

# 國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

有機無機異質接面太陽能電池

Organic/Inorganic Hybrid Heterojunction Solar  
Cells

研究生：張舜發

指導教授：孫建文 博士

中華民國一百零二年十二月

有機無機異質接面太陽能電池  
Organic/Inorganic Hybrid Heterojunction Solar  
Cells

研究生：張舜發

Student : Shun-Fa Chang

指導教授：孫建文 博士

Advisor : Dr. Kien Wen Sun

國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to M. S. Program in Molecular Science

Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master

In

M. S. Program in Molecular Science

Department of Applied Chemistry

December 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 零 二 年 十 二 月

# 有機無機異質接面太陽能電池

研究生:張舜發

指導教授:孫建文 博士

國立交通大學應用化學系分子科學碩士班

## 摘要

在近幾年來，矽與有機導電高分子作結合之混成異質接面太陽能電池在混合型太陽能電池已成主流，本文中的有機導電高分子選用 PEDOT:PSS 當 P 介面，分別製作出 Si/PEDOT:PSS 的異質接面太陽能電池、GaAs/PEDOT:PSS 的異質接面太陽能電池。

在論文中的第一部分，用旋轉塗佈機把 PEDOT:PSS 塗佈在不同的品質、不同的厚度的矽晶圓上，比較其塗佈在平面矽晶圓上的效率，最高轉換效率為 9.76%。

在論文的第二部份，我們知道典型的三五族砷化鎵太陽能電池只需數微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的厚度就可以吸收大部份的入射光。我們用分子束磊晶長一層厚度為 2000 奈米的吸收層在重參雜的砷化鎵上，再將 PEDOT:PSS 直接旋塗上去後，成功製作出異質接面太陽能電池，其效率最好可達 9.874%。

# Organic/Inorganic Hybrid Heterojunction Solar Cells

Student : Shun-Fa Chang

Advisor : Dr. Kien-Wen Sun

M. S. Program in Molecular Science

Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

## Abstract

Over the past few years, hybrid devices based on conjugated polymer/silicon heterojunction structures .In this paper, hybrid solar cell based on poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) directly spin-coating on n-type silicon wafer and n-type GaAs wafer.

In the first part, a hybrid PEDOT:PSS/silicon heterojunction solar employed several n-type silicon substrate with different quality and thickness .Compared to the planar PEDOT:PSS/silicon cells, the maximal power conversion efficiency under AM 1.5 global one sun illumination is 9.76%.

In the second part, A typical III - V solar cell requires a thickness of several micrometers to absorb all of the incoming photons. We present 3000-nm-thick GaAs absorbing layer based on heavily-doping GaAs grown by Molecular beam epitaxy , coated with PEDOT:PSS. The highest power conversion efficiency under AM 1.5 global one sun illumination is 9.874%.

Key words: heterojunction, GaAs, hybrid, silicon



## 誌謝

在念碩士班的這段日子，我歷經了碩一休學當兵退伍復學的經歷，要感謝的人非常的多，首先感謝指導教授孫建文老師，沒有你的教導，就做不出效率如此高的太陽能電池，使我在碩班生涯獲益匪淺，論文也順利的完成。另外感謝兩位口試委員陳俊太老師和李柏聰老師，讓本論文更完整，也讓我學到更多。

在碩士班的第一年，要謝謝昭凱和老柯的照顧，碩士班的第二年感謝政元學長的照顧，你真的超強的，時常給我論文方向和實驗指點，讓我能在短時間內快速的做完實驗，在實驗上還要感謝另一位超強的KB學長幫助長樣品，並且在口試前的最後幫助，更是謝謝你們兩位；還有要感謝我的三位同學，沛叡謝謝你每次實驗的鼎力協助，認識你真是超NICE的，你也是跑步烤箱的好夥伴，下次在去台中一起看夜景！銘弘，很高興認識你，中間實驗也要謝謝你的幫忙，還記得五六月我們每天一直半夜用蒸鍍機，這真的是很拼。志恆，實驗也是要謝謝你的幫忙，還要感謝你在我口試時，來幫助我，謝謝你的相挺。最後感謝學弟妹哲璋，佩儒，婉瑜你們的幫忙，祝福妳們順利畢業！

最後感謝我的爸媽還有家人，還有在新竹的好友們，由衷感謝妳們的照顧，沒有妳們，真的無法完成這個碩士學位。

## 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	IV
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	X
第一章 緒論	-1-
1.1 太陽能電池	-1-
1.2 III-V 族太陽能電池與矽基板太陽能電池簡介	-3-
1.3 研究動機與目的	-6-
1.4 參考文獻	-13-
第二章 實驗原理與文獻	-14-
2.1 太陽能電池原理	-15-
2.2 太陽能電池參數	-18-
2.3 混合型太陽能電池	-21-
2.4 參考文獻	-33-
第三章 實驗過程	-37-
3.1.1 實驗藥品	-37-

3.1.2 實驗設備	38-
3.2.1 製作矽晶異質接面太陽能電池	42-
3.2.2 製作砷化鎵異質接面太陽能電池	43-
第四章 結果與討論	44-
4.1 不同晶圓品質及不同厚度的異質接面矽太陽能電池比較	44-
4.1.1 電性量測表現	46-
4.1.2 外部量子效率比較	49-
4.1.3 霍爾量測	50-
4.1.4 生命期量測	51-
4.2 異質接面砷化鎵太陽能電池比較	54-
4.2.1 不同濃度的砷化鎵電性量測	55-
4.2.2 不同濃度的砷化鎵外部量子效率量測	56-
4.2.3 同樣濃度下不同結構的砷化鎵電性比較	57-
4.2.4 同樣濃度下不同結構的砷化鎵外部量子效率表現	61-
4.2.5 不同結構的砷化鎵吸收率與外部量子效率比較	62-
4.2.6 Time-resolved PL	64-
4.3 參考文獻	68-
第五章 結論	69-
5.1 有機高分子太陽能電池	69-

5.2 混合型太陽能電池.....-70-

### 圖目錄

圖 1-1 太陽能電池發展時期與效率.....-9-

圖 1-2 德國氣候變遷諮詢委員會在 2003 年預測未來能源需求...-9-

圖 1-3 能隙與轉換效率圖.....-10-

圖 1-4 半導體材料對波長的吸收頻譜圖.....-10-

圖 1-5 砷化鎵能帶圖.....-11-

圖 1-6 矽與三五族半導體材料吸收係數.....-12-

圖 1-7 電池頻譜響應度.....-12-

圖 2-1 太陽光光譜.....-25-

圖 2-2 太陽輻射的光譜.....-26-

圖 2.3 AM 值定義.....-26-

圖 2-4 太陽能電池構造圖.....-27-

圖 2-5 p-n 接面示意圖.....-27-

圖 2-6 光電流機制.....-28-

圖 2-7 P-N JUNCTION.....-28-

圖 2-8 照光的理想太陽能電池等效電路.....-29-

圖 2-9 照光的實際太陽能電池等效電路.....-29-

圖 2-10 照光下，太陽能電池的 IV 圖.....-30-

圖 2-11 I-V 量測結果示意圖	30
圖 2-12 太陽能等效電路	31
圖 2-13 (a)HIT 結構之太陽能電池 (b)理想的能帶校準	31
圖 2-14 太陽能電池能帶圖	32
圖 2-15 GaAs 和 PEDOT:PSS 能階示意圖	32
圖 3-1 熱阻絲蒸鍍機	38
圖 3-2 Sinton wct 120	39
圖 3-3 QE-3000	40
圖 3-4 Hitachi U4100	41
圖 4-1 525 $\mu\text{m}$ 在三種電極密度下的電性表現比較圖	46
圖 4-2 700um 在三種電極密度下的電性表現比較圖	47
圖 4-3 200 $\mu\text{m}$ (test)在三種電極密度下的電性表現比較圖	48
圖 4-4 不同品質等級的太陽能電池，外部量子效率的表現圖	49
圖 4-5 不同品質的電性量測表現	50
圖 4-6 不同濃度的砷化鎵電性量測表現	55
圖 4-7 不同濃度的砷化鎵外部量子效率表現	56
圖4-8 BSF砷化鎵電池結構圖	58
圖 4-9 同樣濃度下的砷化鎵電性量測表現	58

圖 4-10 Schottky Barrier of GaAs .....	58-
圖 4-11 功函數.....	60-
圖 4-12 B S F 砷化鎵電池能階圖 .....	60-
圖 4-13 同樣濃度下不同結構的砷化鎵外部量子效率表現.....	61-
圖 4-14 不同結構的砷化鎵吸收率與外部量子效率比較圖.....	62-
圖 4-15. Possible diagrams for recombination of GaAs. ....	65-
圖 4-16 在溫度 77K 下，Wafer 的 TRPL Spectra.....	66-
圖 4-17 在溫度 77K 下，Wafer 的 TRPL Spectra.....	66-



## 表目錄

表 1-1 太陽能電池材料與電性.....	8-
表 2-1 各種太陽能光譜的量測標準.....	25-
表 4-1 樣品規格.....	45-
表 4-2 525 $\mu\text{m}$ 的電性與效率量測數值比較表.....	46-
表 4-3 700 $\mu\text{m}$ 的電性與效率量測數值比較表.....	47-
表 4-4 200 $\mu\text{m}$ (test)的電性與效率量測數值比較表.....	48-
表 4-4 200 $\mu\text{m}$ (test)的電性與效率量測數值比較表.....	48-
表 4-5 Pedot:pss 膜厚比較圖.....	49-
表 4-6 不同品質、厚度下，電阻、參雜濃度、遷移率的表現.....	51-
表 4-7 不同品質晶圓的生命週期比較圖.....	53-
表 4-8 不同濃度的砷化鎵晶圓規格.....	54-
表 4-9 不同濃度的砷化鎵電性與效率量測數值比較表.....	56-
表 4-10 同樣濃度下的砷化鎵電性與效率量測數值比較表.....	58-
表 4-11 表面粗糙度與膜厚.....	63-
表 4-12 用長波長雷射，Wafer 在 826nm 所激發的生命周期.....	67-
表 4-13 用長波長雷射，MBE 在 826nm 所激發的生命周期.....	67-

# 第一章緒論

## 1-1 太陽能電池

自1954年貝爾實驗室發明轉換效率6%的矽基材料太陽能電池，然而太陽能發電成本始終高於石化能源，在能源危機之前，石化能源價格低廉，且太陽能電池的發展尚不成熟，需要大量的資金研發，所以無法獲得政府的資金支持。在能源危機過後，各國政府了解到現有的能源發展需要做改變，替代性能源是一定要發展，所以各國政府與企業都開始投入替代性能源的研發及開發。目前太陽能發展的重點即是提升效率、降低成本，還有發展太陽能電池的多種材料。[表1-1](#)是太陽能電池材料與電性[1]、[圖1-1](#)是太陽能電池發展時期與效率[2]。德國全球變遷諮詢委員會預測到2100年，太陽能能源約占人類能源總需求的60%，如[圖1-2](#)所示[3]。為近幾年來，太陽能電池的發電成本有大幅降低的空間，效率還需要再突破。

太陽能電池(Solar Cell)可分為三代，第一代又分為單晶矽與多晶矽兩種，我們常稱為矽晶電池，此種商品被廣泛被利用，歷史最悠久；第二代薄膜太陽能電池，薄膜太陽能電池開始被人們的研究，目前效率大約10%上下，主要構成材料為非晶矽(Amorphous)微晶矽( $\mu\text{-Si}$ , Micro-crystalline Silicon)及薄膜多晶矽、銅銦硒化鎵(Copper Indium Gallium Selenide, 簡稱CIGS)等薄膜太

陽能電池，CIGS 的效率在2007 年時已發表達到19%，但製作成本比第一代的相對比較低，所以具備市場的實用性，但轉換效率無法提升，所以發展一直遇到瓶頸。第三代的太陽能電池為有機材料的太陽能電池，分別為製程中導入有機物和奈米科技。種類有光化學太陽能電池、染料敏化太陽能電池、高分子太陽能電池、奈米結晶太陽能電池。

有機太陽能電池的研究種類眾多，1991年，染料敏化太陽能電池 (dye sensitized solar cell, DSSC) 被 Brian O'Regan, Michael Gratzel 所提出以來 [4]，2007 年 A. J. Heeger et al.，利用 P3HT 與 C60 的衍生物 PCBM 為主的主動層吸收材料，其可達到 6.5% [5]

若依材料做區分，可簡單分為有單晶矽、多晶矽、非晶矽、微晶矽、化合物材料與有機材料等。製程方法來分的話，以三五族太陽能電池為例，需要多層磊晶的技術，所以目前最高效率的電池，大約到30%以上；而矽基太陽能電池價格便宜，因為地球蘊藏著許多矽資源，所以目前矽晶太陽能電池為發展主流，轉換效率大約在20%上下。目前因為矽晶太陽能電池發展快速，使得地球的矽原料可能短缺，所以未來發展會往節省原物料的製程前進。結晶矽加工方法相對複雜，價格比較昂貴，造成發展障礙，非晶矽太陽能電池則是不用太多矽原料，所以這幾年蓬勃發展，可大面積製作且低成本，可惜在效率上始終無法提升。

未來發展的太陽能電池重點有成本相對低廉，降低生產成本，提高太陽能電池效率，並且往單價低廉的方向前進。目前業界出現像超薄玻璃或重量輕、可耐撞擊的材料做基板，取代原本的厚重矽基板，這些太陽能面板不僅價格低廉，而且也有多樣化用途，像建築物整合型太陽光電系統(Building Integrated Photovoltaics, BIPV)、遮陽板之類的民生商品，用途十分多元。

### 1-2 III-V族太陽能電池與矽基板太陽能電池簡介

太陽能電池目前以矽元素為主要原料，矽無毒且不具水溶性，而矽成為整個太陽能產業的基礎，同時也是半導體業的主要原料。但太陽能跟傳統能源相比，轉換效率始終偏低，因此如何將效率提高，是我們的課題。半導體的元件特性也影響效率，矽是間接能隙的半導體，光吸收性差，需要厚的吸收層才能吸收太陽光。聚光型太陽能電池目前已引起各界關注，材料為III-V族化合物構成，多接面結構太陽能電池也是研究趨勢，而聚光型太陽能電池可以讓光電轉換效率大幅提升，因此近幾年來產業或學界對聚光型太陽能電池的重視程度一年比一年還多，主要因為砷化鎵具有良好的耐熱、耐輻射等特性，因此被利用在太空用途，無奈成本太高，所以無法廣泛應用於日常生活。

由圖1-3 我們討論能隙與轉化效率關係，由表1-2可知能隙為1.42eV的砷化鎵比能隙為1.12eV的矽更具有高效率太陽能電池的優勢。化合物半導體的特色，是由於能隙與晶格常數具有廣泛的範圍可變性。由圖1-4和圖1-5，砷化鎵在太陽能電池屬於直接能隙型半導體，可減少間接能隙中多餘的能量損耗，砷化鎵擁有非常好的吸光特性，圖1-6為矽與各種III-V族化合物半導體材料在不同波長的吸收係數，從1.42 eV 以上(約0.87  $\mu\text{m}$  以下)開始，砷化鎵的吸收係數急劇的上升接近 $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ，所以只需數微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的厚度就可以吸收入射光，其化合物穩定性高、結晶缺陷少。相對的矽的光吸收係數較為平緩，矽的吸收能力相較下遠低於其他材料。而矽為間接能隙半導體，光吸收係數小，也就是光要入射一段相當長的距離才能被吸收，需要厚度100  $\mu\text{m}$  的矽基板才可以吸收入射光。因此III-V族材料的厚度變薄就能達到薄膜化，可以節省成本。

另外砷化鎵對抵抗幅射的能力約是矽的10 倍，為太空與軍事應用上的主要材料，並且有較寬的溫度範圍能在惡劣的環境下工作，但砷化鎵的表面非常容易氧化，形成很高的表面態密度，造成半導體材料表面通常都會有未鍵結的懸垂鍵 (dangling bond)。這些懸垂鍵易產生表面缺陷，但砷化鎵的表面復合速率很高，而表面缺陷很容易將光子被吸收所製造出的電子電洞對，在未被兩端電極收集以前就再度

複合，因此降低轉換效率，大大影響砷化鎵的轉換效率；近年來，很多研究者對砷化鎵表面採用各種化學鈍化方法，收到較好的效果，此特性被用來製造太陽能電池是再好不過的方法了[6, 7, 8, 9, 10]。砷化鎵和矽元件同時等效操作在高頻時，砷化鎵相有比較少的雜訊，而砷化鎵有比較高的崩潰電壓，所以砷化鎵比同樣的矽元件更適合操作在高功率的場合。圖1-7為電池響應頻譜，以砷化鎵來看響應度最高在接近截止波長820nm 左右，而820nm 以下響應度開始逐漸下降[11]。

砷化鎵可用磊晶基板與技術，即可生產出高品質而且低缺陷的III-V族化合物材料，這可避免電子-電洞對被內建電場分離後，因缺陷的問題而導致再一次被複合，而損耗能量。[12, 13, 14]

### 1-3 研究動機與目的

有關於能源問題，地球的資源有限，在這一世代，我們發展太陽能電池，然而太陽能電池的成本依舊太高。有待發展降低電池成本。在低成本的使用下，對未來的應用比較有發展空間，所以我們應該針對第三代太陽能電池，去提高它的效率。於是我有兩個想法，其特點在於具有高轉換效率及低製造成本，兩者兼具。

在異質界面太陽能電池的廣泛研究中，矽晶異質界面太陽能電池被廣泛討論，再看了很多異質界面太陽能電池的論文後，於是我便有個想法，何不試試看不同品質的矽晶圓跟不同厚度去比較差異性，比較厚度上的差異性，假使厚度不需要很厚，便可不需要很厚的厚度就能製作電池，達成節省成本的理念。

第二個想法是由於本實驗室有三五族的砷化鎵材料，作出矽晶異質界面太陽能電池後，由於討論異質界面砷化鎵太陽能電池的文獻並不多，便想說把矽基板換成砷化鎵晶圓，在現有的資源下，用三片不同品質的砷化鎵去製作異質界面太陽能電池，在比較不同品質的電池的效率。本實驗主要分兩個實驗，選用 PEDOT:PSS 當作 P Type，N Type 則用矽基板和砷化鎵基板，旨在用相同的簡單製程方法，製作出太陽能電池，並提高其光電效率。

本論文分為五章，第一章再介紹太陽能電池的發展以及動機，第

二章在介紹基本的太陽能電池光電轉換的原理，太陽能量測效率，第三章的內容再介紹儀器使用以及實驗的過程，第四章的內容則為比較不同品質的矽晶圓太陽能電池以及砷化鎵太陽能電池，第五章則是我們未來發展的方向及改善的方向。



Classification <sup>a</sup>	Effic <sup>b</sup>	Area <sup>c</sup>	V <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>	FF <sup>d</sup>
<b><u>Silicon</u></b>					
Si (crystalline)	24.7±0.5	4.00 (da)	0.706	42.2	82.8
Si (multicrystalline)	20.3±0.5	1.002 (ap)	0.664	37.7	80.9
Si (thin film transfer)	16.6±0.4	4.017 (ap)	0.645	32.8	78.2
Si (thin film submodule)	9.4±0.3	94.9 (ap)	0.493 <sup>f</sup>	26.0 <sup>f</sup>	73.1
<b><u>III-V Cells</u></b>					
GaAs (crystalline)	25.1±0.8	3.91 (t)	1.022	28.2	87.1
GaAs (thin film)	24.5±0.5	1.002 (t)	1.029	28.8	82.5
GaAs (multicrystalline)	18.2±0.5	4.011 (t)	0.994	23.0	79.7
InP (crystalline)	21.9±0.7	4.02 (t)	0.878	29.3	85.4
<b><u>Thin Film Chalcogenide</u></b>					
CIGS (cell)	18.4±0.5 <sup>e</sup>	1.04 (ap)	0.669	35.7	77.0
CIGS (submodule)	16.6±0.4	16.0 (ap)	0.661 <sup>f</sup>	33.4 <sup>f</sup>	75.1
CdTe (cell)	16.5±0.5 <sup>e</sup>	1.032 (ap)	0.845	25.9	75.5
<b><u>Amorphous/Nanocrystalline Si</u></b>					
Si (amorphous) <sup>h</sup>	9.5±0.3	1.070 (ap)	0.859	17.5	63.0
Si (nanocrystalline)	10.1±0.2	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6
<b><u>Photochemical</u></b>					
Dye sensitised	10.4±0.3	1.004 (ap)	0.729	21.8	65.2
Dye sensitised (submodule)	6.3±0.2	26.5 (ap)	6.145	1.70	60.4
<b><u>Organic</u></b>					
Organic polymer <sup>i</sup>	3.0±0.1	1.001 (ap)	0.538	9.68	52.4
<b><u>Multiunction Devices</u></b>					
GaInP/GaAs/Ge	32.0±1.5	3.989	2.622	14.37	85.0
GaInP/GaAs	30.3	4.0 (t)	2.488	14.22	85.6
GaAs/CIS (thin film)	25.8±1.3	4.00 (t)	—	—	—
a-Si/mc-Si (thin submodule) <sup>j</sup>	11.7 ± 0.4	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3

a. CIGS=CuInGaSe<sub>2</sub> ; a-Si = morphous silicon/hydrogen alloy. b. Effic = efficiency. c. (ap) = aperture area ; (t)=total area ; (da) = designated illumination area. d. FF = fill factor. e. FhG-ISE = Fraunhofer Institut fur Solare Energiesysteme ; JQA = japan Quality Assurance ; AIST = Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. f. Reported on a “per cell” basis. g. Not measured at an external laboratory. h. Stabilized by 800 hours , 1 sun AM1.5 illumination at a cell temperature of 50°C. i. Stability not investigated. J. Stabilized by 174 hours, 1 sun illumination after 20 hours, 5 sun illumination at a sample temperature of 50°C.

表 1-1 太陽能電池材料與電性

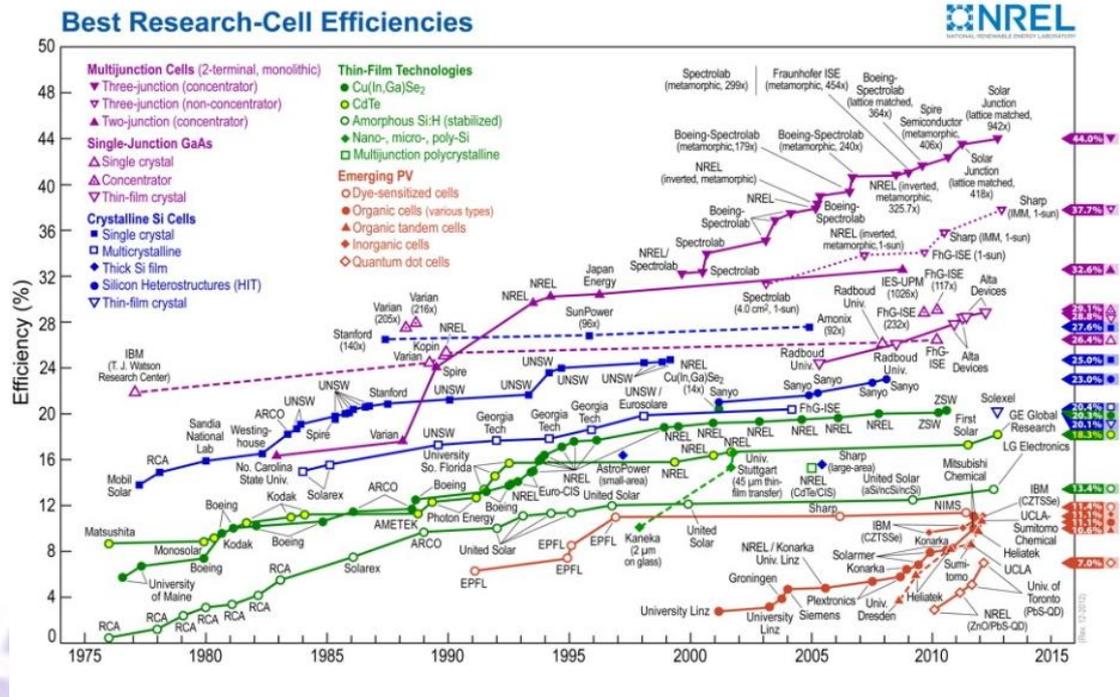


圖 1-1 太陽能電池發展時期與效率

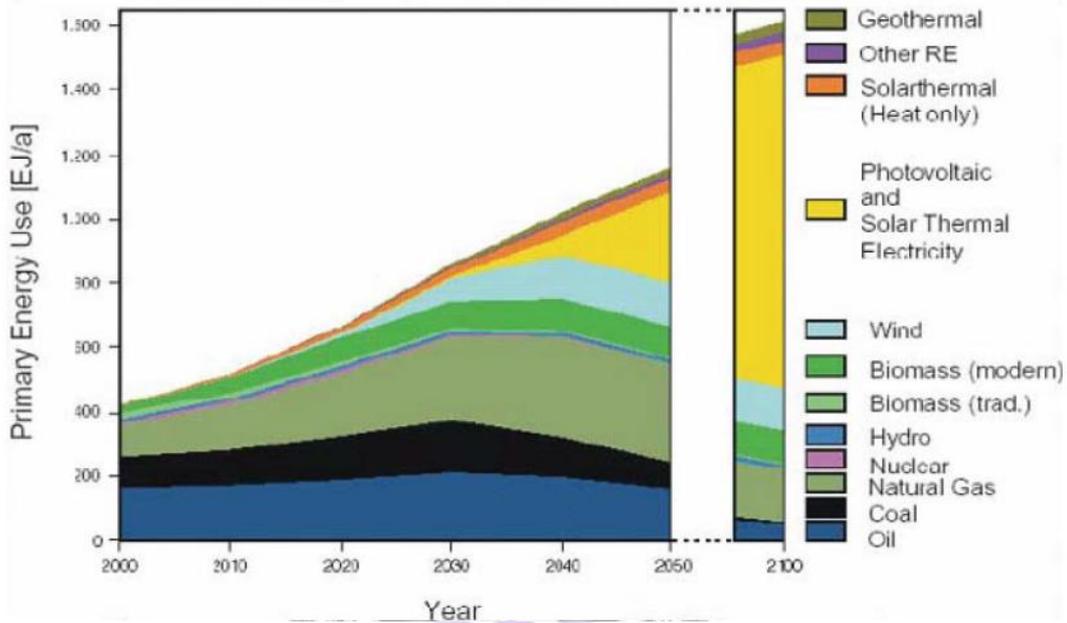
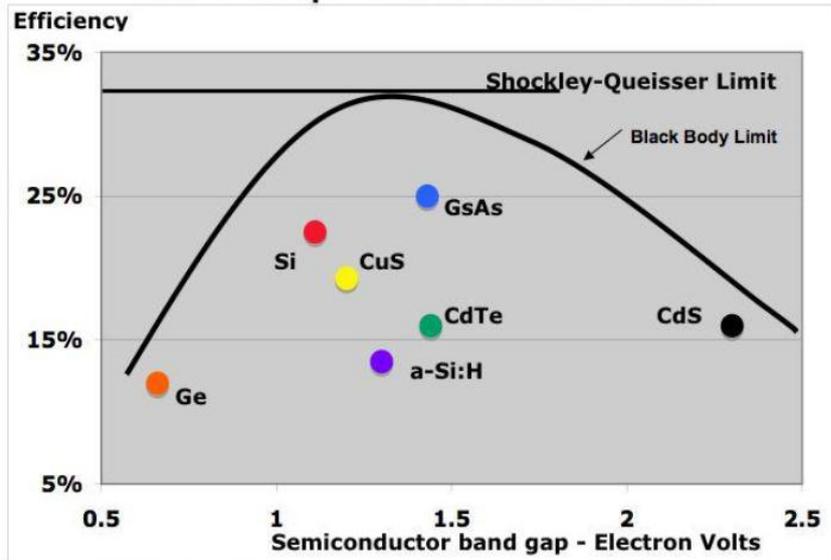


圖 1-2 德國氣候變遷諮詢委員會在 2003 年預測未來能源需求

## Band Gap and Efficiencies



Source: DOE, Lewis Group at Caltech

圖 1-3 能隙與轉換效率圖，由 The Shockley Queisser Efficiency Limit，可推得單接面的太陽能電池能隙在 1.3eV~1.4 eV 時具有最高轉換效率，而砷化鎵能隙為 1.42eV。

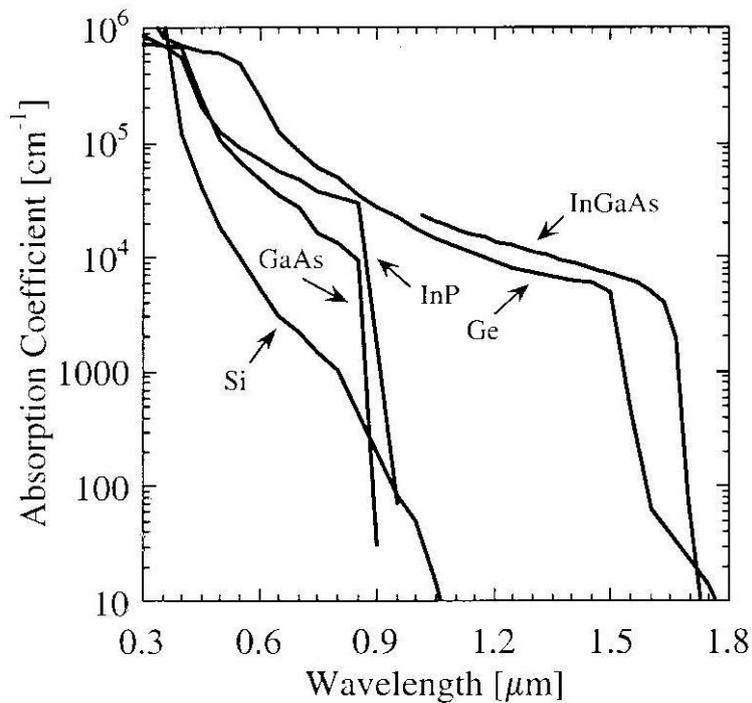


圖 1-4 半導體材料對波長的吸收頻譜圖

	Si (矽)	GaAs(砷化鎵)
結晶結構	鑽石結構	閃鋅礦結構
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.329	5.307
晶格常數(Å)	5.43	5.65
熔點(°C)	1415	1238
能帶結構	間接遷移	直接遷移
能隙(eV)	1.12	1.42
電子遷移率(cm <sup>2</sup> /V-s)	1450	8500
電洞遷移率(cm <sup>2</sup> /V-s)	450	400

表 1-2 矽與砷化鎵特性比較

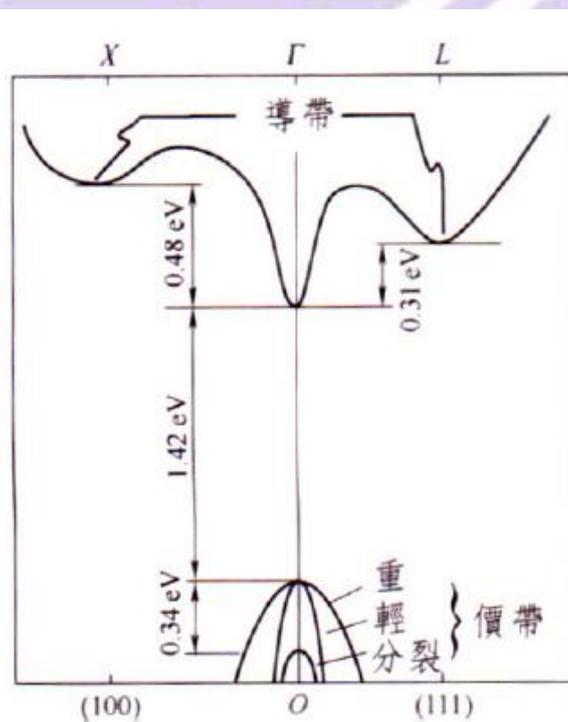


圖 1-5 砷化鎵能帶圖

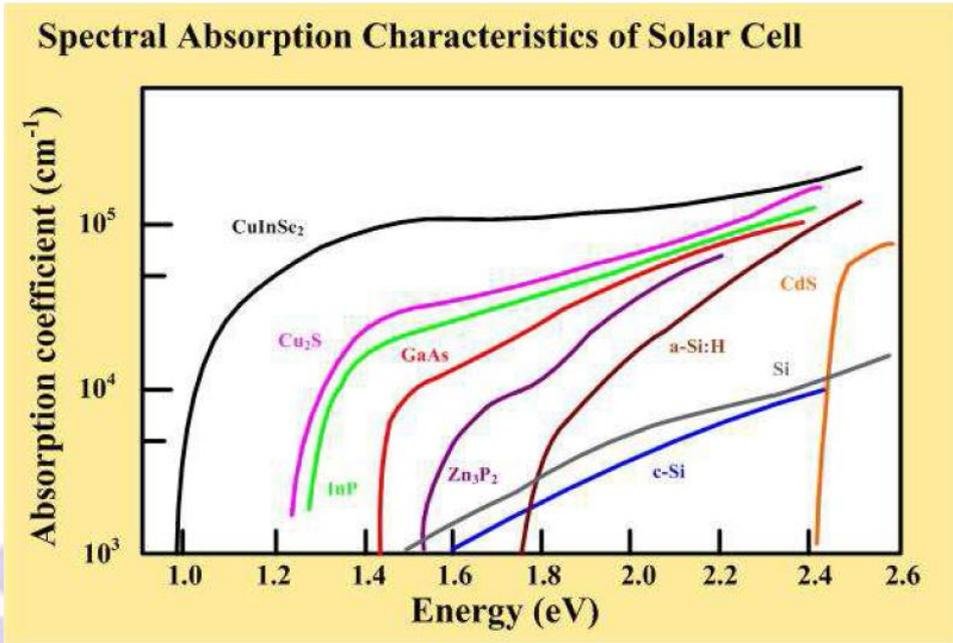


圖 1-6 矽與三五族半導體材料吸收係數

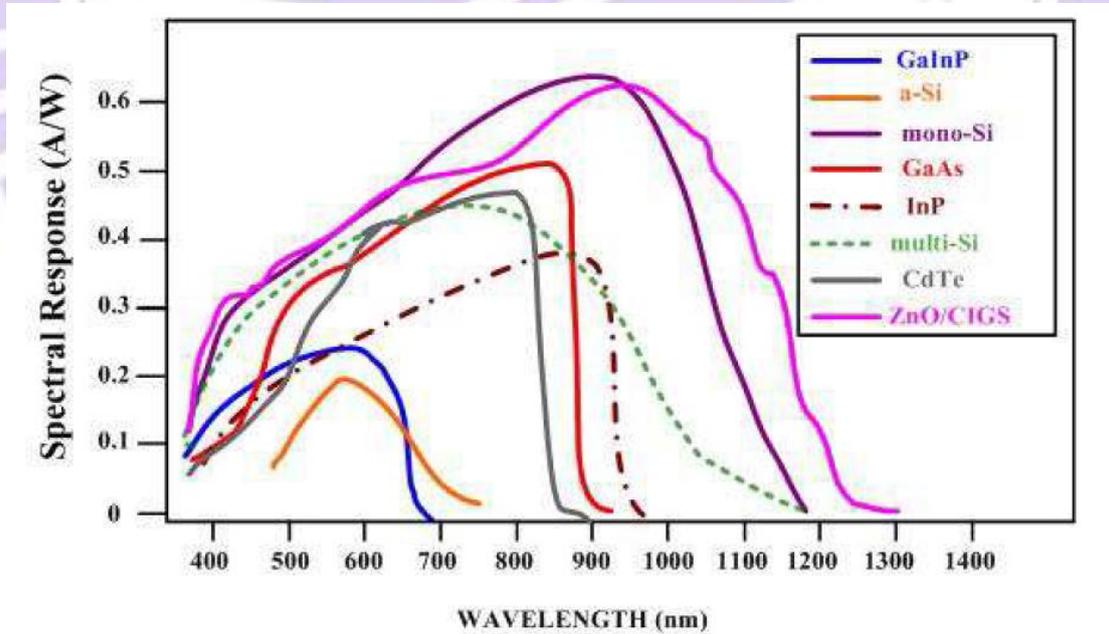


圖 1-7 電池頻譜響應度

## 參考文獻

- [1] L. L. Kazmerski, "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150, 105 - 135, (2006)
- [2] Renewableenergyworld,   
<http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2013/01/solar-cell-efficiency-round-up-thin-film-is-closing-the-gap-with-silicon>
- [3] German Advisory Council on Global Change, (2003).
- [4] Brian O'Regan, Michael Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
- [5] K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, D. L. Carroll, "Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics", *Appl. Phys. Lett.*, 90(2007).
- [6] C. Monat, B. Alloing, C. Zinoni, L. H. Li, A. Fiore, *NANO LETTERS* 6, p. p. 1464(2006).
- [7] H. Nelson, H. Kressel, *Applied Physics Letter* 15, p. p. 7(1969).
- [8] G. Kim, J. Lee, H. Y. You, Y. M. Moon, J. B. Choi, J. Y. Leem, *Proceedings of SPIE* 4454, p. p. 247(2001).
- [9] S. Thainoi, S. Suraprapapich, M. Sawadsaringkarn, S. Panyakeow, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2989 (2006).
- [10] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi, M. Yamaguchi, *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS* 13, p. p. 495(2005).
- [11] H. Field, NREL, Presented at the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September 29 - October 3, Anaheim, California, (1997).
- [12] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III - V compound semiconductors and their alloys," *J. Appl. Phys.* vol. 89, pp. 5815-5875, (2001).
- [13] J. M. Olson, D. J. Friedman, and S. Kurtz, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley & Sons, England, ch. 9, pp. 360-411(2003).
- [14] J. Nelson, *The physics of solar cells*, London: Imperial College Press, ch. 7, pp. 198-205(2003).

## 第二章 實驗原理

### 2-1 太陽能電池原理

太陽能電池發電的能源來自太陽光的照射。太陽的能量來自太陽表面的熱輻射，其表面的溫度約為5762K，可用黑體輻射的曲線來分析，圖2-1、2-2顯示太陽輻射的光譜，範圍從300nm到2500 nm，主要集中在可見光區，波長從300nm的紫外光到800nm的紫外光，光子的能量落在0.3到4eV之間，太陽能電池必須在太陽光的照射下才能轉換產生光電流，在這能隙範圍內的材料才会有較佳的轉換效率[1]。

當光穿透進入大氣層中，則會受到水分子、空氣的吸收及塵粒的散射，隨著不同的入射角度的太陽光，在大氣層內外通過的空氣量，光的照度會有所改變，大氣質量為：

$$\text{Air Mass} = \left( \frac{1}{\cos \theta} \right)$$

圖2.3通常以空氣質量(air mass, AM)[2]來表示。AM0是指空氣質量為0的情形，代表太陽光從天頂垂直入射。大氣質量為1的狀態(AM1)是指太陽光直接垂直照射到地球表面的情況，相當於晴朗的海面上所接收到的陽光。一般情形，直接陽光約佔太陽電池入射光的85%，AM1.5G是指太陽約48.19°入射至地表的情況。AM1.5G的G為global，廣泛應用於各類型太陽能電池元件效率測量的標準。表1-1為國際標

準量測的機構[3]。

圖2.4為典型太陽能電池之結構，太陽能電池的基礎結構是一個p-n接面二極體，太陽光照射使光子產生電流的來源，光伏特效應一般是跟p-n 二極體有關的。圖2-5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) 以矽基材為例，n型矽是指加入V 族(如磷)的元素做為施體，做為導帶電子。p型矽則是指加入III 族(如硼)的元素做為受體，提供價帶電洞。當p型與n型半導體接觸形成p-n接面時，在接面處的p型區的少數載子電子經擴散到空乏區後，受到內建電場作用漂移到n型區，n型區的電極所收集；n型區的少數載子電洞經擴散到空乏區後，受到內建電場作用漂移到p型區，p型區的電極所收集；空乏區內受到光照後所產生之電子電洞對，受到空乏區內建電場之力所分離後，電子與電洞分別往n型區與p型區方向移動，如圖2.6，因此造成p端電位的提高，n端電位降低而產生所謂電位差，為光產生之電位勢 $V_{oc}$ 。在此同時，由圖2-7，n型半導體的多數載子電子也會擴散進入p型半導體。於是，原先在p型半導體靠近接面區的電洞以及已擴散進入n型半導體的電洞，與來自n型半導體的電子發生複合的現象。最後，留下帶負電的受體離子；同時原先在n型半導體

靠近接面區的電子以及已擴散進入p型半導體的電子，與來自p型半導體的電洞發生複合的現象。最後，留下帶正電的施體離子，靠近接面的p型半導體端形成帶「負電」的空間電荷；在靠近接面的n型半導體端形成帶「正電」的空間電荷。因為施體正離子和受體負離子都是固定於晶格中，因此n型區正電荷區和p型區負電荷區就會形成一個內建場，所以在接面處產生由n型半導體指向p型半導體的電場，此稱為「內建電場」[4,5]。因為內建電場的影響而產生從n型區向p型區的漂移電流，就是所謂的光電流。光伏特效應中的光電流，其流向是從n型區向p型區，這對p-n二極體而言，這剛好是反向偏壓的電流方向[6]。

當太陽能電池沒有照光時，他就像是一個p-n二極體一樣，當我們照光給予太陽電池能量時，將會使電池產生一個反向電流，如圖2-8我們可以把太陽電池以一個電流源 $I_L$ （光電流）與一個二極體並聯的等效電路，以 $I_D$ 表示流過二極體之電流，即為暗電流，可用下列式子表示：

$$I_D = I_0 [e^{qV/nkT} - 1]$$

$I_0$ 為逆向飽和電流， $V$ 為電壓， $V = kT/q$ ， $k$ ：波茲曼常數， $q$ 為單位電量， $T$ ：溫度， $n$ ：理想因子，理想因子介於1~2之間。

太陽能電池電流  $I$  為二極體電流 $I_D$ 與光電流 $I_L$ 相減，可修正式子，

表示如下：

$$I = I_0[e^{qV/nkT} - 1] - I_L$$

當 $n \rightarrow 1$ 時，暗電流為非空乏區再復合電流所貢獻；當 $n \rightarrow 2$ 時，暗電流為空乏區中再復合電流所貢獻。

當  $V=0$  時，電池短路，其短路電流  $I = -I_L$ ， $I_L$  即為短路電流  $I_{sc}$  (short circuit current)。若  $I = 0$ ，電池產生的光電流  $I_L$  會等於二極體的暗電流  $I_D$ ，而因為  $I_L = I_{sc}$ ，可得電流如下：

$$I_{sc} = I_0[e^{qV/nkT} - 1]$$

其開路電壓整理之後可得下列式子：

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right)$$

如圖2-9，照光強度會與  $I_L$  成正比，因此  $I_{sc}$  也隨著光強度變化成正比，但  $V_{oc}$  通常不太隨光強度改變。而圖2-10為太陽能電池在照光下的IV曲線。太陽能電池的功率就是電壓和電流的乘積：

$$P = IV = I_s V(e^{V/V_T} - 1) - I_L V$$

## 2.2 太陽能電池參數

在太陽能電池的電流與電壓特性中，常用來描述的元件總電流( $I$ )為電流密度( $J$ )乘上元件截面積( $A$ )的數值，元件總電流表示[7, 8]:

$$I = J \cdot A = I_{sc} - I_{s1} \left( e^{\frac{qV_a}{kT}} - 1 \right) - I_{s2} \left( e^{\frac{qV_a}{2kT}} - 1 \right)$$

$I_{sc}$ 為光電流、多項式 $I_{s1}$ 是計算p-n中性區的暗電流部分、多項式 $I_{s2}$ 是計算p-n空乏區的複合電流部分、 $q$ 為電荷量、 $V_a$ 為太陽能電池跨越兩端正負極電位、 $k$ 為波茲曼常數、 $T$ 為元件溫度。

太陽能電池的參數最主要的有以下幾個，分別為短路電流 $I_{sc}$  (Short circuit current)、開路電壓  $V_{oc}$  (Open circuit voltage)、FF(Fill factor)、轉換效率  $\eta$  (Conversion efficiency)、串聯電阻(Series Resistance)、並聯電阻(Shunt Resistance)。以下會分別討論。

(1) 短路電流 $I_{sc}$  (short-circuit current density)：來自於光伏效應所產生的光電流也就是外部電路短路時的輸出電流。此時的輸出電壓 $V = 0$ 。此值稱做「短路電流密度」。

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

短路電流 $I_{sc}$  等於太陽電池照光後產生的光電流，短路電流與入射光強度成正比關係，主要受到材料中載子移動率(carrier mobility)、載子生存期(carrier lifetime)以及載子擴散長度(carrier diffusion length)影響。

(2) 開路電壓 $V_{oc}$ (open-circuit voltage)：若照光的p-n二極體兩端

的金屬沒有相連，此時輸出電流 $I = 0$ ，可稱為開路(open circuit)。

則光電流會在p型半導體區累積額外的電洞、在n型半導體區累積額外的電子，此現象將會造成p端金屬正電極指向n端金屬負電極，如下式表示：

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left[ 1 + \frac{I_L}{I_0} \right]$$

$V_{oc}$  隨著照光電流的增加而升高，由於  $I_0$  與元件摻雜濃度、材料特性有密切的關係，所以 $V_{oc}$  也受這些因素的影響。

(3) 充填因子FF (fill factor)：開路電壓  $V_{oc}$  與短路電流密度 $J_{sc}$  所圍的面積的比值，充填因子的定義為太陽電池在最大功率輸出時，輸出功率值 $P_{MP}$ ，被定義為「填充因子」，其表示式如下

$$FF = \frac{P_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

由圖2-11[9]，I-V 曲線上(V<sub>MP</sub>, I<sub>MP</sub>)點與原點為頂點構成方形的面積，就是最大輸出功率P<sub>MP</sub>。

(3) 轉換效率 η (Efficiency): 輸出功率與輸入功率的比值稱做「轉換效率」，其表示式為：

$$Efficiency = \frac{\text{輸出電功率}}{\text{入射光功率}} = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} J_{sc} \cdot A}{P_{in}}$$

P<sub>in</sub>為入射光功率、A為照光面積。效率即為上面的五個參數運算即可得知。

(4) 內部電阻 R (Internal Resistance): 實際上的太陽能電池等效電路見圖2-12，還需要考慮載子在電池內傳輸時的串聯電阻 R<sub>s</sub> 與製程或材料上缺陷而導致的並聯電阻 R<sub>SH</sub>，電流式子修正如下：

$$I = \frac{V - IR_s}{R_{SH}} + I_0 \left[ e^{\frac{q(V - IR_s)}{nkT}} + 1 \right] - I_L$$

串聯電阻R<sub>s</sub>對短路電流應不構成影響，卻會造成開路電壓的下降，而串聯電阻 R<sub>s</sub>會因為材料的導電特性和結構的厚度所改變；並聯電

阻 $R_{sh}$  並不會對開路電壓造成影響，卻會造成短路電流的下降，是由於短路電流的路徑在收集到電極之前使電荷載子再複合所改變的。

## 2-3 混合型太陽能電池

混合型太陽能電池種類繁多，在此針對有機物與矽晶與砷化鎵介面做探討，異質接面的電池在早期就有相關的研究[10, 11]，結合有機材料的便宜性和矽晶製程技術成熟，混合兩種的優點，就是混合型太陽能電池的優點，現在許多新型的電子元件被發表在文獻中，例如生物感測器[12]及氣體偵測器[13]和太陽能電池[14-18]。

### 矽晶異質界面太陽能電池

混合型異質界面太陽能電池，見圖 2-13，主要是由有機物與矽晶形成一寬能隙異質界面，類似於 HIT(Heterojunction with intrinsic thinlayer)結構之太陽能電池[19]，用一寬能隙材料作為電子或電洞阻擋層。目前已達到大面積尺寸矽晶太陽能效率最高紀錄:24.7%[20]，超越同質矽的單晶矽太陽能電池。在結構中，寬能帶材料是非晶矽，作為電子或電洞阻擋層，若以有機半導體材料取代非晶矽，作為電子或電洞阻擋層，利用有機物降低製程的複雜度與製造

成本。而有機半導體不像無機半導體能帶固定，見圖 2-14 可藉由改變其化學結構，因而調控其 HOMO 與 LUMO，有利於電子或電洞阻擋層能帶校準上的需要。此種架構之太陽能電池，開路電壓相較於同質界面(Homojunction)太陽能電池比較大[39]。另一方面也有研究團隊研發奈米碳管結合單晶矽的異質界面太陽能電池，轉換效率可達 15%[21-23]。

混合型的太陽能電池是保留有機材料的特性加入無機半導體材料導電優點，嘗試是否結合兩者的優點來提升太陽電池的轉換效率，1990 就有研究團隊以 poly-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Cyclooctatetraene 與 n-type 矽結合[24]此類太陽電池種類眾多，目前有多種有機材料被應用於與矽的異質界面太陽能電池，polyaniline[25]，phthalocyanine[26] 4-tricyanovinyl-N,N-diethylaniline[27]，以及 P3HT[28-29]從材料種類結構型態等等方向研究；2004 年，I. A. Levitsky et al. 將 n-type Si 基板以電化學蝕刻方式蝕刻奈米結構的孔洞，並將調配好的 p-CuPc 溶液合成至擁有奈米孔洞的 Si 基板上，結合有機材料於可見光的高吸收特性及 Si 在近紅外光的截止波長特性，其轉換效率達到 2% [30, 31]。

本論文中，我們選用 PEDOT:PSS 當有機物，此有機物是一寬能隙材料，對光吸收並沒有貢獻，透光度佳，不會阻礙矽晶吸光，適合

當作 n-type 矽晶中的電子阻擋層。PEDOT 是導電高分子材料，具有較好的化學性質、熱穩定性。許多太陽能電池的研究是以 PEDOT:PSS / n-type Silicon 為異質接面的太陽能電池，且效率可高達 9% 以上 [32-35]。關於 PEDOT:PSS 導電度的提升 [36-38]，我們選用 PSS 與 PEDOT 之比例為 1:2.5，這樣比例的導電度用在目前太陽能電池是最好的。

### 砷化鎵異質界面太陽能電池

IBM 在 1972 年製作異質界面 GaAs 太陽能電池 [40, 41, 42]，利用液相磊晶法成功地長出異質界面的砷化鎵太陽能電池，隨後有研究團隊用 MOCVD 精準的控制摻雜濃度製作出更高效率的電池，利用在射極層 (emitter layer) 長視窗層，使效率大幅提升。

砷化鎵異質界面太陽能電池主要是由有機溶液與砷化鎵晶圓組成的，能帶圖如圖 2-15。近幾年，許多砷化鎵混合型太陽能電池是由 PEDOT:PSS / n-type GaAs 組成，有些團隊用 GaAs nanowire 去做蝕刻，在將有機溶液用旋轉塗佈或是浸泡的方法附著上去，但效率都不高，轉換效率在 6% 左右 [43, 44, 45, 46]。砷化鎵可提供比較大的開路電壓，但效率不高的原因則是因為電流密度偏低，若能改善，才能大

有可為。

砷化鎵這種材料本身也無法在半導體表面形成穩定的氧化物，需要藉著成長合適的磊晶結構來改善表面復合速率過高的問題，表面復合速率過高也進而影響短波長的外部量子轉換效率，有三個解決辦法，其一將半導體材料表面鈍化 (passivation)，其二為成長具有較高濃度的正面表面電場層 (front surface field, FSF)，其原理與矽太陽能電池的背面表面電場 (back surface field, BSF) 相似 [47]。其三則為具有較大能隙的窗口層 (window layer)，可以反射少數載子遠離表面，並且可以讓大部分的光通過不影響下方電池對光的吸收量。

Solar Condition	Standard	Power Density ( $W/m^2$ )		
		Total	250 - 2500 nm	250 - 1100 nm
	WMO Spectrum	1367		
AM 0	ASTM E 490	1353	1302.6	1006.9
AM 1	CIE Publication 85, Table 2		969.7	779.4
AM 1.5 D	ASTM E 891	768.3	756.5	584.7
AM 1.5 G	ASTM E 892	963.8	951.5	768.6
AM 1.5 G	CEI/IEC* 904-3	1000	987.2	797.5

表 2-1 各種太陽能光譜的量測標準

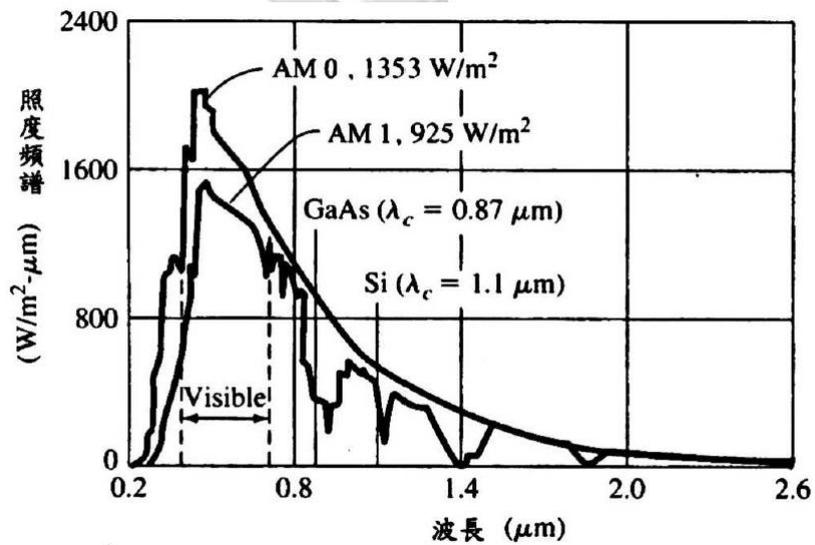


圖 2-1 太陽光光譜

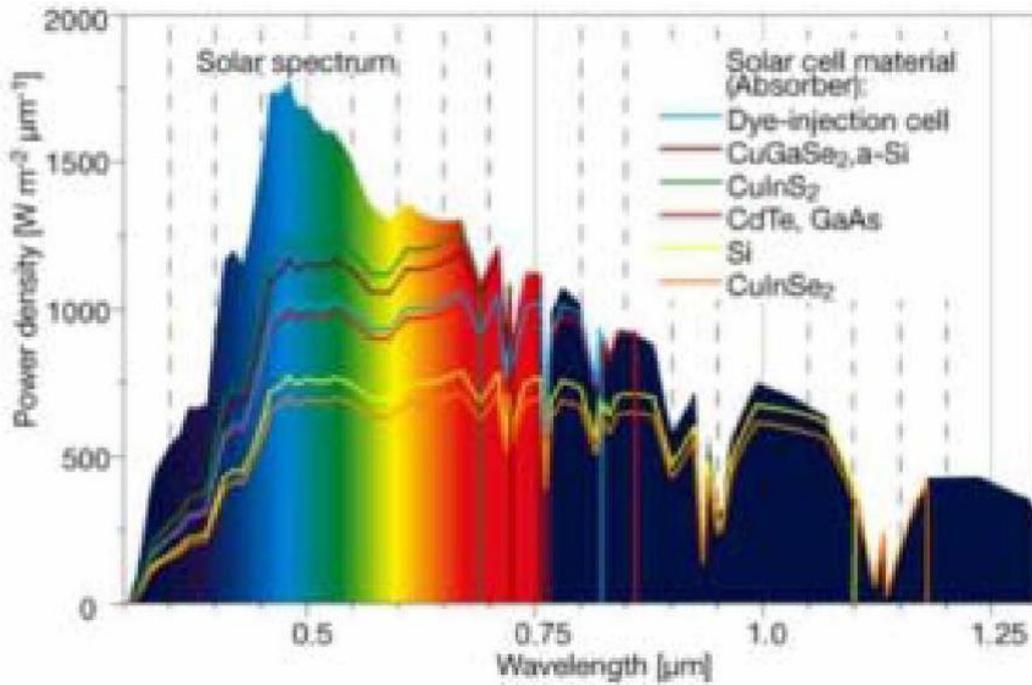


圖 2-2 太陽輻射的光譜

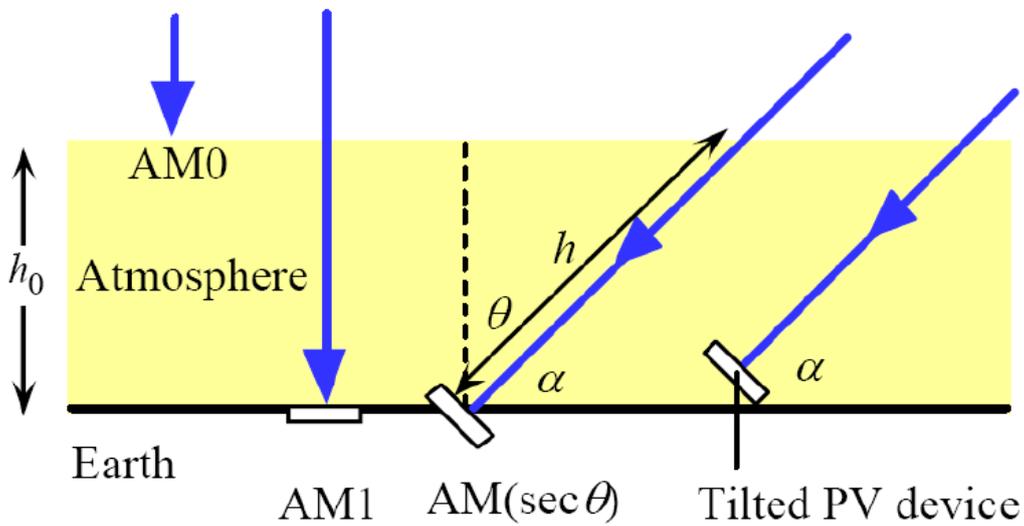


圖 2.3 AM 值定義

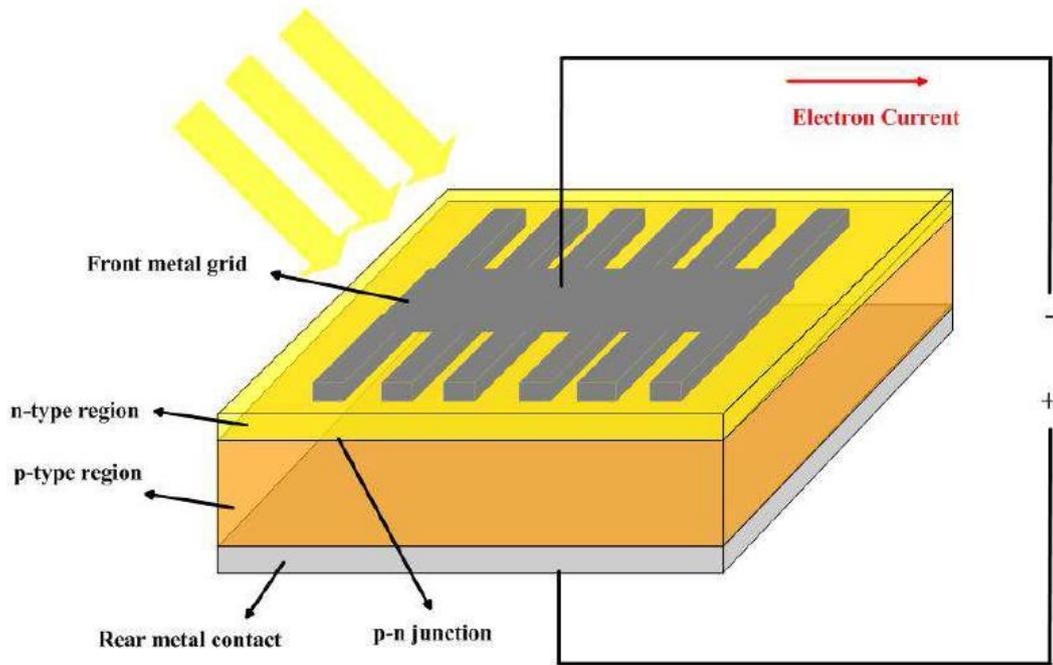


圖 2-4 太陽能電池構造圖

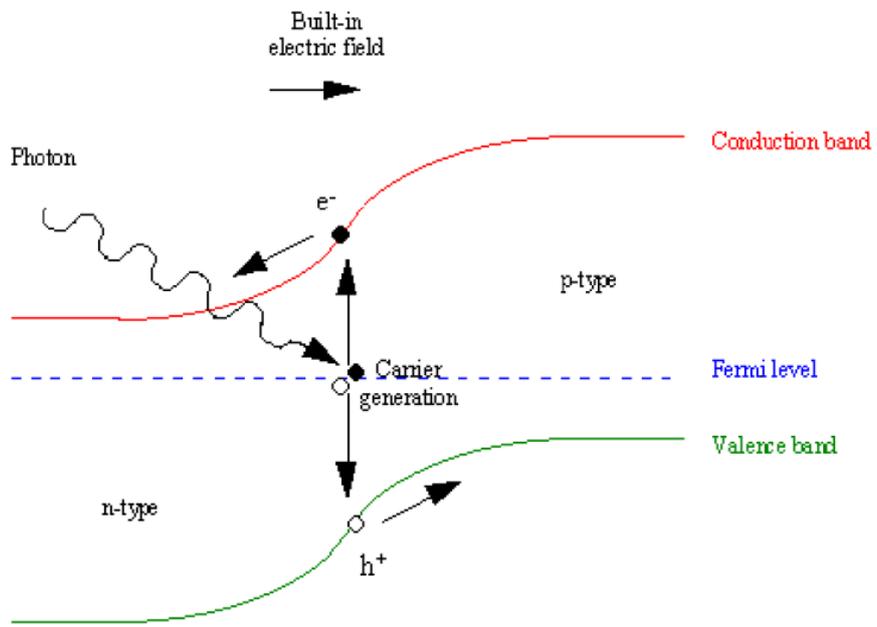


圖 2-5 p-n 接面示意圖

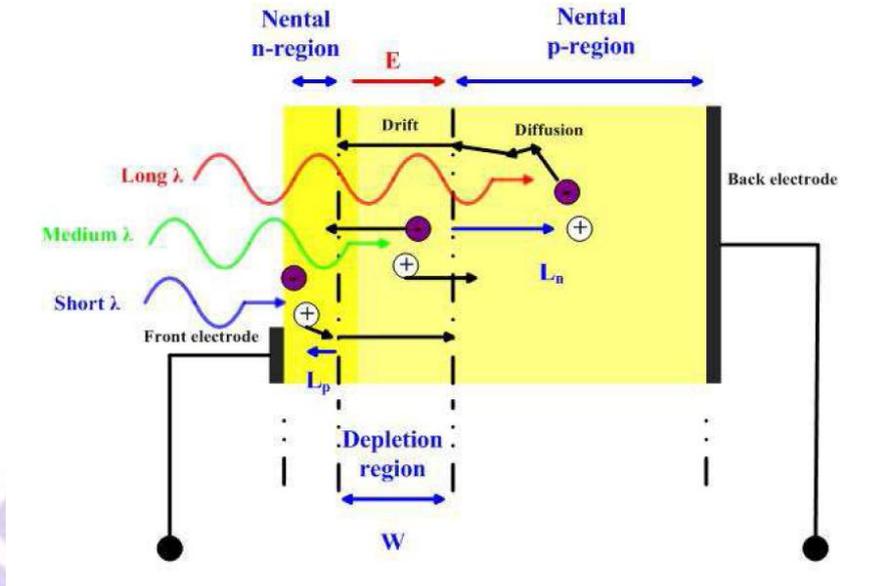


圖 2-6 光電流機制

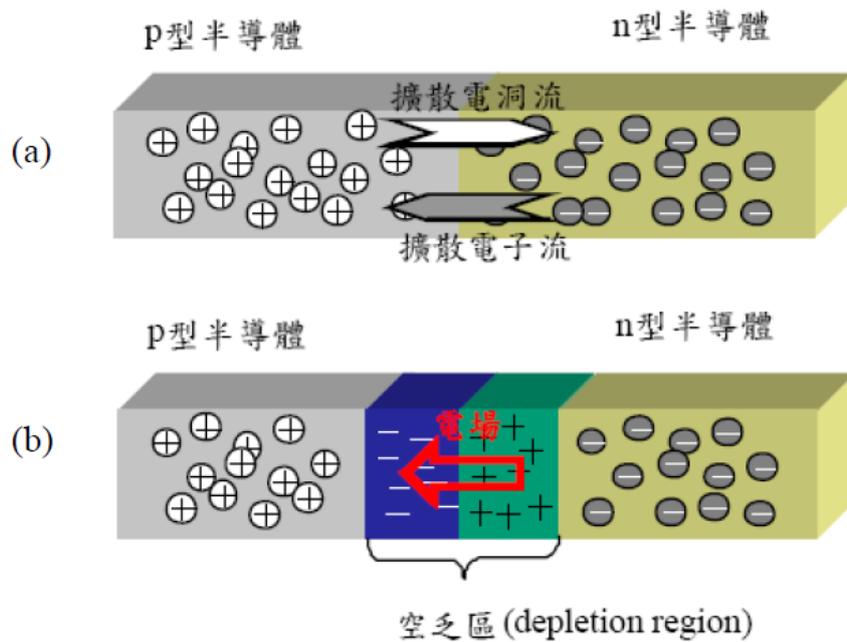


圖 2-7 P-N JUNCTION

(a)在接面處 p 或 n 型半導體的多數載子擴散進入 n 或 p 型半 導體；

(b)原先在半導體靠近「接面區」的載子與來自另一區半導體的載子

發生複合的現象。最後，留下帶電的施體與受體離子。

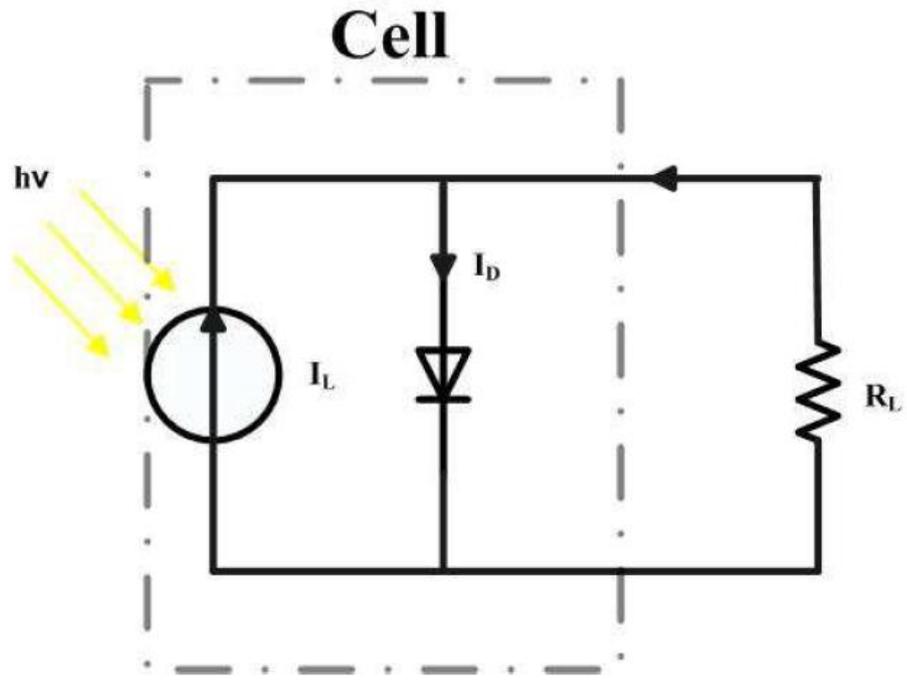


圖 2-8 照光的理想太陽能電池等效電路

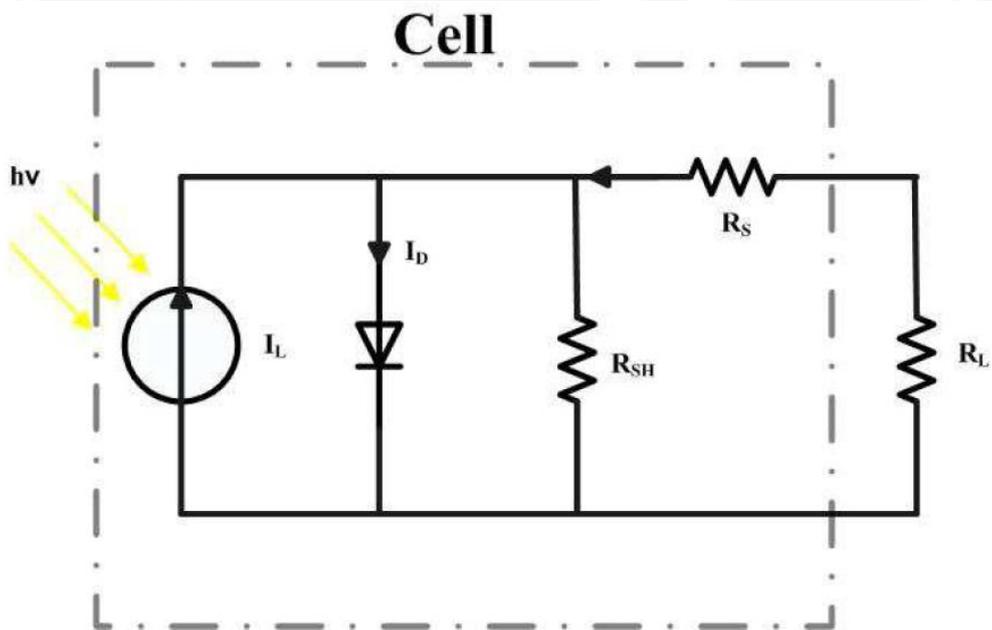


圖 2-9 照光的實際太陽能電池等效電路

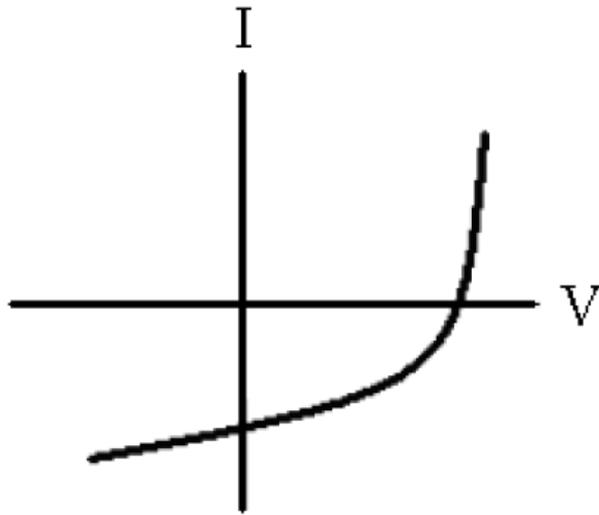


圖 2-10 照光下，太陽能電池的 IV 圖

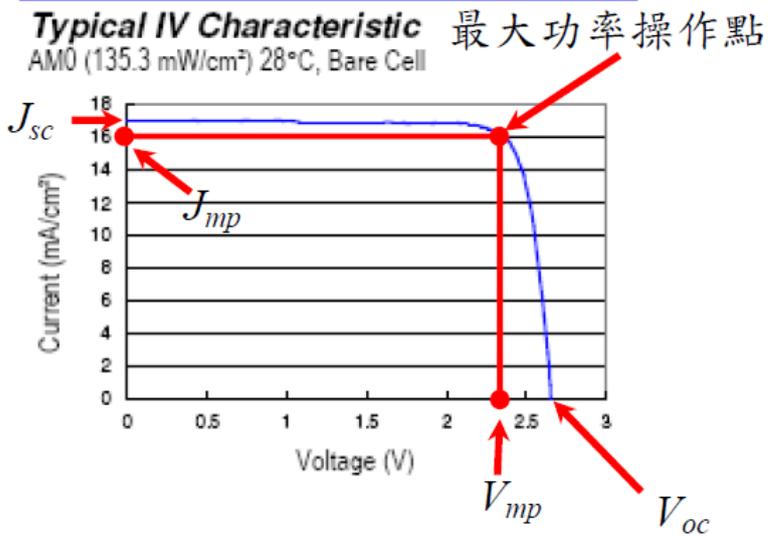


圖 2-11 I-V 量測結果示意圖

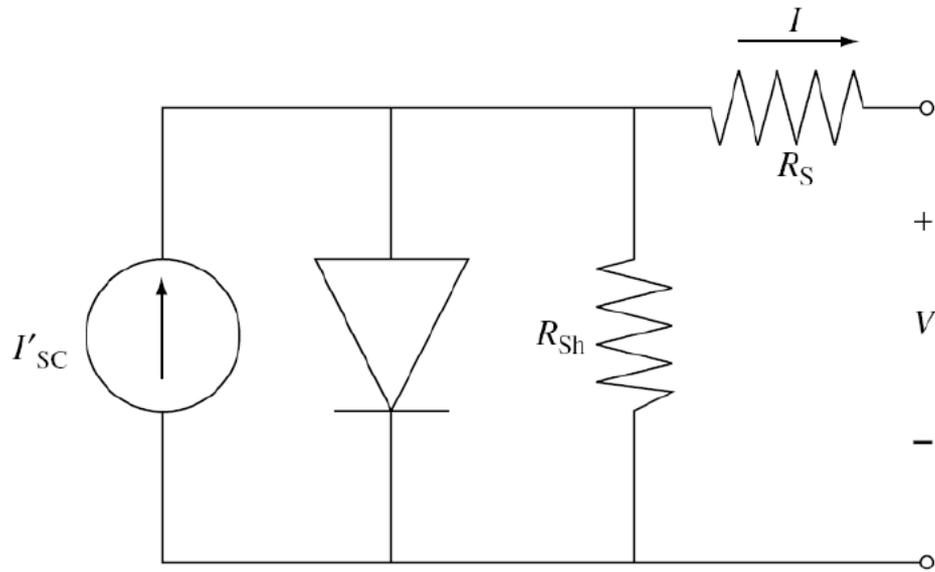


圖 2-12 太陽能等效電路

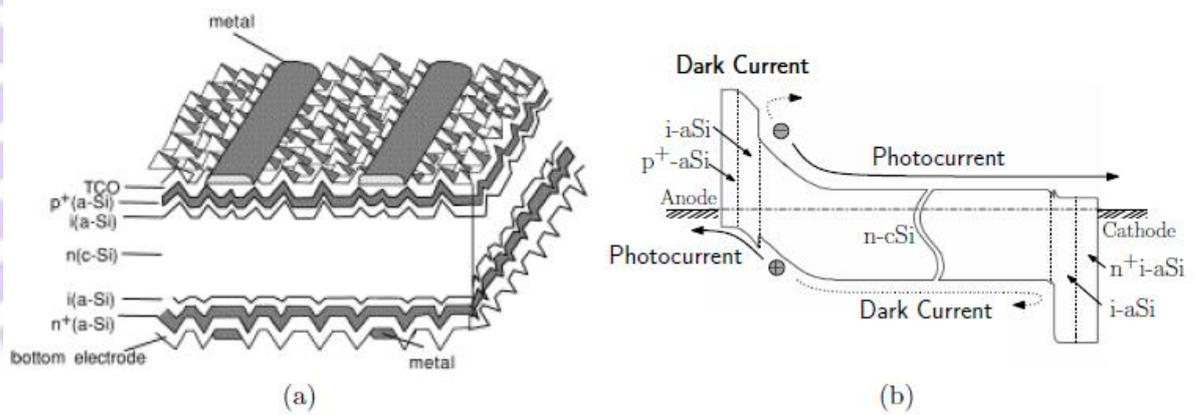


圖 2-13 (a) HIT 結構之太陽能電池

(b) 理想的能帶校準 (Band Alignment)

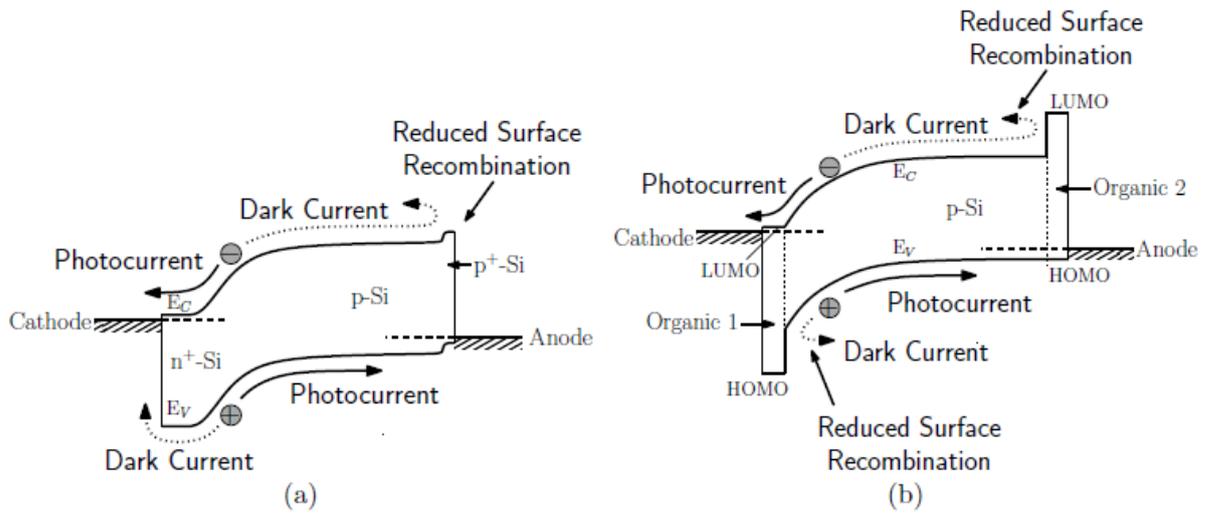


圖 2-14 太陽能電池能帶圖

(a)傳統  $n^+ - p - p^+$  太陽能電池之能帶 (b)以適當調控能階之有機物作為電子電洞阻擋層的混合型太陽能電池能帶圖

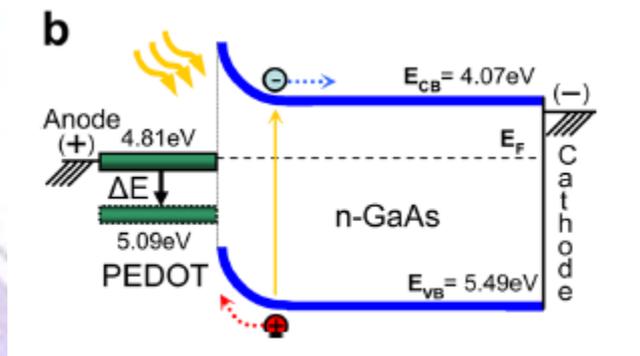


圖 2-15 GaAs 和 PEDOT:PSS 能階示意圖

## 2-4 參考文獻

- [1] S. M. Sze et al., “Semiconductor Device Physics and technology”, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons. Inc., New York, (1981).
- [2] S. O. Kasap, “Optoelectronics”, Prentice Hall, (1999).
- [3] <http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/catalog.aspx>.
- [4] A. Luque and S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, John Wiley & Sons, England, ch.3, 83-87 (2003).
- [5] 孫允武, “pn 二極體簡介”, 中興大學應用電子學講義, <http://ezph-physics.nchu.edu.tw/prophys/electron/lecturenote/PNdiode.pdf>, (2006).
- [6] 蔡進譯著, “超高效率太陽電池-從愛因斯坦的光電效應談起”, 物理雙月刊 (廿七卷五期), 701-719(2005).
- [7] T. Markvart and L. Castaner, Solar cells: Materials, manufacture and operation, Oxford: Elsevier Science Ltd, , ch. IIa-1, 6-12(2005).
- [8] A. Luque and S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, John Wiley & Sons, England, ch. 3, 92-106(2003).
- [9] B. Galiana, C. Algora, and I. R. Stolle, “Comparison of 1D and 3D analysis of the front contact influence on GaAs concentrator solar cell performance,” Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90, 2589-2604(2006).
- [10] S. F. Bent, “Attaching Organic Layers to Semiconductor Surfaces,” J. Phys. Chem. B **106**, 2830-2842 (2002).
- [11] M. J. Sailor, F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, and N. S. Lewis, “Electronic Properties of Junctions between Silicon and Organic Conducting Polymers,” Nature **346**, 155-157 (1990).
- [12] M. Stutzmann, J. A. Garrido, M. Eickho and M. Brandt , “Direct Biofunctionalization of Semiconductors: A Survey,” Phys. Status Solidi A **203**, 3424-3437 (2006).
- [13] L. T. Tuyen, K. Potje-Kamloth, and H.-D. Liess, “Electrical Properties of Doped Polypyrrole/Silicon HeteroJunction Diodes and Their Response to NO<sub>x</sub> Gas,” Thin Solid Films **292**, 293-298 (1997).
- [14] M. Stutzmann, J. A. Garrido, M. Eickho, and M. Brandt, “Direct Biofunctionalization of Semiconductors: A Survey,” Phys. Status Solidi A **203**, 3424-3437 (2006).
- [15] J. Ackermann, C. Videlot, and A. E. Kassmi, “Growth of

- Organic Semiconductors for Hybrid Solar Cell Application,” *Thin Solid Films* **403**, 157–161 (2002).
- [16] F. Garnier, “Hybrid Organic-on-Inorganic Photovoltaic Devices,” *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **4**, s247–s251 (2002).
- [17] Y. Matsumoto, M. Estrada, and J. C. Nolasco, “Performance of P3HT/c-Si hybrid solar cell,” in *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego, CA, USA, 1255–1258 (2008).
- [18] C. Chen and I. Shih, “Hybrid Organic on Inorganic Semiconductor Heterojunction,” *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* **17**, 1047–1053 (2006).
- [19] M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama, and M. Tanaka, “Obtaining a Higher VOC in HIT Cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **13**, 481–488 (2005).
- [20] <http://panasonic.co.jp/>, panasonic corporation website
- [21] Enzheng Shi, Luhui Zhang, Zhen Li, Peixu Li, Yuanyuan Shang, Yi Jia, Jinquan Wei, Kunlin Wang, Hongwei Zhu, Dehai Wu, Sen Zhang & Anyuan Cao “TiO<sub>2</sub>-Coated Carbon Nanotube-Silicon Solar Cells with Efficiency of 15%” *sci. Rep.* **2**, 884 (2012)
- [22] Yeonwoong Jung, Xiaokai Li, Nitin K. Rajan, André D. Taylor, and Mark A. Reed Record High Efficiency “Single-Walled Carbon Nanotube/Silicon p-n Junction Solar Cells” *Nano Letter.* **13**, 95–99 (2013)
- [23] Jiangtao Di, Zhenzhong Yong, Xinhe Zheng, Baoquan Sun, Qingwen Li, “Aligned Carbon Nanotubes for High Efficiency Schottky Solar Cells”, *small*, 91367–1372 (2013)
- [24] MICHAEL J. SAILOR, Eiuic J. GINSBURG, CHRISTOPHER B. GORMAN, AMIT KUMAR, ROBERT H. GRUBBS, NATHAN S. LEWIS, “Thin Films of n-Si/Poly-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Cyclooctatetraene: Conducting-Polymer Solar Cells and Layered Structures”, *science* **249**, 1146–1149 (1990)
- [25] Weining Wang and E. A. Schiff, “Polyaniline on crystalline silicon heterojunction solar cells” *APPLIED PHYSICS LETTERS* **91**, 133504 (2007).
- [26] Chien-Hung Lin, Shao-Chin Tseng, Yuan-Kui Liu, Yian Tai, Surojit Chattopadhyay, Chi-Feng Lin, Jiun-Haw Lee, Jih-Shang Hwang, Yung-Yu Hsu, Li-Chyong Chen, Wei-Chao Chen, and

- Kuei-Hsien Chen ,” Suppressing series resistance in organic solar cells by oxygen plasma treatment “, Applied Physics Letters 92, 233302 (2008)
- [27] M.M. El, Nahass H.M. , Zeyada K.F. Abd-El-Rahman “Fabrication and characterization of 4-tricyanovinyl-*N,N*-diethylaniline/p-silicon hybridorganic - inorganic-solar-cells” , sol.cells91, 1120-1126(2007)
- [28] Avasthi S, Lee S, Loo YL, Sturm JC.” Role of majority and minority carrier barriers silicon/organic hybrid heterojunction solar cells.” Adv Mater. 5762-5766(2011)
- [29] Fute Zhang, Baoquan Sun, Tao Song, Xiulin Zhu, and Shuitong Lee” Air Stable, Efficient Hybrid Photovoltaic Devices Based on Poly(3-hexylthiophene) and Silicon Nanostructures” Chem. Mater., 23, 2084 - 2090(2011).
- [30] I. A. Levitsky, W. B. Euler, N. Tokranova, B. Xu, J. Castracane, Applied Physics Letters 85, p.p. 25 (2004).
- [31] R. Prabakaran, E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira, Journal of Non-Crystalline Solids 354, 2892(2008).
- [32] Rusli, L. He, C. Jiang, H. Wang, and D. Lai, “Simple Approach of Fabricating High Efficiency Si Nanowire/Conductive Polymer Hybrid Solar Cells,” IEEE Electron Dev. Lett. **32**, 1406-1408 (2011).
- [33] Rotem Har-Lavan, Pranav Joshi, Omer Yaffe, Igal Levine, and David Cahen, “Hybrid, Chemically Passivated N-type Silicon / PEDOT:PSS Semiconductor - Insulator -Semiconductor Solar Cell,” in Proceedings of the 37rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, WA, 002492-002496 (2011).
- [34] Fute Zhang, Xiaoyuan Han, Shuit-tong Lee, and Baoquan Sun “Heterojunction with organic thin layer for three dimensional high performance hybrid solar cells,” J. Mater. Chem. **22**, 5362 - 5368 (2012)
- [35] Hong-Jhang Syu, Shu-ChiaShiu, and Ching-FuhLin, “Silicon Nanowire/Organic Hybrid Solar Cell with Efficiency of 8.40%,” Sol. Energ. Mat. Sol. C. **98**, 267-272 (2012).
- [36] Jianyong Ouyang, Qianfei Xu, Chi-Wei Chu, Yang Yang, Gang Li, and Joseph Shinar, “On the Mechanism of Conductivity Enhancement in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film through Solvent Treatment,” Polymer 45, 8443-8450 (2004).
- [37] Yijie Xia and Jianyong Ouyang, “PEDOT:PSS Films with Significantly

- Enhanced Conductivities Induced by Preferential Solvation with Cosolvents and their Application in Polymer Photovoltaic Cells,” *J. Mater. Chem.* **21**, 4927–4936 (2011).
- [38] Kuan Sun, Yijie Xia, Jianyong Ouyang, “Improvement in the Photovoltaic Efficiency of Polymer Solar Cells by Treating the Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :Poly (styrenesulfonate) Buffer Layer with Co-Solvents of Hydrophilic Organic Solvents and Hydrophobic 1,2-Dichlorobenzene,” *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **97**, 89–96 (2012).
- [39] Soshobhan Avasthi and James C. Sturm “Crystalline-Silicon/Organic Heterojunctions for Solar Photovoltaics,” Princeton University, dissertation (2011).
- [40] J. M. Olson, D. J. Friedman, and S. Kurtz, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley & Sons, England, ch. 9, 360–411(2003).
- [41] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, and N. E. Daukes, “Multi-junction III–V solar cells: Current status and future potential,” *Solar Energy*, vol. 79, 78–85(2005).
- [42] A. Goetzberger, C. Hebling, and H. W. Schock, “Photovoltaic materials, history, status and outlook,” *Materials Science and Engineering R*, vol. 40, 1–46(2003).
- [43] Jiun-Jie Chao, Shu-Chia Shiu, Shih-Che Hung and Ching-Fuh Lin, GaAs nanowire/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) hybrid solar cells” *Nanotechnology* **21** 285203 ,2–6(2010).
- [44] Jiun-Jie Chao, Shu-Chia Shiu, and Ching-Fuh Lin, “GAAS NANOWIRE/PEDOT:PSS HYBRID SOLAR CELLS: MORPHOLOGICAL AND PERFORMANCE CHARACTERIZATION” *IEEE* ,000946 ,1–3(2010).
- [45] Giacomo Mariani, Yue Wang, Ping-Show Wong, Andrew Lech, Chung-Hong Hung,” Three-Dimensional Core-Shell Hybrid Solar Cells via Controlled in Situ Materials Engineering” , *Nano Lett*, 3581–3586(2012).
- [46] Shenqiang Ren, Ni Zhao, Samuel C. Crawford, Michael Tambe, Vladimir Bulovi\_c, and Silvija Grade\_cak,” Heterojunction Photovoltaics Using GaAs Nanowires and Conjugated Polymers” , *Nano Lett*, 408 – 413(2011).
- [47] Jerry G Fossum,” Physical Operation of Back-Surface-Field Silicon Solar Cells” , *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRONDEVICES*, VOL ED24(1977).

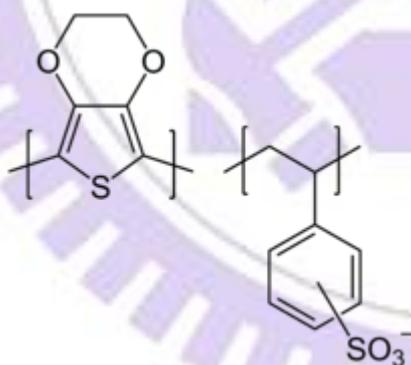
### 第三章 實驗過程

本論文實驗主要分成兩部分：(1)利用 spin-coating 把 PEDOT:PSS 旋轉塗佈在 3 種不同的 N - TYPE 的矽晶圓上作成異質接面的太陽能電池，觀察 IV 圖、EQE 外部量子圖、霍爾量測和生命週期並討論。(2)利用 spin-coating 把 PEDOT:PSS 旋轉塗佈在三種不同品質及厚度的砷化鎵上，作成異質接面的太陽能電池，。觀察 IV 圖、EQE 外部量子圖、多功能光譜量測系統。

#### 3-1.1 實驗藥品

1. poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)

PEDOT :PSS



2. Dimethyl sulfoxide(DMSO)

熔點：19 °C      沸點：189 °C

分子式：C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS      莫耳質量：78.13 g/mol

### 3-1.2 實驗設備

#### 1. 熱蒸鍍機

為 JEOL 公司所生產的 JEE420 熱阻絲蒸鍍機，用來蒸鍍太陽能電池的電極。將要蒸鍍的材料加熱至汽化昇華態、並使此氣體附著於基板表面上並沉積、形成一層薄膜。本實驗中，壓力為  $10^{-4}$  torr，蒸鍍銀和鋁。



圖 3-1 熱阻絲蒸鍍機

#### 2. Sinton wct 120

本實驗中，量測生命周期的儀器，使用的是由 sinton 公司生產的 wct 120，採用準穩態測量方式(quasi-steady-state photoconductance, QSSPC)，利用主要原理是激發閃光會在晶片中產生載子，材料吸收後會產生電子電洞對。而載子越多，電導度越好，電導增加量與載子增加量為成正比。

$$\Delta\sigma_L = qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n$$

$$\tau_{\text{SSPC}} = \frac{\Delta n}{G_L} \quad G_L = \frac{\Delta n}{\tau}$$

$\Delta n$  表示載子的變化量， $G_L$  表示載子生成速率，可推得載子生命週期。



圖 3-2 Sinton wct 120

### 3. 太陽能電池外部量子入射效率分析機台 [Quantum Efficiency System (QE-3000)]

光源為氙燈，偵測器為 Si (300~1100nm)、積分球，可量測波長範圍 300nm~2000nm。本實驗使用 QE-3000 來量測太陽能電池之

外部量子入射效率，外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)是在指定的波長下，入射光子數目與電池元件輸出電子的數目之比值，影響主要來自元件的特性，如元件材料的能帶、缺陷、雜質、及結構等相關。



圖 3-3 QE-3000

#### 4. 反射率量測光譜儀(Hitachi U4100 Spectrophotometer)

本實驗中用此光譜儀量測反射率，可量測波段 175nm~2600nm，光源為 W1 lamp(鹵素鎢燈)與 D2 lamp(氘燈)，透過此機台可以知道每個波段對應的反射率。



圖 3-4 Hitachi U4100

#### 5. 太陽光譜電性量測系統

本實驗使用 YAMASHITA DENSO 所生產的 YSS-50A，借用於交通大學陳登銘實驗室，模擬燈源為 1000W 氙燈，電源電表採用 Keithley2440 及 USB GPIB 介面卡，用來電性量測。

## 3-2 製作異質接面太陽能電池

### 3-2.1 製作矽晶異質接面太陽能電池

將矽晶圓切割成 25\*25mm 大小，以 SC1 清洗後，再泡入稀釋 100 倍之 HF，重複兩次。在背面用熱蒸鍍機鍍上 100nm 的鋁，再配置 PEDOT:PSS(DMSO:5%)溶液，取 PEDOT:PSS 9.5 克和 DMSO 0.5 克混合，放進針筒。

分別使用丙酮、異丙醇、去離子水超音波震盪 5 分鐘清洗矽破片，再以氮氣槍將水吹乾，接著利用旋轉塗佈機(轉速:3000轉、時間: 30 秒)旋塗 PEDOT:PSS，然後加熱到攝氏 120 度，10 分鐘，用以去除溶劑。

軟烤後，將電極遮罩貼在矽晶圓正面，利用熱蒸鍍機，在正面鍍上 60nm 的銀電極，完成異質接面太陽能電池結構，再將電池片切割適當大小，進行電性量測，在 AM1.5 global 模擬太陽光源照射下，量測其電壓-電流關西，並分析其 FF 值及轉換效率。這種方法簡單，只需利用簡單製程的方式，即可完成。

### 3-2.2 製作砷化鎵異質接面太陽能電池

將砷化鎵晶圓切割成 25\*25mm 大小，在背面用電子槍蒸鍍機鍍上鎳鍍金電極，再配置 PEDOT:PSS(DMSO:5%)溶液，取 PEDOT:PSS 9.5 克和 DMSO 0.5 克混合，放進針筒。

分別使用丙酮、異丙醇、去離子水超音波震盪 5 分鐘清洗砷化鎵，再以氮氣槍將水吹乾，接著利用旋轉塗佈機(轉速:3000轉、時間: 30 秒)旋塗佈 PEDOT:PSS，然後加熱到攝氏 120 度，10 分鐘，用以去除溶劑。

軟烤後，將電極遮罩貼在砷化鎵晶圓正面，利用熱蒸鍍機，在正面鍍上 60nm 的銀電極，完成異質接面太陽能電池結構，再將電池片切割適當大小，進行電性量測，在 AM1.5 global 模擬太陽光源照射下，量測其電壓-電流關西，並分析其 FF 值及轉換效率。這個製程方法跟前面的矽晶圓太陽能電池是一樣，只是基板換成砷化鎵。

## 第四章 結果與討論

此章節分為兩部分，討論用相同製程的方法，製作出異質界面太陽能電池；第一部分是探討異質界面矽太陽能電池的比較，第二部份是探討異質界面砷化鎵太陽能電池的比較。

### 4-1 不同晶圓品質及不同厚度的異質界面矽太陽能電池比較

本實驗中，選用矽晶圓當作 N-type 介面，P-type 介面則選用高分子溶液 PEDOT:PSS，形成蕭特基 junction，製作出有機無機異質界面太陽能電池。PEDOT:PSS 具有高導電度與高透光度，降低光被吸收於有機材料層而載子無法傳遞出來的機會，另一個優點是價廉許多也易成膜。

在異質界面太陽能電池的正面上，將銀用熱蒸鍍機鍍在 PEDOT:PSS 膜上。由於使用不同電極密度的遮罩，共三種密度，有 H(高密度)、M(中密度)、L(低密度)；經由表 4-2-5，可發現高密度電極的電流密度是最低的，但是填充因子是最高的；低密度電極的電流密度最高，填充因子最低。原因是因為高密度電極遮光面積比較大，光通過的面積比較小，所以電流密度最小；低密度電極的遮光面積最小，光通過的面積最大，電流密度最大。

本論文中，一共有三種不同的異質界面太陽能電池，樣品分別

為表 4-1，在這五個電池裡面，其中品質有分 Test 和 Prime 等級，最大的差異就是在 wafer 表面平整度上，通常 Prime 的表面平整度會比 Test 的好一些；而另一個差異是在電阻，Prime 的電阻區間會比較小，Test 的區間會比較寬。

	Resistivity	Thickness	Grade
1	1-10ohm-cm	525 $\mu$ m	prime
2	2-9ohm-cm	700 $\mu$ m	prime
3	5-10ohm-cm	200 $\mu$ m	test

表 4-1 樣品規格

這三個樣品，conduct type 都是 N type，皆為一邊拋光，一邊非拋光。在之後的討論，我們會作三種不同的有機無機異質界面太陽能電池，因為有高密度、中密度和低密度的電極遮罩，所以每個樣品，有三個不同電極密度的電性量測，取以上的電性量測，再用外部量子效率、霍爾量測和生命期量測分別作比較。

經過初步實驗後，選用高導電度的 PEDOT:PSS (CLEVIOS PH1000, Heraeus)，PEDOT 與 PSS 的比例為 1:2.5，使用時添加 DMSO(5%) 旋轉塗佈在不同厚度及不同品質的矽基板上，都使用 3000 轉的速度塗佈在矽基板上，在相同參數中，比較 test 等級和 prime 等級的晶圓，在接下來的實驗數據中，總體來說，高電流密度可得到最高轉換效率，所以之後的討論都以高電極密度遮罩作為最佳化參數。

### 4-1-1 電性量測表現

編號 1 購自昇美達，品質為 Prime 等級，厚度  $525\ \mu\text{m}$ ，電阻範圍值是 1-10 歐姆每公分，由圖 4-1、表 4-2 所示，取高密度電極的電性表現，開路電壓為 0.58 伏特，電流密度  $24.88\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子 0.67，效率 9.76%。

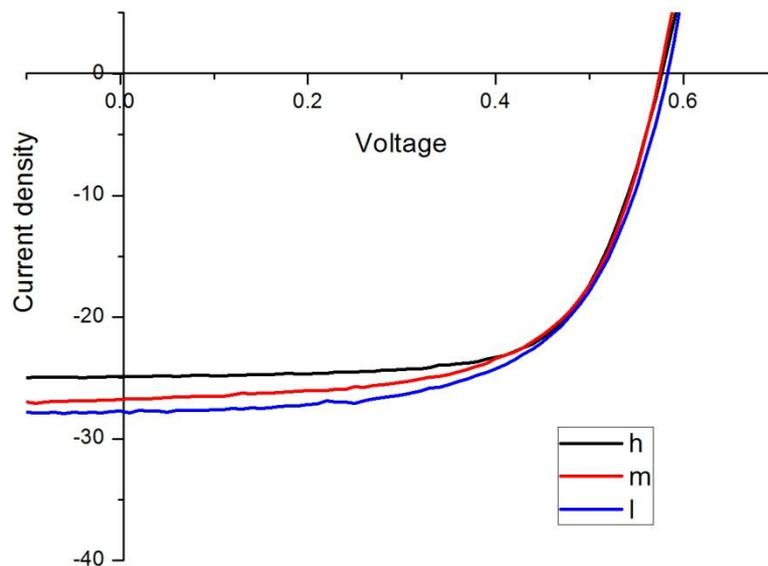


圖 4-1  $525\ \mu\text{m}$  在三種電極密度下的電性表現比較圖

$525\ \mu\text{m}$	Voc	Jsc	FF	$\eta$
H	0.58	24.88	0.677	9.760
M	0.58	26.8	0.622	9.666
L	0.58	27.73	0.609	9.784

表 4-2  $525\ \mu\text{m}$  的電性與效率量測數值比較表

編號 2 購自昇美達，品質為 Prime 等級，厚度  $700\ \mu\text{m}$ ，電阻範圍值是 2-9 歐姆每公分，由圖 4-2、表 4-3 所示，取高密度電極的電性表現，開路電壓為 0.55 伏特，電流密度  $24.46\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子 0.654，效率 8.8%。

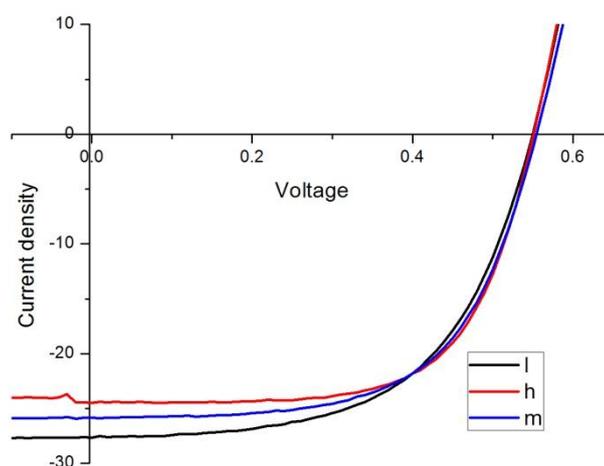


圖 4-2  $700\ \mu\text{m}$  在三種電極密度下的電性表現比較圖

$700\ \mu\text{m}$	Voc	Jsc	FF	$\eta$
H	0.55	24.46	0.655	8.80
M	0.55	25.858	0.614	8.736
L	0.55	27.667	0.574	8.730.

表 4-3  $700\ \mu\text{m}$  的電性與效率量測數值比較表

編號 3 購自昇美達，品質為 Test 測試等級，厚度為  $200\ \mu\text{m}$ ，電阻範圍值 5-10 歐姆每公分，由圖 4-3、表 4-4 所示，取高密度電極電性表現，開路電壓為 0.56 伏特，電流密度  $22.99\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子為 0.67，效率為 8.63%。

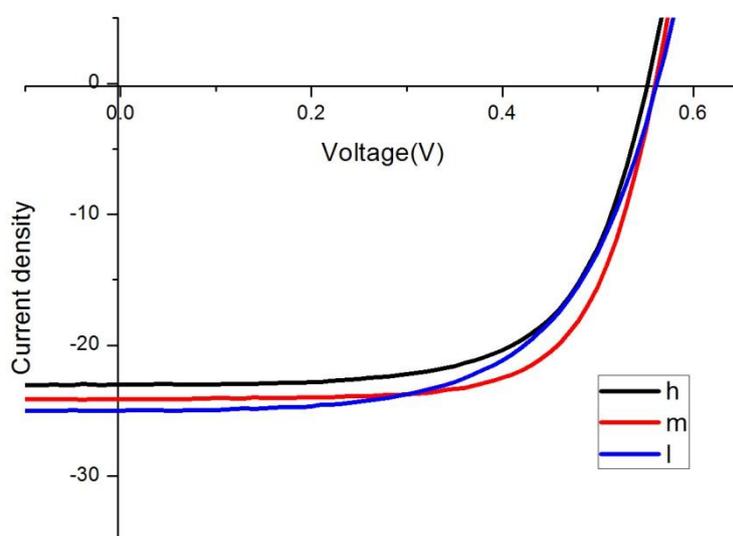


圖 4-3  $200\ \mu\text{m}$  (test)在三種電極密度下的電性表現比較圖

$200\ \mu\text{m}$ (Test)	Voc	Jsc	FF	$\eta$
H	0.56	23	0.670	8.63
M	0.56	24.126	0.667	9.012
L	0.56	25.008	0.607	8.4

表 4-4  $200\ \mu\text{m}$  (test)的電性與效率量測數值比較表

#### 4-1-2 外部量子效率比較

外部量子效率是光子轉換成電子的效率，在外部量子效率的量測下，由圖 4-4 所示，在紅外光波長下，編號 2 700  $\mu\text{m}$  跟編號 1 525  $\mu\text{m}$  (prime 等級) 的吸收比較多，編號 3 200  $\mu\text{m}$  (test 等級) 的吸收比較少，外部量子效率越高表示電池本身能更有效的進行光電轉換步驟，所以我們可以得到 prime 等級的電流密度比 test 等級的電流密度還要高。表 4-5 為在三千轉下，三個不同矽晶圓的膜厚表。可見光波長的 eqe 的不同，是因為膜厚大小不同的關係。

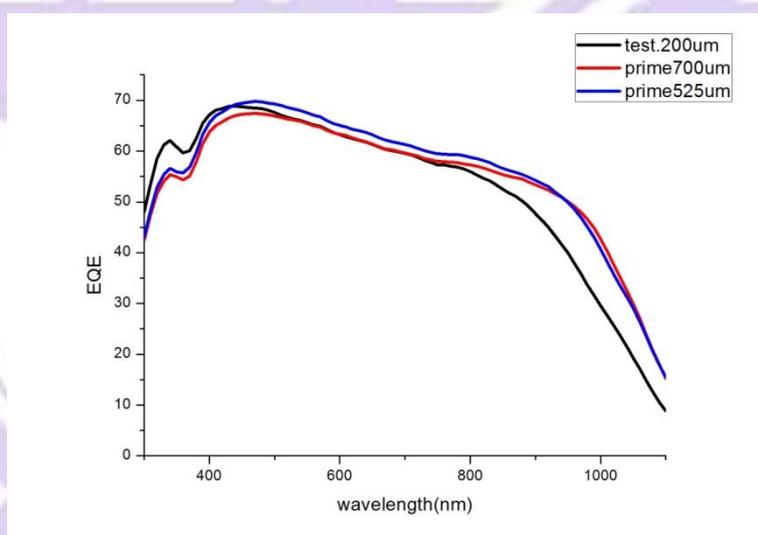


圖 4-4 比較不同品質等級的太陽能電池，外部量子效率上的表現圖

	Film Thickness
Test 200	65nm
Prime 700	72nm
Prime 525	70nm

表 4-5 Pedot:pss 膜厚比較圖

### 4-1-3 霍爾量測

本實驗用霍爾量測法測量異質接面太陽能電池，量測出遷移率、參雜濃度、還有電阻。

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right)$$

由上述公式可得知，參雜濃度越大，開路電壓也會越大，表 4-6 可以發現 525  $\mu\text{m}$  的參雜濃度為  $2.40\text{E}+15$ ，比其他的 700  $\mu\text{m}$  (prime) 以及 200  $\mu\text{m}$  (test) 的還大，由圖 4-5 可發現 525  $\mu\text{m}$  的電池開路電壓比起 700  $\mu\text{m}$  跟 200  $\mu\text{m}$  的還要大。

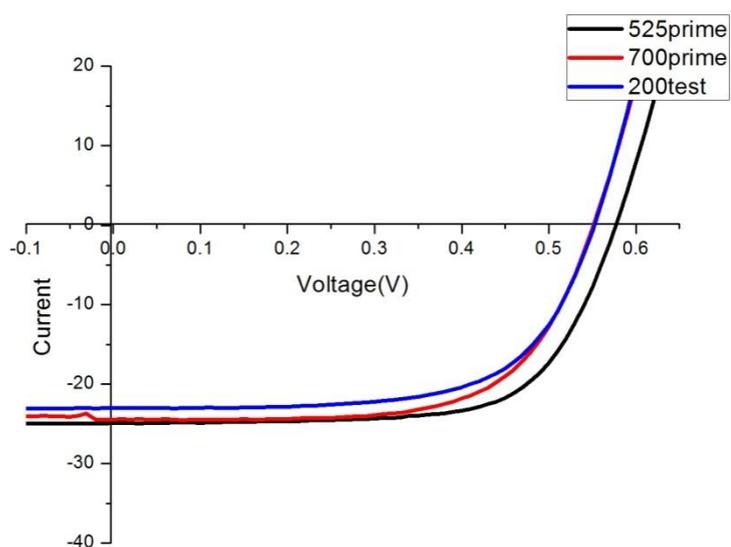


圖 4-5 不同品質的電性量測表現

	Voc	Jsc	FF	$\eta$ power	R	N	Mobility
Test 200 $\mu$ m	0.56	23	0.670	8.63	3.427	1.51E+15	1.20E+3
Prime 525 $\mu$ m	0.58	24.879	0.677	9.760	2.324	2.40E+15	1.11E+3
Prime 700 $\mu$ m	0.55	24.46	0.655	8.80	5.055	1.47E+15	1.19E+3

表 4-6 不同品質、厚度下，電阻、參雜濃度、遷移率的表現

#### 4-1-4 生命期量測

在了解生命期前，我們首先知道電子與電洞是成雙成對產生 (generation) 或復合 (recombination) 的。公式如下 [1]:

The generation rates of excess electrons and excess holes

$$g'_n = g'_p$$

The concentrations of electrons and holes in nonequilibrium

$$n = n_0 + \delta n$$

$$p = p_0 + \delta p$$

$p_0, n_0$  : carrier concentrations in the material under analysis when equilibrium conditions prevail

$\delta n, \delta p$  : deviations in the carrier concentrations from their equilibrium values

The recombination rates of excess electrons and excess holes

$$R'_n = R'_p$$

在半導體學中，電子與電洞復合的機率並不隨時間改變，電子的復合速率必然與電子的濃度成正比，電子(洞)的generation and recombination必成對產生：

$$\begin{aligned}\frac{d(\delta n(t))}{dt} &= \alpha_r \left[ n_i^2 - (n_0 + \delta n(t))(p_0 + \delta p(t)) \right] \\ &= -\alpha_r \delta n(t) \left[ (n_0 + p_0) + \delta n(t) \right]\end{aligned}$$

解微分方程式解可得：

$$\begin{aligned}\frac{d(\delta n(t))}{dt} &= -\alpha_r p_0 \delta n(t) \\ \delta n(t) &= \delta n(0) e^{-\alpha_r p_0 t} = \delta n(0) e^{-t/\tau_{p0}}\end{aligned}$$

過量少數載子電洞之生命期：

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\alpha_r n_0}$$

而過量少數載子電子之生命期：

$$\tau_{n0} = \frac{1}{\alpha_r p_0}$$

複合速率為：

$$R'_n = \frac{-d(\delta n(t))}{dt} = +\alpha_r p_0 \delta n(t) = \frac{\delta n(t)}{\tau_{n0}}$$

$$R'_n = R'_p = \frac{\delta n(t)}{\tau_{n0}} \quad R'_n = R'_p = \frac{\delta n(t)}{\tau_{p0}}$$

本論文中由廠商廣集提供的 sinton wct 120 量測生命期，是量測少數載子的生命期，由以上公式我們可得知少數載子的生命週期要長，要不然再還沒被電極吸收能量之前，就會先在裡面被複合，因此，品質的好壞，測量少數載子生命週期是最重要的參數，生命期比較短就表示載子複合率增加。由表 4-7 可發現 prime 等級的生命期為 22.11us 比 test 等級的生命期測得的 2.98us 還要大，所以在電流密度表現上，prime 的 24.879 mA/cm<sup>2</sup> 大於 test 的 22.999 mA/cm<sup>2</sup>，與生命期的量測互相符合。

Parameter	Jsc	lifetime
Test 200 μm	23	2.98us
Prime 525 μm	24.879	10.74us
Prime 700 μm	24.46	22.11us

表 4-7 不同品質晶圓的生命週期比較圖

## 4-2 異質接面砷化鎵太陽能電池比較

本實驗中，與異質接面矽太陽能電池製程方法相同，在砷化鎵晶圓的背面鍍鎳鍍金，接著退火形成歐姆接觸，再將 PEDOT:PSS 加 DMSO(5%) 旋轉塗佈在砷化鎵晶圓的正面上，送入熱蒸鍍機鍍銀在正面，即完成。

本實驗分成兩部分，第一部分是將 PEDOT:PSS 塗佈在不同參雜濃度的砷化鎵晶圓上（購買於智林），規格在表 4-8，討論兩者的電性量測表現；第二部分則是塗佈在相同濃度但不同結構的砷化鎵晶圓上，一為購買的 E16 砷化鎵晶圓（購買於智林），另一片是請交通大學電子所林建宏博士用 MBE 長一層厚度為 3 微米，濃度為  $2 \times E16/cc$  的砷化鎵在濃度為 E18 的砷化鎵晶圓上，兩者參雜濃度接近，但結構有些許差異，在討論兩者的電性量測比較。

Parameter	E18	E16
Conduct type	N	N
CC 【/cc】	(0.5~4)E18	(4.7~5.9)E16
Thickness 【 $\mu m$ 】	350	350
Mobility	2240-2420	3720-3930

表 4-8 不同濃度的砷化鎵晶圓規格

#### 4-2-1 不同濃度的砷化鎵電性量測

取 n-type GaAs 參雜不同 si 濃度的兩種晶圓，一為 heavy doping，濃度為  $(0.5\sim 4)E18 /cc$ ，在此稱為編號 A；一為  $(4.7\sim 5.9)E16/cc$ ，在此稱為編號 B，由公式表示：

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right)$$

由公式得知，參雜濃度越高，開路電壓越大，

由圖 4-6 和表 4-9 可知，E18 的砷化鎵開路電壓為 0.62989 伏特，E16 的砷化鎵開路電壓為 0.67986，兩者開路電壓有不同是因為表 4-8 參雜濃度不同的關西，E18 mobility 最高為 2420；E16 mobility 最高為 3930，而電流密度也從  $10.965 \text{ mA/cm}^2$  提升到  $17.517 \text{ mA/cm}^2$ 。

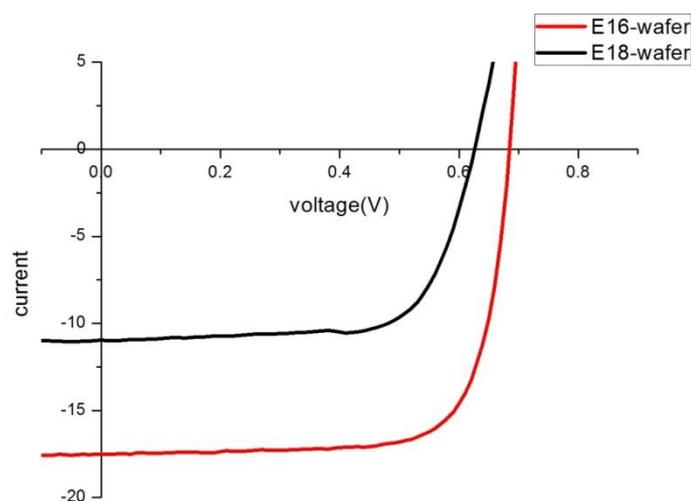


圖 4-6 不同濃度的砷化鎵電性量測表現

	Voc	Jsc	FF	$\eta$
E18	0.63	10.965	0.699	4.836
E16	0.68	17.517	0.755	8.993

表 4-9 不同濃度的砷化鎵電性與效率量測數值比較表

#### 4-2-2 不同濃度的砷化鎵外部量子效率量測

由圖 4-7 可以發現 E16 在 300 到 900nm 的波段上，外部量子效率量測表現都比 E18 高，推測是 E18(heavily doping)的砷化鎵晶圓生命期比 E16 來的小，若是外部量子效率量測比較大，表示吸收的光子更多，光電效應轉換更佳，能更有效的進行電洞電子傳輸發現兩者都在接近 900nm 的位置，因為砷化鎵 band gap 的關係，砷化鎵為直接能隙，外部量子效率衰減至 0，沒有吸收。

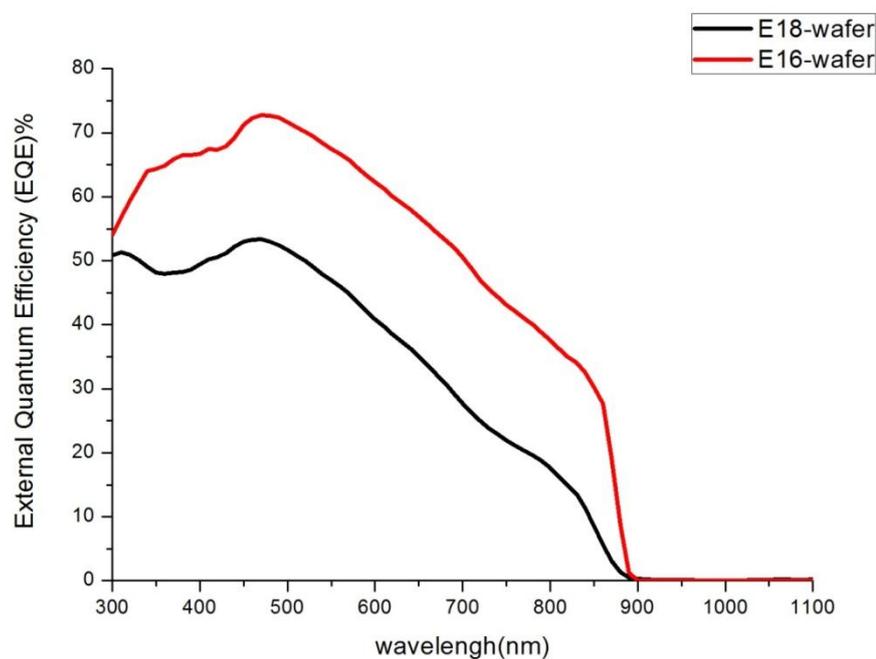


圖 4-7 不同濃度的砷化鎵外部量子效率表現

### 4-2-3 同樣濃度下不同結構的砷化鎵電性比較

兩片濃度皆為E16但結構不同的砷化鎵晶圓，分別是訂購的砷化鎵晶圓與用 Mbe分子束磊晶長的砷化鎵晶圓結構如圖4-8。

背部表面場 (Back Surface Field, BSF)，即是在base layer 的下方，長一層重參雜的layer，此重參雜的layer 會在base layer 的下方形成一位能障，讓擴散到這邊的少數載子能夠被反射回去，增加少數載子被送至另一側的機會，且能夠對開路電壓的增加有所貢獻，也可進一步降低背面金屬的串聯電阻。

根據圖4-9和表4-10，發現wafer的開路電壓為0.68伏特，MBE的開路電壓為0.71伏特，提昇了0.03伏特。Wafer的電流密度為17.517 mA/cm<sup>2</sup>，MBE為18.762 mA/cm<sup>2</sup>，提昇了1.245 mA/cm<sup>2</sup>。這是因為back surface field，結構因為是用MBE長一層濃度為E16的砷化鎵，底下層為Heavily Doping(濃度E18)的砷化鎵晶圓，剛好形成BSF效應，比起沒有BSF的Wafer，此效應有助提升開路電壓以及電流密度，效率從8.99提升到9.874，將近10%。

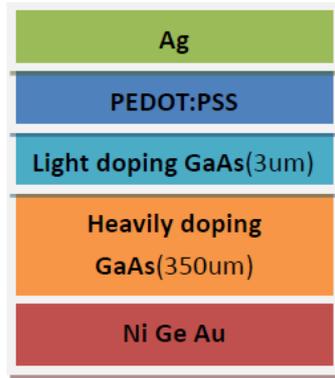


圖4-8 BSF砷化鎵電池結構圖

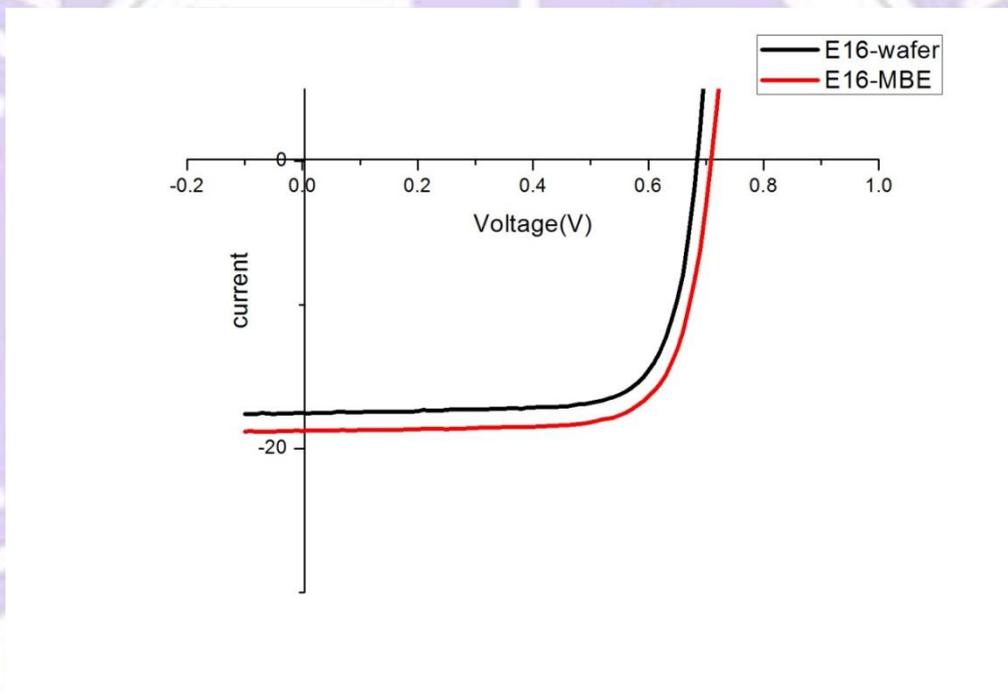


圖 4-9 同樣濃度下的砷化鎵電性量測表現

	Voc	Jsc	FF	$\eta$
E16(MBE)	0.71	18.762	0.741	9.874
E16(wafer)	0.68	17.517	0.755	8.993

表 4-10 同樣濃度下的砷化鎵電性與效率量測數值比較表

用 simwindows 程式算出 energy diagram 理論值[2, 3]，首先由

圖 4-10 知道砷化鎵的 Schottky Barrier 為：

$$q \phi_{Bno}(\text{GaAs}) = 0.07q \phi_m + 0.51$$

由圖 4-11，可知道 PEDOT:PSS 的功函數為

$$q \phi_m(\text{PEDOT:PSS}) = 5\text{eV}$$

可以算出

$$q \phi_{Bno}(\text{PEDOT:PSS-GaAs}) = 0.86\text{eV}$$

由圖 4-12，橫軸是表示光子垂直吸收層進入，大部分的光子在進入吸收層 1 $\mu\text{m}$  內就吸收完了，而在厚度 3  $\mu\text{m}$  左右的吸收層也有小部分吸收，而我們長的吸光層為 3  $\mu\text{m}$ ，back surface field 效應就是在這段貢獻，而稍稍提昇了開路電壓以及電流，效率從 8.9% 提升到 9.87%。

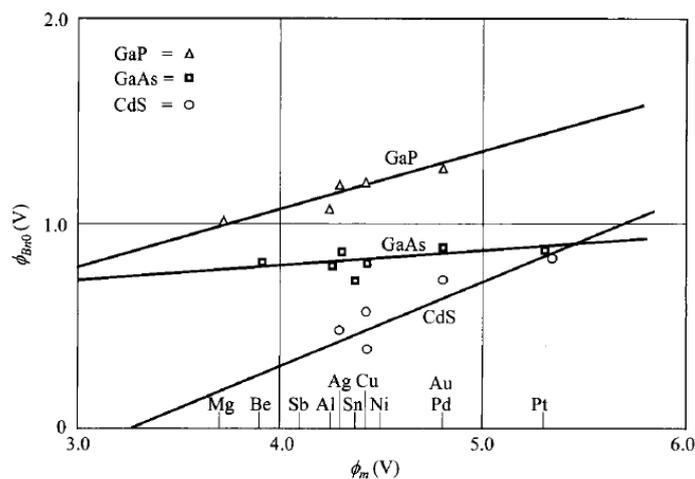


圖 4-10 Schottky Barrier of GaAs

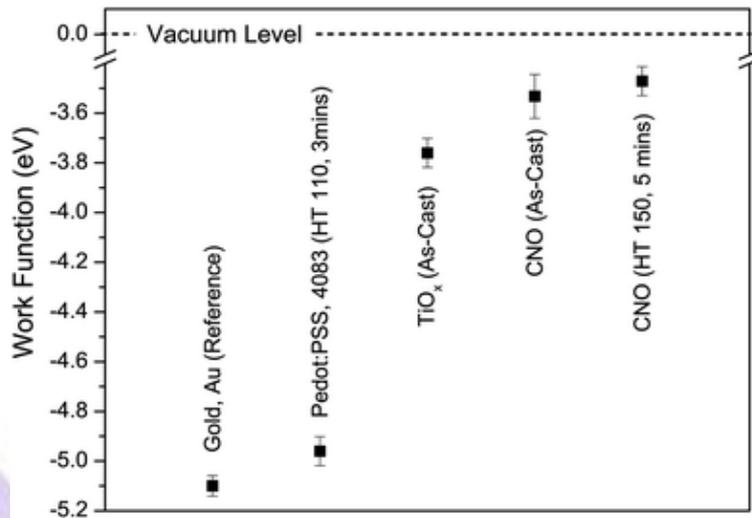


圖 4-11 功函數

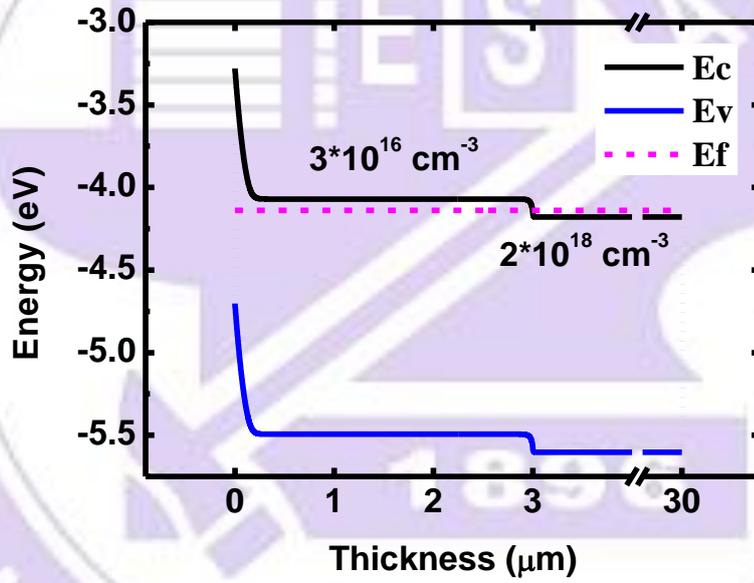


圖 4-12 B S F 碲化鎘電池能階圖

#### 4-2-4 同樣濃度下不同結構的砷化鎵外部量子效率表現

各拿一片濃度皆為 E16 的砷化鎵晶圓，分別是訂購的砷化鎵晶圓與用 Mbe 分子束磊晶長的砷化鎵，再將這兩片太陽能電池拿去量外部量子效率，根據圖 4-13，可發現在 300 到 600nm 間，外部量子效率有所不同，而在 600 到 850nm 的外部量子效率，MBE 的砷化鎵晶圓明顯比購買的砷化鎵晶圓還要大，猜測是因為生命週期長短的不同。

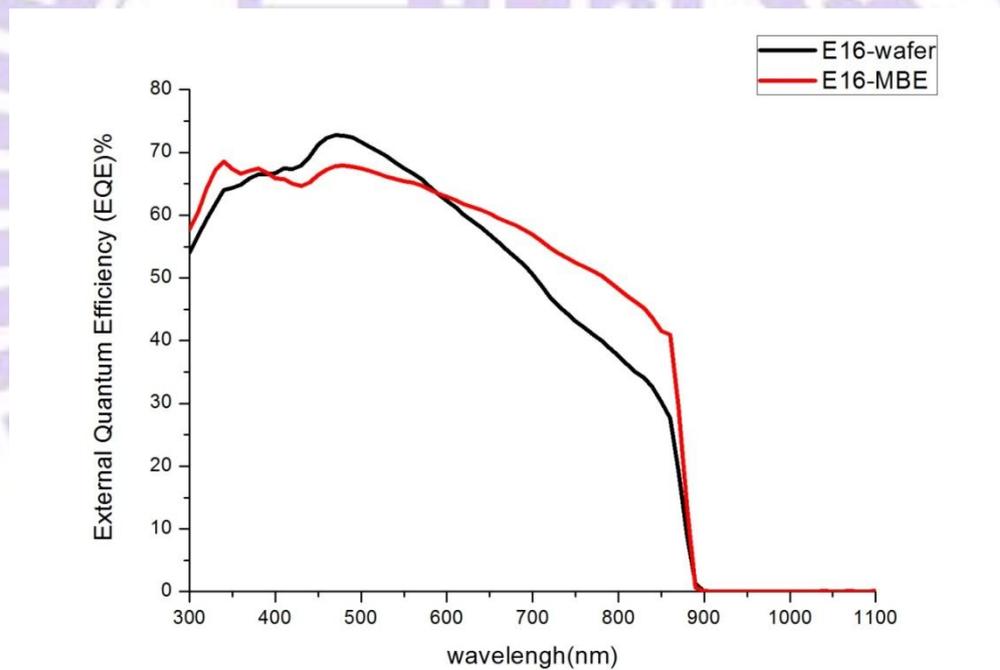


圖 4-13 同樣濃度下不同結構的砷化鎵外部量子效率表現

#### 4-2-5 不同結構的砷化鎵吸收率與外部量子效率比較

圖 4-14，右邊的 y 軸為吸收率，左邊的 y 軸為外部量子效率，我們可以發現在約 340nm 的波段上有個小波峰，MBE 的吸收率跟外部量子效率也有對應波峰，所以曲線中的吸收率 [4] 跟外部量子效率的曲線大概是一致的，證明吸收率跟外部量子效率在 300 到 600nm 波段中的曲線是吻合曲線的。

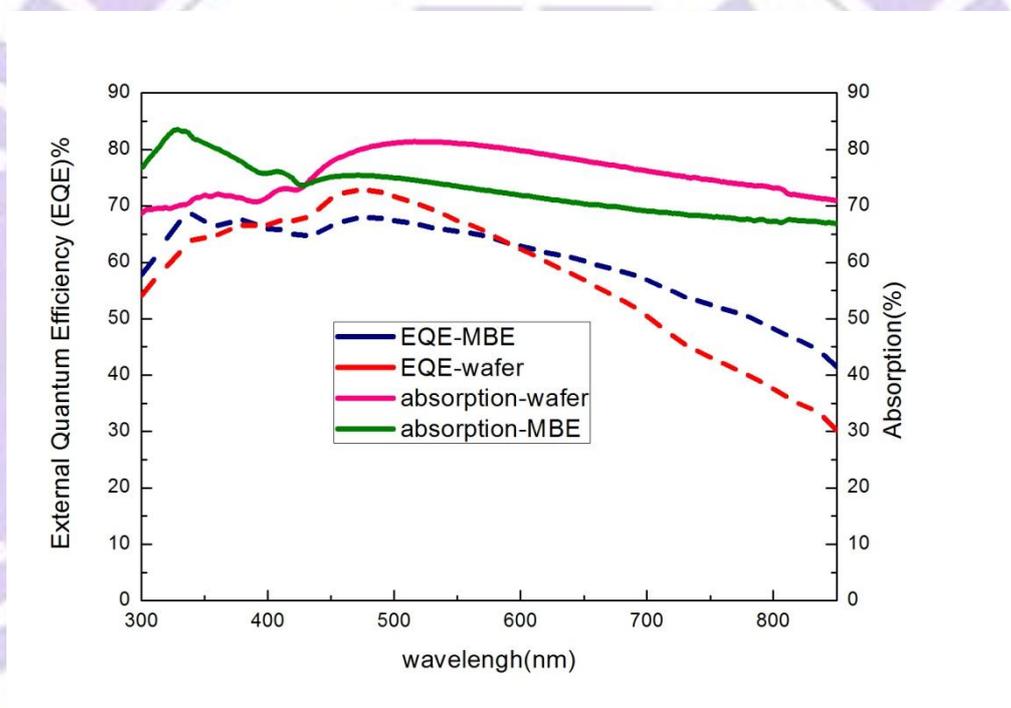


圖 4-14 不同結構的砷化鎵吸收率與外部量子效率比較圖

用 AFM(量測於交大奈科中心)去測量塗佈在砷化鎵晶圓上的 PEDOT:PSS 的膜厚，表 4-11 可發現塗佈在 MBE 的砷化鎵晶圓上的膜厚為 62nm；塗佈在訂購的砷化鎵晶圓的膜厚為 79nm，由於粗糙度的不同，塗佈在 MBE 的砷化鎵晶圓粗糙度比較小，所以膜厚比塗在訂購

的砷化鎵晶圓(Wafer)還薄。

有了膜厚這個數據後，經過理論計算，可算出從 300 到 1100nm 波段所對應的反射率。發現在 500nm 和 428nm 的所對應的吸收率，跟理論計算的吸收率吻合，由曲線趨勢故可知道前段波長反射率有差異的原因，即是因為膜厚不同的關係。

	Roughness(nm)	Film Thickness
MBE	0.409	62nm
Wafer	0.565	79nm

表 4-11 表面粗糙度與膜厚

#### 4-2-6 Time-resolved PL

前面提到濃度皆為 E16 但不同結構的砷化鎵晶圓，兩者的外部量子效應量測有所差異，我們可以發現 MBE 的砷化鎵電流密度比 Wafer(訂購的砷化鎵)還要大，為了證明兩者的電流密度有差，就要比較兩者的生命期，於是做了 TRPL(時間解析光激螢光) [5, 6, 7, 8, 9]；在此量測中，用長波長(780nm)跟的脈衝雷射去激發，在後文中，用 MBE 長的砷化鎵晶圓簡稱 MBE，訂購的砷化鎵晶圓簡稱 wafer。

由圖 4-16-17 和表 4-12-13 用波長 780nm 的雷射，在溫度 77K 時，激發的波長為 826nm，激發的功率為 620uW。藍色系的線是 MBE 的數據；紅色系的線是 WAFER 的數據，可用 Fitting curve 去比較兩者的 trpl 的長短：

single exponential decay model

$$I(t) = e^{-t/\tau}$$
$$I = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}}$$

可以推算由上述公式表示，A1 為成分係數， $\tau_1$  表示 A1 對應的生命週期，wafer 的生命期約 0.26620 ns，MBE 的生命期約 0.32982 ns，很明顯的發現 MBE 的生命期比 wafer 的生命期長上許多，所以 MBE 的電流密度也會比較大。

由圖4-15[10]，可知道參雜濃度為E16的砷化鎵，一個分子在兩種狀態的改變，其放射或吸收的能量差以光子的形式表示叫 radiative transitions。在論文中，生命期分為兩部分，這裡的  $\tau_1$  是electron-ionized-donor capture times的機制， $\tau_2$ 則是 neutral-acceptor capture (recombination) time機制。

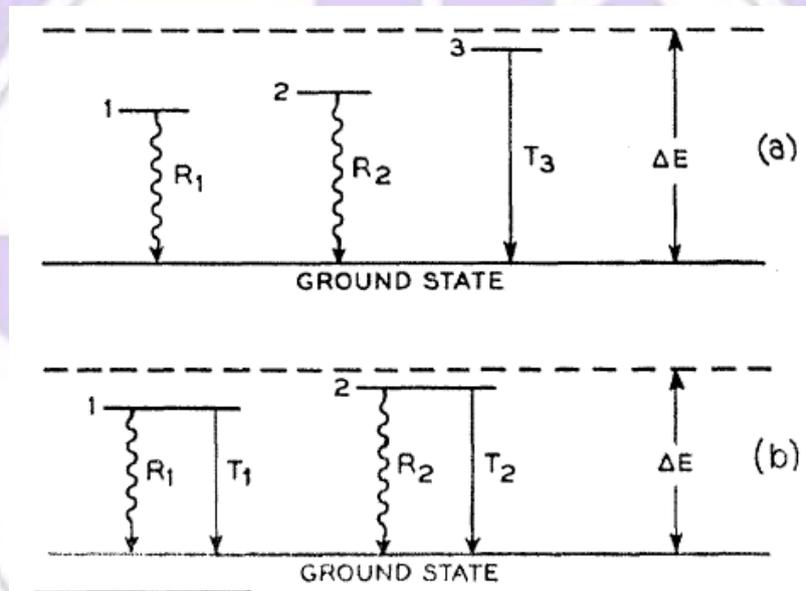


圖 4-15. Possible diagrams for recombination of GaAs.

(a) Supposing nonradiative and radiative processes originate in different recombination centers.

(b) Supposing radiative and non-radiative recombination originate in the same centers.

$R_1$  and  $R_2$  represent the radiative recombination rates from level 1 and 2 ;  $T_1$ ,  $T_2$ , and  $T_3$  the nonradiative recombination rates from levels 1, 2, and 3.

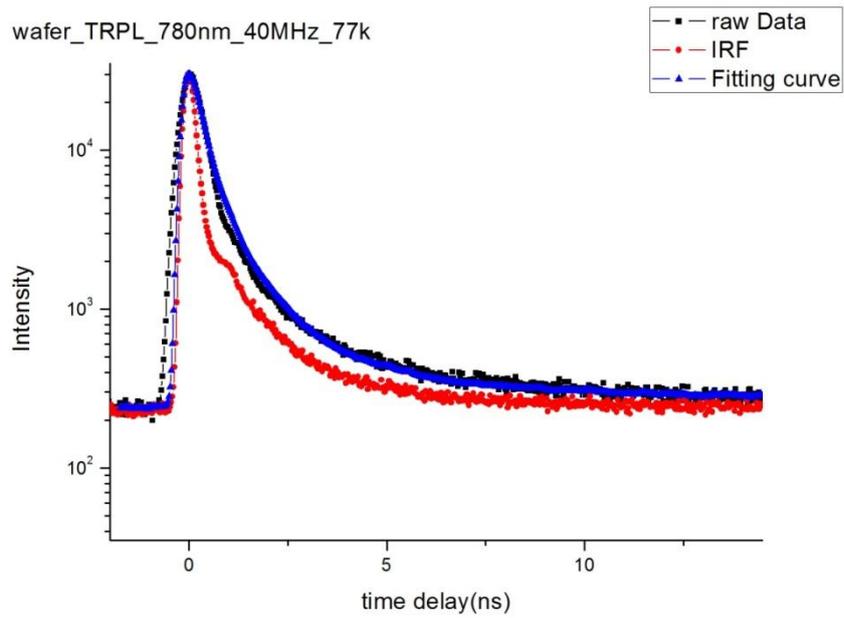


圖 4-16 在溫度 77K 下，Wafer 的 TRPL Spectra

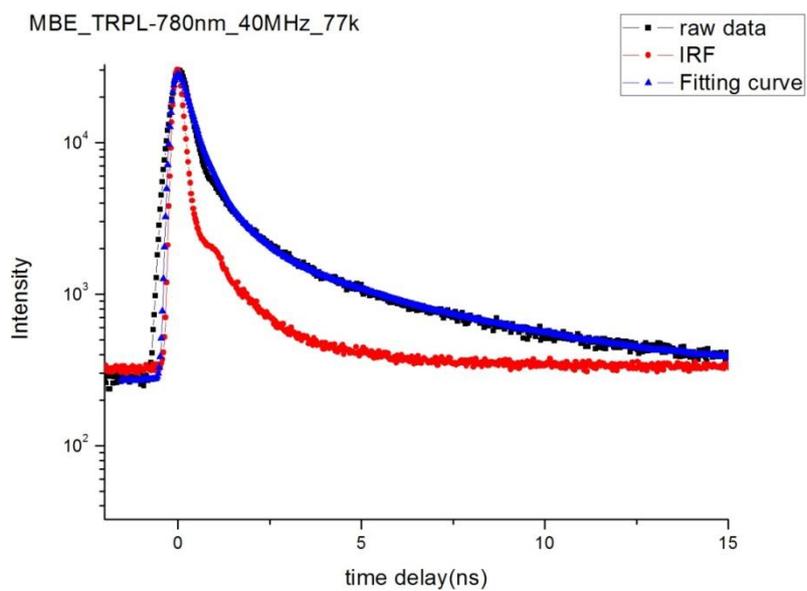


圖 4-17 在溫度 77K 下，Wafer 的 TRPL Spectra

Parameter	Value
A1 【Cnts】	109620
t1 【ns】	0.26620
A2 【Cnts】	41.5
t2 【ns】	34.2

表 4-12 用長波長雷射，Wafer 在 826nm 所激發的生命周期

Parameter	Value
A1 【Cnts】	87930
t1 【ns】	0.32982
A2 【Cnts】	2037
t2 【ns】	4.887

表 4-13 用長波長雷射，MBE 在 826nm 所激發的生命周期

#### 4-3 參考文獻

- [1] Robert F. Pierret, " *SEMICONDUCTOR DEVICE FUNDAMENTALS* " ch3, 105-113(1996).
- [2] Soline Richard, Frédéric Aniel, and Guy Fishman , Energy-band structure of Ge, Si, and GaAs: A thirty-band  $k \cdot p$  method , Phys. Rev. B 70, 235204 (2004).
- [3] Yow-Jon Lin, Bo-Chieh Huang, Yi-Chun Lien, Ching-Ting Lee, Chia-Lung Tsai and Hsing-Cheng Chang , Capacitance - voltage and current - voltage characteristics of Au Schottky contact on n-type Si with a conducting polymer, J. Phys. D Appl. Phys. 42 165104(2009).
- [4] Dong Liang , \* Yijie Huo , Yangsen Kang , Ken Xingze Wang , Anjia Gu , Meiyueh Tan , Optical Absorption Enhancement in Freestanding GaAs Thin Film Nanopyramid Arrays, Adv. Energy Mater. (2012).
- [5] L. Schreiber, M. Heidkamp, T. Rohleder, B. Beschoten,\* and G. Güntherodt, Mapping of spin lifetimes to electronic states in n-type GaAs near the metal-insulator Transition, cond-mat.mtrl-sci, arXiv:0706.1884(2007).
- [6] Matthew C. Beard, Gordon M. Turner, and Charles A. Schmuttenmaer, " Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy" , PHYSICAL REVIEW B VOLUME 62, NO. 23 (2000).
- [7] J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom " Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs " , PHYSICAL REVIEW LETTERS VOLUME 80, NO. 19(1998).
- [8] M. A. Zudov, J. Kono and A. P. " Mitchell Time-resolved, nonperturbative, and off-resonance generation of optical terahertz sidebands from bulk GaAs" , PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 64, 121204(2001).
- [9] G. C. Cho, W. Kiitt, and H. Kurz, " Subpicosecond Time-Resolved Coherent-Phonon Oscillations in GaAs" , PHYSICAL REVIEW LETTERS, VOLUME 65, NUMBER 6(1990).
- [10] R. C. C. LEITE AND A. E. DIGIOVANNI, " Frequency Shift with Temperature as Evidence for Donor-Acceptor Pair Recombination in Relatively Pure n-Type GaAs" , PHYSICAL REVIEW VOLUME 153, NUMBER 3 (1967)

## 第五章 結論

本論文的目的是用簡單的製程方法，提升有機太陽能電池與混合型太陽能電池之光電轉換效率。實驗內容可為兩部分(1)不同品質的矽晶異質接面太陽能電池的比較。(2)提升砷化鎵異質接面太陽能電池的效率。這兩個實驗都是用相同的製程方法，製作出兩個不同的混合型太陽能電池，並作比較。

### 5.1 矽晶異質接面太陽能電池

本實驗將不同的矽晶圓的太陽能電池作比較，本論文分別作霍爾量測及量測生命期，去探討在開路電壓以及電流密度的差異，而在比較效率方面上，以厚度  $525\ \mu\text{m}$ ，電阻範圍值是 1-10 歐姆每公分的矽晶圓效率表現最好，開路電壓為 0.58 伏特，電流密度  $24.88\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子 0.67，效率 9.76%。

由於 Prime 等級跟 test 等級的晶圓價錢價差很大，但實際上效率做出來，Prime 等級的效率比 test 等級的效率大個 1%，假以時日，若是太陽能電池普及，即可用比較便宜的 test 等級的 wafer 作製程，才能節省成本。未來可以做更多的比較，市面上有很多的矽晶圓都能拿來比較。

## 5.2 砷化鎵異質接面太陽能電池

在期刊上面比較少人做砷化鎵混合型太陽能電池，而本論文中，分別比較三個不同的砷化鎵混合型太陽能電池，Wafer 的電流密度為  $17.517 \text{ mA/cm}^2$ ，MBE 為  $18.762 \text{ mA/cm}^2$ ，提昇了  $1.245 \text{ mA/cm}^2$ ，利用 back surface field 的太陽能電池效率從 8.99 提升到 9.874%，將近 10%。針對目前 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池中，我們以簡單的處理即可得到將近 10% 的效率。

本論文為平面的處理，未來的方向，可在 wafer 表面上作結構或抗反射層，相信對電流的提昇上會有許多幫助：也可嘗試用其他的有機物，再作平面的混合型太陽能電池，看能否再有更高的效率提升。