

國立交通大學
光電工程學系碩士班
碩士論文

矽奈米柱陣列太陽電池的製作與建模

Fabrication and Modeling of Silicon Nanowire
Solar Cells



研究生：鄭宇志

指導教授：余沛慈教授

陳智弘教授

中華民國一百零一年八月

矽奈米柱陣列太陽電池的製作與建模

Fabrication and Modeling of Silicon Nanowire Solar Cells

研究生: 鄭宇志

Student: Yu-Chih, CHENG

指導教授: 余沛慈 教授

Advisor: Prof. Peichen Yu

陳智弘 教授

Jye-Hong, Chen

國立交通大學

光電工程學系碩士班

碩士論文

A Thesis 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

August 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年八月

矽奈米柱陣列太陽電池的製作與建模

研究生: 鄭宇志

指導教授: 余沛慈 教授

陳智弘 教授

交通大學光電工程學系碩士班

摘要

我們成功利用奈米球微影術(Nanosphere lithography, NSL)搭配金屬輔助化學蝕刻法(metal-assisted chemical etching, MACE)製作出大面積矽奈米柱陣列結構，並從反射率量測中證實矽奈米柱陣列結構具有寬頻譜(broadband)以及廣角度(omnidirectional)的抗反射能力，接著使用嚴格耦合波分析(rigorous coupled wave analysis, RCWA)的方式建立光學模型，且將矽奈米柱陣列應用在厚矽基板與薄矽基板的光學特性進行最佳化；並探討矽奈米柱陣列的增益效果與矽基板厚度的關係；最後將矽奈米柱陣列結構應用於太陽能電池，再利用光電轉換效率以及外部量子效率量測分析，探討矽奈米柱陣列結構對元件 IV 特性的影響，同時亦利用二維電性模擬軟體建立矽奈米柱陣列太陽電池模型，以此研究太陽能電池在不同 PN 接面輪廓下，擴散長度的變化對元件光電轉換效率的影響；除此之外，我們也模擬了不同表面復合速率對於矽奈米柱陣列的增益效果之影響。由於目前矽奈米柱陣列太陽電池製程難以形成 core-shell 之 PN 接面，我們轉而使用乾式蝕刻搭配奈米球微影術這種可精密調控矽奈米柱尺度的方式製作出的矽奈米柱陣列應用在有機/無機異質界面混合太陽電池，並探討其光電元件特性。

Fabrication and Modeling of Silicon Nanowire Solar Cells

Student: Yu-Chih, CHENG

Advisors: Prof. Peichen Yu

Prof. Jye-Hong, Chen

Department of Photonics and Institute of Electro-optical engineering, National Chiao Tung
University

Abstract

We have successfully fabricated large-area silicon nanowire (SiNW) array structures by employing the polystyrene nanosphere lithography and the metal-assisted chemical etching (MACE). Compared to the conventional single-layer antireflective coating (SLARC), SiNW array structures show broadband and omnidirectional antireflection properties in the reflection measurements. Afterward, we use a rigorous coupled wave analysis (RCWA) method to establish the optical model, followed by optical property optimization of SiNWs fabricated on thick and thin silicon substrates. We also explore the relationship between the SiNW enhancement factor and the thickness of silicon substrate. SiNW array structures were made into solar cells, and we analyzed the impact of SiNW array structures on the device current-voltage characteristics through both the power conversion efficiency and external quantum efficiency measurements. Furthermore, the electrical model of SiNW solar cells is established by

2-dimensional electrical simulation software thus we could further study the effect of diffusion lengths on the power conversion efficiency under two different PN junction profiles by simulation.

Since it is difficult to achieve core-shell junction profile with silicon nanostructures using industrial manufacturing processes, we turned to fabricating hybrid organic/inorganic heterojunction solar cells and discuss the related photovoltaic device characteristics.



誌謝

首先我要感謝指導教授余沛慈老師，除了對我的論文多番指導，同時也讓我學到許多待人處事的道理，讓我在碩班這兩年的生活過得相當豐富；同時也要感謝老師補助經費讓學生能夠參加國外研討會，能夠見識到這麼多東西，對我來說意義非凡。其次感謝口試委員紀國鐘教授、謝嘉民教授以及林聖迪教授於百忙之中撥允審察論文，在口試時也給予許多寶貴的建議，讓論文更臻完備。

再來最要感謝的，就是神出鬼沒的忍者學長 Gibu。在研究上，總是不厭其煩地陪我解決模擬以及製程上的種種問題，每當假日出現在實驗室時，總能看到你早先很多出現在實驗室努力的研究，擔任這個實驗室的一盞明燈，祝福你的所有努力能夠讓你早日順利畢業；沒有你也就沒有這篇論文，萬分感謝你的指導與幫忙，我會懷念深夜一起跑模擬的日子。接著要感謝已經畢業的家華學長，總是帶著一抹神秘的笑容出現在實驗室，教會我做研究的熱忱與快樂。同時也要感謝閔安學長，感謝你在我學習光性模擬的時候，陪我一起 debug 到深夜，祝福你新婚快樂並祝百年好合；感謝敏翔學長，帶我去中研院也教會我純有機的製程，辛苦你了！

再來一定要感謝親愛的同屆戰友們，首先要謝謝柏瑜，剛從中研院轉到博愛做製程的時候麻煩你很多次，從你身上我學習到不少東西；再來是以前常陪我一起打球的承穎，雖然你偷跑很機車；還有同時也是我的好室友的劉七遍孝威，當助教的時候幫我代了班；要謝謝每天都最早出現的國軒，常常幫我 cover 一些事情，幫我增加了很多戰力。

另外很開心能擁有這麼刻苦又耐勞的學弟們，感謝我的學弟懷德，時常幫我做小球製程還有模擬，也謝謝柏翰在我忙碌的時候，告知我一些課堂的資訊。還有常陪我打球的東庭、揚越、炳樞、建瑯，有你們都讓我的研究生活變得更多采多姿，謝謝你們的幫忙與陪伴。

最後，將此論文與所有成果以及這份榮耀獻給我的家人，尤其是我的父母，沒有你們的栽培與養育，我也不可能獲得這份成就。感謝你們對我的照顧、關懷與包容，尤其是每天辛苦工作後仍然不厭其煩地撥通電話給我的媽媽，讓我能無後顧之憂地做研究並完成論文，真的是辛苦你們了。

鄭宇志 謹誌
交通大學光電所
2012/08/30

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	xii

第一章 緒論及研究動機

太陽能源的發展.....	1
1-1 矽基太陽能電池的優勢與發展現況.....	6
1-2 有機混合太陽電池發展近況.....	14
1-3 研究動機.....	20

第二章 矽奈米柱陣列太陽電池元件製作

2-1 太陽能電池基本架構.....	21
2-2 太陽能電池光電轉換原理.....	23
2-2-1 矽奈米柱陣列與應用在元件之製程.....	31
2-2-2 矽奈米線陣列太陽電池製程.....	39

第三章 矽奈米柱陣列太陽電池之元件光學特性之分析與模擬

3-1 矽奈米線陣列結構反射率量測.....	40
3-2 二維光學模擬模型介紹與矽奈米柱太陽電池元件之模擬與優化.....	47

第四章 矽奈米柱陣列太陽電池之元件電學特性模擬與分析

4-1 光電轉換效率量測.....	54
4-2 外部量子效率量測.....	57
4-3 二維電學模擬模型與矽奈米柱陣列太陽電池電學特性之模擬與分析.....	62
第五章 矽奈米柱陣列在有機混合太陽電池之應用	
5-1 混合有機太陽電池製程.....	76
5-2 元件之光電轉換效率以及外部量子效率量測結果與分析.....	78
第六章 總結與未來展望.....	82
參考文獻.....	83



圖 目 錄

圖 1-1. M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢.....	2
圖 1-2. 世界各種太陽能電池的光電轉換效率演進.....	3
圖 1-3. 傳統火力發電、核能發電與太陽能發電成本比較圖。.....	5
圖 1-4. 全球能源使用量及其組成展望圖。.....	5
圖 1-1-1. 現今各式太陽能電池的產出比例。.....	7
圖 1-1-2. UNSW PERL 太陽能電池結構。.....	10
圖 1-1-3. Sanyo HIT 太陽能電池結構。.....	10
圖 1-1-4. 單晶矽與多晶矽太陽能電池的實圖。.....	11
圖 1-1-5. p-i-n 多晶矽薄膜太陽能電池結構。.....	12
圖 1-1-6. (a) Superstrate design 結構 (b) Substrate design 結構。.....	14
圖 1-2-1: 有機以及無機的混合太陽電池的分類.....	17
圖 2-1-1. 太陽能電池的基本元件結構.....	22
圖 2-2-1. 二極體 P-N 接面示意圖.....	24
圖 2-2-2. P-N 接面之光電轉換示意圖.....	25
圖 2-2-3. 理想的太陽能電池等效電路模型.....	26
圖 2-2-4. 面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池的電流電壓特性量測結果.....	28
圖 2-2-5. 奈米球微影術搭配金屬輔助化學蝕刻法製作矽奈米線陣列流程圖。.....	32
圖 2-2-6. 單層接近緊密堆積的聚苯乙烯次微米球排列 SEM 圖。.....	33

圖 2-2-6. 將球徑縮小後的次微米球當作遮罩再鍍上 40 nm 厚的銀薄膜。	34
圖 2-2-7. 沉積在矽基板上的銀薄膜圖案。	34
圖 2-2-8. 金屬輔助化學蝕刻法的蝕刻過程。	36
圖 2-2-9. 利用金屬輔助化學蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構。	37
圖 2-2-10. 利用金屬輔助化學蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構，蝕刻時間 8 分鐘。	38
圖 2-2-11. 利用金屬輔助化學蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構，蝕刻時間 16 分鐘。	38
圖 2-2-12. 深寬比較低的矽奈米線陣列結構。	38
圖 2-2-13. 矽奈米線陣列太陽能電池製程流程圖。	40
圖 3-1-1. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm 的矽奈米線陣列反射率頻譜。	42
圖 3-1-2. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm 的矽奈米線陣列反射率頻譜。	43
圖 3-1-3. 週期 1 μm 、直徑 700 nm、長度 650 nm 的矽奈米線陣列反射率頻譜。	43
圖 3-1-4. SLARC 的變角度反射率頻譜。	45
圖 3-1-5. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm 的矽奈米線陣列鍍上 100 nm 厚的氮化矽之變角度反射率頻譜。	46
圖 3-1-6. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm 的矽奈米線陣列鍍上 100 nm 厚的氮化矽之變角度反射率頻譜。	46
圖 3-1-7. 週期 1 μm 、直徑 700 nm、長度 650 nm 的矽奈米線陣列鍍上 80 nm 厚的氮化矽之變角度反射率頻譜。	47
圖 3-2-1 在 200 μm 矽基板上建立的矽奈米柱陣列結構光性的最佳化。	49

圖 3-2-2 在 $5\ \mu\text{m}$ 矽基板上建立的矽奈米柱陣列結構光性的最佳化.....	50
圖 3-2-3 採用矽奈米柱的結構之矽晶圓與一般平面矽太陽電池之最大光電流之比較與增益.....	51
圖 3-2-4 光學特性模擬結構圖.....	53
圖 3-2-5 在 TE 及 TM 不同光場入射下，模擬得到的反射率與吸收率.....	54
圖 3-2-6 計算出來的載子產生率分布圖.....	54
圖 4-1-1. 週期 $600\ \text{nm}$ 、直徑 $400\ \text{nm}$ 、長度 $700\ \text{nm}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池在 AM1.5G 標準光源下量測的 I-V 曲線圖.....	55
圖 4-1-2. 週期 $600\ \text{nm}$ 、直徑 $400\ \text{nm}$ 、長度 $1.1\ \mu\text{m}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池在 AM1.5G 標準光源下量測的 I-V 曲線圖。.....	56
圖 4-1-3. 週期 $1\ \mu\text{m}$ 、直徑 $700\ \text{nm}$ 、長度 $650\ \text{nm}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池在 AM1.5G 標準光源下量測的 I-V 曲線圖。.....	56
圖 4-2-1. 週期 $600\ \text{nm}$ 、直徑 $400\ \text{nm}$ 、長度 $700\ \text{nm}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池之外部量子效率。.....	58
圖 4-2-2. 週期 $600\ \text{nm}$ 、直徑 $400\ \text{nm}$ 、長度 $1.1\ \mu\text{m}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池之外部量子效率。.....	58
圖 4-2-3. 週期 $1\ \mu\text{m}$ 、直徑 $700\ \text{nm}$ 、長度 $650\ \text{nm}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池之外部量子效率。.....	59
圖 4-2-4. 週期 $600\ \text{nm}$ 、直徑 $400\ \text{nm}$ 、長度 $700\ \text{nm}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池之內部量子效率。.....	60
圖 4-2-5. 週期 $600\ \text{nm}$ 、直徑 $400\ \text{nm}$ 、長度 $1.1\ \mu\text{m}$ 的矽奈米線陣列太陽能電池之內部量子效率。.....	61

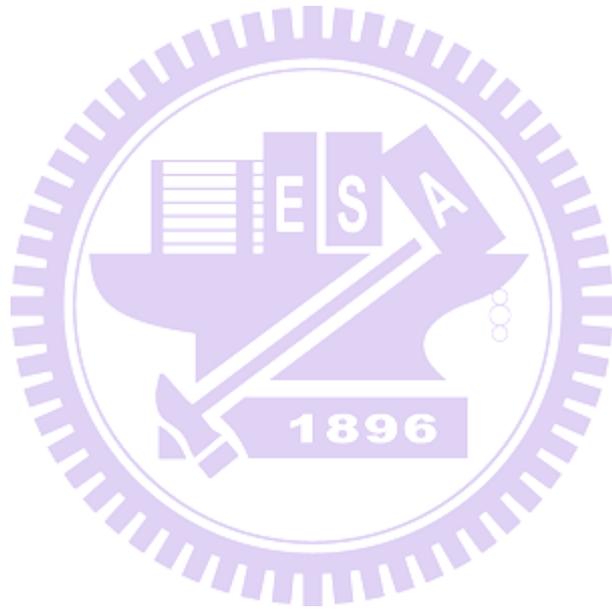
圖 4-2-6. 週期 1 μm 、直徑 700 nm、長度 650 nm 的矽奈米線陣列太陽能電池之內部量子效率。	62
圖 4-3-1 模擬結構示意圖	64
圖 4-3-2 矽奈米柱陣列之導帶分布模擬結果	64
圖 4-3-3 平面矽太陽能電池之導帶分布	65
圖 4-3-4 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面於不考慮電極復合時之 IV 曲線	66
圖 4-3-5 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面於不考慮電極復合時之 IV 特性對擴散長度之比較	67
圖 4-3-6 Core-Shell PN 接面相對於平面 PN 接面於不考慮電極復合時的增益因子對擴散長度之作圖	68
圖 4-3-7 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面之 IV 特性對擴散長度之比較與 Core-Shell PN 接面相對於平面 PN 接面的增益因子對擴散長度之作圖	70
圖 4-3-8 元件的內部量子效率對擴散長度之作圖	71
圖 4-3-9 元件內部載子產生率分布，波長 400nm(左)與 500nm(右)	71
圖 4-3-10 元件的內部量子效率對擴散長度之作圖(背部高參雜情形下)	72
圖 4-3-11 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面於不考慮電極復合時之 IV 曲線	73
圖 4-3-12 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面之 IV 特性對擴散長度之比較與 Core-Shell PN 接面相對於平面 PN 接面的增益因子對擴散長度之作圖(背部高參雜情形下)	74
圖 4-3-13 光電流的增益因子對擴散長度在不同表面復合速率下之作圖(背部高參雜情形下)	74

圖 5-1-1 矽奈米柱陣列製程.....	76
圖 5-1-2 利用乾蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構.....	77
圖 5-1-3 混合有機太陽電池製作過程.....	78
圖 5-2-1 平面結構之混合太陽電池之 SEM 圖.....	80
圖 5-2-2 矽奈米柱陣列結構深度為 400nm 之混合太陽電池之 SEM 圖.....	80
圖 5-2-3 矽奈米柱陣列結構深度為 600nm 之混合太陽電池之 SEM 圖.....	81
圖 5-2-4 矽奈米柱陣列有機混合太陽電池與平面結構之外部量子效率(EQE)	81



表 目 錄

表 1-1. 各種類太陽能電池的光電轉換效率與成本比較表.....	3
表 1-2. 目前各種類太陽能電池的最高效率。.....	7
表 3-1. 矽奈米線陣列結構對 AM1.5G 的光譜計算權重反射率。.....	44
表 4-1. 太陽能電池之特徵參數。.....	57
表 5-1 矽奈米柱陣列混合有機太陽能電池效率表.....	78



第一章、緒論及研究動機

太陽能源的發展

依照不同電池問世先後，常稱結晶矽或是砷化鎵電池為第一代太陽能電池，這是最早期所發展的太陽能電池，目的是為了開發提供給太空中衛星所使用的電力系統，因此當時太陽能電池的製造成本並不是考量因素，而是為了減少將系統送上太空的運輸成本，其特色為高轉換效率且高製造成本，發電成本將近每瓦電能 3.5 美元。隨著科技的進步，這種環保且能永續使用的能源的需求也逐漸被人們所重視，除了自第一代矽基太陽能電池的製程作改善，以達成降低成本的目的外，又發展了第二代的薄膜太陽能電池，例如非晶矽、CIGS 等薄膜太陽能電池，其轉化效率大約 10%，由於製造成本相較於第一代的太陽能電池大幅降低，所以每瓦電價下降為 1 美元，然而受限於材料本身的因素，其轉換效率一直無法大幅提升。M. A. Green 在 2003 年提出關於未來第三代的太陽能電池的概念，主張「薄膜、高效率、低成本」的訴求，例如尚在開發中的染料敏化太陽能電池(Dye sensitized solar cell, DSSC)，如下圖 1-3 所示[1]，以單位面積成本以及發電每瓦的成本兩種方式來表示，第三代太陽能電池預期轉換效率將達到 20~60%，並將發電成本下降至每瓦 0.5 美元以下。

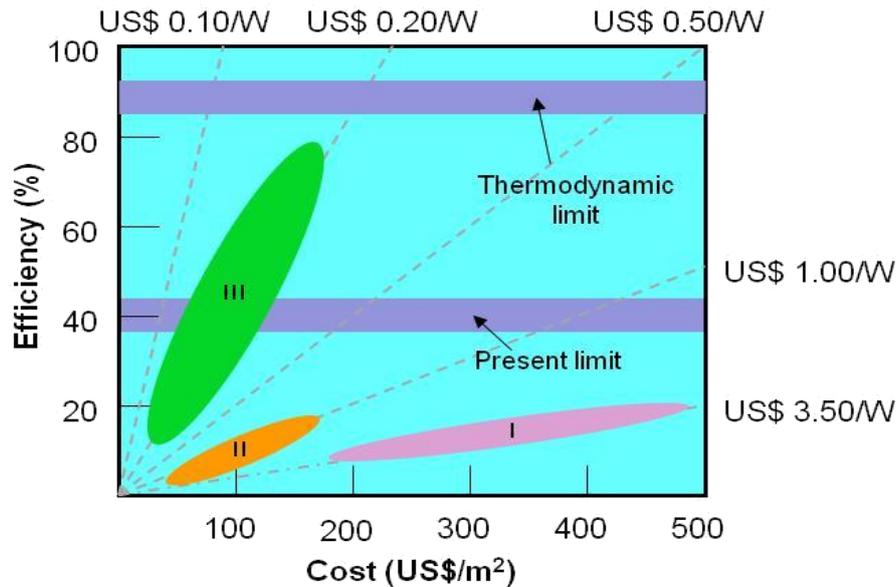


圖 1-1. M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢[1]，第一代的太陽能電池具有高效率，第二代的太陽能電池達到了低成本，第三代太陽能電池特色在於結合『高效率、低成本』的概念。

現今太陽能電池有許多種製程的技術，各有不同的特色，如圖 1-2[2]、表 1-1 所示，其中以三五族聚光型太陽能電池為目前最高效率的電池，可達到 30%以上，但因其需要多層磊晶的技術，成本非常高；其次為矽基太陽能電池，其發電成本較低，由於矽元素為地球上蘊藏豐富的資源以及原本矽電子產業的成熟技術，使其成為目前世界上太陽能電池主要選用的材料，其轉換效率目前多介於 17~25%之間。接著為近年來發展的第二代太陽能電池，以薄膜為主，具有製程成本低廉的特性，儘管實驗室的元件最高轉換效率也逼近 20%，但目前生產技術還不穩定，仍在持續開發中。

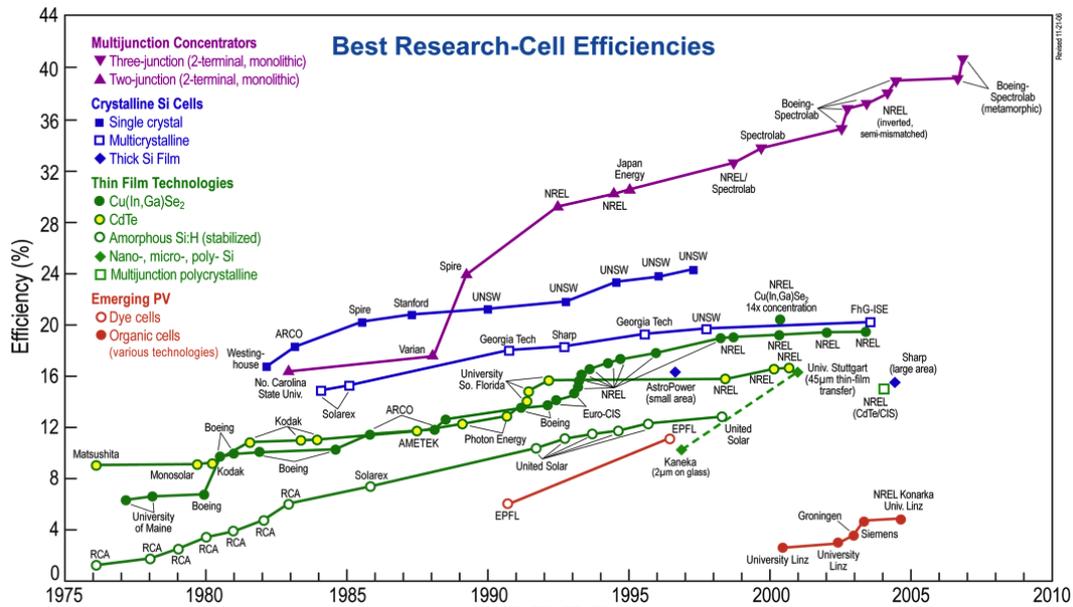


圖 1-2. 世界各種太陽能電池的光電轉換效率演進 [2]。



太陽能電池種類	最高效率	成本
GaAs (thin film)	27.6%	高
Si (Crystalline)	25.0%	中
Si (Amorphous)	10.1%	低
CIGS (Thin film)	19.6%	低
CdTe (Thin film)	16.7%	低
Organic polymer	8.3%	低
Dye sensitised	10.4%	低

表 1-1. 各種類太陽能電池的光電轉換效率與成本比較表，其中以 III-V 族的太陽能電池

具有最高的光電轉換效率，但製造成本昂貴，其次為單晶矽太陽能電池，為目前市場上普及率最高且發展成熟的太陽能電池。

隨著人類經濟科技的進步，地球中所蘊藏的資源如石油、煤礦、天然氣等等逐漸消耗殆盡，近幾年石油價格的飆漲已經顯示出能源危機爆發的可能性。同時間，環保意識日漸抬頭，燃料性能源開始受到限制，因其燃燒時產生的大量二氧化碳使得溫室效應增強，同時汙染物對於環境的影響甚鉅。為了解決人類未來面臨能源短缺的問題，發展太陽能、風力、水力、地熱及生質能等再生能源是刻不容緩的工作，其中又以太陽能發電的成長幅度和未來潛力最為可觀，太陽每天照射到地表的能量，超過全人類三十年的能源需求，並且取之不盡、用之不竭，亦不會對環境造成汙染，所以太陽能電池的發展長久以來都是研究重點。太陽能電池能否普及化常常都是與石化燃料等天然資源的發電成本作比較，當成本可以與石化燃料相差不遠時，太陽能電池這樣的再生能源才有望取代石油成為發電資源的主流。NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)對太陽能電池與傳統的火力發電相比較，因應日益精進的技術，太陽能電池的發電成本有大幅降低的空間，如圖 1-3 所示，2010 年成本已經可與石油燃料相比，到了 2030 年更可以與核能發電並駕齊驅。

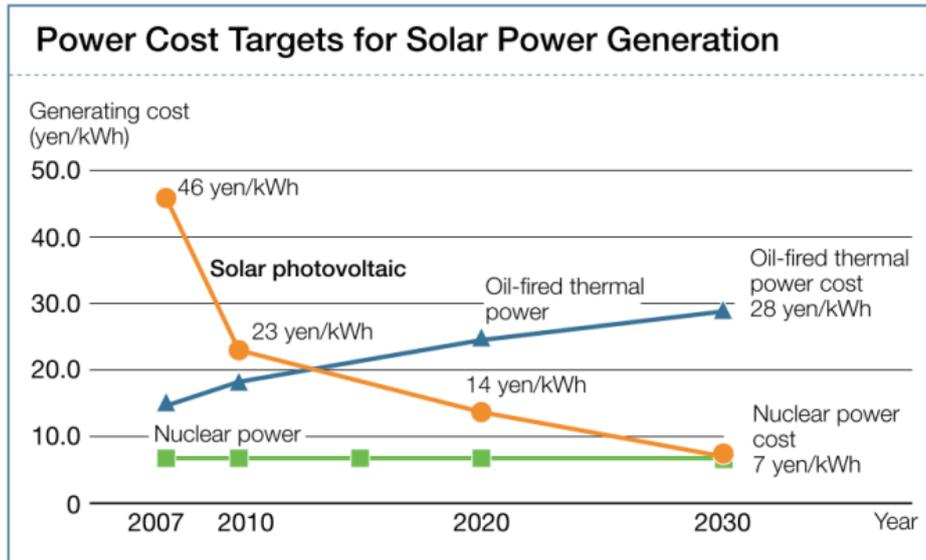
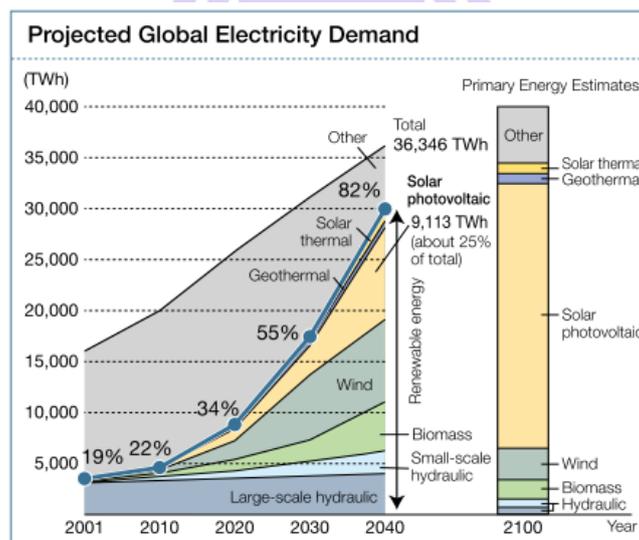


圖 1-3. 傳統火力發電、核能發電與太陽能發電成本比較圖。(來源：Sharp based on *PV Roadmap 2030 (PV2030)*, published by NEDO)

然而目前太陽能佔全球總發電量的比例極小僅 0.037%，下圖 1-4 為 2001 年後全球能源用量及組成的展望圖，由此圖可以看到太陽能發電到了 2040 年被樂觀地認為可佔所有能源的 25%，因此有前仆後繼的研究團隊努力貢獻，希望能夠加速這種乾淨能源的發展，早日取代傳統的能源。



Source: Created by Sharp based on *Renewable Energy Scenario to 2040*, published by the European Renewable Energy Council, and reports of the German Advisory Council on Global Change (WBGU)

圖 1-4. 全球能源使用量及其組成展望圖。(來源：Sharp, Japan)

1-1 矽基太陽能電池的優勢與發展現況

現今太陽能電池的種類繁多，依使用材料不同可分為三大類：(1)矽基太陽能電池；(2)化合物太陽能電池；(3)有機太陽能電池[3-5]，矽元素為地球上豐富的資源，加上原本矽電子產業的成熟技術，以及對環境影響較小等發展優勢，使得矽基太陽能電池佔所有太陽能電池產能中相當高的比例，如圖 1-1-1 所示。典型的 II-VI 族化合物材料為 CdTe/CdS，是目前最低成本的薄膜太陽能電池，最高光電轉換效率可達 16.7%[6]，然而鎘金屬吸入或食入後會蓄積在人體肝臟及腎臟而中毒，因此其製程與廢棄物所衍生的環保議題備受關切；III-V 族化合物太陽能電池最大的優勢在於其具有超高轉換效率，單接面 GaAs 太陽能電池可達 27.6%[7]，而三接面 III-V 族太陽能電池更可高達 32%[8] 以上，並且擁有良好的抗輻射能力，所以非常適合在衛星上或太空中使用，然而其需要昂貴的單晶基板，例如 GaAs、InP 等，亦需要複雜的磊晶技術，因此還未能普及應用於民生發電上，若要達到可接受的發電成本，則需使用聚光型太陽能發電系統，可大量減少材料的使用而降低成本；有機材料的太陽能電池目前以染料敏化太陽能電池最為常見，雖然材料成本低，但目前轉換效率也不高，還在研究階段；所以矽基太陽能電池不管在技術或是產業發展上仍為最大宗。

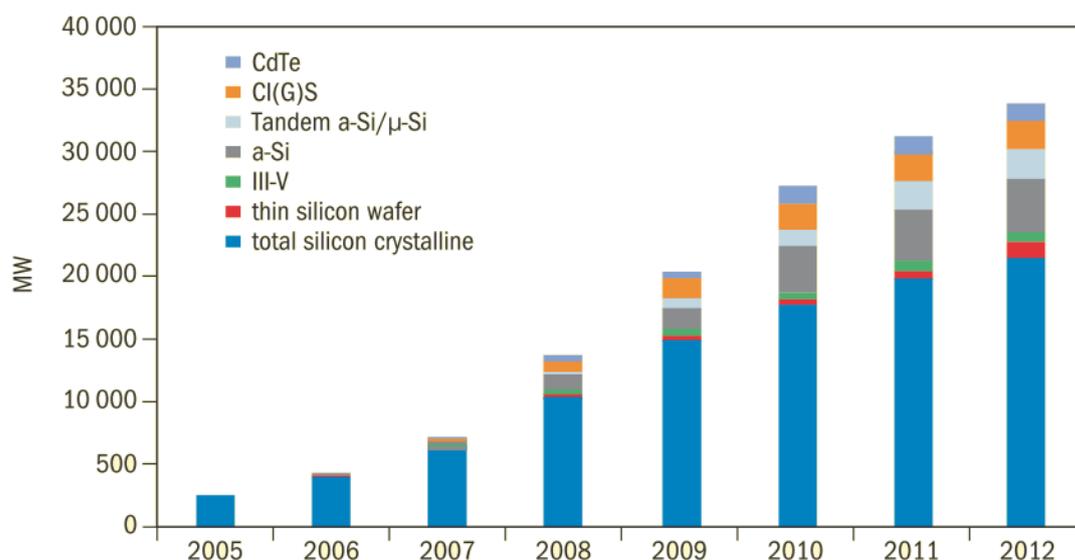


圖 1-1-1. 現今各式太陽能電池的產出比例，矽基太陽能電池仍為最大宗。

Classification	Eff. (%)	Area(cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Test centre (and Date)	Description
Si (crystalline)	25.0± 0.5	4.00	0.706	42.7	82.8	Sandia (3/99)	UNSW PERL [10]
Si (multi crystalline)	20.4± 0.5	1.002	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04)	FhG-ISE
Si (thin film transfer)	16.7± 0.4	4.017	0.645	33.0	78.2	FhG-ISE (7/01)	U. Stuttgart (45 mm thick)
Si (amorphous)	10.1± 0.3	1.036	0.886	16.75	67.0	NREL (7/09)	Oerlikon Solar Lab, Neuchatel

GaAs (thin film)	27.6± 0.8	0.999	1.107	29.6	84.1	NREL (11/10)	Alta Devices
CIGS	19.6± 0.6	0.996	0.713	34.8	79.2	NREL (4/09)	NREL, CIGS on glass
CdTe	16.7± 0.5	1.032	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01)	NREL, mesa on glass
Dye sensitised	10.4± 0.3	1.004	0.729	22.0	65.2	AIST (8/05)	Sharp
Organic polymer	8.3±0.3	1.031	0.816	14.46	70.2	NREL (11/10)	Konarka
GaInP/GaAs/Ge	32.0± 1.5	3.989	2.622	14.37	85.0	NREL (1/03)	Spectrolab (monolithic)

表 1-2. 目前各種類太陽能電池的最高效率[9]。

矽基太陽能電池依照矽的結晶結構可分為單晶矽(Single crystalline Si)、多晶矽(Polycrystalline Si)、非晶矽(Amorphous Si)三種，單晶矽太陽能電池主要是以單晶矽晶圓作為主要材料的太陽能電池，一個簡單的單晶矽太陽能電池是先利用擴散或是其他製程方法製作 P-N 接面，接著製作抗反射層與上下電極，即可完成一個簡單的太陽能電池元件；一般單晶矽晶圓的製作是利用 CZ (Czochralski)法與 FZ (Float Zone)法，但因為 FZ 法成本較高，所以比較少用在太陽能電池上；由於單晶矽晶圓其晶格排列整齊，所以載子

遷移率(mobility)、材料缺陷數量(defect)與金屬雜質含量(metal impurity)等，都會比其它矽材料好，故電子電洞對的再結合速率較低，光電轉換效率相對於多晶矽、非晶矽較高。

高效率的單晶矽太陽能電池都是利用許多不同的製程方式與結構設計來提高其轉換效率，由上表 1-2[9]可得知澳洲新南威爾斯大學(University of New South Wales)實驗室所研發的 PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused)單晶矽太陽能電池，目前效率最高已經可達 25.0%[10]，其結構如圖 1-1-2 所示；另外日本 Sanyo 公司所開發的 HIT (Hetero-junction with Intrinsic Thin layer)太陽能電池，它是使用 n-type 單晶矽晶圓，再以很薄的非晶層(i/p、i/n layer)沉積於矽晶片的上下層，另外在電池的正反兩面皆為透明導電氧化層(Transparent Conductive Oxide, TCO)，由於 HIT 太陽能電池總厚度不超過 200 nm，可以有效降低材料成本，而其轉換效率可達 21.5%[11]，結構如圖 1-1-3 所示，此外 HIT 太陽能電池目前也已經商業化。目前全球所生產的太陽能電池，約有 40% 是單晶矽太陽能電池，由於單晶矽的吸收係數相當小 ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)，而且結晶品質要求較高，故成本相對較高(單晶矽材料成本佔太陽能電池整體約 50%)，因此，如何減少主動層厚度但維持光吸收量來降低材料成本以及持續提升轉換效率是目前單晶矽太陽能電池主要發展的方向，而在本論文中將探討奈米結構運用在單晶矽太陽能電池的功效。

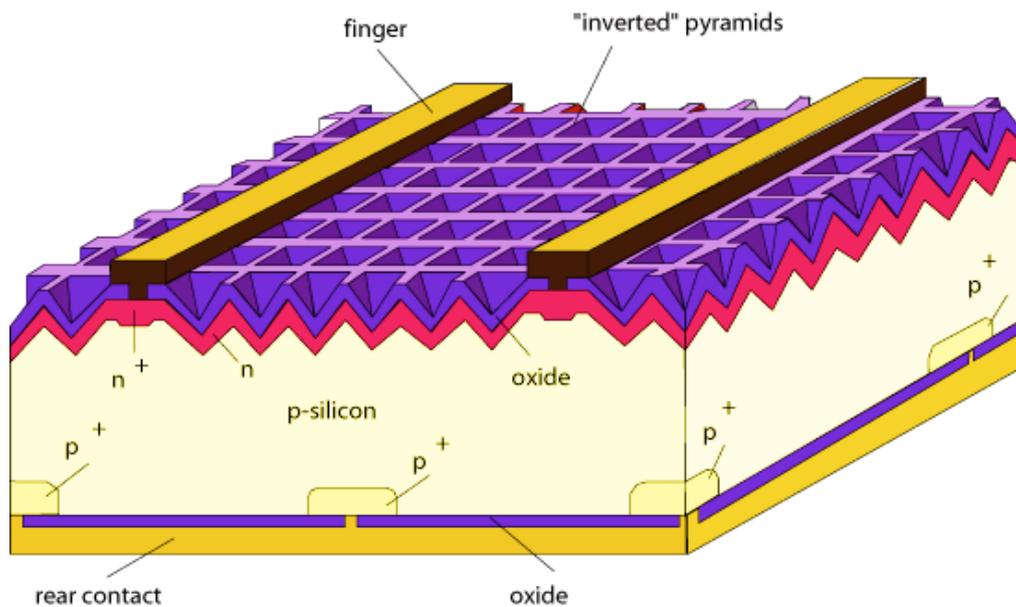


圖 1-1-2. UNSW PERL 太陽能電池結構。

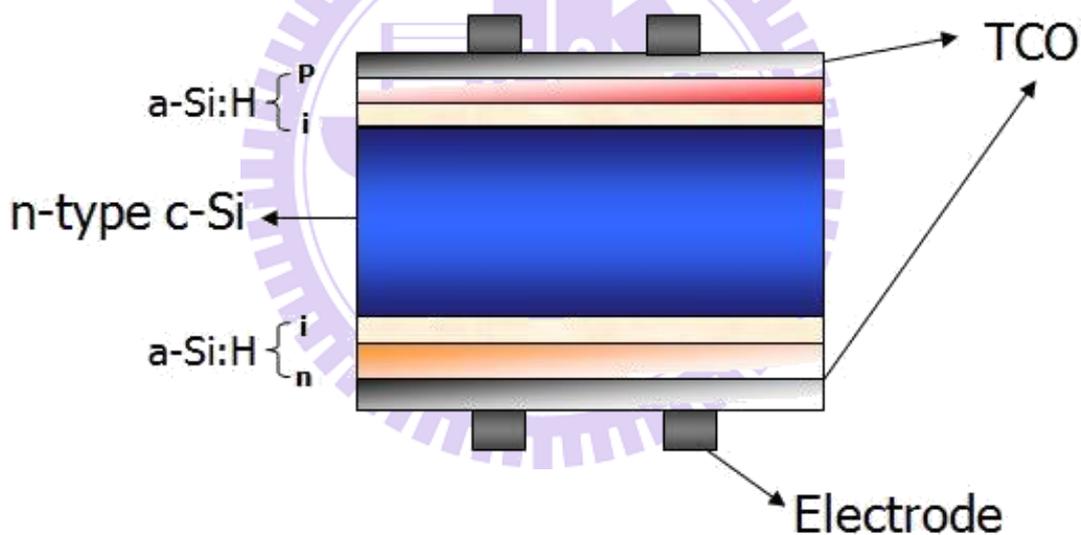


圖 1-1-3. Sanyo HIT 太陽能電池結構。

多晶矽太陽能電池在目前太陽能產業中佔最大的比例，約有 50%的太陽能電池都是以此技術製作的，因為多晶矽的材料成本比單晶矽來的低，但它的轉換效率最高可以達到 20.4%(表 1-2)，商業用之轉換效率也可達 13~15%，只比單晶矽太陽能電池與化合物太陽能電池的轉換效率低；一般而言，多晶矽太陽能電池可以再區分成塊材多晶矽(Bulk

polycrystalline silicon)與薄膜多晶矽(Thin film polycrystalline silicon)兩種類型。

塊材多晶矽太陽能電池的製程與結構和單晶矽太陽能電池相似，最大的不同在於晶圓材料與 N 型射極(N-type emitter)的製作方式，在晶圓材料上，雖然多晶矽材料比起單晶矽材料有較多的晶粒邊界(grain boundary)與缺陷(defect)，如圖 1-1-4 所示，會影響載子遷移率(mobility)與少數載子的生命期(lifetime)，進而影響到太陽能電池元件的轉換效率，但多晶矽在材料製作成本上相對較低；在 N 型射極的製作方面有很多種方法，目前技術最成熟的是以磷擴散的方式完成，但此製程一般都需要在 900 °C 以上高溫進行，為了降低其製程溫度而發展了一些不同的技術，例如：固相結晶法(Solid phase crystallization)、金屬誘發結晶法(Metal induced crystallization)與雷射誘發結晶法(Excimer laser annealing)等等[12-14]；這些結晶技術不但可以降低製程溫度以及製程之成本外，甚至可以應用在較便宜但無法耐高溫的玻璃基板上。

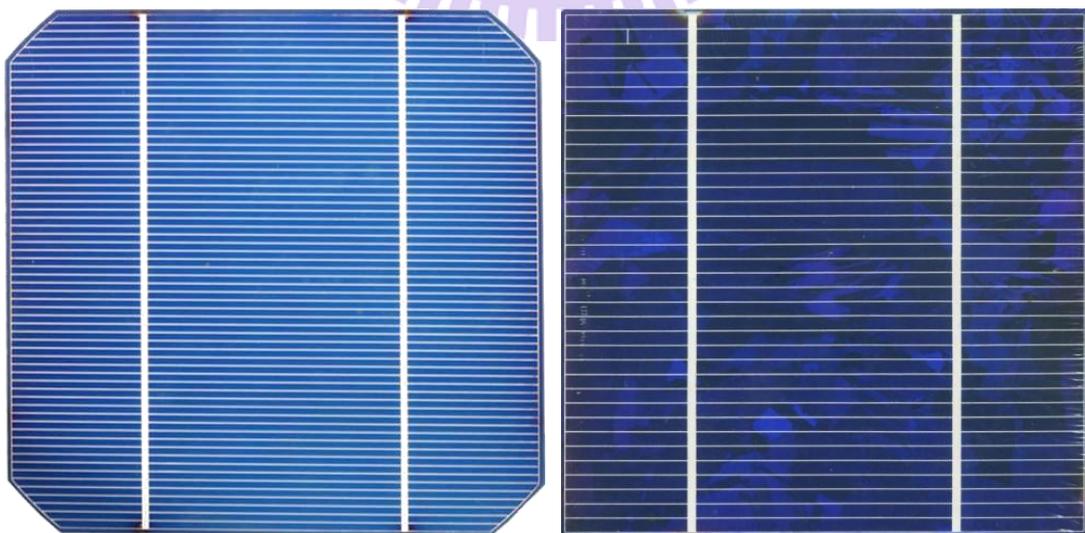


圖 1-1-4. 單晶矽與多晶矽太陽能電池的實圖，左邊為單晶矽，右邊為多晶矽。

薄膜多晶矽太陽能電池，也是近來許多人研究的方向之一，除了上述的結晶法之外，還可以利用化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition, CVD)製作多晶矽薄膜，而化學氣相沉積法又分為很多種，例如：低壓化學氣相沉積法(Low Pressure CVD)、電漿輔助化學氣相沉積法(Plasma Enhanced CVD)、熱絲化學氣相沉積法(Hot Wire CVD)與電子迴旋共振化學氣相沉積法(Electron Cyclotron Resonance CVD)等等；由於利用化學氣相沉積來形成多晶矽薄膜，矽結晶的大小通常會比固相結晶法或金屬誘發結晶法來的小，因此也有些文獻稱此多晶矽薄膜為微晶矽(Microcrystalline Si)薄膜[15]；一般的塊材矽晶太陽能電池是利用 P-N 接面結構來完成發電，而多晶矽薄膜太陽能電池則是利用 p-i-n 三層結構，主要靠 i-layer (intrinsic silicon)吸收光子來產生電子電洞對，在 i-layer 的上下層分別有 p-layer 與 n-layer，而 p-layer 上層會有 TCO 電極，在 n-layer 下層會有金屬電極，其元件之結構如圖 1-1-5 所示。

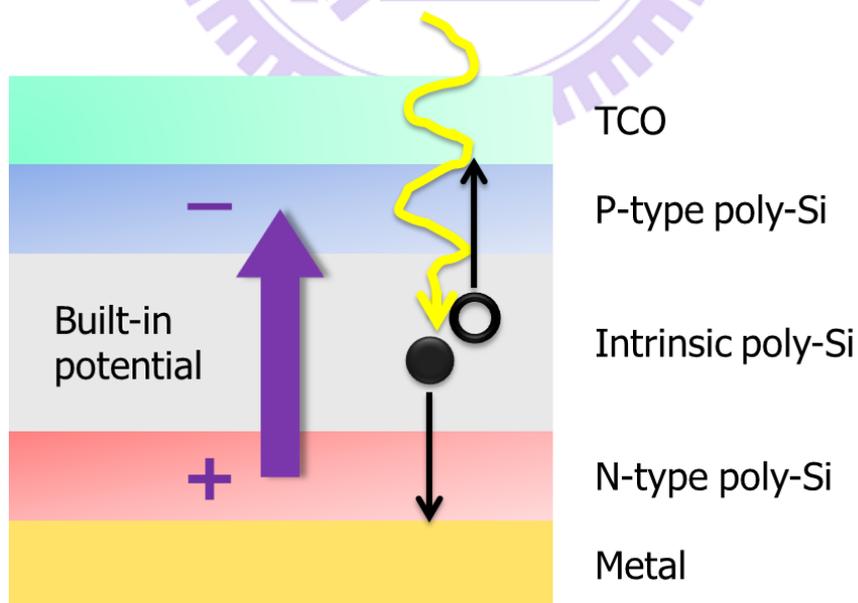


圖 1-1-5. p-i-n 多晶矽薄膜太陽能電池結構。

非晶矽薄膜太陽能電池是在 1976 年由 Cralson 和 Wronski 兩人所發明，非晶矽薄膜可以利用化學氣相沉積(CVD)或是濺鍍(Sputtering)來完成，而一般還是以 CVD 為主，又以 PECVD 最為常見，由於在製程中會通入 SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 與 PH_3 等等各種氣體，在電漿的環境下會造成氣體分解，因此所沉積的非晶矽薄膜都含有氫原子；另外，因為非晶矽薄膜的排列無順序，在薄膜中會有許多的缺陷與懸浮鍵(dangling bond)，在製程中可以加入氫氣使得這些氫原子跟懸浮鍵鍵結而降低缺陷數量，因此非晶矽薄膜也可稱為氫化非晶矽(a-Si:H)薄膜。

由於非晶矽材料對於可見光的吸收比多晶矽或是單晶矽高出許多，所以在製作非晶矽太陽能電池只需要數微米的薄膜即可有效的吸收入射光子能量，因此可以減少矽原料的使用量因而大大降低材料的成本；但是因為非晶矽材料的載子移動率與生命週期都比多晶矽或是單晶矽材料差，導致元件的光電轉換效率一般都低於 10%；除此之外，由於非晶矽處於非平衡的材料特性，容易受外部的刺激（如照光）而造成結構缺陷，產生光劣化現象，稱為 Staebler-Wronski 效應。在元件結構上主要還是以 p-i-n 的結構為主，可以分成上覆蓋層設計(Superstrate design)與基板層設計(Substrate design)兩種元件結構，如圖 1-1-6 所示；由於單界面之非晶矽太陽能電池有光劣化與效率低的缺點，因此結合微晶矽的多界面太陽能電池也相繼有許多人開始研究，希望能藉此改善元件之轉換效率以及光劣化現象。

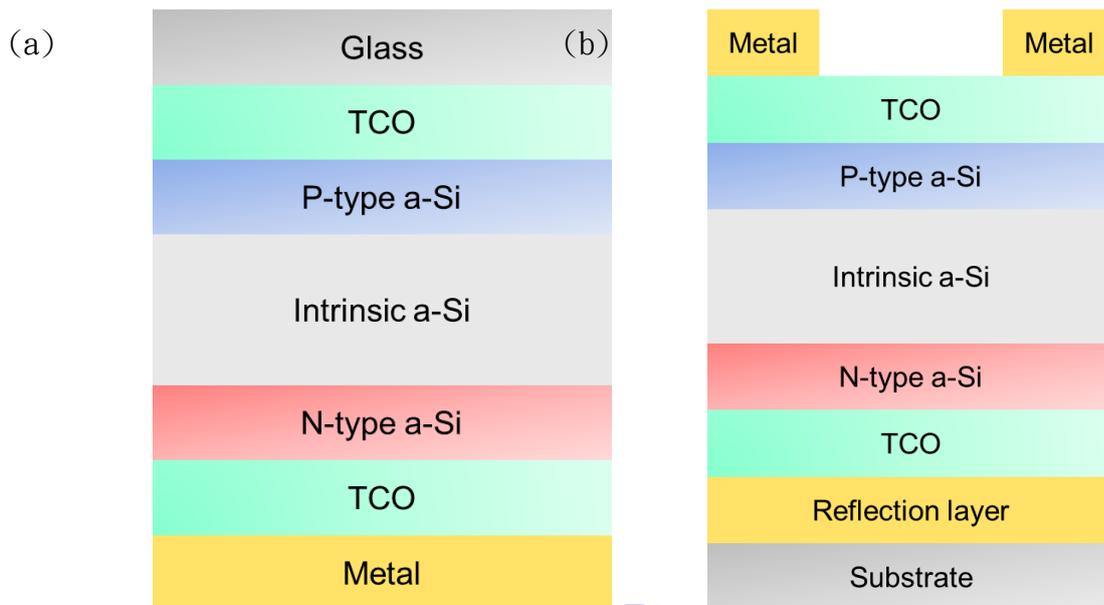


圖 1-1-6. (a) Superstrate design 結構 (b) Substrate design 結構。

1-2 有機混合太陽電池發展近況

在過去十年中，由於太陽能電池市場的大量需求，其研究在近幾年逐漸受到重視。目前發展目標是高效率低成本的太陽能電池，有機太陽能電池即是其一。有趣的是，與製程已經趨近成熟的矽基太陽能電池比較起來，兩者非常不同的技術上有著互補的特性。有機太陽能電池具有低成本，低溫製程，可撓性，可大面積以及快速製造等潛力。但在 20 世紀 80 年代到 90 年代，有機太陽電池發展初期，相較於單晶矽太陽電池，轉換效率超過 20% 以及研發超越 25 年的矽基太陽能模組比較起來，仍在襁褓中的有機太陽電池所表現出的效率較低以及壽命較短，因此並非真正的競爭對手；但近年來，已經產生了巨大的變化。有機太陽電池的效率已有顯著提升 5% 左右，並且運作壽命也可達到 20000 小時以上。雖然以上特性並未發生在相同裝置上，而如何將效率、穩定性、可加工性及低成本等種種特性合併在同一個元件上也仍然是個挑戰；然而種種跡象也顯示有機太陽電池將會成為矽基太陽

電池的主要競爭對手之一。有幾個因素影響會影響有機太陽電池的效率，例如聚合物薄膜的形貌，電子受體的選擇，以及聚合物之間的比例結構。目前純有機太陽能電池分成以下幾種：平板異質界面(Flat heterojunction)以及混合塊材異質界面(Bulk-heterojunction)，搭配各種共軛聚合物像是小分子、富勒烯(fullerenes)，以及奈米碳管等材料的太陽能電池[16-18]；但仍無法突破 6~7%[19, 20]，對於要商業化的目標 10%仍有很大的困難。而目前的障礙有；載子遷移率較低、紅光區的光子吸收率也較低、在不同環境中元件的穩定性以及激子的特性。

有機半導體的激子的鍵結能比無機半導體材料高上許多，而且在室溫之下的熱能難以將此激子分離成電子電洞對。因此必須仰賴施體與受體的界面，搭配上適當的 HOMO(最高的已被電子佔據的能階)以及 LUMO(最低的未被電子佔據的能階)的電位差形成的內建電場來將有機半導體的激子做分離。被分離之後的電子與電洞靠著界面的電場或是載子濃度梯度造成的漂移與擴散移動到電極被收集，以達到產生電能的目的。由於激子的擴散長度較短(大約數十 nm)，並非所有的激子都能在復合之前到達施體與受體的界面被分離；因此平板異質界面的主動層的厚度便受到限制，導致較差的光吸收。

混合塊材異質界面的結構將施體與受體兩種不同特性的材料均勻混合，形成大量的施體與受體界面，讓大多數吸收光子後所激發的激子都能在被復合之前抵達施體與受體的界面來作解離的動作。但較厚的主動層也造成載子被收集前要先行較長的路徑。此結構界面的不規則性使得載子的遷移率下降，並且易被位能陷阱給困住；元件的能量轉換效率因而降低。

目前能夠替代全有機太陽能電池的是有機-無機混合太陽能電池[21-24]。其異質界面以有機化合物(小分子、寡聚體(oligomers)、高分子聚合物、奈米碳管等)搭配無機半導體。具有高載子遷移率以及對長波長光的高吸收率等優點，並且保留了有機太陽能電池的可撓性、重量輕、低成本等優點，而且可以利用有機化合物的多樣性來將無機半導體不匹配的影響降到最低。有機半導體的奈米材料(奈米碳管、富勒烯(fullerenes))的進步，使得此種太陽能電池的效率在未來有機會能夠突破 10%到達商業量產的地步。圖 1-2-1 是目前有機以及無機的混合太陽電池的分類：

目前被最多用來研究作為混合太陽能電池的材料是染料敏化太陽電池 (Dye-sensitized solar cells-DSSC)[21, 23]，此種太陽能電池是以敏化染料分子和液態電解質滲透到具有奈米孔洞的金屬氧化物 (通常是 TiO_2) 中，效率最高可達到 11%。但是此種太陽能電池具有電解液洩漏及侵蝕無機半導體的問題，所以也有發展出半固態以及全固態的染料敏化太陽電池，目前可達 4%；但目前染料價格偏高也是此種太陽電池的缺點之一。

而另一種混合太陽能電池是使用相似於染料敏化太陽電池的結構[22, 24]，因為是使用同樣的具有奈米孔洞的金屬氧化物種類 ex: TiO_2 、 ZnO ，使用共軛聚合物取代敏化染料以及電解質；此種型態的太陽能電池在奈米孔洞金屬氧化物與共軛聚合物之間有很大的介面面積，所以能夠有效的提升載子的分離效率以及載子的傳輸效率，而且電子的遷移率也較有機系統高上許多。但以目前的研究來說效率大多偏低，跟界面的復合速率以及在奈米孔洞中扭曲的溶液構成有關。而有機的共軛聚合物也負責光吸收的部分，因為 TiO_2 與 ZnO 皆屬

於大能帶差的材料，對短波長的光吸收率非常差。

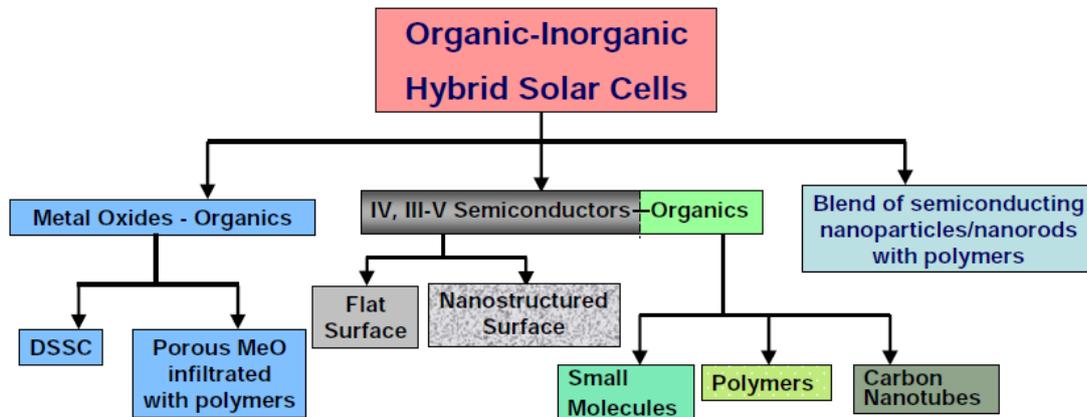


圖 1-2-1：有機以及無機的混合太陽電池的分類

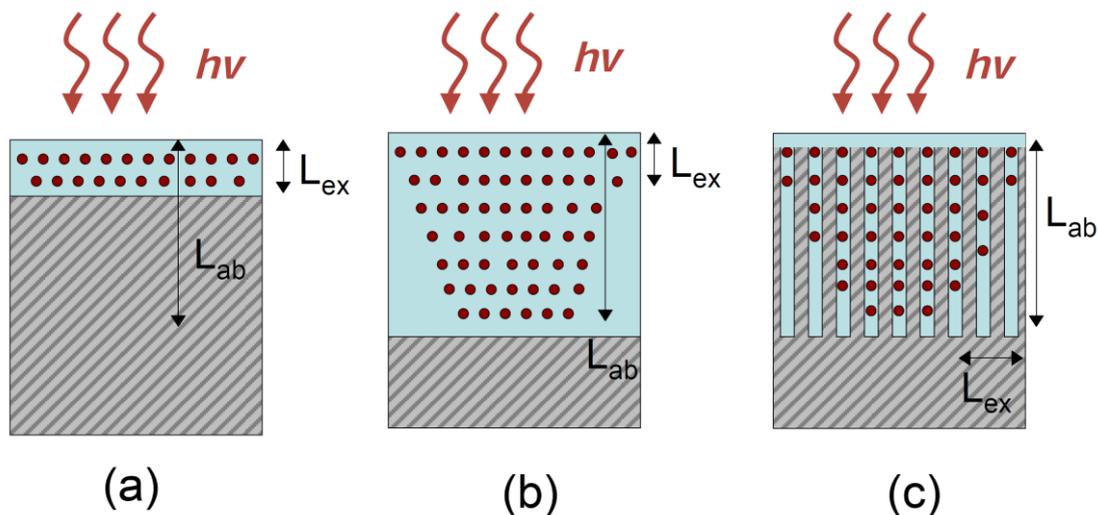
而第三種混合太陽能電池是以非有機物的奈米粒子(大多是 II、VI 族元素)與共軛聚合物混合，使用已知的感光的奈米複合材料來製作[25]。主要是以高載子遷移率的膠狀半導體材料主導光的吸收，這種太陽能電池的優點是可以使用塊材混合異質接面結構以及較其他混合太陽能電池點單的濕式製程，但缺點是膠體材料的奈米粒子或是奈米柱會有電性不良的情形以及高復合速率都會降低元件的效率。

此處主要探討有機與半導體材料的混和太陽能電池類型，第一個研究是將 poly-(CH₃)₃Si-cyclooctatetracene 覆蓋在晶矽基板上[26]，效率大約是 1%~5%，是藉碘蒸氣將此聚合物滲雜在矽表面，提供一個界面可將載子分離，但聚合物的光穿透率高，所以光吸收及產生載子主要由矽完成。但過低的開路電壓導致效率的低落。而第一個將聚合物與半導體形成的異質接面的太陽能電池是在 1978 年由 McDiarmid 團隊製作的[27]，是將聚乙炔聚合物(p 型)直接成長在硫化鋅晶圓(n 型)之上，其量子效率顯示了聚合物對於短波長處的光吸收及產生載子的部分是有貢獻的。但電極與聚合物的點接面卻造成了極低的

短路電流(nA 範圍)。

而近來的矽-聚合物混和太陽能電池的研究是以共軛聚合物濕式覆蓋在半導體的表面，其中一項研究是非晶矽與 P3HT 以及 PEDOT 兩種共軛聚合物結合成的異質接面結構；其中，非晶矽以其價格低廉並且可以沉積在可撓性基板上製作成薄膜的優點而受到矚目；儘管非晶矽的吸收範圍是在紫外光以及可見光，但在光電流吸收光譜的結果，主要產生光電流的材質是由共軛聚合物取代了非晶矽。這結果也顯示了混合太陽能電池與一般非晶矽太陽能電池(以非晶矽做為光吸收及產生載子的材料)的差異，就是共軛聚合物產生的激子會越過非晶矽產生的未鍵結的電子電洞對而主導了光電流的行為；作者也推論出了兩種在非晶矽與共軛聚合物界面載子分離的機制：第一是激子擴散到界面並且解離，第二是聚合物向非晶矽反向的電洞注入，Froster 型態的能量轉換。先不論此太陽能電池的成本效率，其能量轉換效率非常低(~0.16%)。而之後由晶矽取代非晶矽的結構，因為電子遷移率的提升，可將效率提升到 2.46%[\[28\]](#)

我們主要集中討論由奈米結構的半導體與有機材料構成的混合太陽能電池；近來奈米結構半導體的發展開啟了提升混合太陽能電池效率的契機，因為奈米結構的半導體改變了量子效應的限制，使得材料成為可穿隧的能帶，因而大幅的提升了元件的光吸收以及電傳導特性，並且奈米結構也使得有機混合太陽能電池的最佳化多了其他的選擇(即改變奈米結構的尺度)。基於載子分離的角度，異質接面的型態學也是能夠提升接面面積以及降低傳輸距離的重要因子之一。



如圖所示(c)圖中的點代表激子，將可以藉由奈米結構的不同，使其能夠較輕易的到達界面被分離。

而目前有機混合太陽能電池的發展趨勢即是以奈米網柵或是奈米毛狀結構的 III-V 或是 IV 族半導體為主，而這些可以以化學氣相沉積(CVD)、雷射蝕刻、分子束磊晶(MBE)、乾蝕刻等方式製造而成，在過去兩三年的研究以矽、砷化鎵、磷化銦、鎘的奈米光柵結構與共軛聚合物合成的混合太陽能電池為主。

以下介紹數種不同的奈米結構有機混合太陽能電池：第一種的結構是砷化鎵的奈米網柵成長在 n 型的砷化鎵基板上，再滲以 P3HT 聚合物；藉由控制 P3HT 溶液的組成以及奈米網柵的蝕刻時間，效率可達 1.04%(2.6 倍太陽光下)。與只有單一組成的結構（砷化鎵奈米網柵或是 P3HT 奈米網柵）比較，可發現奈米結構界面的重要性。[29]

而矽奈米網柵與 P3HT 的界面已經被研究過了[30]，較小的奈米網柵會造成較大的開路電壓和短路電流，是因為較寬的奈米網柵會降低矽奈米網柵與 P3HT 的導帶差，會在激子被分離的過程之中造成電壓的下降；以 3~5nm 的奈米網柵搭配重量百分比 35%製造出來的元

件效率最高可達 1.15%。在另一研究中，奈米網柵是由蝕刻製程所製造，並且將奈米網柵壓進 P3HT 層然後移開晶圓，效率可達 1.93%。這兩種研究的矽奈米網柵主要貢獻了聚合物無法在近紅外光範圍吸收的光電流。

1-3 研究動機

近年來越來越多研究團隊致力於將奈米結構運用在結晶矽太陽能電池上，希望藉此達到降低成本、提高效率的目標，其中特別受到矚目的就是矽奈米線陣列結構(silicon nanowire array structure)，因為該結構本身具有優異的抗反射與光捕捉能力，所以可提高光吸收量；若製作成徑向的 PN 接面太陽能電池(radial PN junction solar cell)，可以讓光吸收的方向與載子收集方向垂直，比起傳統平的 PN 接面太陽能電池(planar PN junction solar cell)，更適用於擴散長度短的材料，也就是品質較差的材料，將可降低材料成本，因此，矽奈米線陣列太陽能電池很有潛力成為新一代的光伏技術。

在本篇論文中我們利用奈米球顯影術(nanosphere lithography)這種簡單又快速並且可大面積製作的方法，搭配一種非等向性金屬輔助化學蝕刻(metal-assisted chemical etching)的方式製作矽奈米線陣列結構，並進行光性量測分析，然後進一步將其製作成光伏元件，再利用光電轉換效率以及外部量子效率量測分析，探討矽奈米線陣列結構對元件特性的影響，利用光性與電性模擬軟體研究太陽能電池在不同 PN 接面輪廓下的表現，我們的實驗與模擬結果將可驗證矽奈米線陣列結構應用於光伏元件的優勢。

我們同時利用乾蝕刻的方式製作矽奈米柱陣列，並將其應用在混合有機太陽電池上。希望利用兩種不同材料的優勢製造出新型的太陽電池。

第二章 矽奈米柱陣列太陽電池元件製作

2-1 太陽能電池基本架構

一個完整的太陽能電池的結構設計如圖2-1-1所示[16, 17]，外部有玻璃保護層(cover glass)、透明接著層(transparent adhesive)，作用在於固定內部的太陽能電池及保護元件不受到外在環境的水氣及其他物質的破壞。內部的元件結構則可依其功能分為三種，第一種是抗反射層(antireflection coating)，目的在於提高光能的收集，是藉由光學結構的設計來達到減少光因反射而造成的損失；第二種是P-N接面的半導體接觸層，由P型半導體(P-type semiconductor)及N型半導體(N-type semiconductor)組成，P-N接面(P-N junction)的電場，可將擴散到電場作用範圍內的電子電洞對分離，其為光伏特效應的來源。第三種則為上下層的電極，載子藉由它與外部電路產生流通現象，上電極(front contact)由於為了讓光能通過，會根據不同電池的需要設計成不同間距及金屬遮蔽率的指狀圖案，下電極(rear contact)為全平面的層狀結構，目的在於將穿透而沒被完全吸收的光反射，增加光在材料內的吸收路徑，以增加光電轉換的效率。

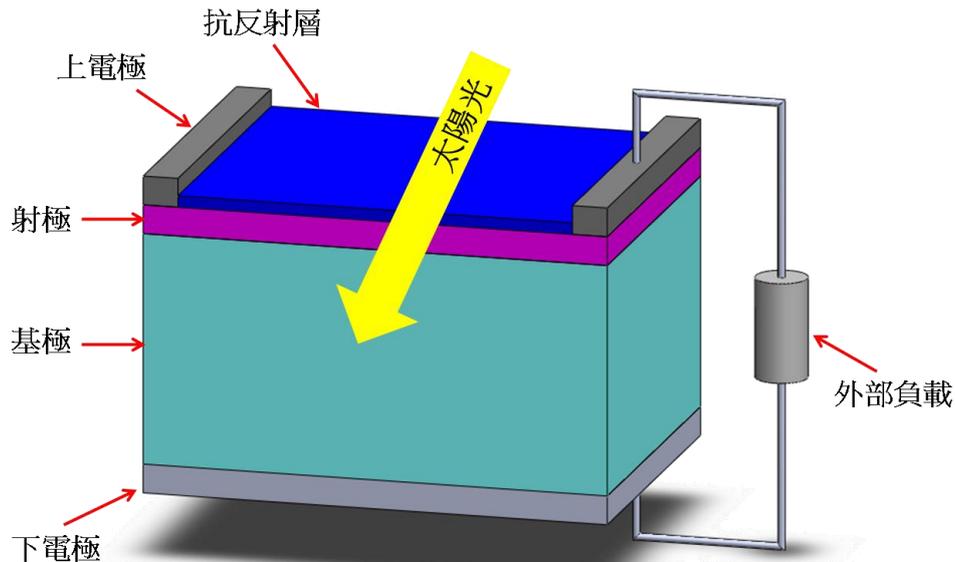


圖2-1-1. 太陽能電池的基本元件結構 [31,32]，分別為降低反射損失的抗反射層 (antireflection coating)，連接外部負載的上電極 (front contact) 及下電極 (rear contact)，以及負責產生電子電洞對進行光電轉換的射極 (emitter) 及基極 (base)。

當太陽光入射時，半導體接面產生的光電流透過外加的負載迴路可以轉換為功率輸出，為了有效提升太陽能的光電轉換效率，不僅要考慮輸出的負載迴路，電池本身也是主要的考量，關於有效提升太陽能電池的轉換效率，主要有以下三個關鍵可以進行改善：

(一) 增加光子收集率 (photon collection)，實行的方法可以在抗反射層結構進行改善，

一個能有效應用在太陽能電池上的抗反射層結構應具有寬頻譜響應 (broadband response) 及大收光角度 (omnidirectional) 等特性，增加太陽能電池單位面積的收光量。

(二) 增加光電子的內部量子效率 (internal quantum efficiency, IQE)，實行的方法可以

在光電轉換的半導體材料本身進行改善，在製程的過程中減少材料本身的缺陷，使得

光電子在收集的過程中不易被缺陷復合，發展高品質的光電轉換材料結構；或者可藉由磊晶製程方法，來製作出最適合太陽光電轉換結構的磊晶結構，提高光子在太陽能電池中的能量轉換比率並具有更寬廣的吸收頻譜。

(三) 增加電子萃取率(carrier collection)，實行的方法為發展高品質的電極，透過表面電極圖形的設計找出最佳化的電極遮蔽比率，達到最大收光效益，減少光電流在導出時被復合的可能性，以及形成歐姆接觸降低因半導體與金屬間的串聯電阻造成的電荷損失。

2-2 太陽能電池光電轉換原理

在 P 型半導體內多數載子為電洞，在 N 型半導體內多數載子為電子，當 N 型與 P 型半導體接觸後，則會形成 P-N 接面(P-N junction)，如圖 2-2-1 所示。接面兩側因為載子濃度不同而產生擴散(diffusion)，P 型半導體的電洞擴散到 N 型區域時，與 N 型區的電子復合並留下帶正電的施體離子(N_D^+)，而 P 型區接面附近會有復合後產生帶負電的受體離子(N_A^-)，這些無法移動的電荷在此形成了一個由 N 型區指向 P 型區的電場，並稱這些無法移動的電荷所在位置為空乏區(depletion region)，又稱為空間電荷區(space charge region)，在空乏區內的電場可以使得 P 型半導體中的少數載子電子漂移(drift)到 N 型端，同時也驅使 N 型半導體內的電洞漂移到 P 型端。

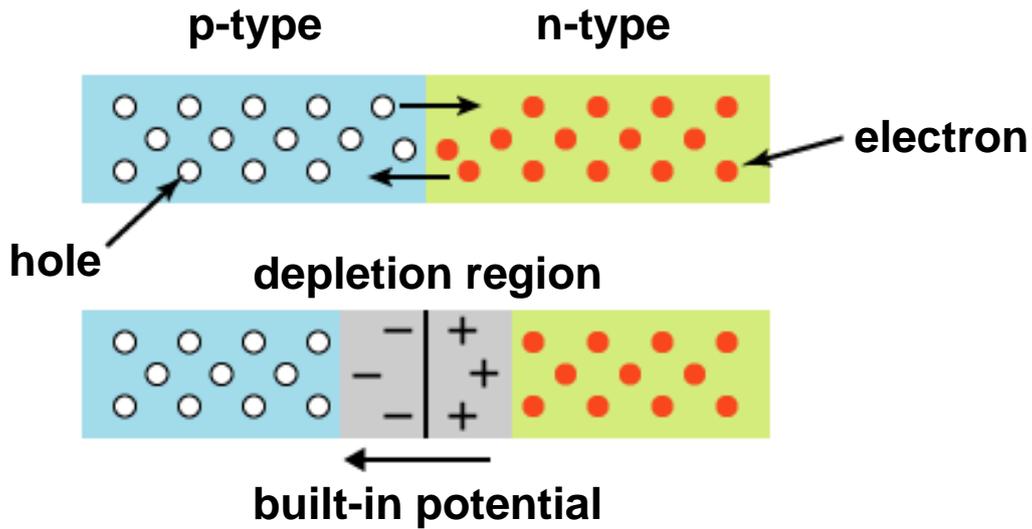


圖 2-2-1. 二極體 P-N 接面示意圖，當 N 型半導體與 P 型半導體接觸時，N 型半導體中的電子會向 P 型半導體的方向擴散，留下帶正電的離子，反之，P 型半導體在接面的附近則留下帶負電的離子。這些帶電離子會形成內建電場，在內建電場的區間，不存在自由載子，稱做空乏區(depletion region)。

如圖 2-2-2 所示，當一能量高於半導體能隙(energy gap)的光子入射到半導體內，再由光子將價帶(valence band)上的電子激發躍遷至導帶(conduction band)上，形成了自由的電子-電洞對(electron-hole pair)，電子和電洞會因為內建電場作用而分離，並且電子與電洞各自往相反的方向傳輸至二端電極輸出。

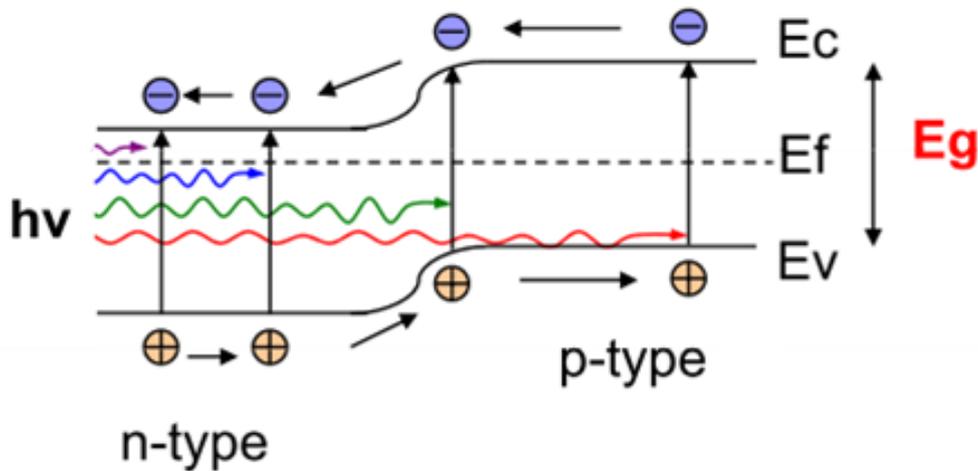


圖2-2-2. P-N接面之光電轉換示意圖，在P型半導體與N型半導體接面處由於內部載子的擴散，形成內建電場區域，當入射光子激發半導體材料所產生的電子電洞對擴散到空乏區內，因為電場的作用，電子會向N型區移動，電洞會向P型區移動，形成光電流輸出。

光伏特效應中，空間電荷區的內建電場功用就是使入射光子被吸收所產生的電子-電洞對在復合 (recombination) 前被分開，而產生由N型區流向P型區的光電流。光電流再經由兩端金屬接觸傳輸至負載，這便是太陽能電池的基本工作原理。如果將照光的二極體兩端的金屬接觸用導線連接，就是所謂的短路 (short circuit)，金屬線的短路電流 (short-circuit current) 就等於光電流。若照光的P-N二極體兩端不相連，就是所謂的開路 (open circuit)，則光電流會在P型區累積額外的電洞，N型區會累積額外的電子，造成P端金屬接觸較N端金屬接觸有一較高的電位勢，也就是開路電壓 (open-circuit voltage)，這開路電壓也被稱為光電壓 (photovoltage)，所以太陽能電池又被稱為光伏特電池 (photovoltaics)。

入射光不只在空間電荷區內才被吸收成為光電流，光子在P-N二極體的其他區域也會

被吸收，就是所謂的準電中性 (quasi-neutral) 區域，也能貢獻光電流，只是準電中性區的光電流是擴散電流，而不是漂移電流，擴散電流大小由少數載子所決定，多數載子不參與。也就是說，N 型準電中性區域的少數載子-電洞，其在接近空間電荷區的地方往 P 型區方向的濃度會逐漸降低，因此 N 型準電中性區域內的電洞會形成往 P 型區方向的擴散電流，同理，P 型準電中性區域內的電子會形成往 N 型區方向的擴散電子流。

P-N 二極體的光伏特效應中，光電流主要來自於下列三個物理機制：

1. 空間電荷區內電子與電洞的漂移電流
2. N 型準電中性區域之少數載子電洞的擴散電流
3. P 型準電中性區域之少數載子電子的擴散電子流

在實際的太陽能電池中，輸出功率會因為接觸電阻或是系統中有漏電流等原因而消耗，

圖 2-2-3 為理想的太陽能電池等效電路模型，包含兩個寄生電阻：串聯電阻 (series resistance) 與並聯電阻 (shunt resistance)，串聯電阻通常是金屬接觸有問題所造成的，在高電流密度的情況下 (例如聚光情形) 更為嚴重；而並聯電阻主要來自於元件的側向漏電路徑，例如正反兩極有不小心的傳導路徑。

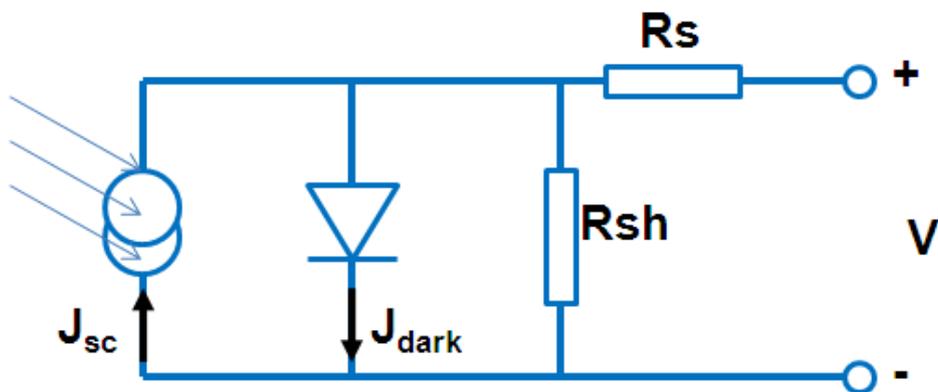


圖 2-2-3. 理想的太陽能電池等效電路模型，主要包括太陽光電流 J_{sc} 、P-N 二極體本身的逆向飽和電流 J_{dark} 、串聯電阻 R_s 及並聯電阻 R_{sh} 等特性，可用於分析元件內部的接面阻抗的大小及二極體本身漏電流(leaky current)的情形。

根據柯西荷夫電壓定律(Kirchoff's voltage laws)可以得到等效電路中輸出電流密度

J 與輸出電壓 V 的關係式為

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

J_{sc} 即為太陽能電池照光後所產生的光電流密度減掉元件兩電極端點的表面復合效應； J_0 為二極體的反向飽和電流密度，與中性區及空乏區的復合電流有關，並隨順向偏壓的指數增加而增加，在逆向偏壓時會達到飽和值；A 則為太陽能電池的受光面積，T 為絕對溫度(K)；n 為半導體理想因子(ideal factor)，當擴散電流主導時，n 會趨向 1，反之當復合電流主導時，n 會趨向 2；k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)，J 與 V 則分別為太陽能電池的輸出電流密度、輸出電壓。為了簡化分析，考量一個更理想的太陽能電池，其串聯電阻非常小($R_s=0$)，幾乎可以忽略，而並聯電阻則非常大($R_{sh} \rightarrow \infty$)，近乎斷路狀態，因此(2-2-1)

式可以簡化成

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

在模擬一個太陽光強度的照光條件下，進行電流-電壓(current-voltage, I-V)特性量測，圖2-2-4為一個面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池量測結果，圖中有幾個相當重要的參數，例如短路電流密度 J_{sc} (short-circuit current density)、開路電壓 V_{oc} (open-circuit

voltage)、填充因子FF (fill factor)、光電轉換效率 η (conversion efficiency)、最大功率輸出電壓 V_{MP} (maximum power voltage)、最大功率輸出電流 I_{MP} (maximum power current) 等等，將在下文中做詳細介紹。

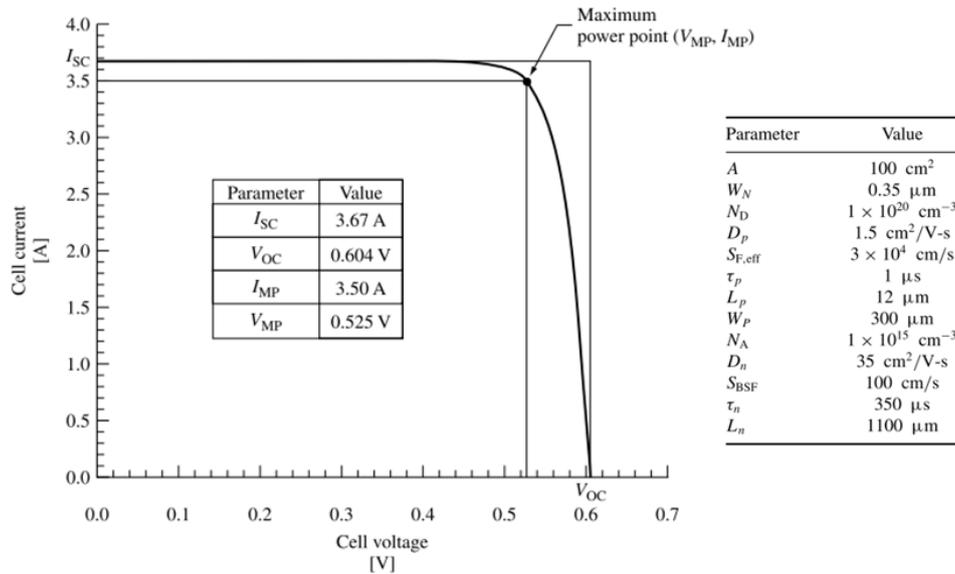


圖2-2-4. 面積為100cm²的單晶矽太陽能電池的電流電壓特性量測結果，右方表格為此電池適用的模擬參數。

從圖2-2-4可看出當電壓不大時，基本上電流維持定值，而且此定值跟電壓為零時的電流相等，由式(2-2-1)知道此電流即為短路電流；當電壓持續增加，代表二極體所承受的順向偏壓升高，則流過二極體的電流將迅速增大(實際情形為順向偏壓會降低空乏區的內建電位，產生少數載子注入效應，也就是P型區的電洞擴散到N型，N型區的電子擴散到P型，與空乏區產生的光電流相抵銷)，太陽能電池的輸出電流因此迅速遞減，當輸出電流趨近於零時，相當於兩電極端點沒有連接，也就是開路，稱這個時候的電壓為開路電壓。以下對幾個特別常用的量測參數作討論：

a. 短路電流密度 J_{sc} (short-circuit current density)

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

$$I(V) = I_{sc} - I_0(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1) \approx I_{sc} \quad (2-2-3)$$

即短路電流 I_{sc} 等於太陽電池照光後產生的光電流。如圖 2-5 中， $I-V$ 關係圖曲線與 Y 軸($V=0$) 的交點，其電流值就是 I_{sc} ，除以面積便可得短路電流密度 J_{sc} 。

b. 開路電壓 V_{oc} (open circuit voltage)

開路電壓是太陽能電池負載無限大的狀態下，也就是外部電路斷路時的輸出電壓，此時輸出電流 $I=0$ ，對於理想的太陽能電池($n=1$)，從(2-2-3)式可以得到

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left[1 + \frac{I_{sc}}{I_0}\right] \quad (2-2-4)$$

由上式可以得知， V_{oc} 隨著照光電流的增加而升高，同時也隨著二極體的反向飽和電流 I_0 增高而降低，由於 I_0 與元件設計(如摻雜濃度)、材料特性(如能隙寬度)有密切的關係，所以 V_{oc} 也受這些因素影響。圖 2-5 中， $I-V$ 關係曲線與 X 軸($I=0$) 的交點，其電壓值就是 V_{oc} ，當偏壓介於 0 與 V_{oc} 之間時，太陽能電池會產生功率；另外，在 $V < 0$ 時元件就如同光偵測器的原理一樣，根據外部光源強度產生與之對應的光電流，與偏壓無關。

c. 填充因子 FF (fill factor)

填充因子的定義為太陽能電池在最大功率輸出時，輸出功率值 P_{MP} ，與 V_{oc} 和 I_{sc} 乘積的

比值百分比。如果太陽能電池之最大功率輸出點對應其 I-V 關係曲線之 I_{MP} 、 V_{MP} ，則 $P_{MP}=I_{MP}$
 $\times V_{MP}$ ，而填充因子 FF 可以表示為

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (2-2-5)$$

在圖 2-5 中，太陽能電池 I-V 曲線上 V_{MP} 、 I_{MP} 兩點與原點為頂點構成之方形的面積，即為太
 陽能電池最大輸出功率 P_{MP} 。串聯電阻與並聯電阻的影響則是直接反應在填充因子 FF 的大
 小，我們希望元件中的串聯電阻低同時擁有相當高的並聯電阻斷絕漏電流可能發生的機會，
 高的 R_s 會明顯影響 I-V 曲線中靠近 V_{oc} 的曲線斜率，低的 R_{sh} 則會明顯影響靠近 $V=0$ 處的曲
 線斜率。

d. 轉換效率 η (conversion efficiency)

太陽能電池光電轉換效率的定義為最大輸出功率 P_{MP} 與入射光的功率 P_{in} 的比例，所以
 光電轉換效率 η 可表示為

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2-2-6)$$

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

e. 量子效率 QE (quantum efficiency)

半導體太陽能電池另一個重要的參數為量子效率，作為衡量光子轉換為電子的效率，
 可分為外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)及內部量子效率(internal
 quantum efficiency, IQE)，所謂外部量子效率是指在給一特定波長下，元件收集並輸出
 光電流的最大電子數目與入射光子數目的比值，它不但是波長的函數更對應到光子的損耗

及載子復合損失的效應，外部量子效率與短路電流密度的關係式如下

$$J_{sc} = q \int b_s(E) EQE(E) dE \quad (2-2-7)$$

其中 $b_s(E)$ 為特定能量入射光的光通量(photon flux, $s^{-1}m^{-2}eV^{-1}$)。而內部量子效率(IQE)是指在給一特定波長的光線照射下，元件內部所能輸出最大光電流的電子數目與其所吸收之光子數目的比值，單純反應出載子復合損失的效應，與 EQE 的關係為

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (2-2-8)$$

$R(\lambda)$ 為特定波長下光的反射率， $T(\lambda)$ 為特定波長下光的穿透率， $1-R(\lambda)-T(\lambda)$ 即為特定波長下光的吸收率。

2-2-1 矽奈米柱陣列與應用在元件之製程

以金屬催化的氣液固成長法製備矽奈米線，雖然可以製作出稠密、高深寬比而且垂直排列的矽奈米線陣列結構，但是作為成長催化劑的金屬不可避免地會對結構造成汙染，容易在矽能隙中誘發深層電子態(deep-level electronic states)，使得結構中少數載子的生命期以及擴散長度變短，進而影響該結構運用在光伏元件上的表現，此外，利用高溫爐管成長結構需要昂貴的製程成本與機台；至於使用奈米壓印或奈米球微影術取代傳統黃光微影技術，的確可減少製程的成本與時間，並且達到大面積製作的要求，後續若搭配非等向性乾蝕刻(例如反應式離子蝕刻機)製作奈米線結構，雖然可良好地控制結構的大小與密度，但蝕刻過程會在結構表面造成許多缺陷(defect)，運用在光伏元件時，由於表面復合速率過高，將使得短波長的 QE 下降，另外乾蝕刻還使用到昂貴的製程機台以及特殊的製程

氣體。

本論文中採用奈米球微影術搭配非等向性濕蝕刻的方法製作矽奈米線陣列，稱為金屬輔助化學蝕刻法(metal-assisted chemical etching, MACE)[33]；圖 2-2-5 為製程流程圖，下文中將依序介紹各個步驟的內容與成果。

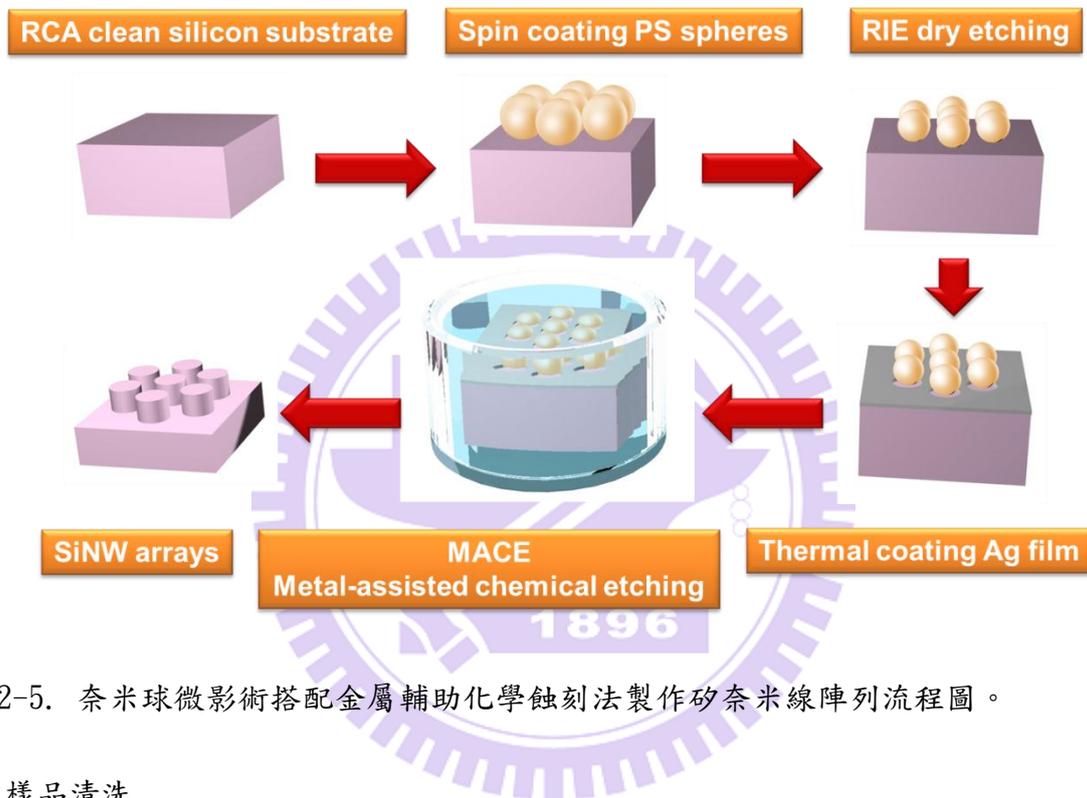


圖 2-2-5. 奈米球微影術搭配金屬輔助化學蝕刻法製作矽奈米線陣列流程圖。

(一) 樣品清洗

本論文中使用方形五吋的 P 型矽晶片(100)，電阻率約為 $0.5-6 \Omega\text{cm}$ ，換算成摻雜濃度約為 $2.3 \times 10^{15}-3.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，晶片厚度約為 $200 \mu\text{m}$ ；RCA 清洗步驟如下：先將晶片置入硫酸與雙氧水的混和溶液中($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$, 10 min)，目的為分解、氧化有機物，接著置入氫氟酸與去離子水的混和溶液中($\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:100$, 30 sec)，目的為去除上一步氧化反應所產生的化學氧化物，再來置入氨水、雙氧水與去離子水的混和溶液中($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:4:20$, 5 min)，目的為去除微小粒子，然後置入鹽酸、雙氧水與去離子水的混和溶液

中($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$, 5 min), 目的為去除鹼金族離子, 最後在置入氫氟酸與去離子水的混和溶液中去除氧化物, 每個步驟前後都要以去離子水沖洗 5 分鐘。

(二) 旋塗聚苯乙烯次微米球

本論文中奈米球微影術是採用旋塗法, 將濃度 10 wt% 的聚苯乙烯次微米球與水的懸浮液以 1:1 的比例跟酒精混合, 在震盪均勻之後以微量滴管吸取適量混合溶液滴到以氧電漿處理過的親水性氮化矽薄膜上, 先利用 spin coater 施以 5 秒 500 rpm 以及 20 秒 2000 rpm 兩段式的轉速, 再將次微米球薄膜轉移至樣品, 目前最大可以在六吋大小的矽晶片上佈滿單層接近緊密排列的次微米球, 對於矽太陽能電池常見的方形五吋晶片大小已相當適用。

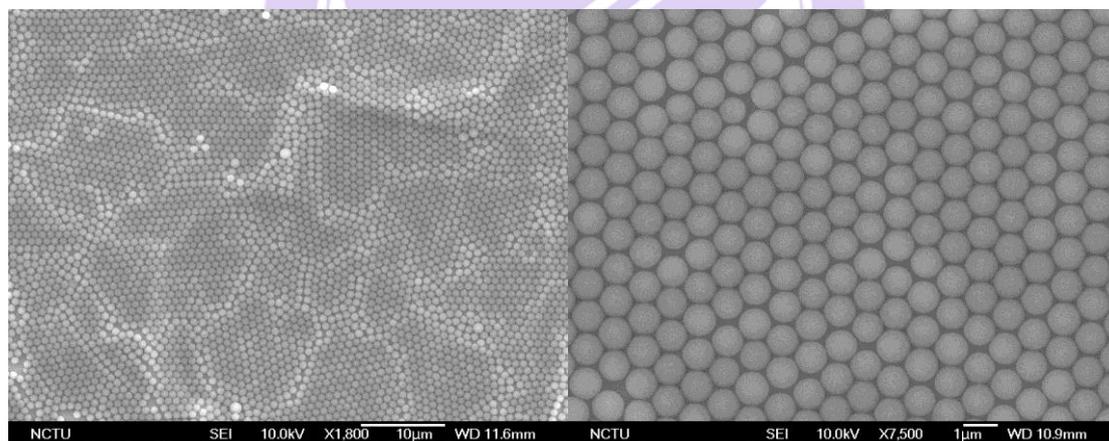


圖 2-2-6. 單層接近緊密堆積的聚苯乙烯次微米球排列 SEM 圖。

(三) 縮小次微米球球徑

以感應式耦合電漿系統對聚苯乙烯次微米球進行反應式離子蝕刻, 反應氣體為 CHF_3 及 O_2 , 藉由調整氣體流量 (sccm)、RF 功率、腔體壓力以及蝕刻反應時間控制次微米球球徑大小。

(四) 沉積銀薄膜

利用球徑縮小後的次微米球當作遮罩(mask)，接著以熱蒸鍍機鍍上厚度約為 40 nm 的銀薄膜作為後續濕蝕刻的催化劑，如圖 2-2-6 所示，將次微米球 lift-off 可清楚看到沉積在矽基板上的銀薄膜圖案，初始的次微米球的直徑將決定圖案的週期，球徑縮小的程度則影響露出的矽表面圓孔大小(圖 2-2-7)。

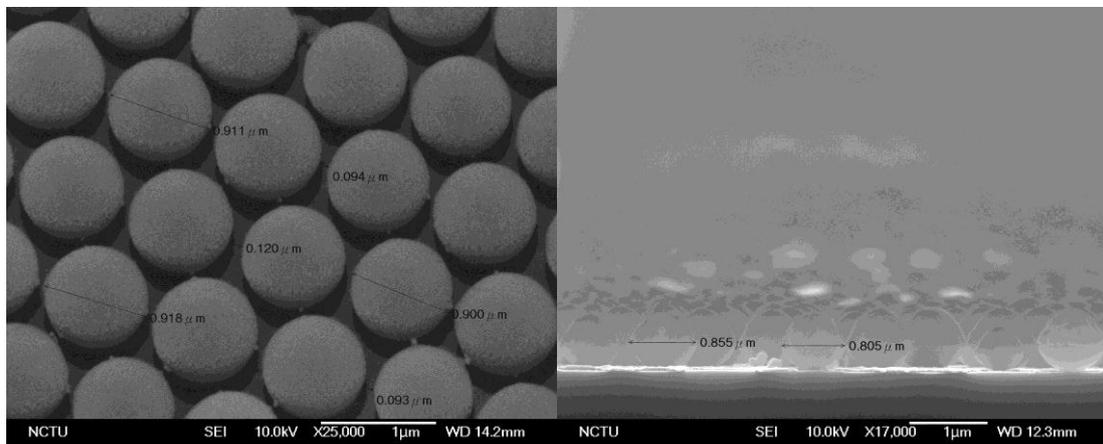


圖 2-2-6. 將球徑縮小後的次微米球當作遮罩再鍍上 40 nm 厚的銀薄膜。

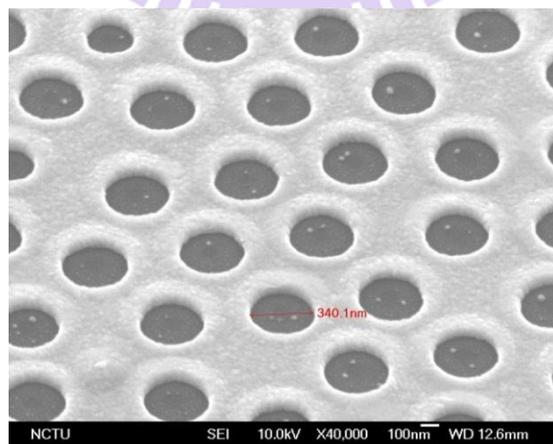


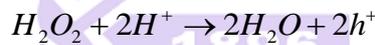
圖 2-2-7. 沉積在矽基板上的銀薄膜圖案。

(五) 蝕刻矽奈米線陣列結構

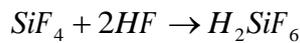
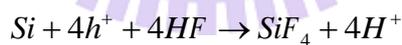
本論文中使用一種非等向性濕蝕刻的方法製作矽奈米線陣列，稱為金屬輔助化學蝕刻法(metal-assisted chemical etching, MACE)[33]，利用此方法蝕刻矽奈米線十分簡單、快速而且低成本，可於常溫常壓下在酸鹼槽內進行，搭配奈米球微影則可製作大面積垂直排列的矽奈米線陣列結構，比起 CVD-VLS 成長法更能有效控制矽奈米線的直徑、長度以及週期，另外，濕蝕刻與 RIE 相比，RIE 對表面所造成的缺陷較嚴重。

首先，簡單說明金屬輔助化學蝕刻法的反應機制[34]，先在矽基板上沉積一塊孤立的金屬層作為蝕刻催化劑(Ag, Au, or Pt)，然後整個置入含有氫氟酸(HF)以及雙氧水(H₂O₂)的水溶液中即開始非等向性蝕刻，我們可以將整個蝕刻反應分成陰極(cathode)與陽極(anode)反應兩部分來看：

陰極反應式：



陽極反應式：



金屬輔助化學蝕刻法的蝕刻過程(圖 2-2-8)包括：(1)溶液中的氧化劑(H₂O₂)傾向於在金屬表面作還原反應；(2)還原反應所產生的電洞會藉由金屬擴散然後注入與金屬接觸的矽表面；(3)在金屬與矽的介面處，因為電洞注入而被氧化的矽會被氫氟酸溶解；(4)在金屬與矽的介面處電洞的濃度最高，因此，與金屬接觸的矽比起沒有金屬覆蓋的矽被氫氟酸蝕刻的速率較快；(5)在金屬與矽的介面處，如果電洞被消耗的速率小於電洞注入的速率，則

μm ，由實驗結果可以觀察到，使用金屬輔助化學蝕刻法可快速製作出深寬比極高的矽奈米線，而且幾乎沒有側蝕的情形發生，只是在矽奈米線的頂端會有微蝕的情形；另外，我們也有使用初始直徑 $1\ \mu\text{m}$ 的 PS 球，以及減少蝕刻時間，製作出深寬比較低的矽奈米線，如圖 2-2-12 所示，將是本論文中後續製作成矽奈米線陣列太陽能電池的主要表面結構。

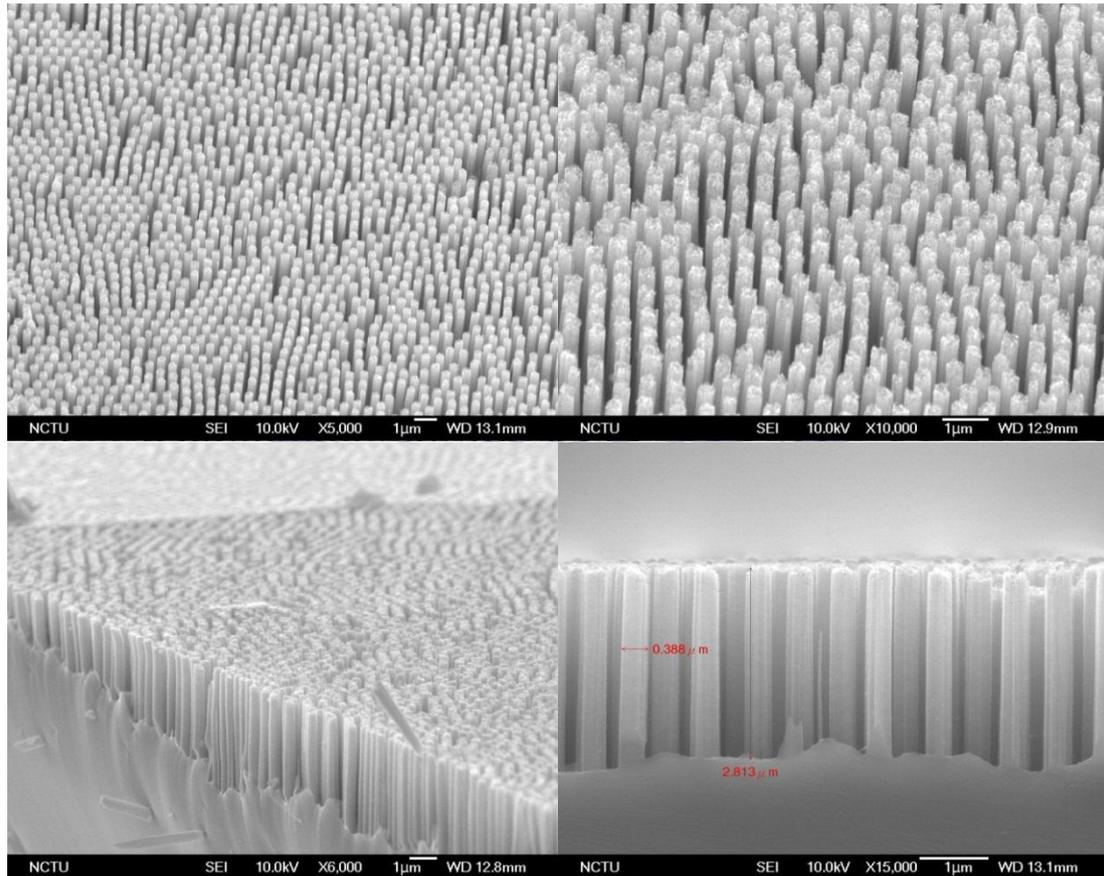


圖 2-2-9. 利用金屬輔助化學蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構，蝕刻時間 4 分鐘。

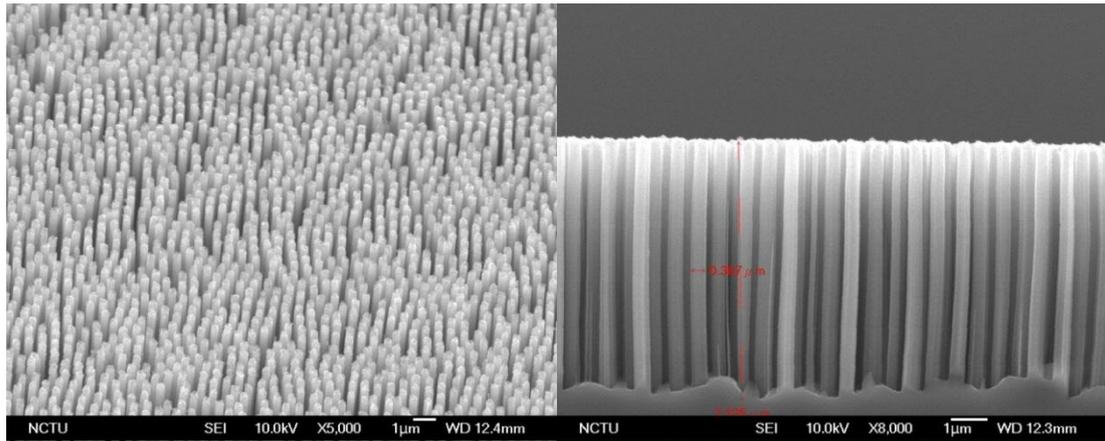


圖 2-2-10. 利用金屬輔助化學蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構，蝕刻時間 8 分鐘。

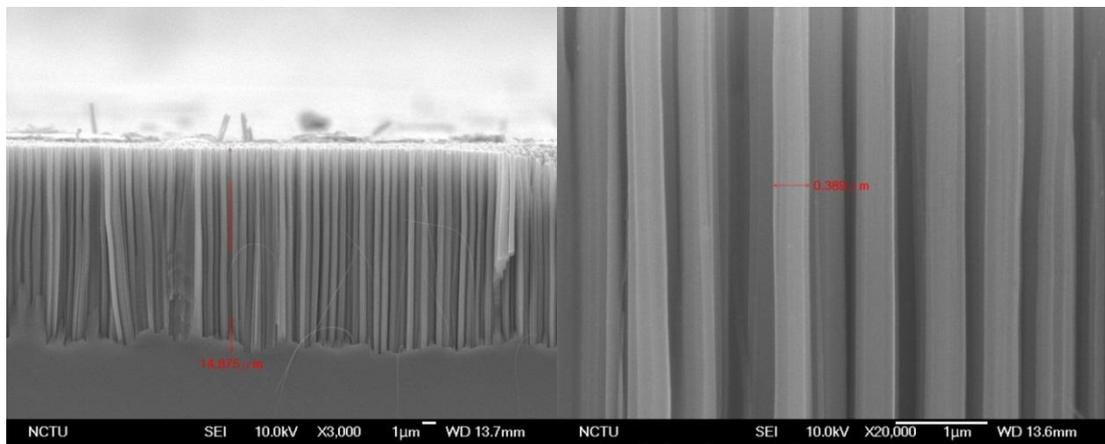
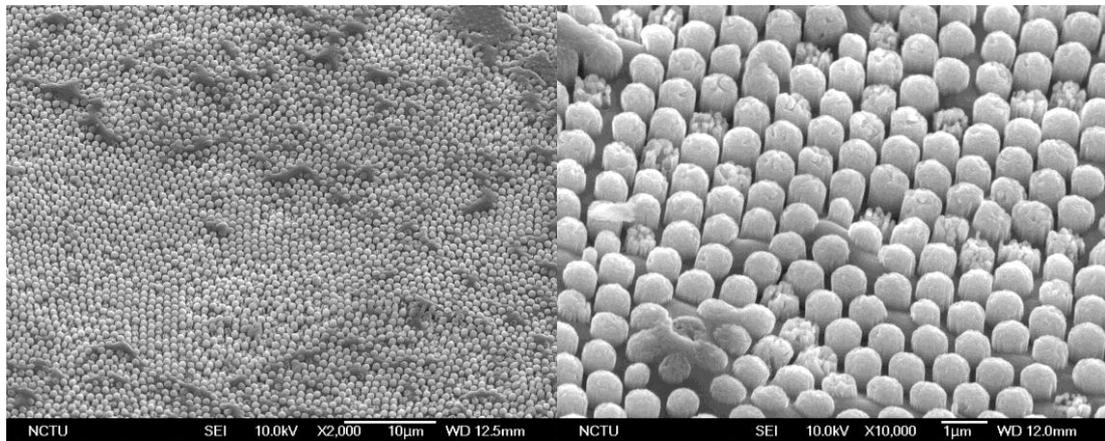


圖 2-2-11. 利用金屬輔助化學蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構，蝕刻時間 16 分鐘。



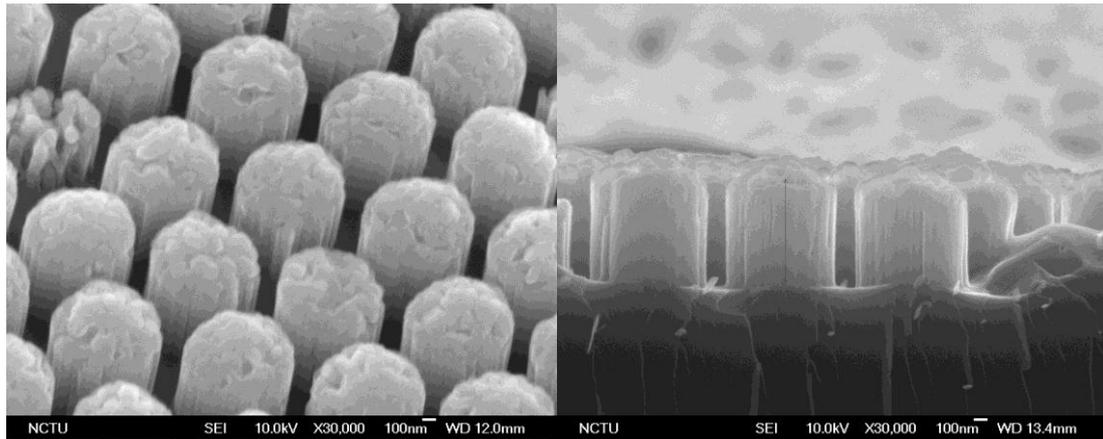


圖 2-2-12. 深寬比較低的矽奈米線陣列結構，本論文中後續製作成矽奈米線陣列太陽能電池的主要表面結構。

2-2-2 矽奈米線陣列太陽能電池製程

在 2-2-1 節已經介紹奈米球微影術搭配金屬輔助化學蝕刻的方法製作矽奈米線陣列結構的製程流程，而在本節中將敘述矽奈米線陣列結構製作成光伏元件的流程：首先，由於基板使用的是 P 型矽晶片，所以已經在表面製作矽奈米線陣列結構的樣品要利用高溫爐管進行磷擴散製程來形成 PN 二極體，然後利用電漿輔助化學氣相沉積系統(PECVD)進行氮化矽的沉積，除了作為抗反射層外，預期製程中通入的氫氣可以修復矽奈米線的表面缺陷，達到表面鈍化的功效(surface passivation)，降低其活性使得少數載子復合的機會減小，提升電池效率，接著採用網印的方式製作前後的金屬電極，N 型接觸端使用銀膠，P 型接觸端使用鋁膠，隨後將樣品置於高溫爐內進行燒結的動作，目的在於燒掉金屬膠裡的有機化合物，並使得金屬顆粒燒結在一起，最重要的是金屬膠必須穿透抗反射層與 N 型射極接觸，此外燒結過程中基極區會形成背向重摻雜電場(back surface field)，最後，元件有效面積定義以及邊緣絕緣的方式則是利用雷射切割來完成，本實驗所設計的元件收光面積為

1.5 cm²，圖 2-2-13 為元件製程流程圖。

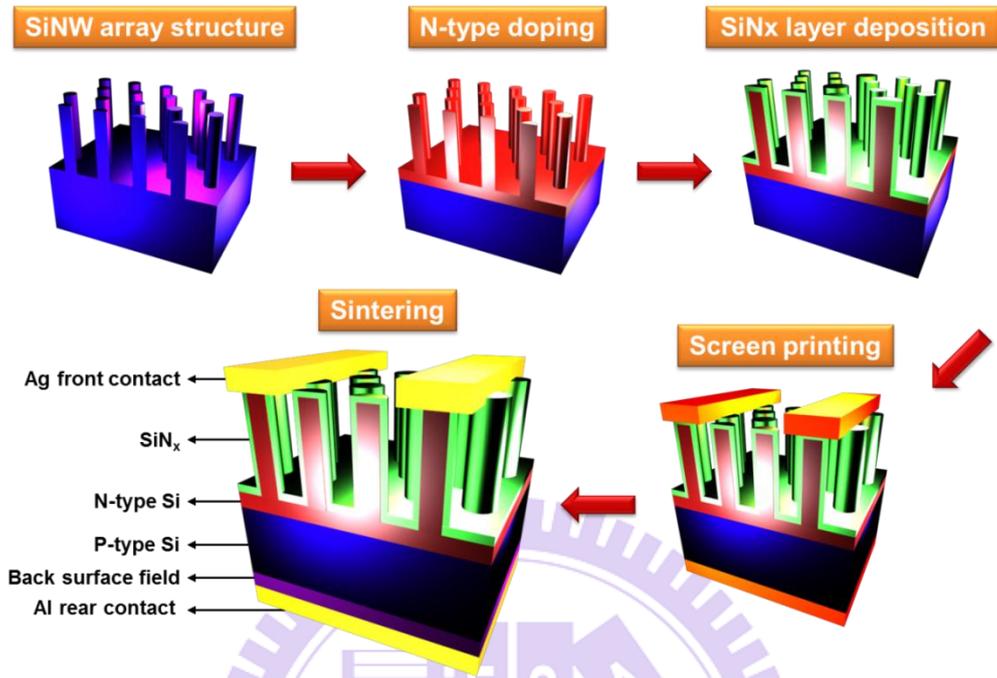


圖 2-2-13. 矽奈米線陣列太陽能電池製程流程圖。

第三章 矽奈米柱陣列太陽電池之元件光學特性之分析與模擬

3-1 矽奈米線陣列結構反射率量測

利用矽奈米線陣列作為表面結構來降低入射光的反射，反射率頻譜隨著矽奈米線長度增加而下降的趨勢會越來越緩慢，當結構本身超過特定長度時，反射率頻譜幾乎不再有變化[36-39]，若繼續增加矽奈米線的長度，只會讓結構表面積變大，因為蝕刻會造成表面缺陷，如果沒有良好的鈍化(passivation)處理，將使得表面復合情形變得嚴重，此外，矽奈米線的長度越長，也就是深寬比越高的話，後續製程步驟的難度也越高，例如鍍上氮化矽(SiN_x)當抗反射層時可能無法完全均勻覆蓋住矽奈米線的表面，以及網印製作電極時銀膠與結構的接觸不好等等，這些問題都會大大影響光伏元件的光電轉換效率，所以本論文中

後續製作成矽奈米線陣列太陽能電池的主要表面結構將採用深寬比較低的矽奈米線陣列結構。

為了證實矽奈米線陣列結構具有寬頻譜(broadband)以及廣角度(omnidirectional)的抗反射能力，我們使用內建有積分球的光譜儀，對以下三種不同尺寸的矽奈米線陣列結構做反射率的量測，這三種結構分別為：(1)週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm；(2)週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm ；(3)週期 1 μm 、直徑 700 nm、長度 650 nm，每種結構還分別鍍上厚度 80 nm 與 100 nm 的氮化矽當作抗反射層，在未做表面結構矽基板上鍍 80 nm 厚的氮化矽作為實驗的對照組，後續都會製作成光伏元件，圖 3-1-1、2、3 為三種結構在光線正面入射情況下的反射率量測結果。

我們由量測結果觀察到週期與直徑較小的矽奈米線陣列結構具有十分良好的抗反射效果，無論長度是 700 nm 或 1.1 μm 的矽奈米線全波段(400~1000 nm)反射率幾乎都在 10% 以下，而在結構表面鍍上一層氮化矽作為抗反射層後，可將全波段反射率進一步降低至 6% 以下，只在波長 600 nm 附近的反射率高過實驗的對照組(下文中改以 single layer antireflective coating, SLARC 表示)，因為針對特定波長設計的傳統單層抗反射層在此波段擁有極高抗反射能力；而週期與直徑較大的結構全波段的反射率雖然提高不少，但在結構表面鍍上一層氮化矽作為抗反射層後，還是可以有效降低反射率頻譜，幾乎全波段的反射率都比 SLARC 來得低，為了評估矽奈米線陣列結構實際運用在光伏元件時的表現，我們可將反射率頻譜(400~1000 nm)對 AM1.5G 的光譜計算權重反射率(weighted reflectance, R_w)，如式(3-1)所示，表 3-1 為所有結構權重反射率計算結果，SLARC 的權重反射率為 8.84%，

而三種不同矽奈米線陣列結構在鍍完氮化矽後，最低反射率依序分別為 5.57%、4.81%以及 4.38%，由量測結果可知，奈米線陣列結構在光性上的表現很好，擁有全波段的抗反射能力，在太陽能電池的應用上具有發展性，可以有效提升元件對於入射光的吸收。

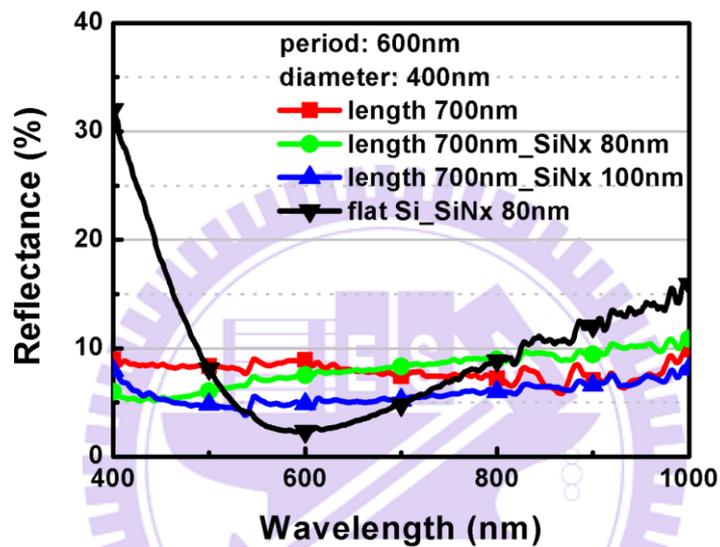


圖 3-1-1. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm 的矽奈米線陣列反射率頻譜(紅色方形實線)；鍍上 80 nm 厚的氮化矽(綠色圓形實線)；鍍上 100 nm 厚的氮化矽(藍色上三角形實線)；未做表面結構矽基板鍍上 80 nm 厚的氮化矽作為實驗的對照組(黑色下三角形實線)。

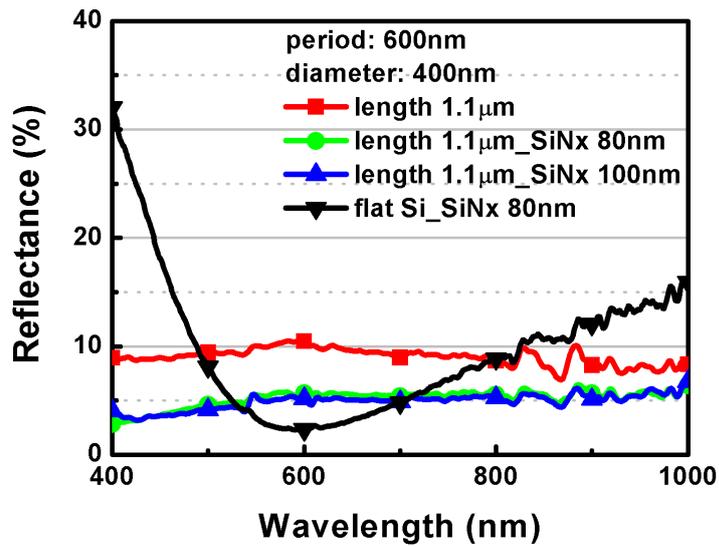


圖 3-1-2. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm 的矽奈米線陣列反射率頻譜。

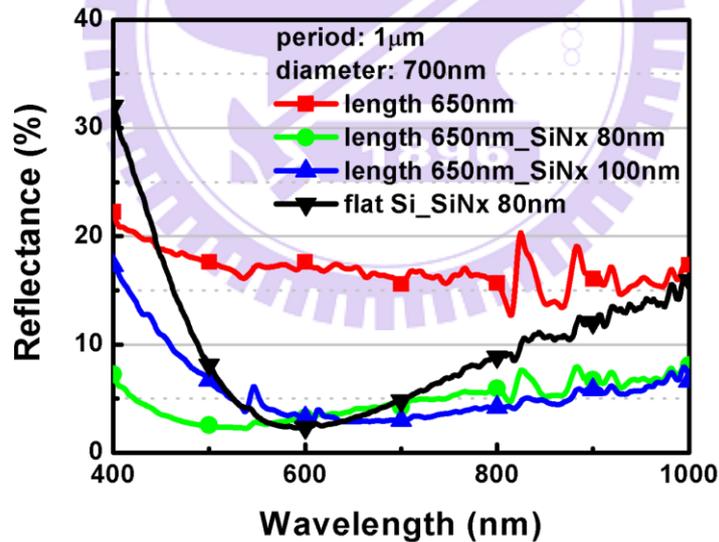


圖 3-1-3. 週期 1 μm 、直徑 700 nm、長度 650 nm 的矽奈米線陣列反射率頻譜，鍍上氮化矽的矽奈米線陣列結構在波長 550 nm-650 nm 的反射率，比起藉由破壞性干涉達到抗反射效果的 SLARC 稍高，但在寬頻譜表現而言，不論是紫外光或是紅外光，都具有較低的反射率。

權重反射率(weighted reflectance, R_w)的計算，如下式(3-1-1)所示：

$$R_w = \frac{\int R(\lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda}{\int I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda} \quad (3-1-1)$$

Sample	R_w (%)
flat Si_SiNx 80nm	8.84
period 600nm, diameter 400nm	
length 700nm	8.00
length 700nm_ SiNx 80nm	7.72
length 700nm_ SiNx 100nm	5.57
period 600nm, diameter 400nm	
length 1.1 μ m	9.23
length 1.1 μ m_ SiNx 80nm	5.14
length 1.1 μ m_ SiNx 100nm	4.81
period 1 μ m, diameter 700nm	
length 650nm	17.03
length 650nm_ SiNx 80nm	4.38

length 650nm_ SiNx 100nm	5.59
--------------------------	------

表 3-1. 矽奈米線陣列結構對 AM1.5G 的光譜計算權重反射率。

為印證矽奈米線陣列結構在廣角度入射時有比傳統單層膜抗反射層具有更優異的抗反射能力，故使用變角度載台搭配積分球量測不同入射光角度(-45°~+45°)下的反射率頻譜(400~1000 nm)，量測結果如圖 3-1-4、5、6、7 所示，依序對應 SLARC 以及三種結構鍍上氮化矽後權重反射率較低者，量測結果顯示出矽奈米線陣列結構在廣入射角度下都具有寬頻譜的抗反射能力，然而傳統單層膜抗反射層是針對正向入射光去設計最佳厚度，所以在廣角度入射下，其抗反射能力會大打折扣，我們可預期矽太陽能電池在矽奈米線陣列結構幫助下，將能夠比未做表面結構的電池輸出更高的光電流，並且當太陽光在大角度入射時光電轉換效率也會因抗反射的作用而有所提升。

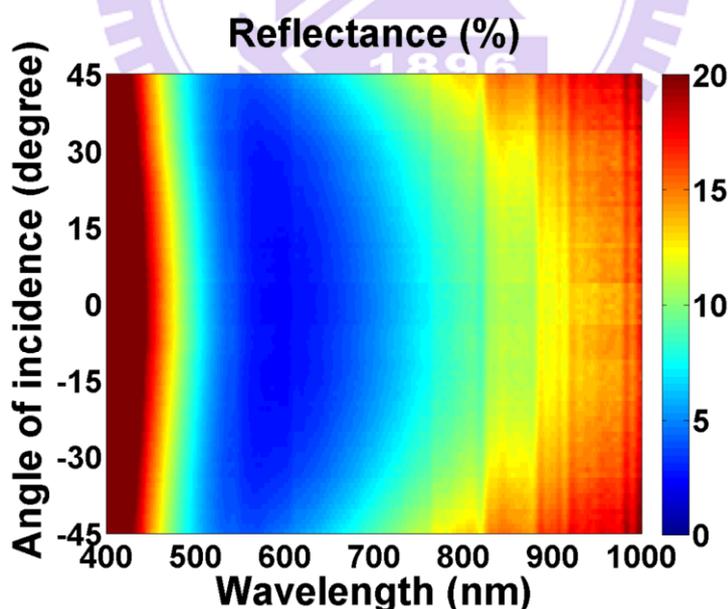


圖 3-1-4. SLARC 的變角度反射率頻譜，由於單層膜抗反射層是針對正向入射光去設計最佳厚度，所以在在大角度入射下，其抗反射能力會大打折扣。

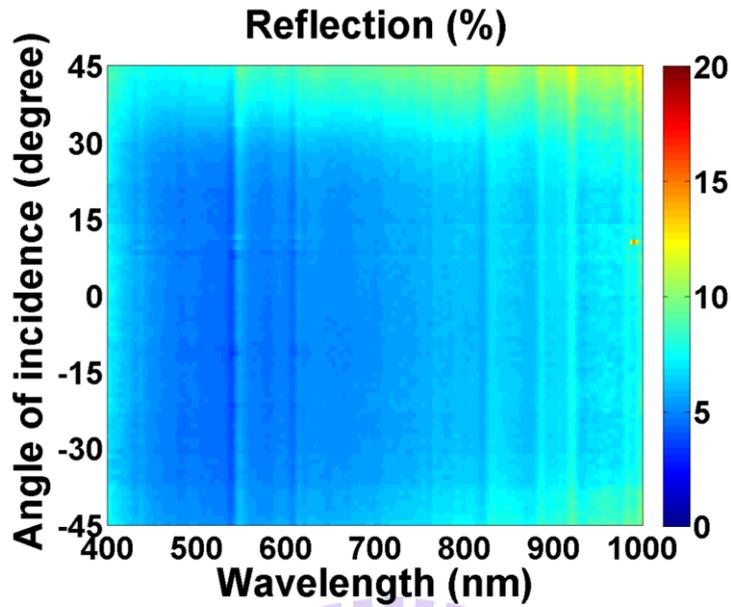


圖 3-1-5. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm 的矽奈米線陣列鍍上 100 nm 厚的氮化矽之變角度反射率頻譜，矽奈米線陣列結構在任何入射角度下都具有寬頻譜的抗反射能力。

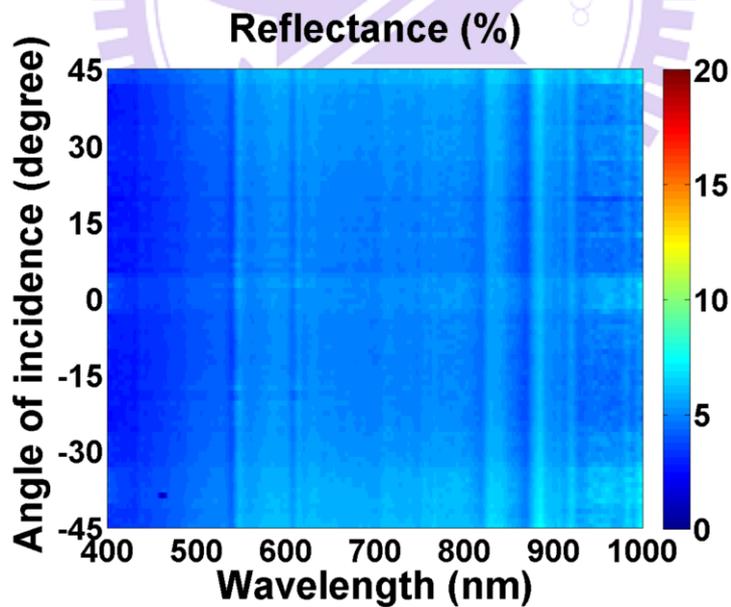


圖 3-1-6. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm 的矽奈米線陣列鍍上 100 nm 厚的氮化矽之變角度反射率頻譜。

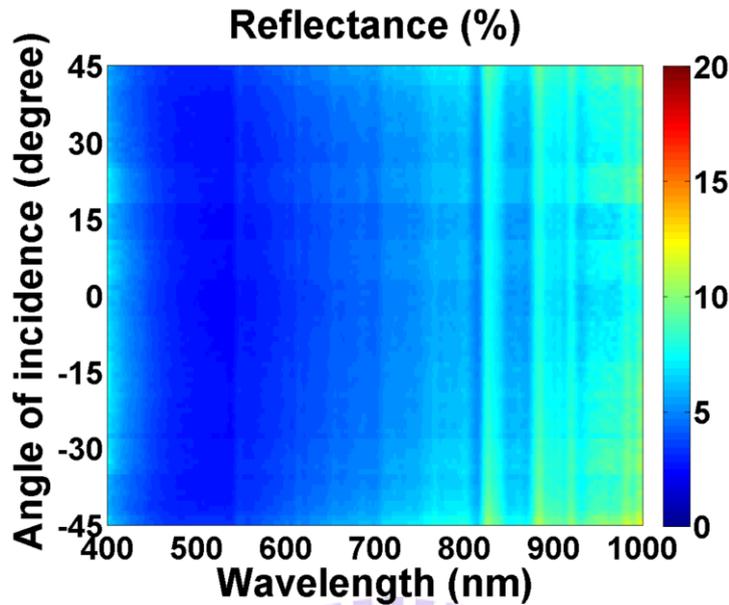


圖 3-1-7. 週期 $1\ \mu\text{m}$ 、直徑 $700\ \text{nm}$ 、長度 $650\ \text{nm}$ 的矽奈米線陣列鍍上 $80\ \text{nm}$ 厚的氮化矽之變角度反射率頻譜。

3-2 二維光學模擬模型介紹與矽奈米柱太陽電池元件之模擬與優化

為了進一步去作結構上的光性分析與最佳化，我們利用嚴格耦合波分析(rigorous coupled wave analysis, RCWA)來研究奈微米結構的光性，方法為利用平面波向量的展開法在滿足邊界條件的情況下去進行計算各個繞射級數的繞射效率、穿透率等性質，目前市面已有許多軟體利用這個技術完成光學特性的分析，本實驗室利用的軟體為 R-Soft 中的 DiffractMOD 去進行分析。DiffractMOD 是光柵，光子晶體以及次波長週期性結構等光學結構的設計工具。它採用最有效的方法來模擬在週期結構電磁波的繞射情形。DiffractMOD 適合多種光學繞射元件，包括窄波長濾鏡，高密度波長多工器，偏極化感測器，光通訊，光儲存，透鏡陣列的光學應用元件，分光鏡等。它也可以在半導體製造過程中使用的光學

形貌測量和奈米測量。 DiffractMOD 是基於嚴格耦合波分析 (RCWA) 方法，並運用多種先進的演算法可使麥克斯韋方程組快速收斂以及數值穩定化。嚴格耦合波分析方法使用一個單位元素來處理二維和三維的週期性結構，是專門為多層結構設計的概念。單位元素的定義可以有任意幾何形狀或是指數的分佈，可由兩個標準的電介質材料以及色散或有損材料，如金屬。入射平面波可以以任意方向和極化方向輸入所設定之結構。可以輸出各種模擬的結果，包括反射率，每個電場或磁場向量場的組成以及近場和遠場之結果。我們首先利用此模擬軟體進行矽奈米柱陣列結構的最佳化；我們在一個厚度 200 μm 的矽基板上面，建立一個六方最密堆積的三維矽奈米柱陣列結構，表面鍍上一層氮化矽以漸變折射率增加抗反射效果，背面同時按照元件製作方式增加一層銀電極。利用 RCWA 方式計算出結構的反射率之後，再利用以下式 3-2-1 來計算最大的光電流。我們變化奈米小球的直徑，以控制矽奈米柱陣列的直徑與周期，而我們模擬的直徑皆等於 0.8*矽奈米線陣列週期，藉此可進行結構的光性的最佳化。

$$J_{sc} = q \int_{400nm}^{1000nm} (1 - R(\lambda)) b_{S_{AM1.5G}}(\lambda) d\lambda \quad (3-2-1)$$

上式中，q 代表電子電量，R 代表結構在不同波長下的反射率

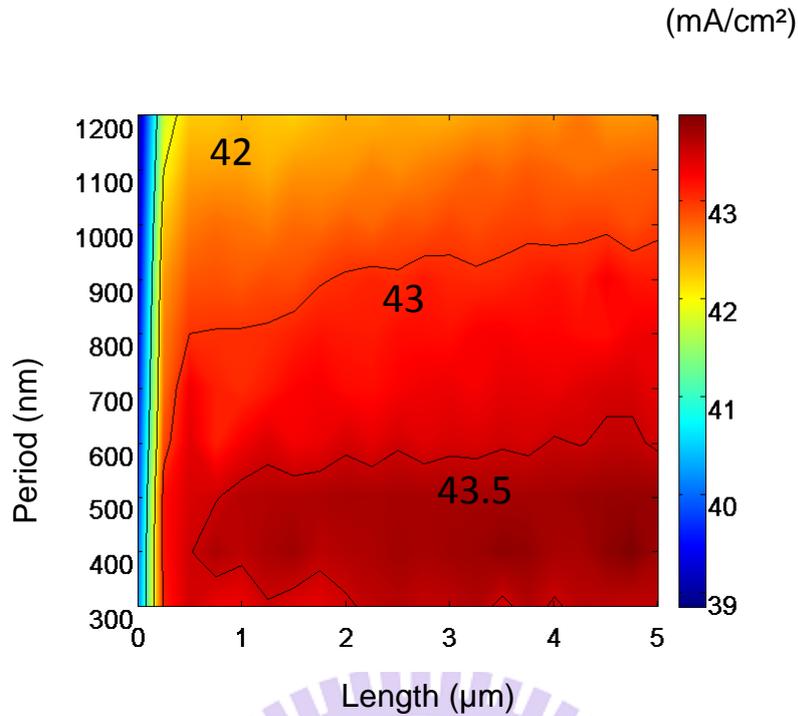


圖 3-2-1 在 200 μm 矽基板上建立的矽奈米柱陣列結構光性的最佳化

第一個最佳化的結果顯示出矽奈米柱陣列的抗反射能力，可看出分布區域的趨勢。在較厚的晶圓上製作矽奈米柱陣列結構所構成的太陽電池元件，他捕捉光的能力較差；原因是在厚片時，能夠到達背表面不被吸收的光強度相當少，因此光在元件內行進時的路徑長就變得相當短，所以能讓光在元件裡待的時間就相當有限。我們從此光性模擬中，獲得矽奈米柱陣列在厚片時的最佳結構為周期 400~600nm，矽奈米柱長度 1~5 μm 時，具有最大的光電流值約為 44.2mA/cm²，同時為了減少矽晶圓的使用量，使用薄矽來製作太陽電池已成為必然的趨勢。在這樣的趨勢之下，為了增加薄矽晶圓片所製作出來的太陽電池的效率，如何提升其抗反射效果以及光捕捉能力已成為相當重要的課題之一。我們在薄的晶圓片上進行同樣的結構的最佳化，以研究矽奈米線陣列相較於在薄的晶圓片上的增強效果以及光性最佳化的結構；在計算完結構的反射率之後，我們再度利用式 3-2-1 來計算光電流的最大值。

結果如圖 3-2-2 所示。

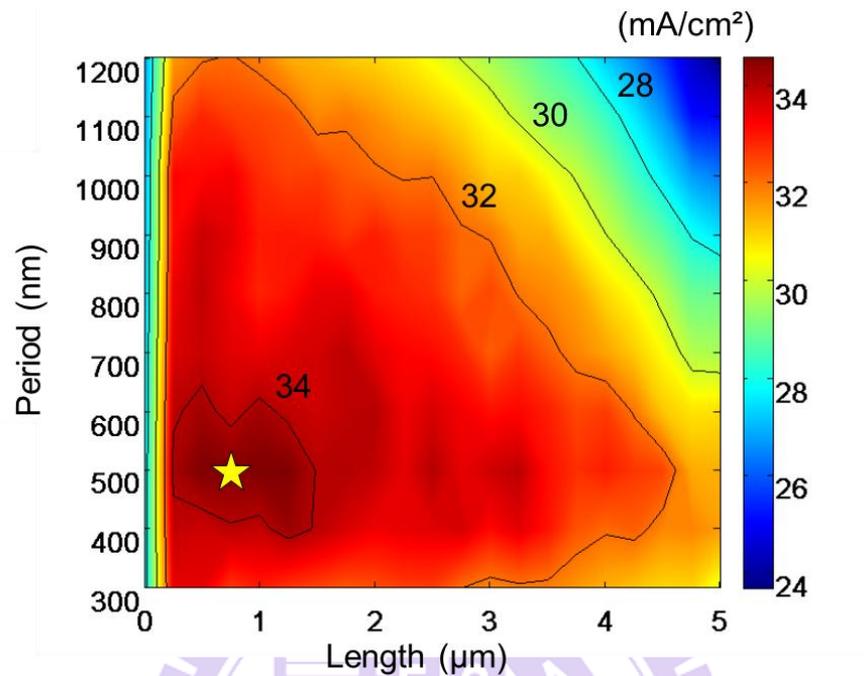


圖 3-2-2 在 $5\ \mu\text{m}$ 矽基板上建立的矽奈米柱陣列結構光性的最佳化

第二個最佳化的結果同樣顯示出矽奈米柱陣列優異的抗反射能力，從圖 3-3-2 可看出分布區域的趨勢。在較薄的晶圓上製作矽奈米柱陣列結構所構成的太陽電池元件，他捕捉光的能力較佳；原因是在薄片時，能夠到達背表面不被吸收的光強度相較於厚片來的多，因此光在元件內行進時的路徑長就變得相當長，所以能讓光在元件裡待的時間也變得很久，這樣的特性是有利於太陽能電池元件的運作。我們從此光性模擬中，獲得矽奈米柱陣列在薄片 ($5\ \mu\text{m}$) 時的最佳結構為周期 $400\sim 700\text{nm}$ ，矽奈米柱長度 $300\sim 1500\text{nm}$ 時，具有最大的光電流值約為 $34.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ；但在這樣的最佳化過程中，我們發現到矽奈米柱陣列在薄矽晶圓片上所製作出來的元件其光性有相當的極限，原因是薄矽晶圓片在能夠吸收的厚度上就遠低於厚的矽晶圓片。然而，我們卻可以發現在薄矽的元件的模擬結果，矽奈米柱陣列在光學

特性上所能夠產生相對於平面無結構的矽太陽能電池的增益效果似乎相當的大。為了研究其增益效果，我們將進行更進一步的光性模擬；我們使用上一個模擬結構，同時變化矽晶圓片的厚度，在這樣的結構之下，我們計算每一種厚度可達到的最大光電流，並且比較平面未做結構的矽基板元件的最大光電流，在各種厚度之下，觀察矽奈米柱陣列的增益效果。這樣比較具有兩個目的：其一是觀察當厚度變化時，矽奈米柱陣列能夠提升的光電流增益之趨勢，其二則在於研究當矽晶圓採用何種厚度時，材料的節省與光電流的增益才能夠達到一個最佳的平衡。我們模擬的結果如圖 3-2-3 所示。

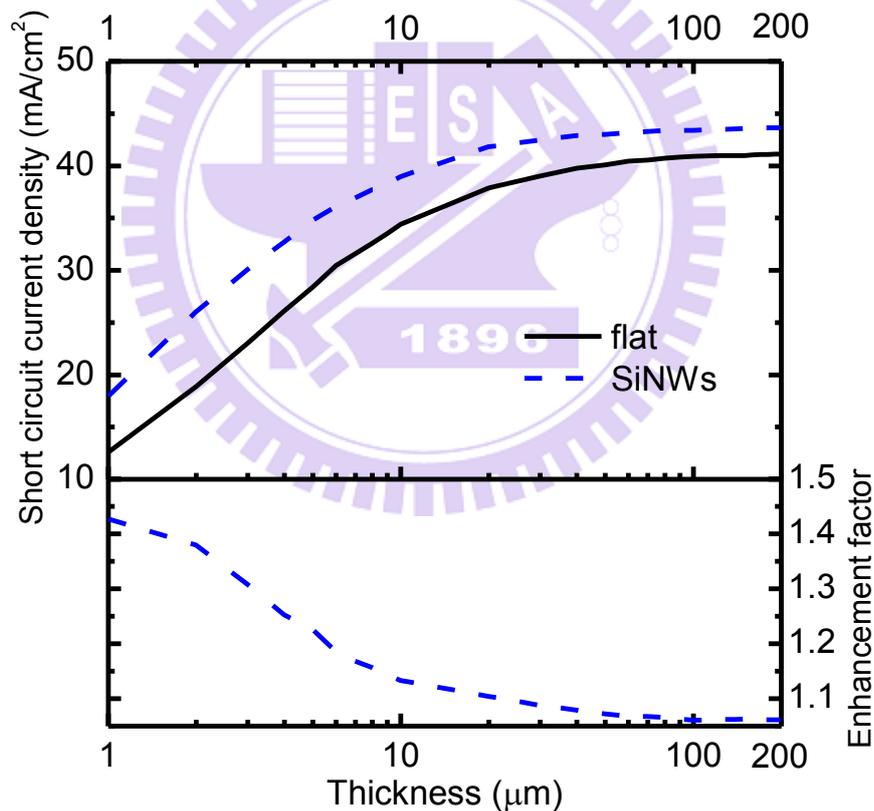


圖 3-2-3 採用矽奈米柱的結構之矽晶圓與一般平面矽太陽電池之最大光電流之比較與增益

我們可以從上圖得知，當矽晶圓厚度為 $200\mu\text{m}$ 時，沒有採用矽奈米柱陣列之最大光電流可

達到約 $42\text{mA}/\text{cm}^2$ ，但在採用矽奈米柱陣列之後的最佳化結果，我們只要使用約 $10\mu\text{m}$ 的晶圓片來製作元件，便可達到相同的光電流。使用矽奈米柱陣列便可節省約 95% 的材料，這是對於太陽電池一直以來的發展目標——節省成本具有相當大的助益。我們從圖 3-2-3 也可以觀察到光電流增益的趨勢，是隨著所使用的矽晶圓的厚度而變化的。當厚度約 $1\mu\text{m}$ 時，最大光電流的增益可達到 40% 左右。因此這樣的奈米結構對於薄膜元件來說，將會更加的重要。

接著是光性模擬的第二部分，我們藉由之前最佳化的結果，設計一個二維的矽奈米柱陣列結構，如圖 3-2-4 所示。利用 RCWA 的方式計算二維結構在入射光偏極方向分別為 TE 與 TM 兩個不同極性時，所產生的穩態電場，圖 3-2-4 為上述兩種極性入射光的反射率以及吸收率頻譜，在二維的光性模擬中，入射光可分為 TE 與 TM 兩種情形，對於未做表面結構的對照組而言，TE 與 TM 結果相同，但有做表面結構的實驗組，TE 與 TM 結果會有差異，所以我們將 TE 與 TM 的結果相加除以二，得到在不同波長入射光下兩種結構的總吸收率後，接著我們計算各個波長下兩種結構內部電場大小的空間分佈，而電場強度的平方正比於吸收，所以算出結構內部電場強度平方的空間分佈即可得知吸收的空間分佈，搭配 AM1.5G 的光譜得到各個波長下的功率密度，最後就可計算出在不同入射波長下兩種結構內部的 generation rate 分佈，圖 3-2-6 為在 AM1.5G 光譜下結構內的 generation rate 分佈矩陣，這裡顯示厚度為 $5\mu\text{m}$ 的元件部分。此結果會應用在下一章的電學特性模擬部分進一步分析。

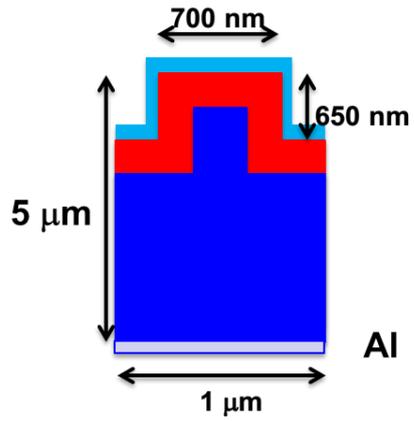


圖 3-2-4 光學特性模擬結構圖

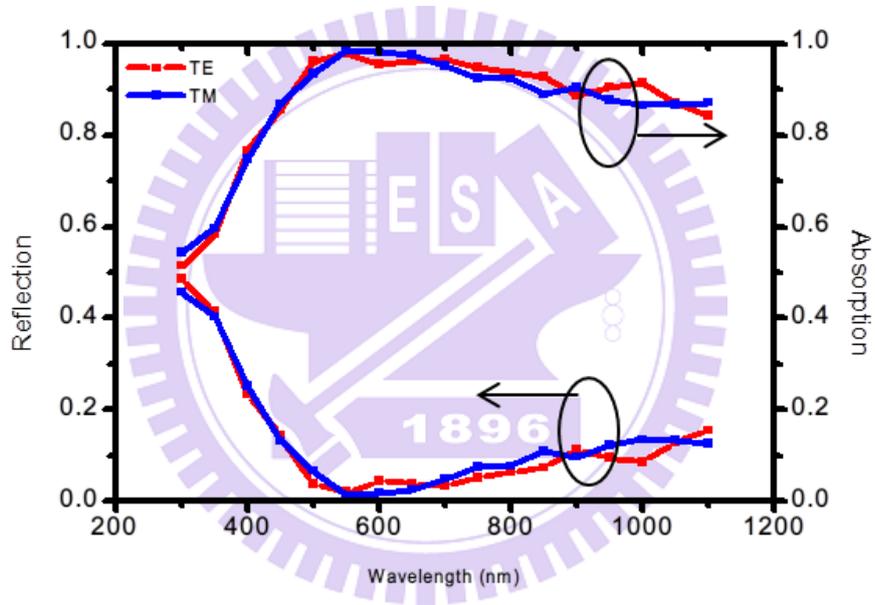


圖 3-2-5 在 TE 及 TM 不同光場入射下，模擬得到的反射率與吸收率

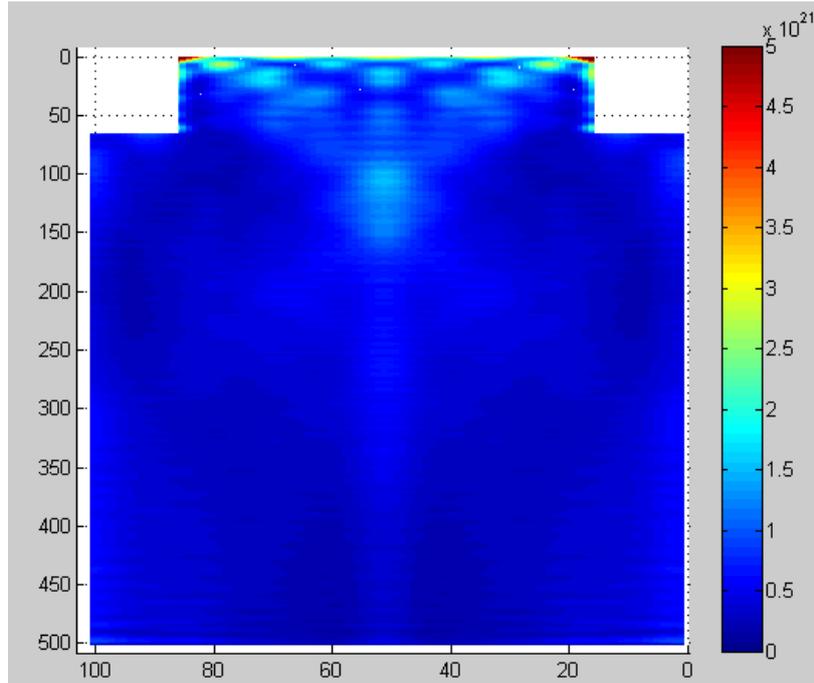


圖 3-2-6 計算出來的載子產生率分布圖

第四章 矽奈米柱陣列太陽電池之元件電學特性模擬與分析

表面結構反射率的分析已詳細地在 3-1 節描述，本節為矽奈米線陣列結構應用於矽太陽電池的元件量測分析，先利用太陽光模擬器模擬 one-sun 條件下量測電流電壓曲線圖，再進行太陽能電池光電轉換效率的分析來觀察元件的整體特性，另外也利用外部量子效率量測，進一步分析元件在不同波長照射下的光電轉換效率。

4-1 光電轉換效率量測

在本實驗室架設的 AM1.5G 太陽光模擬器在 one-sun 的照射條件下，去量測有效面積為 1.5 cm^2 的樣品，三種不同樣品的表面結構分別為：(1)週期 600 nm、直徑 400 nm、長度

700 nm；(2)週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm ；(3)週期 1 μm 、直徑 700 nm、長度 650 nm，每種結構還分別鍍上厚度 80 nm 與 100 nm 的氮化矽當作抗反射層，而實驗的對照組則為在未做表面結構矽晶片上鍍 80 nm 厚的氮化矽，量測所得的電流電壓特性曲線如下圖 4-1-1、2、3 所示，雖然在 3-1 節我們對 AM1.5G 的光譜計算權重反射率的結果，顯示矽奈米線陣列結構鍍上氮化矽後比傳統的 SLARC 具有更好的抗反射效果，預期可提升元件的光吸收，但從 IV 量測結果來看，表面製作矽奈米線陣列結構的太陽能電池其短路電流密度並沒有增加，反而還比 SLARC 來得低；而開路電壓都維持在 0.58 V 左右，填充因子則為 65%左右，另外也可觀察到直徑較大、長度較短的矽奈米線陣列結構，短路電流密度明顯比較高，元件光電轉換效率較好，因此為了進一步研究矽奈米線陣列結構對元件的影響，必須藉由外部量子效率量測分析元件在不同波長照射下的光電轉換效率；實驗的對照組 SLARC 太陽能電池(圖 4-1-3 中的黑色下三角形實線)以及光電轉換效率最高的矽奈米線陣列太陽能電池(圖 4-1-3 中的藍色上三角形實線)之特徵參數詳細列在表 4-1。

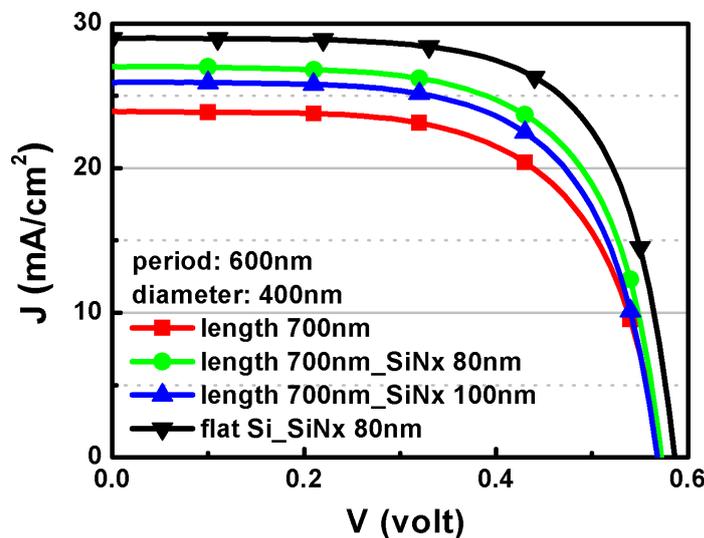


圖 4-1-1. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm 的矽奈米線陣列太陽能電池在 AM1.5G 標準光源下量測的 I-V 曲線圖(紅色方形實線)；鍍上 80 nm 厚的氮化矽(綠色圓形實線)；鍍上 100 nm 厚的氮化矽(藍色上三角形實線)；未做表面結構矽基板鍍上 80 nm 厚的氮化矽

作為實驗的對照組(黑色下三角形實線)。

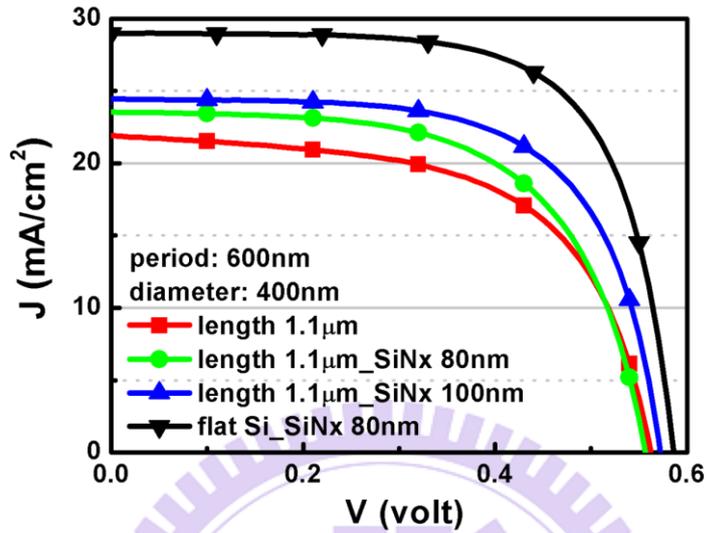


圖 4-1-2. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm 的矽奈米線陣列太陽能電池在 AM1.5G 標準光源下量測的 I-V 曲線圖。

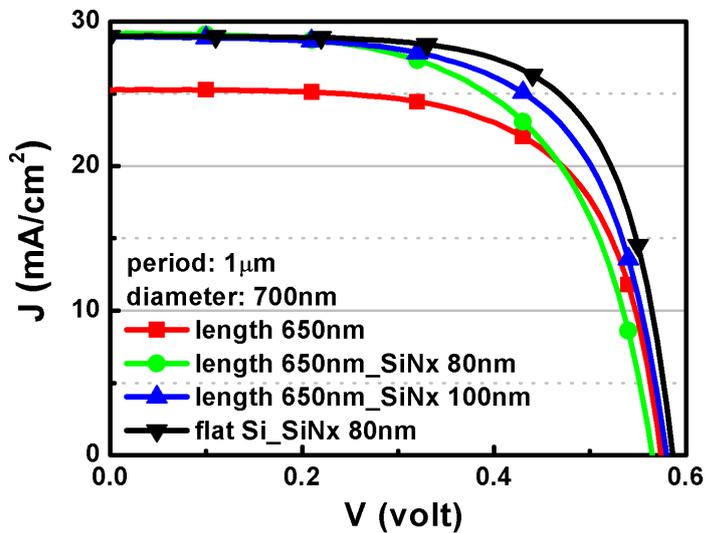


圖 4-1-3. 週期 1 μm、直徑 700 nm、長度 650 nm 的矽奈米線陣列太陽能電池在 AM1.5G 標準光源下量測的 I-V 曲線圖。

Sample	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	Eff(%)
flat Si_SiNx 80nm	0.59	29.1	65.8	11.3
P1μm_D700nm_L650nm_SiNx 100nm	0.58	28.9	64.6	10.8

表 4-1. 太陽能電池之特徵參數。

4-2 外部量子效率量測

利用本實驗室架設的外部量子效率量測系統並且根據提到的反覆的調整程序，量測太陽能電池在不同波長下吸收入射光子產生電子電洞對並且輸出的效率，對 AM1.5G 的光譜強度作積分，即可得知該元件所能輸出的光電流大小，如式(4-1)所示，而圖 4-2-1、2、3 分別為三種不同表面結構的元件量測結果，顯示矽奈米線陣列太陽能電池外部量子效率的值在波長小於 700 nm 的部分都比實驗的對照組 SLARC 太陽能電池低，而且直徑較小、長度較大的矽奈米線，也就是結構表面積較大的樣品，波長小於 700 nm 的外部量子效率的值就越低，而長波長部分的外部量子效率只比 SLARC 略為增加，所以輸出的光電流才會比 SLARC 來得低，與 IV 量測所得的結果吻合，也就是結構表面積較大的樣品，其短路電流就越低；而直徑較大、長度較小的矽奈米線，也就是結構表面積較小的樣品，外部量子效率的值整體提升，並且在波長大於 650 nm 的波段都比 SLARC 還高(圖 4-7 藍色上三角形實線)，只是短波長部分的外部量子效率還是比 SLARC 低，所以兩者的短路電流幾乎持平(表 4-1)。

$$J_{sc} = q \int b_s(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda \quad (4-2-1)$$

其中 $b_s(\lambda)$ 為特定波長入射光的光通量(photon flux, $s^{-1}m^{-2}\lambda^{-1}$)。

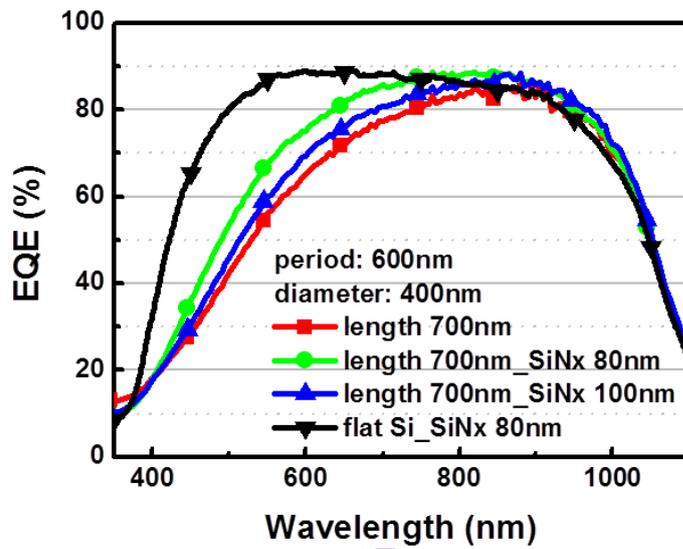


圖 4-2-1. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm 的矽奈米線陣列太陽能電池之外部量子效率。

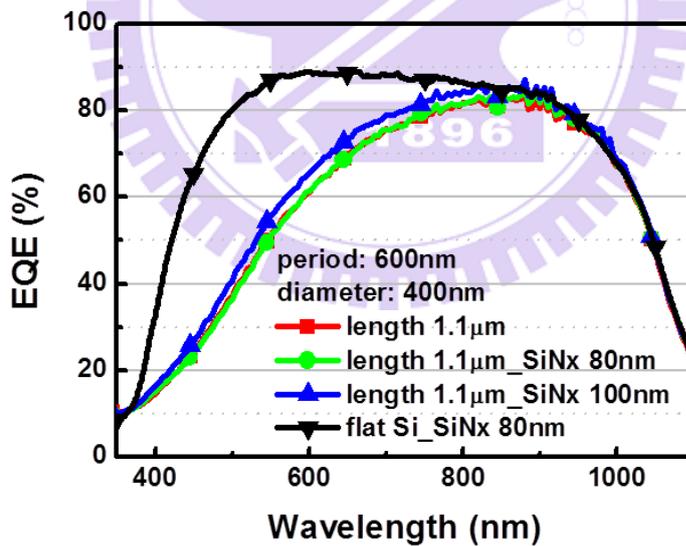


圖 4-2-2. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm 的矽奈米線陣列太陽能電池之外部量子效率。

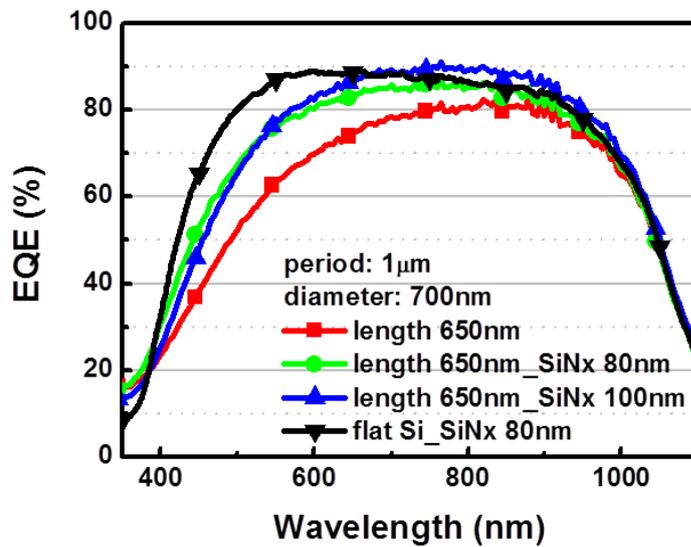


圖 4-2-3. 週期 1 μm 、直徑 700 nm、長度 650 nm 的矽奈米線陣列太陽能電池之外部量子效率。

若我們不考慮太陽能電池在光性上的表現，也就是探討元件的內部量子效率(IQE)，IQE是指在一給定的特定波長光線照射下，元件內部所能輸出光電流最大的電子電洞對數目與所吸收光子數目的比值，單純反應載子復合損失的效應，與 EQE 的關係為

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (4-2-2)$$

$R(\lambda)$ 為特定波長下光的反射率， $T(\lambda)$ 為特定波長下光的穿透率， $1-R(\lambda)-T(\lambda)$ 即為特定波長下光的吸收率。由於使用的矽基板厚度為 200 μm ，所以足以吸收所有進入元件內的入射光，因此穿透率可以視為零，利用 3-3 節的反射率量測結果搭配外部量子效率量測結果即可得知元件的內部量子效率，結果如圖 4-2-4、5、6 所示。

從 IQE 的結果可以觀察到結構表面積越大的，IQE 就越低，尤其是短波長的部分會有明顯的下降，主要原因就是我們蝕刻奈米結構時，除了讓表面積的大小增加之外，還使得

表面缺陷的密度提高，導致表面復合情形變得嚴重，所以儘管矽奈米線陣列太陽能電池的抗反射能力增加，提升元件對於入射光的吸收量，但因為此時表面復合速率過高，所以擴散到表面的電子電洞對大部分都復合損失掉而無法被內建電場分離並收集出來，而短波長的入射光吸收係數較大，所以在接近表面的區域就會被吸收而產生電子電洞對，因此短波長的 IQE 受表面復合的影響較大；從整個量測結果可以發現，在結構表面鍍上 SiN_x 雖可增加抗反射的效果，但作為表面的鈍化(passivation)處理卻沒有顯著的功效，所以表面復合損失限制了元件的光電轉換效率，因此，理想的表面鈍化處理方法將是發展高效率奈米結構矽太陽能電池的關鍵要素。

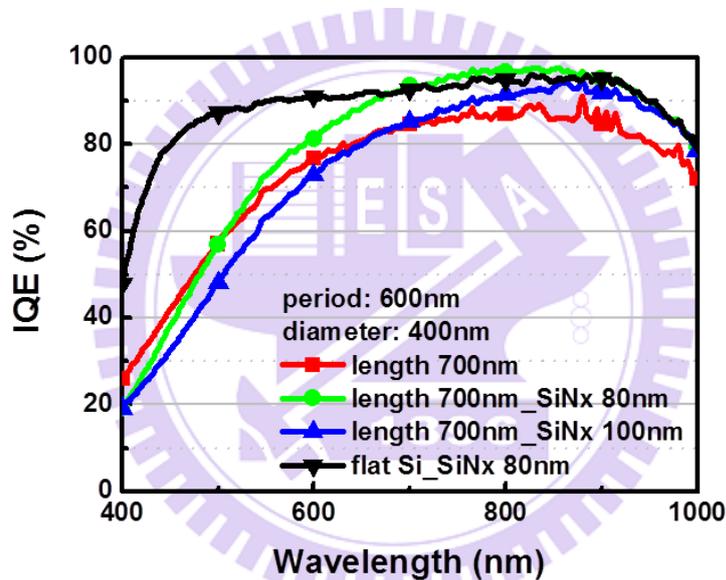


圖 4-2-4. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 700 nm 的矽奈米線陣列太陽能電池之內部量子效率。

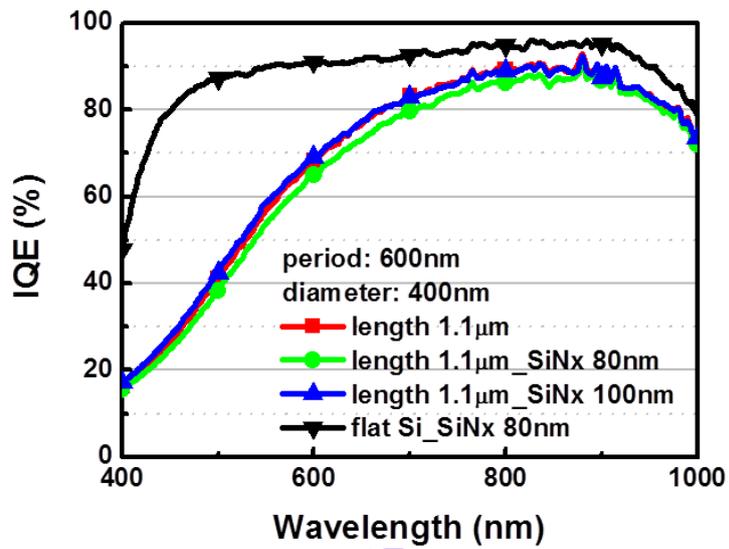


圖 4-2-5. 週期 600 nm、直徑 400 nm、長度 1.1 μm 的矽奈米線陣列太陽能電池之內部量子效率。

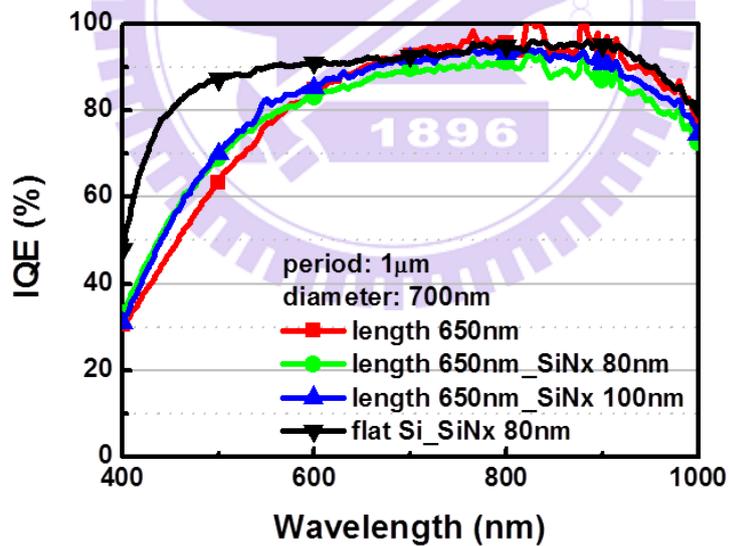


圖 4-2-6. 週期 1 μm、直徑 700 nm、長度 650 nm 的矽奈米線陣列太陽能電池之內部量子效率。

4-3 二維電學模擬模型與矽奈米柱陣列太陽電池電學特性之模擬與分析

本章節最主要的目的為研究太陽能電池在不同擴散長度下的元件表現，比較傳統平的 PN 接面與 core-shell 的 PN 接面，在不同擴散長度下元件光電轉換效率的變化。我們先利用 rigorous couple wave analysis 計算在 AM1.5G 光譜下半導體材料內的 generation rate 分佈，如式 4-3-1 所示，然後搭配台大吳育任教授所撰寫的二維電性模擬軟體 2D-DDCC，此程式藉由有限元素法(finite element method)自洽的解 Poisson 方程式以及電子與電洞的漂移-擴散方程，此外也考慮了與摻雜濃度有關的移動率，載子復合方面則包括直接復合、Shockley-Read-Hall (SRH) model 以及 Auger process。2D-DDCC 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且自訂性相當高的模擬軟體。此軟體可被應用在模擬各種條件下的金氧半場效電晶體、發光二極體以及太陽電池等半導體元件。且透過二維的結構模擬，我們將可以進行光性結合電性最佳化的模擬，藉此了解載子在二維結構內的傳輸特性及能帶分布的情形。

$$G_{opt} = \frac{\pi \epsilon'' |E^2|}{h} \quad (4-3-1)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi(x,y)}{\partial y^2} = -\frac{q[p(x,y)-n(x,y)]}{\epsilon} \quad (4-3-2)$$

$$\frac{\partial n(x,y)}{\partial t} = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial J_n(x,y)}{\partial x} \right) + \frac{1}{q} \left(\frac{\partial J_n(x,y)}{\partial y} \right) + G_{opt} - R \quad (4-3-3)$$

$$\frac{\partial p(x,y)}{\partial t} = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial J_p(x,y)}{\partial x} \right) + \frac{1}{q} \left(\frac{\partial J_p(x,y)}{\partial y} \right) + G_{opt} - R \quad (4-3-4)$$

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p \left(n + n_{ie} \exp\left(\frac{E_{t(i)}}{kT}\right) \right) + \tau_n \left(p + n_{ie} \exp\left(\frac{-E_{t(i)}}{kT}\right) \right)} \quad (4-3-5)$$

$$R_{direct} = B(np - n_i^2) \quad (4-3-6)$$

$$R_{Auger} = C(n^2 p - nn_i^2) + C(p^2 n - pn_i^2) \quad (4-3-7)$$

$$\text{Recombination } R_n = R_{SRH} + R_{direct} + R_{Auger} + \dots \quad (4-3-8)$$

式 4-3-2~4-3-8 為二維的 Poisson 方程式以及電子與電洞的漂移-擴散方程以及考慮的各種復合機制所使用的方程式。

在模擬之前，接著介紹 2D-DDCC 所使用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 2D-DDCC 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. 元件塊材區域(Range): 即該層半導體元件的長度、寬度以及位置。
2. 介電常數: 該層半導體元件的介電常數。
3. 電子/電洞遷移率: 該層中電子/電洞的遷移率情形。
4. N 型/P 型摻雜量: 該層半導體元件有效解離出來的外來雜質摻雜量。
5. 材料能隙: 該層半導體元件的材料能隙，可分為 x 方向與 y 方向。
6. 等效態密度: 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: 該層半導體元件的電子親和力。
8. 等效電子質量與電洞質量: 塊材的等效電子質量與電洞質量
9. 載子生命期: 塊材的電子與電洞生命期，控制載子的擴散長度與 SRH 復合

除了每層半導體元件的設定外，我們同樣也可以設定整個元件表面的接觸，並且可以將直接復合也考慮進去。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接觸能障情形影響，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：

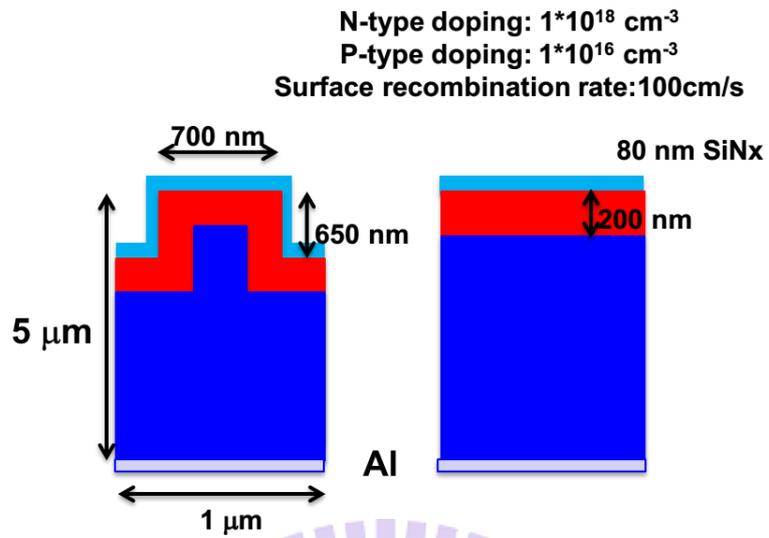


圖 4-3-1 模擬結構示意圖

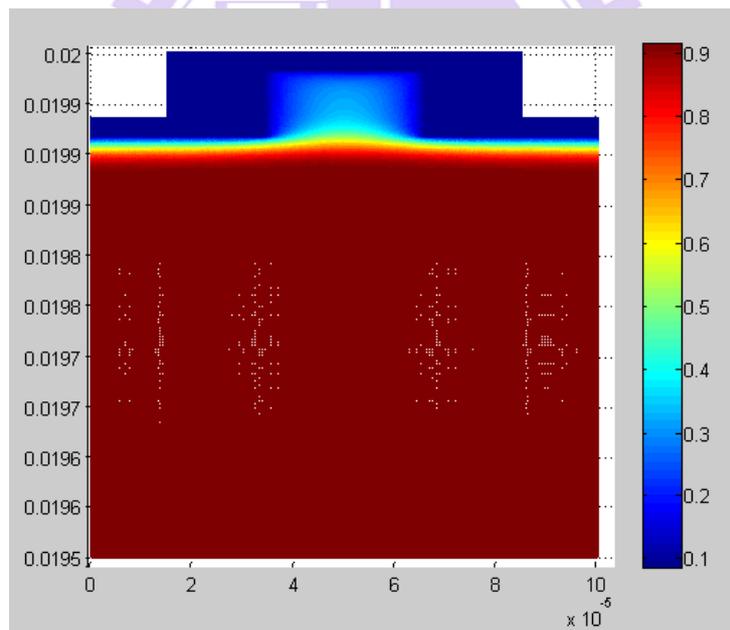


圖 4-3-2 矽奈米柱陣列之導帶分布模擬結果

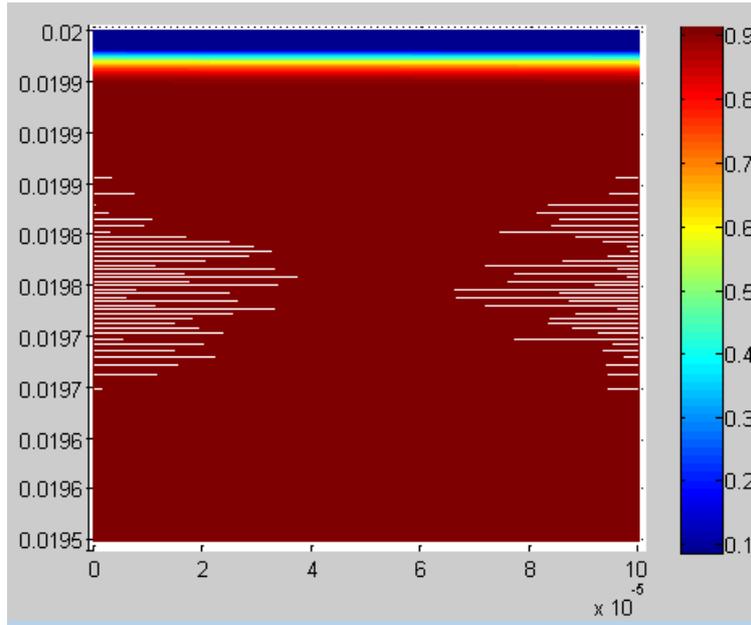


圖 4-3-3 平面矽太陽能電池之導帶分布

圖 4-3-2, 3 是我們透過 2D-DDCC 將矽奈米柱陣列模型建立好之後，所獲得的導帶圖；由這兩張圖可以看到我們的參雜分布不同所形成的電位差以及在元件內的分布形式；為了研究矽奈米柱陣列太陽電池的電學特性，我們進行了以下的模擬：利用 RCWA 計算完兩種結構在 AM1.5G 光譜下半導體材料內的 generation rate 分佈後，我們將光學模擬的結果代入二維電性模擬軟體計算出元件的 I-V 曲線，元件模擬結構如圖 4-3-1 所示，計算過程中只調變少數載子的生命期 τ ，而 τ 會影響少數載子的擴散長度 L ，兩者關係如下

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (4-3-8)$$

因為少數載子的生命期代表著材料本身的品質，我們只改變這個參數是希望驗證

core-shell 的 PN 接面比起傳統平的 PN 接面在材料品質較差時，也就是擴散長度較短時，

元件的光電流以及光電轉換效率相較於平面 PN 接面的增加的程度較多。我們所選擇的擴散

長度從 600nm~10 μ m。

首先模擬元件在不考慮電極復合，極為理想的情形下，只考慮表面復合；IV 結果如圖 4-3-4

所示。

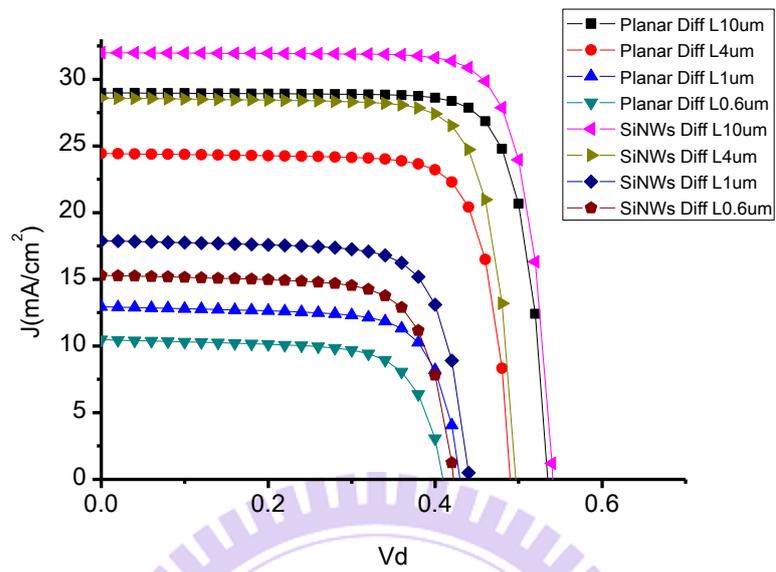


圖 4-3-4 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面於不考慮電極復合時之 IV 曲線

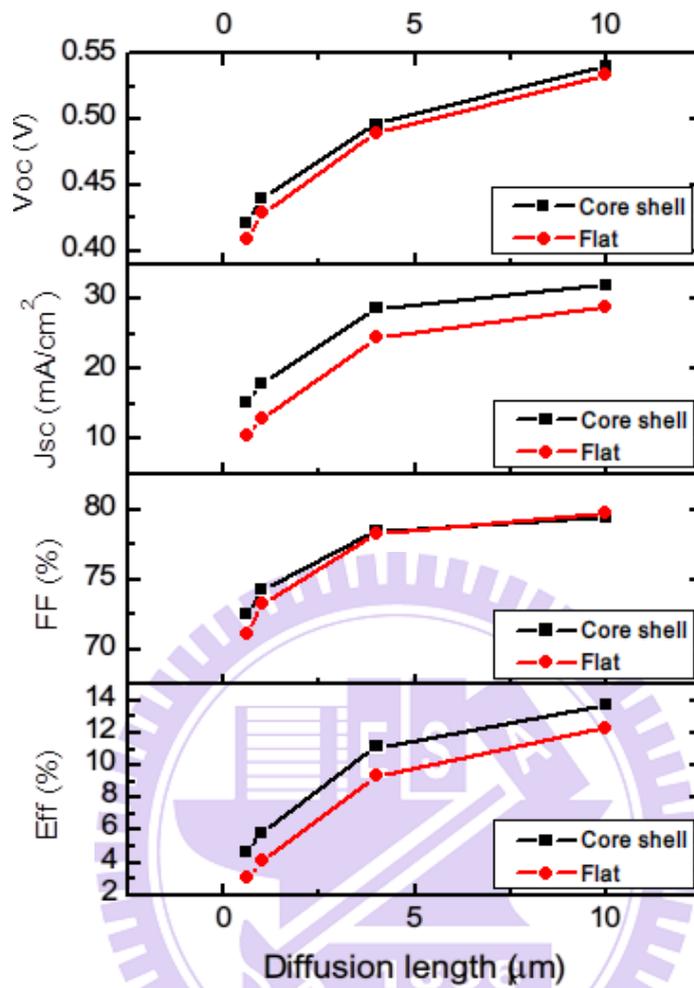


圖 4-3-5 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面於不考慮電極復合時之 IV 特性對擴散長度之比較

可以看到當擴散長度小於基板厚度時，因為少數載子無法到達 PN 接面被內建電場分離之後收集，所以各種 IV 特性包括短路電流、開路電壓、填充因子、以及效率都開始大幅下降。

此處我們著重於矽奈米線陣列對於 IV 特性的增益，所以我們進一步畫出每個擴散長度下的增益因子，如圖 4-3-6 所示。

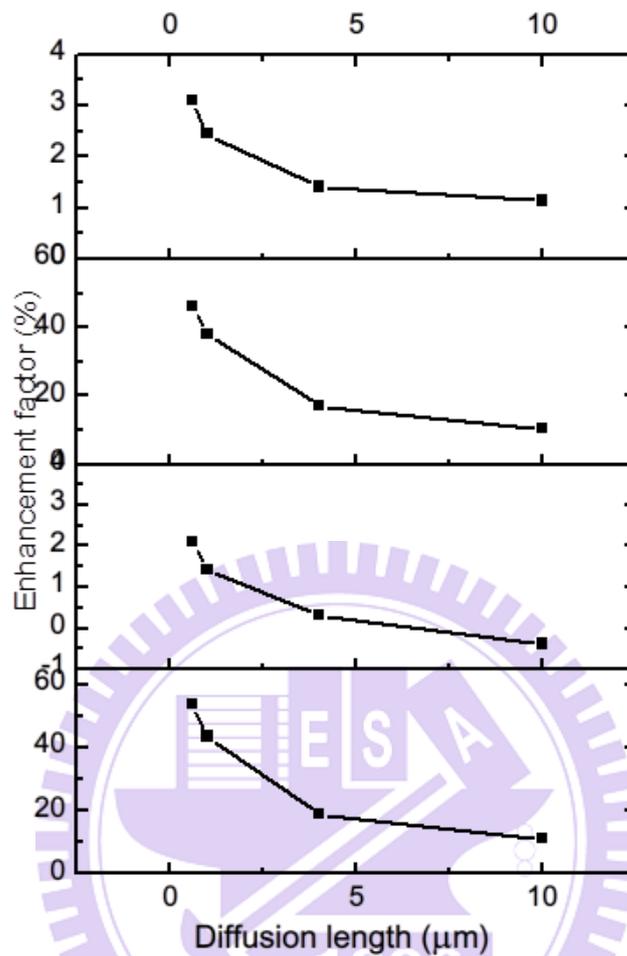


圖 4-3-6 Core-Shell PN 接面相對於平面 PN 接面於不考慮電極復合時的增益因子對擴散長度之作圖

矽奈米柱陣列在擴散長度大於基板厚度時，所能獲得的光電流增益約為 15%，但在擴散長度小於基板厚度時，其增益卻可達到 60%；這是因為 core-shell 的 PN 接面結構可以讓光吸收的方向與載子收集方向垂直，所以產生的電子電洞對擴散長度只需要不到 600nm，即可到達空乏區被 PN 接面的內建電場分離輸出成電流，所以當擴散長度只有 600nm 時，短路電流密度的增益效果相當好；至於未做表面結構平的 PN 接面，由於光吸收的方向與載子收集方向相同，所以需要足夠厚度的材料吸收入射光，但吸收越長波長的入射光所產生的電

子電洞對離 PN 接面就越遠，當吸收光子所產生的少數載子與空乏區的距離超過其擴散長度時，則這些電子電洞對都會因為復合而損失掉，所以當擴散長度只有 600nm 時，短路電流密度相當小；而光電流的下降也直接影響到光電轉換效率，模擬結果也顯示當擴散長度小於 600nm 時，未做表面結構平的 PN 接面比起 core-shell 的 PN 接面，元件效率下降的程度較大，但兩者在一樣的條件下，core-shell 的 PN 接面因為載子收集率較高，所以在少數載子擴散長度短的時候，其增益便相對提升。

接著為了讓模擬的情形更為接近實際元件的特性，我們考慮元件電極的復合效應。電極設計在正面具有 20% 的遮蔽率，背電極則是完整覆蓋元件。模擬結果如圖 4-3-7 所示。趨勢如同前一個模擬結果，當擴散長度小於基板厚度時，因為少數載子無法到達 PN 接面被內建電場分離之後收集，所以各種 IV 特性亦大幅下降，而增益因子也因為提升了載子在擴散長度較短的結構的載子收集效率而較高。

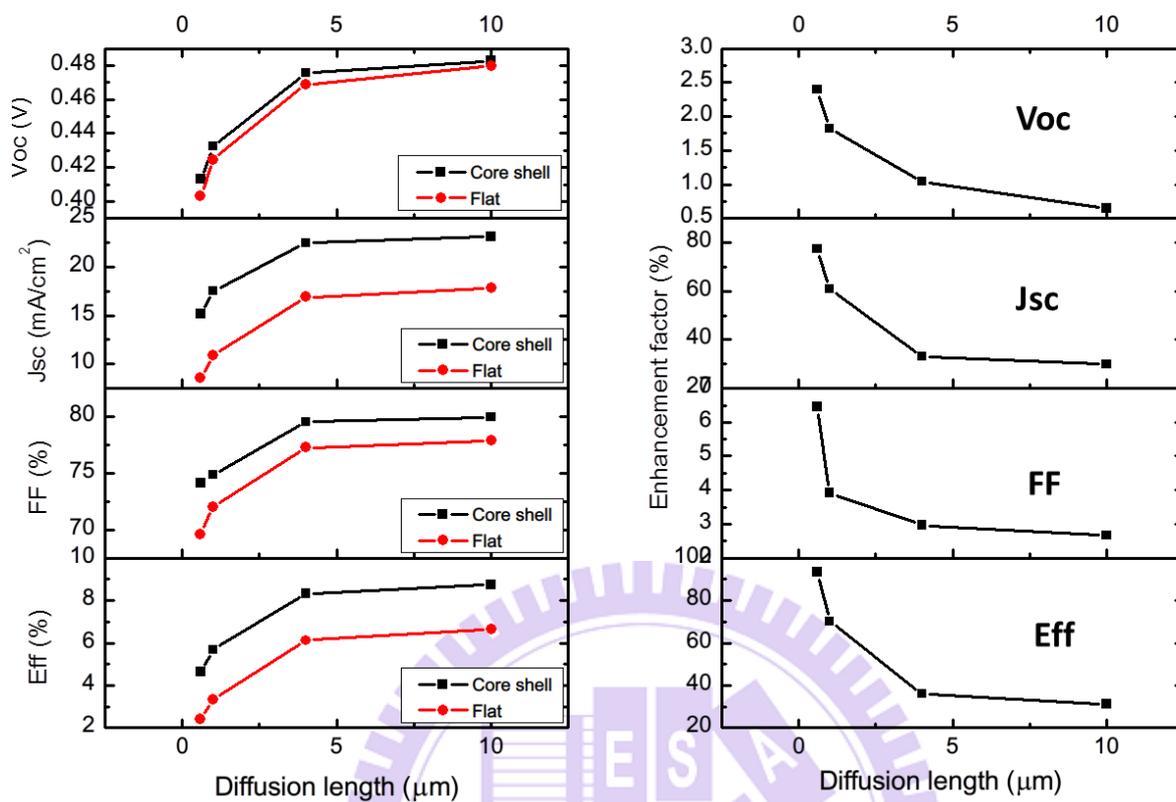


圖 4-3-7 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面之 IV 特性對擴散長度之比較與 Core-Shell PN 接面相對於平面 PN 接面的增益因子對擴散長度之作圖

為了探討元件在不同擴散長度下，內部載子的收集情形；我們在這裡模擬出元件內部量子效率對各種擴散長度之作圖。模擬結果如圖 4-3-8 所示。由模擬結果得知，元件除了在波長 400nm 以外皆會受到擴散長度下降而有著顯著的影響。因此，這裡特別將 400nm 與 500nm 的載子產生率之分布圖繪出以比較其差異。載子分布圖如圖 4-3-9 所示。由圖可知，兩種波長的載子產生率分布有顯著的差異，波長 400nm(圖 4-3-9 左)的載子分布皆聚集在柱狀結構的表面，也因此相當接近內建電場的分布區域，所以此波長下的載子收集率相當高。反觀波長在 500nm 的情形(圖 4-3-9 右)下，載子產生率分布在整個元件內部，無法擴散到內建電場分布區域而被復合的機率也高，因此也造成了量子效率的下降。

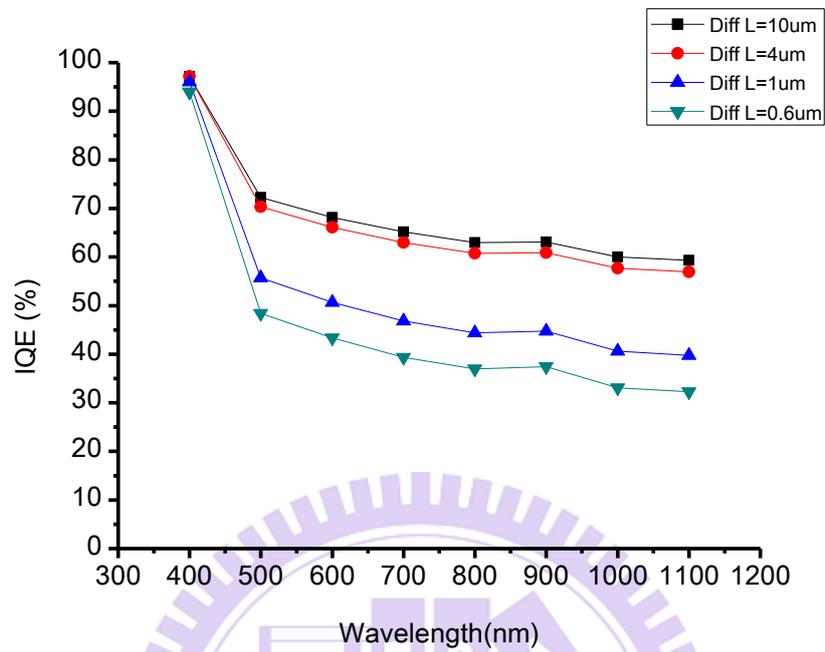


圖 4-3-8 元件的內部量子效率對擴散長度之作圖

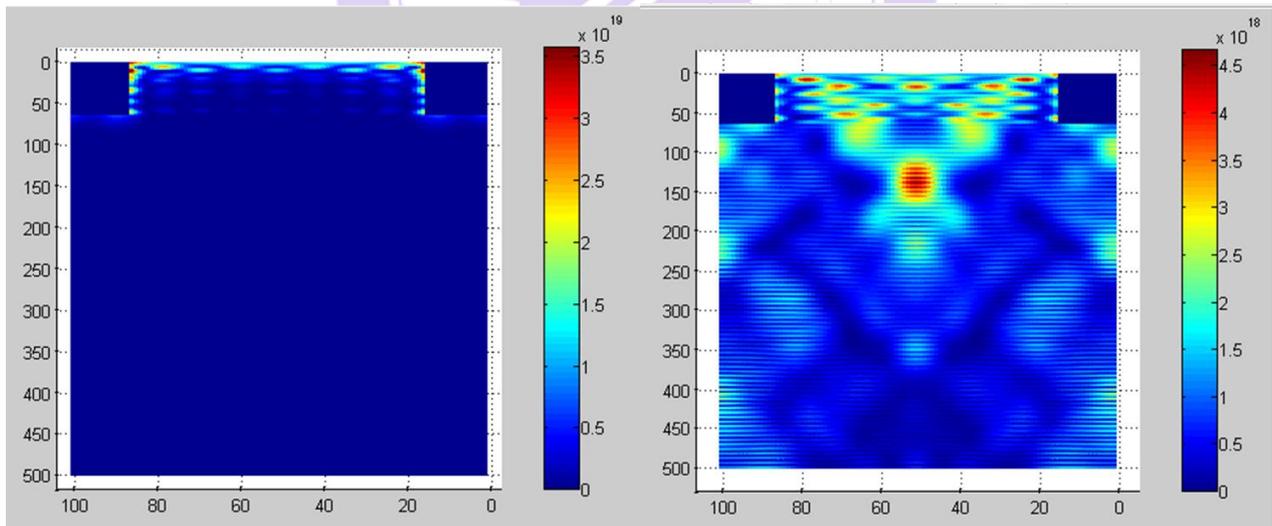


圖 4-3-9 元件內部載子產生率分布，波長 400nm(左)與 500nm(右)

在矽太陽能電池的製程上，為了降低背電極的復合，在前文中提到，在製作上背電極的燒結過程中基極區會形成背向重摻雜電場(back surface field)，此一電場將會有效降低背

表面復合的情形。也因此，我們將更進一步的建立背向重摻雜電場來觀察其效應以及對矽奈米柱陣列增益效果之影響。內部量子效率之模擬結果如圖 4-3-10 所示，在加上背部重摻雜區域之後，由於背電極之復合下降，量子效率在長波長的範圍明顯提升許多。

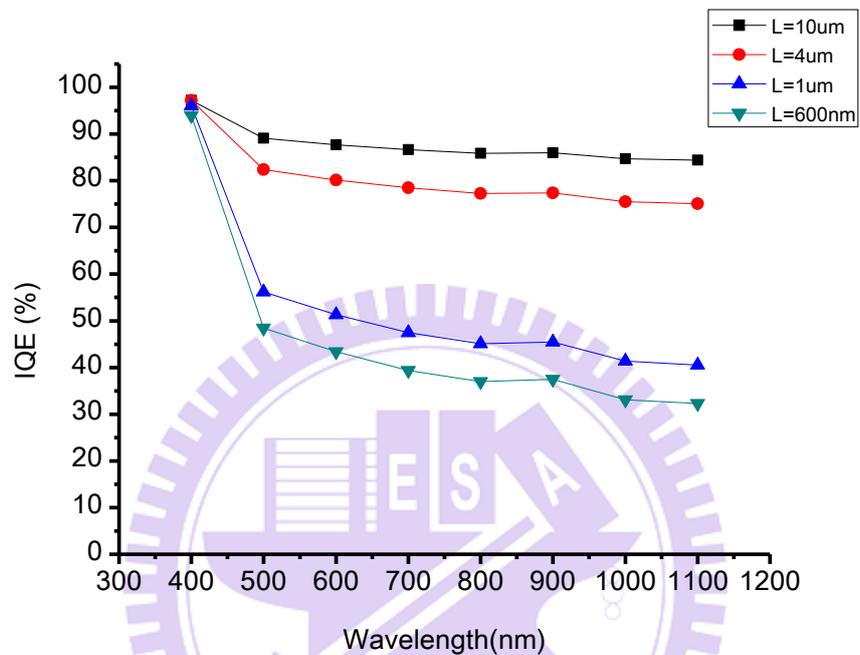


圖 4-3-10 元件的內部量子效率對擴散長度之作圖(背部高參雜情形下)

接著我們利用此結構重複先前之模擬情形，IV 模擬曲線與 IV 特性比較與增益分別在圖 4-3-11, 12。由圖可知，加入背部重參雜結構之後，光電流以及效率均較前者高，不過對於增益效果就比較沒有顯著的提升。

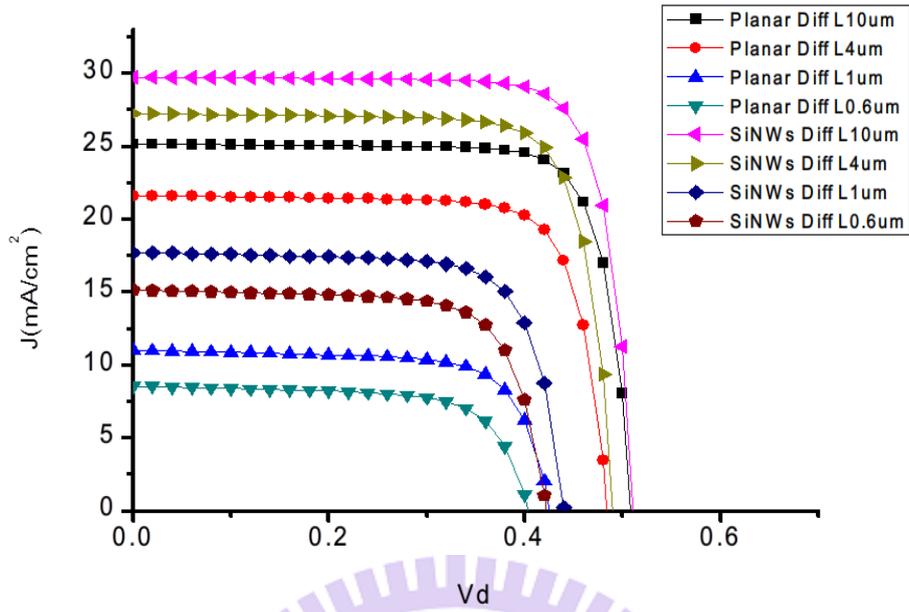


圖 4-3-11 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面於不考慮電極復合時之 IV 曲線

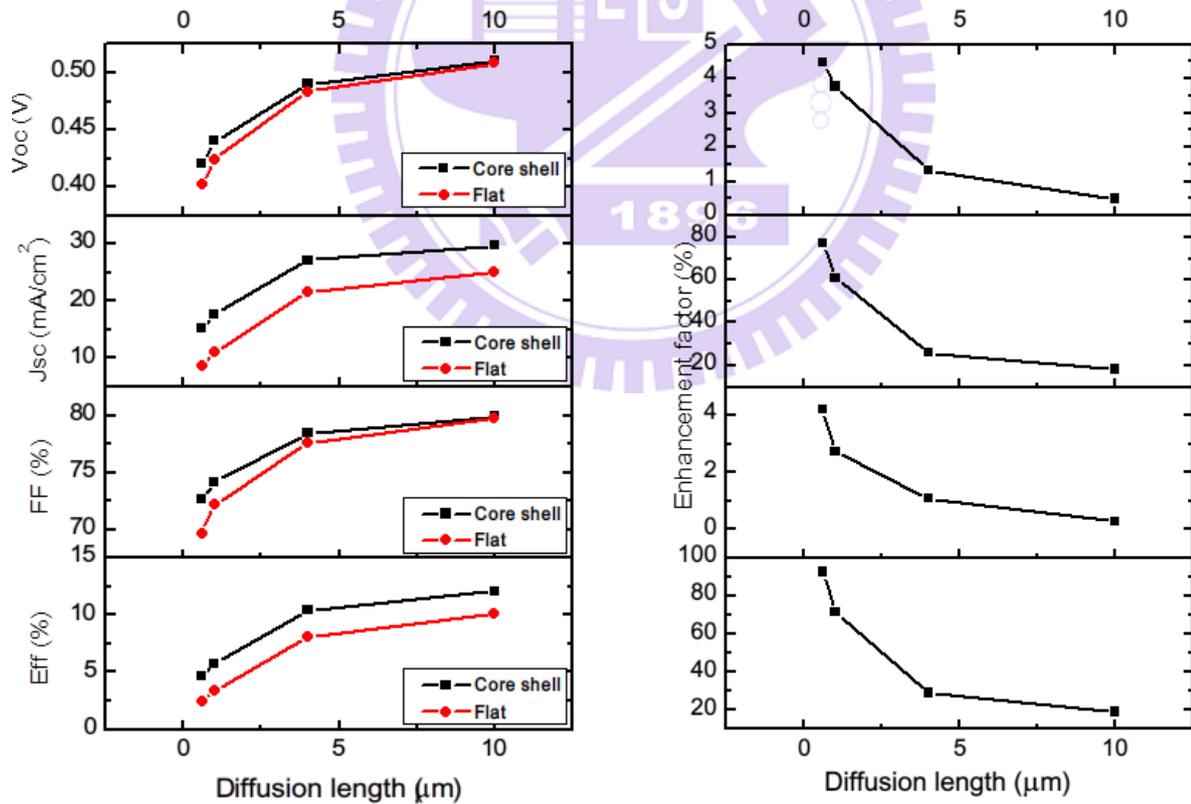


圖 4-3-12 平面 PN 接面與 Core-Shell PN 接面之 IV 特性對擴散長度之比較與 Core-Shell PN

接面相對於平面 PN 接面的增益因子對擴散長度之作圖(背部高參雜情形下)

由以上模擬結果可以推論，將矽奈米線陣列結構製作成 core-shell 的 PN 接面太陽能電池，比起傳統平的 PN 接面太陽能電池，光電轉換效率較不受材料品質的影響，所以適用於品質較低的材料，代表可以進一步降低材料的成本。並且在越差的材料上，矽奈米柱所能發揮的增益效果越強。

但隨著我們將矽奈米柱陣列製作在矽太陽電池上，來提升它的光性與電性，但實驗結果並不如我們想像中的好。在前面章節中提到，藉由表面鈍化的方式來降低表面復合對元件的影響，在我們的製程中可能扮演非常重要的角色。為了節省製作成本，我們藉由模擬的方式調變表面復合速率的大小，來研究表面復合速率對於矽奈米柱陣列的增益效果影響。我們沿用圖 4-3-12 的結構，調變表面復合速率的大小，從 100cm/s ~ 10^8cm/s ，觀察此結構在不同擴散長度下，光電流的增益變化。模擬結果如圖 4-3-13 所示。

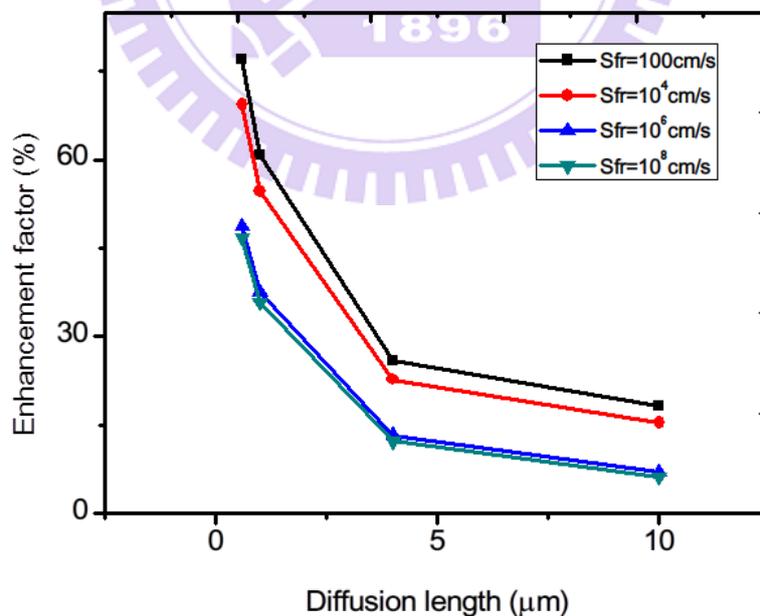
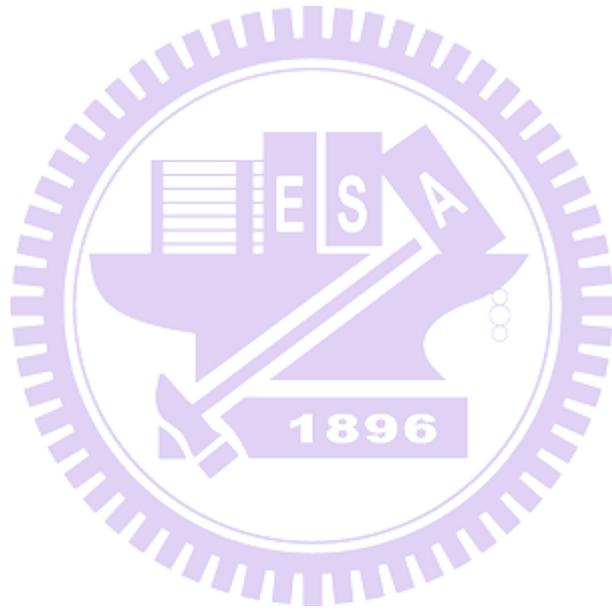


圖 4-3-13 光電流的增益因子對擴散長度在不同表面復合速率下之作圖(背部高參雜情形下)

由上圖我們可以觀察到：雖然光電流的增益因子會隨著擴散長度變小而增加；然而當表面鈍化效果較差的時候，表面復合速率隨之提升；越大的表面復合速率使得增益因子在短擴散長度時的提升相當有限。換言之，表面復合越大，矽奈米柱陣列所能提供的 IV 特性增益就會被限制住；也因此，如何利用表面鈍化的方式來大幅降低表面復合將會是矽奈米柱陣列結構在製程上一個相當大的挑戰與課題。



第五章 矽奈米柱陣列在有機混合太陽電池之應用

5-1 混合有機太陽電池製程

在第一章中，我們已說明結合有機與無機半導體的優勢所在，本章直接進入製程部分；

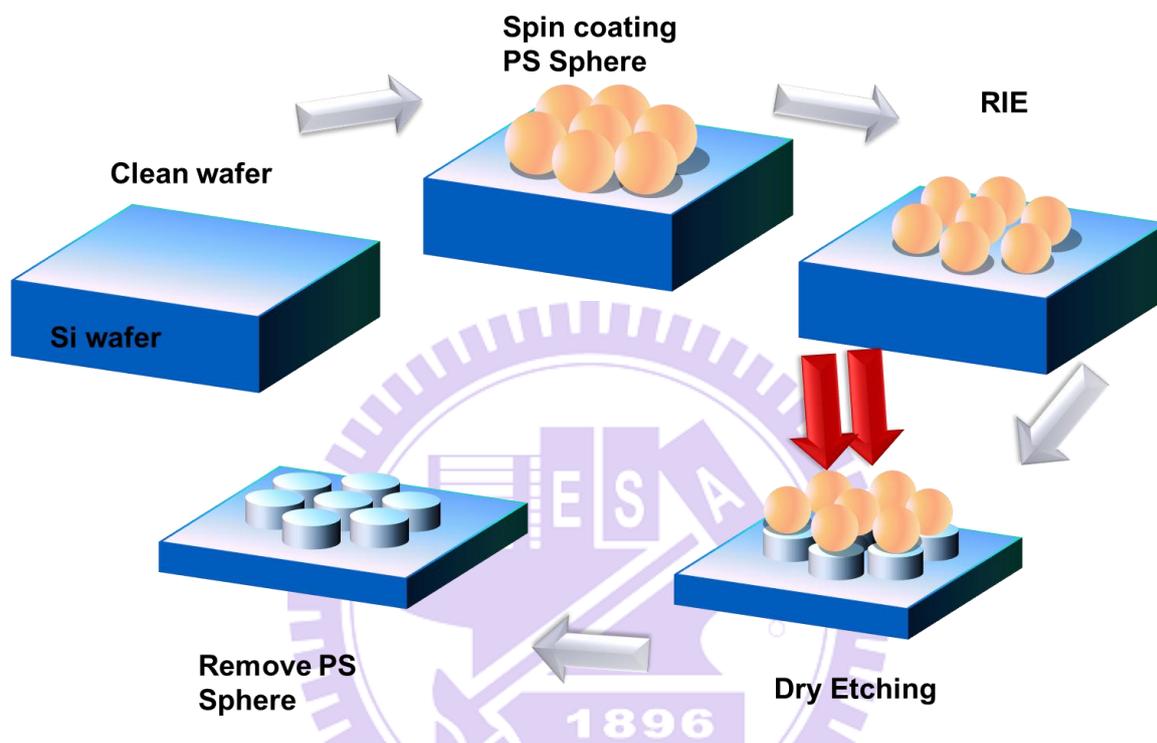


圖 5-1-1 矽奈米柱陣列製程

我們首先在矽基板上旋塗聚苯乙烯次微米球，將濃度 10 wt% 的聚苯乙烯次微米球與水的懸浮液以 1:1 的比例跟酒精混合，在震盪均勻之後以微量滴管吸取適量混合溶液滴到以氧電漿處理過的親水性氮化矽薄膜上，先利用 spin coater 施以 5 秒 500 rpm 以及 20 秒 2000 rpm 兩段式的轉速，再將次微米球薄膜轉移至樣品，以感應式耦合電漿系統對聚苯乙烯次微米球進行反應式離子蝕刻，反應氣體為 CHF_3 及 O_2 ，藉由調整氣體流量 (sccm)、RF 功率、腔體壓力以及蝕刻反應時間控制次微米球球徑大小。接著利用乾蝕刻，以縮小過的聚苯乙烯次微米球當作遮罩，控制蝕刻時間以蝕刻出想要的結構。最後移除聚苯乙烯次微米球，矽奈米柱陣列便完成了。此種蝕刻方式的優點在於能夠精準控制矽奈米柱陣列的尺度，藉此調變結構參數。圖 5-1-2 為以乾蝕刻方式製作的矽奈米線陣列 SEM 圖。

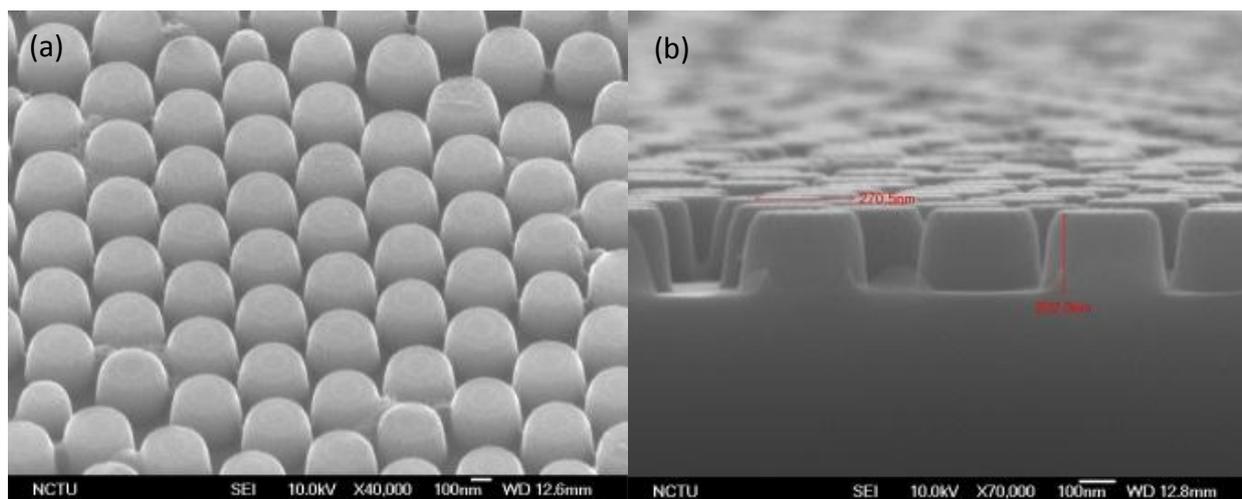


圖 5-1-2 利用乾蝕刻法所製作的矽奈米線陣列結構

(a)45 度角俯視結構圖(b)90 度角側視圖

接著我們進行混合有機太陽電池之製程：流程圖如圖 5-1-3 所示，首先我們使用高導電度的水溶液 PEDOT:PSS 作為我們的有機材料，型號為(Clevios PH1000)，加入重量百分比濃度 5%的 DMSO(dimethyl sulfoxide)提升其導電性，並且為了確保溶液可均勻塗布在矽基板表面，我們加入重量百分比濃度 0.2%的乙二醇月桂酸酯(hexaethylene glycol monod-odecyl ether (C12E5)) 作為介面活性劑。接著，我們將均勻混合的溶液滴在製作好結構的矽奈米柱陣列上，等待一分鐘之後以 8000 轉/秒旋塗；接著在加熱板上以攝氏 115 度進行退火 10 分鐘，再以熱蒸鍍方式鍍上鋁背電極以及銀網柵作為正電極，混合有機太陽電池製程便完成了。

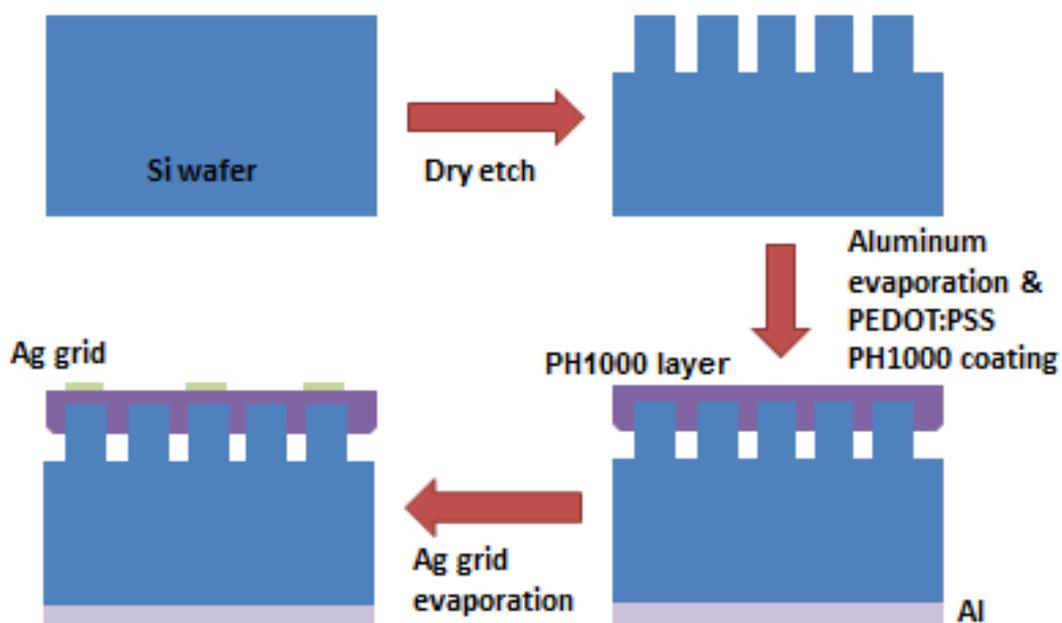


圖 5-1-3 混合有機太陽電池製作過程

5-2 元件之光電轉換效率以及外部量子效率量測結果與分析

為了建立量測的基準，我們首先在平面矽晶圓上進行我們的混合太陽電池製程作為對照組，以相同製程在未作結構之矽基板上旋塗 PEDOT:PSS，接著分別使用三種不同深度的乾蝕刻矽奈米柱陣列結構製作混合有機太陽電池。實驗結果在表 5-1 中。

深度	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
400nm	0.41	25.3	50.30	5.17
500nm	0.33	26.7	48.26	4.24
600nm	0.31	27.6	43.35	3.75
600nm/DRE20s	0.39	28.8	55.25	6.13
Planar	0.52	23.2	42.79	5.22

表 5-1 矽奈米柱陣列混合有機太陽電池效率表

由表 5-1，平面矽基板搭配 PEDOT:PSS 溶液製作而成的太陽電池轉換效率可達 5.22%，而旋塗之後的厚度由圖 5-2-1 的 SEM 圖可以看出約為 36nm；而三種深度分別為 400，500，600nm 的矽奈米柱陣列的效率分別為 5.17%，4.24%、3.75%；隨著深度越深，矽奈米柱陣列形成的抗反射效果越好，因此短路電流有所提升；然而在深度加深的結構中，乾蝕刻過程中造成的表面缺陷也隨之增加，因此表面復合造成開路電壓以及填充因子的下降，導致效率的低落。因此，我們將實驗組增加一組，在乾蝕刻結束移除奈米小球之後，將矽奈米線陣列利用濕蝕刻的方式移除表面缺陷；之後再將此組樣品進行旋塗上 PEDOT:PSS 的動作。藉由移除表面缺陷，我們可將元件的開路電壓提升至 0.38V，填充因子提升至效率提升至 55.25%。這兩個 IV 特性的提升，使得元件整體效率可達到 6.13%，相較於平面結構的元件有 17%的提升。除此之外，我們針對深度 600nm 的矽奈米柱陣列以及平面的元件，進行外部量子效率的量測，結果如圖 5-2-4；在短波長的部分，有經過表面處理的元件在短波長部分的 EQE 較高，證明其表面復合速率被有效的降低了，也因此元件的效率可獲得有效的提升。

我們使用乾蝕刻這種可精密調控矽奈米柱尺度的方式製作出矽奈米柱陣列，並且成功的將它應用在有機混合太陽電池製程中；相較於平面無結構的有機混合太陽電池，經過表面缺陷處理的元件將可提升 17%的轉換效率，若將結構進一步搭配模擬的最佳化結果，定可再進一步提升元件效率。

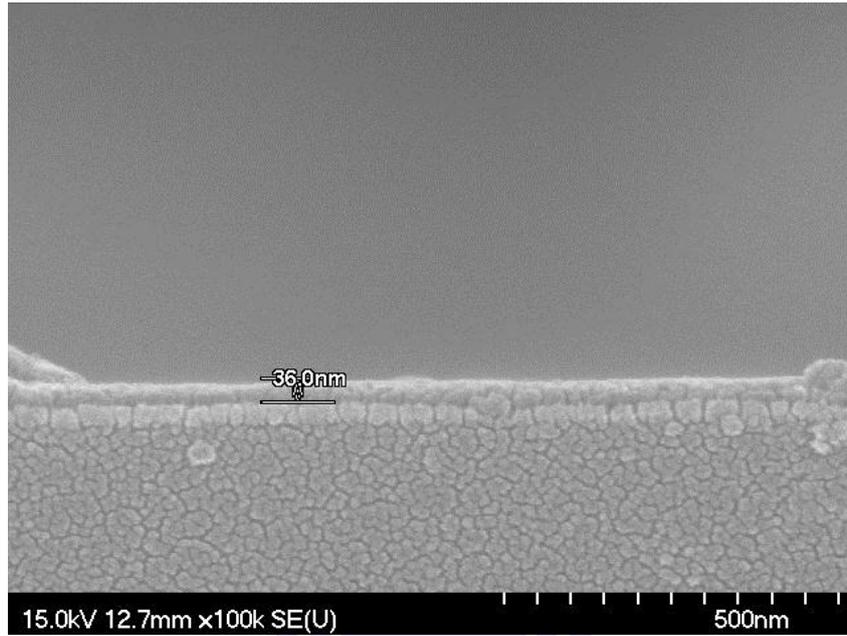


圖 5-2-1 平面結構之混合太陽電池之 SEM 圖

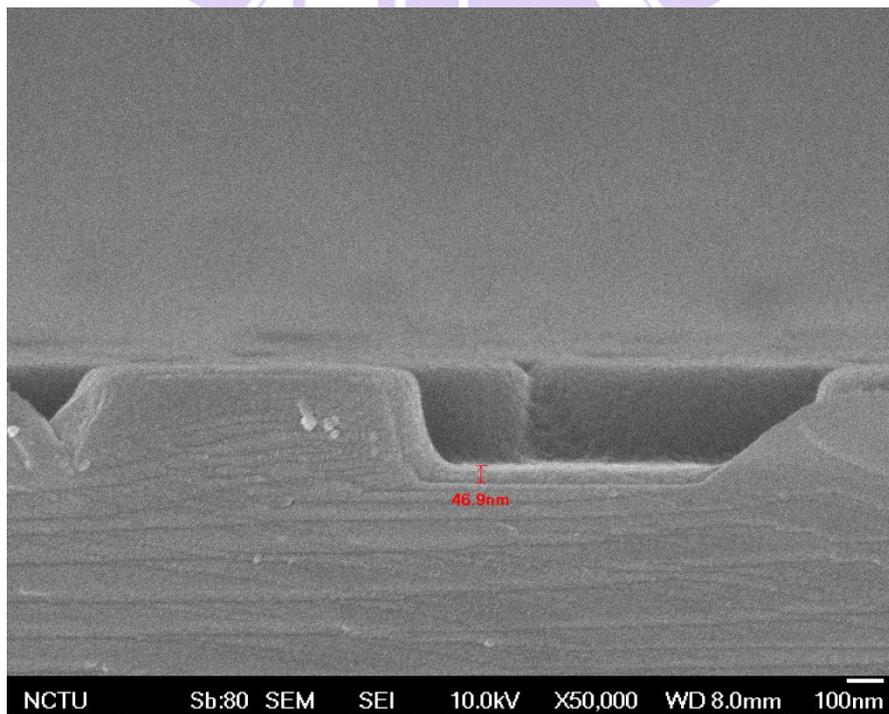


圖 5-2-2 矽奈米柱陣列結構深度為 400nm 之混合太陽電池之 SEM 圖

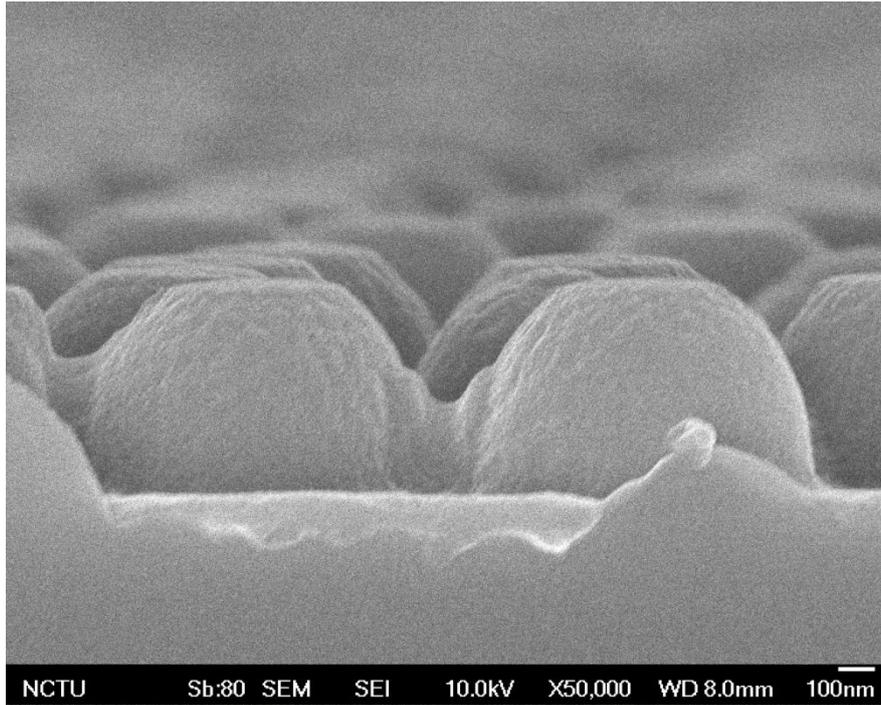


圖 5-2-3 矽奈米柱陣列結構深度為 600nm 之混合太陽電池之 SEM 圖

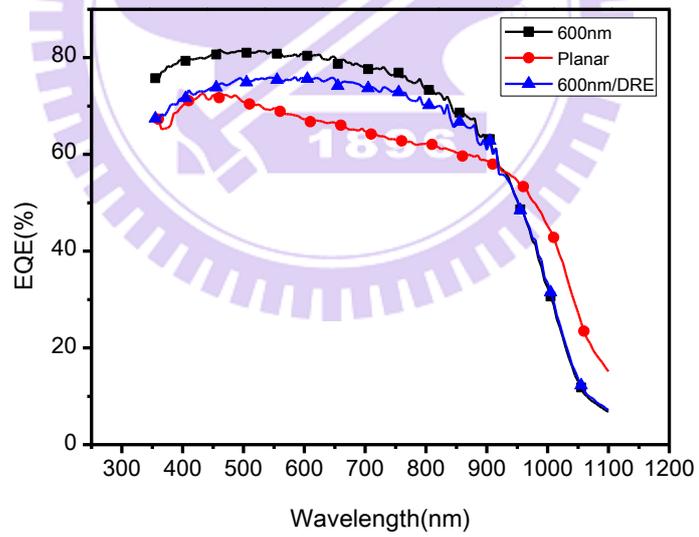


圖 5-2-4 矽奈米柱陣列有機混合太陽電池與平面結構之外部量子效率(EQE)

第六章 總結與未來展望

本論文最主要的研究目的為將矽奈米線陣列結構應用於光伏元件，希望藉此達到降低成本、提高效率的目標，我們成功利用旋塗法搭配奈米球微影術這種大面積、便宜又快速的方法，加上非等向性金屬輔助化學蝕刻法達到對矽奈米線陣列結構大小的良好控制，並從反射率量測中驗證該結構具有寬頻譜與廣角度的抗反射能力，並且使用 RCWA 的方式來將矽奈米柱陣列應用在厚矽基板與薄矽基板的光學特性進行最佳化，發現矽奈米柱陣列的增益效果隨著矽晶圓的厚度減少而增加。之後將矽奈米線陣列結構應用於太陽能電池，試圖提升元件的單位面積光電轉換效率，達到提高效率的訴求，儘管矽奈米線陣列太陽能電池的抗反射能力增加，提升元件對於入射光的吸收量，但因為蝕刻造成表面復合速率過高，表面復合的損失與光性上的改善互相抵銷，導致元件光電轉換效率無法提升；我們利用 RCWA 計算出矽奈米線陣列太陽電池在 AM1.5G 光照下的載子產生率，並且建立矽奈米柱陣列太陽電池的電學特性模型。利用 2D-DDCC 二維電性模擬軟體來模擬太陽電池在不同摻雜輪廓下的表現，比較傳統平的 PN 接面與 core-shell 的 PN 接面，在不同擴散長度下元件光電轉換效率的變化及計算增益因子，由模擬結果可以推論將矽奈米線陣列結構製作成 core-shell 的 PN 接面太陽電池，比起傳統平的 PN 接面太陽電池的確較能提升少數載子擴散長度較短之元件的效率，所以適用於品質較低的材料，這代表可以大幅降低材料花費，達到降低成本的訴求。我們同時研究了在表面復合大幅升高的情況下，矽奈米柱所能提供的增益變化情形，因此發現到表面復合會限制矽奈米柱陣列的效果。也因此理想的表面鈍化處理方法來降低表面復合將是發展高效率、低成本矽奈米線陣列太陽能電池的關鍵要素。

最後我們使用乾蝕刻這種可精密調控矽奈米柱尺度的方式製作出矽奈米柱陣列，並且成功的將它應用在有機混合太陽電池製程中；相較於平面無結構的有機混合太陽電池，經過表面缺陷處理的元件將可提升 17% 的轉換效率，若將結構進一步搭配模擬的最佳化結果，定可再進一步提升元件效率。

參考文獻

- [1] M. A. Green, “*Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*”, Springer-Verlag, 1-3, (2003).
- [2] M.A. Green, K. Emery, H. Yoshihiro, W. Wilhelm, “Solar Cell Efficiency Tables v.33”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 17, 85-94, (2009).
- [3] 戴寶通, 鄭晃忠, et al., “太陽能電池技術手冊”, 1 ed., 台灣電子材料與元件協會, (1998).
- [4] 林明獻, “太陽能電池技術入門”, 2 ed., 全華圖書股份有限公司, (1998).
- [5] 黃惠良, et al., “太陽電池”, 1 ed., 五南圖書出版股份有限公司, (1998).
- [6] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, “16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell”, *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 995-1000, (2001).
- [7] <http://www.greentechmedia.com/articles/read/stealthyalta-devices-next-gen-pv-challenging-the-status-quo/>
- [8] Y. Masafumi, “III-V compound multi-junction solar cells: present and Future”, *Solar energy materials and solar cells*, 75, 261-269, (2003).
- [9] M.A. Green, K. Emery, H. Yoshihiro, W. Warta, “Solar cell efficiency tables v.37”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 19, 84-92, (2011).
- [10] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, F. Ferrazza, “19.8% efficient ‘honeycomb’ textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells”, *Applied Physics Letters*, 73, 1991-1993, (1998).
- [11] M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama, M. Tanaka, “Obtaining a Higher V_{oc} in HIT Cells”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 13, 481-488, (2005).
- [12] T. Matsuyama, K. Wakisaka, M. Kameda, M. Tanaka, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano,

- Y. Kishi, Y. Kuwano, "Preparation of High-Quality n-Type Poly-Si Films by the Solid Phase Crystallization (SPC) Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2327-2331, (1990).
- [13] I. Yasuaki, N. Atsushi, U. Yukiharu, F. Takashi, "Polycrystalline Silicon Thin Film for Solar Cells Utilizing Aluminum Induced Crystallization Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 877-881, (2004).
- [14] K. Yamamoto, A. Nakajima, T. Suzuki, M. Yoshimi, H. Nishio, M. Izurnina, "Thin-film polycrystalline Si solar cell on glass substrate fabricated by a novel low temperature process", *Photovoltaic Specialists Conference*, **2**, 1575-1578, (1994).
- [15] T. Toshihiko, O. Hiroaki, "Structural and electrical studies of plasma-deposited polycrystalline silicon thin-films for photovoltaic application", *Solar Energy*, **80**, 658-666, (2006).
- [16] *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*; Brabec, C., Scherf, U., Dyakonov, V., Eds.; Wiley-VCH: New York, NY, USA, 2008.
- [17] Bredas, J.L.; Norton, J.E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Acc. Chem. Res.* 2009, **42**, 1691 - 1699.
- [18] Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N.S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* 2007, **107**, 1324 - 1338.
- [19] Kim, J.Y.; Lee, K.; Coates, N.E.; Moses, D.; Nguyen, T.Q.; Dante, M.; Heeger, A.J. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science* 2007, **317**, 222 - 225.

- [20] Kim, K. ; Liu, J. ; Namboothiry, M.A.G. ; Carroll, D.L. Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 163511.
- [21] Gratzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C* 2003, 4, 145 - 153.
- [22] Boucle, J. ; Ravirajan, P. ; Nelson, J. Hybrid polymer-metal oxide thin films for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 3141 - 3153.
- [23] Gledhill, S.E. ; Scott, B. ; Gregg, B.A. Organic and nano-structured composite photovoltaics: An overview. *J. Mater. Res.* 2005, 20, 3167 - 3179.
- [24] McGehee, M.D. Nanostructured organic-inorganic hybrid solar cells. *Mater. Res. Soc. Bull.* 2009, 34, 95 - 100.
- [25] Huynh, W.U. ; Dittmer, J.J. ; Alivisatos, A.P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science* 2002, 295, 2425 - 2427.
- [26] Sailor, M.J. ; Ginsburg, E.J. ; Gorman, C.B. ; Kumar, A. ; Grubbs, R.H. ; Lewis, N.S. Thin films of n-Si/Poly-(CH₃)₃Si-cyclooctatetraene: conducting-polymer solar cells and layered structures. *Science* 1990, 249, 1146 - 1149.
- [27] Ozaki, M. ; Peebles, D.L. ; Weinberger, B.R. ; Chiang, C.K. ; Gau, S.C. ; Heeger, A.J. ; McDiarmid, A.G. Junction formation with pure and doped polyacetylene. *Appl. Phys. Lett.* 1979, 35, 83 - 85.
- [28] Matsumoto, Y. ; Estrada, M. ; Nolasco, J.C. Performance of P3HT/c-Si hybrid solar cell. In Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, CA, USA, May 2008.
- [29] Bi, H. ; LaPierre, R.R. A GaAs nanowire/P3HT hybrid photovoltaic device. *Nanotechnology* 2009, 20, 465205.
- [30] Kuo, C.Y. ; Gau, C. Arrangement of band structure for organic-inorganic

- photovoltaics embedded with silicon nanowire arrays grown on indium tin oxide glass. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 053302.
- [31] Jeffery L. Gray, “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering: The Physics of the Solar Cell*”, John Wiley & Sons, 61-111, (2003).
- [32] S. M. Sze, Kwok. K. Ng, “*Physics of semiconductor Devices*”, John Wiley & Sons, 719-741, (2007).
- [33] K. Emery, “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering: Measurement and Characterization of Solar Cells and Modules*”, John Wiley & Sons, 701-752, (2003).
- [34] Z. Huang, H. Fang, J. Zhu, “Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter Length and Density”, *Adv. Mater.*, **19**, 744-748, (2007).
- [35] Z. P. Huang, N. Geyer¹, P. Werner¹, Johannes de Boor¹, Ulrich Gösele¹, “Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review”, **23**, 285-308, (2011).
- [36] H. F. Li, J. Rui, C. Chen, X. Zhao, W. C. Ding, Y. L. Meng, D. Q. Wu, X. Y. Liu, T. C. Ye, “Influence of nanowires length on performance of crystalline silicon solar cell”, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 15116, (2011).
- [37] S. K. Srivastava, D. Kumar, P. K. Singh, M. Kar, V. K. Kumar, M. Husain, “Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, 1506-1511, (2010).
- [38] C. Chen, Rui Jia, H. H. Yue, H. F. Li, X. Y. Liu, D. Q. Wu, W.C. Ding, T. C. Ye, S. Ya Kasai, Hashizume Tamotsu, J. H. Chu, S. L. Wang, “Silicon nanowire-array-textured solar cells for photovoltaic application”, *J. Appl. Phys.* **108**, 094318-094318-5, (2010).
- [39] C. Chen, Rui Jia, H. H. Yue, H. F. Li, X. Y. Liu, T. C. Ye, Seiya Kasai, Hashizume Tamotsu, N. J. Wu, S. L. Wang, J. H. Chu, B. S. Xu, “Silicon nanostructure

solar cells with excellent photon harvesting” J. Vac. Sci. Technol. B, **29**, 021014-021014-6, (2011).

