

國立交通大學
光電工程學系碩士班
碩士論文

砷化鎵基混合式異質接面太陽電池
Gallium Arsenide Based Heterojunction
Hybrid Solar Cells

研究生：潘懷德
指導教授：余沛慈教授
朱治偉教授

中華民國一〇二年八月

砷化鎵基混合式異質接面太陽電池

Gallium Arsenide Based Heterojunction Hybrid Solar Cells

研究生：潘懷德

Student: Huai-Te, Pan

指導教授：余沛慈教授

Advisor: Prof. Peichen Yu

朱治偉教授

Prof. Chih-Wei Chu



中華民國一〇二年八月

砷化鎵基混合式異質介面太陽電池

研究生：潘懷德

指導教授：余沛慈 教授
朱治偉 教授

國立交通大學光電工程學系碩士班

摘要

原油價格節節攀升吹響能源危機的號角，而太陽電池已成為各項綠色能源的要角之一。為了降低原料與製程成本，有機導電高分子材料搭配無機半導體之混合式太陽電池成為近年新興研究主題。砷化鎵由於其直接能隙(direct bandgap)所帶來的高光吸收特性以及材料本身具有的高電子遷移率(electron mobility)之電學特性，因此本論文採用砷化鎵取代矽作為基板來製作有機/無機混合式太陽電池。根據一維電性模擬軟體分析結果，在同樣的材料表面與內部缺陷濃度情況下，因為能帶匹配(band alignment)較合適，砷化鎵基元件之開路電壓較高，又因能隙較大所致吸收截止波長較短，故短路電流較低，效率則預期比矽基效率高。依據太陽電池設計原理，基板的摻雜濃度應要較低使空乏區寬度較大以利載子收集。但砷化鎵晶圓的摻雜濃度普遍較難低於 10^{17}cm^{-3} ，因此我們以 MOCVD 成長緩衝層和低摻雜(10^{16}cm^{-3})的吸收層，元件各項電學特性有顯著提升，效率平均達到 6.6%，是原先以晶圓製作元件的 203%。正電極圖案為條狀與柵狀相連接，故遮蔽率是主導入光量和載子傳輸的重要參數，平面元件經過優化後得出當遮蔽率接近 14% 時(柵狀部分每根寬度 $60\mu\text{m}$)可以達到最高效率 7.66%。此外，針對平面元件內部電性也進行了模擬分析。為進一步提升效率，我們蝕刻表面奈米結構，期望藉由降低正面反射率以增加光吸收。由於非等向性蝕刻與準確控制表面形貌之需求而選擇乾蝕刻，利用聚苯乙烯奈米小球自組裝微影技術，使小球單層排列於基板表面，接著進行兩階段反應式離子蝕刻(Reactive Ion Etching, RIE)。第一階段為縮球，預留奈米柱間距與控制頂部形狀；第二階段為砷化鎵蝕刻，主要決定奈米柱長度。雖有進行損傷移除蝕刻(Damage Removal Etching, DRE)，但殘存的缺陷與增大的表面積和傳輸路徑仍使元件開路電壓略微下降，不過短路電流平均提升 33%，效率最高能可達到 7.74%。

Gallium Arsenide Based Heterojunction Hybrid Solar Cells

Student: Huai-Te, Pan

Advisors: Prof. Peichen Yu
Prof. Chih-Wei, Chu

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

Abstract

The price of crude oil climbs progressively, which winds the horn of energy crisis. Photovoltaics have been one of the critical roles in various green energies. In order to reduce raw material and fabrication cost, hybrid solar cells combining organic conductive polymers and inorganic semiconductors have become rising topic in recent years. Due to the properties of direct energy gap and high electron mobility, GaAs has high absorption coefficient in visible wavelengths and good carrier transport characteristics. In this work, we substitute GaAs for Si to fabricate organic/inorganic hybrid devices. According to the analysis of one-dimensional simulation, at the same surface and bulk defect level, the open-circuit voltage of GaAs-based cell is larger, but the short-circuit current density is lower because of proper band alignment and larger bandgap resulting in shorter cut-off wavelength of absorption spectrum respectively. It is expected that the cell performance would exceed Si-based one. In conventional solar cell design, base doping should be lower in order that the width of depletion region on base side would lengthen, which is beneficial for carrier collection. Generally, doping concentration of GaAs wafer is hard to be manufactured below 10^{17}cm^{-3} , therefore we grow buffer layer and low-doped(10^{16}cm^{-3}) absorber by MOCVD. All electrical properties are enhanced, and average efficiency achieves 6.6%, which is 203% of the one without these epilayers. The pattern of top contact is composed of one bar and several grids connected together, so the shading ratio is a significant parameter that dominates the amount of incident light and the condition of carrier transport. Optimized planar devices with shading ratio around 14% (60 μm width of grid) can reach a high efficiency of 7.66%. In addition, we perform simulations for planar devices to analyze the internal electrical properties. For further cell performance improvement, we etch nanostructure on front surface to reduce reflectance and increase light absorption. Preferring anisotropic etching and precise morphology control, we choose dry etching method. By use of self-assembly polystyrene nanosphere lithography technique, monolayer of nanospheres is deposited on substrate, followed by two stages of reactive ion etching. First step is to shrink spheres, reserving the spacing among nanorods and controlling the upper part morphology of nanorods. Second step is GaAs etching, dominating the length of nanorods. Although damage removal etching is performed, residual defects and enlarged surface area slightly lower the Voc. However, compared to planar devices, the average Jsc enhances 33%, leading to the highest efficiency of 7.74%.

誌謝

能夠完成這份碩士論文首當感謝余沛慈老師兩年多的指導與建議，從做 OPC 專題到矽基、砷化鎵基混合式元件，一路以來的諄諄教誨以及適時的鼓勵使我獲益良多，不僅在學識上有所增長，工作態度的培養和獨立解決問題的能力也有長足進步。同時感謝老師補助經費讓我有機會到美國坦帕參加 PVSC，我想那段經歷是即便未來有錢有閒也未必能夠換來的回憶。謝謝口試委員們撥冗審閱我的論文並在口試時提供寶貴的建議。

再來感謝帶我專題的跑哥，讓我在大四有畢業壓力的同時能抽空學習尖端領域的知識。十分感恩教我製程機台的峰瑜、柏瑜學長，若沒有你們悉心的訓練和傳承，我就無法獨立完成這些實驗，更不會有這篇碩論誕生。也謝謝很照顧我們的 Gibu 學長、家華學長和阿光學長，你們不時的指導、建議與關心是我們這些學弟在實驗室溫暖的泉源。

至於同屆的戰友，謝謝你們！兩年來的點點滴滴，不是三言兩語可以道盡。那些屬於我們共同的快樂、痛苦、辛酸、憤怒，我會收藏好加點鹽醃起來風乾、老的時候下... 阿~不是 XD 大師兄，謝謝你曾給過我的協助與關心，它們都點滴在我心頭！能和你當六年同學緣份實在不淺呢~祝你和阿 J 能長長久久喔！建瑯葛格，謝謝你都揪我運動、陪我吃飯聊天拍照跑步泡 SPA，也是因為你我才有機會認識蔡承晏和彰師的朋友們。老虎兒~今年生日只有你記得我，真的宇宙無敵超級感動，謝謝你！兩年來聊過的天、嘴過的砲、談過的心有好多好多，祝你早日覓得良緣喔~炳樞，謝謝你曾給的中肯建議，無論是實驗上、感情上、學業上或是人生上，有些還真的是不能同意你更多了！另外，也謝謝曾教過我製程機台的不阿、科比、阿 J、小強，讓我能順利完成考核和實驗。

感謝我的趴呢揚越從碩一分組後便陪我一起做實驗，成為實驗室中唯二能不用單打獨鬥的人。一路以來的風風雨雨、辛酸血淚、嘻笑打鬧雖不知能在我們彼此心中留痕多久時間，但至少這些已成回憶的事都曾發生過、上演過，我十分感激與珍惜與你共事的這段光景。願你畢業後能有份適合自己的工作與很好的工作夥伴。

接著要來感謝這些窩心的「細漢仔」們啦！瑋笙，謝謝你幫過我或揚越許多忙，讓我們平常趕大咪和最後忙口試時能減輕些負擔，也感謝你和我一起去拍照又願意聽我講鐵道的種種。Kevin~雖然同為 hybrid 組，但直到最近才因為你確定要接我的工作而有更多相處時間，謝謝你一貫的「打招呼」方式讓我就算心情不好也無法抗拒，也感謝你有時溫暖的問候和關心。書丞~雖然你不是我帶的學弟卻跟我這麼麻吉，謝謝你帶給我的歡樂回憶，和你還有亞宸、培根、貫宇以及其他碩一的一同出遊或相聚的時光真的超開心!牧民，我完全可以體會你跑 R 軟的辛苦，謝謝你有時來關心我、聊聊天~Amy，謝謝妳畢業典禮那天送的花，讓我們孤兒團員們有被關懷的感覺，super 感動的啦!還有碩 0 的學弟妹們，與你們相處時間雖然短暫，但謝謝你們在綵排與口試時的幫忙。

最後，感謝爸爸平時對於我研究生活的關心，並且讓我能夠無後顧之憂地全心全力完成研究。謝謝媽媽在我實驗與模擬覺得疲憊的時候提供一個避風港，我知道自己不常回家陪妳，感謝您總是能體諒並給我鼓勵和支持。

僅將本篇論獻給我的父母，願你們能摒棄前嫌、重修舊好...

中華民國 102 年秋 於新竹

潘懷德 謹誌

目錄

第一章、緒論與研究動機	1
1.1 太陽電池之發展背景與現況.....	1
1.2 矽基與砷化鎵基太陽電池之發展背景.....	5
1.3 有機與無機混合式太陽電池發展現況.....	13
1.4 研究動機	18
第二章、太陽電池工作原理與量測分析	21
2.1 太陽電池基本架構	21
2.2 太陽電池光電轉換原理與名詞釋義.....	23
第三章、平面砷化鎵基混合式太陽電池	28
3.1 文獻回顧	28
3.2 元件製程與優化.....	35
3.3 一維電學特性模擬與分析.....	46
第四章、具奈米結構之砷化鎵基混合式太陽電池	52
4.1 奈米結構砷化鎵基板製程探討.....	52
4.2 奈米結構元件光學和電學特性量測結果與分析	64
第五章、結論與未來展望	69
參考文獻	70

圖目錄

圖 1-1. 太陽電池發展史上貢獻良多的科學家	1
圖 1-2. M. A. GREEN 提出關於未來第三代太陽電池的概念	2
圖 1-3. 不同材料、製程的太陽電池佔市場發電瓦數	3
圖 1-4. 傳統火力發電、核能發電和太陽能發電成本比較圖	4
圖 1-5. 全球能源使用量及其組成展望圖	4
圖 1-6. UNSW PERL 太陽電池結構.....	6
圖 1-7. SANYO HIT 太陽電池結構.....	6
圖 1-8. P-I-N 多晶矽薄膜太陽電池結構.....	7
圖 1-9. (A)SUPERSTRATE 結構 (B)SUBSTRATE 結構.....	8
圖 1-10. 各式太陽電池研究最高效率演進圖	9
圖 1-11. 常見材料之光吸收係數圖.....	10
圖 1-12. 單接面砷化鎵太陽電池結構圖	11
圖 1-13. ALTA DEVICES 薄膜砷化鎵太陽電池製程概念圖	12
圖 1-14. ALTA DEVICES 薄膜砷化鎵太陽電池元件結構設計.....	12
圖 1-15. 共軛高分子有機材料 P3HT 與 PC60BM 以及混合形成塊材異質界面之示意圖	13
圖 1-16. (A)元件結構圖 (B)氧化層厚度隨靜置空氣時間變化圖.....	14
圖 1-17. 元件結構圖(使用界面活性劑與否).....	15
圖 1-18. 有無 ZONYL 界面活性劑的暗電流比較圖	15
圖 1-19. 不同轉速對於有機薄膜在金字塔結構上的包覆性比較圖	15
圖 1-20. 不同有機物材料搭配單晶矽基板之效率預測圖	16
圖 1-21. 奈米椎狀結構混合式元件製程流程與各階段 SEM 圖	16
圖 1-22. 矽奈米線與 PEDOT:PSS PH500 混合式元件製程流程圖	17
圖 1-23. SHOCKLEY-QUEISSER 對不同能隙材料之效率極限預測	18

圖 1-24. 矽與砷化鎵基混合式太陽電池之電流-電壓特性曲線比較圖	19
圖 1-25. 開路電壓條件下的能帶圖(左：矽基，右：砷化鎵基).....	20
圖 2-1. 太陽電池結構示意圖	22
圖 2-2. 二極體內部載子與離子分布圖	23
圖 2-3. P-N 接面之光電轉換示意圖	24
圖 2-4. 太陽電池等效電路圖	25
圖 2-5. 太陽電池於黑暗與照光環境下之電流-電壓曲線示意圖	26
圖 3-1. 左：成長完之砷化鎵奈米線，中、右：砷化鎵奈米線與 P3HT 分別溶於溶劑 CB:ODCB=4:1 和純 CB	28
圖 3-2. 不同比例混合 ODCB 和 CB 兩種溶劑之元件在 2.6 倍日照光強度下表現	29
圖 3-3. 氧化物清潔浸泡氫氟酸時間對元件效率圖	29
圖 3-4. 元件結構示意圖	30
圖 3-5. 各階段 SEM 圖(左：成長完之奈米柱，中：旋塗完 P3HT，右：濺鍍完 ITO)	30
圖 3-6. 左：元件電流-電壓特性曲線，右：有無 P3HT、有無奈米柱與有無鈍化之比較	30
圖 3-7. 左：元件結構示意圖，右：截面 TEM 圖	31
圖 3-8. 不同電鍍溶液之摻雜物導電度比較圖	31
圖 3-9. 不同電鍍溶液之(A)元件電流-電壓特性曲線圖(B)外部量子效率頻譜(C)短路電流 與填充因子對導電度變化圖(D)開路電壓與元件效率對 HOMO 位準變化圖	32
圖 3-10. 元件製作流程圖	33
圖 3-11. 反應式離子蝕刻時間與旋塗 PEDOT:PSS 前後砷化鎵奈米線之 SEM 圖	33
圖 3-12. 單電子鎗蒸鍍系統(E-GUN EVAPORATION).....	36
圖 3-13. 二號(左)與三號(右)手套箱熱阻式蒸鍍系統	37
圖 3-14. PEDOT:PSS CLEVIOS™ PH 1000 結構圖	37
圖 3-15. 疏水性(HYDROPHOBIC)與親水性(HYDROPHILIC)表面之比較圖	38
圖 3-16. 正電極圖樣設計示意圖	39

圖 3-17. 平面砷化鎵基混合式太陽電池全製程流程圖	39
圖 3-18. 有無磊晶低摻雜層之電流-電壓特性曲線比較	41
圖 3-19. 有無磊晶低摻雜層之外部量子效率比較	42
圖 3-20. 有無磊晶低摻雜層之內部量子效率比較	42
圖 3-21. 遮蔽率定義	43
圖 3-22. 不同上電極遮蔽率對各項電特性趨勢圖	44
圖 3-23. 一維電學特性模擬元件結構圖	46
圖 3-24. 平面砷化鎵基混合式元件量測與模擬擬合之電流-電壓特性曲線比較圖	47
圖 3-25. PEDOT:PSS 摻雜濃度對各項電性模擬趨勢圖	49
圖 3-26. 砷化鎵磊晶層摻雜濃度對各項電性模擬趨勢圖	49
圖 3-27. PEDOT:PSS 缺陷密度對各項電性模擬趨勢圖	50
圖 3-28. 模擬降低正表面反射率前後之元件電流-電壓特性曲線比較圖	50
圖 3-29. 模擬在理想與實際缺陷特性情況下之元件電流-電壓特性曲線比較圖(正表面加 權反射率設定為 10%)	51
圖 4-1. 單層抗反射薄膜示意圖	52
圖 4-2. 表面結構形成多次反射示意圖	52
圖 4-3. 左：製程與蝕刻過程圖，右：完成結構之 SEM 圖與 AFM 圖	54
圖 4-4. 凸面結構與洞結構製程方式與其分別之形貌 SEM 圖	54
圖 4-5. 高深寬比金屬輔助化學蝕刻砷化鎵奈米柱	54
圖 4-6. 金薄膜剝離、懸浮或破碎之情況	55
圖 4-7. 金屬輔助化學蝕刻形成的砷化鎵奈米線	55
圖 4-8. 電感耦合電漿反應式離子蝕刻機(左)外觀(右)腔體內部示意圖	56
圖 4-9. 聚苯乙烯奈米小球排列情況 SEM 圖	57
圖 4-10. 奈米小球試片在日常光源下呈現彩虹的顏色漸變	58
圖 4-11. 縮完小球後之 SEM 圖	59
圖 4-12. 蝕刻完之奈米柱形貌圖	59

圖 4-13. 去除完奈米小球之形貌與排列 SEM 圖	59
圖 4-14. 改變 RF 功率對奈米柱形貌之影響(左：150W，右：250W)	60
圖 4-15. 改變 ICP 功率對奈米柱形貌之影響(左：50W，右：60W)	60
圖 4-16. 改變 SiCl ₄ 流量對奈米柱形貌之影響(左：7.5，中：15，右：22.5 SCCM)	61
圖 4-17. 損傷移除蝕刻時間(左)10 秒(中)20 秒(右)30 秒之奈米柱 SEM 圖	63
圖 4-18. 奈米結構砷化鎵基板製程流程圖	63
圖 4-19. 奈米柱元件正面之 SEM 圖(45 度傾角).....	64
圖 4-20. 奈米柱元件正面之 SEM 圖(側面).....	65
圖 4-21. 有無奈米結構之電流-電壓特性曲線比較圖	66
圖 4-22. 有無奈米結構之外部量子效率與反射率比較圖	67
圖 4-23. 有無奈米結構之內部量子效率比較圖	67
圖 4-24. 具有奈米柱結構元件使用不同遮蔽率上電極之電流-電壓曲線比較圖	68



表目錄

表 1-1. 目前各式太陽電池最高效率與成本比較表	9
表 1-2. 單晶與薄膜化砷化鎵太陽電池之電學特性比較	12
表 1-3. 不同晶向和氧化層厚度之元件電性表現	14
表 1-4. 不同長度矽奈米線之元件電性比較表	17
表 1-5. 矽與砷化鎵基混合式太陽電池之元件效率模擬共同參數表	19
表 1-6. 矽與砷化鎵基混合式太陽電池元件電性比較表	19
表 3-1. 元件效率隨蝕刻時間之變化	34
表 3-2. PEDOT:PSS CLEVIOS™ PH 1000 之物理特性	37
表 3-3. 純基板與成長磊晶層後之電學特性比較表	40
表 3-4. 不同背電極金屬材料之電學特性比較表	45
表 3-5. 平面砷化鎵基混合式元件量測與模擬擬合之電學特性比較表	47
表 3-6. 平面砷化鎵基混合式元件擬合環境參數設定值	47
表 3-7. 平面砷化鎵基混合式元件電流-電壓特性曲線擬合所用參數一覽表	48
表 3-8. 模擬在理想與實際缺陷特性情況下之元件電學特性比較表	51
表 4-1. 各種蝕刻方式特性比較表	53
表 4-2. 兩階段乾蝕刻參數表	58
表 4-3. 兩階段的蝕刻時間對奈米柱樣貌之交互影響	62
表 4-4. 具有奈米柱結構與平面元件的電學特性比較表	65
表 4-5. 具有奈米柱結構元件使用不同遮蔽率上電極之電學特性比較表	68

第一章、緒論與研究動機

1.1 太陽電池之發展背景與現況

科技日新月異、一日千里，地球上的化石燃料等一次性資源終將消耗殆盡，尤以原油價格節節攀升的趨勢中可見一斑，觸發能源危機的潛藏因子正悄悄醞釀；除此之外，化石能源燃燒所產生的大量二氧化碳等氣體使得溫室效應加劇，同時對於環境、生態系的汙染日益嚴重，迫使人們必須正視此問題，故近年環保意識普遍抬頭。科學家們尋找替代能源和開發再生能源已行之有年，林林總總的候選能源皆被提出和研究，諸如：太陽能、風力、水力、地熱、潮汐、生質能源等，其中太陽能的成長幅度和未來發展潛力尤為可觀。太陽每天照射到地表的能量，超過全人類二十年的能源總需求，再者，天文學家預估太陽剩餘壽命近 50 億年，與人類歷史相比，確實可謂取之不盡、用之不竭。

人類發展太陽電池最早可追溯至法國物理學家 A. E. Becquerel (圖 1-1 左)於 1839 年發現的「光生伏特效應」(photovoltaic effect)。1877 年 W. G. Adams (圖 1-1 中)與 R. E. Day 在硒(Se)的全固態元件中也觀察到類似的光電流現象，到了 1883 年第一個太陽電池(硒的光生伏特電池)由美國科學家 Charles Fritts (圖 1-1 右)研製出來，此後光生伏特效應陸續在銅-氧化亞銅(Cu-Cu₂O)、硫化鉛、硫化銻等系統中被發現，但這些元件屬於薄膜 Schottky 接面的二極體且效率大都在 1% 以下。直至 1954 年終有突破性發展，貝爾實驗室(Bell Labs)的 D. M. Chapin、C. S. Fuller 和 G. L. Pearson 成功製作出 6% 的單晶矽太陽電池，奠定未來發展之基石。

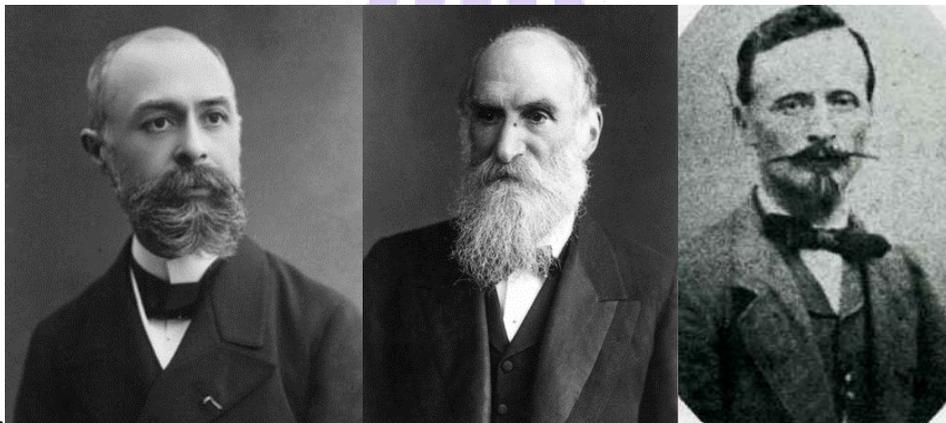


圖 1-1. 太陽電池發展史上貢獻良多的科學家

(左：A. E. Becquerel，中：W. G. Adams，右：Charles Fritts)

根據不同種太陽電池的問世先後以及所具備的成本與效率特性，一般將之分為三個世代，如圖 1-2[1]。第一代太陽電池主要是以結晶矽和砷化鎵為材料的電池，屬於較早期發展的結果，其目的在於發展用於太空計劃中的自主能源產生系統，因此太陽電池材料和製造成本非其主要考量，而是著重於降低運送設備至太空的成本，故其特色為高效率、高成本(約每瓦 3.5 美元)。

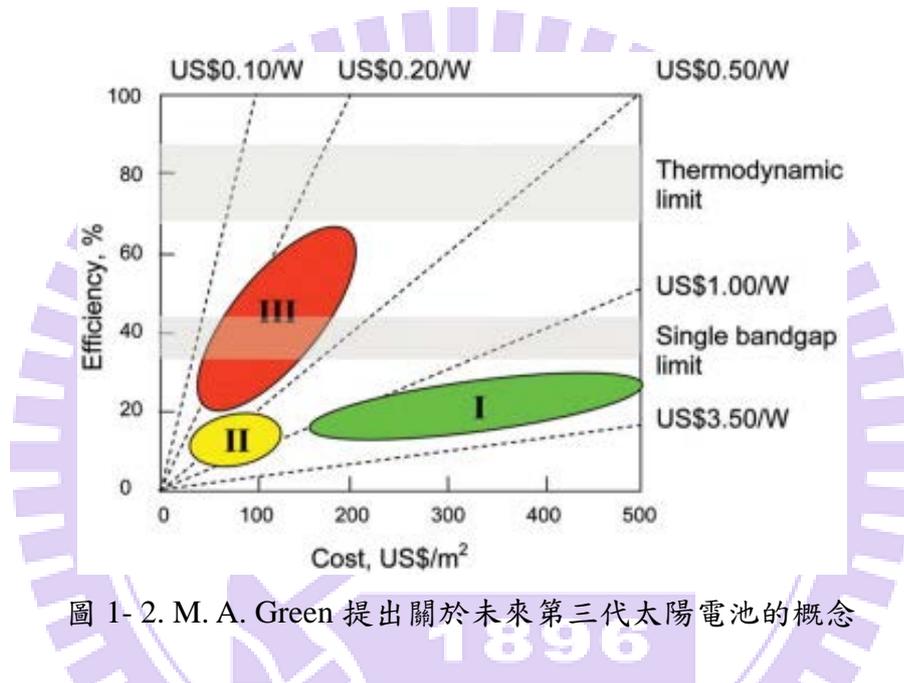


圖 1-2. M. A. Green 提出關於未來第三代太陽電池的概念

隨著科技進步以及環保、永續能源等意識抬頭，為致力於拓展再生能源至民生用途，低成本便成首要目標。除了將第一代太陽電池進行製程改良和成本減低外，另起之新秀是薄膜太陽電池，諸如：非晶矽、銅銦鎵硒(CIGS)、碲化鎘(CdTe)等。這些薄膜化後的太陽電池轉換效率大約座落在 10%，得力於成本大幅下降至每瓦 1 美金左右，確實具有相當潛力，只是受限於材料本身品質、缺陷密度、晶粒大小等問題，效率一直無法有大突破。

M. A. Green 在 2003 年即提出所謂第三代太陽電池的概念，以「薄膜、高效率、低成本」為主要訴求。此第三代預期可達 20~60%的轉換效率以及每瓦發電成本 0.5 美元以下，例如現在仍處發展階段的染料敏化太陽電池(Dye-sensitized solar cell, DSSC)。總

的來說，第一代太陽電池達到了高效率，第二代致力於降低成本，第三代特色為兼顧高效率 and 低成本。

根據各種不同材料、製程的太陽電池在市場之發電瓦數分布，如圖 1-3，可觀察到結晶矽所佔比例最高，而且也以矽作為基材的太陽電池為最大宗。此乃得利於矽是地殼中蘊藏量(化學元素豐度)排名第二的元素(僅次於氧)，材料成本相對低，故產能高於其他種類太陽電池之總和。另一方面，矽電子產業等其他非光伏元件製造業的製程方法、設備的發展歷史久且技術成熟，許多可以直接應用於製作矽基太陽電池，因此製程開拓成本亦不高，終成為現今世界上太陽電池主要選用之材料。

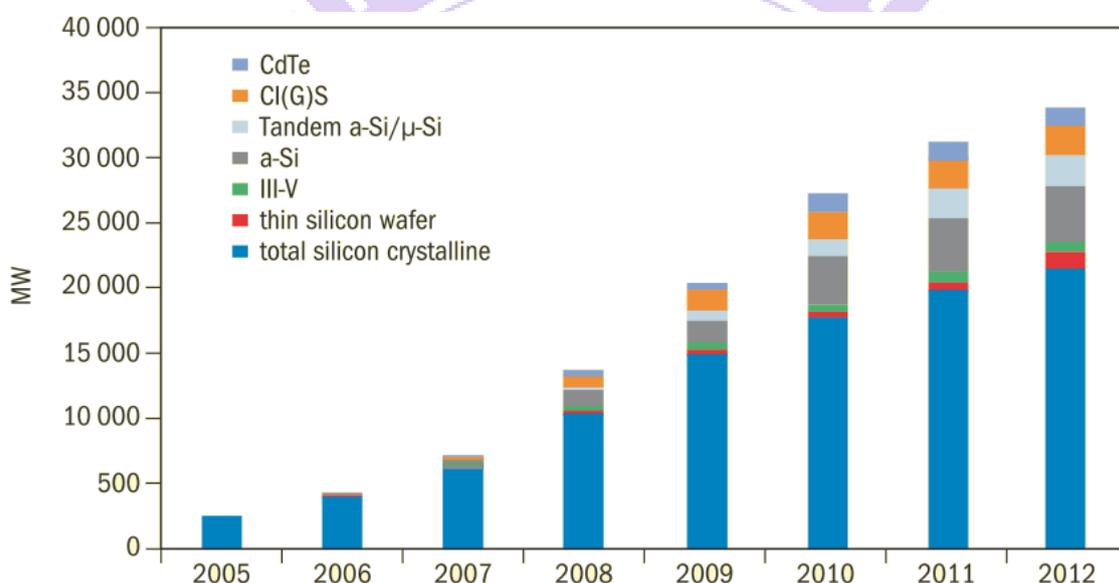


圖 1-3. 不同材料、製程的太陽電池佔市場發電瓦數

太陽能發電普及與否常與石化能源等天然資源的發電成本做比較，NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)對太陽能發電、火力發電、核能發電的成本進行分析，如圖 1-4 所示，約在 2015 年可望與傳統火力發電成本產生黃金交叉，至 2030 年後更有機會與核能發電成本在伯仲之間。然而目前太陽能發電所佔比例極小，下圖 1-5 為全球能源使用量及組成的展望圖，由圖可見 2040 年預估太陽能將佔全球所有能源之 25%，因此世界各研究團隊正努力研究，期許早日讓人們能夠普遍享用太陽所帶給我們的乾淨能源。

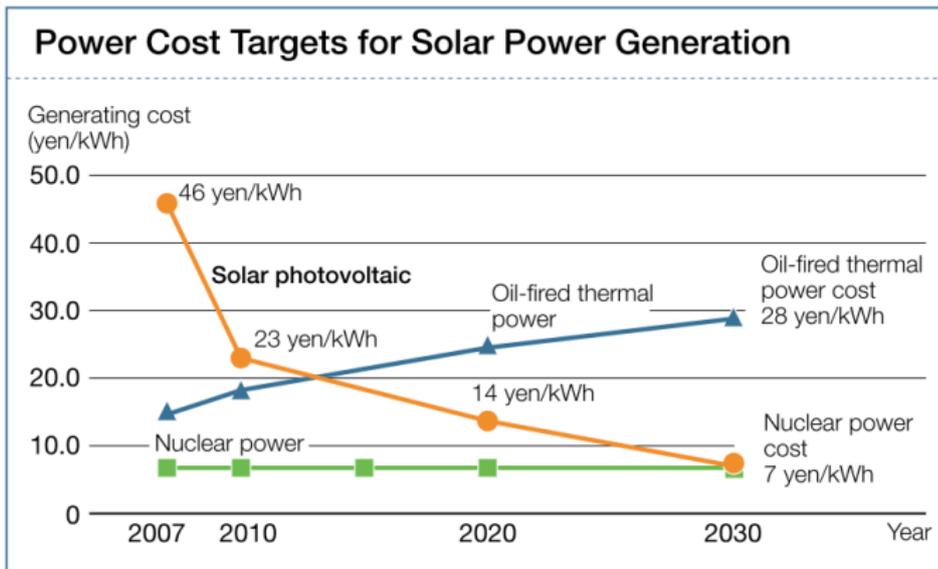
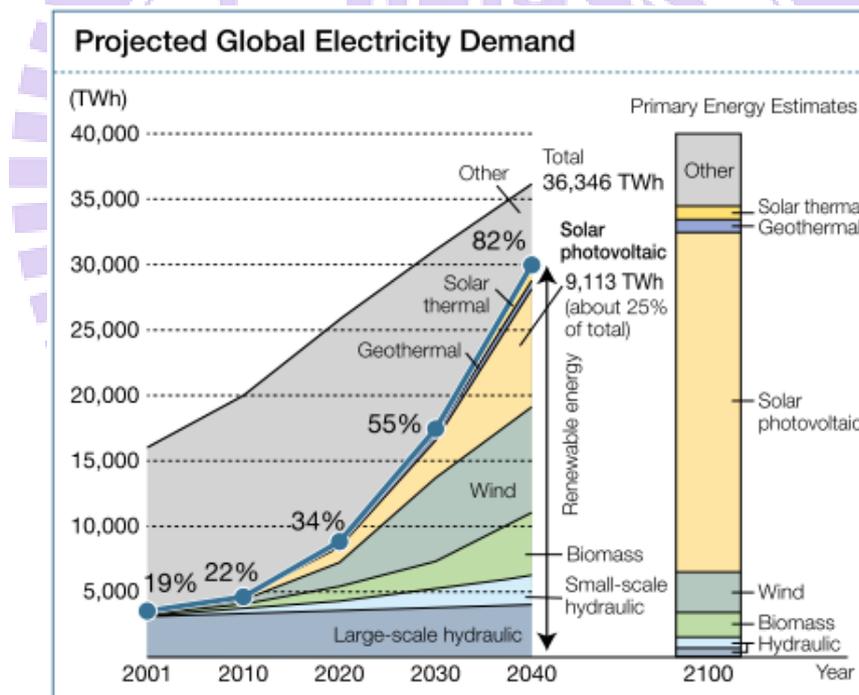


圖 1-4. 傳統火力發電、核能發電和太陽能發電成本比較圖(來源：Sharp based on PV roadmap 2030 (PV2030), published by NEDO)



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 1-5. 全球能源使用量及其組成展望圖(來源：Sharp, Japan)

1.2 矽基與砷化鎵基太陽電池之發展背景

太陽電池種類不勝枚舉，若依材料組合不同可大致分為：(1)矽基太陽電池；(2)化合物太陽電池；(3)有機型太陽電池[2]。矽元素因為具備蘊藏量豐沛、相關製程技術成熟和對環境衝擊小等優點，矽基太陽電池在總太陽電池產能中所佔比例甚高。矽基太陽電池依照矽結晶結構和晶粒尺寸區分為：單晶矽(single-crystalline Si, c-Si)、多晶矽(polycrystalline Si)和非晶矽(amorphous Si, a-Si)，單晶矽太陽電池主要皆以單晶矽晶圓作為主要材料，一般製作單晶矽太陽電池的流程首先是透過擴散或其他製程方法形成 P-N 接面，接著製作抗反射層和正背電極即可完成元件。

單晶矽晶圓因製作方法不同可分為兩種：CZ 法(Czochralski pulling technique)和 FZ 法(Floating Zone technique)，其中 FZ 製程成本高且晶圓尺寸受限，所以生長太陽電池元件用之單晶矽以 CZ 為主。單晶矽由於晶格排列整齊且方向一致，因此在電性上有眾多優點，例如：載子遷移率(carrier mobility)高、材料缺陷密度(defect density)低、金屬雜質(metal impurity)含量低等等，各項特性皆比其餘矽材料來得好，故電子電洞對的再復合速率相對低，因而光電轉換效率較多晶矽、非晶矽高。

在過去的研究中，高效率單晶矽電池是藉由特殊的結構設計和運用各種製程方式來達成，以 PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused)和 HIT (Hetero-junction with Intrinsic Thin layer)兩種最為著名。PERL 是由澳洲新南威爾斯大學(University of New South Wales)實驗室所研發的單晶矽太陽電池，效率高達 25% [3]，結構如圖 1- 6 所示。表面結構採用倒金字塔(inverted pyramids)搭配塗佈 MgF_2 ($n = 1.38$)和 ZnS ($n = 2.4$)雙重抗反射層來增加光吸收進而提升光電流；背面局部擴散的設計形成的背表面電場(Back Surface Field, BSF)可阻擋少數載子通過減低其在背面與多數載子復合的機率，剩餘的區域則利用熱氧化物層(thermal oxide layer)進行鈍化(passivation)處理以避免光載子於邊界的復合。

HIT 則是由日本三洋(Sanyo)公司所研發，使用 N 型單晶矽晶圓作為基板，在上下表面分別以低溫(約 $200^\circ C$)化學氣相沉積成長很薄的非晶矽本質/P 型層(i/p layer)和本質/N 型層(i/n layer)，形成 $p^+ - i - n - i - n^+$ 的堆疊，接著再沉積透明導電氧化層(Transparent

Conductive Oxide, TCO)和正背電極，結構如圖 1- 7 所示。因 HIT 元件總厚度僅約 200 μm ，能有效降低材料用量，又可達到 21.5% 的高效率(面積 100.3 cm^2 下， $V_{oc} = 0.712 \text{ V}$, $I_{sc} = 3.837 \text{ A}$, $FF = 78.7\%$)[4]，此外太陽電池的效率會隨溫度上升而降低，但 HIT 太陽電池的下降速率緩慢，僅約每攝氏一度 0.25%。HIT 早已是商業化產品，而自 2012 年 4 月 1 日起此商標由 SANYO 轉換成 Panasonic，這種混合單晶矽和非晶矽的異質接面太陽電池兼具高效率與較低成本的特性，堪稱為混合式太陽電池奠定了基礎。

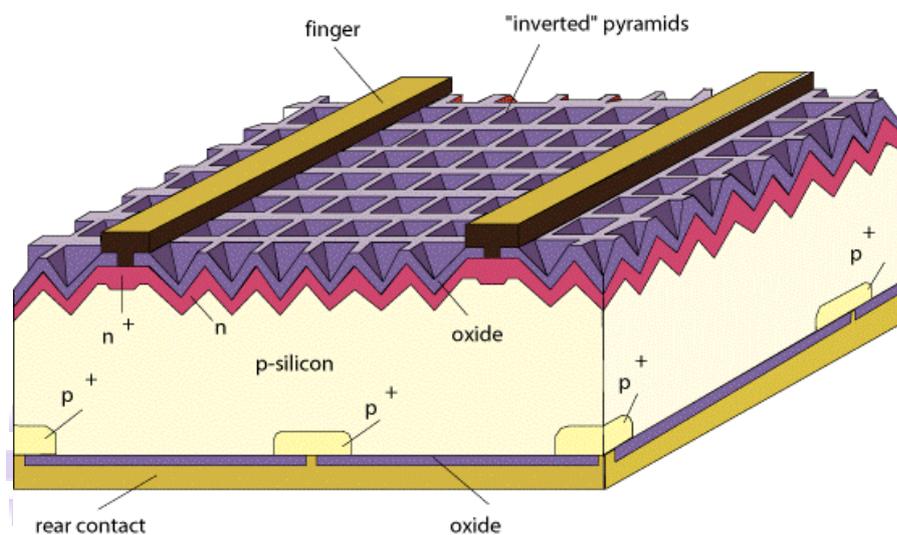


圖 1- 6. UNSW PERL 太陽電池結構

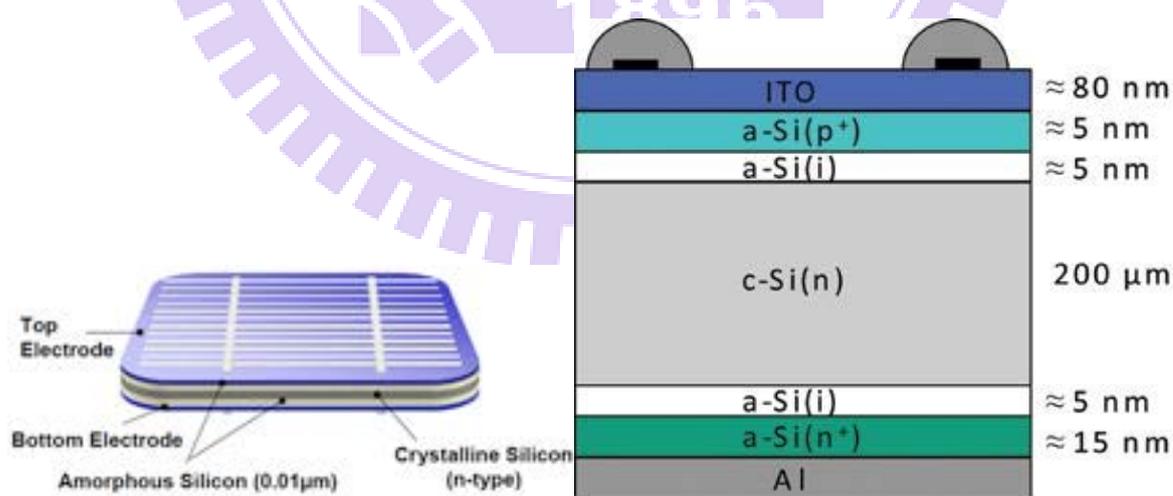


圖 1- 7. Sanyo HIT 太陽電池結構

多晶矽太陽電池則佔當前太陽能產業比例最大，主因即是多晶矽材料成本較單晶矽低，但轉換效率仍可達到 20.4%，僅比單晶矽與化合物太陽電池低。一般而言多晶矽可

再細分為塊材多晶矽(bulk polycrystalline silicon)與薄膜多晶矽(thin film polycrystalline silicon)。塊材多晶矽結構和製程與單晶矽相差無幾，主要不同點在於晶圓的材料和 N 型射極製作方式。晶圓材料部分因為多晶矽比單晶矽晶粒邊界(grain boundary)和缺陷多，將影響載子遷移率、生命週期(lifetime)和效率，但多晶矽的材料製備成本較單晶矽低；N 型射極部分製作方式多樣，最成熟的是磷擴散，此製程需要在 900°C 以上高溫下進行，為了降低製程溫度以應用至較便宜但不耐高溫的基板，後續再發展的技術有：固相結晶法(solid phase crystallization)、金屬誘發結晶法(metal induced crystallization)和準分子雷射退火法(excimer laser annealing)等等[5]。薄膜多晶矽除了可用上述結晶方法，近來研究傾向利用各式化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)，如：低壓化學氣相沉積(Low Pressure CVD, LPCVD)、電漿輔助化學氣相沉積(Plasma Enhanced CVD, PECVD)、熱絲化學氣相沉積(Hot Wire CVD, HW-CVD)和電子迴旋共振化學氣相沉積(Electron Cyclotron Resonance CVD, ER-CVD)等。使用化學氣相沉積出的晶粒比固相或金屬誘發結晶成長法小，因此亦有文獻將化學氣相沉積的多晶矽薄膜稱作「微晶矽(microcrystalline Si, $\mu\text{c-Si}$)」[6]。

塊材多晶矽因與單晶矽相近，故常為 P-N 接面結構，而薄膜多晶矽則多為 p-i-n 結構，主要由本質層(intrinsic layer)負責光子的吸收，P 型和 N 型多晶矽分別在此本質層的上、下層，正、背電極分別為 TCO 和金屬，結構如圖 1-8。

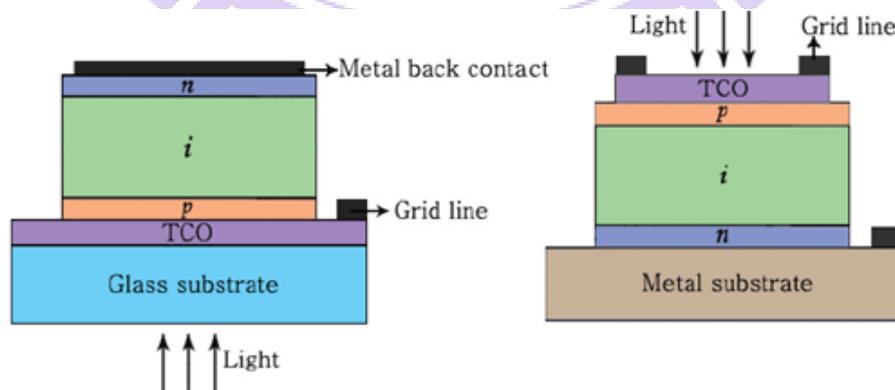


圖 1-8. p-i-n 多晶矽薄膜太陽電池結構

非晶矽薄膜太陽電池是在 1976 年由 Cralson 和 Wronski 兩人發明，製程上可利用化學

氣相沉積或是濺鍍(sputtering)完成，以PECVD最為常見。由於製程中會通入 SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 與 PH_3 等氣體，電漿環境下會使氣體分解，故非晶矽薄膜都含有氫原子；此外，因為非晶矽薄膜排列無順序，其中存在許多缺陷與懸浮鍵(dangling bond)，加入氫氣可使其與懸浮鍵鍵結以降低缺陷數量，所以非晶矽薄膜也可稱作氫化非晶矽(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，故非晶矽太陽電池僅需數微米的薄膜便足以有效吸收入射光子能量，可減少矽原料使用量而大幅降低材料成本；但是因為非晶矽的載子遷移率與生命週期皆比多晶或單晶矽差，導致元件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態之材料特性，容易受外部刺激(如照光)而造成結構缺陷，產生光劣化現象，稱為 Staebler-Wronski 效應。元件結構主要仍以 p-i-n 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，如圖 1-9 所示。由於單界面非晶矽太陽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電池也相繼有許多人開始研究。

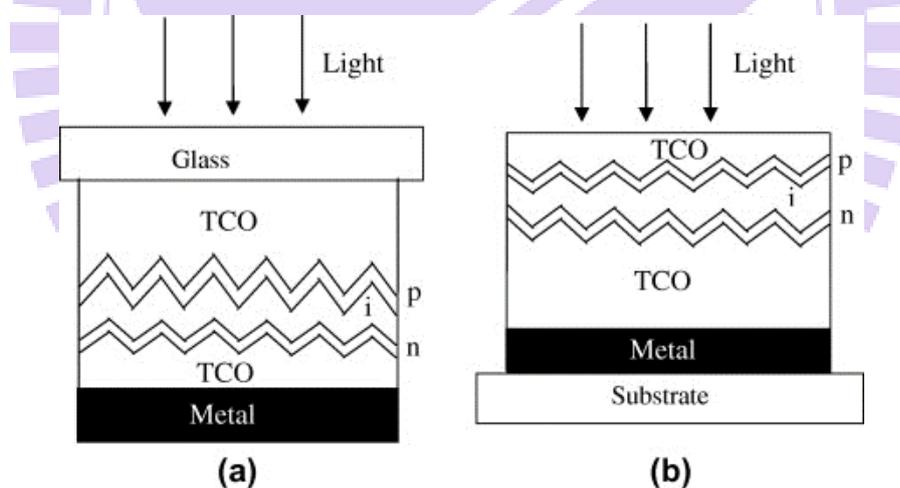


圖 1-9. (a)superstrate 結構 (b)substrate 結構

各類化合物太陽電池以 III-V 族和 II-VI 族太陽電池最為常見，III-V 族化合物太陽電池最大優勢為其超高光電轉換效率，在一單位日照強度(1 sun)下，單界面的砷化鎵太陽電池可達 26.4% (FhG-ISE)，三界面的 III-V 族太陽電池可進一步達到 37.9% (SHARP CORPORATION)，而三界面聚光型太陽電池的 44.4%更是至今世界之最高紀錄(如圖 1-10、表 1-1)。

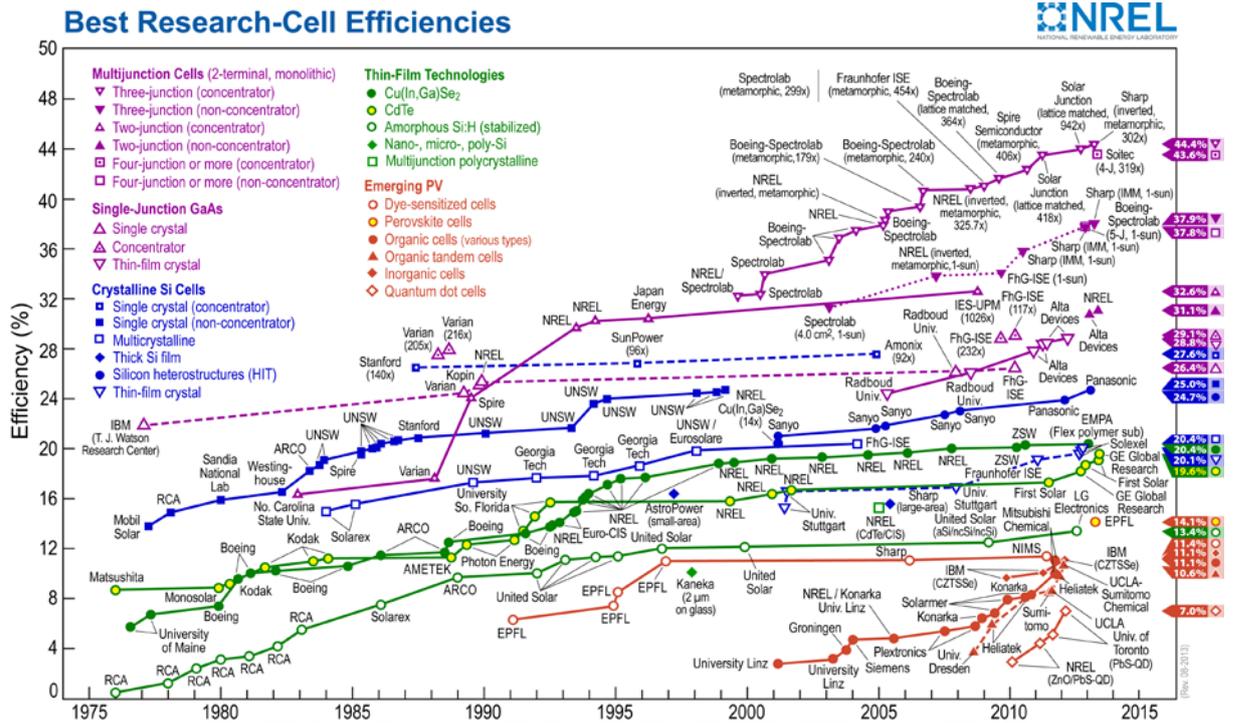


圖 1- 10. 各式太陽電池研究最高效率演進圖(來源：NREL)

表 1- 1. 目前各式太陽電池最高效率與成本比較表

太陽電池種類	最高效率	成本
GaAs (thin film)	28.8%	中高
GaAs (crystalline)	26.4%	高
Si (crystalline)	25.0%	中
Si (amorphous)	13.4%	低
CIGS (thin film)	20.4%	低
CdTe (thin film)	19.6%	低
Organic polymer	11.1%	低
Dye-sensitized	11.4%	低

矽屬於間接能隙(indirect bandgap)半導體，其光吸收係數(absorption coefficient, α)小，在可見光波段僅為 10^3cm^{-1} 等級，如圖 1- 11 所示，代表光需要進入材料較深處才能被完

整吸收，因此通常也以吸收係數的倒數($1/\alpha$)定義作穿透深度(penetration depth)或吸收深度(absorption depth)。相較於矽，砷化鎵屬直接能隙(direct bandgap)半導體，因為有高光吸收係數之特性，砷化鎵基太陽電池的主動層(active layer)厚度僅需數微米即可充分吸收入射光子，有利於減少材料用量降低成本並有助於薄膜化的發展，然而砷化鎵本身的表面復合速率(surface recombination velocity)高達 10^7 cm/s 等級，將導致短波段量子轉換效率較低，通常透過成長適當的磊晶結構可以改善表面復合嚴重的問題：

1. 正表面電場層(Front Surface Field, FSF)：

此層的摻雜類型與正面材料相同，但濃度較高，使正表面附近形成一內建電場有利於載子收集，此道理類似矽基太陽電池中常見的背表面電場層技術，同樣是藉電位梯度減低載子於表面復合之機率。

2. 視窗層(window layer)：

視窗層顧名思義需讓光穿透至下層之太陽電池，因此通常使用寬能隙的材料來盡量降低吸收，目的是阻擋或反彈少數載子使其遠離表面以減少復合，例如磷化鋁銦(AlInP)常作為 III-V 族太陽電池之視窗層。

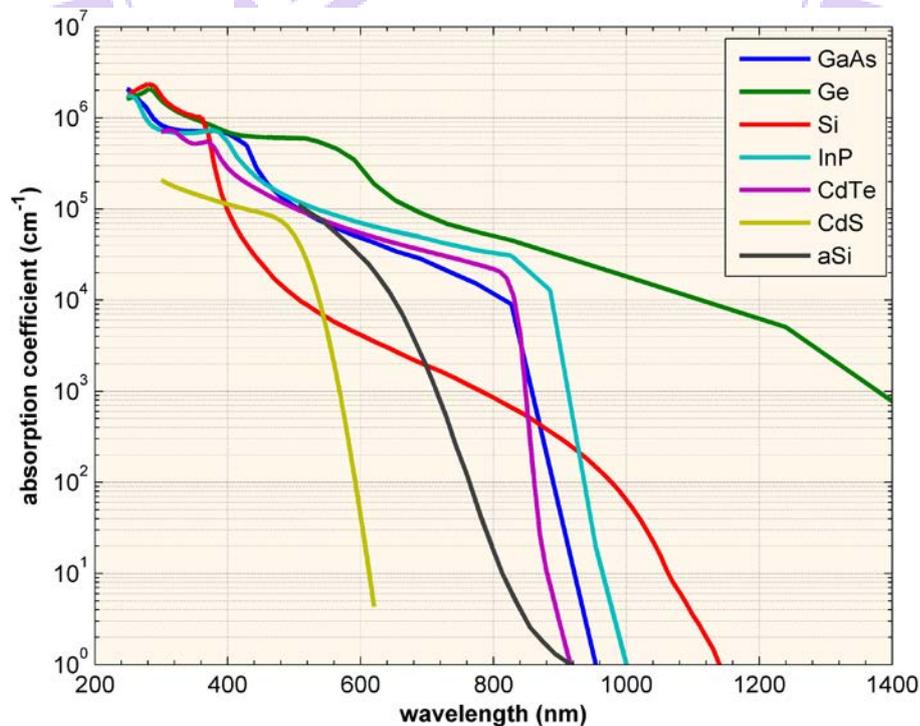


圖 1-11. 常見材料之光吸收係數圖

IBM 公司於 1972 年成功研製出砷化鎵太陽電池，其後亦有研究團隊利用金屬有機化學氣相沉積(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)來控制摻雜濃度製作更高效率的電池[7]，效率可至 24.8%，結構如圖 1- 12，包含了 N⁺型砷化鎵基板，成長 10¹⁸cm⁻³ 摻雜濃度的砷化鎵緩衝層(buffer layer)使晶格匹配且排列整齊，目的是為了減少差排密度(dislocation density)，接下來成長用以降低表面復合的背面電場層、數微米的 N 型基極(base)和厚度較薄且摻雜濃度較高的 P 型射極(emitter)，再成長減少正表面復合的視窗層，最後則為抗反射層。

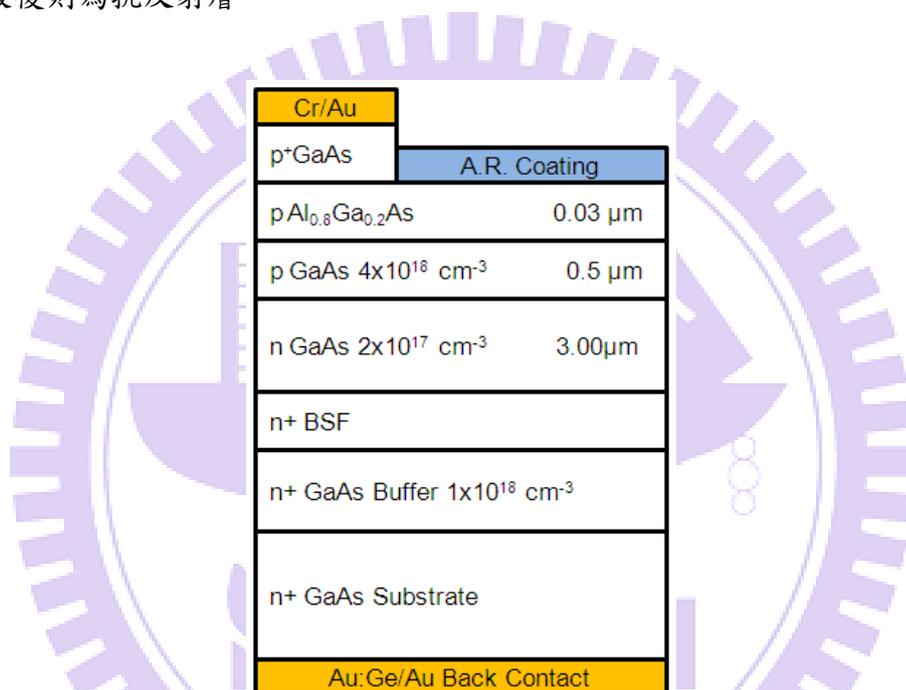


圖 1- 12. 單接面砷化鎵太陽電池結構圖

隨著各式矽基元件大量產出導致矽原料逐漸減少，還有 III-V 族半導體元件使用了原先含量便不豐的三族和五族元素，令材料成本與日俱增。節省材料又不犧牲效率的方法被廣泛研究，其中一種是藉由聚光系統輔助將陽光集中在小面積太陽電池上，可在相同面積下獲得更高效率。又因 III-V 族半導體材料本身具有優異的抗輻射能力，所以 III-V 族太陽電池非常適合聚光系統，相較於矽太陽電池僅能操作於大約 200~300 倍聚光條件，砷化鎵太陽電池則可以在近 1000 倍的聚光環境下運作。

另一種方法則為薄膜化，最有名的是 Alta devices。他們使用 MOCVD 磊晶砷化鎵等各層薄膜在基板上，再使用掀離(lift-off)的方式轉移到可撓式基板，繼續進行上電極、

抗反射塗層等後續製程，而原先之基板則可以重複利用，製程概念如圖 1- 13，元件結構設計如圖 1- 14。比起一般砷化鎵晶圓厚度 350 μm ，此元件總厚度僅約 110 μm ，可以節省材料達 68.5%，同時又不犧牲效率，此薄膜化元件表現甚至超越單接面單晶砷化鎵太陽電池，如表 1- 2。

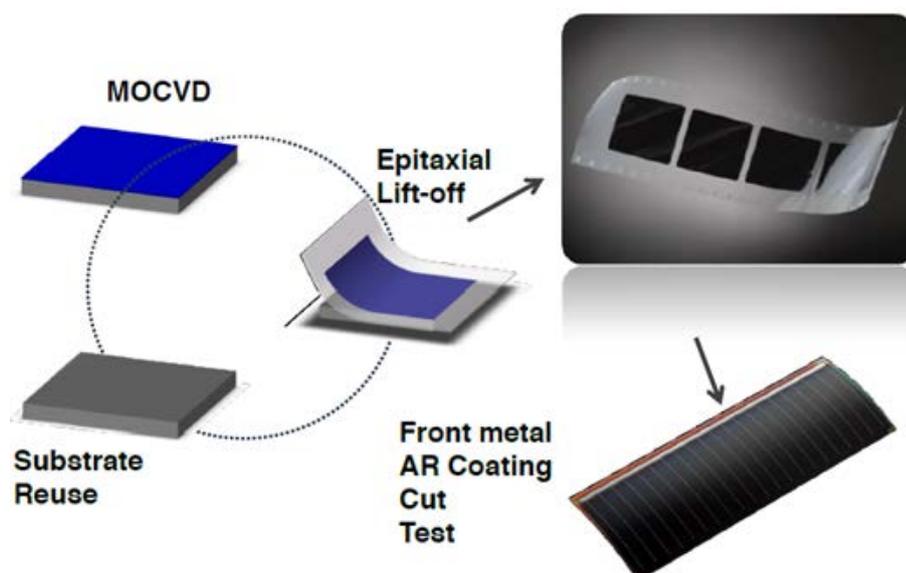


圖 1- 13. Alta devices 薄膜砷化鎵太陽電池製程概念圖

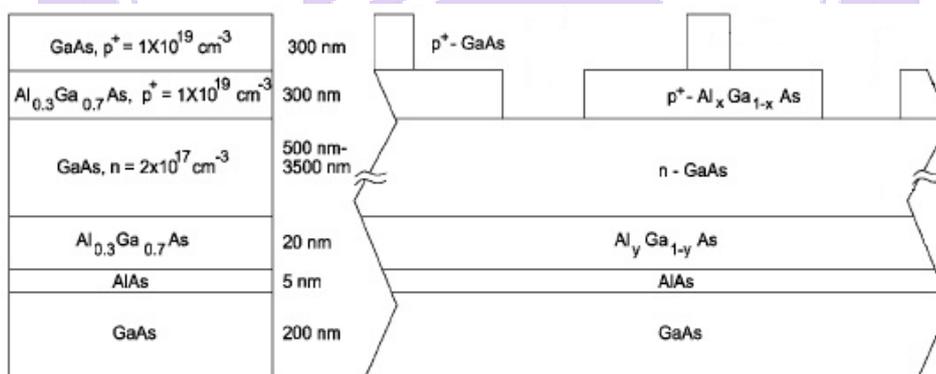


圖 1- 14. Alta devices 薄膜砷化鎵太陽電池元件結構設計

表 1- 2. 單晶與薄膜化砷化鎵太陽電池之電學特性比較

	Voc (Volt)	Jsc (mA/cm^2)	FF(%)	PCE(%)
Single-crystalline	1.030	29.80	86.0	26.4
Thin film	1.122	29.68	86.5	28.8

1.3 有機與無機混合式太陽電池發展現況

降低材料部分的成本除了減少用量、朝薄膜化發展外，使用缺陷密度較高、載子擴散長度(carrier diffusion length)較短的材料亦為可行途徑，不過採用前者技術需要同時顧慮到保持足夠光吸收以及提升光捕捉(light trapping)能力，後者則須考慮改善載子傳導和收集的問題。

有別於傳統上以矽或砷化鎵等無機半導體為主動層材料，純有機材料成為另起之新秀。有機材料尤以低成本、質輕、全溶液製程、適用於大面積與可撓式基板等優勢著稱。除了傳統層層堆疊的材料沉積方法，有機材料因為載子擴散長度與生命週期皆較短，故有以塊材方式混合的 P-N 異質界面(bulk heterojunction)，如圖 1- 15 所示。特點為界面面積大且激子(exciton)藉由界面電場掃開後到被電極收集平均所需行走的路徑較短，可大幅減少復合的機會。

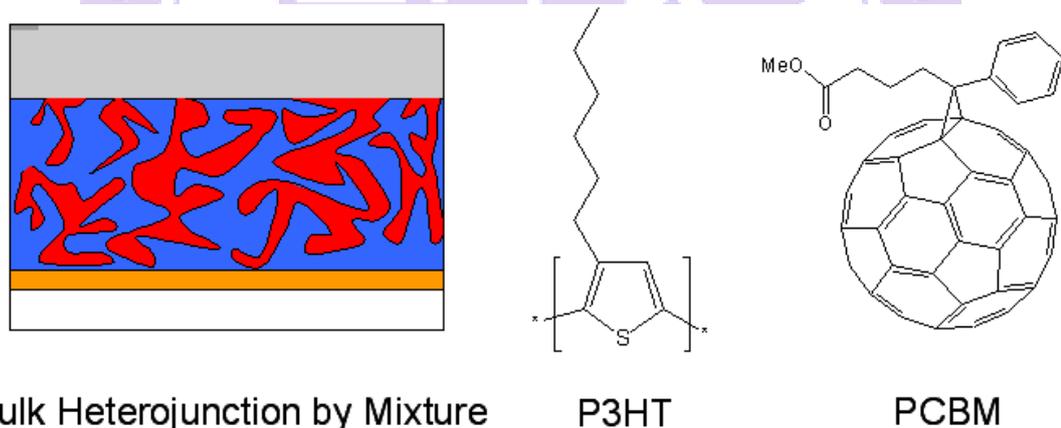


圖 1- 15. 共軛高分子有機材料 P3HT 與 PC60BM 以及混合形成塊材異質界面之示意圖

先前提到的第三代太陽電池概念為低成本與高效率，因此若能結合無機材料之優異電性與有機材料之低成本特性，勢必能為此世代太陽電池開拓出一條寬廣大道。

近年來許多有機/無機混合式太陽電池的概念與元件被發表，由於 P 型的有機半導體較容易合成與製造，因此混合式元件大都以 N 型矽基板為主，搭配導電共軛高分子 P 型有機材料，如 PEDOT:PSS、P3HT 等；抗反射結構亦被廣泛地應用於元件上，以求增加光吸收和最佳的有機薄膜包覆性(coverage)。

Rusli 團隊在平的(100)和(111)兩種晶向矽基板上製作混合式太陽電池[8]，藉由調控不同原生氧化層厚度使元件效率在(111)晶向基板、1.5nm 氧化層時達到 10.6%之高效率。其概念是利用薄的氧化矽(SiO_x)層使有機/無機層界面電場彎曲，阻擋少數載子(此情況下為電子)擴散至有機層與電洞復合。圖 1- 16 為元件結構圖與兩種晶向矽基板成長氧化層厚度對靜置空氣中時間變化圖；表 1- 3 則為不同晶向和氧化層厚度之元件電性表現。

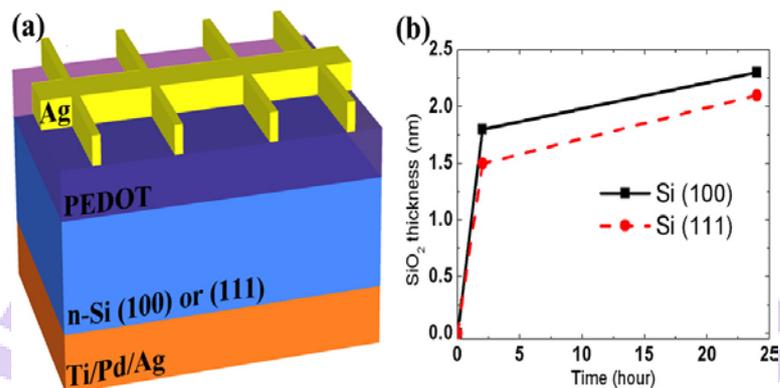


圖 1- 16. (a)元件結構圖 (b)氧化層厚度隨靜置空氣時間變化圖

表 1- 3. 不同晶向和氧化層厚度之元件電性表現

Sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
H-Si (111)	0.28	0.27	19.3	0.02
SiO _x -Si (111) d_{ox} 1.5 nm	26.4	0.61	65.9	10.6
SiO _x -Si (111) d_{ox} 2.1 nm	26.3	0.57	34.6	5.2
H-Si (100)	0.46	0.29	16.9	0.02
SiO _x -Si (100) d_{ox} 1.8 nm	25.8	0.58	62.4	9.4
SiO _x -Si (100) d_{ox} 2.3 nm	24.7	0.53	25.5	3.4

此外，亦有使用界面活性劑改善有機材料於無機基板上之貼覆性(adhesion)，進而提升效率之例[9]，元件結構如圖 1- 17。此含氟之界面活性劑 Zonyl 可以減少有機薄膜的粗糙度(roughness)並且抑制逆向飽和電流密度(reverse saturation current density)，如圖 1- 18，因此元件效率從沒有添加界面活性劑的 10.23%提高到加入 0.1%時的 11.34%，並聯電阻提高約一倍，且各項電性均有改善。

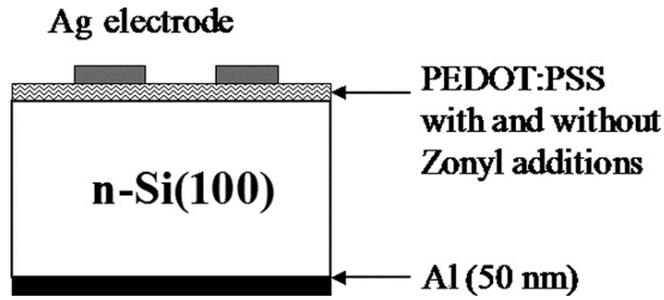


圖 1-17. 元件結構圖(使用界面活性劑與否)

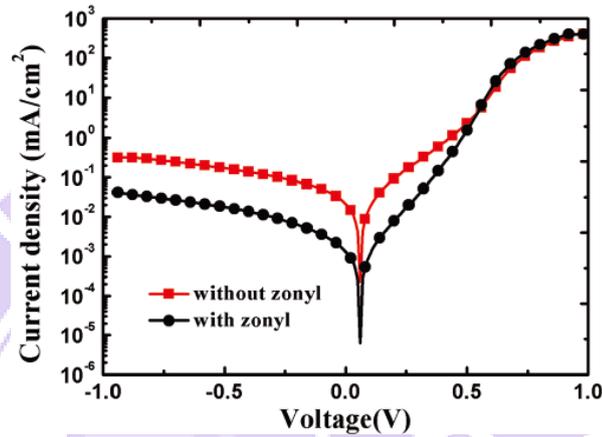


圖 1-18. 有無 Zonyl 界面活性劑的暗電流比較圖

除了以上這些平面元件可以達到高於 10% 的效率，具有奈米結構的混合式元件亦有不錯表現，其中包含本實驗室在 2012 年使用微米金字塔結構搭配有機高分子材料 PEDOT:PSS，做出效率 9.84% 的元件[10]，並探討了旋塗有機物的轉速對於薄膜在基板上之包覆性影響(圖 1-19)，提高轉速對於元件的填充因子以及開路電壓有較明顯增益。

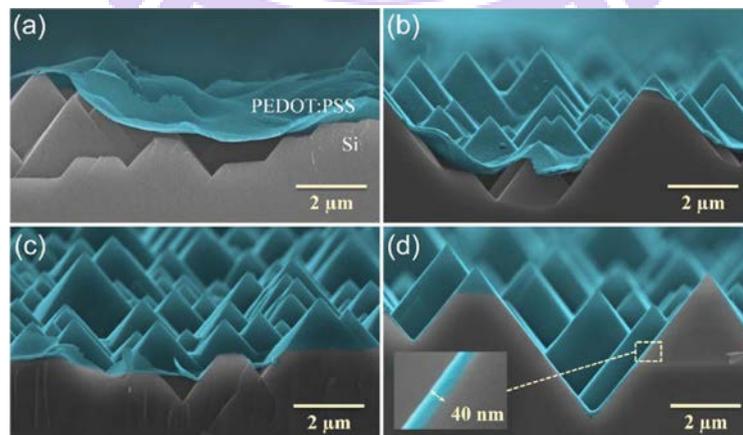


圖 1-19. 不同轉速對於有機薄膜在金字塔結構上的包覆性比較圖

同時，對於不同電子親和力(electron affinity)與能隙之有機物搭配單晶矽基板的效率進行模擬預測，發現 PEDOT:PSS 與矽的能帶匹配良好，極限效率可達 20% 以上，如圖 1- 20。

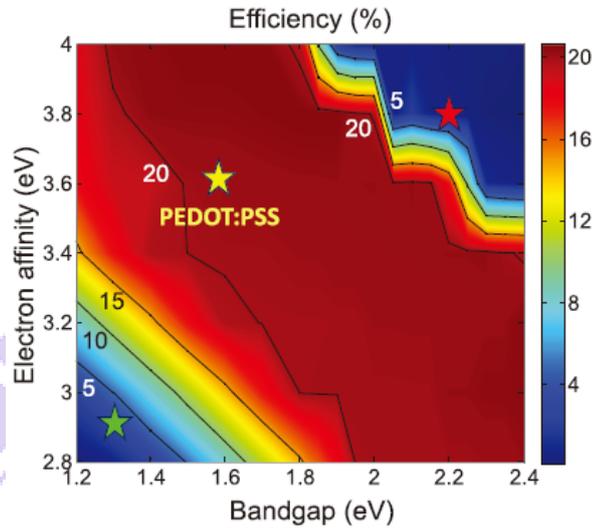


圖 1- 20. 不同有機物材料搭配單晶矽基板之效率預測圖

Yi Cui 團隊在 2012 年發表了利用乾蝕刻奈米椎狀結構與 PEDOT:PSS 之混合式元件 [11]。製程流程與對應之 SEM 圖如圖 1- 21，使用金作為柵狀上電極效率達到 9.62%，若再經過 950°C 的高溫背部磷擴散製程形成高摻雜背面電場，效率可提升至 11.1%，但這和混合式元件追求低成本之精神相違背。

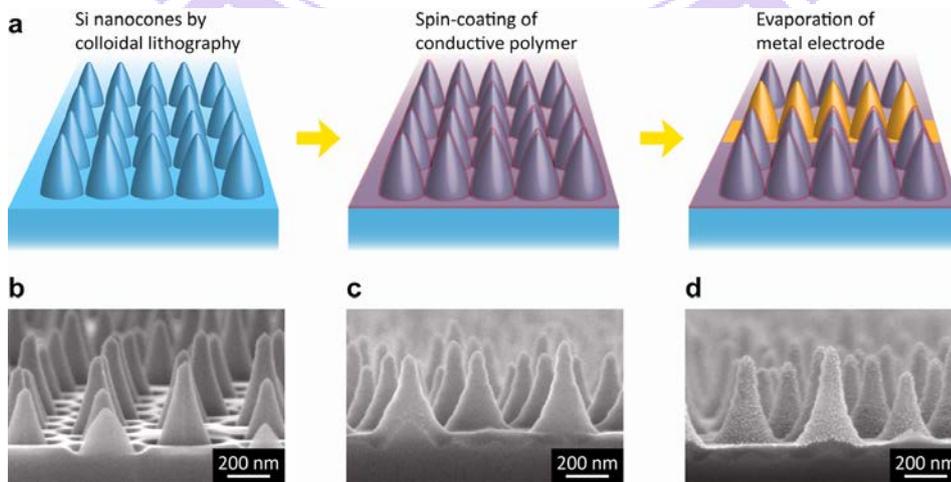


圖 1- 21. 奈米椎狀結構混合式元件製程流程與各階段 SEM 圖

同樣 Rusli 團隊利用金屬輔助化學蝕刻(Metal Assisted Chemical Etching, MACE)矽基板形成的矽奈米線(SiNWs)，效率可達到 9.0%[12]。其製程示意如圖 1- 22，主要探討的是奈米線長度對於元件效率影響，如表 1- 4，結果顯示長度為 0.9 μm 時的短路電流與填充因子最高。

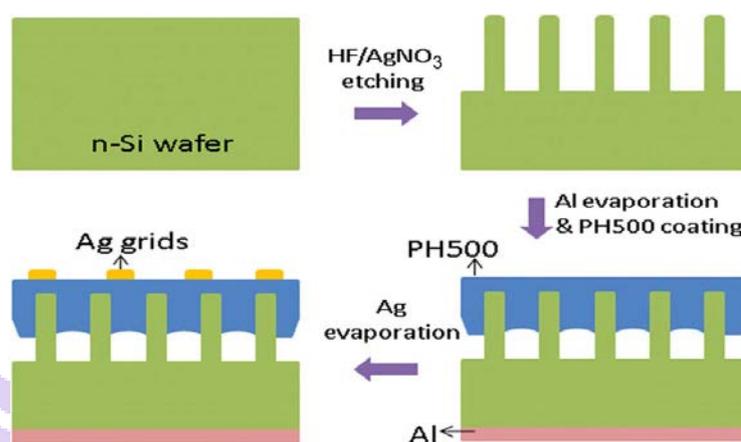


圖 1- 22. 矽奈米線與 PEDOT:PSS PH500 混合式元件製程流程圖

表 1- 4. 不同長度矽奈米線之元件電性比較表

SiNWs length (μm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
0	24.5	0.54	47.3	6.2
0.35	24.5	0.53	59	7.7
0.9	26.3	0.53	64.2	9.0
2.2	23.1	0.51	60.8	7.2
4.1	18.7	0.49	50.8	4.7

以上金字塔、奈米椎、奈米線三種不同的表面結構亦可在 10% 上下，而更高效率 (>11%) 之奈米結構混合式元件也在研討會中揭露。當矽基有機/無機混合式太陽電池蓬勃發展的同時，另一無機材料大宗砷化鎵作為基板的混合式元件其發展情況將於章節 3.1 中討論，至於為何選擇更換為砷化鎵基板來製作混合式太陽電池的原因將於章節 1.4 中說明。

1.4 研究動機

雖然矽是目前太陽能產業中使用的主要材料，具備地球蘊藏量豐富、製程技術成熟等優點，但根據 Shockley-Queisser 極限(如圖 1- 23)所預測，對單界面太陽電池而言，能隙為 1.34eV 時將有最佳效率 33.7%，然而矽的能隙 1.12eV 距離最佳值仍有段距離，故一般認為 1.424eV 的砷化鎵較為理想。

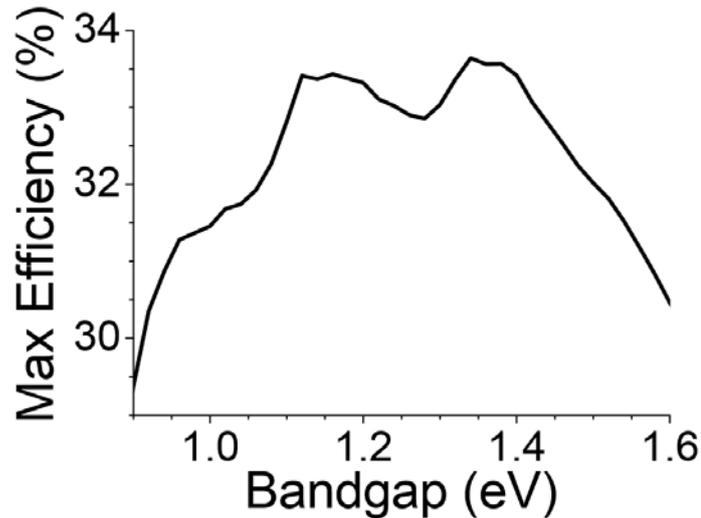


圖 1- 23. Shockley-Queisser 對不同能隙材料之效率極限預測(來源：Wikipedia)

異質界面元件的效率預測則又另當別論，無法單就其能隙決定其效率，還必須考慮能帶匹配，但是有機/無機混合式太陽電池的吸收主要由無機材料負責，較大的能隙仍會帶來較高的開路電壓，而且就電性而言，砷化鎵的載子遷移率高於矽(尤其是電子遷移率，約為 7 倍)，對傳導有正向之幫助；再者，砷化鎵屬於直接能隙材料，吸收係數比非直接能隙的矽高(在可見光波段平均約比矽高 10 倍)，僅需較少的材料即可達成完整太陽光頻譜吸收，具有朝向薄膜化發展之潛力。

故本篇論文中我們以 N 型砷化鎵為基板來取代矽，作為進行此研究的開端，我們先利用軟體進行一維模擬，初步預測砷化鎵基與矽基混合式太陽電池的元件特性差異，其中矽與砷化鎵的材料缺陷形式、密度、正背表面復合速率等參數皆設定相同，如表 1- 5，得到的元件電特性比較如表 1- 6，電流-電壓特性曲線如圖 1- 24，開路電壓條件下的能帶圖比較如圖 1- 25。

表 1-5. 矽與砷化鎵基混合式太陽電池之元件效率模擬共同參數表

參數	值	單位
正表面反射率	0.33	無
背表面反射率	1	無
正表面電子復合速率	5×10^5	cm/s
正表面電洞復合速率	1×10^4	cm/s
背表面電子復合速率	2×10^3	cm/s
背表面電洞復合速率	5×10^4	cm/s

表 1-6. 矽與砷化鎵基混合式太陽電池元件電性比較表

Substrate	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Si	0.511	23.58	69.0	8.33
GaAs	0.889	18.90	76.2	12.81

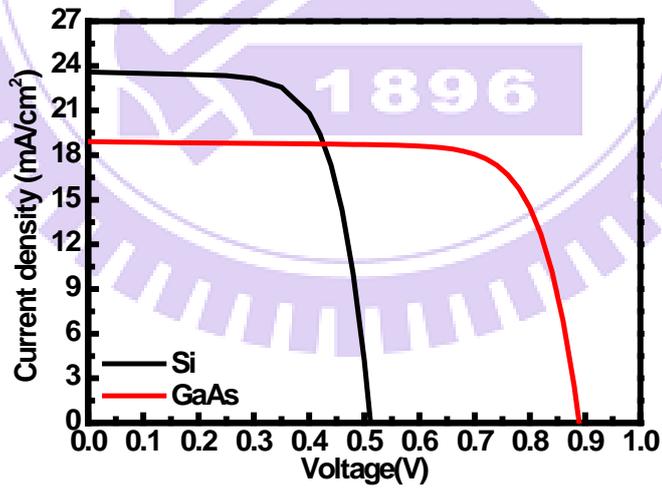


圖 1-24. 矽與砷化鎵基混合式太陽電池之電流-電壓特性曲線比較圖

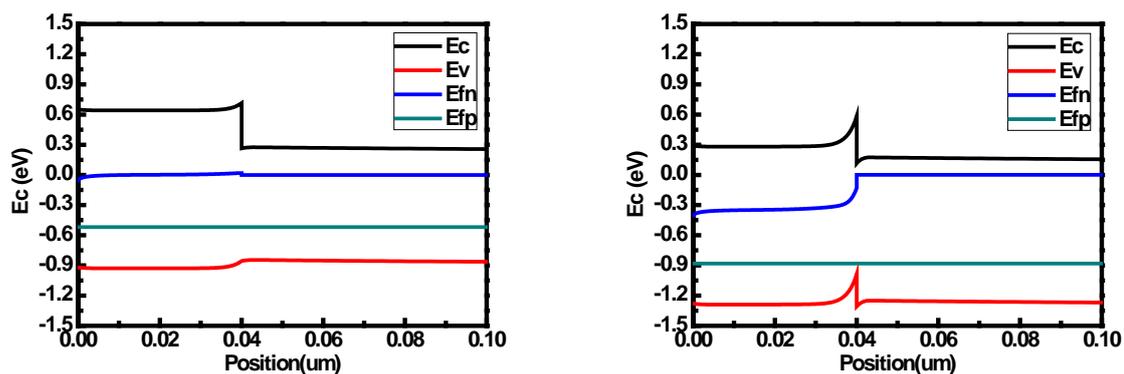


圖 1- 25. 開路電壓條件下的能帶圖(左：矽基，右：砷化鎵基)

從電性結果來看，符合我們對於砷化鎵材料的預期：較大的開路電壓、較小的短路電流密度與較佳的填充因子，而從能帶圖中也可以再次觀察到開路電壓的提升。

關於砷化鎵材料成本的問題，於 1.2 節的 Alta devices 可找到解決方式，雖然本篇論文使用的基板仍是砷化鎵晶圓，但是因為有機高分子是以旋塗方式與無機半導體形成界面，故未來若應用於 lift-off 製程和可撓式基板亦相當合適。

總的來說，為了達到比矽更好的效率又不至於提高過多成本即為本論文的動機。

第二章、太陽電池工作原理與量測分析

2.1 太陽電池基本架構

一顆完整正常運作之太陽電池其架構如圖 2-1 所示，包含了封裝的外部玻璃保護層 (cover glass)、透明接著層 (transparent adhesive)，作用是保護與固定內部的太陽電池本身以及隔絕外界環境中的空氣和水分或是其他可能對元件造成破壞之物質。內部元件結構依其功能性大至可區分為三種：一為抗反射層 (antireflective coating)，可以是單層或多層薄膜或是任何表面之結構，目的為增加光吸收率與降低光反射率，一般可藉由折射率或是結構形狀的設計來達成；二為二極體層，這裡泛指可形成接面之所有類型二極體，例如從最常見的 P-N 接面，到 p-i-n 接面，乃至於蕭特基接面 (Schottky junction) 皆屬之，不同種接面所組成的元件將產生迥異之特性，目的是利用接面處的內建電場將照光產生並且擴散至電場作用區內的電子電洞對 (electron-hole pair) 分離；三為電極層 (electrode)，上下各有一層，是為正背電極，常見以金屬、合金或透明導電氧化物 (transparent conducting oxide, TCO) 為材料，目的在於讓二極體層與外部電路形成歐姆接觸 (ohmic contact)，使載子能夠順利形成迴路流通，然而，上下電極之功能性與考量點仍有差異：上電極 (front contact) 因為是入光面，因此需要設計成能讓光通過，常見的有指狀電極圖案 (fingers)，此時反射率主要由遮蔽率 (shading ratio) 決定，整層覆蓋的透明導電薄膜則主要由其穿透率 (transmittance) 決定 (又與其厚度和折射率實、虛部相關)；下電極 (rear contact) 通常為全平面結構，目的是將未被吸收的光子反射回元件內部以增加在材料中的行走路徑，進而提升被吸收機會。

當太陽光入射元件時，材料內部產生的光激發載子會形成電流經過外部負載迴路轉換為功率輸出。因此為了有效提升太陽電池光電轉換效率，除需要考慮負載迴路，電池本身更是主要考量。提升太陽電池效率主要有以下三個關鍵：

1. 增加光子收集率 (photon collection)：可在抗反射層結構設計上進行改善以有效應用太陽光頻譜，好的抗反射結構則須具有寬頻譜響應 (broadband response) 及大收光角度 (omnidirectional) 等特性，增加太陽電池單位面積的進光量。

2. 增加光電子內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)：此部分則牽涉到許多層面，不過可一言以蔽之，抑制復合。實行的方法通常是針對材料本身以及界面處進行改善，除了較無法避免的輻射復合(radiative recombination)和歐傑復合(auger recombination)，其餘可藉由製程過程中盡量減少缺陷產生，使電子電洞自分離開始，到擴散(diffusion)或漂移(drift)至電極被收集為止能夠降低損失機率。
3. 增加電子萃取率(carrier collection)：實行的方法為發展高品質電極，透過表面電極圖形的設計找出最佳化之電極遮蔽率，達到最大收光效益，並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存在能障(barrier)而使串聯電阻上升造成之電荷損失。

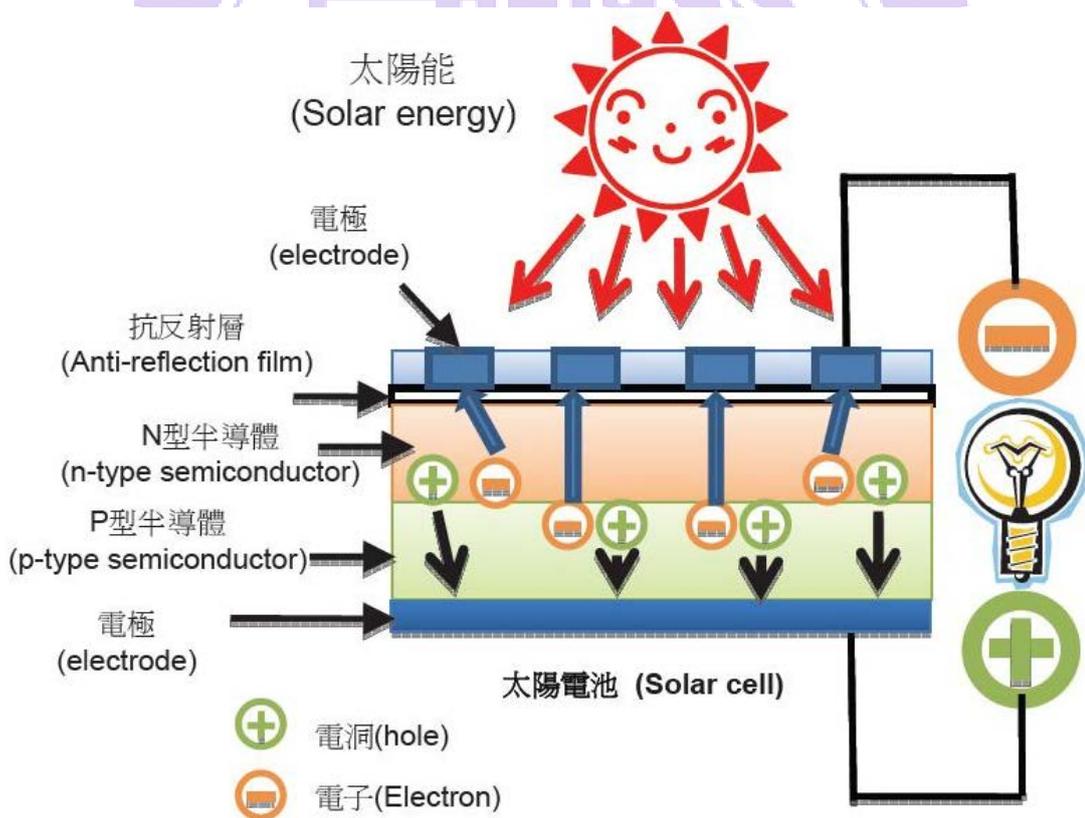


圖 2- 1. 太陽電池結構示意圖 (來源：

<http://www2.nsysu.edu.tw/physdemo-kh/2012/E4/E4.php>)

2.2 太陽電池光電轉換原理與名詞釋義

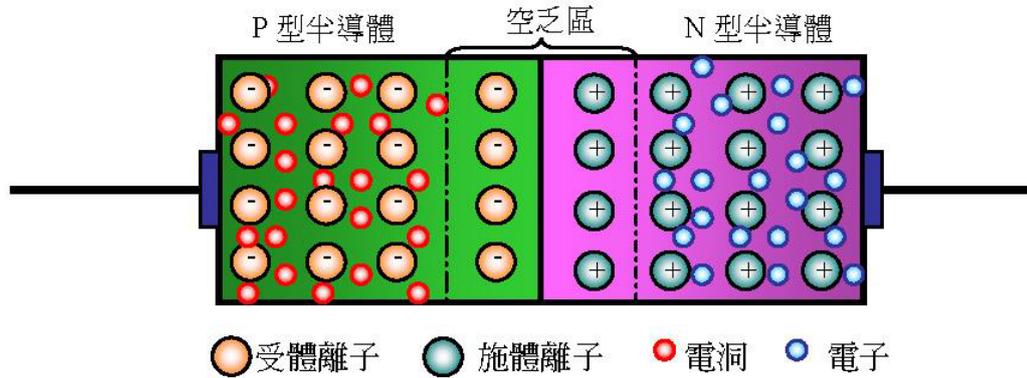


圖 2-2. 二極體內部載子與離子分布圖

一個 P-N 二極體元件內部離子與載子分布如圖 2- 2 所示。其中 N 型半導體的產生是藉由摻雜雜質原子，使其與周圍原子完成鍵結後有多餘可自由移動的電子，因此在此區的多數載子為電子；反之，P 型半導體則因雜質原子缺少電子完成鍵結，使得鄰近的電子有機率移至該處填補，故可看作是帶正電的電洞在移動(實際遷移者仍為電子)，所以此區多數載子為電洞。當 P 型與 N 型半導體相接觸後將形成 P-N 接面(p-n junction)，接面處會因載子濃度梯度不同而發生擴散，P 型半導體中的電洞擴散到 N 型區時，與該區電子復合後留下帶正電的施體(donor)離子(N_d^+)，同理，接面附近之 P 型區會有電洞被復合後產生帶負電之受體(acceptor)離子(N_A^-)，這些無法移動的電荷形成了一個由 N 指向 P 的電場，而沒有自由載子的此區則稱為空乏區(depletion region)或空間電荷區(space charge region)。這個內建電場會驅使電子往 N 型區移動，電洞向 P 型區漂移，故當熱平衡時，空乏區有一固定的寬度。

如圖 2- 3 所示當一能量高於半導體能隙(energy gap)的光子入射到半導體內，將價帶(valence Band)中的電子激發躍遷至導帶(conduction band)上，形成電子-電洞對(electron-hole pair)，電子和電洞又因內建電場作用分離而往相反方向傳輸至兩端電極輸出。光子能量大於能隙者可激發電子到導帶中較高能階，但是電子會在極短的時間內($10^{-15}\sim 10^{-12}$ 秒)以熱(聲子)的形式放出多餘能量而回到導帶邊緣，小於能隙者則將穿透不被吸收。

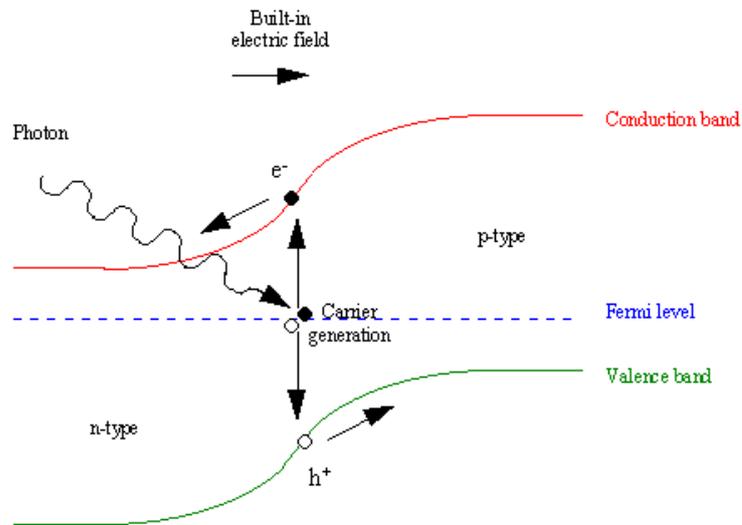


圖 2- 3. P-N 接面之光電轉換示意圖

光伏特效應中，空乏區內建電場的功用是使吸收入射光子產生的電子-電洞對在復合前被分開而產生光電流。光電流再經由二極體兩端電極傳至負載，此即太陽電池基本工作原理。若將照光的 P-N 二極體兩端以導線連接便是所謂的短路(short circuit)情況，金屬線上的短路電流(short-circuit current, I_{sc})就是光電流。若此二極體兩端不相連，即所謂的開路(open circuit)，則這些自由載子會在 P 型區累積額外電洞、N 型區累積額外電子，造成 P 端較 N 端電位高，也就是開路電壓(open-circuit voltage, V_{oc})的由來，由於是照光產生，故又稱作光電壓 (photovoltage)，而太陽電池又名光伏特電池 (photovoltaics)。

當然入射光不只在空間電荷區內被吸收，光子在二極體其他區域被吸收也能貢獻光電流，即所謂準電中性(quasi-neutral)區域。只是此區無內建電場，所以光電流屬擴散電流，而非漂移電流。擴散電流由少數載子所決定，多數載子不參與。N 型準電中性區域的少數載子電洞在接近空乏區處，其濃度往 P 型區方向會逐漸降低，因此 N 型準電中性區域內的電洞會形成往 P 型區擴散之電流，同理 P 型區的少數載子電子也是。

綜合來說，二極體光伏特效應中的光電流主要源自於以下三個物理機制：

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

實際運作的太陽電池除了產生光電流的功能外，還有其他特性需要考慮，而一般太陽電池可以等效為一組電路如圖 2-4，其中包含光電流源 I_{ph} 、P-N 二極體本身的逆向飽和電流 I_d 、串聯電阻 R_s 和並聯電阻 R_{sh} 。

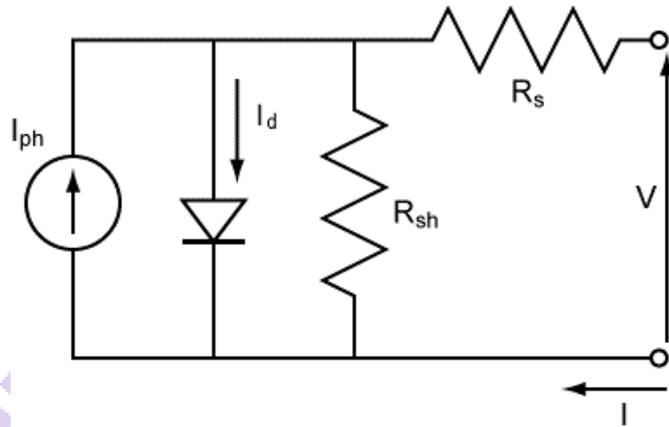


圖 2-4. 太陽電池等效電路圖

此電路模型中的兩個寄生電阻(parasitic resistance)分別為串聯電阻(series resistance)和並聯電阻(shunt resistance)。串聯電阻常可能發生於金屬和半導體間的接觸問題，或在特定阻值較高的材料中(如有機半導體)，而且於高電流密度情況下(例如聚光情形)將更為嚴重；並聯電阻則主要來自於元件的側向漏電途徑，意即有其他通路直接連結正負極。

由此電路圖經柯西荷夫電壓定律(Kirchhoff's voltage law)計算可以得到等效電路中輸出電流密度 J (電流除以元件面積)與輸出電壓 V 的關係式為：

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

其中 J_{sc} 為照光所產生的光電流密度減去元件兩電極端點的表面復合效應； J_0 為二極體的逆向飽和電流密度，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 則為太陽電池照光面積， T 為絕對溫度； n 為半導體理想因子(ideality factor)，當擴散電流主導時， n 值趨向 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)。若考慮一理想太陽電池其串聯電阻極小($R_s \rightarrow 0$)、並聯電阻極大($R_{sh} \rightarrow \infty$)，上式可簡化為：

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

太陽電池分別在黑暗環境與照光條件下所進行的電流-電壓(current-voltage, I-V)特性量測結果如圖 2- 5 所示，其中有幾項重要參數須作詳細介紹，分別為短路電流密度 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 PCE(power 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)。

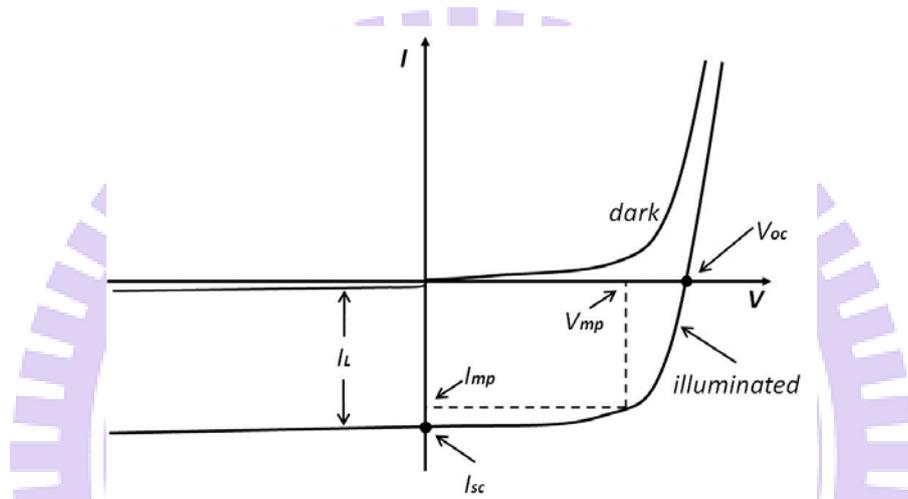


圖 2- 5. 太陽電池於黑暗與照光環境下之電流-電壓曲線示意圖

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

短路電流(I_{sc})是指太陽電池在零負載狀態下(外部電路短路)的輸出電流，此時輸出電壓為 0。對於理想太陽電池而言我們可以得到 $I(0) \approx I_{sc}$ ，除以受光面積後即為 J_{sc} 。

2. 開路電壓 V_{oc} (open-circuit voltage)

開路電壓是太陽電池負載無限大狀態下(外部電路斷路)的輸出電壓，此時輸出電流為 0，對於理想($n=1$)的太陽電池，我們可以得到：

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{J_0} + 1 \right)$$

由上式可知 V_{oc} 隨著光電流(I_L)增加而升高，也隨著二極體逆向飽和電流 I_0 增高而降低，由於 I_0 與元件設計(如摻雜濃度)、材料特性(能隙大小、缺陷多寡)有密切關係，所以 V_{oc} 也受這些因素影響。另外，在 $V < 0$ 時元件就如同光偵測器(photodetector)的原

理，根據外部光源強度產生對應的光電流，與偏壓無關。

3. 填充因子 FF (fill factor)

填充因子的定義為太陽電池之最大輸出功率與 V_{oc} 和 I_{sc} 乘積之比值。而在此工作點下分別對應的電壓與電流即為 V_{mp} 和 I_{mp} ，故填充因子可表示成：

$$FF = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\%$$

串並聯電阻大小將直接反應於 FF 的值，高的 R_s 會影響 I-V 曲線中靠近 V_{oc} 的電阻率(斜率絕對值下降)，低的 R_{sh} 則影響靠近 I_{sc} 處的電阻率(斜率絕對值上升)。

4. 轉換效率 PCE (power conversion efficiency)

光電轉換效率定義為太陽電池之最大輸出功率與入射光功率(P_{in})的比值，表示為：

$$PCE = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

故我們只需知道太陽電池的 I_{sc} 、 V_{oc} 、FF 以及入射光功率 P_{in} 便可計算轉換效率。

5. 量子效率 QE (quantum efficiency)

太陽電池另一重要參數為量子效率，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一給定波長下，元件收集並輸出光電流的最大電子數目與「入射光子數目」之比值，它不僅是波長的函數，更包含光子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有一關係式如下：

$$J_{sc} = q \int b_s(E)EQE(E) dE$$

其中 $b_s(E)$ 為特定能量入射光的光通量(photon flux, $s^{-1}m^{-2}eV^{-1}$)。而內部量子效率是指在一給定波長光線照射下，元件輸出光電流的最大電子數目與「所吸收的光子數目」之比值，單純反應載子復合損失的效應，與 EQE 的關係為：

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

$R(\lambda)$ 和 $T(\lambda)$ 為特定波長下入射光的反射率和穿透率，故上式之分母即為特定波長下的吸收率。

第三章、平面砷化鎵基混合式太陽電池

3.1 文獻回顧

相較於矽基混合式太陽電池的蓬勃研究發展，如章節 1.3 所舉之例，許多團隊皆能達到 10% 以上的高效率，砷化鎵基的研究數量與效率則仍有許多發展空間。

2009 年加拿大 H Bi 和 R R LaPierre 發表於 Nanotechnology 期刊的 P3HT 與砷化鎵奈米線基板混合式太陽電池[13]。他們所使用的基板是矽摻雜濃度為 $1.6-2.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，晶向(111)的 N 型基板。利用電子鎗蒸鍍(e-beam evaporation)系統沉積 1nm 的金作為催化物(catalyst)種子，再以氣體源分子束磊晶(gas source molecular beam epitaxy, GS-MBE)方式成長砷化鎵奈米線。背電極選用的是 25nm 鎳 Ni/50nm 鍺 Ge/120nm 金 Au 並進行 400°C 快速熱退火(rapid thermal annealing, RTA)30 秒，正電極則為氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)。該篇研究主要在探討 P3HT 溶於不同比例的溶劑(圖 3- 1、圖 3- 2)和基板清潔去除氧化物時浸泡氫氟酸的時間對於元件效率(圖 3- 3)的影響，結果顯示當鄰二氯苯(orthodichlorobenzene, ODCB)與氯苯(chlorobenzene, CB)比例為 1 : 5 且氫氟酸浸泡時間為 3 分鐘時效率最高可達 1.06%。

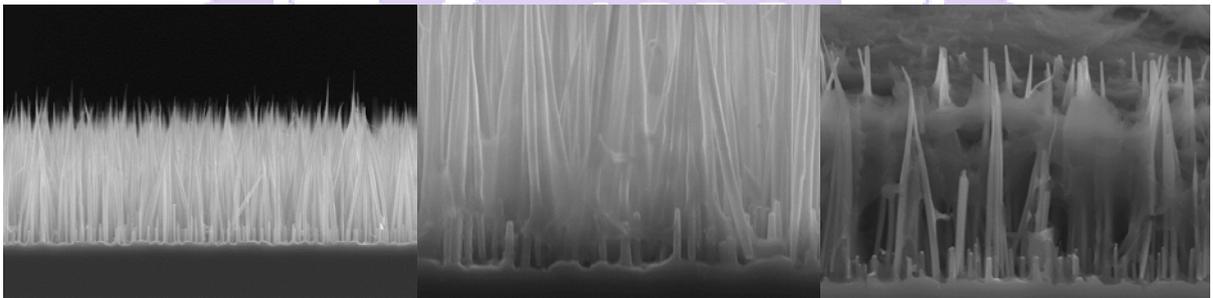


圖 3- 1. 左：成長完之砷化鎵奈米線，中、右：砷化鎵奈米線與 P3HT 分別溶於溶劑
CB:ODCB=4:1 和純 CB

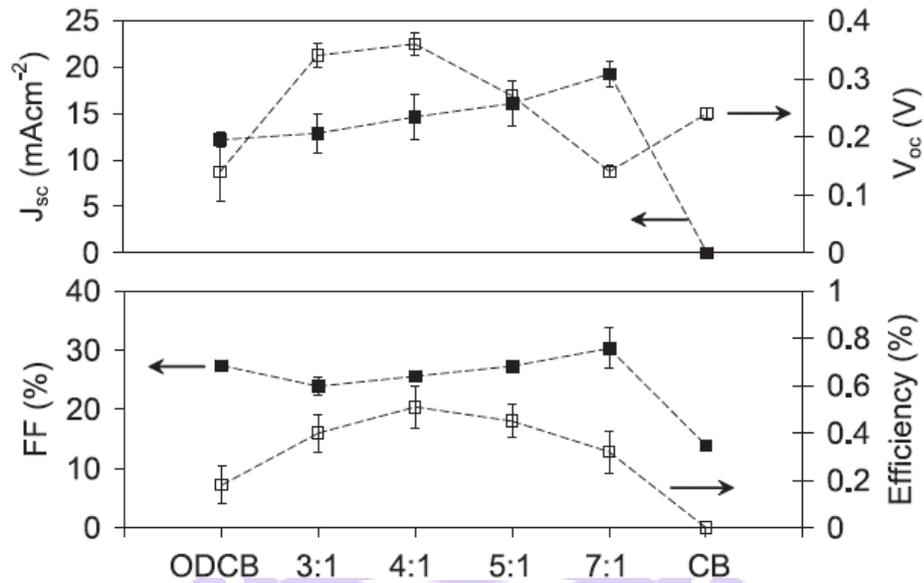


圖 3-2. 不同比例混合 ODCB 和 CB 兩種溶劑之元件在 2.6 倍日照光強度下表現

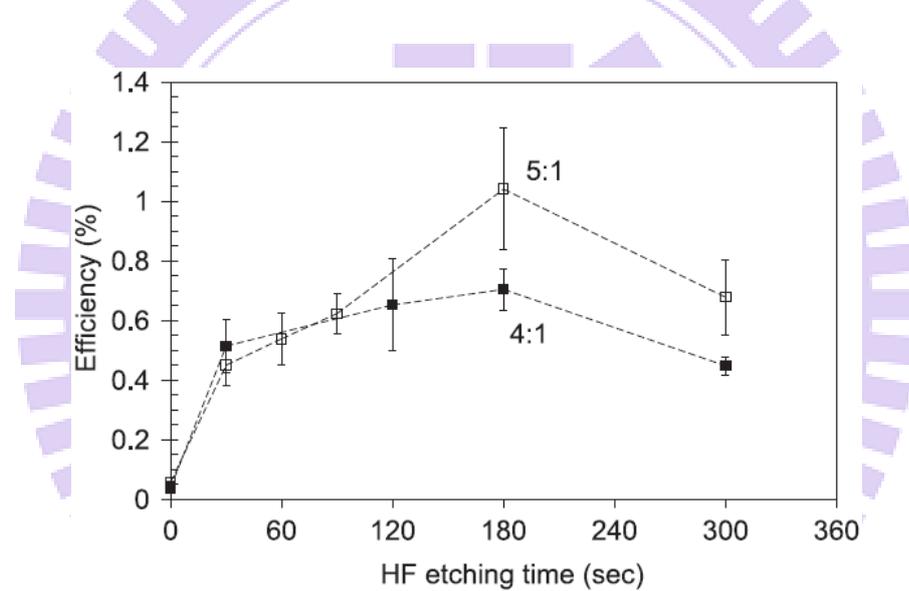


圖 3-3. 氧化物清潔浸泡氫氟酸時間對元件效率圖

2010 年 UCLA 於 Applied Physics Letters 期刊發表 P3HT 與碲化鎵奈米柱混合式太陽電池[14]。他們採用矽重摻雜之 N 型晶向(111)碲化鎵基板，沉積 30nm 的二氧化矽(SiO₂)作為遮罩後以電子束定義圖案，再利用 MOCVD 成長摻雜濃度 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、直徑 250nm、長度 1.3、週期 600nm 的奈米柱，特色是不須以金作為催化物，可減少金殘留於元件中。以體積百分濃度 10% 的鹽酸去除氧化物後旋塗有機高分子材料 P3HT，背電極選用金-鎳/鎳/金的合金，正電極則依然是 ITO。元件結構如圖 3-4 所示，各階段 SEM 如圖 3-5。該研究亦指出鈍化的效果，方式為室溫下浸泡於體積百分濃度 22% 的硫化銨(ammonium

sulfide, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) 溶液中 60 分鐘，可使元件之外部量子效率與短路電流上升(如圖 3- 6)，整體表現開路電壓 0.18V，短路電流密度 $18.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子 43%，轉換效率 1.44%。

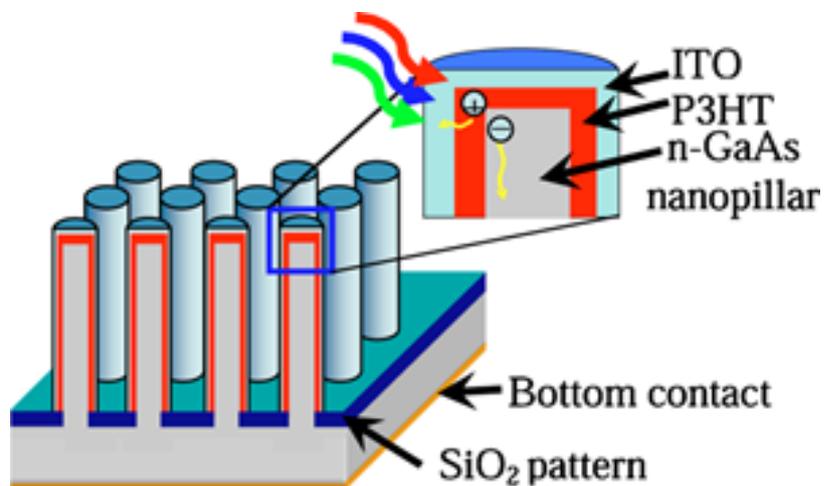


圖 3-4. 元件結構示意圖

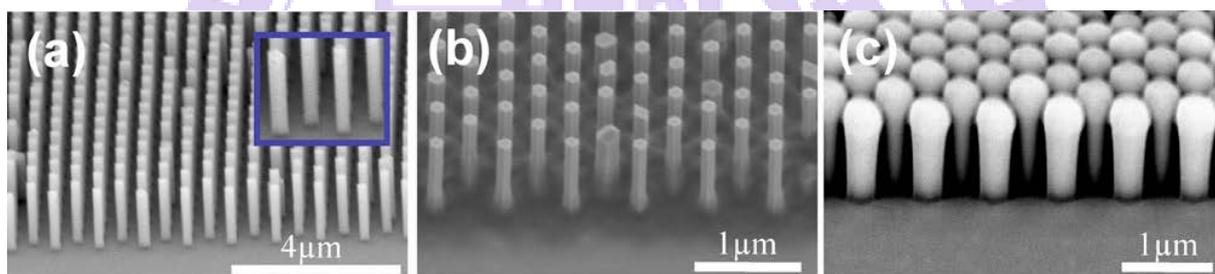


圖 3-5. 各階段 SEM 圖(左：成長完之奈米柱，中：旋塗完 P3HT，右：濺鍍完 ITO)

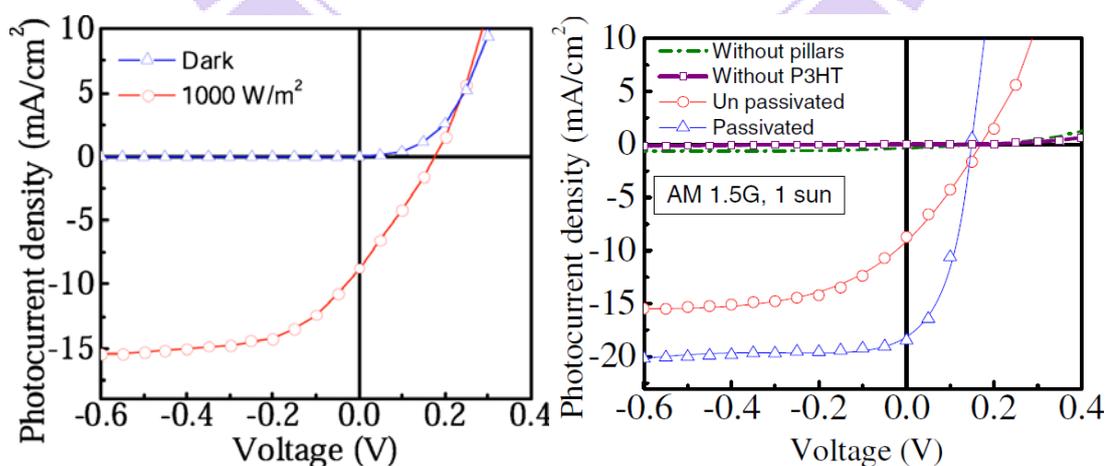


圖 3-6. 左：元件電流-電壓特性曲線，右：有無 P3HT、有無奈米柱與有無鈍化之比較

同一團隊在 2012 年又有了新的進展發表於 Nano Letters[15]。主要改變在於使用的

有機高分子材料從 P3HT 換成 PEDOT，且採用電鍍(electropolymerization)的方式成長，以及苯並環丁烯(benzocyclobutene, BCB)絕緣材料的添加。背電極選用 200nm 金-鍍 Au-Ge/40nm 鎳 Ni/100nm 金 Au 的合金並快速熱退火 400°C 30 秒，經類似的奈米柱成長方法製作結構後進行 90 分鐘溶液鈍化，旋塗 BCB 並乾蝕刻出奈米柱頂端，最後電鍍 PEDOT 和濺鍍 ITO，元件結構示意和穿隧式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)結果如圖 3-7。該篇論文中同時研究不同的電鍍液中所含之陰離子摻雜後的效果，其中導電度比較如圖 3-8，元件之電流-電壓特性曲線、外部量子效率以及各項電性對導電度與分子軌域中電子佔據之最高能階(highest occupied molecular orbital level, HOMO level)的變化圖如圖 3-9。

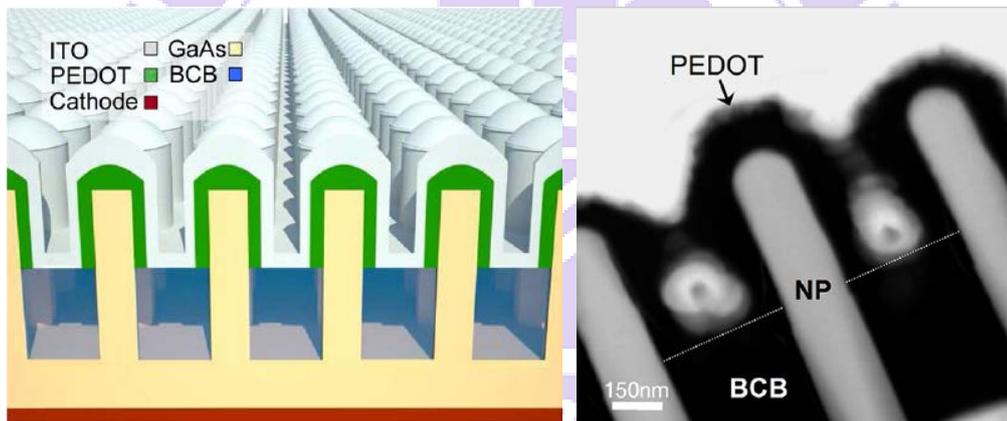


圖 3-7. 左：元件結構示意圖，右：截面 TEM 圖

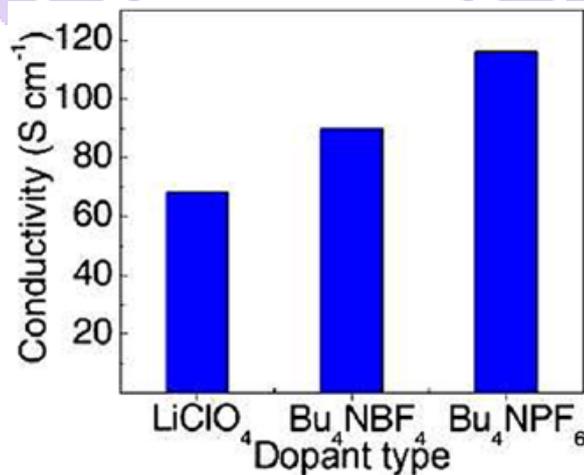


圖 3-8. 不同電鍍溶液之摻雜物導電度比較圖

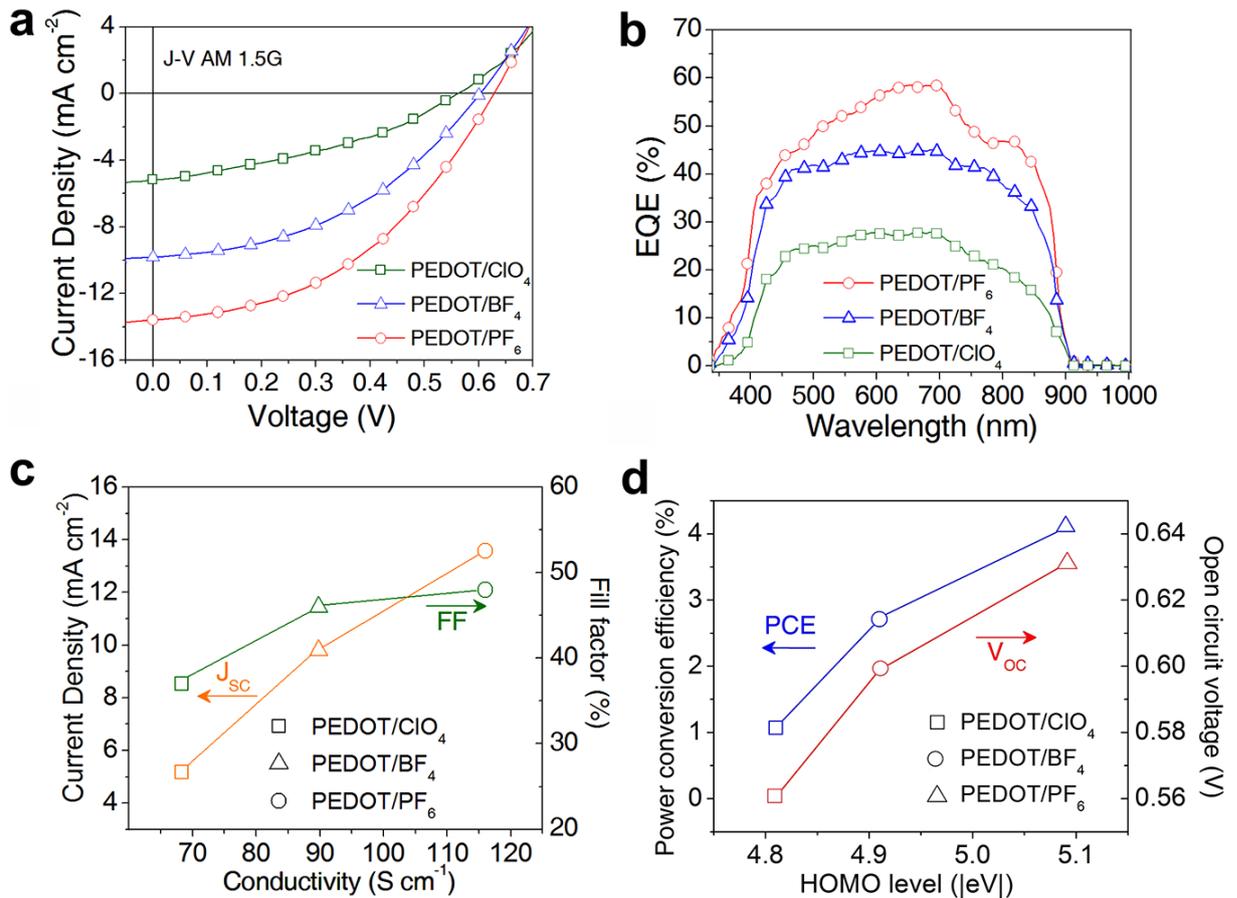


圖 3-9. 不同電鍍溶液之(a)元件電流-電壓特性曲線圖(b)外部量子效率頻譜(c)短路電流與填充因子對導電度變化圖(d)開路電壓與元件效率對 HOMO 位準變化圖

結果顯示使用 Bu_4NPF_6 此種電鍍溶液時，其陰離子的摻雜效果最佳，各項電性皆高於他者。

目前砷化鎵基混合式太陽電池的紀錄為 2010 年台灣大學林清富教授團隊在 Nanotechnology 發表的砷化鎵奈米線/PEDOT:PSS 混合式太陽電池[16]。有別於前幾篇研究，他們採用蝕刻而非成長的方式製作奈米結構。首先，基板摻雜濃度為 $1-10 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的晶圓經過氨水去除氧化物後以電子鎗蒸鍍系統先後沉積 10nm 鈦 Ti/240nm 金 Au 並進行快速熱退火 385°C 2 分鐘作為背電極，接著旋塗上單層直徑 100nm 的二氧化矽(silica) 奈米小球，之後以反應式離子蝕刻形成奈米線，再用二氧化矽蝕刻液(buffered oxide etchant, BOE)移除小球，最後利用旋塗上 PEDOT:PSS(型號 PH500)的 ITO 玻璃與砷化鎵奈米線進行壓合，流程與結構如圖 3- 10，旋塗 PEDOT:PSS 前後對反應式離子蝕刻時間

之 SEM 圖如圖 3- 11。

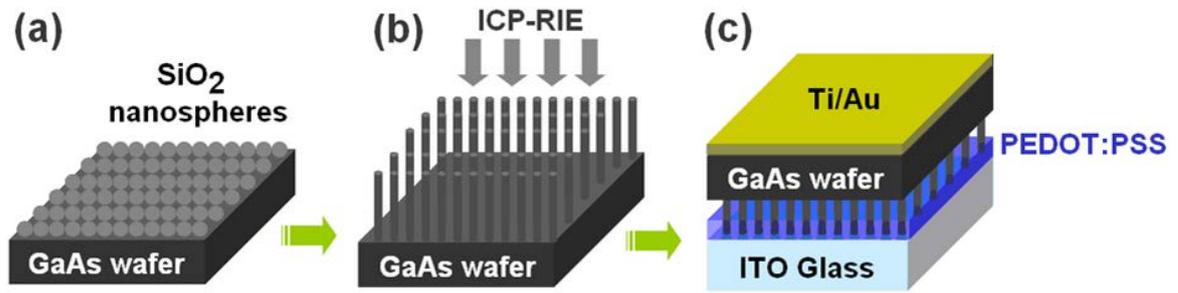


圖 3- 10. 元件製作流程圖

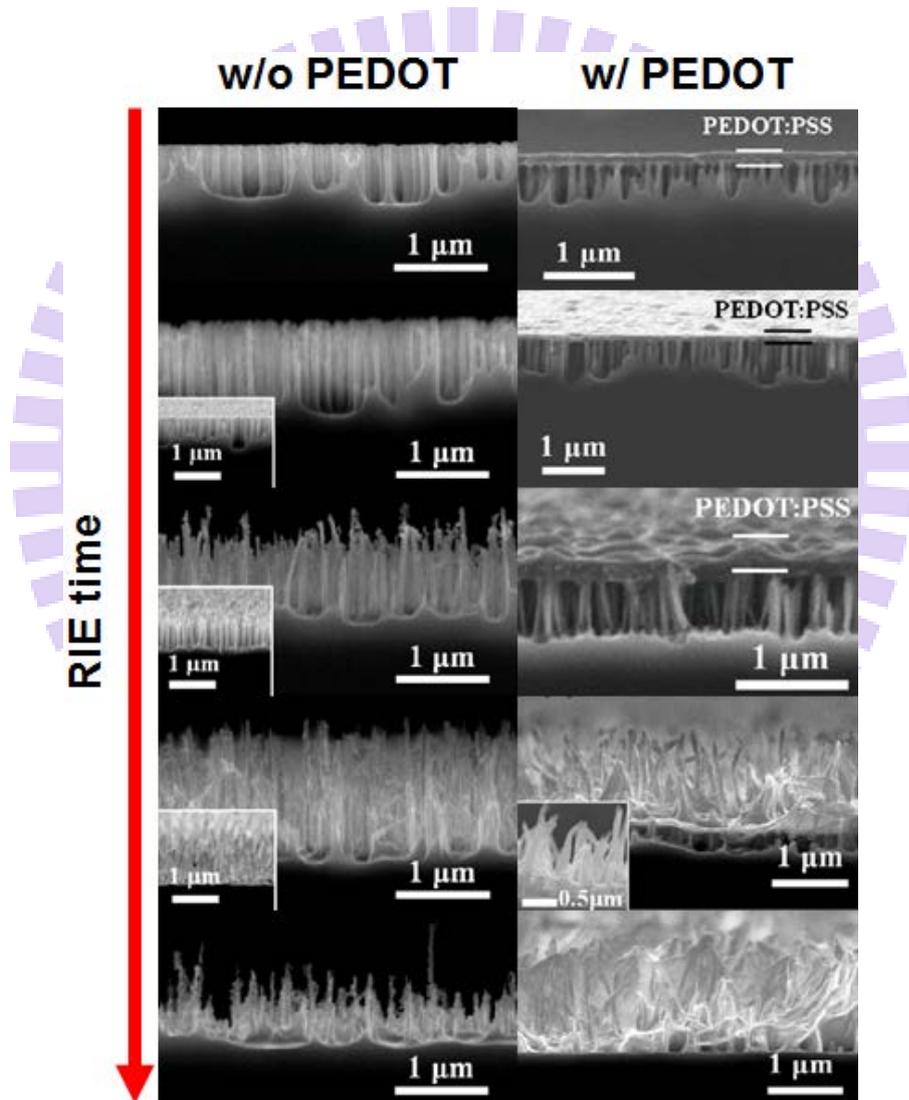


圖 3- 11. 反應式離子蝕刻時間與旋塗 PEDOT:PSS 前後砷化鎵奈米線之 SEM 圖

如表 3- 1，元件效率從平面結構的 0.29% 至蝕刻時間 5 分鐘達到最高 5.8%，其中 0 到 2 分鐘的電流提升來自於反射率下降，3 分鐘後則得利於 PEDOT:PSS 在砷化鎵奈米

線上有較佳的包覆性，電壓的提升則來自於此良好包覆可阻絕 ITO 與砷化鎵的直接接觸，減少漏電流途徑，故同時並聯電阻(shunt resistance, R_{sh})上升。

表 3-1. 元件效率隨蝕刻時間之變化

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	R_{sh} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
Planar	0.57	1.0	0.76	2900	52	0.29
ICP 1 min	0.57	4.8	2.2	1000	48	1.3
ICP 2 min	0.61	9.0	0.70	1100	61	3.4
ICP 3 min	0.61	10.4	0.65	1400	61	3.9
ICP 4 min	0.65	11.1	0.60	2000	64	4.6
ICP 5 min	0.63	13.1	0.47	1500	71	5.8

以上文獻無論是由基板成長或以蝕刻的方式，皆具有奈米結構，卻仍遠遠不及 1.3 節所提到的矽基混合式太陽電池的眾多 10% 以上高效率。原因在於基板的摻雜濃度過高，使得開路電壓受到限制，同時由於空乏區電場深度不足，N 型砷化鎵區域的主要載子(電子)傳導不易，生命週期過短，因此在背電極收集到的載子較少，整體元件效率低落。

3.2 元件製程與優化

基於 1.3 節與 3.1 節之文獻以及第二章的太陽電池原理得知基板的摻雜濃度是影響元件效率的重要參數。但是一般市售量產的砷化鎵晶圓摻雜濃度至少 10^{17}cm^{-3} 以上，對於實際應用而言無多大效用，效率亦難以做高。

首先我們向 AXT 公司購買其生產之砷摻雜濃度 $1-4 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、晶向(100)的 4 吋 N^+ 型砷化鎵晶圓作為基板，經裁切成邊長 1.9cm 的正方形後進行清潔步驟。半導體基板清潔一般分為兩方面，第一階段是汙染物去除，包括有機化合物和金屬離子等；第二階段為溶解去除半導體氧化物 [17]。

當晶圓暴露於大氣中時，即便是在潔淨室或無塵室內，空氣中的有機蒸氣、人為的油脂汙染等皆有可能殘留於試片表面，因此通常使用有機溶劑來去除這類汙染物，而如此過程稱之為脫脂 (degrease)。完整的步驟需要用到五種溶劑：1,1,1-三氯乙烷 (trichloroethane, TCE)、丙酮 (acetone, ACE)、甲醇 (methanol, MeOH)、異丙醇 (isopropanol, IPA) 和去離子水 (deionized water, DI water)。清潔步驟如下：

1. 於 1,1,1-三氯乙烷中煮沸(隔水加熱)或超音波振盪 10 分鐘
2. 於丙酮中煮沸(隔水加熱)或超音波振盪 10 分鐘
3. 浸泡甲醇 10 分鐘
4. 浸泡異丙醇 10 分鐘
5. 去離子水沖洗

若試片非嚴重有機汙染時，則一般可簡化至丙酮中煮沸(或超音波振盪)10 分鐘、甲醇中煮沸(或超音波振盪)5 分鐘、去離子水沖洗三步驟即可。

關於去除砷化鎵氧化物的方法又分為乾式與濕式，乾式通常是在高溫無氧環境下通入含有五族元素之氣體(如 AsH_3)，以接下來要進行 MBE 或 MOCVD 者較為合適；濕式則以浸泡溶液來溶解氧化物，常見的有氨水 (ammonium hydroxide, NH_4OH)、氫氟酸 (hydrofluoric acid, HF) 或二氧化矽蝕刻液 (buffered oxide etch, BOE/BHF) 以及鹽酸 (hydrochloric acid, HCl) 或稀硫酸 (sulfuric acid, H_2SO_4)、稀磷酸 (phosphoric acid, H_3PO_4) 等，其中氨水還兼具去除金屬離子的功用。

因此我們決定採用的基板清潔方式為：

1. 浸泡於丙酮中超音波振盪 10 分鐘
2. 浸泡於甲醇中超音波振盪 5 分鐘
3. 去離子水沖洗 5 分鐘
4. 浸泡於氨水：水 = 1：20 中 3 分鐘
5. 去離子水沖洗 5 分鐘
6. 浸泡於氫氟酸：水 = 1：10 中 3 分鐘
7. 去離子水沖洗 5 分鐘後以氮氣風乾

清潔過後之基板為了防止其重新生長原生氧化層(native oxide)，我們隨即使用單電子鎗蒸鍍系統(如圖 3- 12)沉積 50nm 鎳/50nm 鍺/200nm 金的合金作為陰極材料(從 3.1 節中獲得的經驗)；另一方面，根據本實驗室矽基太陽電池之結構，我們也使用置於手套箱內的熱蒸鍍(thermal evaporation)系統(如圖 3- 13)以鍍率 $2\sim 3\text{\AA}$ 沉積 100nm 鋁作背電極，兩者效率比較將於後面章節討論。



圖 3- 12. 單電子鎗蒸鍍系統(E-gun evaporation)



圖 3- 13. 二號(左)與三號(右)手套箱熱阻式蒸鍍系統

我們選用的有機導電高分子為 PEDOT:PSS，全名 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)，是由德國 Heraeus 公司所生產、型號 Clevios™ PH 1000 之產品，結構如圖 3- 14 所示，物理特性如表 3- 2。

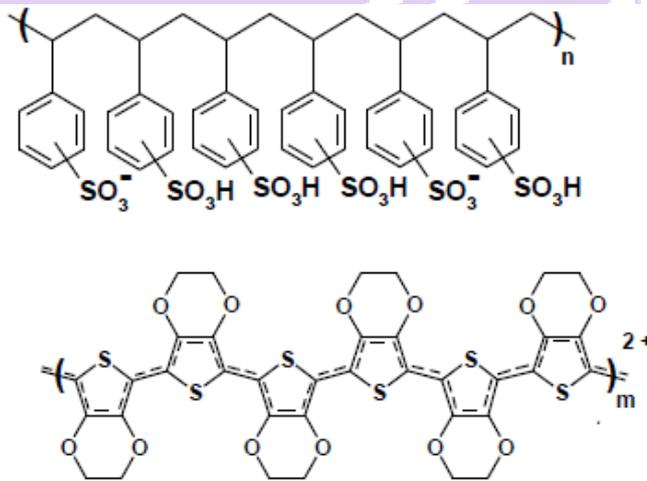


圖 3- 14. PEDOT:PSS Clevios™ PH 1000 結構圖

表 3- 2. PEDOT:PSS Clevios™ PH 1000 之物理特性

物理量	單位	最小值	最大值
固體含量	%	1.0	1.3
比電導	S/cm	850	-
黏滯度	mPas	15	50

因為 PEDOT:PSS 為有機高分子，導電度不太高且屬於疏水性(hydrophobic)材料，

故需要經過改質後其電特性和機械特性才能較廣泛被利用。最常見增加導電度的方法是加入重量百分比 5% 的二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)，此外，加入界面活性劑(surfactant)可改善與基板表面的貼合程度並且提升可濕性(wettability)讓 PEDOT:PSS 溶液與基板之接觸角(contact angle)變小(如圖 3- 15 所示)。為了使改質後之溶液均勻混合，我們加入磁石於攪拌器上攪拌三天後才使用。

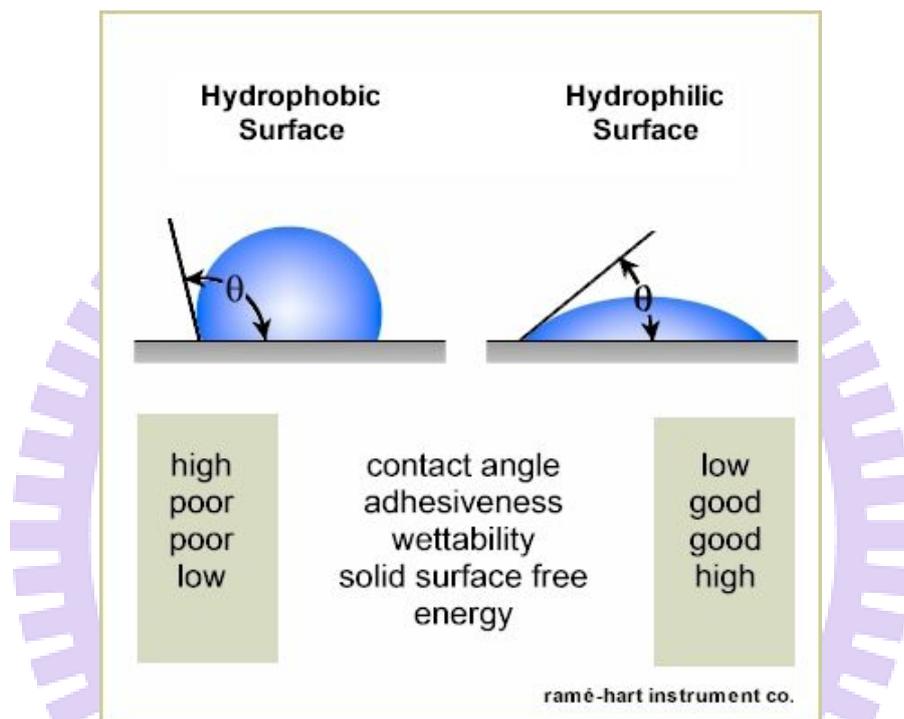


圖 3- 15. 疏水性(hydrophobic)與親水性(hydrophilic)表面之比較圖

完成背電極蒸鍍之基板接著以旋轉塗佈機(spin coater)旋塗上 PEDOT:PSS 溶液，於基板上滴完溶液後，在開始旋轉前會靜置 1 分鐘，目的是為了使溶液能夠深入結構以及讓 PEDOT:PSS 與基板表面鍵結有足夠時間反應。旋塗參數為 8000 轉/分鐘，持續 100 秒，完成後在隨即置於加熱板(hot plate)上進行 115°C 熱退火 10 分鐘[10]。

最後以熱蒸鍍機沉積厚度 100nm 的銀作為上電極，電極的圖樣設計成一個長 5mm 寬 1.5mm 的矩形與若干根長度 5mm 的柵狀垂直相連，示意如圖 3- 16。其中矩形部分是為了方便置放量測探針，柵狀部分的寬度與根數則同時影響入光量與載子收集難易，是需要經過優化的參數。

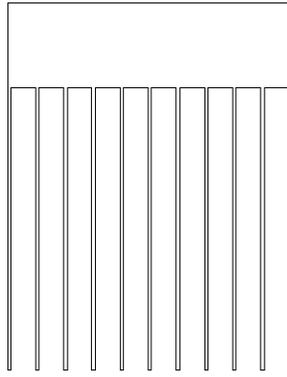


圖 3- 16. 正電極圖樣設計示意圖

平面砷化鎵基混合式太陽電池的全製程流程如圖 3- 17 所示，完成之元件我們分別量測其電流-電壓特性曲線、外部量子效率頻譜以及反射率頻譜。誠如先前所述，基板的摻雜濃度是影響效率的關鍵之一，因此平面的元件我們也將此基板先以 MOCVD 成長 500nm 的砷化鎵作緩衝層(buffer layer)再磊晶 $4\mu\text{m}$ 摻雜濃度 10^{16}cm^{-3} 的吸收層，並進行相同的後續製程和量測，其中 $4\mu\text{m}$ 的厚度決定來自於光在砷化鎵材料中的穿透深度。

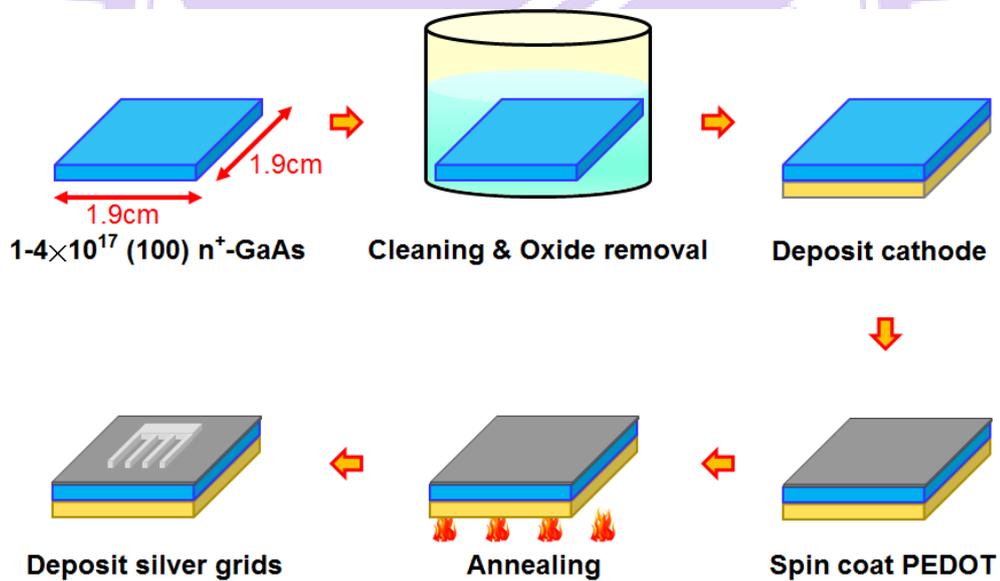


圖 3- 17. 平面砷化鎵基混合式太陽電池全製程流程圖

此兩種平面元件的電學特性量測結果如表 3- 3，純以晶圓基板製作的元件平均可達 3.24%，是目前平面砷化鎵基混合式元件紀錄 0.29% 的 11 倍，其中最明顯增加的是電流，從 1.0 提升至 $9.8\text{mA}/\text{cm}^2$ ，此將近 10 倍的效果有一部分來自於使用不同的 PEDOT:PSS

型號，該研究中是 PH500(導電度 300S/cm)，本實驗中則為 PH1000(導電度 850S/cm)；另一部分則因製程方法不同，該篇採用旋塗有 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃和基板加壓貼合，我們則直接蒸鍍電極，因此能減少因孔隙(vacancies)存在而令載子無法通過的問題，然而由於 PH1000 的黏滯度較 PH500 高，旋塗在平面基板較容易形成不均勻的現象，使有機薄膜可能產生破洞處讓金屬電極直接與砷化鎵接觸造成漏電流，故導致開路電壓略低。

表 3-3. 純基板與成長磊晶層後之電學特性比較表

Doping	Voc (Volt)	Jsc (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
Substrate ~10 ¹⁷	0.536±0.008	9.825±0.259	61.549±0.423	3.240±0.095
Low doping 10 ¹⁶	0.617±0.010	14.939±0.163	71.561±2.622	6.598±0.351

磊晶低摻雜的緩衝層和吸收層後可以明顯看出各項參數皆有明顯上升，轉換效率也提高至未磊晶前的 203%，其電流-電壓特性曲線與外部量子效率、反射率頻譜比較如圖 3-18、圖 3-19 所示。

開路電壓提升來自於當降低基板摻雜濃度時，有幾項復合途徑將被抑制。輻射復合 (radiative recombination) 部分，N 型砷化鎵中電洞的生命週期 $\tau_{p,rad} = \frac{1}{B_{rad}N_d}$ 將會隨 N_d 下降而變長，其中 B_{rad} 為輻射復合係數，為一溫度的函數，砷化鎵在 300K 時為 $7.2 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ ；歐傑復合 (auger recombination) 則與施體濃度相依性更高，電洞生命週期 $\tau_{p,aug} = \frac{1}{A \times N_d^2}$ 亦會增長，A 為歐傑係數，300K 時的值是 $10^{-30} \text{cm}^6/\text{s}$ ；此外砷化鎵磊晶層中的塊材缺陷亦會隨雜質濃度而減少，因此 Shockley-Read-Hall (SRH) 復合也將因此減低。

短路電流的提升則是由於施體濃度 N_d 下降時，基極 (base) 區域的空乏區寬度會擴大，此乃根據半導體物理推算出的公式得知，當射極的摻雜濃度遠高於基極，基極區 (此情況下為 N 型) 的空乏區寬度 $w_n \approx \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bi}}{qN_d}}$ ，而較長的空乏區表示具有電場的範圍較廣，可

使更多電子電洞對被分離，此外在磊晶層與基板之間也因存在摻雜濃度差別，使得界面附近形成電場促進載子分離和收集。

填充因子的提升幅度相較於電壓與電流來得小，理由是砷化鎵本身的傳導能力即很好，因此上述原因雖讓漏電流下降而令並聯電阻上升，但又受限於降低摻雜濃度將會使半導體阻值上升。不過有機/無機混合式太陽電池的特點是串聯電阻主要由有機材料所控制(相較於無機半導體阻值而言約為數十至百倍以上)，故影響不大。

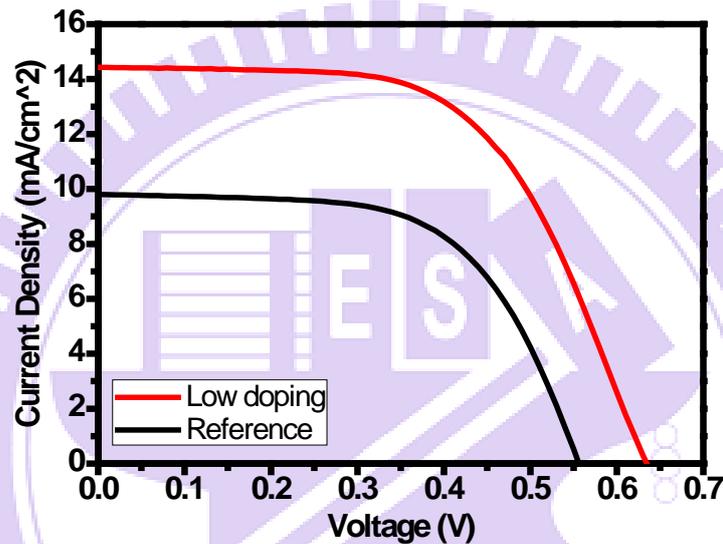


圖 3-18. 有無磊晶低摻雜層之電流-電壓特性曲線比較

藉由加權反射率公式 $\langle R \rangle = \frac{\int R(\lambda) I_{AM1.5G} d\lambda}{\int I_{AM1.5G} d\lambda}$ ，可以從量測到的元件反射率頻譜(圖 3-19 藍線)配合美國再生能源實驗室(National Renewable Energy Laboratory, NREL)公佈之 AM1.5G 太陽光頻譜 ASTM G-173 檔案計算出此元件的平均反射率為 32%，比起只有砷化鎵基板正向入射時根據公式 $R = \left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2$ 求得的 32.6% 略低，有部分是源於 PEDOT:PSS 薄膜的吸收。超過截止波長(870nm)後反射率有略微提升是因為該波段的光不被砷化鎵吸收，經由背電極金屬反射後從正面出光。

外部量子效率在差異 400nm 以上的波段差異明顯，原因是高摻雜的基板僅有表面數 μm 吸收光，若有電場區域太狹小，載子到中性區(neutral region)後受到各項復合機制影響而逐漸損失，故量子效率譜大致呈現負斜率的斜直線。多了磊晶層之後，因為拉長電

場區間以及增加與晶圓基板間的電場，載子傳導和收集變得容易，故從 400nm 到截止波長前皆維持有 55% 以上的量子效率。為進一步分析，從外部量子效率和反射率利用公式

$IQE = \frac{EQE}{1-R}$ 可得內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)頻譜，如圖 3- 20。

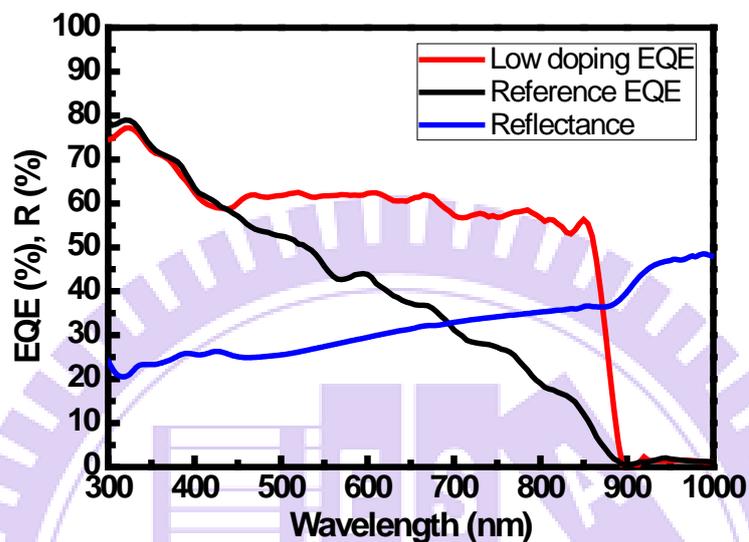


圖 3- 19. 有無磊晶低摻雜層之外部量子效率比較

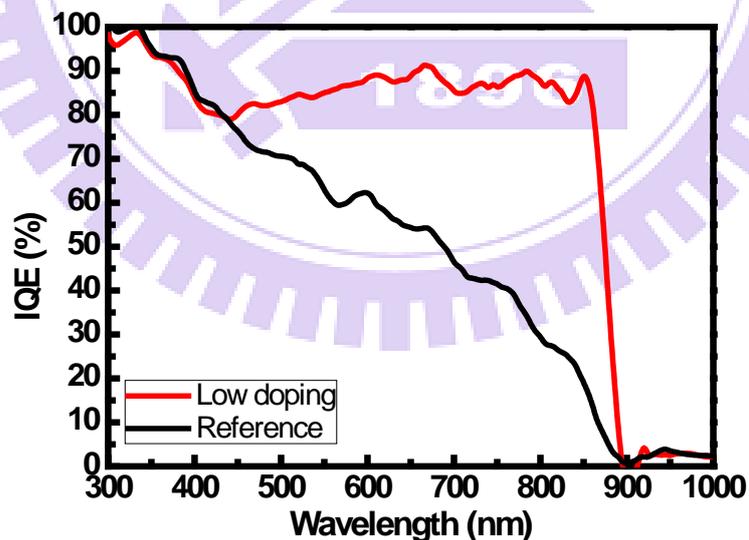


圖 3- 20. 有無磊晶低摻雜層之內部量子效率比較

從內部量子效率譜來看，可以確認從外部量子效率上看到的增益現象主要是來自於電特性的改變，而非光性之影響，其中有磊晶的元件平均皆有 85% 左右的水準，表示材

料內部產生的載子大部分能夠被收集出來。

下一步優化是上電極的遮蔽率(shading ratio)，定義如圖 3- 21，因為我們的元件不是濺鍍整層透明導電薄膜，厚度、穿透率和片電阻值是需要注意的重點，本實驗則需要調變每根柵狀電極的寬度和根數，前者直接影響的是該根電極之電阻值，也同時間接影響相同根數下的遮蔽率；後者則關係到入光量和能否將載子盡量收集出來(亦取決於載子擴散長度)。本實驗室的矽基混合式太陽電池使用的遮蔽率為 18%，每根寬度 100 μm ，共 9 根。然而砷化鎵傳導較佳，因此先行推估若使用較細的柵狀電極降低遮蔽率以提高入光比例，但同時增加根數改善載子傳導以應付有機材料較短的載子擴散長度。目前市面上容易找尋的金屬蒸鍍遮罩線寬在製造工藝上的水平可達 50 μm 左右，為確保遮罩製作品質我們初步選定 60 μm 和 80 μm 作為每根柵狀電極的寬度，其中 60 μm 的效率在相同(或相近)遮蔽率的情況下皆比 80 μm 表現來得好，證實事前推論將柵狀電極改細和增加根數的趨勢是正確的。圖 3- 22 為不同遮蔽率(分別為根數 8、10、11、12、13、15、17 根，對應到遮蔽率 9.6%、12%、13.2%、14.4%、15.6%、18%、20.4%)情況下的各項電性表現。

$$\text{Shading ratio} \equiv \frac{\# \text{ of fingers} \times \text{finger width}}{\text{total width}}$$

圖 3- 21. 遮蔽率定義

由趨勢圖中可見當遮蔽率為 14.4% 時的元件表現最佳，從原本使用與矽基相同電極圖樣時的效率 6.6% 一舉提高至 7.66%，成長百分比為 16%。另外，短路電流密度大致隨著遮蔽率上升而下降，表示對於本元件而言，電極遮蔽率對電流影響主要是入光量的多寡；開路電壓則有隨遮蔽率變高而提升的趨勢，此原因為遮蔽率提高時柵狀電極根數變多，每根間距變密集，對於載子擴散長度較短的 PEDOT:PSS 而言，可減低電洞尚未來得及擴散至電極便復合的機率，漏電流將因此降低；填充因子則沒有太大的變化，表示載子傳導受到此遮蔽率範圍區間改變的影響不明顯。

值得注意的是在效率峰值的兩側，其下降的趨勢並不對稱，往高遮蔽率方向元件效率衰減較快，反之則較慢。產生此現象的原因為砷化鎵基混合式太陽電池受基板傳導特性佳的影響，若減少柵狀電極根數所造成載子收集不易的程度不會比增加根數導致擋光面積增加之負面影響來得大。

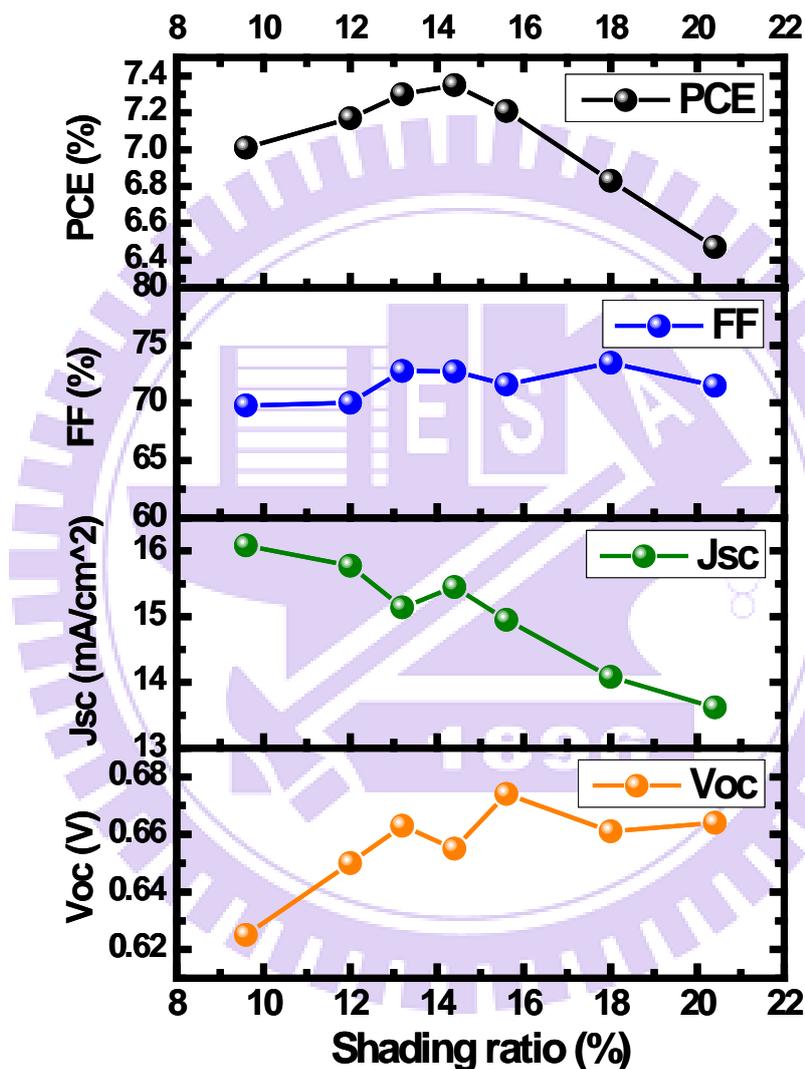


圖 3-22. 不同上電極遮蔽率對各項電特性趨勢圖

關於背電極金屬材料的選擇，先前提到利用電子鎗蒸鍍 50nm 鎳/50nm 鍺/200nm 金和熱蒸鍍 100nm 鋁兩種之效率比較如表 3-4。可以看出以鋁作為背電極之平均開路電壓與填充因子較高，短路電流則表現較差。最後整體之效率雖然以鎳鍺金較高，但是提升

幅度僅約 2%，材料成本、用量以及能源消耗(因為鎳鍍金需要經過快速熱退火)皆大為提升，權衡之下暫時以鋁作背電極是較合適的選擇。

表 3-4. 不同背電極金屬材料之電學特性比較表

Rear Contact	Voc (Volt)	Jsc (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
Al	0.655±0.007	14.206±0.753	74.412±0.505	6.928±0.436
Ni/Ge/Au	0.648±0.018	15.276±0.660	71.388±0.724	7.073±0.423

平面砷化鎵基混合式太陽電池元件經過 MOCVD 磊晶緩衝層與負責吸收之主動層 (active layer) 後，效率得以突破至現有紀錄之上，在進行陽極電極圖案遮蔽率優化後又有小幅提升，截至目前為止的平面元件最高效率為 7.66%。為了分析元件內部各層的特性和缺陷，我們選擇利用此平面元件進行一維模擬，研究目前的情況與可以改善的方向，詳見下節 3.3。

然而，表面結構一直都是太陽電池的重要研究主題，其最大功用便是為了降低正面反射率來增加光吸收，因此我們下一階段會進行表面結構蝕刻，實驗過程與結果將於第四章中呈現。

3.3 一維電學特性模擬與分析

AMPS-1D(Analysis of Microelectronic and Photonic Structures)是太陽電池領域中著名的模擬工具，我們使用的軟體為更新版本的 wxAMPS，是由劉一鳴等人根據 AMPS-1D 為基礎，加入兩種穿隧電流模型與新演算法並改良原界面的作品[18]。

此軟體主要分為兩大類參數可調整，第一類為環境參數，其中包括環境溫度、太陽光譜、元件正背面的反射率(介於 0~1 之間)與復合速率(surface recombination velocity)。第二類為材料參數，其中又分為電性參數、缺陷參數與光學參數三個部分。電性參數中包含常見的能隙、電子親和力、載子遷移率、摻雜濃度等；缺陷參數中則分成類似施體或受體(donor-like/acceptor-like)之缺陷、能帶尾態(band tail)缺陷與中間能隙態(midgap)缺陷三種；光學參數中有兩項選擇，其中一種是給定公式 $\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu}\right) \sqrt{h\nu - E_g}$ 中的係數 A、B，較適用於直接能隙材料；另一種則應用較廣，直接帶入吸收係數頻譜。

我們根據量測所得的平面砷化鎵基混合式太陽電池電流-電壓特性曲線進行擬合(fitting)，希望藉由此過程了解材料內部的缺陷類型與狀況。為了模擬異質界面元件，我們在有機高分子 PEDOT:PSS 與無機半導體砷化鎵之間插入一層界面層(interface layer)以模仿其特性，完整結構如圖 3-23 所示，電流-電壓特性曲線擬合結果如圖 3-24，可觀察到擬合曲線與量測數據頗為相近，而電學特性如表 3-5。

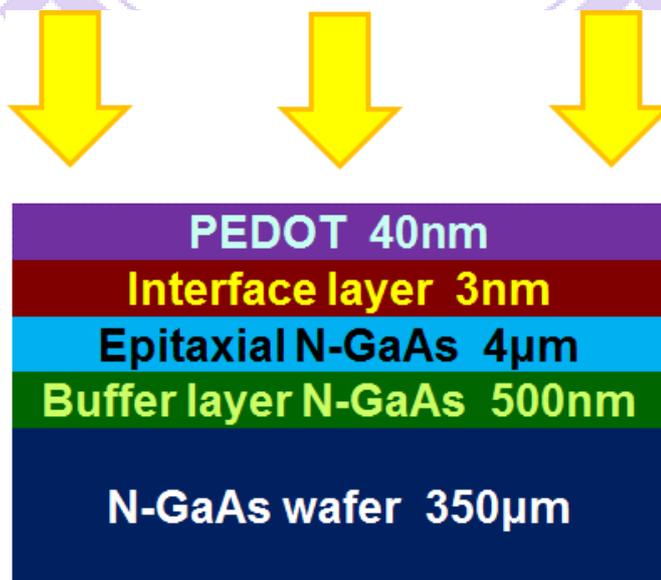


圖 3-23. 一維電學特性模擬元件結構圖

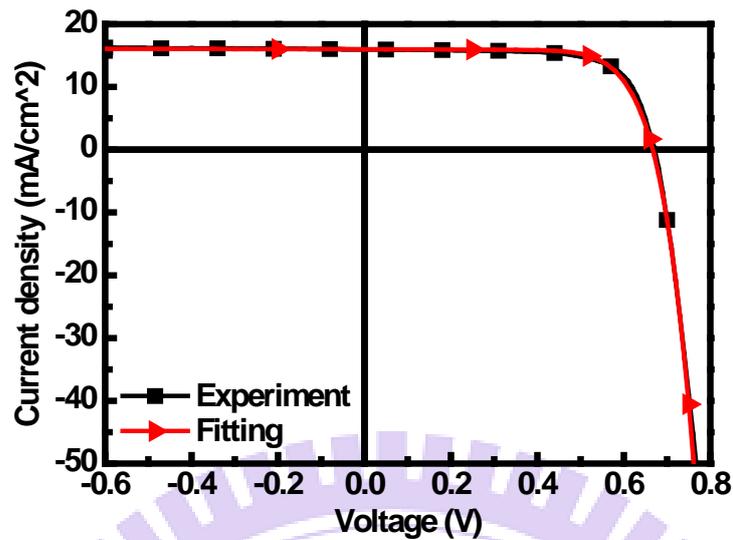


圖 3- 24. 平面碲化鎘基混合式元件量測與模擬擬合之電流-電壓特性曲線比較圖

表 3- 5. 平面碲化鎘基混合式元件量測與模擬擬合之電學特性比較表

	Voc (Volt)	Jsc (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
Experiment	0.671	15.98	71.41	7.66
Fitting	0.667	16.00	73.02	7.79

各項參數的設定我們從一篇關於非晶矽和單晶矽形成異質接面的模擬文獻中汲取資訊[19]，最後擬合所使用的參數如表 3- 7。在缺陷類型的預測上，我們估計有機層將擁有最多的缺陷密度與形式。因此設定 PEDOT:PSS 同時具有類施體/受體缺陷、能帶尾態缺陷與中間能隙態缺陷；另外四層碲化鎘材料的品質由好至壞排列分別為磊晶層、緩衝層、基板層、界面層，含有能帶尾態缺陷與中間能隙態缺陷。

表 3- 6. 平面碲化鎘基混合式元件擬合環境參數設定值

參數	值	單位
正/背表面反射率	0.32 / 1	無
正表面電子/電洞復合速率	$1 \times 10^7 / 8 \times 10^6$	cm/s
背表面電子/電洞復合速率	$1 \times 10^6 / 1 \times 10^6$	cm/s

表 3-7. 平面砷化鎵基混合式元件電流-電壓特性曲線擬合所用參數一覽表

Parameter	Units	PEDOT:PSS	Interface layer	Epilayer	Buffer layer	Substrate
Thickness	μm	0.037	0.003	4	0.5	350
Relative permittivity	no unit	2.5		13.1		
Electron affinity / Band gap	eV	3.6/1.56		4.07 / 1.424		
Effective conduction/valence band density	cm^{-3}	3×10^{21}		4.7×10^{17} / 9.5×10^{18}		
Electron/Hole mobility	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.95/40	800/35	8000/360	4000/180	2000/90
Donor / Acceptor concentration	cm^{-3}	7×10^{18}	3×10^{16}	3×10^{16}	3×10^{16}	1×10^{17}
Band tail density of states	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	2×10^{21}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	5×10^{17}
Characteristic energy for donors, acceptors	eV	0.06, 0.03	0.04, 0.07	0.01, 0.01	0.01, 0.01	0.03, 0.05
Capture cross-section for donor states, e, h	cm^2			1×10^{-15} , 1×10^{-17}		
Capture cross-section for acceptor states, e, h	cm^2			1×10^{-17} , 1×10^{-15}		
Gaussian density of states	cm^{-3}	1×10^{19}		N/A		
Gaussian peak energy donors, acceptors	eV	1.22, 0.70		N/A		
Standard deviation	eV	0.25		N/A		
Capture cross-section for donor states, e, h	cm^2	10^{-14} , 10^{-15}		N/A		
Capture cross-section for acceptor states, e, h	cm^2	10^{-15} , 10^{-14}		N/A		
Midgap density of states	cm^{-3}	3.2×10^{19}	2.3×10^{18}	1×10^{11}	5×10^{11}	5×10^{12}
Switch over energy	eV	0.78		0.712		
Capture cross-section for donor states, e, h	cm^2			1×10^{-15} , 1×10^{-17}		
Capture cross-section for acceptor states, e, h	cm^2			1×10^{-17} , 1×10^{-15}		

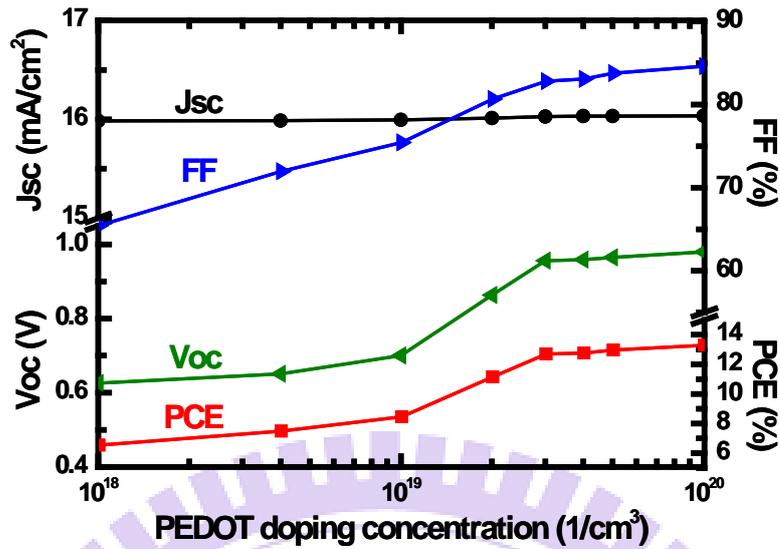


圖 3- 25. PEDOT:PSS 摻雜濃度對各項電性模擬趨勢圖

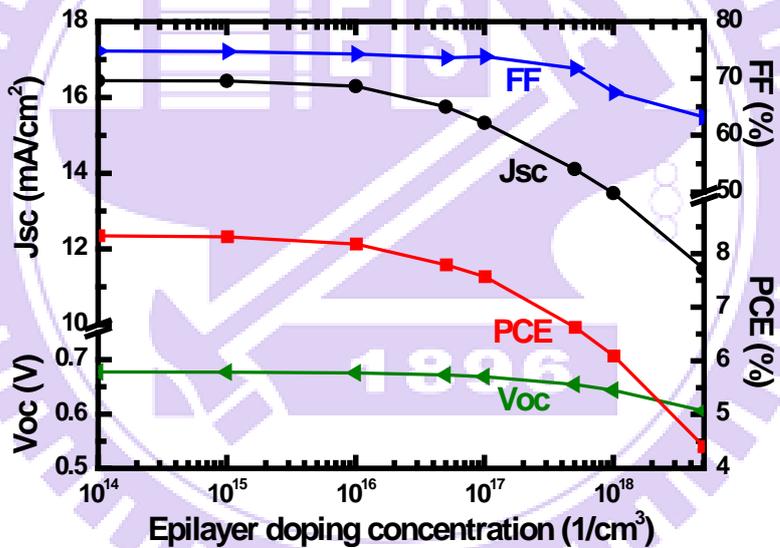


圖 3- 26. 砷化鎵磊晶層摻雜濃度對各項電性模擬趨勢圖

在材料摻雜濃度優化部分針對 PEDOT:PSS 和砷化鎵磊晶層模擬趨勢，分別如圖 3-25、圖 3- 26 所示。若 PEDOT:PSS 的摻雜濃度能夠再提升，開路電壓會因為內建電位勢 (V_{bi}) 隨著 P 型和 N 型的摻雜濃度乘積變大而上升，如公式 $V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right)$ 所述；填充因子則由於 PEDOT:PSS 中多數自由載子電洞濃度上升使傳導變好而提高，效率在摻雜濃度為 10^{20}cm^{-3} 時可以達到 13% 以上的轉換效率。磊晶層的趨勢則相反，增加摻雜濃度

將因為內建電場區域縮小使能夠被掃開的載子減少，故短路電流密度降低，開路電壓略為下降是由於塊材中復合速率變大，填充因子些微降低則因並聯電阻減少所致。

缺陷為元件重要特性，其中因為砷化鎵缺陷密度已在控制之內，較無降低材料各種形式缺陷的空間或是需要提高許多成本來達成，故此處僅對 PEDOT:PSS 的缺陷密度進行模擬趨勢分析，由圖 3- 27 可知當缺陷密度從 3.2×10^{19} 降到 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 時，效率可望超過 12%，而主要增益來自缺陷減少後導致開路電壓和填充因子上升。當降低正表面加權反射率至 10% 時，效率達到 10.34%，說明了抗反射結構的重要性(圖 3- 28)。

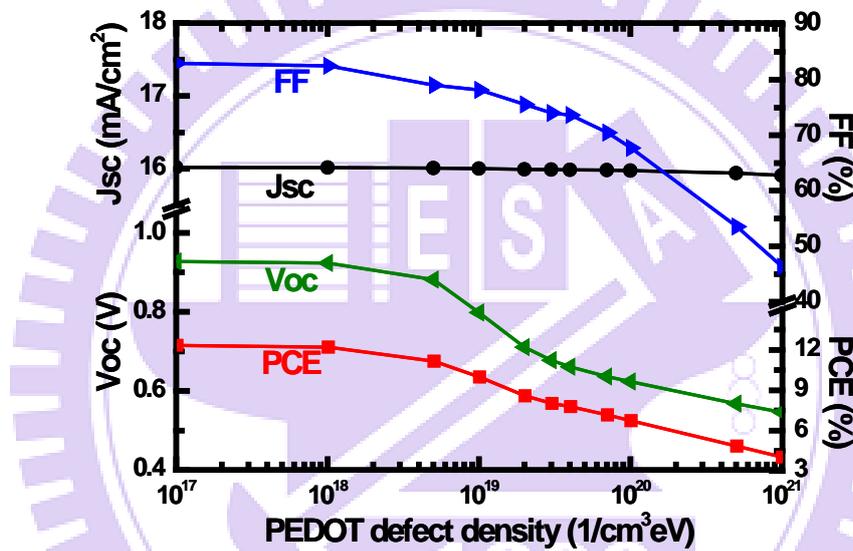


圖 3- 27. PEDOT:PSS 缺陷密度對各項電性模擬趨勢圖

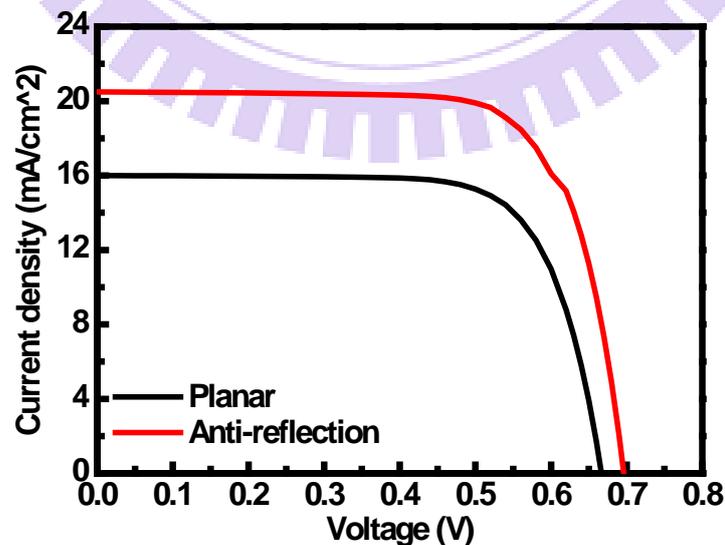


圖 3- 28. 模擬降低正表面反射率前後之元件電流-電壓特性曲線比較圖

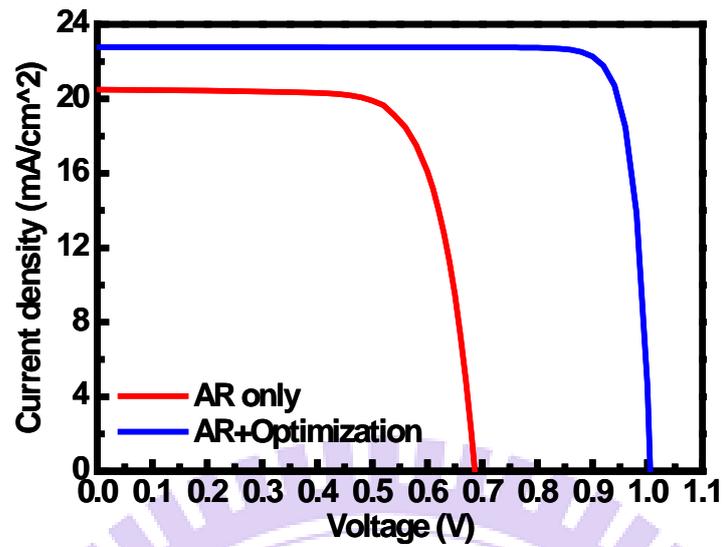


圖 3-29. 模擬在理想與實際缺陷特性情況下之元件電流-電壓特性曲線比較圖(正表面加權反射率設定為 10%)

表 3-8. 模擬在理想與實際缺陷特性情況下之元件電學特性比較表

	Voc (Volt)	Jsc (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
AR only	0.686	20.45	73.56	10.34
AR + Optimization	1.005	22.77	87.60	20.05

從圖 3-28 可觀察出降低反射率後的元件效率提升主要來自於光電流提升，然而由圖 3-29 與表 3-8 可知減少和降低各層缺陷形式及密度後，開路電壓獲得大幅改善的原因是抑制了逆向飽和電流(漏電流)，短路電流則增益不大，元件極限效率可達到 20.05%。但是要減少 PEDOT:PSS 或砷化鎵晶圓與磊晶層缺陷對現階段而言較不具經濟效益，製作抗反射結構成為我們提升元件效率的優先考慮。

第四章、具奈米結構之砷化鎵基混合式太陽電池

4.1 奈米結構砷化鎵基板製程探討

一般減少表面反射率有兩類常見的方式：一為單層抗反射塗層(single layer anti-reflection coating, SLARC)或多層抗反射膜，如圖 4-1，原理是藉由設計薄膜材料的折射率和厚度，讓特定單一或多個波長產生破壞性干涉，反射率因而下降；另一為表面微米或奈米結構(micro-structure / nanostructure)，如圖 4-2，原理是藉由二次或多次反射讓更多光得以折射進入材料中，使等效光路徑變長增加被材料吸收的機會。

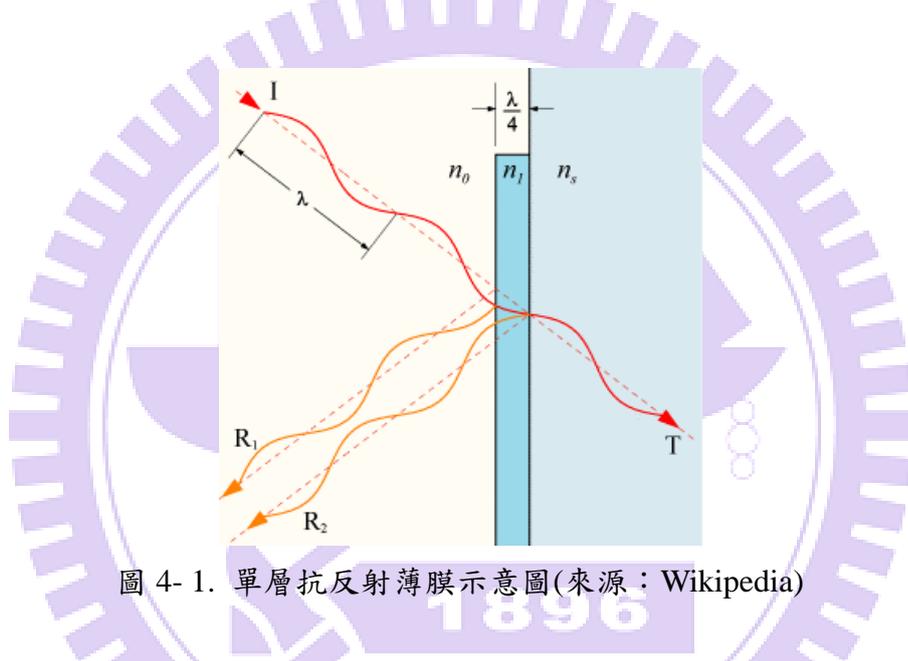


圖 4-1. 單層抗反射薄膜示意圖(來源：Wikipedia)

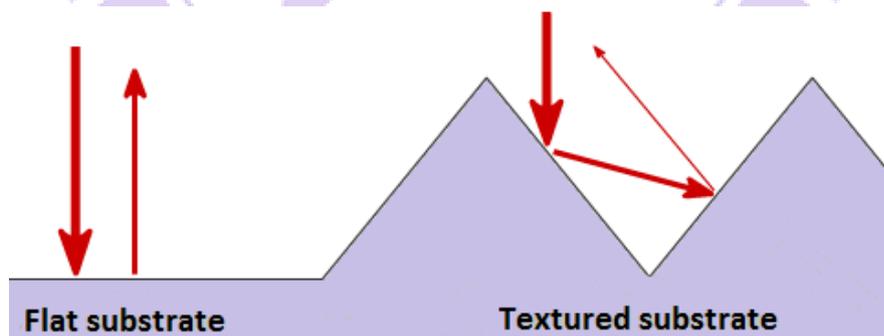


圖 4-2. 表面結構形成多次反射示意圖

其中表面結構依其製作方式又可分為成長與蝕刻，對於砷化鎵而言，成長的成本自然較高，雖然我們已事先用 MOCVD 成長緩衝層與吸收主動層，但奈米結構若使用成長的方式通常還需要透過黃光、電子束微影技術或催化劑輔助，將會增加製程複雜度與提

高成本，因此我們選用蝕刻來完成奈米結構。

根據李秀玲在 2012 年發表關於金屬輔助化學蝕刻(metal-assisted chemical etching)的回顧研究中有整理了各項蝕刻技術的比較表如下表 4- 1[20]。其中從金屬輔助化學蝕刻的各項特點來看此機制最為合適，然而過去關於砷化鎵金屬輔助化學蝕刻的文獻中，日本 Sachiko Ono 團隊分別於 2008、2009、2010 年發表了三篇結果，深寬比皆不高[21、22、23]。2008 年的方法為使用直徑 1 μm 聚苯乙烯奈米小球作為遮罩，沉積金屬銅 Cu 作為催化劑後浸泡蝕刻液(如圖 4- 3)；2009 和 2010 年則開始採用二氧化矽(直徑 1 μm)和聚苯乙烯(直徑 200nm)兩種奈米小球搭配的方式製作微米洞結構(如圖 4- 4)。

直到李秀玲在 2011 年於 Nano Letters 發表的高深寬比金屬輔助化學蝕刻砷化鎵奈米結構[24]，提出使用過錳酸鉀(potassium permanganate, KMnO_4)搭配硫酸或氫氟酸作為蝕刻液，並且找出達到最佳深寬比的過錳酸鉀溶液莫耳濃度為 37mM。以厚度 20nm 軟微影定義的金 Au 圖案作為催化劑，在 40~45 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡蝕刻液 3 分鐘後形成之奈米柱如圖 4- 5，使用過錳酸鉀/硫酸為蝕刻液可能的化學總反應式如下。



表 4- 1. 各種蝕刻方式特性比較表

	濕蝕刻	乾蝕刻	金屬輔助化學蝕刻
方向性	等向	非等向	非等向
深寬比	低	中	高
離子造成之損傷	無	輕微至嚴重	無
晶向相依性	些許	微弱	微弱
蝕刻速率	快	慢	快
側壁平滑度	平滑	不平滑	平滑或粗糙
化學選擇性	佳	差	視情況而定
成本	低	高	低

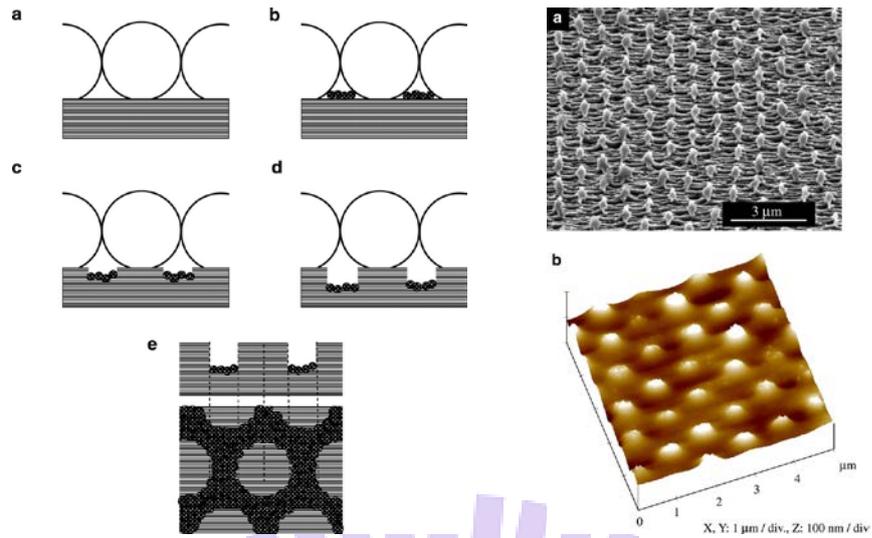


圖 4-3. 左：製程與蝕刻過程圖，右：完成結構之 SEM 圖與 AFM 圖

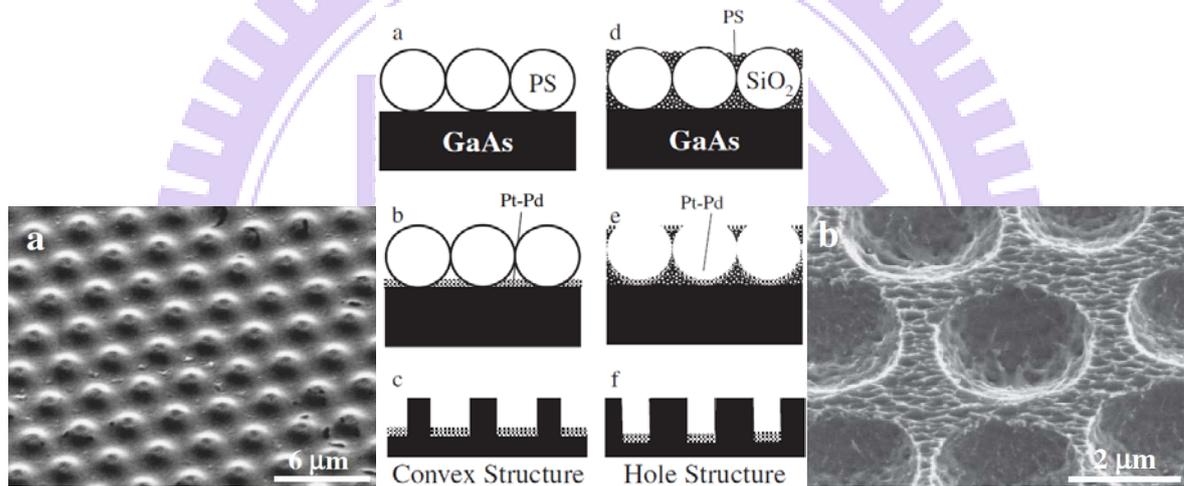


圖 4-4. 凸面結構與洞結構製程方式與其分別之形貌 SEM 圖

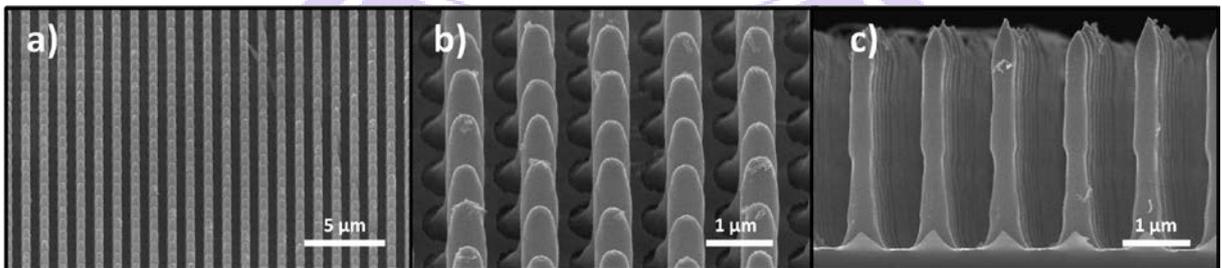


圖 4-5. 高深寬比金屬輔助化學蝕刻砷化鎵奈米柱

實際嘗試此種蝕刻方法，無法獲得大面積均勻的奈米結構，原因是我們改用奈米小球作為遮罩後再以電子鎗蒸鍍 100nm 金，浸泡蝕刻液時金薄膜無法緊貼於砷化鎵表面達到催化蝕刻的效果，有些區域薄膜在剝離後破碎成小塊(如圖 4- 6)，僅有一小區域成功

蝕刻而呈現類似矽奈米線的形貌(圖 4-7)，長度約為 400nm。

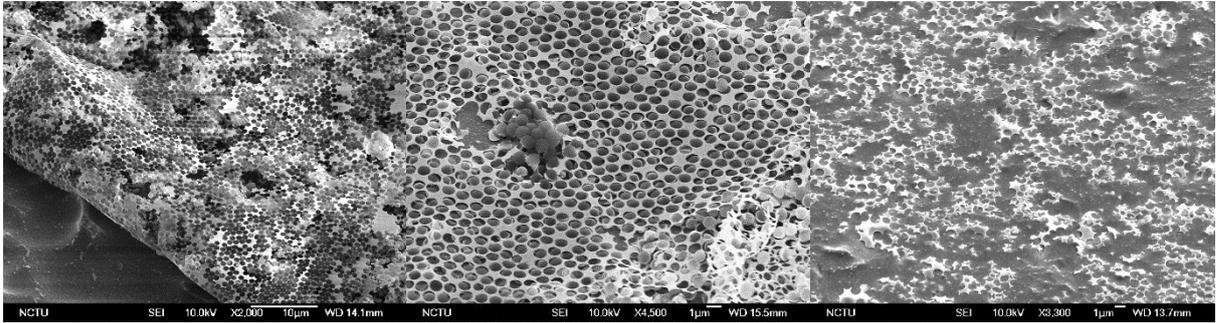


圖 4-6. 金薄膜剝離、懸浮或破碎之情況

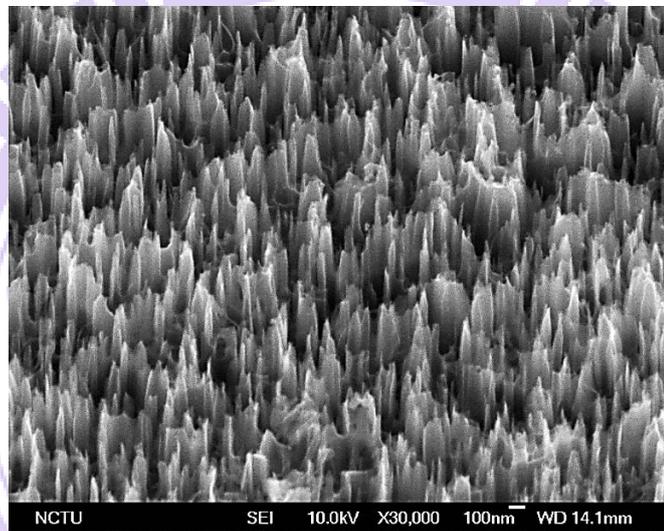


圖 4-7. 金屬輔助化學蝕刻形成的砷化銻奈米線

因此我們開始轉向乾蝕刻，採用的機制為電感耦合電漿反應式離子蝕刻(Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching, ICP-RIE)，機型是牛津儀器(Oxford Instruments)的 Plasmalab System 100，機台外觀如圖 4-8(左)，腔體內部構造如圖 4-8(右)。相較於傳統的反應式離子蝕刻，它具有以下優點：

1. 較高的離子密度($>10^{11}\text{cm}^{-3}$)可以達成較快蝕刻速率
2. 由於可使離子具有低動能，對於材料選擇比(selectivity)和損傷的控制較佳
3. 可分別調整 ICP 和 RF 功率以控制離子濃度和動能，增加製程靈活性
4. 低壓製程但仍擁有高密度離子以控制表面形貌
5. 對於需要低蝕刻速率的應用亦可切回 RIE 模式

6. 當選用 ICP-CVD 模式可用於沉積薄膜

其原理為在上部腔體周圍的螺旋狀線圈加以 ICP 功率，使通入的製程氣體游離成帶電離子之電漿，再藉由基板電極給的偏壓(稱為 table bias)所產生之 RF 功率讓電漿具有能量。因此，RF 功率決定離子的動能，而 ICP 功率決定電漿的密度。

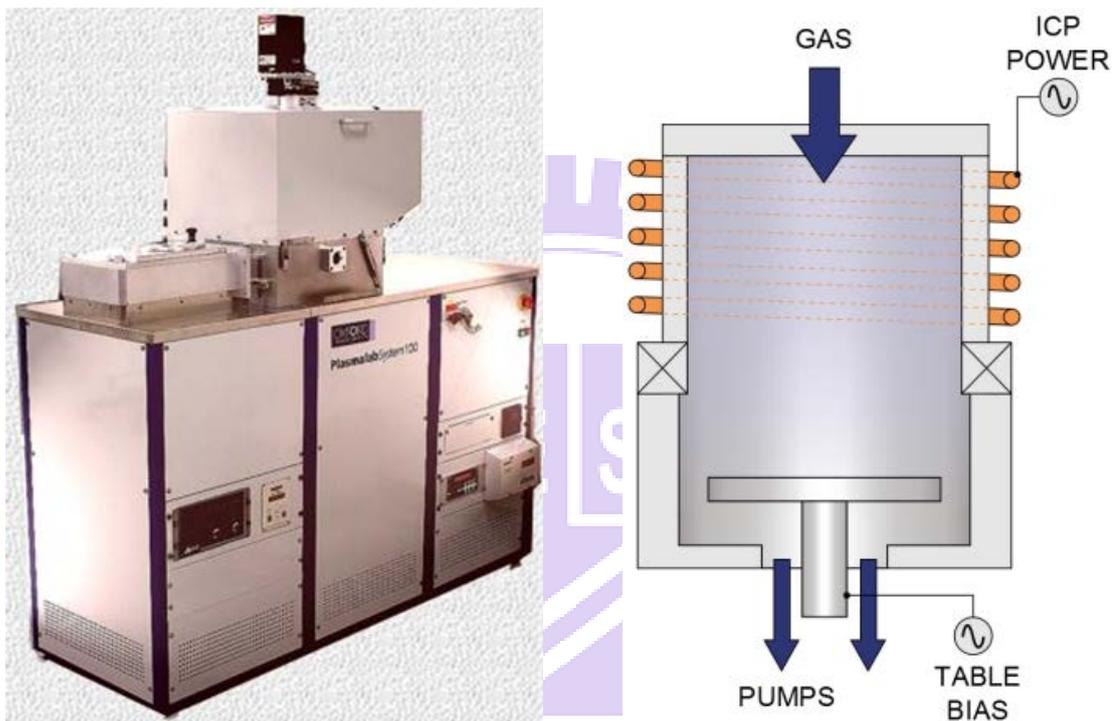


圖 4-8. 電感耦合電漿反應式離子蝕刻機(左)外觀(右)腔體內部示意圖

與蝕刻製程密不可分的是遮罩(mask)，是用於定義和區分需要被蝕刻與被保留的部分。一般常見的是旋塗光阻搭配黃光或電子束微影術來完成圖樣，但是製程時間較長且成本較高；另外有一類是使用奈米或微米粒子溶液(如二氧化矽、聚苯乙烯小球)，經過沾塗(dip coating)、旋塗(spin coating)或其他方式讓粒子均勻分布於基板表面作為蝕刻犧牲層；奈米壓印微影(nanoimprint lithography)則也是一種減低成本的选择。

我們實驗室具有聚苯乙烯奈米小球自組裝微影術(polystyrene nanosphere self-assembly lithography)之能力，其優點為溶液製程、低成本、低耗能、低環境污染等。製程步驟首先是將聚苯乙烯(PS)小球溶液與純度 99.5% 的乙醇以體積比 5:4 比例混合(總量約為 900 μ L)後放置在超音波振盪器中振 1 分鐘。將混合液自中心向外用微量滴管均勻

滴滿於 6 吋矽晶圓表面，而此晶圓須事先以電漿輔助化學氣相沉積(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)成長一層氮化矽(SiNx)來改善表面呈親水性。接著採用兩階段旋塗：第一階段為 500~600 轉 12 秒，使溶液慢速旋開至均勻佈滿全晶圓；第二階段為 1500~1600 轉 20 秒，高速旋轉將多餘溶液甩離。準備容器盛去離子水至半滿並加入約 20mL 乙醇，待晶圓乾燥後緩慢傾斜置入水盆中使聚苯乙烯在液面重新排列自聚積成單層小球薄膜，最後再以試片將此薄膜撈起後在 70°C 下把水分烤乾。

小球的排列大致呈六角晶格最密堆積如圖 4-9，由於此製程方式穩定度與重複性不及黃光/電子束微影術來得好，且薄膜被區分為許多大小不等的晶粒(grain)，晶粒內近乎為完美的排列，但晶界(grain boundary)處存在著空隙，小球的直徑也略有不均，故整體而言稱不上週期性結構，不過試片表面有呈現彩虹的顏色漸變(如圖 4-10)，表示仍具有部份週期性。奈米球直徑選擇有 200nm、400 nm、600 nm、1 μ m、1.5 μ m，為了預留乾蝕刻後要進行的損傷移除蝕刻所需之側蝕寬度，我們選擇較大的球徑(1 μ m、1.5 μ m)作為遮罩以獲得較大直徑的奈米柱。

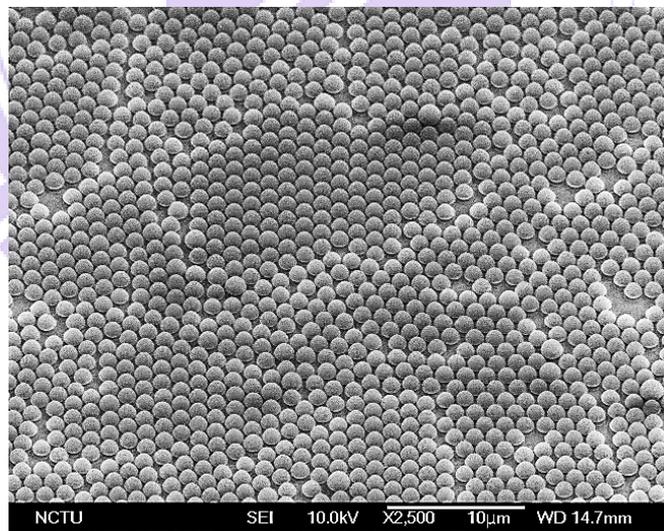


圖 4-9. 聚苯乙烯奈米小球排列情況 SEM 圖

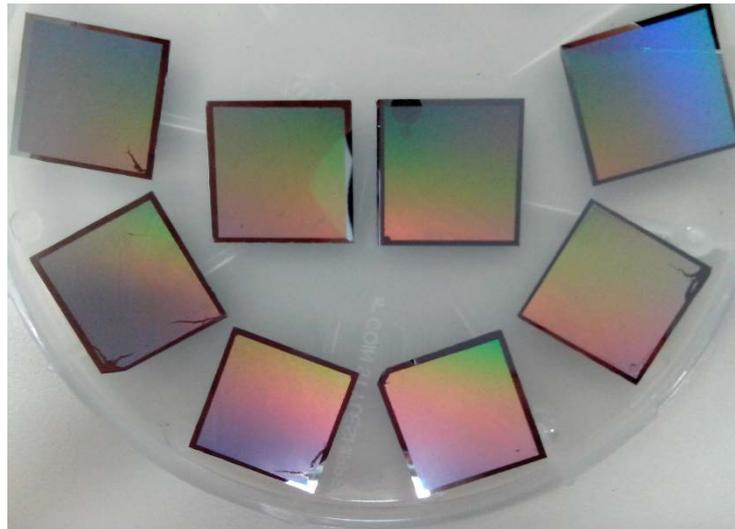


圖 4-10. 奈米小球試片在日常光源下呈現彩虹的顏色漸變

完成遮罩圖案的下一步便是蝕刻。由於我們採用奈米小球軟性遮罩，所以蝕刻可分為兩階段來控制形貌，參數如下表 4-2。第一階段主要針對小球，使用的氣體是 CHF_3 和 O_2 ，目的是縮小球徑讓最後奈米柱的間距較寬，縮球完成如圖 4-11；第二階段則針對基板，使用氣體源為 SiCl_4 和 Ar ，目的則是蝕刻出砷化鎵奈米柱結構，如圖 4-12。縮球參數中的 ICP 功率設為 0 表示使用普通 RIE 模式，蝕刻速率較慢，且壓力設定亦較低，是為了盡量讓電漿僅對小球進行蝕刻。蝕刻完成後須在水或丙酮中以刷筆輕輕將殘存的小球去除，最後形貌如圖 4-13。

表 4-2. 兩階段乾蝕刻參數表

	單位	縮奈米球	砷化鎵蝕刻
CHF_3	sccm	5	-
O_2	sccm	5	-
SiCl_4	sccm	-	7.5
Ar	sccm	-	5
RF 功率	W	250	250
ICP 功率	W	0	50
壓力	mTorr	5	10
點電漿壓力	mTorr	10	15
下降速率	-	2	2
溫度	$^{\circ}\text{C}$	20	20
時間	min	視情況需要調整	

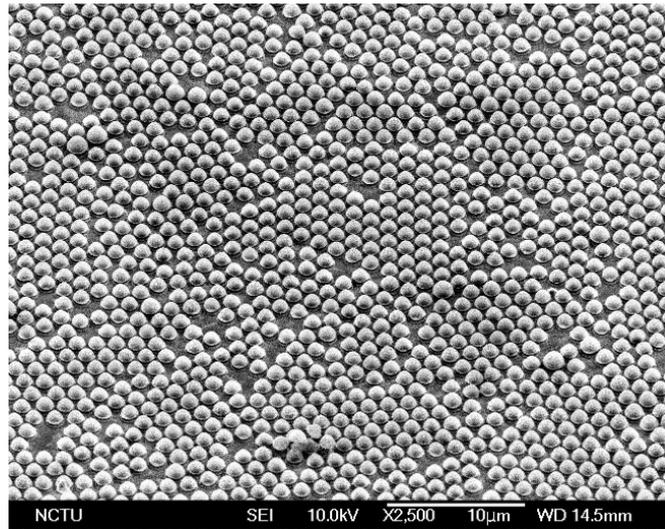


圖 4- 11. 縮完小球後之 SEM 圖

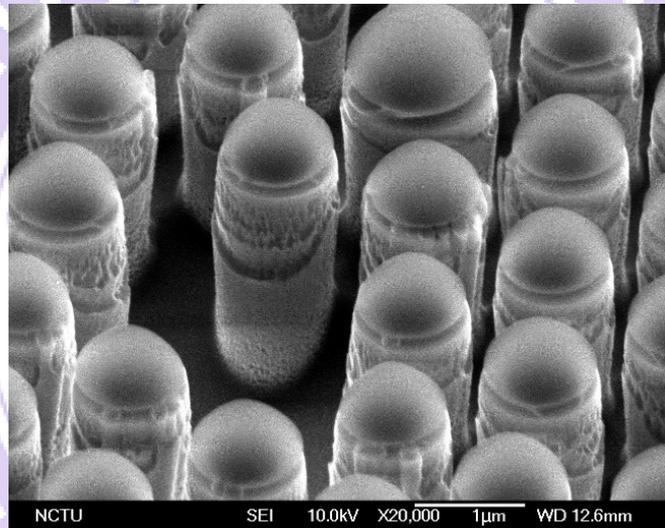


圖 4- 12. 蝕刻完之奈米柱形貌圖

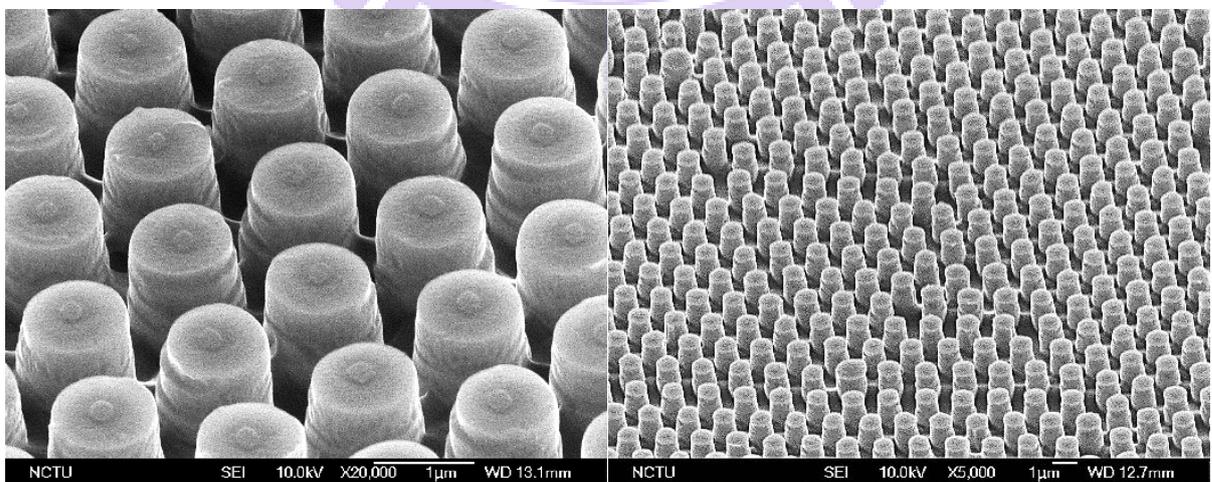


圖 4- 13. 去除完奈米小球之形貌與排列 SEM 圖

我們也進行乾蝕刻砷化鎵的幾項參數對奈米柱形貌的研究，包含 RF 功率、ICP 功率、壓力和 SiCl_4 氣體流量。由圖 4-14 可知 RF 功率較低時因為向下蝕刻速率較慢，氣體傾向側蝕導致側壁較為粗糙；圖 4-15 可觀察到當 ICP 功率上升時，電漿解離程度提高使得正向和側向蝕刻速率皆增快，奈米柱被過度蝕刻；蝕刻砷化鎵的兩種氣體具有不同的反應機制，氬氣(argon, Ar)屬於物理性轟擊，而四氯化矽(silicon tetrachloride, SiCl_4)中的氯會和砷化鎵起化學反應，因此前者傾向造成垂直蝕刻，後者傾向導致橫向蝕刻，故改變氬氣流量對於形貌改變不明顯，增加四氯化矽流量則同樣將使側壁粗糙化，如圖 4-16 所示。而壓力與 ICP 功率存在相依性，當壓力設定過低時，ICP 功率將有下限值，若不足該值則電漿會產生忽明忽滅現象。

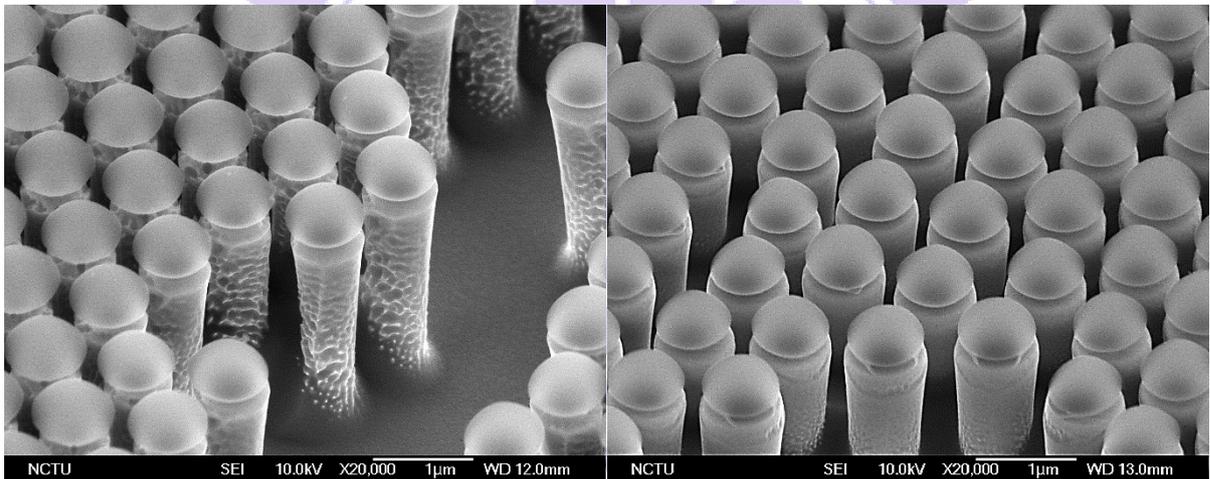


圖 4-14. 改變 RF 功率對奈米柱形貌之影響(左：150W，右：250W)

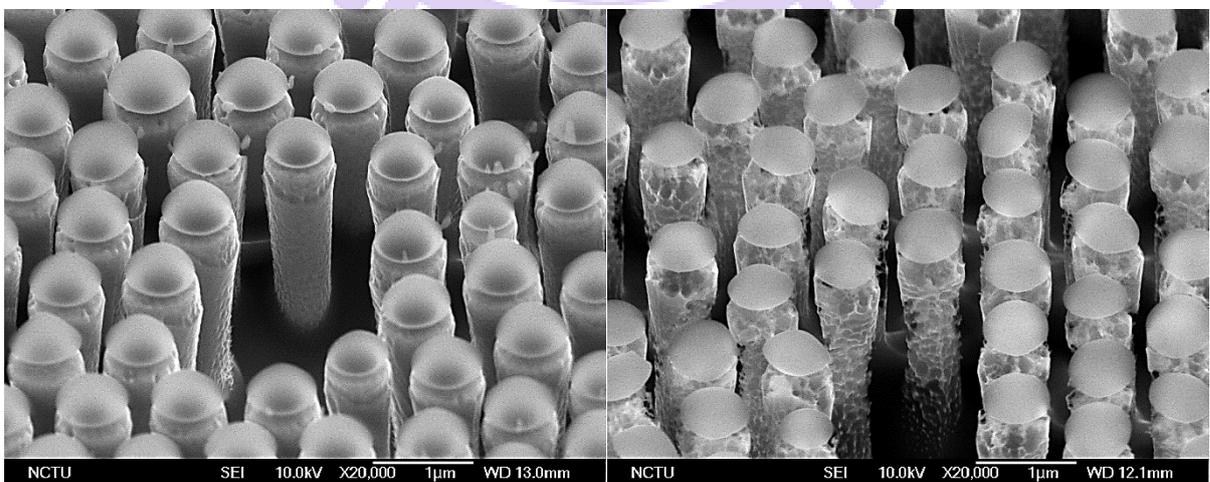


圖 4-15. 改變 ICP 功率對奈米柱形貌之影響(左：50W，右：60W)

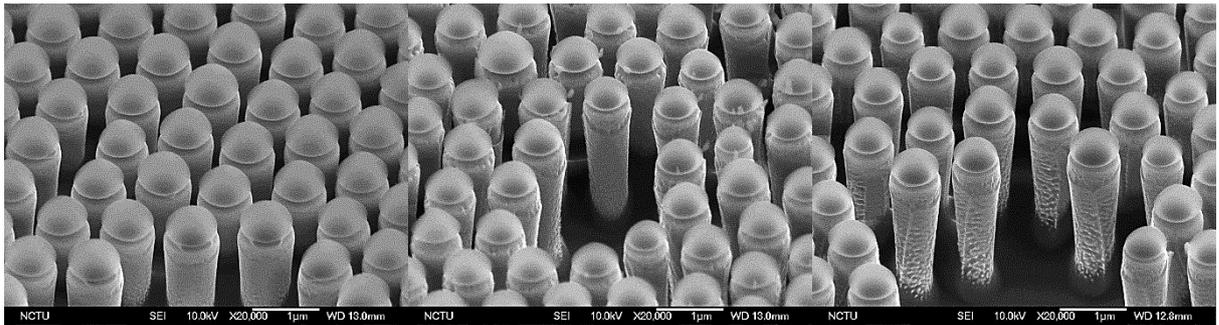


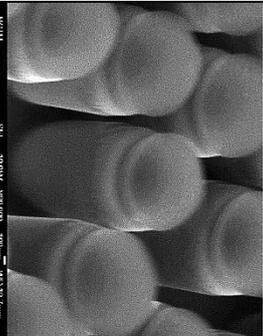
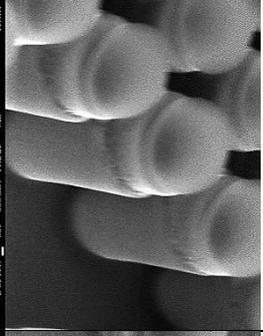
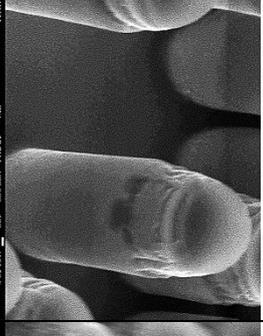
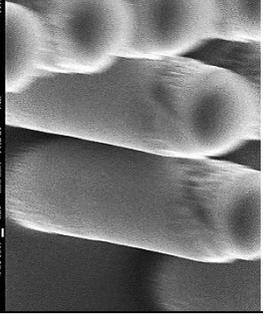
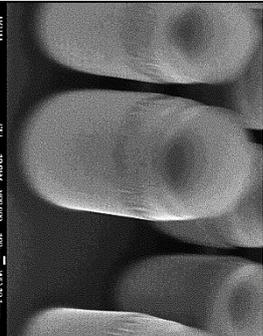
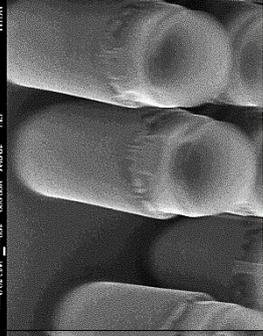
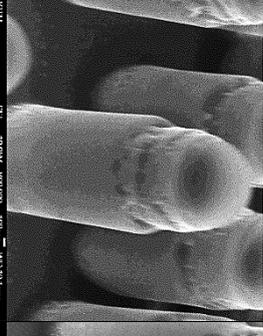
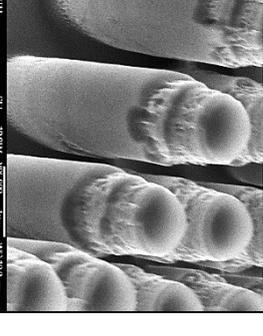
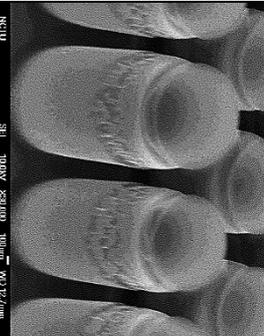
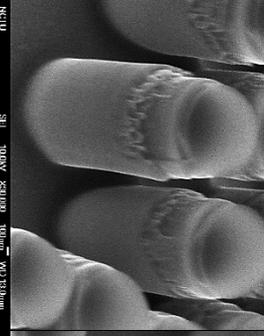
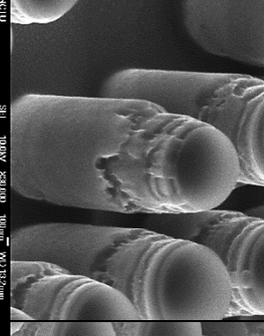
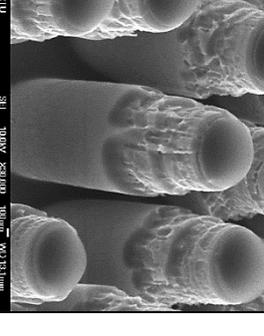
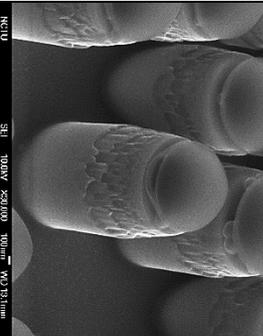
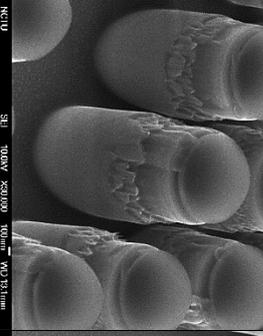
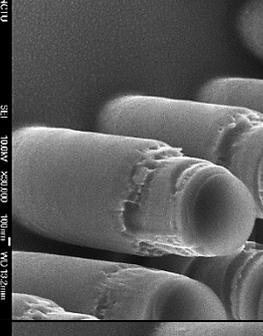
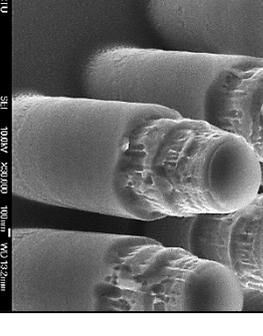
圖 4- 16. 改變 SiCl_4 流量對奈米柱形貌之影響(左：7.5，中：15，右：22.5 sccm)

兩階段的蝕刻時間對奈米柱樣貌之交互影響如表 4- 3，顯而易見的是隨著蝕刻時間增長，柱高逐漸變深；第一階段縮球時間拉長則造成兩個效應，首先是奈米柱間距變大(但不明顯)，再來是柱子頂部內縮現象(直徑逐漸變小)佔奈米柱全長之比例將提高，原因是第二階段砷化鎵蝕刻會連同小球一併消耗，故前階段若將小球形狀打得越扁平，最後頂部直徑漸變的部份就越多。

去除完小球的奈米結構砷化鎵基板需要經過損傷移除蝕刻才能應用於元件，因為乾蝕刻過程中帶電離子的轟擊將導致表面有許多缺陷和懸浮鍵，侷限載子的移動而造成大量復合，又濕蝕刻對材料的損傷最輕微，所以若使用此方法將表面約 100nm 厚度的受損砷化鎵去除，則缺陷也可同時消除。一般而言，只要能蝕刻砷化鎵的溶液皆能作為損傷移除蝕刻液，但是為了保留與乾蝕刻後類似的形貌，通常會需要較為等向性(isotropic)的溶液讓蝕刻過程中不至於產生新的晶向面。

我們選用體積比氨水(NH_4OH)：雙氧水(H_2O_2)：水(H_2O)=10：5：200 的混合液作為蝕刻液，與去除砷化鎵氧化物的溶液相比，不同處在於添加雙氧水，實際上當無雙氧水時，氨水對砷化鎵的蝕刻速率在常溫下可以忽略，但雙氧水扮演催化劑的角色，一方面降低反應活化能而大幅增加反應速率，另一方面則可先氧化砷化鎵表面再讓氨水溶解氧化物達成蝕刻目的。圖 4- 17 為針對損傷移除蝕刻的蝕刻速率所做之研究，從 10 秒到 20 秒平均蝕刻速率大約為 9nm/秒，20 秒至 30 秒則為 13nm/秒左右，速率增快的原因是隨著奈米柱直徑縮小，更大量的蝕刻液能夠填入進行反應。此外，由圖中奈米柱底部之基板產生尖峰可知此蝕刻配方仍存在些許晶向差異(非等向性)。

表 4-3. 兩階段的蝕刻時間對奈米柱樣貌之交互影響

	蝕刻 5 分	蝕刻 6 分	蝕刻 7 分	蝕刻 8 分
縮球 4 分				
縮球 5 分				
縮球 6 分				
縮球 7 分				

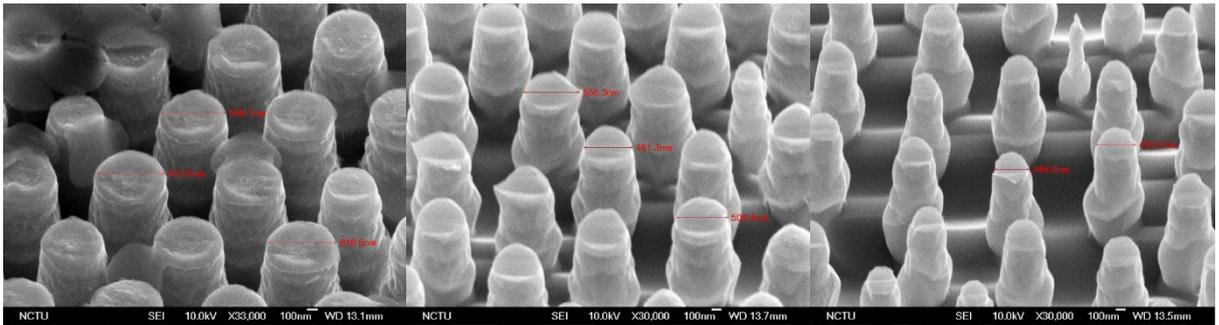


圖 4-17. 損傷移除蝕刻時間(左)10 秒(中)20 秒(右)30 秒之奈米柱 SEM 圖

奈米結構砷化鎵基板的完整製程流程如圖 4-18，其中四周的保護是為了防止位於邊緣的奈米小球經蝕刻後造成之缺陷使元件漏電流上升而降低效率。利用此乾蝕刻方式完成的奈米柱基板所製作之混合式太陽電池元件將於 4.2 節中討論。

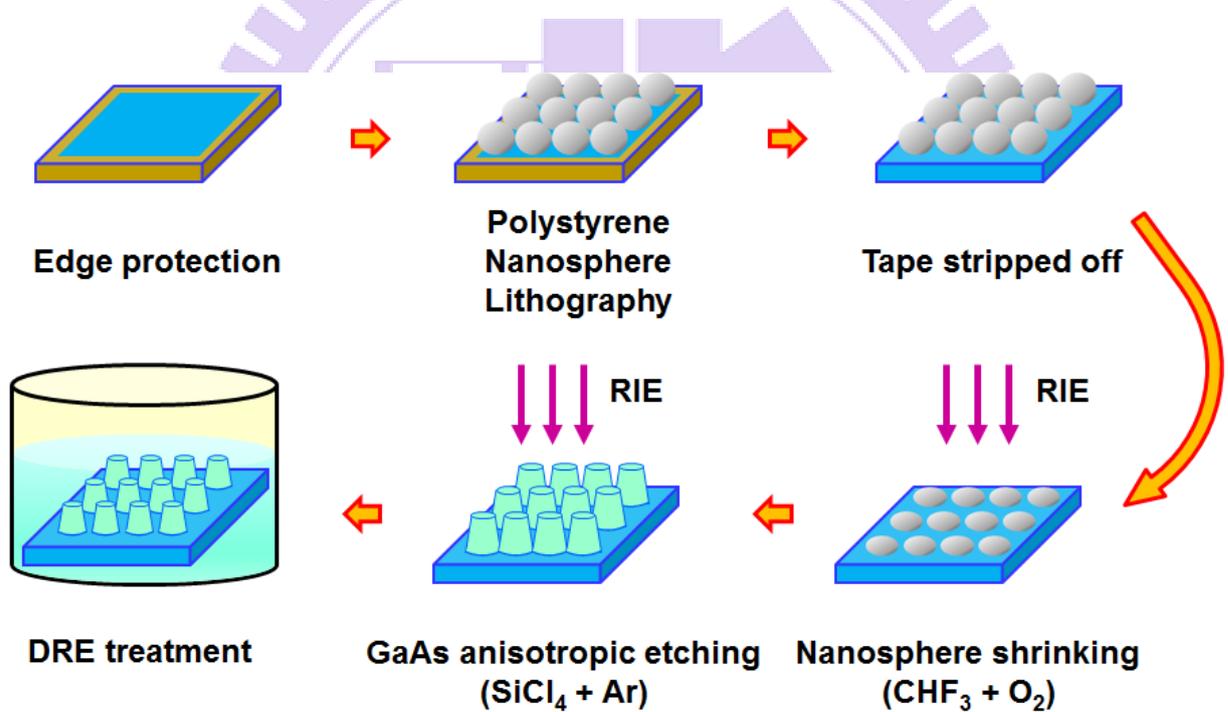


圖 4-18. 奈米結構砷化鎵基板製程流程圖

4.2 奈米結構元件光學和電學特性量測結果與分析

由 4.1 節中的乾蝕刻與損傷移除蝕刻參數研究中，我們最後選用如表 4- 2 的條件，其中縮球時間 6 分鐘，砷化鎵蝕刻時間 6.5 分鐘，損傷移除蝕刻時間 15 秒。

自缺陷蝕刻結束後的製程步驟與平面元件相同，包含清潔與溶解氧化物、蒸鍍背電極、旋塗有機高分子 PEDOT:PSS、退火和蒸鍍正電極。元件製作完成亦同樣利用 Newport 儀器型號 91192A-1000(等級 A、光強度 $1000\text{W}/\text{m}^2$)的太陽光模擬器、Keithley 2400 量測其照光和黑暗環境下的電流-電壓特性(照光面積為 $0.3\text{cm}\times 0.3\text{cm}$)；使用自行架構的量測系統擷取外部量子效率；以積分球(integrating sphere)或 Hitachi U4100 量測元件表面之反射率。首先，為觀察元件正表面的結構與有機物之貼合情況，我們拍攝了 45 度傾角和側面 SEM 如圖 4- 19、圖 4- 20 所示。使用直徑 $1.5\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯奈米小球經過乾蝕刻與損傷移除蝕刻後的直徑約剩下將近 $1\mu\text{m}$ ，長度則約 $2\mu\text{m}$ ，由圖可見有機物 PEDOT:PSS 與奈米柱的貼合情況相當良好，並且形成核-殼結構(core-shell)。奈米柱靠近底部處有相連接的薄膜，側壁由於經過濕蝕刻而顯得較為平滑。

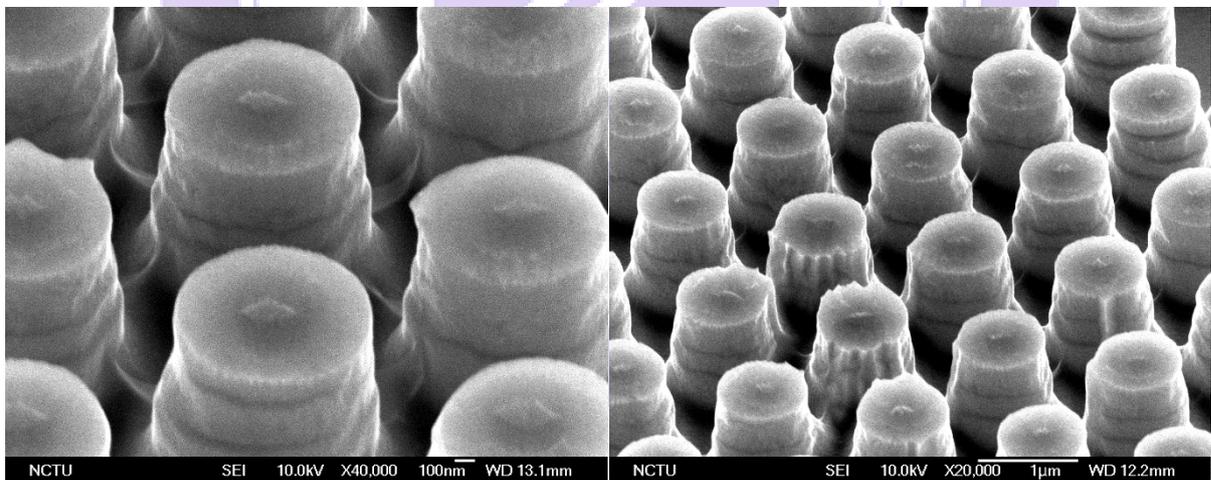


圖 4- 19. 奈米柱元件正面之 SEM 圖(45 度傾角)

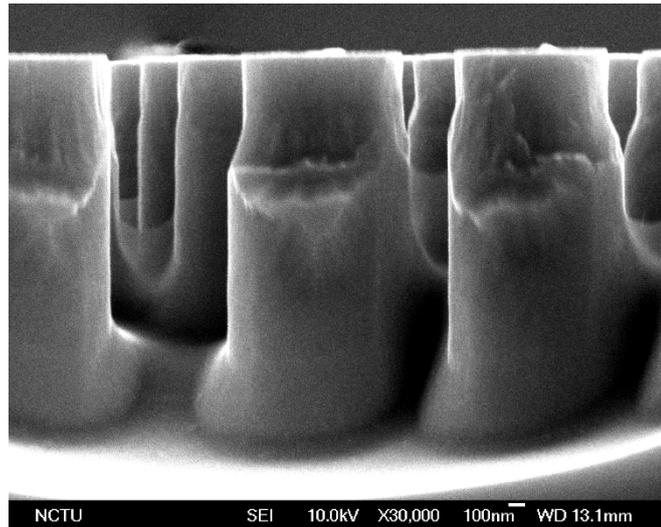


圖 4- 20. 奈米柱元件正面之 SEM 圖(側面)

具有奈米柱結構與平面元件的電學特性比較如表 4- 4，有結構的元件效率平均可達 7.557%，最高效率是 7.74%($V_{oc}=0.639$ ， $J_{sc}=20.651\text{mA/cm}^2$ ， $FF=58.676\%$)，提升幅度不大。從短路電流部分可以看到明顯的增益(達到平的 133%)，表示奈米結構確實有助於抗反射增加光吸收(搭配圖 4- 22 之藍線與綠線)。然而開路電壓卻略微下降，原因有二：一為損傷移除蝕刻後殘存於較深處的缺陷未消除乾淨；二是有奈米結構比起平面元件的表面積增大許多，故在相同缺陷濃度下前者的漏電流將較大。填充因子低落則是此元件的最重要問題。

表 4- 4. 具有奈米柱結構與平面元件的電學特性比較表

Structure	V_{oc} (Volt)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
Planar	0.669 ± 0.005	15.515 ± 0.335	72.256 ± 1.631	7.500 ± 0.045
Nanorods	0.634 ± 0.007	20.646 ± 0.007	57.771 ± 1.279	7.557 ± 0.260

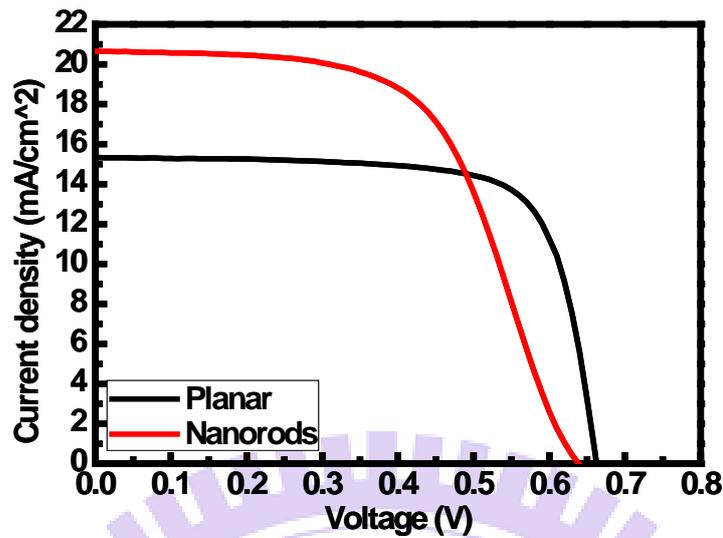


圖 4-21. 有無奈米結構之電流-電壓特性曲線比較圖

根據一單位日照環境下的電流-電壓特性曲線來看，有奈米結構元件除了短路電流提升、開路電壓下降外，填充因子下降的方式由圖可見主要來自於兩點，其一為串聯電阻(series resistance, R_s)上升，使得當二極體開始導通後的電流改變斜率太過平緩，這部分來自於奈米結構的尺度問題。

因為一般有機材料的激子擴散長度(exciton diffusion length)僅約 10~20nm，而型號 PH1000 之 PEDOT:PSS 導電度較高，依愛因斯坦關係式，擴散係數(diffusivity)與電洞遷移率之關係為 $D = \frac{\mu_p k_B T}{q}$ ，所以根據擴散長度與生命週期關係式 $L = \sqrt{D\tau}$ ，PEDOT:PSS 將比其他有機材料之擴散長度更長，但是仍舊未達微米等級。原先平面元件的 PEDOT:PSS 膜厚約為 40nm 上下，載子會傾向橫向傳導至電極下方後被收集，但蝕刻完結構的柱高若太深，即使有形成良好的核-殼結構，載子從接面電場掃開後至傳導到電極所需的路徑仍比平面元件長許多，故最後將導致串聯電阻提高。

另一點則是曲線有略微呈現二次導通的情況，表示載子傳導的過程中存在一能障(barrier)，故當偏壓加大至足夠克服能障後，電流將再次產生急遽增大的現象。此能障的可能來源有二：一是反應式離子蝕刻過程中解離後的氣體電漿帶電粒子殘存於材料中造成能帶之彎曲，二是元件表面生成氧化物而造成表面電場。

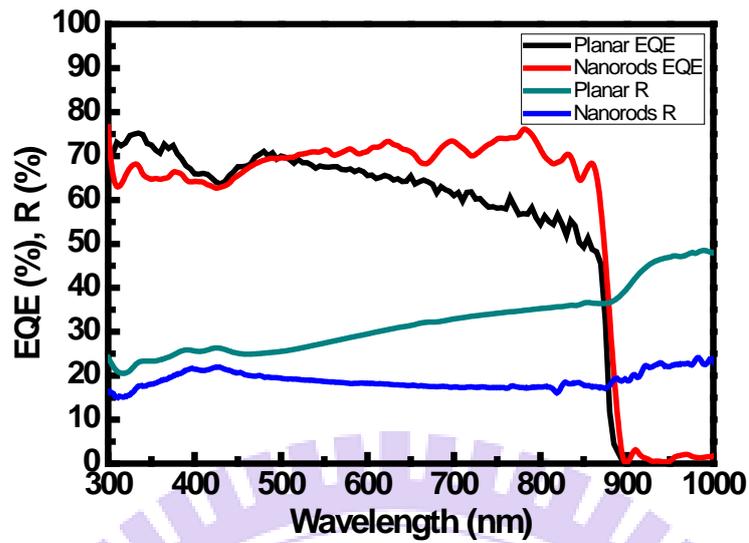


圖 4-22. 有無奈米結構之外部量子效率與反射率比較圖

由圖 4-22 外部量子效率比較可以發現在 450nm 波長以前的奈米柱元件量子效率比平的低，說明表面缺陷導致載子的損失，但中後波段則有提升，對應到反射率頻譜可以明顯觀察到此部分主要來自反射降低。若僅考慮材料內部的載子收集情況，由圖 4-23 可知除了長波段的內部量子效率兩者相近以外，其餘皆是平面的較佳，更加證明了蝕刻結構所造成的材料內部缺陷將會影響元件效率。

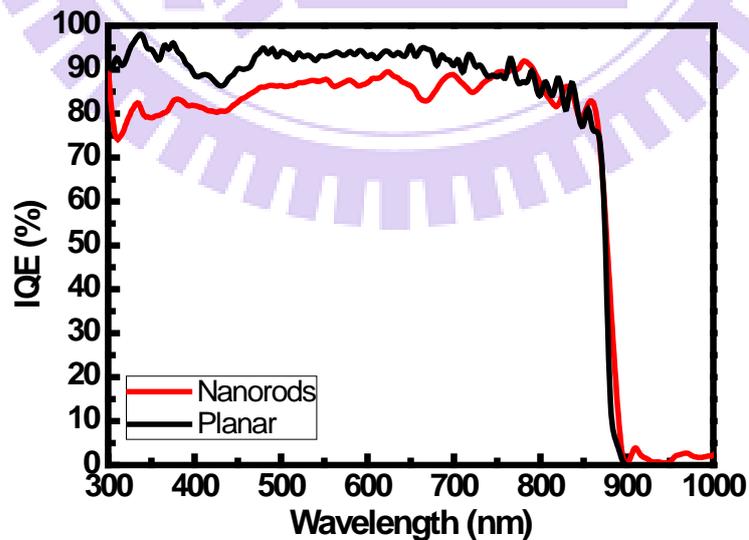


圖 4-23. 有無奈米結構之內部量子效率比較圖

然而，此奈米柱元件結果是以正電極遮蔽率為 20.4%、共 17 根柵狀電極的圖樣達成，若採用與平面元件優化完成之遮蔽率(接近 14%)，兩者相比較的效率如表 4-5 所示。遮蔽率較高(較多根電極)的元件其入光較少導致短路電流較低，而開路電壓與填充因子的提升來自於多根金屬電極的載子收集效率較高，可抑制漏電流之形成，而載子傳導所需的路徑較短也可降低串聯電阻值。由圖 4-24 之電流-電壓曲線同樣也可看出高遮蔽率者串聯電阻有略為減少的趨勢。

表 4-5. 具有奈米柱結構元件使用不同遮蔽率上電極之電學特性比較表

Shading ratio	Voc (Volt)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
13.2% (11)	0.608±0.008	21.380±0.335	48.540±2.615	6.311±0.345
20.4% (17)	0.636±0.006	20.355±0.337	56.156±2.767	7.269±0.413

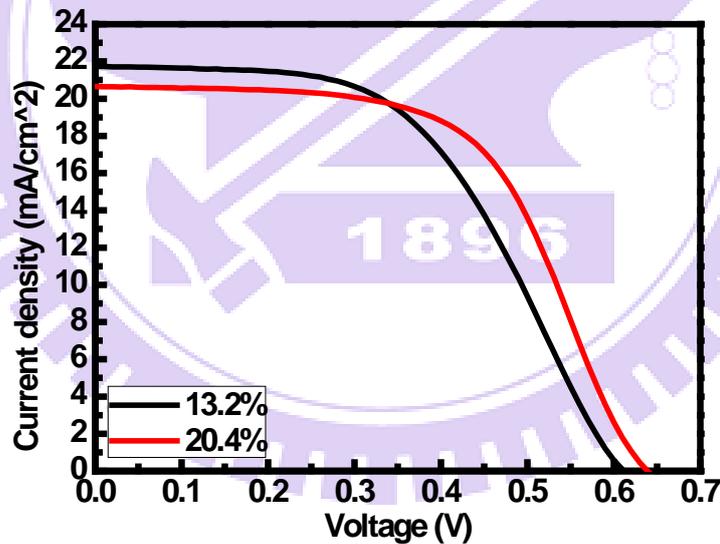


圖 4-24. 具有奈米柱結構元件使用不同遮蔽率上電極之電流-電壓曲線比較圖

綜合以上電學特性可知具有奈米結構之元件，其遮蔽率和柵狀電極根數與平的最佳優化條件不同，需要考慮到載子收集情況差異。同時也顯現此奈米柱的尺度雖然可增加光吸收卻讓載子復合變得嚴重，故若能縮減奈米柱的長度與直徑應能兼顧光學特性的提升與保持原先平面元件之優異電學特性。

第五章、結論與未來展望

本論文的主要研究方向是希望在混合式異質界面太陽電池元件中從矽基板轉換為砷化鎵基板時，能夠獲取更高的轉換效率，同時又不會大幅提高原料與製程成本。在平面元件部分，經過了成長低摻雜磊晶層和上電極遮蔽率的優化後，效率比目前平面砷化鎵基混合式太陽電池高出超過 20 倍，但在正、背電極的材料選擇上，是還能夠再優化的部分，例如正電極使用氧化銦錫(ITO)，背電極使用合金搭配熱退火等。另外，材料成本的減低是本論文中尚未觸及深入的地方，使用有機高分子 PEDOT:PSS 只是第一步，未來若能向 Alta devices 學習，應用於薄膜化的砷化鎵基板，達到完全「去晶圓化」，便可再次大幅降低原料成本；製程成本方面，雖然使用 MOCVD 成長磊晶層所佔比重最高，但薄膜化製程仍須經過此步驟，然而旋塗有機物是本論文研究中所提供較有價值的部分，利用這種簡單、低成本的方式完成 P-N 界面可有效降低能源消耗。表面處理則為另一項未來可進行之工作，例如浸泡硫化銨溶液使砷化鎵表面接上硫鍵結，與 PEDOT:PSS 中的硫交互作用而達到表面鈍化的功用。

奈米結構砷化鎵元件雖然比平面元件略為提升效率，但是所付出之代價過高。分別減少兩階段的蝕刻時間應可讓有機材料與奈米柱形成核-殼結構的同時，增加光吸收又不會犧牲載子的傳導和收集。此外，具有奈米結構的砷化鎵基混合式太陽電池尤其適合使用透明導電薄膜作為上電極，因為電極材料可形成包覆在有機材料外圍的第二層殼，使載子被內建電場分離後能迅速擴散至低串聯電阻的電極來進行傳導與收集，比起行走於有機材料中的復合機率可大為減少。另一方面，濕蝕刻或金屬輔助化學蝕刻也不失為其他製作奈米結構砷化鎵基板的可能性。

總而言之，於可重複利用的基板上成長薄膜化 N 型砷化鎵磊晶層後，進行抗反射結構之製作，再以旋塗方式旋上有機 P 型材料形成界面，最後完成電極，此種元件將具有相當潛力成為第三代高效率、低成本太陽電池中的候選人之一。

參考文獻

1. Green, M. A., Third generation concepts for photovoltaics. *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols a-C* **2003**, 50-54.
2. (a) 戴寶通、鄭晃忠, 太陽能電池技術手冊. 1 ed.; 台灣電子材料與元件協會: 2008; p 500; (b) 林明獻, 太陽能電池技術入門(第三版). 全華圖書: 台灣, 2012; (c) 黃惠良, 太陽能電池. 1 ed.; 五南圖書出版股份有限公司: 台灣, 2008.
3. Zhao, J. H.; Wang, A. H.; Green, M. A.; Ferrazza, F., 19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Appl Phys Lett* **1998**, 73 (14), 1991-1993.
4. Mishima, T.; Taguchi, M.; Sakata, H.; Maruyama, E., Development status of high-efficiency HIT solar cells. *Sol Energy Mat Sol C* **2011**, 95 (1), 18-21.
5. (a) Matsuyama, T.; Wakisaka, K.; Kameda, M.; Tanaka, M.; Matsuoka, T.; Tsuda, S.; Nakano, S.; Kishi, Y.; Kuwano, Y., Preparation of High-Quality N-Type Poly-Si Films by the Solid-Phase Crystallization (SpC) Method. *Jpn J Appl Phys* **1990**, 29 (11), 2327-2331; (b) Ishikawa, Y.; Nakamura, A.; Uraoka, Y.; Fuyuki, T., Polycrystalline silicon thin film for solar cells utilizing aluminum induced crystallization method. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2004**, 43 (3), 877-881; (c) Yamamoto, K.; Nakashima, A.; Suzuki, T.; Yoshimi, M.; Nishio, H.; Izumina, M., Thin-Film Polycrystalline Si Solar-Cell on Glass Substrate Fabricated by a Novel Low-Temperature Process. *Jpn J Appl Phys* **1994**, 33 (12B), L1751-L1754.
6. Toyama, T.; Okamoto, H., Structural and electrical studies of plasma-deposited polycrystalline silicon thin-films for photovoltaic application. *Sol Energy* **2006**, 80 (6), 658-666.
7. Tobin, S. P.; Vernon, S. M.; Bajgar, C.; Wojtczuk, S. J.; Melloch, M. R.; Keshavarzi, A.; Stellwag, T. B.; Venkatensan, S.; Lundstrom, M. S.; Emery, K. A., Assessment of MOCVD-Grown and MBE-Grown GaAs for High-Efficiency Solar-Cell Applications. *IEEE T Electron Dev* **1990**, 37 (2), 469-477.
8. He, L. N.; Jiang, C. Y.; Wang, H.; Lai, D.; Rusli, High efficiency planar Si/organic heterojunction hybrid solar cells. *Appl Phys Lett* **2012**, 100 (7).
9. Liu, Q. M.; Ono, M.; Tang, Z. G.; Ishikawa, R.; Ueno, K.; Shirai, H., Highly efficient crystalline silicon/Zonyl fluorosurfactant-treated organic heterojunction solar cells. *Appl Phys Lett* **2012**, 100 (18).
10. Chen, T. G.; Huang, B. Y.; Chen, E. C.; Yu, P. C.; Meng, H. F., Micro-textured conductive polymer/silicon heterojunction photovoltaic devices with high efficiency. *Appl Phys Lett* **2012**, 101 (3).
11. Jeong, S.; Garnett, E. C.; Wang, S.; Yu, Z. G.; Fan, S. H.; Brongersma, M. L.; McGehee, M. D.; Cui, Y., Hybrid Silicon Nanopillar-Polymer Solar Cells. *Nano Lett* **2012**, 12 (6), 2971-2976.

12. He, L. N.; Rusli; Jiang, C. Y.; Wang, H.; Lai, D., Simple Approach of Fabricating High Efficiency Si Nanowire/Conductive Polymer Hybrid Solar Cells. *Ieee Electr Device L* **2011**, *32* (10), 1406-1408.
13. Bi, H.; LaPierre, R. R., A GaAs nanowire/P3HT hybrid photovoltaic device. *Nanotechnology* **2009**, *20* (46).
14. Mariani, G.; Laghumavarapu, R. B.; de Villers, B. T.; Shapiro, J.; Senanayake, P.; Lin, A.; Schwartz, B. J.; Huffaker, D. L., Hybrid conjugated polymer solar cells using patterned GaAs nanopillars. *Appl Phys Lett* **2010**, *97* (1).
15. Mariani, G.; Wang, Y.; Wong, P. S.; Lech, A.; Hung, C. H.; Shapiro, J.; Prikhodko, S.; El-Kady, M.; Kaner, R. B.; Hufaker, D. L., Three-Dimensional Core-Shell Hybrid Solar Cells via Controlled in Situ Materials Engineering. *Nano Lett* **2012**, *12* (7), 3581-3586.
16. Chao, J. J.; Shiu, S. C.; Hung, S. C.; Lin, C. F., GaAs nanowire/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) hybrid solar cells. *Nanotechnology* **2010**, *21* (28).
17. Albert G. Baca, C. I. H. A., *Fabrication of GaAs Devices*. The Institution of Engineering and Technology: 2005.
18. Liu, Y. M.; Sun, Y.; Rockett, A., A new simulation software of solar cells-wxAMPS. *Sol Energ Mat Sol C* **2012**, *98*, 124-128.
19. Hernández-Como, N.; Morales-Acevedo, A., Simulation of hetero-junction silicon solar cells with AMPS-1D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94* (1), 62-67.
20. Li, X. L., Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures: A review of characteristics and applications in photovoltaics. *Curr Opin Solid St M* **2012**, *16* (2), 71-81.
21. Yasukawa, Y.; Asoh, H.; Ono, S., Site-selective chemical etching of GaAs through a combination of self-organized spheres and silver particles as etching catalyst. *Electrochem Commun* **2008**, *10* (5), 757-760.
22. Yasukawa, Y.; Asoh, H.; Ono, S., Site-Selective Metal Patterning/Metal-Assisted Chemical Etching on GaAs Substrate Through Colloidal Crystal Templating. *J Electrochem Soc* **2009**, *156* (10), H777-H781.
23. Yasukawa, Y.; Asoh, H.; Ono, S., Periodic GaAs Convex and Hole Arrays Produced by Metal-Assisted Chemical Etching. *Jpn J Appl Phys* **2010**, *49* (11).
24. DeJarld, M.; Shin, J. C.; Chern, W.; Chanda, D.; Balasundaram, K.; Rogers, J. A.; Li, X. L., Formation of High Aspect Ratio GaAs Nanostructures with Metal-Assisted Chemical Etching. *Nano Lett* **2011**, *11* (12), 5259-5263.