 1-18. 於一個太陽光強度下模擬的電壓電流曲線圖，右方表格為模擬參數。

我們可以看出當電壓還很小的時候，電流基本上維持不變，且幾乎與電壓為零時的電流相等，由(1-3)式可知此電流即為短路電流；隨著電壓持續增加，使得二極體所承受的順向偏壓增加，降低了空乏區中的內建電位，造成電洞從 p 型擴散至 n 型，電子從 n 型擴散至 p 型，和由空乏區所產生的光電流相抵消，導致太陽電池的輸出電流迅速減少，當電壓高至某個程度時輸出電流將會變為零，而當電流為零時就好像正背電極端點如同開路，因此我們稱此時的電壓為開路電壓。以下將介紹幾個常用的量測參數：

- (一) 短路電流密度  $J_{sc}$  (Short-circuit current density)：短路電流( $I_{sc}$ )就是當太陽電池負載為零時的輸出電流，此時的輸出電壓為零，對於理想的太陽電池來說，可以由(1-3)式得到下列式子：

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

這代表短路電流等於太陽電池所產生的光電流，再把短路電流除以太陽電池面積即可得到一般常用的短路電流密度( $J_{sc}$ )。

- (二) 開路電壓  $V_{oc}$  (Open-circuit voltage)：當太陽電池的負載為無限大，也就是當兩端點為斷路時，此時電流會因電阻無限大而變為零，對於理想的太陽電池( $n=1$ )，可以從(1-4)式換算成下式：

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

可以從上式看出開路電壓  $V_{oc}$  與光電流成正比關係，也會因二極體的逆向飽和電流( $I_0$ )減少而增加，逆向飽和電流則與材料特性與元件設計有關。

- (三) 填充因子 FF (Fill factor)：在太陽電池操作在最大輸出功率( $P_{MP}$ )時，有著最大輸出電壓( $V_{MP}$ )與最大輸出電流( $I_{MP}$ )，我們定義填充因子為最大功率值與開路電壓跟短路電流乘積的比值，也就是(1-6)式：

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC}I_{SC}} = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{OC}I_{SC}} \quad (1-6)$$

也就是圖 1-18 中由  $V_{MP}$  與  $I_{MP}$  組成的正方形和  $V_{OC}$  跟  $I_{SC}$  形成的正方形的比值；此項參數受到串聯電阻與並聯電阻的影響，過高的串聯電阻或過低的並聯電阻都會降低填充因子。

(四) 轉換效率  $\eta$  (Conversion efficiency)：做為一個能量轉換元件，最重要的自然就是它的轉換效率，定義為輸出電功率與入射光功率的比值，如同(1-7)式描述：

$$\eta = \frac{P_M}{P_{in}} = \frac{V_M I_M}{P_{in}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} \quad (1-7)$$

由於入射功率  $P_{in}$  是已知，因此只需知道開路電壓、短路電流與填充因子即可算出太陽電池的效率。

(五) 量子效率(Quantum efficiency)：這是個用來衡量光子轉換為電子的效率，又可細分為外部量子效率(External quantum efficiency, EQE)與內部量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)。外部量子效率定義為：在一給定波長光線照射下，元件能夠收集並輸出光電流的最大電子數目與入射光子數目的比值，詳細式子如(1-8)所示：

$$\begin{aligned} EQE(\lambda) &= \frac{\text{最大可收集電子數}}{\text{給定波長入射光子數}} \\ &= \frac{\text{最大可產生光電流/電子電荷}}{\text{給定波長入射光子數/光子能量}} = \frac{I_{SC}(\lambda)/q}{P_{inc}(\lambda)/E_{ph}(\lambda)} \end{aligned} \quad (1-8)$$

而內部量子效率則是在一給定波長光線照射下，元件所能收集並且輸出光電流的最大電子數目與所吸收光子數目的比值，與外部量子效率的關係為

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-R(\lambda)-T(\lambda)} \quad (1-9)$$

### 1-3-4 研究動機

現今的石化燃料逐漸匱乏使得近十年來的油價慢慢上升，目前的發電主力核能發電在日本福島核電廠意外後更是讓人們感到卻步，使得許多國家原本預定擴建核電廠的計畫都遭受猛烈的抨擊。

因此人們應該將注意力集中到較環保與安全的再生能源，如風力、地熱、潮汐能與太陽能，其中太陽能為其中一個極具潛力的能源；而 III-V 族太陽電池的效率是所有太陽電池中最高的，因為有許多優點：吸收頻譜寬廣，能夠充分利用太陽光頻譜；材料選擇繁多，在選擇上能夠更彈性化；可以調整元素比例控制能隙與晶格常數，對於最佳化效率極為有利；III-V 族半導體材料的直接能隙有利於製造薄膜太陽電池，減少材料使用量；優良的抗輻射能力，可以延緩太陽電池的老化速率與應用於聚光系統上。

而對於一個優秀的太陽電池來說，為了降低反射、增加光吸收以達到最佳轉換效率，抗反射層的存在是不可或缺的，一般傳統抗反射的設計主要可分為以下幾種：(一) 單層抗反射層(Single layer anti-reflection coating)。(二) 表面粗糙化(Surface texture)。(三) 奈米仿生結構(Biomimetic nano-structure)。在這篇論文我們將利用光學監控濺鍍系統(Coating system with optical in-situ monitor)搭配奈米球微影術(Nanosphere lithography)這種簡單快速的方法來製作仿生蛾眼(Biomimetic moth-eye)的次波長結構(Sub-wavelength structure)，並將其應用於磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺三接面太陽電池以利用其低反射以及優異的變角度抗反射能力，再利用光電轉換效率以及外部量子效率量測分析探討此次波長結構對於元件的影響，再用模擬軟體研究次波長結構於其不同週期與高度下時對於太陽電池轉換效率的改變，藉以找出最佳化的次波長形貌。

## 第二章：抗反射光學特性

### 2-1 抗反射光學原理

當太陽光入射至太陽電池表面時，會因為於空氣與半導體界面處的折射率大幅改變產生反射，一般來說太陽電池表面若無特殊處理，會在表面損失約 30% 的入射光，這對於想要盡可能提高轉換效率的我們是個必須克服的問題。抗反射層(Anti-reflection coating, ARC)可以有效減少於表面的光損失，而一般抗反射層有以下幾種類型：

- (一) 單層抗反射層(Single layer anti-reflection coating, SLARC)：在太陽電池表面鍍上一層特定厚度的薄膜，因為破壞性干涉會使得於某個特定波段的反射率降至最低，此單層抗反射層的材料需經過挑選以達到最佳效率。
- (二) 表面粗糙化(Surface texture)：這種結構通常製作方法是泡入酸或鹼溶液內，因為蝕刻速率會因晶向的不同而改變，使得表面出現異向性(Anisotropic)的化學蝕刻，會形成微小的金字塔結構，除了能減少入射光的反射，還可因為折射增加光路徑導致光吸收的增加。
- (三) 奈米仿生結構(Biomimetic nano-structure)：當兩介質界面處的折射率有劇烈變化時會導致很大的反射，而奈米仿生結構能形成漸變折射層來消除此巨大的反射，不只如此，奈米仿生結構在大角度變化下依然能夠擁有著寬頻譜的抗反射效果，因此在近代逐漸獲得注目。

以下將介紹幾種常見的抗反射原理。

#### 2-1-1 破壞性干涉 (Destructive interference)

當我們在太陽電池表面鍍上一層薄膜時，只要厚度得當即可使反射率於某個

波段達到最低值，原因可用圖(2-1)說明：

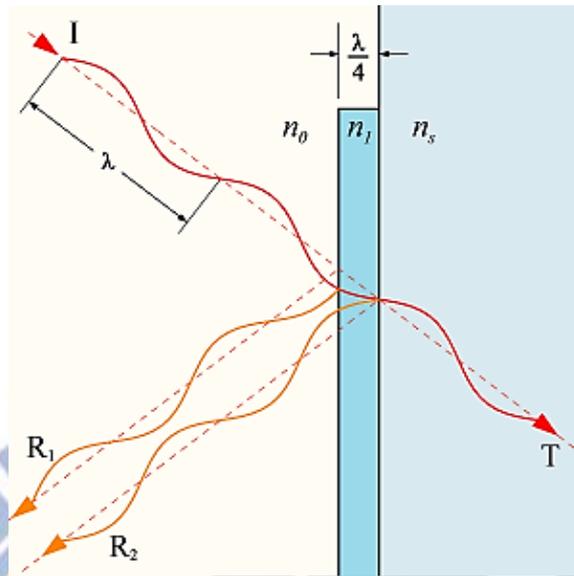


圖 2-1. 單層抗反射膜示意圖，利用破壞性干涉可大幅減低發生於表面的反射。

我們常使用各種不同的化學氣象沉積法(如電漿輔助化學氣象沉積法，Plasma-enhanced chemical vapor deposition，PECVD)生長抗反射薄膜，常用的薄膜如二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)與氮化矽(SiN<sub>x</sub>)，並且照不同材料的折射率決定厚度為四分之一入射波長的奇數倍以產生破壞性干涉[9-12]，因為此時於 n<sub>0</sub> 與 n<sub>1</sub> 的界面反射波型與 n<sub>1</sub> 與 n<sub>s</sub> 的反射波型相位差了 180 度，使 n<sub>0</sub> 介質中反射能量無法存在；雖然理想上可以在某特定波長下能使反射率降為零，但是在其他波段反射率會很快的提升至 10% 以上。

以幾何光學的光點來看，當光波從空氣進入至半導體材料時，其反射率可寫為(2-1)式：

$$R = \frac{(n_s - n_0)^2 + \kappa_s^2}{(n_s + n_0)^2 + \kappa_s^2} \quad (2-1)$$

其中 n<sub>0</sub> 與 n<sub>s</sub> 分別為入射介質與半導體材料的折射率(Refractive index)，κ<sub>s</sub> 為半導體材料的消光係數(Extinction coefficient)，消光係數與吸收係數的關係式為

$$\kappa_s = \frac{\alpha \lambda_s}{4\pi n_s}$$

，值得注意的是 n<sub>s</sub>、κ<sub>s</sub> 與 λ<sub>s</sub> 皆是光波波長的函數

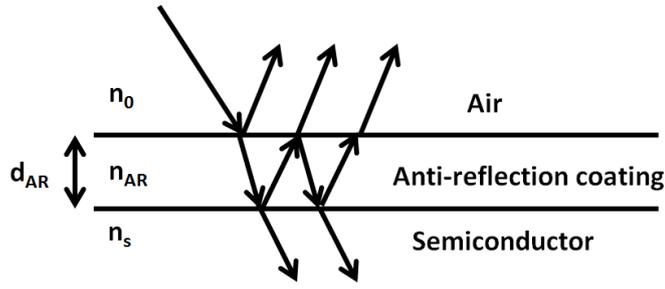


圖 2-2. 薄膜抗反射層示意圖。

如圖 2-2，若在空氣與半導體之間多了一層折射率為  $n_{AR}$  的抗反射層時，反射率可寫為

$$R = \frac{r_0^2 + r_s^2 + 2r_0r_s \cos 2\beta}{1 + r_0^2 r_s^2 + 2r_0r_s \cos 2\beta} \quad (2-2)$$

其中  $r_0 = \frac{n_{AR} - n_0}{n_{AR} + n_0}$ 、 $r_s = \frac{n_s - n_{AR}}{n_s + n_{AR}}$  還有  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_{AR} d_{AR}$ 。

從上面幾個式子可以推出當  $n_{AR} d_{AR} = \frac{\lambda}{4}$  時有著最小的反射率：

$$R_{min} = \frac{r_0^2 + r_s^2 - 2r_0r_s}{1 + r_0^2 r_s^2 - 2r_0r_s} = \frac{(r_0 - r_s)^2}{(r_0 r_s - 1)^2} = \left( \frac{n_{AR}^2 - n_0 n_s}{n_{AR}^2 + n_0 n_s} \right)^2 \quad (2-3)$$

當  $n_{AR} = \sqrt{n_0 n_s}$  時反射率  $R_{min}$  會變成零，不過由於折射率為波長的函數，這也是為什麼只有在特定波長能得到最低反射率的原因。

### 2-1-2 增加光路徑(Optical path)

此種方法多利用在單晶矽太陽電池上，利用 KOH 鹼性溶液對矽的晶格方向 (100) 的異向性 (Anisotropic) 化學蝕刻會形成晶格方向 (111) 面的微米級逆金字塔陣列 (Pyramid array) 結構 [13]，如圖 2-3(a) 所示，可看出矽晶的表面因濕蝕刻粗糙化；此外，此種粗糙化結構除了能夠減少入射光的反射，還能造成入射光於其上的折射，進一步的增加光在材料內部的行進路徑，對於光吸收較差或是長波段吸

收不佳的材料有著很大的幫助。圖 2-4 為矽晶表面進行粗糙化前後的反射比較圖，可見到尚未處理過的矽晶表面反射率平均皆在 30% 以上，在 KOH 濕蝕刻處理過後即可降低到接近 10% 的反射率，如果更進一步的在粗糙化表面鍍上一層約 110nm 的二氧化矽之後，更是能將平均反射率降低到 5% 左右 [14]。

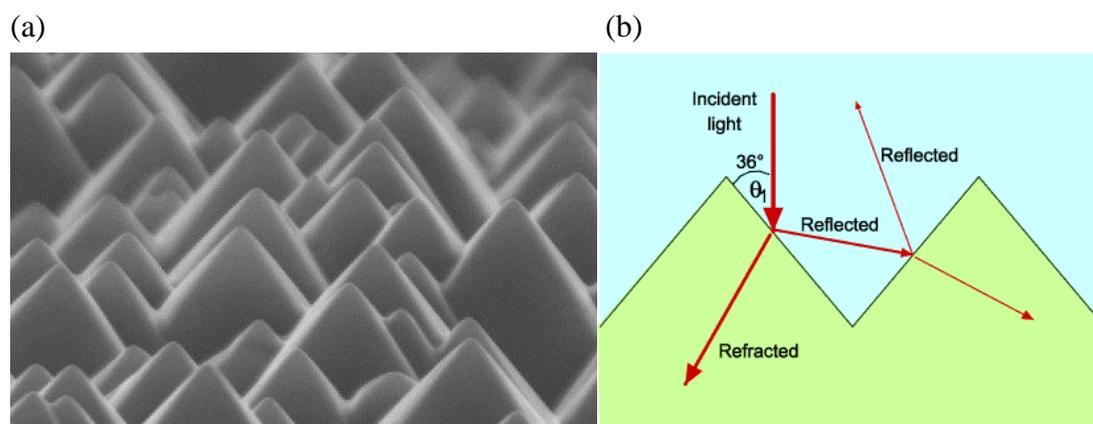


圖 2-3. (a) 表面粗糙化後的矽晶表面示意圖 (b) 金字塔陣列抗反射原理示意圖，入射光在表面折射後會在結構內進行多次反射，增加了光吸收路徑。

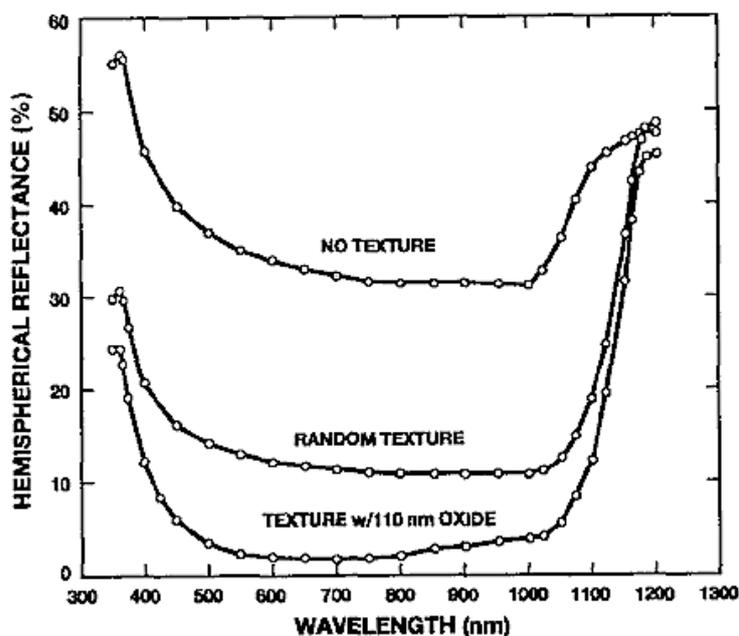


圖 2-4. 矽晶表面經過 KOH 濕蝕刻處理後的表面反射比較，表面粗糙化後反射率大幅地降低，且能於上面再鍍上一層二氧化矽，更進一步地降低反射，可看出大部分波段可以有著優異的抗反射效果。

### 2-1-3 漸變折射率 (Graded refractive index)

漸變性折射係數於 1983 年由 W.H. Southwell 提出[9]，之後 J. A. Dobrowolski 等人更透過模擬[11, 12]進一步最佳化折射係數的分布圖，即使在近紅外波段依然可以有著低於 1% 的反射，並且證明這種漸變折射率的材料在 85 度的入射角度下依舊擁有著極低的反射率。

近來許多研究團隊利用奈米技術，製作出漸變性的結構以達成光學上折射率漸變的效果，此種結構的大小都在特定的大小內，因此我們常稱之為次波長結構 (Sub-wavelength structure, SWS)[15, 16]。圖 2-5 為漸變折射率的示意圖，光由上方入射至次波長結構表面，因為此種結構小於一個波長，不會產生干涉或繞射的結果，會因空間上介質疏密的比造成折射率的漸變，如此就可將因折射率差異所造成的反射給有效降低。且此種奈米級別的次波長結構的全波段抗反射效果優異，即使在大角度的照射下也能有有不錯的反射率。我們可以從微觀的角度上來說明漸變折射率的概念，在較光線一開始入射的地方空氣的比例較高，此時的等效折射率很接近空氣( $n_{\text{eff}} \sim 1$ )，隨著光線入射的越深，空氣的比例逐漸的下降，此時的等效折射率也就越來越接近次波長結構本身材料的折射率。

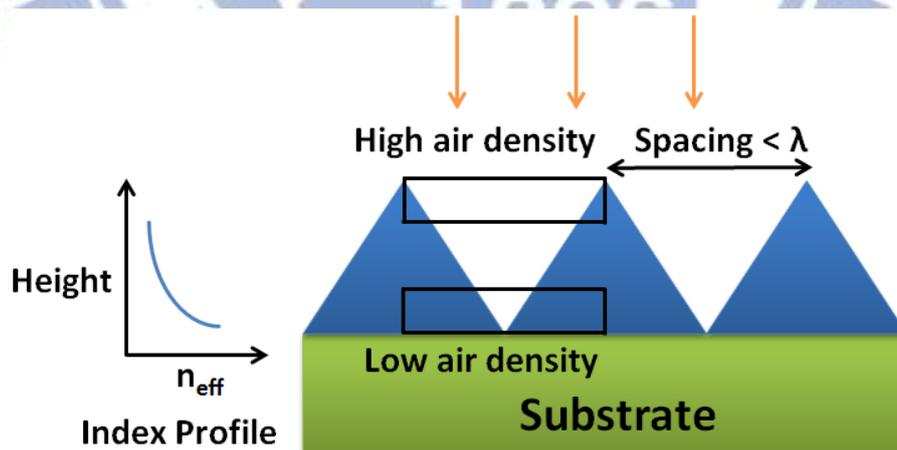


圖 2-5. 次波長結構漸變折射率示意圖，當結構尺度小於入射波長時，就可以利用材料的漸變結構來達成折射率漸變的效果，接近空氣的一端空氣比例高，具有接近空氣的等效折射率，遠離空氣的一端空氣比例低，具有接近次波長結構材料的等效折射率。

我們也可以將此結構假想為無限多層漸變性的薄膜，每層薄膜的折射率接近，越靠近空氣的薄膜等效折射率越接近空氣，越遠離空氣的薄膜等效折射率越接近次波長結構材料本身，接著套用光學材料介面上的穿透率公式，可看出穿透率接近於 1。

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

蛾眼 (Moth-eye) 結構就是一種較常見的次波長結構，Bernhard 與 Miller [15-16] 在 1962 年發現在蛾的複眼表面有著規則性排列的陣列，如圖 2-6，也稱為角膜陣列 (Corneal nipples array)，此種結構因其特殊的排列以及尺度大小而擁有著漸變折射率的特性，使得其具有抗反射的功能，可大大的降低光在蛾的複眼上的反射率，這也是科學家認為夜行蛾類對於光敏感度極高的推測原因；目前有許多的研究團隊嘗試將這種由大自然所得到的啟發應用於抗反射層上，就是希望能夠得到這種結構的大角度的寬頻譜抗反射能力。

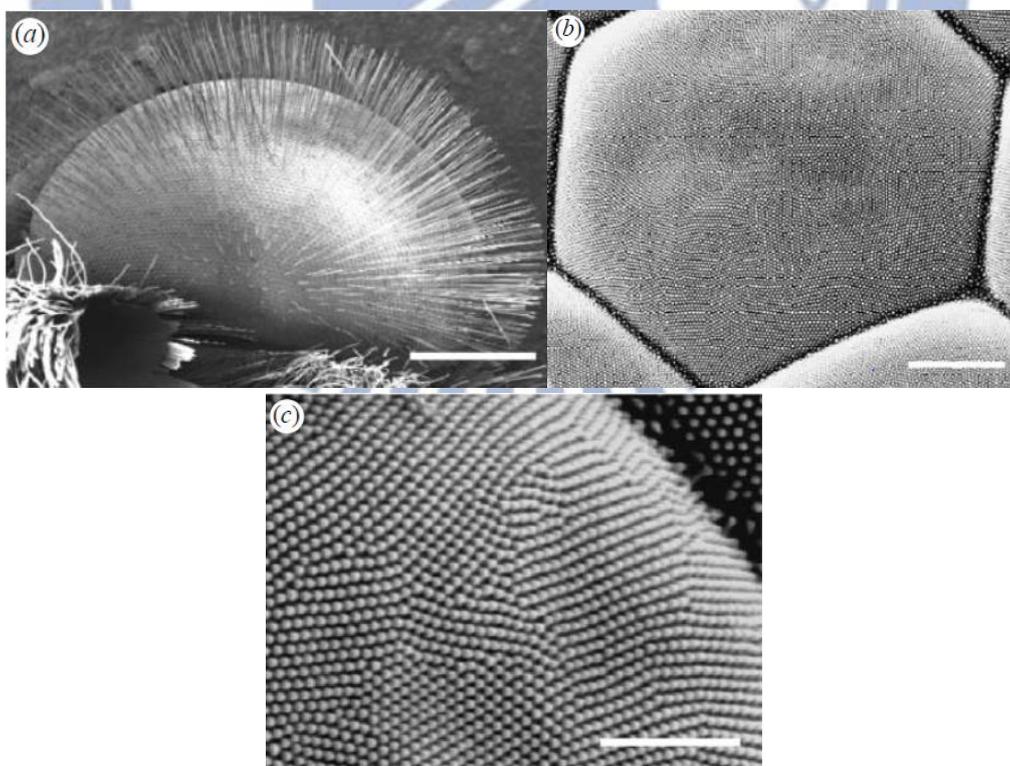


圖 2-6. (a) 蛾眼整體概觀，比例尺為  $500 \mu\text{m}$  (b) 蛾眼結構近視圖，比例尺為  $5 \mu\text{m}$

$\mu\text{m}$  (c) 更清楚的蛾眼結構陣列的近視圖，比例尺為  $2\mu\text{m}$ 。

## 2-2 抗反射層的製作

抗反射層的製程方法大致上可分為兩類，乾式與濕式；乾式製程大致上可分為化學氣相沉積(Cheical vapor deposition, CVD)與物理氣相沉積(Physical vapor deposition, PVD)，而物理氣相沉積主要有蒸鍍(Evaporation)與濺鍍(Sputtering)。濕式製程則有分為旋轉塗佈法(Spin coating)、連續式滾筒塗佈(Roll to roll)、噴霧法(Spray coating)、溶膠凝膠法(Sol-gel process)與浸鍍法(Dip coating)。

乾式法的特色是製程速度較慢，需花時間維持在高真空環境下，但是也因此可以對薄膜的厚度做較精確的控制，一般乾式法的製程環境溫度較高，因此無法適用於部分的基板，且乾式法的設備成本普遍昂貴，需較高的機台維護費用，因此成本較濕式法高。濕式法的特點則是製程溫度較低，可以於室溫下進行，且設備成本較為低廉；圖 2-7 為不同種類的抗反射薄膜製程的比較[17]。

Characteristics	Coating process Vacuum-based technology		Sol-gel process		
	E-beam evaporation	Sputtering	Dip-coating	Meniscus coating	Spin coating
Materials capability	Simple composition	Nearly unlimited	Limited by precursors	Limited by precursors	Limited by precursors
Nature of process	Vacuum	Vacuum/plasma	Solution-based	Solution-based	Solution-based
Process controllability	Good	Good	Good	Good	Good
Substrate temperature	Low to high	Low to high	Low	Low	Low
Substrate size	Small to medium	Small to large	Medium to large	Medium to large	Small to medium
Coating coverage	One side	one side	Two side	One side	One side
Thickness uniformity	May vary	Fair to good	Fair to good	Fair to good	Fair to good
Deposition rate	Moderate	Long <sup>a</sup>	Long <sup>a</sup>	Long <sup>a</sup>	Long <sup>a</sup>
Size limitation	Vac. Chamber	Vac. Chamber	None	Applicator	Up to medium size
Shape complexity	Limited	Moderate	Limited	Flat only	Flat only
Scale-up capability	Good	Fair	Excellent	Good	Fair
Cost of equipment	High	High	Low to moderate	Moderate	Low to moderate

圖 2-7. 各種不同製程的抗反射薄膜製程比較[17]。

## 2-3 抗反射層材料特性

雖說有許多的材料能夠以各種不同的製程製作於太陽電池上，但是並非所有的材料皆適合當作抗反射層，仍有許多需要考量的材料特性，如此才能發揮出抗反射層應有的效果，以下舉出一些抗反射層的重要特性：

- (一) 堆積密度：堆積密度對於材料的品質有著很大的重要性，堆積密度若是過小，表示製程時可能於薄膜中存有空氣或其他雜質，如此一來會使得折射率偏離原本的預定值，無法得到最佳的效果，需要慎選材料與在製程階段小心的控制以避免此現象。
- (二) 穩定折射率：我們希望製作的薄膜之折射率越穩定越好，若是因為實驗上的差錯使得抗反射層的折射率不穩定，那麼設計好的抗反射層便會因為不穩定的折射率無法發揮。
- (三) 高透明性與低吸收：太陽電池上之抗反射層的目的在於盡量減少光於表面的反射，並且使之穿透至下方的吸收層，因此此材料不可選用容易吸光的材料，若是選用吸收係數太高的材料，那麼在光進入太陽電池吸收層之前就會被吸收掉不少的太陽光，如此便失去了抗反射層的意義。
- (四) 低散射：當材料中孔隙較多時，會造成光線的散射，如材料為多晶時，會形成多介面導致此種結果，除了經過特殊設計，一般較少用高散射的材料當作抗反射層。
- (五) 良好的附著力、硬度與應力：雖說在太陽電池上製作抗反射層後會盡量避免碰觸以免損害到電池與抗反射層，但是我們還是會希望抗反射層能夠擁有著良好的附著力與硬度，避免抗反射層因預料外的外力而脫落或是損壞其結構，喪失其效果；抗反射層材料的應力也會影響其穩定性，當抗反射層材料的密度隨著成長時有所改變時，會產生應力，而當抗反射層材料與基板的熱膨脹係數不同時，在其介面也會產生應力，可能會導致抗反射層剝落。
- (六) 穩定性：當抗反射層的穩定性不高時，極有可能會隨著時間慢慢的變質，例如受到水氣的影響導致材料變質，改變了光學性質與結構，導致抗反射效果變差。

### 第三章 製作仿生次波長抗反射結構

近年來仿生次波長抗反射結構應用於太陽電池漸漸成為主流趨勢，以下將介紹幾種能夠製作出此種結構的代表性技術，並舉出利用這些技術製作抗反射層的研究結果。

#### 3-1 仿生次波長抗反射製作方法與文獻回顧

##### 3-1-1 奈米壓印技術(Nanoimprint lithography)

目前半導體產業的微影成像製造技術多半以光學微影(Photolithography)為主，但是隨著科技的進步，我們的原件尺度越來越小，在奈米等級下傳統的光學微影的解析度已經慢慢來到了極限；1995 年時 Stephen Y. Chou 教授提出了奈米壓印的技術，製作出了 25nm 線寬的結構[18]，奈米壓印製程技術的設備成本與操作成本低、製程簡單，能輕易的製作出高深寬比的圖形，且因為此種技術並非光學微影技術，故不會受到光源波長之限制，可以製作出解析度小於 100nm 以下之圖案。

說的簡單一點，奈米壓印技術就像是活版印刷，設計出想要的圖形之後，只要做出印章後就可以重複利用，以目前的技術而言，奈米壓印的模具(印章)在製程中大約可以重複使用 50 次。圖 3-1 進一步的說明了奈米壓印的步驟，(一)依照設計的圖形製作出有奈米結構的模具；(二)在晶圓上塗滿適當後度的光阻，並且將模具於其上壓出圖形；(三)移開模具；(四)將晶圓進行非等向性蝕刻，在晶圓上的光阻會因為模具使得部分區域光阻厚度較薄，如此一來即可蝕刻出想要的圖形。在壓模的時候要注意模具不能壓到基板，否則會折損模具的壽命；奈米壓印選擇使用的光阻包括很多高分子材料，近年來更可以將尺度做小到 5nm[19]，深寬比可高達 20[20]。

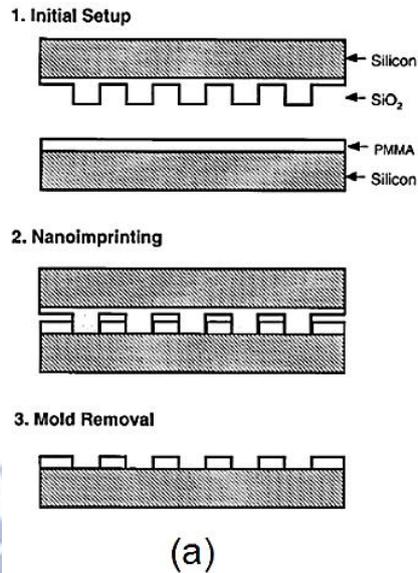


圖 3-1. 奈米壓印技術步驟流程示意圖。

使用奈米壓印技術逐漸成為眾研究人員所投入的方向，圖 3-2 就是其中的一個，實際量測結果與嚴格耦合波分析(Rigorous couple wave analysis, RCWA)之模擬結果相同(圖 3-2)，在空間上具有漸變折射率的漸變性結構，比起 PMMA(Polymethylmethacrylate, 聚甲基丙烯酸甲酯)的薄膜擁有著更高的穿透率。

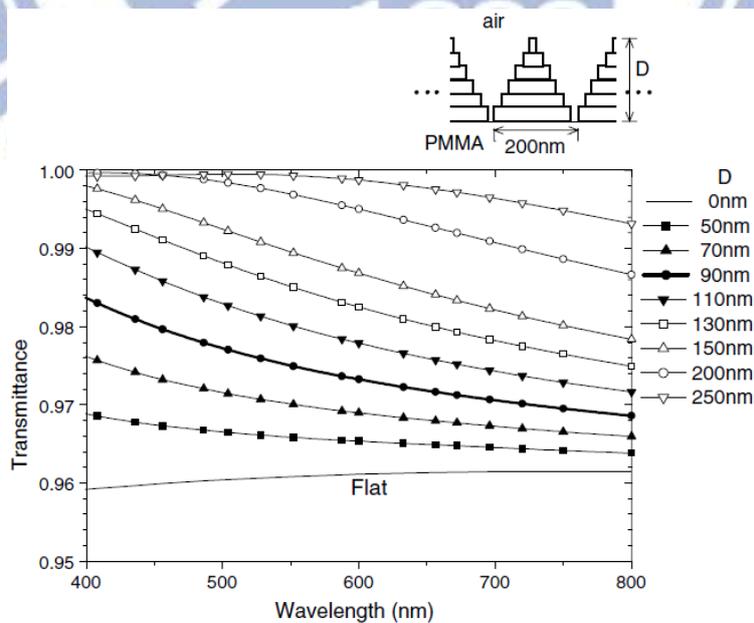


圖 3-2. 利用 RCWA 模擬在同樣 200nm 週期下不同高度的金字塔下之穿透率 [21]。

### 3-1-2 電子束微影(E-beam lithography)技術

傳統黃光微影技術製程在電子元件尺度微型化的趨勢下，受限於解析度等問題，使得無法適用於奈米等級尺度的線寬，因此陸陸續續的發展其他替代曝光光源來解決這個問題，例如 X-ray、離子束微影、極紫外光(Extreme UV)以及電子束微影，其中電子束微影的高解析度以及高聚焦能力使其成為一個相當不錯的選擇。電子束微影技術有別於一般傳統微影技術的地方在於它不需要用光罩，可以把在電腦上設計好的圖案送至曝光系統並於光阻上弄出圖形，如此一來可大幅縮短從設計到製作元件的時間，因此很適合用於研究室或是非量產元件。

在 1999 年日本東北大學的 Y. Kanamori 等人利用此技術[22]，製作出次波長結構，在利用電子束微影於矽基板上製作圖形，經過顯影之後再用 SF<sub>6</sub> 蝕刻矽基板製作出結構，製程步驟以及實際圖形如圖 3-3 所示，可看出能夠製做出相當高品質的週期性陣列結構；圖 3-4 則是量測反射率之結果，在 200nm 到 1000nm 這個矽的主要吸收波段皆小於 3%，在約 400nm 時更是只有 0.5% 的反射率，這是個有效利用電子束微影製作奈米次波長抗反射結構的例子。

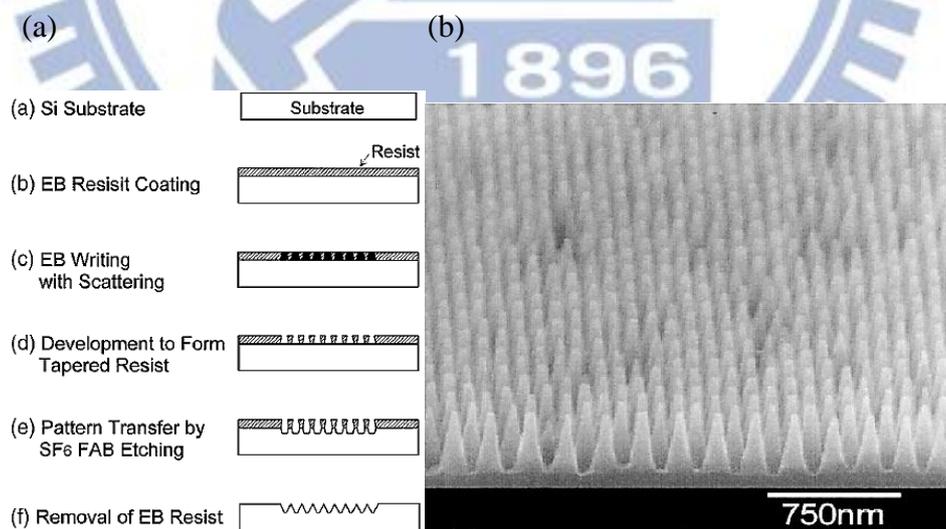


圖 3-3. (a)電子束微影製程步驟 (b)次波長結構的電子顯微鏡圖，週期約為 150nm，蝕刻深度約為 350nm。

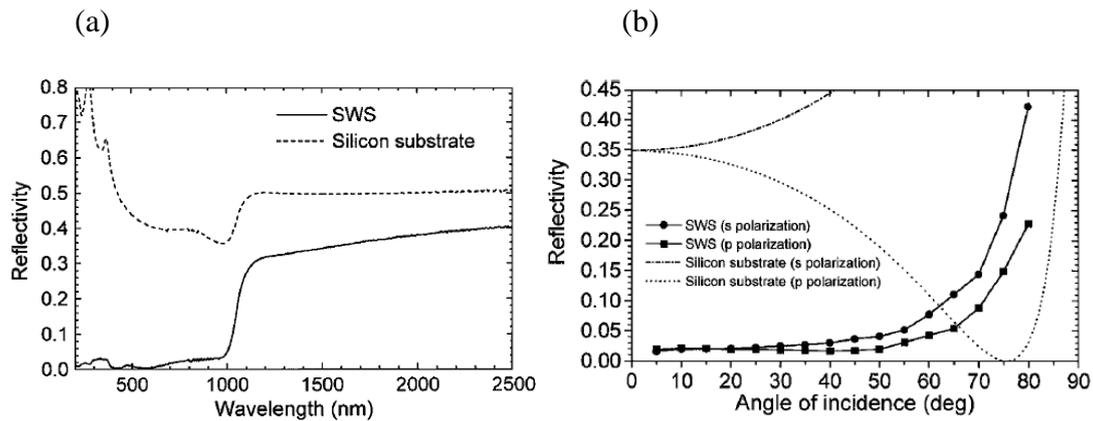


圖 3-4. (a)由電子束微影製作出有效降低反射的次波長結構抗反射層之反射率 (b)變角度反射率，可看出有做結構的反射在大部分的入射角皆能維持不錯的低反射。

而電子束微影的缺點在於在基板上寫出圖形時須花費許多時間，且無法生產大面積元件，因此目前無法應用到工業量產上。

### 3-1-3 奈米球微影技術(Nanosphere lithography)

奈米球微影技術，又稱為膠體微影(Colloidal lithography)，是個相對低成本又可達到大面積定義奈米次波長結構圖形的技術，此技術的優點在於製作週期性結構時不需使用到昂貴的機台，並且可以利用奈米球的自組(Self assemble)機制達到大面積與整齊排列的圖形，並搭配後續製程製作出奈米級的次波長結構；此技術主要可分為兩個步驟，一個是使奈米球大面積整齊排列，另一個是利用反應式離子蝕刻(Reactive ion etching, RIE)對基板做非等向性乾蝕刻，以製作出結構。

使奈米球能夠整齊排列成週期性結構有幾種方法，將於下面介紹：

(一) 旋塗法(Spin coating): 在 2004 年 Peng Jiang 發表了使用旋塗法的文獻

[23]，在這項研究內採用了階段式旋塗與高分子聚合物作為溶劑，將二氧化矽奈米球整齊排列，首先利用 200rpm 的低轉速將在晶圓上的二氧化矽與 ETPTA(Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate，乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)混合溶液均勻的旋轉在晶圓上，接著再以高

轉速(2000rpm)將溶液旋轉開以控制膜厚，再以氧電漿移除 ETPTA 聚合物，如此就能得到奈米球陣列，如圖 3-5 所示。在旋塗法之後，再對其進行乾蝕刻，SF6 對於二氧化矽與矽的蝕刻速率差別很大，因此二氧化矽球能夠當作保護層使蝕刻出類似椎狀的結構，且此結構的反射率與使用 RCWA 模擬得到的值相當吻合，跟傳統單層氮化矽膜只能在 700nm 左右的波段達到最小的反射率，此種製程做出的結構能夠在 350nm 到 850nm 都達到更好的抗反射效果(圖 3-6)[24]。

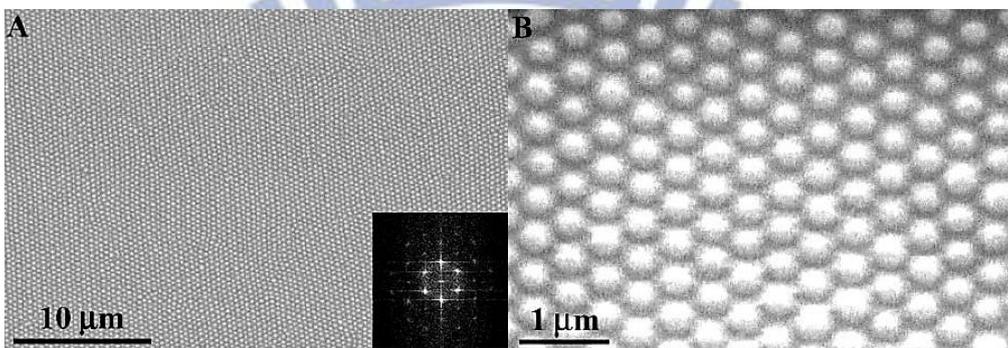


圖 3-5. (a) 以旋塗法轉速 600rpm 形成的二氧化矽球陣列，球徑為 130nm (b) 球徑為 1320nm 的陣列，轉速為 600rpm。

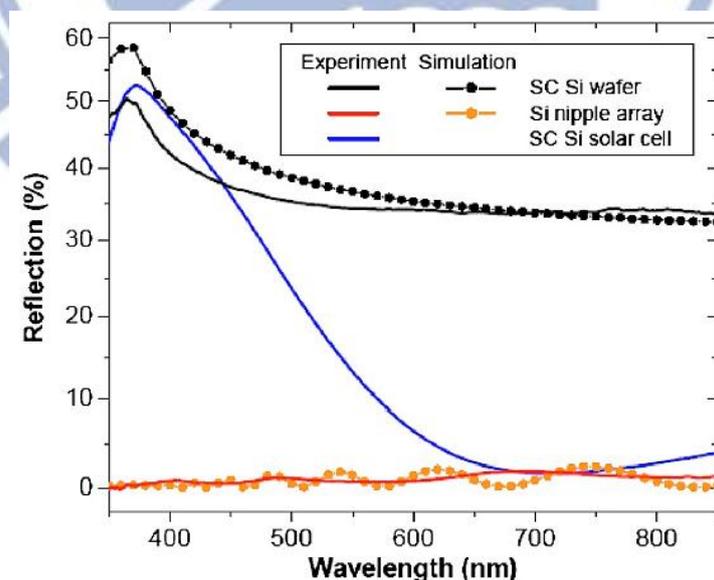


圖 3-6. 未做過處理的矽晶圓與利用旋塗法製程的次波長結構的反射率比較。

(二) 液氣介面自組裝技術(Self-assemble via liquid-air interface)：此種技術是將奈米等級大小的聚苯乙烯球(Polystyrene)進行自我排列，在 2007 年 Shemaiah M. Weekes 等人利用此方法排列並且做了相關的探討 [25]。這些聚苯乙烯球由於高分子的末端處理後是羥基(Carboxyl)，因此具有親水性，在此研究中這些球因為球的不同大小而使球的表面積上有著不同的羥基比例，對奈米球的排列有著很大的影響。此實驗將聚苯乙烯球溶液與酒精依照比例混合後，使用滴定管將混合溶液滴到鐵氟龍槽的純水中，如圖 3-7a 所示，鐵氟龍槽已經設計成可以將水慢慢的排出以降低水面，還有兩根用於固定基板的壓縮棒，將水慢慢排出就使水面慢慢的下降，同時在水面上的聚苯乙烯球也會慢慢的接近至基板上，再觀察表面均勻的顏色出來時判斷自我組裝的程度，此種技術可以用於玻璃、金屬或聚合物基板上排列。此種技術 D.F. Liu 做了進一步的研究 [26]，首先一樣是在液面上形成單層小球排列，不過基板以 ODT(Octadecanethiol)處理過，ODT 可以幫助粒徑大小為 1390nm 的微米球排列(如圖 3-7b)，加上環境控制與些微傾斜基板角度可使規律面積大幅的提高；此外還有許多化學藥可能夠應用於此項技術上，如 SDS(Sodium dodecyl sulfate) [27]，此項技術只需掌握溶液酒精比例、環境因素與球的化學性質即可獲得大面積的陣列排列。

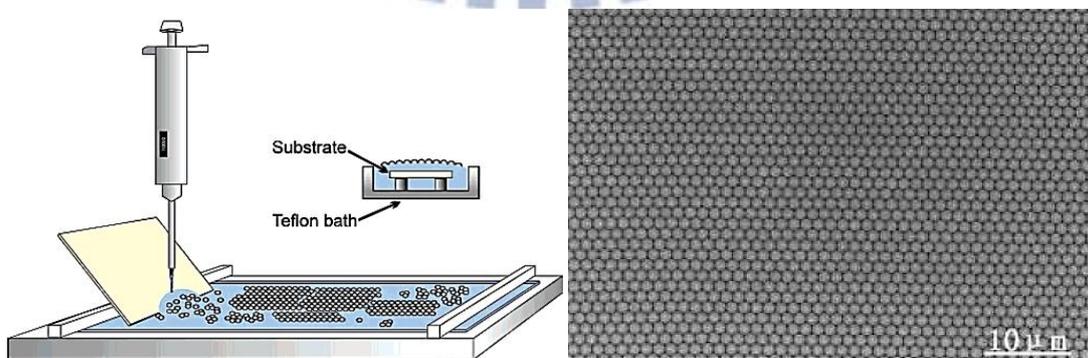


圖 3-7. (左)進行液氣介面自組裝的裝置(右)利用 ODT 處理過自我排列的微米球。

(三) Langmuir-Blodgett 法：在前面所提到的旋塗法或是利用電場作用力排列小球的方法[28]，在自組裝的過程中微奈米球在整片基板上的排列是同時進行並決定各自附著的位置，因此整體上難免會有些微的缺陷，而 Langmuir-Blodgett 法(或稱 Dip coating)，是個以時間控制單一方向成膜速度的技術[29]，相對理想許多。此種技術有很多控制變因可以操控單層球薄膜，例如步進馬達的速率、方向、溶液蒸發速度都可以改變成膜機制，利用 Langmuir-Blodgett 法製備單層球薄膜可以達到四吋晶圓大小的規格，如圖 3-8 所示。此種方法由於沒有附著的微奈米球可以回收再利用，因此有著較高的經濟價值。

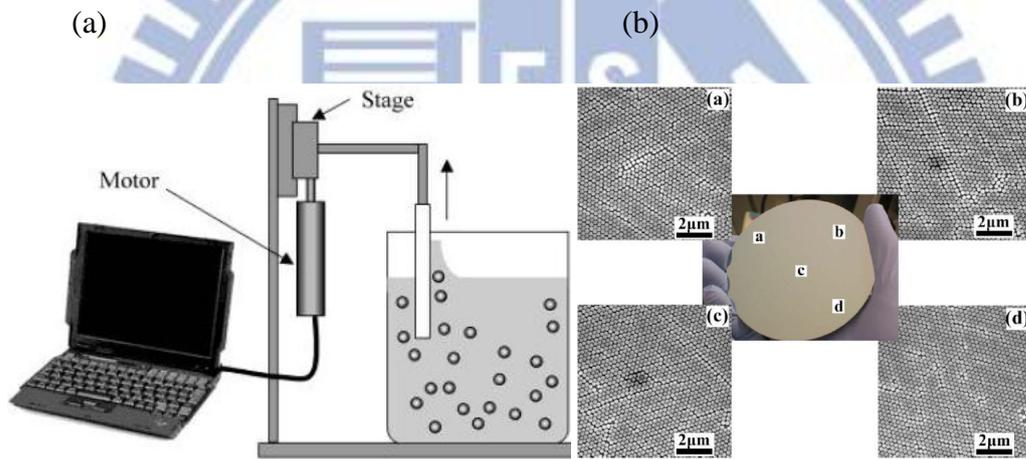


圖 3-8. (a)步進馬達 Langmuir-Blodgett 法示意圖(b)可以達到晶圓大小規格的整齊排列，在晶圓上方各個位置都可以均勻的排列[30]。

除了以微影技術搭配蝕刻技術製作次波長奈米結構，仍有其他的方法可以製作出抗反射奈米結構的效果，例如不須蝕刻步驟的 bottom-up 技術，像利用電子槍蒸鍍法可以長出斜向生長的抗反射奈米柱[31, 32]，也可達到漸變折射率的效果，利用電子槍氣相沉積技術生長氧化銻錫(Indium tin oxide, ITO)奈米柱並應用於氮化鎵二極體以提升光效率，或是在單接面砷化鎵太陽能電池上當作漸變折射率之抗反射層(如圖 3-9)。或是使用微奈米球，直接將其沉積於太陽能電池上(圖 3-10)，藉由球體形狀達到漸變折射率的功用[33, 34]。

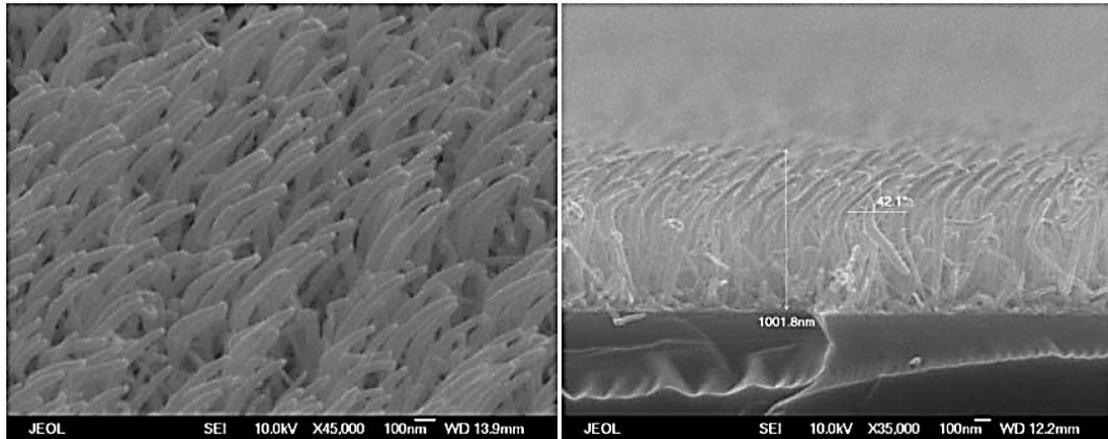


圖 3-9. 通入氮氣的斜向電子槍沉積法長出的 ITO 奈米結構，擁有明顯的奈米結構。

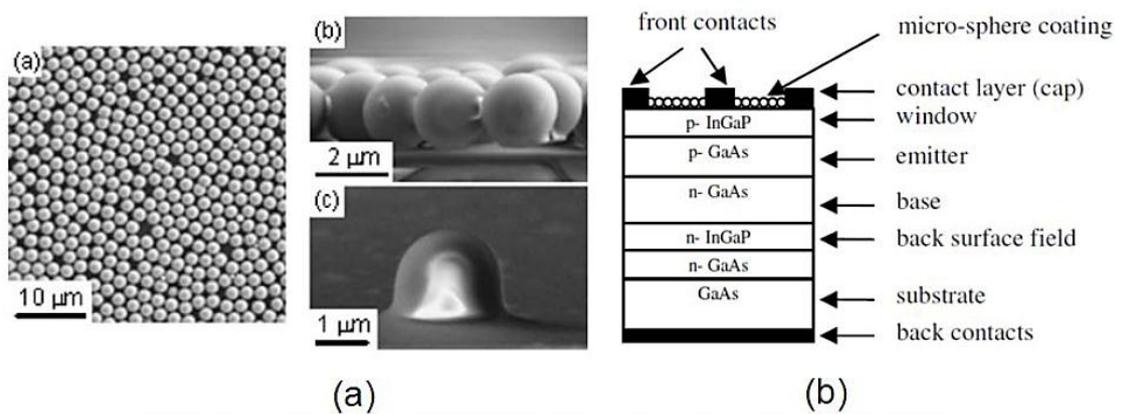


圖 3-10. (a)使用直徑約為  $2\mu\text{m}$  的二氧化矽小球於矽基板上的顯微俯視圖與側視圖，並旋塗上 SOG(Spin-on glass) 包覆原本的二氧化矽球 (b)在砷化鎳太陽電池上旋塗上直徑為  $1\mu\text{m}$  之聚苯乙烯球作為抗反射層。

### 3-2 仿生次波長結構材料特性( $\text{TiO}_2, \text{SiN}_x$ )與製作方法

本實驗室之前曾經使用過氮化矽做過奈米次波長抗反射結構於三界面 III-V 族太陽能電池上，此抗反射結構能夠有效的降低反射並且大幅的提升光吸收與轉換效率；但是氮化矽的折射率太低，無法完全發揮次波長結構的抗反射效果，在此研究中我們希望能夠找出替代氮化矽的材料，期望能夠更進一步的提升效率。

### 3-2-1 氮化矽(Silicon nitride)特性

氮化矽是一種很硬的固態物質，可以由矽的粉末於氮氣中加熱或是由鹵化矽與氮反應合成，因為氮化矽在廣泛的溫度範圍內有著適度的熱傳導、低的熱膨脹係數、中等的彈性模量，與很高的斷裂韌性。擁有這些特性使它有著很高的抗熱抗震特性，與優越的抗磨性，因此常被用於需要高耐久性與抗高溫的地方，例如汽車引擎零件與切割工具上。

氮化矽在微電子領域更是個常常使用的材料，氮化矽的電阻性常當作阻隔不同結構的絕緣體，或是於奈米製程中的蝕刻過程中保護下方材料的犧牲層(Sacrificial mask)，也常用於微晶片中的鈍化層，因為它比二氧化矽有著更好的阻擋水分子與鈉離子擴散的能力，因此可以有效的防止腐蝕。

氮化矽存在有三種晶體結構， $\alpha$ 、 $\beta$ 與 $\gamma$ 三相， $\alpha$ 與 $\beta$ 是氮化矽較常出現的形式，可在常壓下製備；而 $\gamma$ 相則需要在高溫高壓下才能形成，有著很高的硬度 [35]。

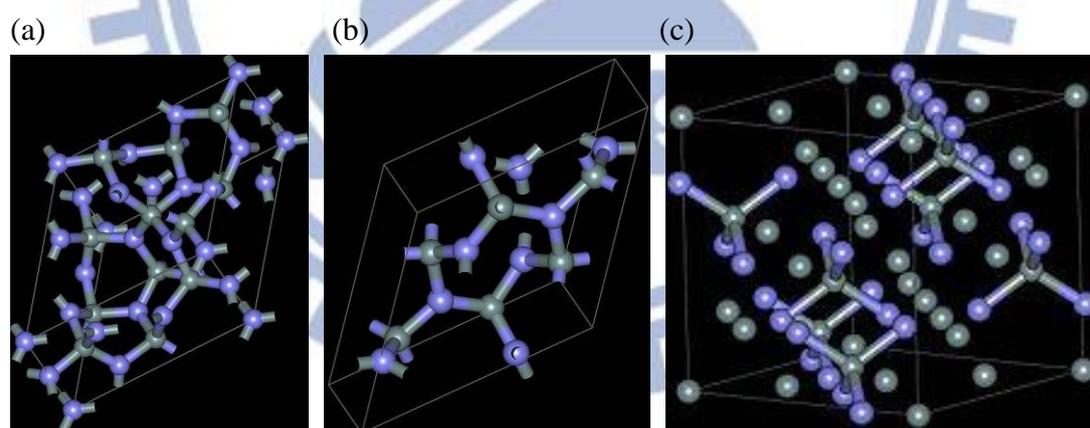


圖 3-11 (a) $\alpha$ -氮化矽組成示意圖(b) $\beta$ -氮化矽組成示意圖，與 $\alpha$ -氮化矽皆可於常壓下製備(c) 於高溫高壓下才可製備的 $\gamma$ -氮化矽組成示意圖，擁有著高硬度。

而氮化矽在太陽電池光性上的應用也十分常見，通常當作抗反射層使用，也可以有著表面鈍化(Surface passivation)的作用 [36]，因此氮化矽可以達到同時增加光性吸收與改善電性上的表面複合(Surface recombination)問題。

### 3-2-2 二氧化鈦(Titanium dioxide)特性

二氧化鈦，化學式寫作  $\text{TiO}_2$ ，主要有著幾種不同的形式，金紅石(Rutile)、銳鈦礦(Anatase)與板鈦礦(Brookite)，圖 3-12 為金紅石與銳鈦礦的結構，圖 3-13 為金紅石與銳鈦礦的排列示意圖。

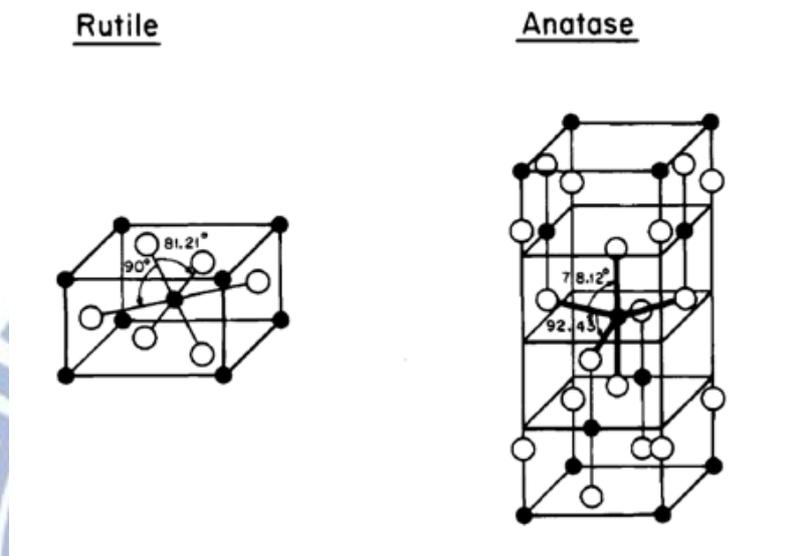


圖 3-12. 金紅石(Rutile)與銳鈦礦(Anatase)的結構示意圖[37]。

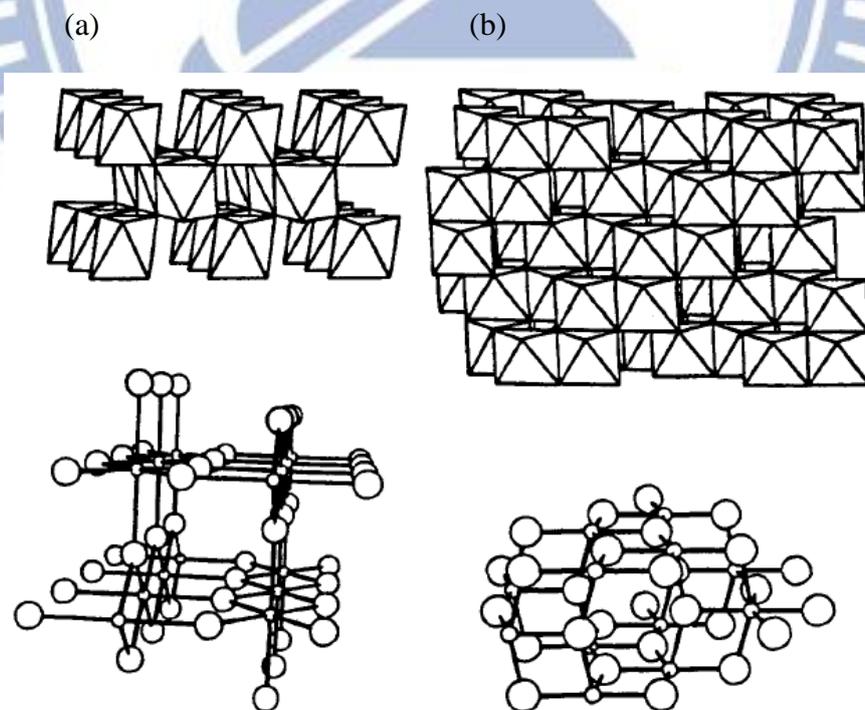


圖 3-13. (a)金紅石(Rutile)的分子排列示意圖 (b)銳鈦礦(Anatase)的分子排列示意圖[38]。

當溫度較低時，二氧化鈦是銳鈦礦的型態，當慢慢加熱至高溫時，型態將轉變成金紅石相；二氧化鈦的用途相當廣泛，因為它的亮度很高，是使用最廣泛的白色顏料，如油漆、塗料、塑膠、紙張、墨水、藥品(藥丸)與大部分的牙膏，而改變二氧化鈦顆粒的大小可以改變其透明度；二氧化鈦也常用於防曬乳與化妝品內，因為它的高折射率、容易吸收紫外光且擁有很好的抗變色能力，使得皮膚免於被紫外線所傷害；在加入氮離子或金屬氧化物(如三氧化鎢，Tungsten trioxide)後可當成光觸媒，也常用作染料敏化電池內[39]。

二氧化鈦可利用化學氣象沉積法(CVD)或電漿輔助化學氣象沉積法(PECVD)製成，氮化矽的電阻性常用作阻隔不同結構的絕緣體；或是於奈米製程中的蝕刻過程中保護下方材料的犧牲層(Sacrificial mask)。

### 3-2-3 次波長結構製作方法

我們在這篇論文將使用二氧化鈦取代氮化矽作為奈米次波長抗反射結構，因為二氧化鈦有著比氮化矽高的折射率，理論上較適合當作次波長抗反射層，如圖 3-14 所示。

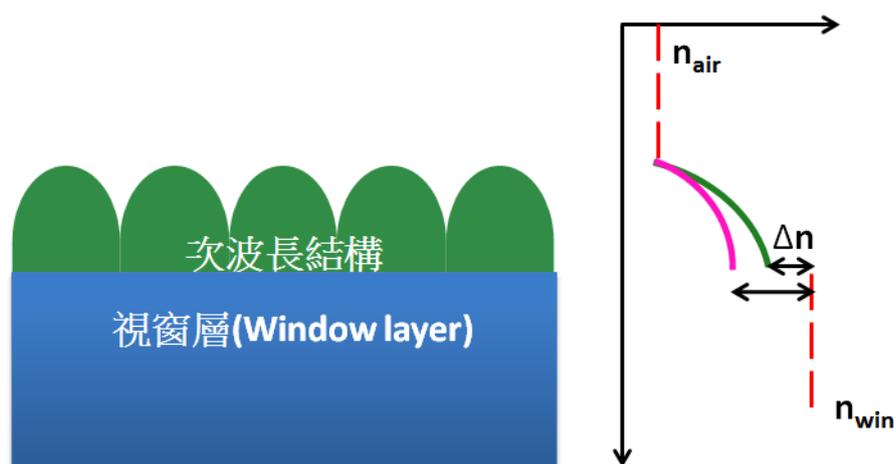


圖 3-14. 光從折射率為  $n_{\text{air}}$  的空氣中入射至次波長結構，最後進入太陽電池頂端的折射率為  $n_{\text{win}}$  的視窗層，次波長結構的漸變折射率則會從接近  $n_{\text{air}}$  慢慢變成材料本身的折射率，因此次波長結構的折射率與視窗層越接近越好。

一般單層模抗反射層的折射率會盡量選擇接近 $n_{AR} = \sqrt{n_0 n_s}$ ，其中  $n_0$  為空氣的折射率， $n_s$  為太陽電池頂部材料的折射率。但次波長結構的漸變折射率原理則會希望次波長結構材料的折射率接近太陽電池頂層材料(通常為視窗層)的折射率，因為折射率是慢慢的從空氣的折射率增加，隨著光線入射越深，會越來越接近次波長結構之折射率，在次波長結構底層完全變成次波長結構材料之折射率，接著在介面處突然改變為視窗層的折射率。

圖 3-15 為視窗層(AlInP)、二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)與氮化矽(SiN<sub>x</sub>)的折射率比較圖，可以發現到視窗層的折射率比氮化矽的折射率要高出許多，因此我們想要用一種折射率比氮化矽還要高的材料來製作次波長結構，於是我們便選擇了二氧化鈦這個材料，因為二氧化鈦之折射率較接近視窗層之折射率，如此在次波長抗反射結構與視窗層介面能有著較低的反射率。

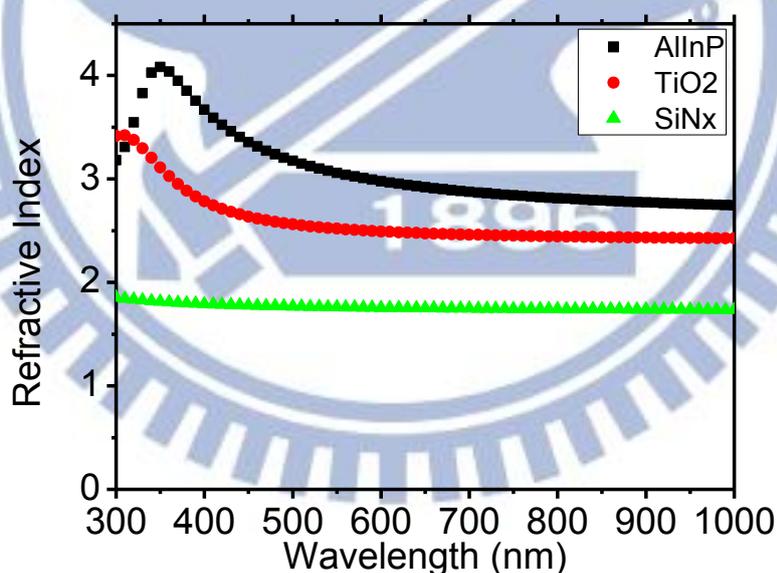


圖 3-15. 視窗層(AlInP)、二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)與氮化矽(SiN<sub>x</sub>)材料的折射率比較。

在此研究中，我們利用電子槍蒸鍍器(E-gun evaporator)在太陽電池上製備二氧化鈦薄膜，圖 3-16 為電子槍蒸鍍器內部的簡略示意圖，為了穩定蒸鍍速率，腔體內部會由抽氣幫浦抽至低真空，接著於加熱燈絲供應電壓，電子於燈絲射出，

受到磁場的作用改變方向，我們只需調整一下即可使得電子擊中預先放入腔體的靶材，靶材會因被電子束擊中而升溫，當溫度上升靶材也慢慢地融解，接著靶材會因高溫而蒸發成氣體，接著再附著至我們想要蒸鍍的基板上；膜厚的偵測則是利用石英晶片來監控，如圖 3-17 所示，在石英晶片加上一組 5MHz 的信號，當蒸鍍進行時，蒸鍍材料也會附著於石英晶片之上，由於壓電效應造成輸出信號的改變，接著利用變化量去推算目前的蒸鍍速率，一般電子槍蒸鍍的速率大約在數  $\text{\AA}/\text{秒}$ ，且在蒸鍍的薄膜厚度尚未超過一定程度時，需要用較慢的速率蒸鍍(約小於  $0.5\text{\AA}/\text{秒}$ )，以得到穩定的薄膜。

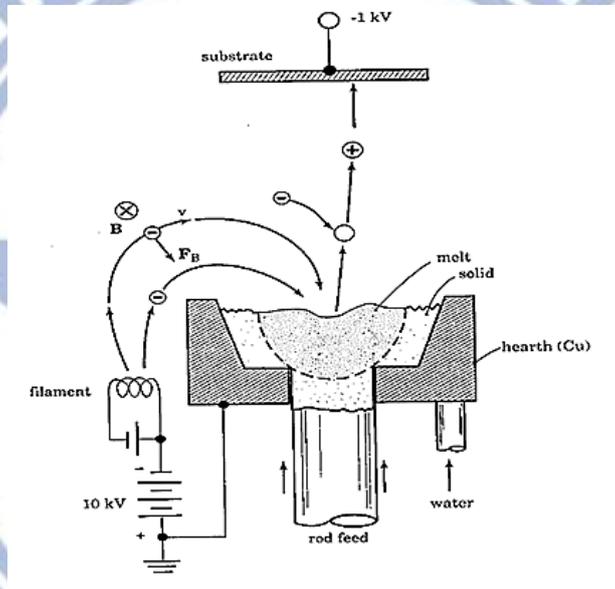


圖 3-16. 電子槍蒸鍍內部原理示意圖。

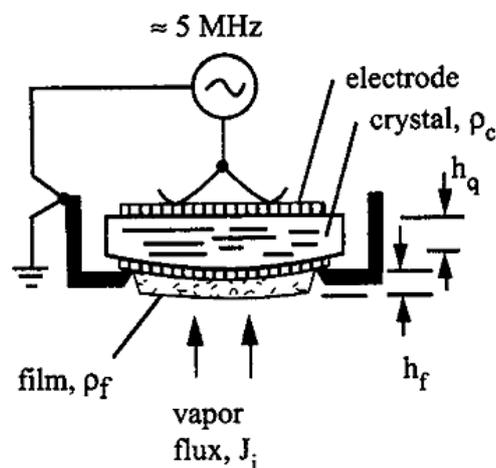
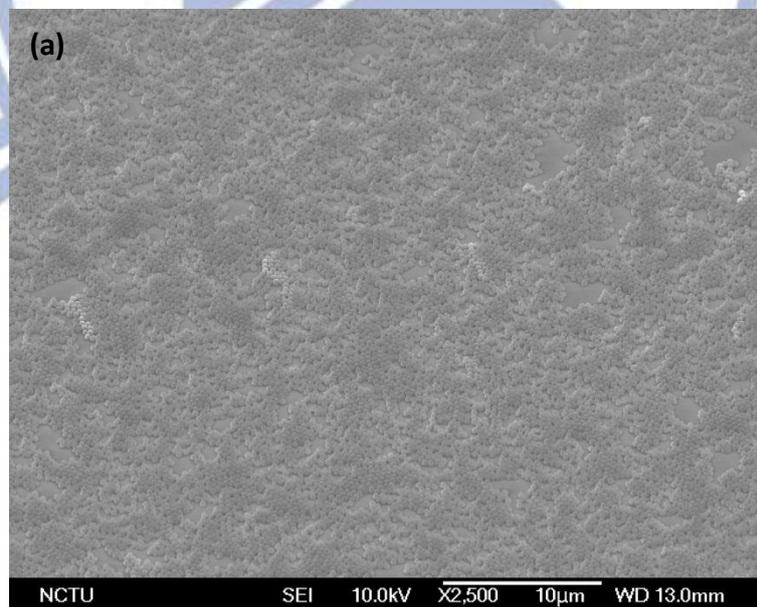


圖 3-17. 電子槍蒸鍍膜厚偵測原理示意圖。

<b>E-gun evaporation parameters for Titanium dioxide deposition</b>	
<b>Pressure</b>	<b><math>\sim 5 \times 10^{-6}</math> torr</b>
<b>Temperature</b>	<b>200 °C</b>
<b>Growth rate</b>	<b>1.5Å/s</b>

表 3-1. 電子槍蒸鍍二氧化鈦參數表。

在生成二氧化鈦薄膜之後，利用之前所述及的旋塗法，搭配 10wt% 的聚苯乙烯奈米球與水的溶液跟酒精以適當的比例混合，在震盪均勻後用滴定管吸取並滴於晶圓上，此晶圓已經用電漿輔助化學氣相沉積法生長氮化矽薄膜，接著再實施階段式轉速，第一段以約 500rpm 的速度旋轉 10 秒鐘以使溶液均勻散佈在氮化矽薄膜上，第二階段則用約 1500rpm 的速度旋轉 20 秒鐘來控制單層聚苯乙烯球的膜厚。我們分別排列了直徑為 400nm 與 600nm 的聚苯乙烯球，並且試驗過將其靜置不同時間並且比較他們的排列情形；首先 400nm 的球我們分別拍攝了在排列後 20 分鐘撈起、隔了一天與隔三天再撈起的電子顯微鏡圖，如下圖所示：



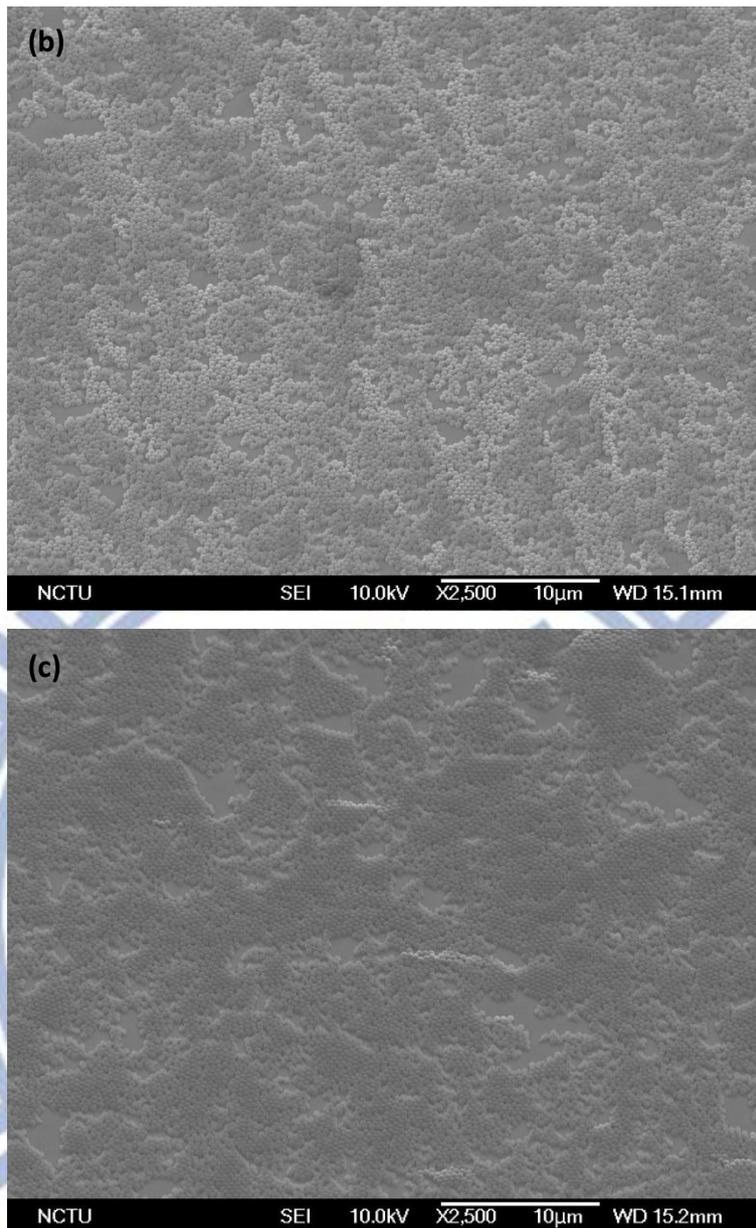


圖 3-18. (a)在 400nm 聚苯乙烯球排列 20 分鐘(b)一天(c)三天後撈起的 SEM 圖

我們可以發現到聚苯乙烯球的排列情形跟排列時間有著很大的關係，尤其可以從排列圖 3-18(a)與 3-18(c)看出，時間排列得越久則可以使聚苯乙烯球排列更緊密；而 600nm 聚苯乙烯球排列的情形比 400nm 要好，600nm 聚苯乙烯球排列 1 天後的實際排列如圖 3-19 所示：

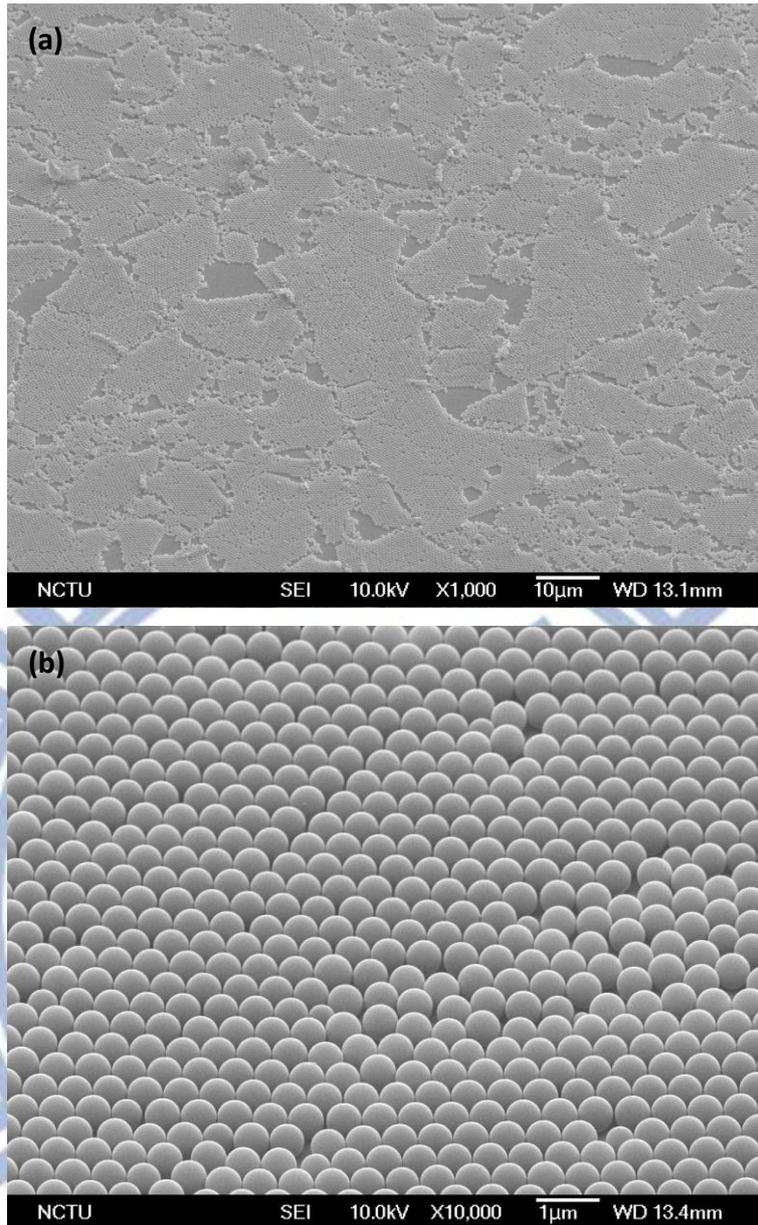


圖 3-19. (a)利用旋塗法排列一天的 600nm 聚苯乙烯球(b)聚苯乙烯球近照。

接下來利用反應式離子蝕刻系統對排列好的聚苯乙烯球及其下方的二氧化鈦薄膜做乾蝕刻，使用氣體三氟甲烷( $\text{CHF}_3$ )、氧氣( $\text{O}_2$ )、 $\text{BCl}_3$ 與  $\text{CF}_4$ ，利用這些氣體對於聚苯乙烯球和二氧化鈦的蝕刻速率差異來進行非等向蝕刻，我們可以調控氣體的比例來操控二氧化鈦蝕刻出的表面形貌(Profile control)。

蝕刻共分為三階段，第一階段先將於二氧化鈦薄膜上的聚苯乙烯球之球徑稍微縮小，露出底下的二氧化鈦薄膜層；第二階段更換氣體，集中於對二氧化鈦的蝕刻，加強蝕刻未被聚苯乙烯球保護到的二氧化鈦，此階段若是蝕刻過度則會形

成柱狀的結構；第三階段則是改用不同氣體蝕刻出蛾眼結構的表面形貌。氣體的比例與蝕刻時間的長短皆會影響二氧化鈦次波長結構的表面形貌，例如圖 3-20(a) 與(b)：

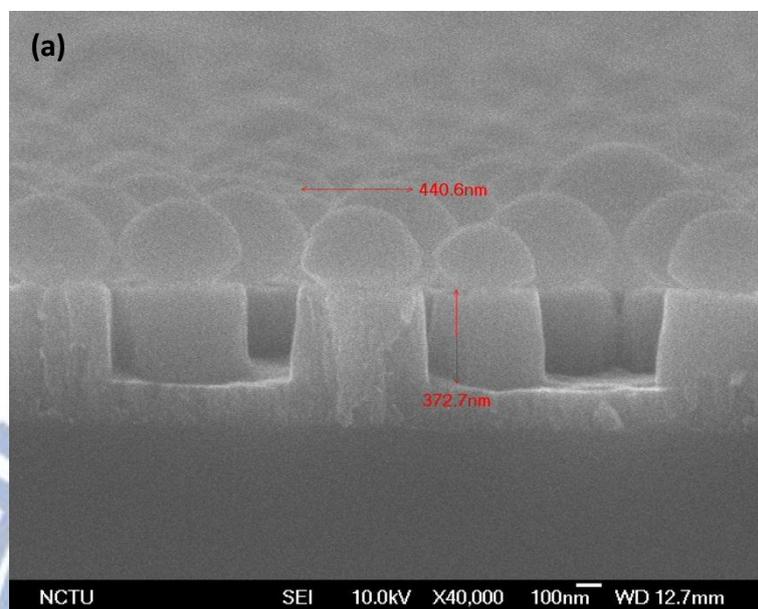


圖 3-20(a). 測試蝕刻參數的電子顯微鏡圖，結構較類似於柱狀。

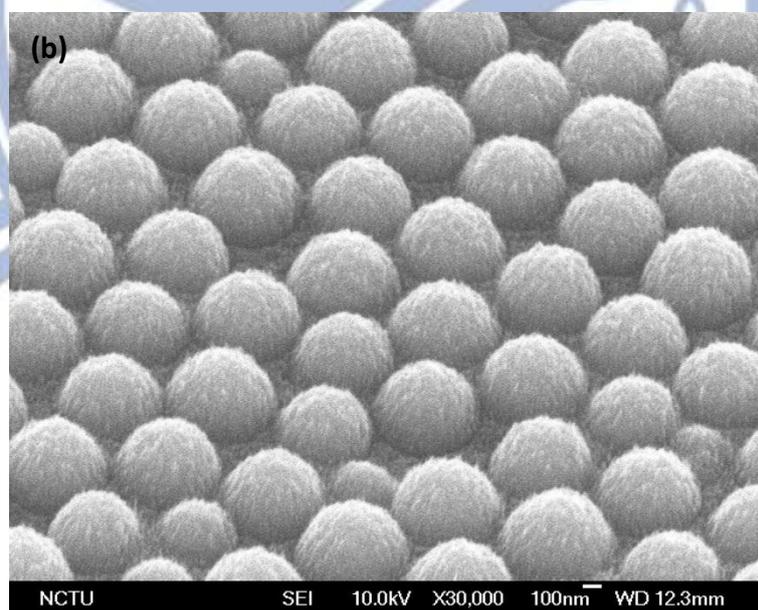


圖 3-20(b). 測試蝕刻的電子顯微鏡圖，頂端結構比較有蛾眼結構的形貌。

當第二階段的蝕刻過多時，因為此階段比較容易蝕刻二氧化鈦，於是會使得表面形貌偏於柱狀結構，如圖 3-20(a)，參數如表 3-2；而在調整第三階段的氣體蝕刻參數後，可以使得表面形貌有著較像炮彈狀的蛾眼結構，如圖 3-20(b)所示，

參數如表 3-3。

	<b>Gas flow (sccm)</b>	<b>RF power</b>	<b>Bias power</b>	<b>Time (sec)</b>
<b>Step 1</b>	<b>CHF<sub>3</sub>:O<sub>2</sub>=5:5</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>60</b>
<b>Step 2</b>	<b>BCl<sub>3</sub> = 80</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>200</b>
<b>Step 3</b>	<b>BCl<sub>3</sub>:CF<sub>4</sub>=80:80</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>0</b>

表 3-2. 圖 3-19(a)的氣體蝕刻參數，省略了第三步驟因此幾乎沒有圓弧形狀。

	<b>Gas flow (sccm)</b>	<b>RF power</b>	<b>Bias power</b>	<b>Time (sec)</b>
<b>Step 1</b>	<b>CHF<sub>3</sub>:O<sub>2</sub>=5:5</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>60</b>
<b>Step 2</b>	<b>BCl<sub>3</sub> = 80</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>0</b>
<b>Step 3</b>	<b>BCl<sub>3</sub>:CF<sub>4</sub>=80:80</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>300</b>

表 3-3. 圖 3-19(a)的氣體蝕刻參數，省略了第二步驟因此蝕刻深度不深。

在調整氣體參數後，我們採用了表 3-4 的蝕刻參數，利用此套參數於約 600nm 厚度的二氧化鈦薄膜與 600nm 球徑的聚苯乙烯小球，製作出蛾眼結構的表面形貌，如圖 3-21 所示。

	<b>Gas flow (sccm)</b>	<b>RF power</b>	<b>Bias power</b>	<b>Time (sec)</b>
<b>Step 1</b>	<b>CHF<sub>3</sub>:O<sub>2</sub>=5:5</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>60</b>
<b>Step 2</b>	<b>BCl<sub>3</sub> = 80</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>100</b>
<b>Step 3</b>	<b>BCl<sub>3</sub>:CF<sub>4</sub>=80:80</b>	<b>350</b>	<b>50</b>	<b>100</b>

表 3-4. 反應式離子蝕刻(Reactive ion etching)的蝕刻參數，分成三階段蝕刻，第一階段用來縮小聚苯乙烯小球之球徑、第二階段主要集中蝕刻二氧化鈦薄膜、的三階段一邊縮小聚苯乙烯小球之球徑，一邊蝕刻二氧化鈦薄膜以形成類似砲彈狀的蛾眼結構。

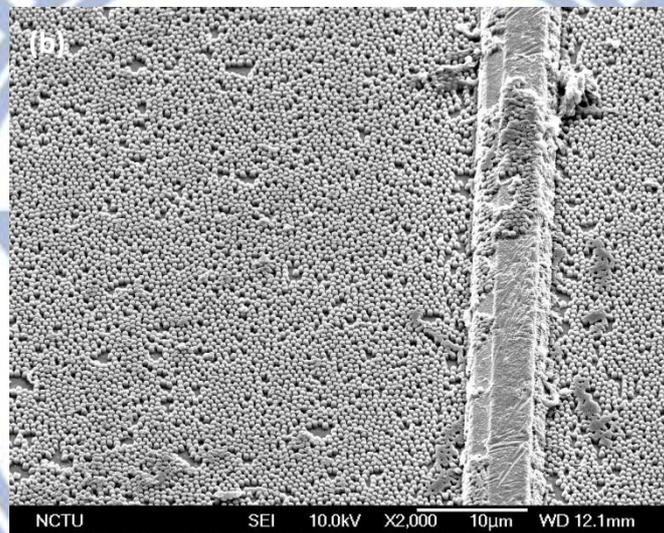
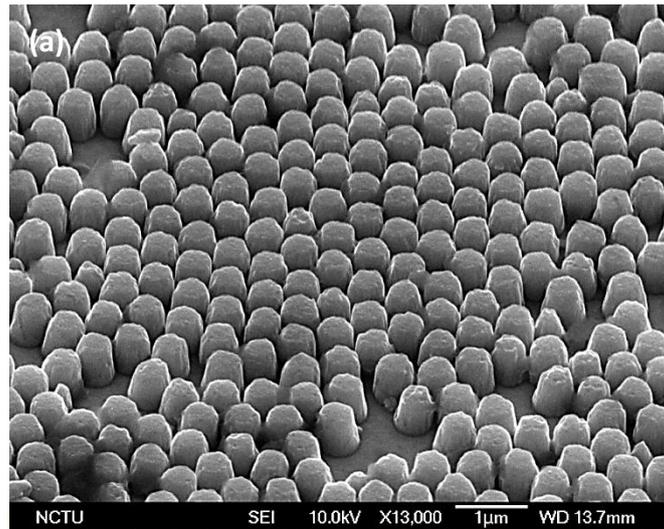


圖 3-21. (a)(b)於本研究的不同拍攝比例的蛾眼結構電子顯微鏡圖，利用表 3-4 的參數蝕刻而成，圖(b)中有出現金屬電極。

為了確認二氧化鈦次波長抗反射結構的效果，我們將此結構製作於三接面太陽能電池之上，並使用可變角度之紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀 (Variable-angle UV/VIS/NIR spectrophotometer) 來量測此結構的反射率(圖 3-22)。

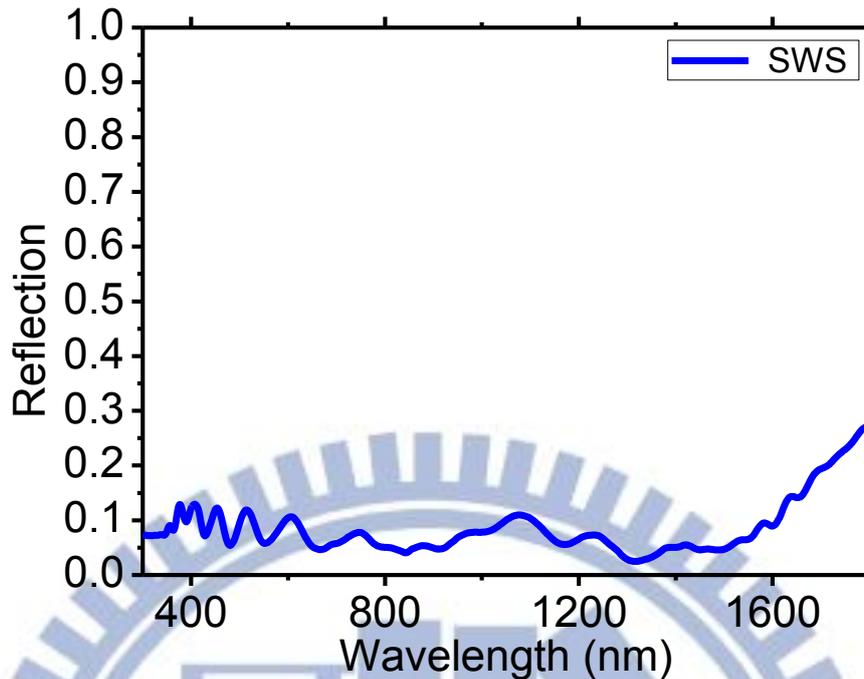


圖 3-22. 二氧化鈦次波長抗反射結構之量測反射率。

我們可以看到此結構在大部分的波段都可以達到低於 10% 左右的反射率，一直到 1500nm 波長之後才大幅上升，不過即使這個波段的反射率大幅上升也不會降低三接面太陽電池本身的效率，因為在這個波段下是鍍電池的吸收範圍，而鍍電池所產生的短路電流會遠遠大於其他接面的子電池，因此長波長反射些微的增加並不會對整體造成不良的影響。

### 3-3 單層抗反射與次波長抗反射結構效果比較

為了和一般傳統的抗反射結構相比，我們接下來會以嚴格耦合波分析 (Rigorous couple wave analysis, RCWA) 設計出二氧化鈦單層抗反射結構於相同的三接面太陽電池，並且比較兩者的反射率差異。

#### 3-3-1 單層抗反射層設計

由於破壞性干涉原理，於物體表面鍍上一層適當材料與厚度的薄膜可以降低反射率，其效果在某些波段會更加顯著；現在我們想要設計一個最佳化的單層抗反射層於三接面太陽電池上與次波長結構相比較，但是要怎麼設計呢？當抗反射

層的厚度逐漸變化時，其抗反射效果最顯著的區域也會隨之逐漸改變，因此一定有在某個厚度時的反射率可以使太陽電池的效率達到最高點。

我們利用嚴格耦合波分析模擬不同厚度的二氧化鈦於太陽電池上的反射率，如圖 3-23 所示，我們將抗反射層的厚度從 40nm 增加至 100nm，並將這些反射率彙集整理成圖 3-24。

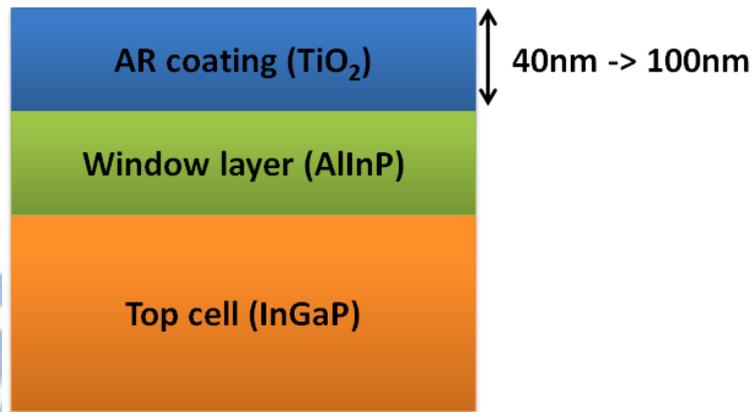


圖 3-23. 改變抗反射層的厚度，從 40nm 到 100nm，間隔為 5nm。

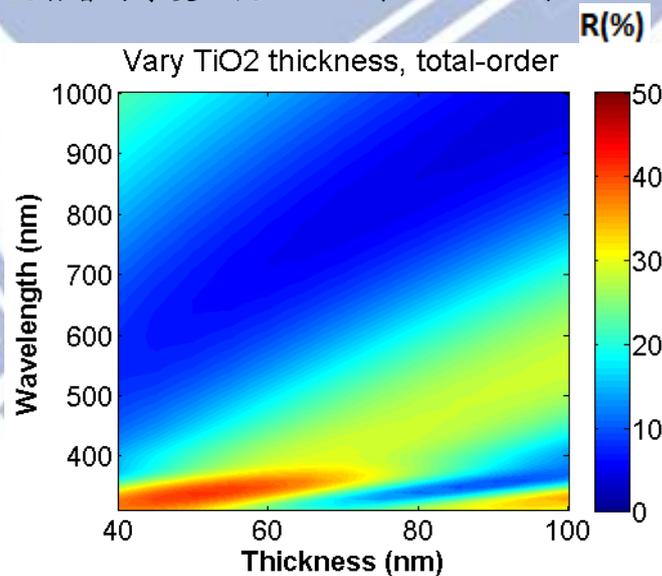


圖 3-24. 波長對抗反射層厚度的反射率做圖，波長從 300nm 至 1000nm，抗反射層厚度從 40nm 至 100nm。

在得到各種抗反射層厚度的反射率之後，接著我們要算出在哪種厚度下可以使太陽電池的效率達到最高；抗反射層的作用是降低反射，增加光吸收以至於增加了產生的光電流，因此我們只需算出在何種厚度之下產生的光電流(短路電流)

最高即可。因此我們先由外部量子效率(External quantum efficiency, EQE)算出太陽電池的內部量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)，再由下列的算式即可算出產生的光電流，其中  $EQE(\lambda) = IQE(\lambda) * (1 - R(\lambda))$ ， $b_{s,AM1.5g}$  為光譜光子通量(Spectral photon flux #/sec.eV)。

$$J_{sc,top} = q \int_{320nm}^{800nm} EQE(\lambda) * b_{s,AM1.5g} d\lambda \quad (3-1)$$

$$J_{sc,mid} = q \int_{500nm}^{950nm} EQE(\lambda) * b_{s,AM1.5g} d\lambda \quad (3-2)$$

$$J_{sc} = \min(J_{sc,top}, J_{sc,mid}) \quad (3-3)$$

(3-1)式代表在正常光照情況下，最上層太陽電池(Top cell)其能吸收的波段所能產生的光電流，(3-2)式則代表中層太陽電池(Middle cell)能夠吸收的頻譜所產生的光電流，而太陽電池整體的光電流會被光電流最小的子電池限制住，因此(3-3)取兩者的最小值，在此只計算上中兩層子電池的原因是因為最底層電池的吸收範圍遠遠超過上中兩層子電池，導致所產生的電流會遠遠的高於其他兩層，因此並未列入計算考慮中。

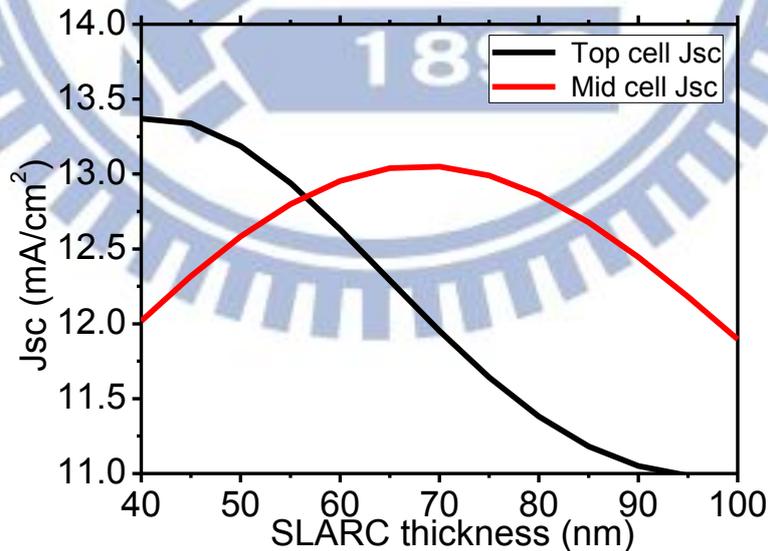


圖 3-25. 由(3-1)~(3-3)式算出的上電池與中電池在不同厚度下的二氧化鈦單層抗反射層所能產生的光電流，其交集的最大值大約發生在厚度為 60 nm 左右，電流大約有 12.75mA/cm<sup>2</sup>。

由公式(3-1)、(3-2)與(3-3)我們計算出上電池與中電池所產生的短路電流，並將其繪於圖 3-25，我們可以看到在大約 60nm 時可以得到最大的整體效應，大約有  $12.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

### 3-3-2 單層抗反射與次波長結構抗反射結果比較

因此我們在太陽電池表面鍍上一層約 60nm 的二氧化鈦單層抗反射層，接著量測其反射率並與次波長抗反射結構相比較，如圖 3-26 所示，可以發現的是次波長結構在絕大部分的反射率都比單層抗反射的表現要來的好，證明次波長抗反射結構對於太陽電池的應用確實具有發展性，比起單層抗反射可以增進某個波段的光吸收，次波長結構則有著寬頻譜的抗反射能力，可以增進整體波段的光吸收。

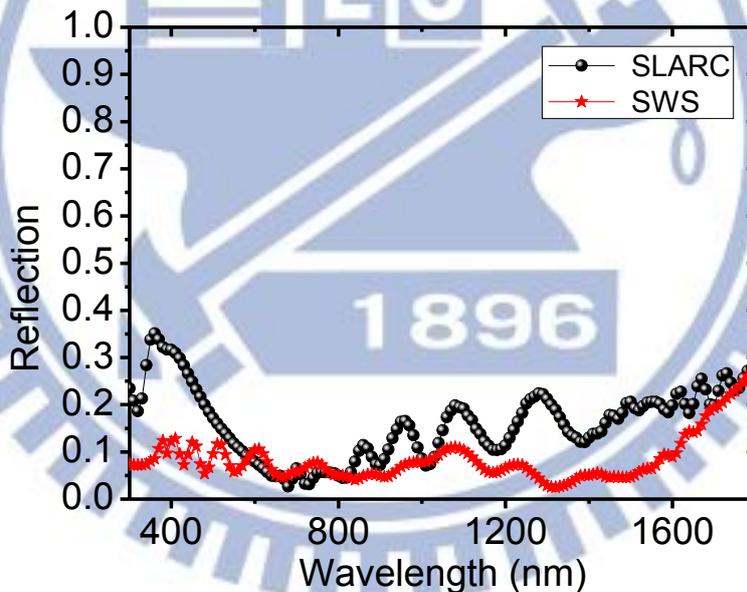


圖 3-26. 二氧化鈦單層抗反射(Single layer anti-reflection coating, SLARC)與次波長結構(Sub-wavelength structure, SWS)之量測反射率。

而為了驗證次波長抗反射結構在大角度入射時仍能保有優異的抗反射能力，我們利用變角度載台搭配積分球來量測不同入射角度下的反射率，如圖 3-27 所示，次波長結構在廣角度下確實都能擁有不錯的抗反射能力，預期這樣的結果應能讓太陽電池輸出更高的光電流，在大角度下也會有著不錯的結果。

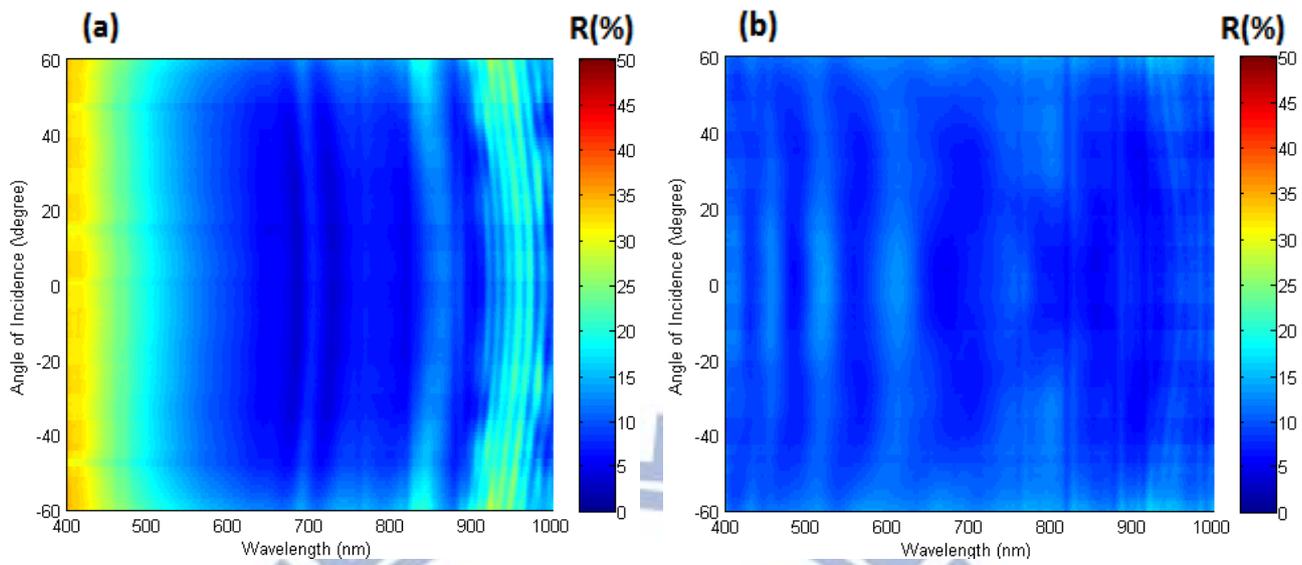


圖 3-27. (a)單層抗反射層(SLARC)的變角度反射量測。(b)次波長抗反射結構(SWS)的變角度反射量測。



## 第四章 仿生次波長結構應用於多接面太陽電池

接下來要介紹將二氧化鈦次波長結構應用於磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺三接面太陽電池上以提升光吸收與轉換效率，我們會說明在此研究中所使用的三接面太陽電池的結構，並且詳加敘述次仿生次波長結構的製程步驟，再來是電壓電流量測圖與外部量子效率量測，最後是模擬驗證與仿生結構的最佳化。

### 4-1 應用於 III-V 族太陽電池製程

用於本研究的三接面磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺太陽電池詳細結構如表 4-1 所示，包括最上層的砷化鎵接觸層，用以減低與金屬電極間的電阻；上電池與中電池都有使用能隙比吸收層更大的材料所組成的視窗層，如磷化鋁銦(AlInP)與磷化銦鎵(InGaP)；以及減少背部復合的背表面電場層(BSF)；還有連接三個子電池的穿隧二極體(Tunnel diode, TD)。

	Composition	Dopant	Type	Thickness(um)
Contact layer	GaAs	Si	N	0.4
Top window layer	AlInP	Si	N	0.03
Top emitter	InGaP	Si	N	0.03
Top base	InGaP	Zn	P	0.8
Top BSF	InGaP	Zn	P	0.05
TD1	AlGaAs	C	P	0.03
TD1	GaAs	Te	N	0.01
Mid window layer	InGaP	Si	N	0.05
Mid emitter	InGaAs	Si	N	0.1
Mid base	InGaAs	Zn	P	3.5
Mid BSF	InGaP	Zn	P	0.1
TD2	AlGaAs	C	P	0.04
TD2	GaAs	Te	N	0.04
Buffer	InGaAs	Si	N	0.6
Bot cell	Ge-substrate			180

表 4-1. 於本研究中所用的三接面太陽電池結構資料表。

而此太陽電池的受光面積為 0.3025 平方公分，光罩的圖形如圖 4-1 所示，其中包含了 Bus bar 與 Finger，Bus bar 的面積較大可以提供良好的導電率，Finger 則是在其之間較細的金屬電極，用以收集轉換的光電流，finger 的數目與間隔需要經過設計，如果 finger 太密集，雖然可以順利的收集產生的電子電洞對，但是也會遮蔽過多的受光面積；如果 finger 太疏散，受光面積的確能增加，但轉換出來的電子電洞對則會很容易在被金屬電極收集前就在表面復合，因此必須在其間取得一個平衡點。在此研究中所使用的 finger 寬度約為  $8\mu\text{m}$ ，中間間隔約為  $160\mu\text{m}$ ，金屬遮蔽率約為 9%。

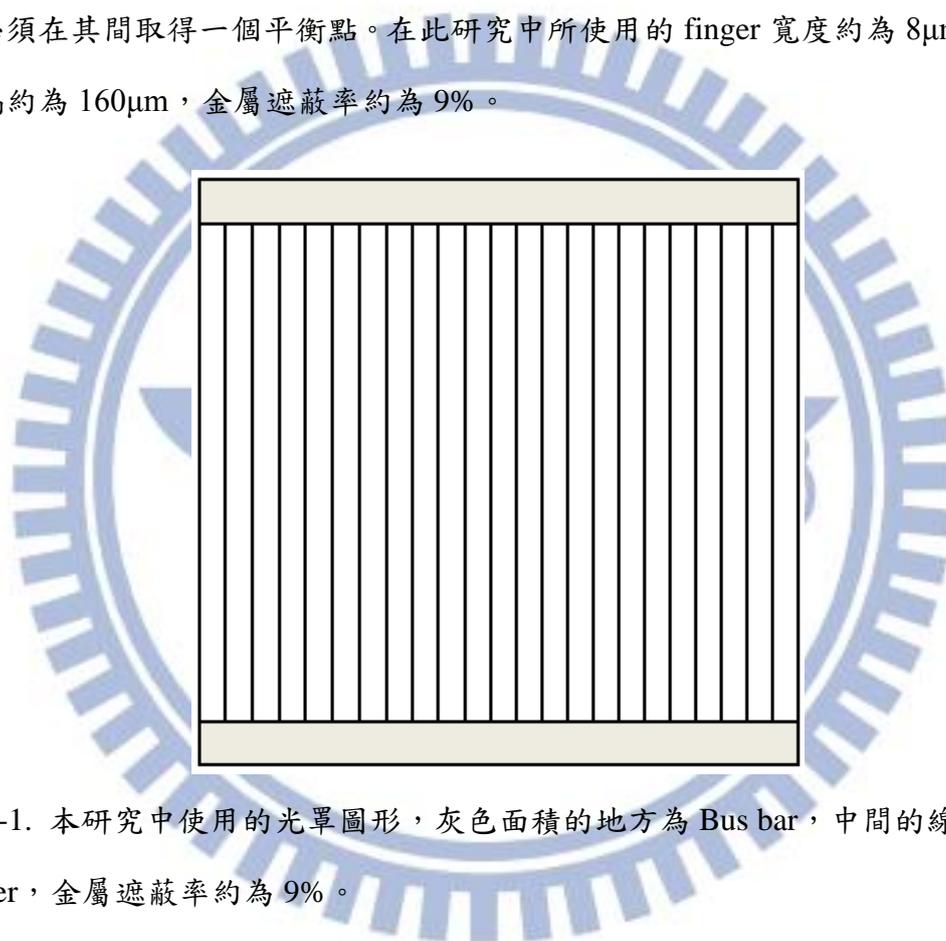


圖 4-1. 本研究中使用的光罩圖形，灰色面積的地方為 Bus bar，中間的線條則為 finger，金屬遮蔽率約為 9%。

在三界面太陽電池上好電極之後，接著就要在其表面製作二氧化鈦仿生次波長抗反射結構，以電子槍蒸鍍器在表面上鍍了一層厚度約為 600nm 厚的二氧化鈦，接著在其上以之前敘述過的旋塗法鋪上一層球徑為 600nm 的聚苯乙烯球，接著利用反應式離子蝕刻來製作次波長結構，最後再去除聚苯乙烯球以及大部分遮蔽金屬電極的二氧化鈦以利電性量測，製程示意圖繪於圖 4-2，實際照片在圖 4-3。

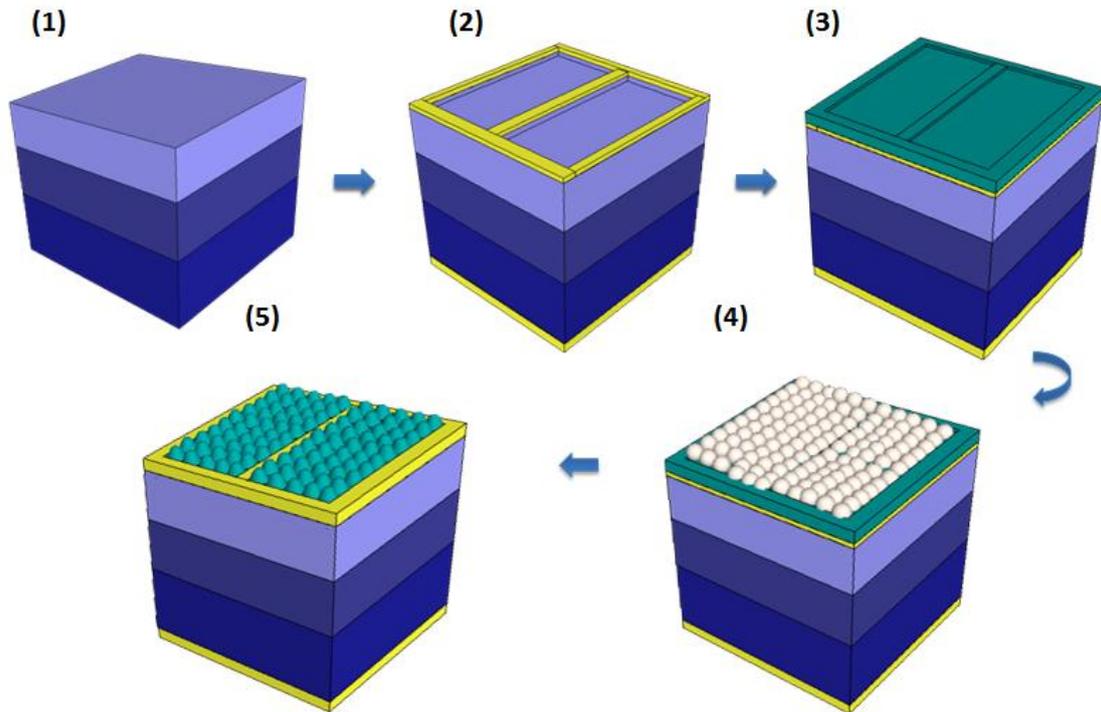


圖 4-2. (1)尚未鍍上正背電極的三接面太陽電池。(2)正面利用光罩與曝光顯影等技術鍍上經過設計的電極，背面直接鍍上整層的電極。(3)於表面鍍上約 600nm 的二氧化鈦。(4)利用旋塗法在二氧化鈦表面鋪上一層聚苯乙烯奈米球。(5)利用反應式離子蝕刻製作出結構，去除聚苯乙烯小球以及電極上大部分的二氧化鈦後，製程就告一段落。

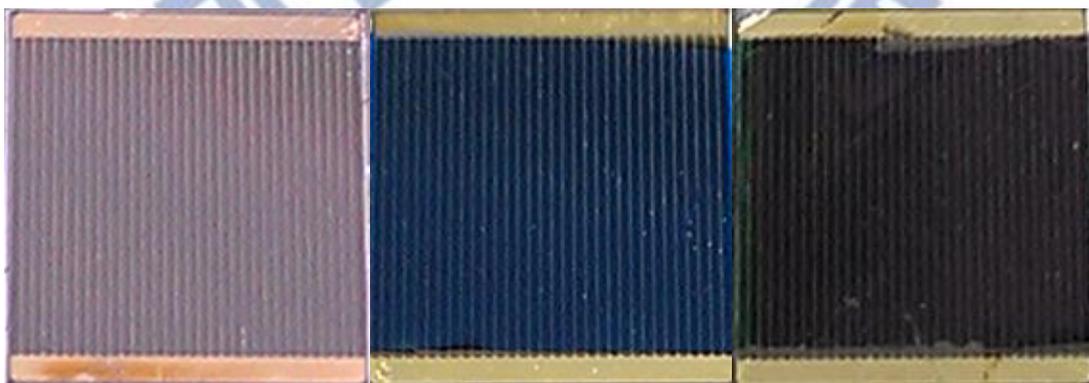


圖 4-3. 本研究中的三接面電池實體照片，左方為未做過任何處理的原始電池；中間的為單層抗反射電池；右方為次波長結構電池。

## 4-2 光電轉換效率與外部量子效率量測

為了比較未做任何處理的原始電池、有單層抗反射以及次波長抗反射的電池，我們量測了光電轉換效率以及外部量子效率；我們利用太陽光模擬器模擬正常光照(1 sun)下的光電轉換效率來分析元件的整體效率；隨後也會量測外部量子效率以分析各層電池在不同波長下的表現；最後改變入射光角度，量測不同角度下的光電轉換效率以驗證次波長結構的大角度抗反射功能是否能夠優於單層抗反射。

### 4-2-1 光電轉換效率量測

在成功製作出單層與次波長抗反射，並且量測反射率後(之前已介紹於第三章)，現在要來量測各種不同情形下的太陽電池的光電轉換效率，在 AM1.5G 太陽光模擬器正常照射情況下，分別量測表面未做任何抗反射處理的原始電池(Original cell)，表面有單層抗反射的電池(SLARC cell)與表面有次波長抗反射結構的電池(SWS cell)；電池面積為 0.3025 平方公分( $0.55 \times 0.55 \text{cm}^2$ )，電極遮蔽率約為 9%，電壓電流曲線圖於圖 4-4，各種詳細參數則列於表 4-2。

	<b>Jsc(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc(V)</b>	<b>Eff(%)</b>	<b>FF(%)</b>
<b>Original</b>	<b>10.00</b>	<b>2.52</b>	<b>21.57</b>	<b>85.70</b>
<b>SLARC</b>	<b>12.62</b>	<b>2.48</b>	<b>26.24</b>	<b>83.80</b>
<b>SWS</b>	<b>12.83</b>	<b>2.50</b>	<b>26.42</b>	<b>82.40</b>

表 4-2. 電壓電流曲線量測詳細參數表，分別是短路電流(Short circuit current density, Jsc)、開路電壓(Open circuit voltage, Voc)、轉換效率(Conversion efficiency, Eff)與填充因子(Fill factor, FF)。

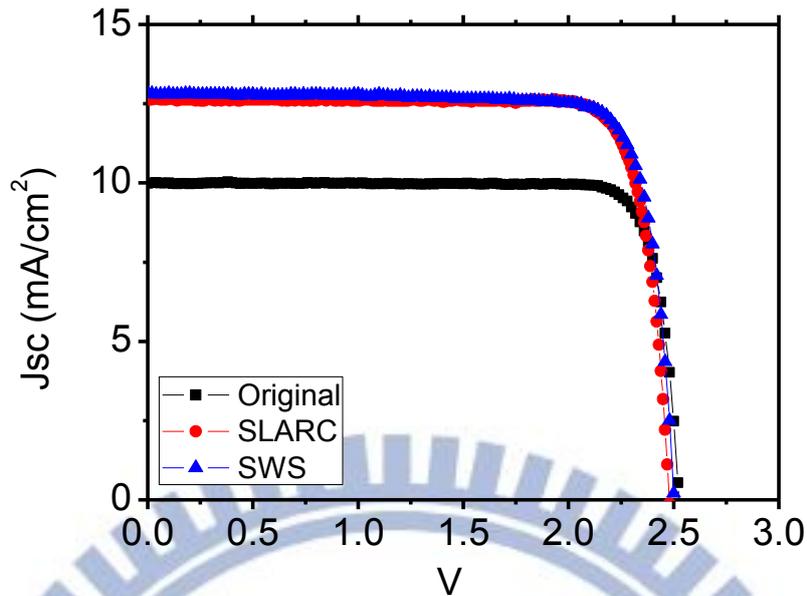


圖 4-4. 在太陽光模擬器下量測出的光電轉換效率，分別是表面未經處理(Original)的電池光電流明顯低於單層抗反射(SLARC)與次波長結構(SWS)的電池。

我們能從量測結果中得知，經過表面抗反射處理後，短路電流可從原本未處理的  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  提升至  $12.62\text{mA}/\text{cm}^2$  與  $12.83\text{mA}/\text{cm}^2$ 。次波長結構電池的短路電流比起原始電池提升了 28.3%，也比單層抗反射電池提高了 1.7%，開路電壓皆維持在 2.5V 左右，填充因子則會稍微比沒做過處理的來的低，推測是在製程中金屬電極受到了損傷造成。

此外，對於此三種不同抗反射情況的太陽電池，我們分別量測了多片於同一批製程下所製作出的無抗反射、單層抗反射與次波長抗反射結構的太陽電池，各項數據與平均值如下表 abc 所示，圖\_\_\_\_則是曲線圖。

	<b>Jsc</b>	<b>Voc</b>	<b>Eff</b>	<b>FF</b>
<b>Original-1</b>	<b>10.00</b>	<b>2.52</b>	<b>21.57</b>	<b>85.7</b>
<b>Original-2</b>	<b>10.05</b>	<b>2.53</b>	<b>22</b>	<b>86.6</b>
<b>Original-3</b>	<b>9.75</b>	<b>2.54</b>	<b>21.55</b>	<b>87.1</b>
<b>Original-4</b>	<b>10.24</b>	<b>2.52</b>	<b>21.93</b>	<b>85</b>
<b>Average</b>	<b>10.01</b>	<b>2.53</b>	<b>21.76</b>	<b>86.1</b>

表 4-3(a). 於同一製程下的無抗反射結構之不同太陽電池量測參數表。

	Jsc	Voc	Eff	FF
SLARC-1	12.62	2.48	26.24	83.8
SLARC-2	12.39	2.50	25.85	83.4
SLARC-3	12.64	2.48	26.27	83.8
SLARC-4	12.23	2.50	25.79	84.3
Average	12.47	2.49	26.03	83.8

表 4-3(b). 於同一製程下的單層抗反射結構之不同太陽電池量測參數表。

	Jsc	Voc	Eff	FF
SWS-1	12.83	2.50	26.42	82.4
SWS-2	12.55	2.48	26.21	84.2
SWS-3	12.68	2.50	27.11	85.5
SWS-4	12.63	2.50	26.62	84.3
Average	12.67	2.50	26.59	84.1

表 4-3(c). 於同一製程下的次波長抗反射結構之不同太陽電池量測參數表。

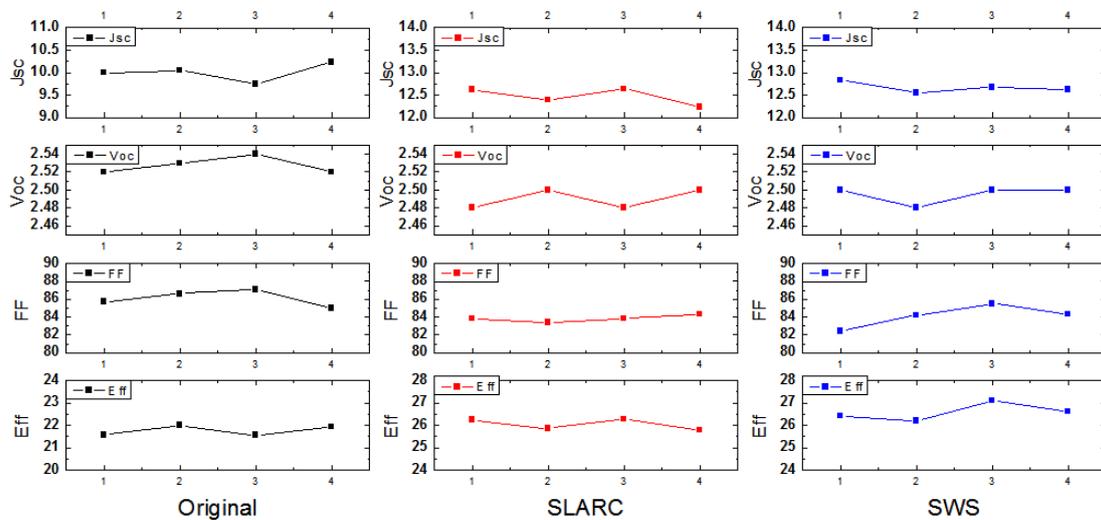


圖 4-5. 於同一製程下的相異反射結構之不同太陽電池量測參數曲線圖。

#### 4-2-2 外部量子效率量測

為了能夠更了解與分析各層電池的表現，我們利用本實驗室架設的外部量子效率量測系統，各別量測各種情況電池的上、中與下層子電池的外部量子效率，其中磷化銦鎵上電池的吸收波段約是在 300nm~750nm，砷化銦鎵中電池吸收波

段約略為 600nm~900nm，鍍下電池吸收波段大概是 800nm~1800nm。量測結果如圖 4-6 所示，由於經過抗反射處理的電池大幅的增加了光吸收，因此三層子電池的外部量子效率都隨之提高。

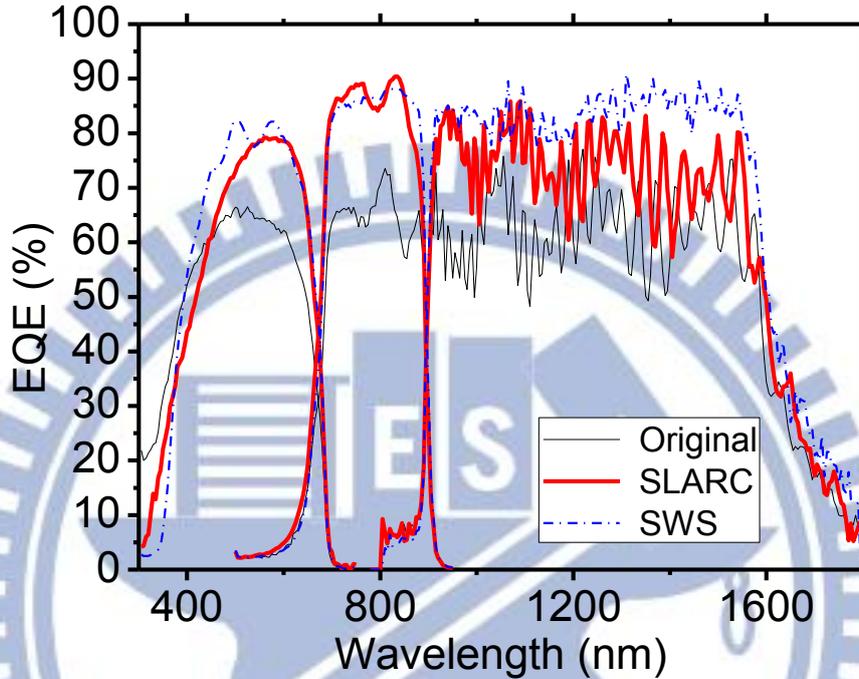


圖 4-6. 不同表面結構所量測之各層子電池的外部量子效率，有抗反射的效率有著明顯提升。

接著我們利用量測的外部量子效率搭配 AM1.5G 太陽光譜(圖 4-6)作積分，並且用(4-1)、(4-2)與(4-3)以計算上中下三層電池所貢獻的電流，並將其詳細數據列於表 4-3

$$J_{sc,top} = q \int_{320nm}^{800nm} EQE(\lambda) * b_{s,AM1.5g} d\lambda \quad (4-1)$$

$$J_{sc,mid} = q \int_{500nm}^{950nm} EQE(\lambda) * b_{s,AM1.5g} d\lambda \quad (4-2)$$

$$J_{sc,bot} = q \int_{800nm}^{1700nm} EQE(\lambda) * b_{s,AM1.5g} d\lambda \quad (4-3)$$

	Top cell	Middle cell	Bottom cell
<b>Original</b>	<b>10.96</b>	<b>10.33</b>	<b>15.5</b>
<b>SLARC</b>	<b>12.74</b>	<b>13.41</b>	<b>18.04</b>
<b>SWS</b>	<b>13.37</b>	<b>13.47</b>	<b>19.92</b>

表 4-4. 以量測的外部量子效率對 AM1.5G 太陽光譜積分所得到各層子電池的短路電流密度(單位 mA/cm<sup>2</sup>)。

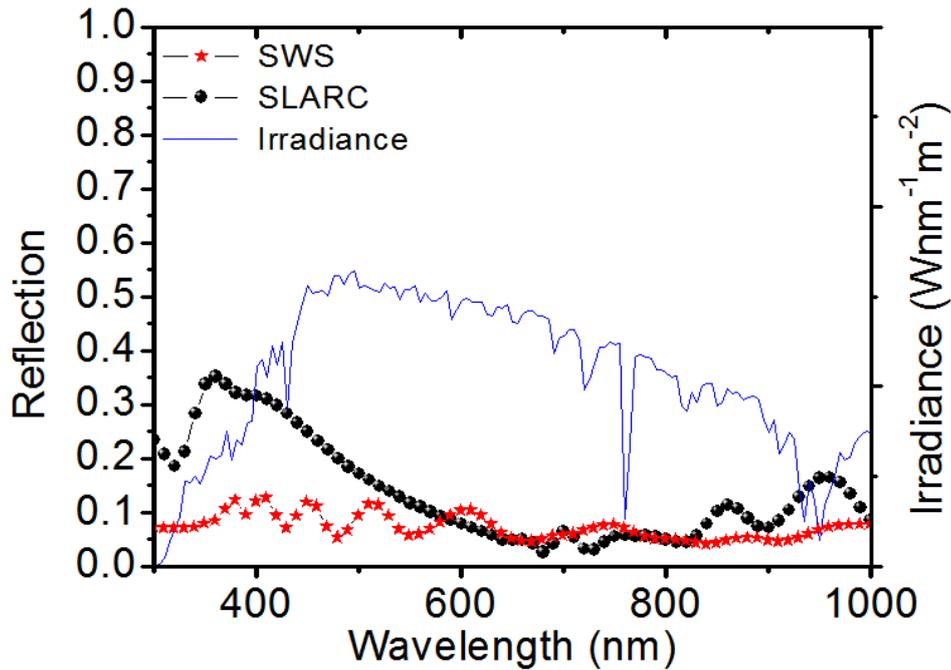


圖 4-7. 兩種抗反射結構的反射率與 AM1.5G 太陽光譜示意圖。

我們可以從表 4-3 的積分電流推測得知當電池尚未作處理時，其整體的限制電流來自於砷化銦鎵中電池的 10.33mA/cm<sup>2</sup>；而單層抗反射層的效果主要發揮在大約 700nm 波長左右，也就是砷化銦鎵中電池，造成中電池的積分電流大幅的增加，因此限制電流為磷化銦鎵上電池的 12.74mA/cm<sup>2</sup>；最後在次波長結構十因為整體波段的抗反射效果皆差不多，可以從積分電流看到上電池與中電池的積分電流數值相當接近，分別為 13.37mA/cm<sup>2</sup> 與 13.47mA/cm<sup>2</sup>。

#### 4-2-3 變角度量測驗證廣角度抗反射

在量測完光電轉換效率與外部量子效率之後，為了驗證次波長結構的大角度入射表現是否能夠比傳統單層抗反射來的好，我們把電池置於變角度載台上，於

正常光照條件下量測其光電轉換效率，光入射角度從 0 度改變至 80 度，由短路電流來檢視兩種不同抗反射結構的大角度下的表現，變角度載台如圖 4-7 所示，量測結果在圖 4-8，增益因子(Enhancement factor)計算方式如下：

$$\left( \frac{J_{sc,SWS}}{J_{sc,SLARC}} - 1 \right) \times 100\% \quad (4-4)$$

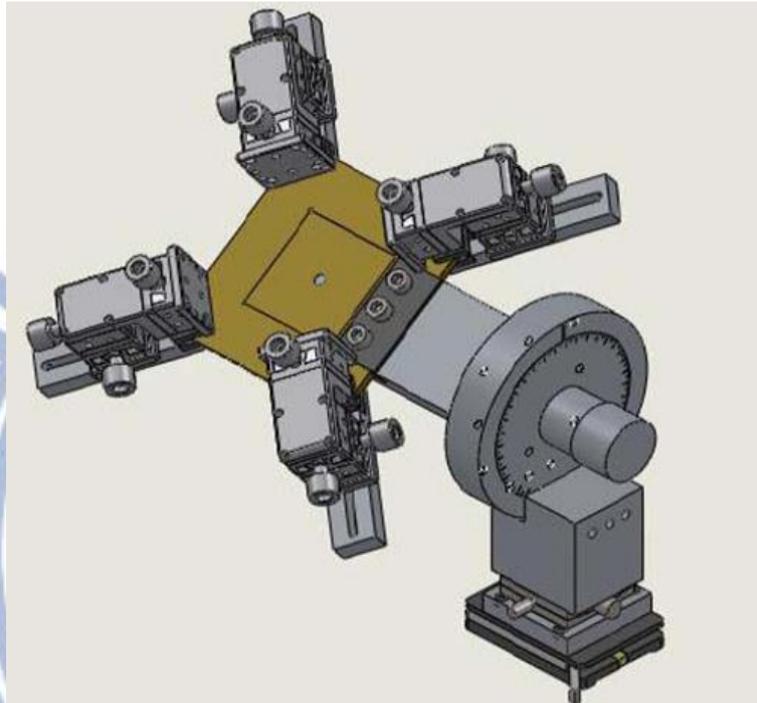


圖 4-8. 變角度載台，用於量測變角度光電轉換效率。

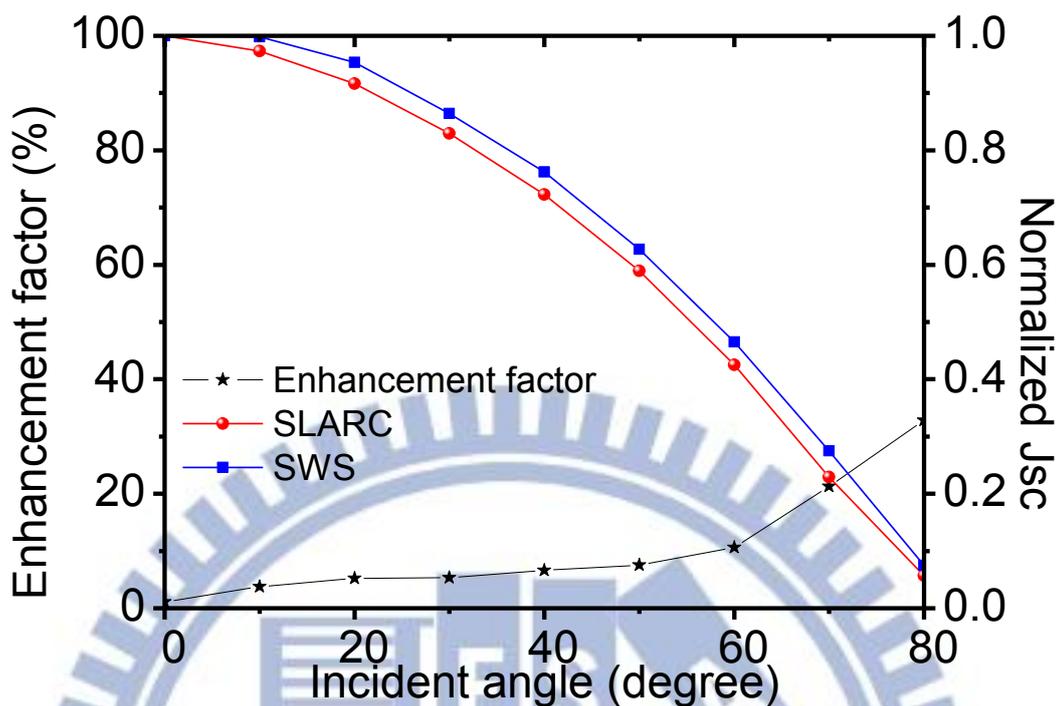


圖 4-9. 將量測到的變角度短路電流密度歸一化，以及計算其增益因子，可見到的是次波長結構在大角度下的表現比單層抗反射有著更好的表現。

### 4-3 最佳化模擬以及其他特性

在這之前我們所做的次波長結構在效率上以及抗反射效果都能比一般傳統的單層抗反射結構來的好，接下來我們希望能夠利用反射率模擬來找出最佳化的結構，以達到最高效率。雖然之前的次波長結構能有著不錯的效率，但是從圖 3-20 可以看到之前我們所製作出的次波長結構仍然是比較偏向於柱狀結構，若是能夠把結構形狀偏向於圓錐狀而非圓柱狀，那麼漸變折射率的效果就能夠更明顯，抗反射效果也能更好。

#### 4-3-1 最佳化模擬

我們改變了蝕刻氣體參數製作出不同形貌的次波長結構(接下來以 New SWS 表示)，並拍攝電子顯微鏡圖於圖 4-9，並且量測其反射率。接著定義次波

長結構的基本模型，以拋物線方程式描述六腳緊密堆積陣列中每個二氧化鈦的結構形貌圖(圖 4-10)，接著是未被蝕刻成次波長結構殘留的二氧化鈦層、太陽電池的視窗層以及上電池基板。以嚴格耦合波分析(Rigorous couple wave analysis，RCWA)來模擬次波長結構的反射率；此外，為了貼近現實，我們定義了填充比例(Filling ratio)，就是結構底部寬度除以結構週期，如圖 4-11 與式(4-5)所示；模擬的模型參數於表 4-4，模擬反射率與實際量測反射率比較圖則在圖 4-12。

$$\text{Filling ratio} = \frac{\text{Width}}{\text{Period}} \quad (4-5)$$

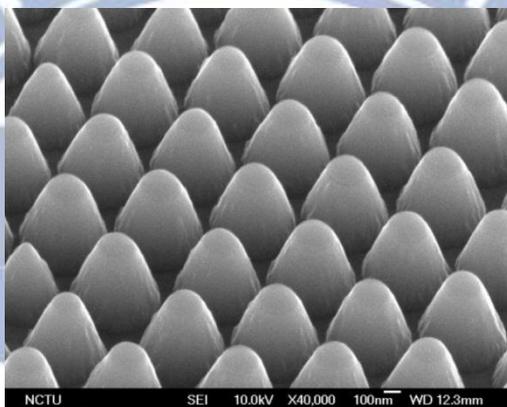


圖 4-10. 更換蝕刻氣體參數所製作的次波長結構電子顯微鏡示意圖。

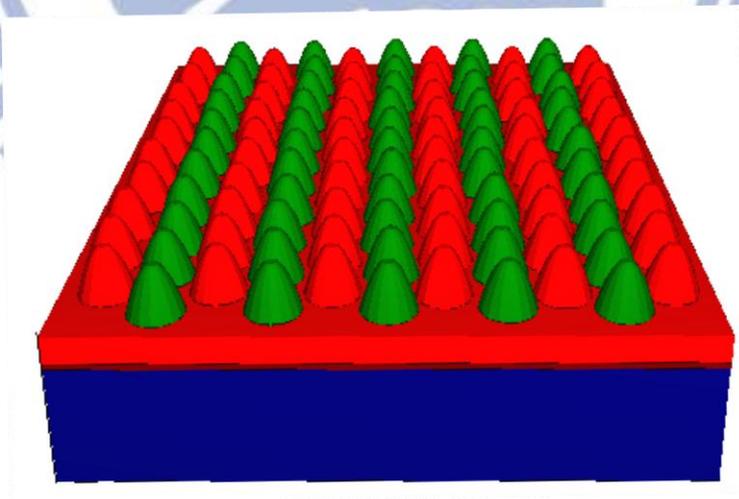


圖 4-11. 用於模擬次波長結構反射的模型示意圖。

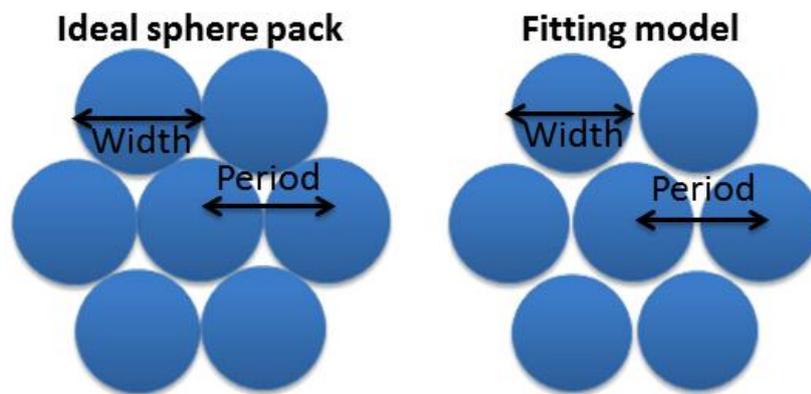


圖 4-12. 理想堆積與為了貼近現實模擬所做的模型設定。

<b>Base diameter</b>	<b>530nm</b>
<b>Period</b>	<b>560nm</b>
<b>SWS height thickness</b>	<b>400nm</b>
<b>SWS layer thickness</b>	<b>420nm</b>
<b>Window layer(AlInP)</b>	<b>30nm</b>
<b>InGaP top cell</b>	<b>1um</b>
<b>Filling ratio</b>	<b>~0.95</b>

表 4-5. 用以對照量測反射率之模擬參數。

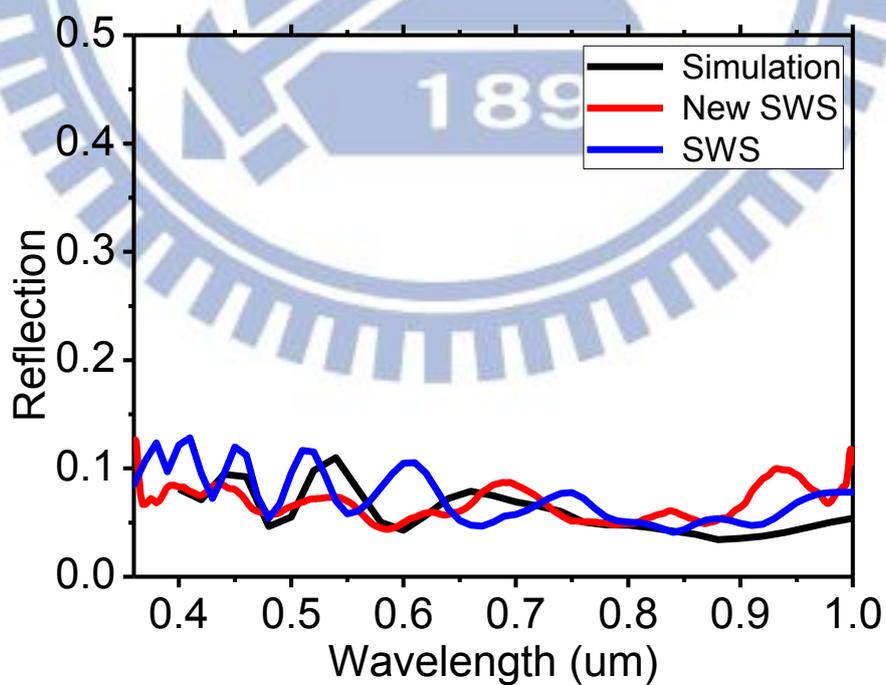


圖 4-13. 模擬反射率(Simulation)與新的量測反射率(New SWS)比較圖，其中也包

含了在之前製作的較偏柱狀的次波長結構(SWS)反射率，新結構在上與中電池的大部份吸收波段能表現的較好。

模擬的反射率與量測反射率大致上可以吻合，在波長約 900nm 之後則會有較不吻合的現象，不過因為在此波長之後已經脫離了我們所探討的上電池與中電池的吸收波段，因此不會有太大的影響。接著我們調變次波長結構的高度以及週期，並且套入之前計算電流的方法：式(3-1)、(3-2)與(3-3)計算不同情形下所算出的電流，並如下圖 4-13 所示，可以看到當高度越高，週期越小時，可以有著較好的表現。

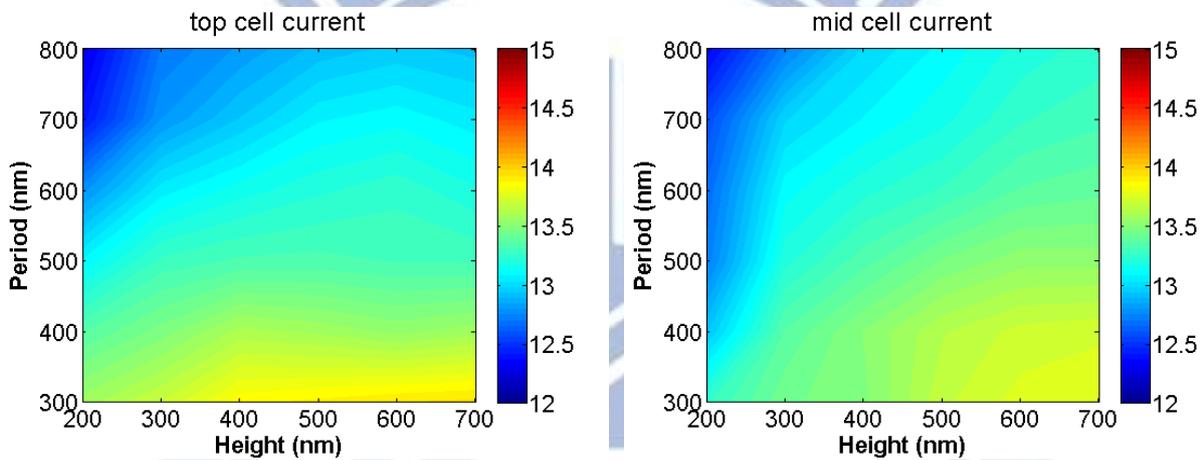


圖 4-14. 不同週期與高度下的上電池與中電池所計算的光電流。

此外我們試著模擬了完美情形下的二氧化鈦次波長結構的反射率，設定所有的蛾眼結構底部沒有任何的空隙，都是最緊密排列，也就是填充因子為 1 所模擬出的完美反射率，並且由此反射率計算所能轉換出的光電流，如圖 4-14 所示。理想排列的模擬反射率與目前製作的次波長結構之反射率比較如圖 4-15，可以看到此種結構確實有成為很好的寬頻譜抗反射結構的潛力。

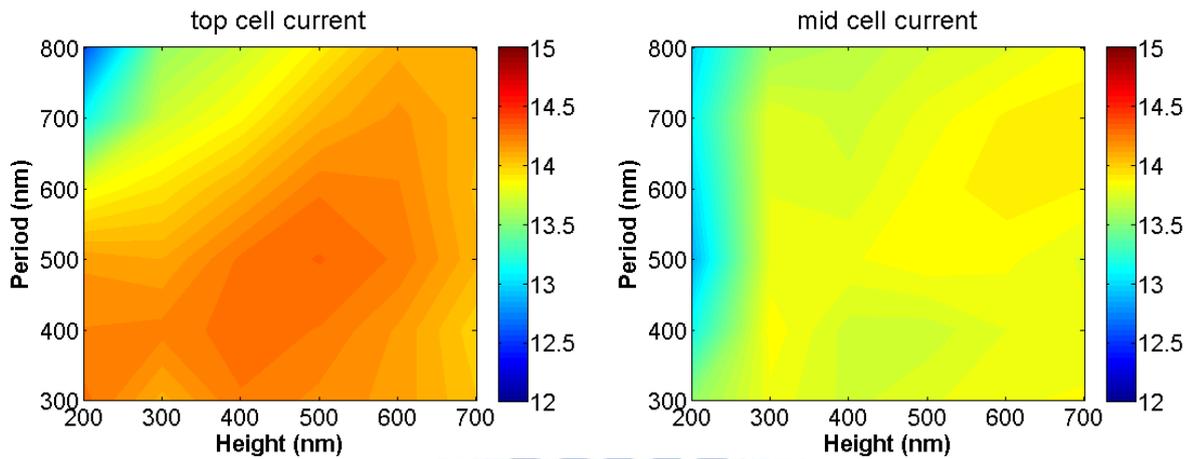


圖 4-15. 在完美堆積下所計算的能轉換出的光電流。

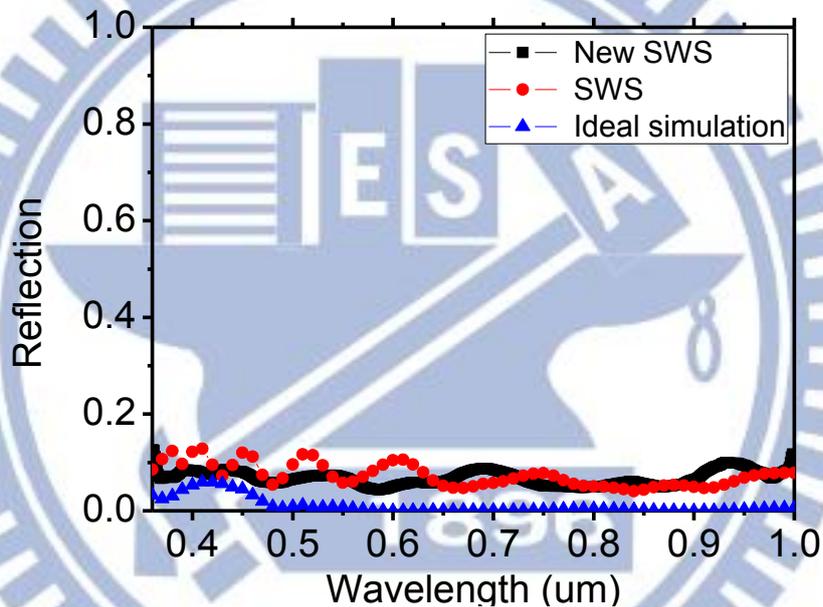


圖 4-16. 模擬的完美反射率與目前製作出的量測反射率比較。

#### 4-3-2 內部量子效率

內部量子效率則是在一給定波長光線照射下，元件所能收集並且輸出光電流的最大電子數目與所吸收光子數目的比值，其算式為：
$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-R(\lambda)-T(\lambda)}$$
。

我們發現到在製作單層抗反射與次波長抗反射結構後，電池的內部量子效率會有降低的情形，如圖 4-16 所示，我們認為內部量子效率的降低是因為在蒸鍍二氧

化鈦時損傷了太陽電池的表面所造成，使得在接近表面處的復合機率增加，降低了短波長的內部量子效率，而長波長的內部量子效率大致相同。

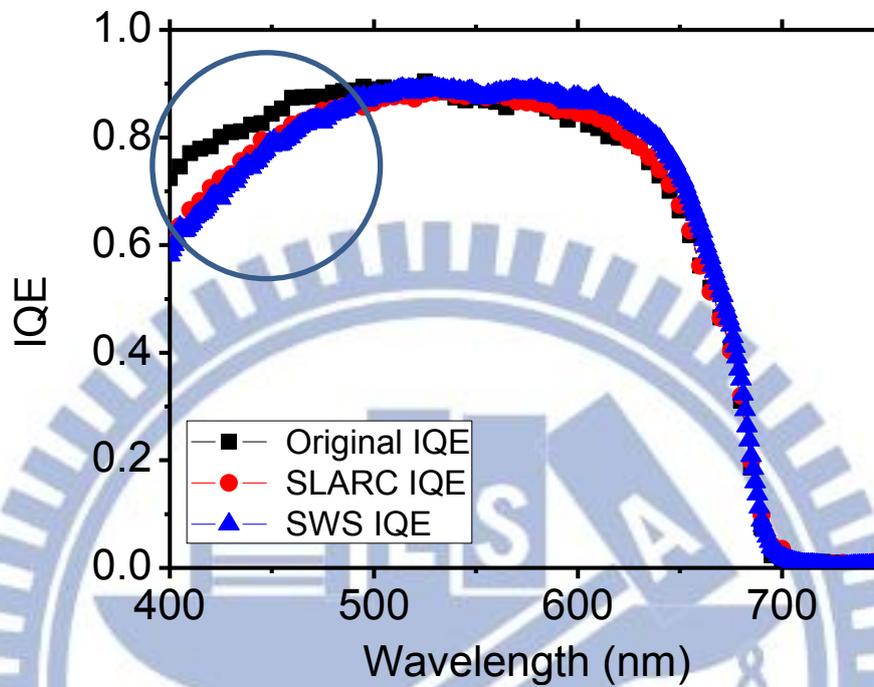


圖 4-17. 內部量子效率比較圖，有做過結構的電池之內部量子效率在短波長處比原始的內部量子效率要低，推測是二氧化鈦蒸鍍時損傷了電池，使得表面復合增加，降低了該處的效率。

## 第五章 總結與未來工作

日前日本福島海嘯造成的核電廠意外目前仍然衝擊著日本，以及震撼了擁有核能發電的國家，像是德國已經廢除了許多核電廠，並且計畫在不久的將來完全停止使用核能發電。即使核能發電是目前不可或缺的發電來源之一，但不可否認的是，經過這次災難，人們對於有潛在危險的發電的態度會更嚴謹，並且會較傾向於使用無污染的能源，因此太陽電池的發展對於人類未來的能源發展是不可或缺的。

本研究的主要目的在於利用仿生次波長結構的優良寬頻譜及大角度的抗反射特性，還有優於多層抗反射層對於環境溫度變化的穩定性，將其應用於 III-V 族多接面太陽電池上，利用其優異的光吸收來提升整體的效率。我們在此研究中所製作的二氧化鈦次波長結構由於其漸變折射率的結構具有寬頻譜的優異抗反射特性，有效的提升了磷化銦鎵/砷化銦鎵/鍺三接面太陽電池的效率，其效率不只超越了單層抗反射結構；在大角度的效率表現也比傳統的單層抗反射要來的好。

雖然我們所使用的旋塗法可以製作出大面積的單層聚苯乙烯球薄膜，但是其排列尚未達到最緊密堆積；另外在此研究中的次波長結構尚未達到最佳的型態，依照我們模擬的結果，如果使用較小的聚苯乙烯球與生長更厚的二氧化鈦，製作週期更小、高度更高的次波長結構能夠使電池的轉換效率更好；而或許我們能夠選用其他的高折射率與低吸收係數，並且不會損傷電池表面的材料來當作次波長結構，以達到更好的表現；另外，在製作次波長結構之前，利用模擬軟體針對需要特定增加光吸收的設計可以使效率達到最高；而先考慮各層接面電池的厚度，避免整體光電流受到某層的限制也是很重要的。

## References

1. M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*, Springer-Verlag, Berlin, 1-3, (2003).
2. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, "Solar cell efficiency tables (version 39)", Volume 20, Issue 1, pages 12–20, January 2012
3. J. M. Olson, D. J. Friedman and S. Kurtz, "High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Antonio Luque, Steven Hegedus, ed. (Academic, Orlando, Fla., 2003).
4. Stephen P. Tobin, S. M. Vernon, C. Bajgar, Steven J. Wojtczuk, Michael R. Melloch, A. Keshavarzi, T. B. Stellwag, S. Venkatesan, Mark S. Lundstrom, Keith A. Emery, "Assessment of MOCVD- and MBE-Grown GaAs for High-Efficiency Solar Cell Applications," *IEEE Transactions On Electron Devices*, 37, 469-477, (1990).
5. D. J. Friedman, J. M. Olson, "Analysis of Ge junctions for GaInP/GaAs/Ge three-junction solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 9, 179-189, (2001).
6. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys," *Journal of Applied Physics*, 89, 5815-5875, (2001).
7. D.J. Friedman, J.M. Olson, S. Ward, T. Moriarty, K. Emery, Sarah Kurtz, A. Duda, "Ge concentrator cells for III-V multijunction devices," in *Proc. 28 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Academic, Anchorage, Alaska, 2000), pp. 965-967.
8. W. Guter, A. W. Bett, "IV-Characterization of devices consisting of solar cells and tunnel diodes," *IEEE transactions on electron devices*, 53, 2216-2222,70 (2006).
9. W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings", *Opt. Lett.* 8, 584-586, (1983).
10. D. J. Aiken, "High performance anti-reflection coatings for broadband

- multi-junction solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 64, 393, (2000).
11. J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, M. Acree, “Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation”, *Appl. Opt.* 41, 3075-3083. (2002).
  12. D. Poitras, J. A. Dobrowolski, “Toward perfect antireflection coatings. 2.Theory, ”*Appl. Opt.* 43, 1286, (2004).
  13. P.K. Singh, R. Kumar, M. Lal, S.N. Singh, B.K. Das, “Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions”, *Sol Energy Mater. Sol. Cells*, 70, 103-113, (2001).
  14. D. L. King and M. E. Buck, “Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells”, *Photovoltaic Specialists Conference*, 1, 303-308, (1991).
  15. Bernhard, C. G. & Miller, W. H., “ A corneal nipple pattern in insect compound eyes,” *Acta Physiol. Scand.* 56, 385–386, (1962).
  16. D. G. Stavenga, S. Foletti<sup>1</sup>, G. Palasantzas and K. Arikawa, “Light on the moth-eye corneal nipple array of the butterflies,” *Proceedings of the Royal Society B*, 273, 661-667, (2006).
  17. Dinguo Chen,” Anti-reflection (AR) coatings made by sol–gel processes: A review” , *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 68, Issues 3–4, 313–336,2001.
  18. S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, “Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers,” *Appl. Phys. Lett.*, 67, 3114-3116, (1995).
  19. M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon, Stephen Y. Chou, “Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography,” *Appl. Phys. Lett.*, 84, 5299-5301, (2004).
  20. K. Ansari, J. A. van Kan, A. A. Bettiol, and F. Watt , “Fabrication of high aspect

- ratio 100 nm metallic stamps for nanoimprint lithography using proton beam writing,” *Appl. Phys. Lett.*, 85, 476-478, (2004).
21. Y. Kanamori, E. Roy, Y. Chen, “Antireflection sub-wavelength gratings fabricated by spin-coating replication,” *Microelectron. Eng.* 78, 287-293, (2005).
  22. Y. Kanamori, M. Sasaki, and K. Hane, “Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates,” *Opt. Lett.*, 24, 1422-1424 (1999).
  23. P. Jiang, M. J. McFarland, “Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating,” *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13778, (2004).
  24. C.H. Sun, P. Jiang, B. Jiang, “Broadband moth-eye antireflection coating on silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, 92, 061112, (2008).
  25. Shemaiah M. Weekes, Feodor Y. Ogrin, William A. Murray, and Paul S. Keatley, “Macroscopic arrays of magnetic nanostructures from self-assembled nanosphere templates,” *Langmuir*, 23, 1057-1060, (2007).
  26. D. Luo, W. J. Ma, J. Shen, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, and S. S. Xie, “Periodic ZnO nanorod arrays defined by Polystyrene microsphere self-assembled monolayers,” *Nano. Lett.* 6, 2375-2378, (2006).
  27. Y. J. Zhang, “Application of two-dimensional polystyrene arrays in the fabrication of the ordered silicon pillars,” *Journal of Alloys and Compounds*, 450, 512-516 (2008).
  28. Bailey R C, Stevenson K J and Hupp J T, “Assembly of Micropatterned Colloidal Gold Thin Films via Microtransfer Molding and Electrophoretic Deposition,” *Adv. Mater.*,12,1930, (2000).
  29. Z.Z. Gu, Akira Fujishima and Osamu Sato, “Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness,” *Chem. Mat.*, 14, 760-765, (2002).
  30. C.-M. Hsu, S. T. Connor, M. X. Tang, and Yi Cui, “Wafer-scale silicon nanopillars

- and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching,” *Appl. Phys. Lett.*, 93, 133109, (2008).
31. J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S. Y. Lin, W. Liu, and J. A. Smart, “Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection,” *Nat. Photonics* 1, 176, (2007).
32. C. H. Chang, Peichen Yu, and C. S. Yang, “Broadband and omnidirectional antireflection from conductive indium-tin-oxide nanocolumns prepared by glancing-angle deposition with nitrogen,” *Appl. Phys. Lett.*, 94, 051114, (2009).
33. Meng Tao, Weidong Zhou, Hongjun Yang, and Li Chen, “Surface texturing by solution deposition for omnidirectional antireflection,” *Appl. Phys. Lett.*, 91, 081118, (2007).
34. T. H. Chang, P.H. Wu, S.H. Chen, C.H. Chan, C. C. Lee, C. C. Chen and Y. K. Su, “Efficiency enhancement in GaAs solar cells using self-assembled microspheres,” *Opt. Exp.*, 17, 6519-6524, (2009).
35. J Z Jiang, F Kragh, D J Frost, K Ståhl and H Lindelov, “Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride” , *J. Phys.*, 13, 22, 515-520,(2001).
36. Jan Schmidt, Mark Kerr and Andr es Cuevas, “Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO<sub>2</sub>/plasma SiN stacks” , *Semiconductor Science and Technology*, 16, 164,(2001).
37. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr. , “Photocatalysis on TiO<sub>n</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results” , *Chem. Rev.* , 95, 735-758,(1995).
38. Jeremy K. Burdett, Timothy Hughbanks, Gordon J. Miller, James W. Richardson, Jr., and Joseph V. Smith, “Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of

Titanium Dioxide at 15 and 295 K”, J. Am. Chem. , 12, 3639-3646,(1987).

39. Mi Yeon Song, Do Kyun Kim, Kyo Jin Ihn, Seong Mu Jo and Dong Young Kim,  
“Electrospun TiO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells”, Nanotechnology, 15,  
1861,(2004).

