

國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

藉由表面電場以及背電場製備高效率 PEDOT:PSS/GaAs 太陽

能電池與 PEDOT:PSS/Si 介面特性研究

Highly Efficient PEDOT:PSS/GaAs Solar Cell by using

Front-surface/Back-surface Field and Studies on the

PEDOT:PSS/Si Interface Properties

研究生：許哲瑋

指導教授：孫建文 博士

中華民國一百零三年七月

藉由表面電場以及背電場製備高效率 PEDOT:PSS/ GaAs 太陽能電池

與 PEDOT: PSS/Si 介面特性研究

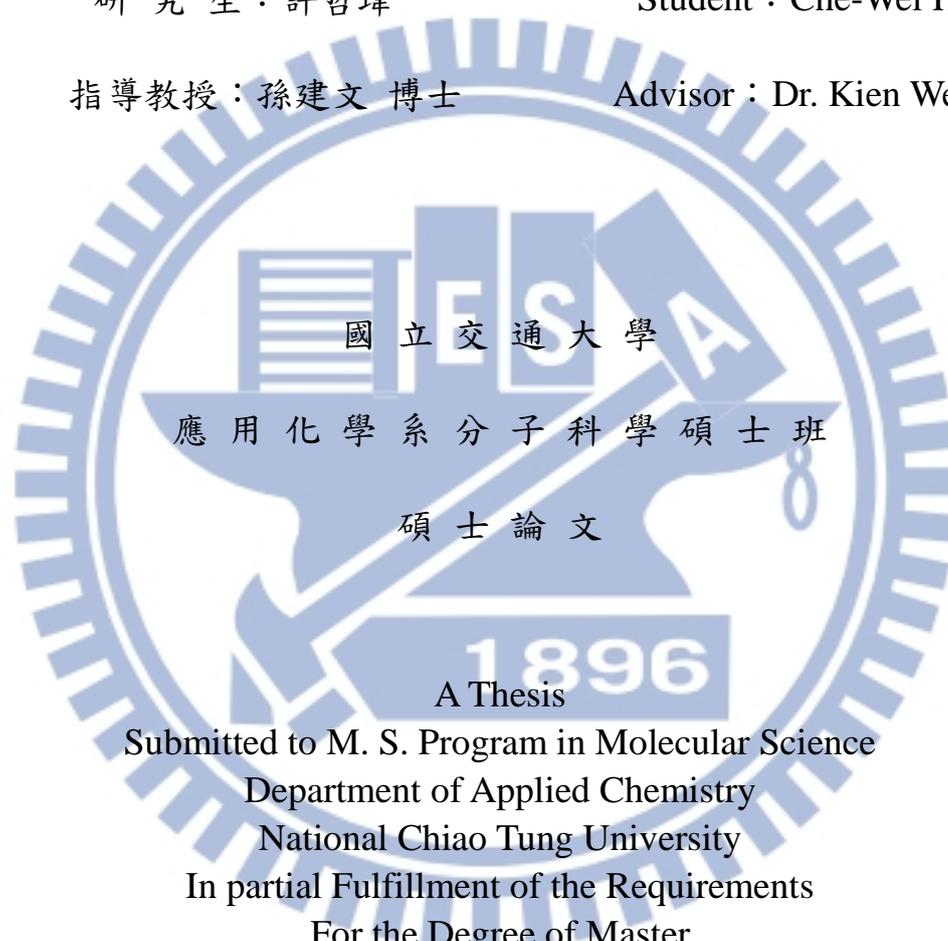
Highly Efficient PEDOT:PSS/GaAs Solar Cell by using
Front-surface/Back-surface Field and Studies on the PEDOT:PSS/Si
Interface Properties

研究生：許哲瑋

Student : Che-Wei Hsu

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

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一百零二年 七月

摘要

本論文可分為兩大主軸：

- (1) 藉由 X 光光電子光譜，發現位於介面上的 PEDOT 未飽合碳接上了一個拉電子基團，同樣的 Gaussian 計算的結果顯示 PEDOT 的 HOMO 跟 LUMO 主要集中在 PEDOT 的未飽合碳上，因此，發生化學反應應該會發生在未飽合碳上。因此，藉由 Gaussian、VASP 以及 X 光光電子光譜認為 PEDOT 會和二氧化矽的氧或矽進行反映。
- (2) 雜參濃度為 10^{16} cm^{-3} 的 n-type GaAs，旋轉塗佈上 PEDOT:PSS 就可以得到 8.4 % 效率。之後，利用分子束磊晶的方式產生出背電場，將效率提升到 9.87%；利用磊晶的方式在表面加上雜參濃度 10^{19} cm^{-3} 的 p-type GaAs 產生出表面電場可以提高效率至 11.86%。利用雜參濃度高的區域以及雜參濃度低的區域製備出來的高分子/GaAs 太陽能電池會在不同濃度的介面產生出電場，可以加速電子-電動對的分離並且產生出少數載子的位障，進而減少載子複合，增加光電流。另外，FF 從 0.7 提升到 0.8 以及 Voc 從 0.69 V 提升至 0.77 V。

Abstract

Research work presented in this thesis is divided into two parts: (1) to investigate the interface of PEDOT:PSS/Si using X-ray photoelectron spectroscopy and simulations. (2) to enhance the efficiency of PEDOT:PSS/GaAs solar cells by using front-surface and back-surface field.

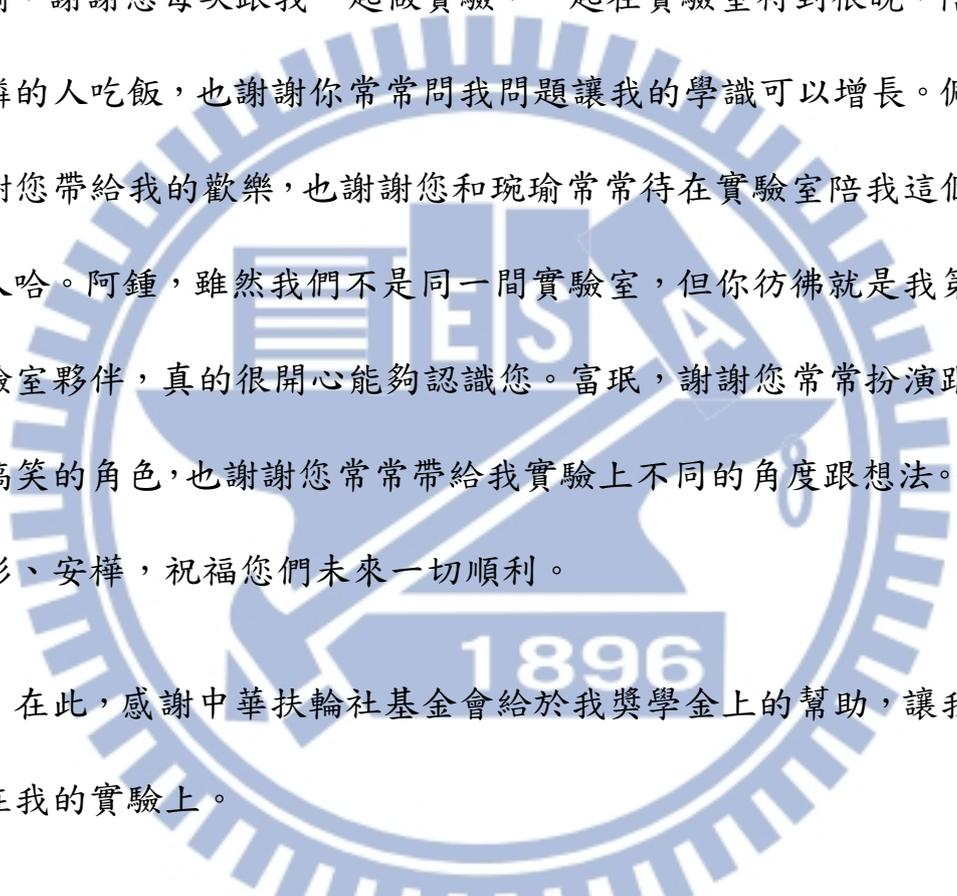
- (1) In this study, results from X-ray photoelectron spectroscopy indicate that the unsaturated carbons of PEDOT are bonded with the electron-withdrawing groups. The Gaussian simulations also show that the HOMO and LUMO levels of the PEDOT are mostly contributed from the unsaturated carbons. Therefore, chemical reactions are most likely to take place on those unsaturated carbons. Based on preliminary results from X-ray photoelectron spectroscopy, Gaussian simulations, and VASP calculations, we speculate that the unsaturated carbons on the PEDOT interact with oxygen or silicon atoms of the silicon oxide.
- (2) Planar hybrid solar cells based on bulk GaAs wafers with a background doping density of 10^{16} cm^{-3} and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate), which demonstrated an excellent power conversion efficiency of 8.46%. The efficiency of the cell was enhanced to 9.87% with a back-surface field feature using a molecular beam epitaxially grown n-type GaAs epi-layer. The efficiency and fill factor reaches a record high 11.86% and 0.8 when an additional p^+ GaAs epi-layer is deposited on the surface of the solar cells to provide a front-surface field. The demonstrated hybrid solar cells that combine GaAs and conjugated polymers at low temperatures provide a possible alternative technology to simplify fabrication processes and reduce costs.

誌謝

在此將我的論文獻給我的父母家人們，爸媽沒有您們的養育、幫助，我沒有辦法達成這些目標。

時光匆匆，碩士班的兩年生活就這樣快速的過去了，相當感謝指導教授孫建文老師，對於我學業上、研究上的指導以及建議讓我獲益良多，也謝謝老師給予了我在實驗上的自由，在此誌上我十二萬分的敬意。

在此對於我諸多幫助的學長們致上我的敬意。KB 學長，非常感謝您幫我長了這麼樣品讓我可以做出如此高的效率，也謝謝學長您總是不厭其煩的為我解答所有實驗上或學識上的問題。沛睿學長，非常開心能在碩士班時認識您，謝謝您每次對於我不管是生活上或是課業上的幫助，也因為有您我們的實驗室才可以如此的歡樂，相當感謝您帶給我的一切。政元學長，感謝您對於我實驗上的建議以及實驗的幫助。廷育學長，相當開心能認識您，從他身上我學習到了做實驗那不疾不徐的態度感謝您對於我實驗量測的幫助。昭愷學長，謝謝學長你對於我儀器量測的幫助。銘弘、志恆、舜發學長，謝謝您們在我實驗上的幫助。感謝，台北科技大學許益瑞老師、奈米科技中心的良一以及電子所的思文學姐對於本論文的幫助。



我敬愛的地下王國的夥伴們，依蓉、琬瑜、佩儒、阿鍾、富珉，謝謝您們在這煩悶的碩士生活裡面扮演了重要的角色，帶給了我無限的歡樂。依蓉，謝謝你跟我一起做實驗一起承擔儀器壞掉的風險，也很開心能夠每天跟你聊天，而當我心情低落時也感謝你的支持跟幫助。琬瑜，謝謝您每次跟我一起做實驗，一起在實驗室待到很晚，陪我這可憐的人吃飯，也謝謝你常常問我問題讓我的學識可以增長。佩儒，謝謝您帶給我的歡樂，也謝謝您和琬瑜常常待在實驗室陪我這個孤單的人哈。阿鍾，雖然我們不是同一間實驗室，但你彷彿就是我第五位實驗室夥伴，真的很開心能夠認識您。富珉，謝謝您常常扮演跟我一起搞笑的角色，也謝謝您常常帶給我實驗上不同的角度跟想法。傑文、雨彤、安樺，祝福您們未來一切順利。

在此，感謝中華扶輪社基金會給於我獎學金上的幫助，讓我能專心在我的實驗上。

最後，我要感謝在我身邊支持我的你，很開心能有你的陪伴讓我的人生多采多姿，也許未來路充滿荊棘，但我們要繼續加油，感謝你。要感謝的人太多了，那就感謝天吧~!

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XII
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 太陽能電池發展	1
1-3 砷化鎵太陽能電池與矽太陽能電池比較	3
1-4 混合型太陽能電池	4
1-4-1 矽晶異質接面太陽電池.....	6
1-4-2 PEDOT:PSS 的改質	7
1-4-3 PEDOT:PSS/Si 無機吸光層的改進.....	8
1-4-4 PEDOT:PSS/GaAs 異質接面太陽能電池	9
1-5 實驗動機與目的:.....	9
第二章 實驗原理	15
2-1 X-ray photoelectron spectroscopy	15

2-1-1	原理	15
2-1-2	XPS 數據分析:.....	16
2-2	Ab initio Calculation by Density Functional Theory	17
2-3	太陽能電池原理與特性	22
2-3-1	太陽能電池光譜回響	23
2-3-2	P-N 接面太陽能電池:.....	23
2-3-3	太陽能電池之等效電路.....	24
2-3-4	蕭特基型太陽能電池.....	26
2-3-5	伏安特性曲線.....	27
2-3-6	太陽能電池光電轉換效率	28
2-3-7	太陽能電池量子效應.....	29
2-4	表面電場以及背電場效應(Front surface Field, FSF; Back surface field, BSF).....	30
第三章	實驗方法	35
3-1	PEDOT:PSS/Si 介面探討	35
3-1-1	基板準備與清洗:.....	35
3-1-2	PEDOT:PSS 膜的旋轉塗佈以及製備	36
3-1-3	XPS 量測	36
3-1-4	計算設定	37
3-2	PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池.....	40

3-2-1	元件材料	40
3-2-2	基板準備與清洗	40
3-2-3	元件製作流程	41
3-3	量測儀器	43
第四章	結果與討論	48
4-1	PEDOT:PSS/Si 介面探討	48
4-1-1	XPS 量測結果	48
4-1-2	DFT 週期性計算結果	51
4-1-3	VASP 計算結果	51
4-1-4	小結:.....	52
4-2	PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池	61
4-2-1	二次離子質譜儀結果	61
4-2-2	能量圖計算	61
4-2-3	I-V 量測結果	63
4-2-4	內部、外部量子效應以及吸收率結果	63
4-2-5	小結:.....	65
第五章	結論	71
5-1	PEDOT:PSS/Si 介面探討	71
5-2	PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池	72



圖目錄

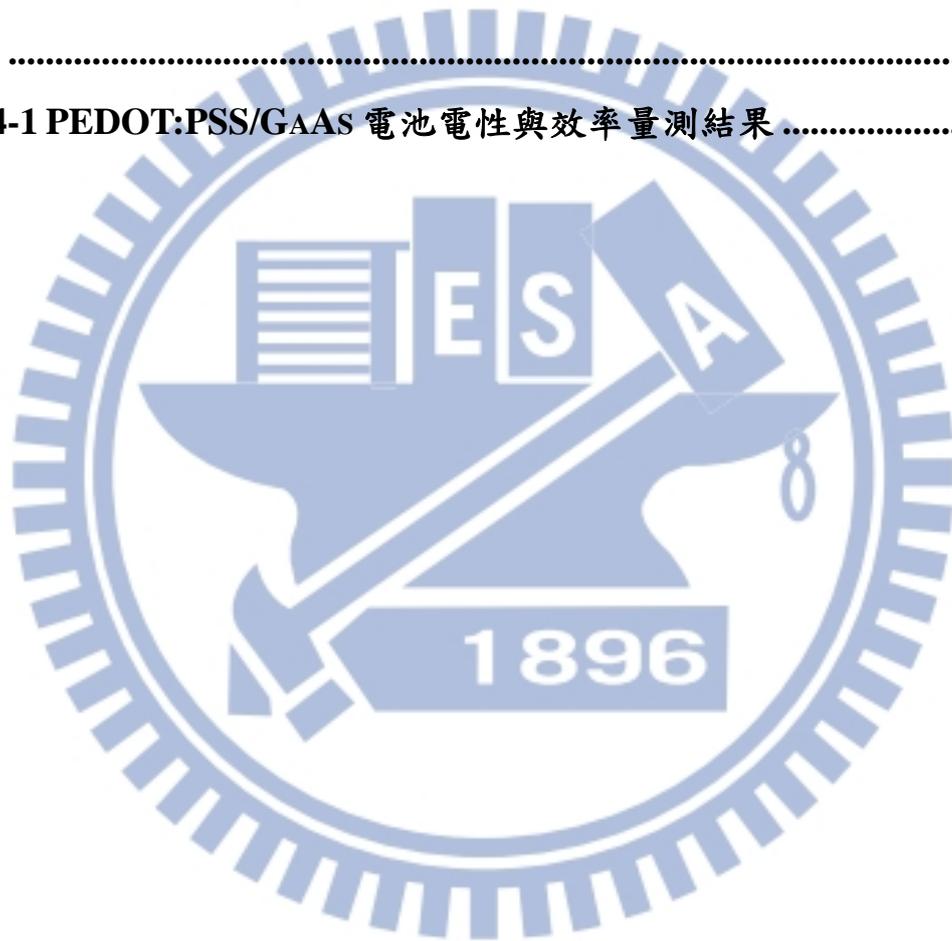
圖 1-1 近 150 年全球溫度變化	10
圖 1-2 半導體材料對波長的吸收係數及深度	10
圖 1-3 單一接面能隙與效率關係圖	11
圖 1-4 (A)HIT 結構之太陽能電池 (B)理想的能帶校準(BAND ALIGNMENT)	11
圖 1-5 (A)傳統 $N^+ - P - P^+$ 太陽能電池之能帶 (B)以適當調控能階之有機物作為電子電洞阻擋層的混合型太陽能電池能帶圖	12
圖 1-6 PEDOT : PSS 微包	12
圖 2-1 XPS 原理示意圖	31
圖 2-2 AM0 的太陽能輻射光譜	31
圖 2-3 太陽能電池 P-N 接面電子電動流向	32
圖 2-4 理想太陽能電池之等效電路圖	32
圖 2-5 太陽能電池實際等效電路圖	32
圖 2-6 金屬-半導體接觸能帶	33
圖 2-7 太陽能電池伏安曲線圖	33
圖 2-8 P-N 接面能接圖	33
圖 2-9 $P^+ / N^- / N^+$ 接面能接圖	34
圖 3-1 變角度量測示意圖	38

圖 3-2 兩個 EDOT 單體使用 B3LYP/6-31G(D,P)最佳化的結構	38
圖 3-3 SAMPLE A 元件示意圖	42
圖 3-4 Sample B 元件示意圖	42
圖 3-5 SAMPLE C 元件示意圖	42
圖 3-6 X 光光電子能譜儀	43
圖 3-7 U4100 光學光譜儀	44
圖 3-8 QE-3000 太陽能電池外部量子入射效率分析機台	45
圖 3-9 DIMENSION 3100 原子力顯微鏡	45
圖 3-10 太陽能模擬燈源與電性量測系統	46
圖 3-11 單電子槍蒸鍍機	47
圖 3-12 熱阻絲蒸鍍機	47
圖 4-1 樣品 B 和樣品 L 的 S(2P)光電子光譜	53
圖 4-2 樣品 B 的 C(1s)光電子光	53
圖 4-3 樣品 L 偵測角度為 30° 的 C(1s)光電子光譜	54
圖 4-4 樣品 L 偵測角度為 45° 的 C(1s)光電子光譜	54
圖 4-5 樣品 L 偵測角度為 60° 的 C(1s)光電子光譜	55
圖 4-6 樣品 B 的 Si(2P)光電子光譜	55
圖 4-7 樣品 L 偵測角度為 30° 的 Si(2P)光電子光譜	56
圖 4-8 樣品 L 偵測角度為 45° 的 Si(2P)光電子光譜	56

圖 4-9 樣品 L 偵測角度為 60° 的 Si(2P)光電子光譜	57
圖 4-10 PEDOT 最佳化後的結構	57
圖 4-11 PEDOT 的 HOMO 跟 LUMO	58
圖 4-12 PEDOT 俯視圖	58
圖 4-13 PEDOT 側視圖-1	59
圖 4-14 PEDOT 側視圖-2	60
圖 4-15 SAMPLE C 基板矽元素的二次離子光譜	66
圖 4-16 GAAS 的蕭特基位障	66
圖 4-17 SAMPLE A 的能階圖	67
圖 4-18 SAMPLE B 的能階圖	67
圖 4-19 SAMPLE C 的能階圖	68
圖 4-20 為 PEDOT:PSS/GAAS 太陽能電池電性量測	68
圖 4-21 PEDOT:PSS/GAAS 太陽能電池 EQE 以及反射光譜	69
圖 4-22 PEDOT:PSS/GAAS 太陽能電池 IQE	69

表目錄

表 1-1 不同型態太陽能電池效率	13
表 1-2 矽與砷化鎵基本參數	14
表 3-1 樣品 B、L 個別 PEDOT:PSS 旋塗參數以及 PEDOT:PSS 膜厚	39
表 4-1 PEDOT:PSS/GAAS 電池電性與效率量測結果	70



第一章 緒論

1-1 前言

車諾比事件以及近年的福島核災，突顯了核能發電的危險性；然而石油化學燃料，在燃燒過程中會排放出二氧化碳等溫室氣體，會產生溫室效應，導致自工業革命以來地球平均溫度升高了 $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (圖 1-1 所示)，進而造成氣候異常、海平面上升、水災、旱災、寒災...等天災頻傳。此外，人類的發電來源有八成是仰賴石化燃料，但由於石化燃料的存量有限且無法再生；根據美國能源部的資料顯示，目前地球石油存量約 1 兆 2 千 930 億桶，預估 40 年後用盡[1]，而其他石化燃料，如天然氣也僅能再使用 62 年。

因此，尋找其他替代能源已經迫在眉睫，而目前廣泛被探討的再生能源如：生質能、風力、地熱、海洋能及太陽能等。其中，得以永續發展之再生性能源——太陽能最為大家所期待。

1-2 太陽能電池發展

太陽能電池的發展最早可以追溯到法國物理學家 A.-E. Becquerel 在 1839 年發現的光伏打效應(Photovoltaic effect)，即用光照射覆蓋有溴化銀或氯化銀的鉑電極水溶液後，在電解質中會產生電壓，進而產生出電流。而 1905 年由 Albert Einstein 以光子的概念成功地解釋此現

象。而相似的光電流效應，在 1876 年也被 W.Adams 與 R.Day 在硒的全固態元件中觀察到。

第一個太陽能電池元件，是 1883 年，由美國科學家 C.Fritts 所研製而成的硒光伏打電池，以硒與金薄膜製作成 1% 光電轉換效率的 p-n 接面，到了 1928 年，又製成了銅-氧化銅光伏打電池。而 1929 年期間科學家建立了固體能帶理論，第一次論證利用太陽能電池可以把太陽能直接轉換為電能。到了 1954 年太陽能電池有了重大的進展；貝爾實驗室的 Chapin、Fuller 與 Pearson 共同製作出全世界第一個高效率單晶矽太陽能電池，其光電轉換效率可達到 6%，奠定了光伏打效應應用的基礎，也開啟太陽能領域的大門。

1955 年，科學家建立了太陽能電池的理論，自此之後，太陽能電池無論在理論或實際製造上都有重大的發展。自從 1956 年開始，又陸續製造出硫化銅、硫化鎘、和砷化鎵各種化合物太陽能電池。1969 年，利用蒸發方法製造硫化鎘薄膜太陽能電池。自此三十年間，太陽能電池的光電轉換效率有了大幅度的提升，同時製作成本也從每瓦約 10000 美元大幅度降低到 5 美元，為太陽能電池的普及創造契機。[2-5]

目前發展出的太陽能電池如果以材料區分則可以分為無機材料的矽太陽能電池、三五族的化合物半導體太陽能電池；有機材料的有機高分子太陽能電池、染料敏化太陽能電池。表一為目前

發展出的太陽能電池的效率統整。

從表 1-1[6]可以看出無機材料所製成的太陽能電池，其效率遠高於有機材料所製成的太陽能電池，這是因為無機太陽能電池對於光的吸收能力以及對於載子分離的能力相對於有機太陽能電池來的好，使得它們的光電流遠高於有機太陽能電池，但因為無機太陽能電池，在製作的過程當中需要高溫製程、設備，導致成本較高。而有機太陽能電池因而發展。其優點不外乎，材料價格低、具可撓性、可以捲對捲塗布方式(Roll to Roll Coating)大量製造、製程設備簡易且可用溶液態製程(Solution Process)，包括旋轉塗布(Spin Coating)、噴墨印刷(Ink-Jet Printing)、刮刀法(Doctor Blade)...等，不需以高溫爐管、蝕刻、微影...等複雜方法製造。但，對於光的吸收能力以及對於載子分離的能力很差。

而近年來發展的混和型太陽能電池，其主要利用無機材料本身對於光有良好的吸收、高轉換效率的優點再加上有機材料簡單的製程步驟來製成太陽能電池。

1-3 砷化鎵太陽能電池與矽太陽能電池比較：

由表 1-1，可以看到同樣是薄膜型的太陽能電池，砷化鎵太陽能電池的效率遠高於矽太陽能電池，這是因為矽是間接能隙材料而砷化鎵是直接能隙材料，相對來說砷化鎵的光吸收係數高，如圖 1-2，砷

化鎵大約 1-3 μm 就可以把可以吸收的光吸收完，而矽太陽能電池則需要 100 μm ；除此之外，直接能隙的材料在吸光時會減少其他額外的能量損耗。

1995 年由 W. Shockley 團隊推論出單一接面的太陽能電池能隙落在 1.3 至 1.4 之間，如圖 1-3 所示[7]，會有比較好的轉換效率，而從表 1-2 可以得知砷化鎵的能隙為 1.42 eV 相對於矽應該會有較好的轉換效率，但由於砷化鎵的載子複合速度太快，使得砷化鎵太陽能電池的電流不如預期的高，如表 1-2 所示。

而近年來有部分的人對砷化鎵表面進行化學鈍化，來減少表面的懸掛鍵(dangling bond)缺陷，以降低載子的複合速度[8-10]。另外，也可利用磊晶技術來產生高品質和低缺陷的砷化鎵基板，來提高載子生命週期。[11]

1-4 混合型太陽能電池

混合型太陽能電池意指，接面(Junction)由無機材料或有機材料組合，各取其優點，製作成電池元件。目前通常選擇有機材料作為 p 型材料，無機材料作為 n 型材料。p 型材料所採用的有機材料大多為高分子，如 poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV)[12]、poly (3,4-ethylene

dioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)、P3HT...等；n型材料所採用的無機材料則多為金屬氧化物、硫化物，如二氧化鈦奈米粒子[13-14]或網狀結構[15]、氧化鋅奈米粒子[16-17]、硫化氯[18] ...等。

早期的製作方法大多，將有機高分子與無機奈米粒子，以塊材異質接合(Bulk Heterojunction, BHJ)的方式混合，塗布於透明導電電極，形成元件主動層，隨後鍍上電極，電池元件架構與有機太陽能電池無太大差異，主要差別在於有機分子 n 型材料 PCBM，換成無機金屬氧化物、硫化物。

相對於上述將無機奈米線材或奈米粒子與有機高分子混合，以塊材異質接合方式製作元件，1990 年 Lewis NS 的團隊，發表於 Science 期刊“Thin Films of n-Si/Poly-(CH₃)₃Si-Cyclooctatetraene: Conducting-Polymer Solar Cells and Layered Structures”[19]則是不同的製程方法，不以混合的方式，而是直接將有機高分子材料塗布於矽晶圓表面，製作成太陽能電池。

此種異質接面，主要是由於有機半導體與矽晶，形成寬能隙異質接面，此現象如 HIT(Heterojunction with intrinsic thinlayer)結構之太陽能電池[20]，用一寬能隙材料作為電子或電洞阻擋層。理論上來說，此種架構之太陽能電池，相較於同質接面(Homojunction)太陽能電池，

具有較高之開路電壓，另外，也有人研究奈米碳管結合單晶矽的異質
界面太陽能電池，其轉換效率可以達 15% [21-23]

在 HIT 結構中(圖 1-4)，使用的寬能帶材料是非晶矽，作為電子或
電洞阻擋層，然而此材料需要以高溫製程，相當複雜且昂貴。若以有
機半導體材料取代非晶矽，作為電子或電洞阻擋層(圖 1-5)，由於有
機物可以溶液態製程的優點，大大降低成本以及製成簡單化。另外，
有機半導體不像無機半導體能帶固定，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。

1-4-1 矽晶異質界面太陽電池

1990 年有研究團隊以 poly-(CH₃)₃Si-Cyclooctatetraene 與 n-type
矽基板結合[19]，其效率為 1.5%；而後也有人用 polyaniline[24]、
phthalocyanine[25]、4-tricyanovinyl-N,N-diethylaniline[26]、P3HT[27-28]
以及 PEDOT:PSS[10,29-35,39-47]等材料，而目前效率已經可以達到
11%。

目前有機/n-type 矽這類結構最常討論的組合是 PEDOT:PSS
/n-type Si，由於此有機物為寬能隙材料，因此，對於光沒有吸收能力，
透光度佳，且不會阻礙主要吸光層矽的吸收，且與 n-type Si 結合可以
當作電子的阻擋層。除此之外，其有良好的化學性質以及熱穩定性，

但美中不足的是 PEDOT:PSS 本身易吸水[46]；另外，對於此類電池的傳輸機制並不是很清楚，目前大多認為 PEDOT:PSS 和 Si 界面會產生蕭特基界面(Schottky junction)，可以幫助載子的分離並且使得 PEDOT:PSS 可以當作電子的阻擋層[10,31-35]。

而目前 PEDOT:PSS/ n-type Si 的研究可以分成兩大主軸部分，第一個是針對 PEDOT:PSS 進行改質，第二個是針對吸光層 Si 進行表面的抗反射研究、表面鈍化、表面電場應用以及直接尋找其他無機材料替換，下面我們將分別進行介紹。

1-4-2 PEDOT:PSS 的改質

PEDOT 是由 EDOT(ethylene dioxythiophene)單體聚合而成，由於 EDOT 難溶於一般溶劑中，且不穩定易氧化，在合成的過程中我們會加入助溶劑 PSS 作為互補離子(counter ion)並保持 EDOT 均勻分散於水中，並添加氧化劑($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)使其成為 PEDOT:PSS 形成良好導電性的高分子[36]。而部份的人認為其微結構被假設如圖 1-6，PEDOT 會被 PSS 包圍成微包(Micelle)[37]。

PSS 為絕緣體，PEDOT 為主要傳導載子的導電高分子，如同上述微結構的概念，如果今天隨著 PSS 含量增加，會阻礙了 PEDOT 的傳導；因此 PEDOT:PSS 之導電性隨之下降。從文獻可知當 PSS 與

PEDOT 之比例由 1 : 2.5 增加到 1 : 20，則導電度由 1 S/cm 降至 10^{-5} S/cm[38]，這樣低的導電度對於太陽能電池元件是不樂見的。

目前已有許多研究關於 PEDOT : PSS 導電度之提升[39-41]，主要是透過高介電係數有機溶劑(如: methanol (MeOH), dimethyl sulfoxide (DMSO)...等)處理，將 PEDOT 與 PSS 相分離、遮蔽效應(Screening Effect)或將 PSS 溶出，增加 PEDOT 的結晶性，藉此提升導電性。

另外，也有人雜參其他物質進入藉此增加導電性，目前，用來雜參的物質有 graphene oxide (GO), Zn 其導電性。[42,43]

1-4-3 PEDOT:PSS/Si 無機吸光層的改進

目前已有部分的人直接蝕刻或利用奈米壓印搭配蝕刻的方式在表面作出金字塔型的結構，藉由金字塔結構來降低反射率，藉此提高效率，或在表面做其他結構來達成抗反射效果[10,31-32, 44-45]。另外，如同大家所知的矽晶圓在表面會有很多懸掛鍵，因此，有部分的人進行表面的鈍化[29]。也有人利用表面電場效應來減少載子的再復合[46-47]，進而增加電流。

另外也有少數的人利用砷化鎵取代掉矽，因為砷化鎵有良好的吸收係數。

1-4-4 PEDOT:PSS/GaAs 異質接面太陽能電池

2009 年，H. Bi 和 R. R. LaPierre，利用分子束磊晶的方式長出砷化鎵的奈米線，並在上面旋塗 P3HT，其效率可以達到 1.04% [48]，而後有人利用金屬有機化學氣相沉積法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)，長出砷化鎵的奈米柱，並在表面利用硫化鋁(Ammonium sulfide)進行鈍化，在旋塗上 P3HT，可以將效率從 0.6 % 提升到 1.44 %。 [49]

台大的團隊在利用奈米球當作遮罩進行蝕刻，製造出的砷化鎵奈米線，旋塗上 PEDOT:PSS，其效率可以到達 5.8% [50]；而後同一團隊於 2012 年在結構中添加了一層 P3HT 當作電子阻擋層，而將效率提升到 9.2%。 [51]

1-5 實驗動機與目的:

如同前述所知，越來越多的研究在關注於混合型太陽能電池；且目前被廣泛探討的系統為 PEDOT:PSS/Si，部份的人認為其介面可能會產生蕭特基位障 [10,31-35]，但對於介面真正的化學結構並不是很清楚，因此，本論文的第一部分將藉由 X 光光電子光譜(X-ray Photoelectron Spectrums, XPS)，搭配理論計算進行介面的研究。

另外，也有部份的人利用蝕刻的方式形成砷化鎵的奈米結構，在旋塗上 PEDOT:PSS 來製成太陽電池元件，但蝕刻的製程不易控制也

較為繁瑣，除此之外，蝕刻也會增加表面的缺陷這對於本身載子生命週期(如表 1-2)就短的二砷化鎵來說是很糟的方法。因此，本論文的第一部分，將直接將 PEDOT:PSS 旋塗在雜參濃度為 10^{16} 的 n-type 砷化鎵上製成元件，並搭配表面電場(Front Surface Field)對表面進行鈍化以及背電場效應(Back Surface Field)來減少載子的複合，藉此提高開路電壓以及光電流。

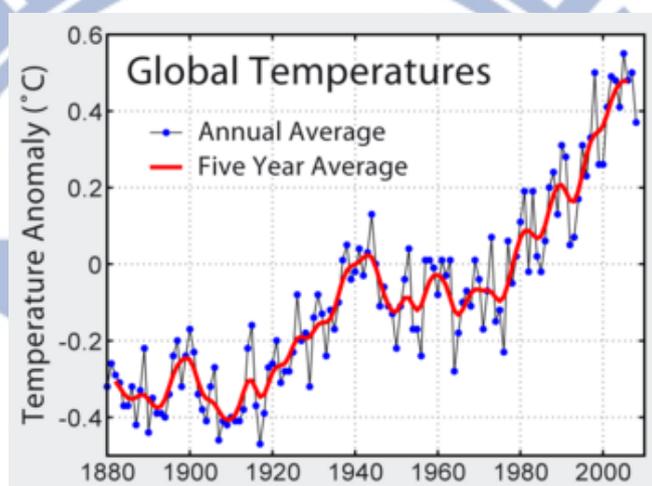


圖 1-1 近 150 年全球溫度變化[2]

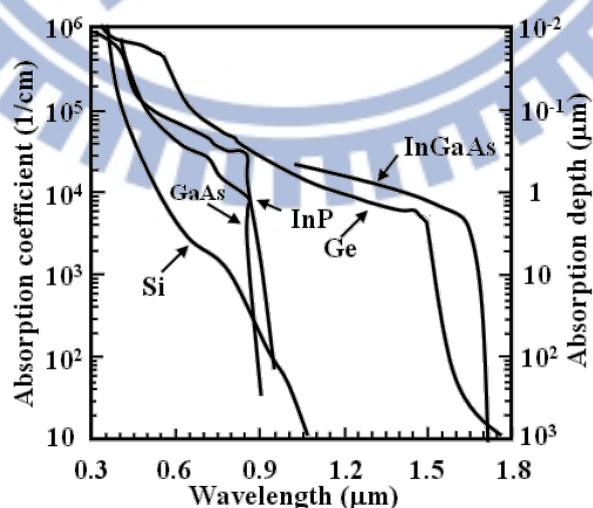


圖 1-2 半導體材料對波長的吸收係數及深度

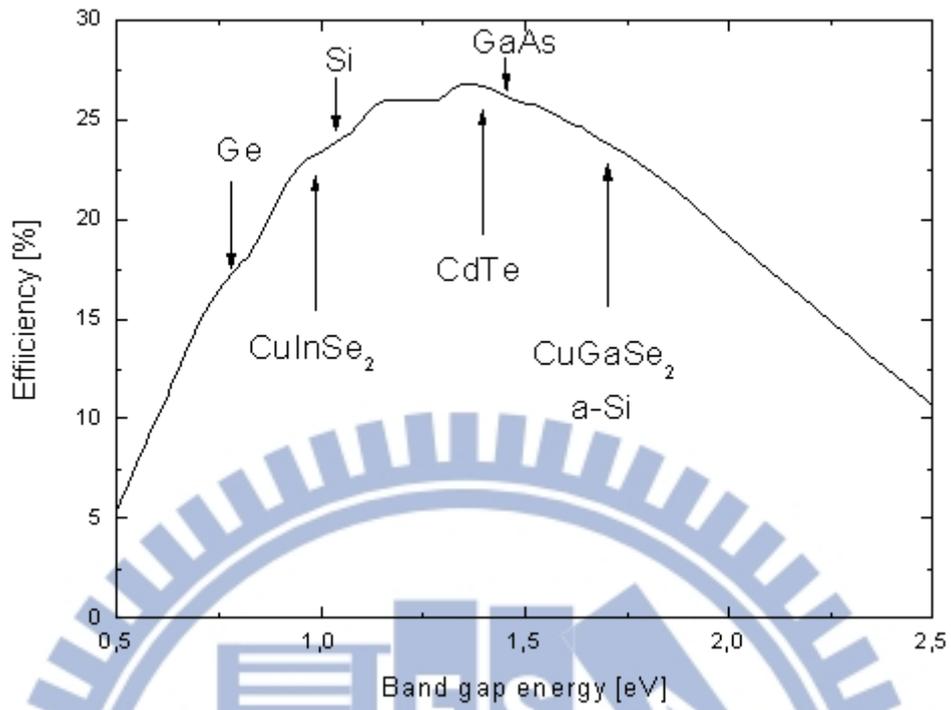


圖 1-3 單一接面能隙與效率關係圖

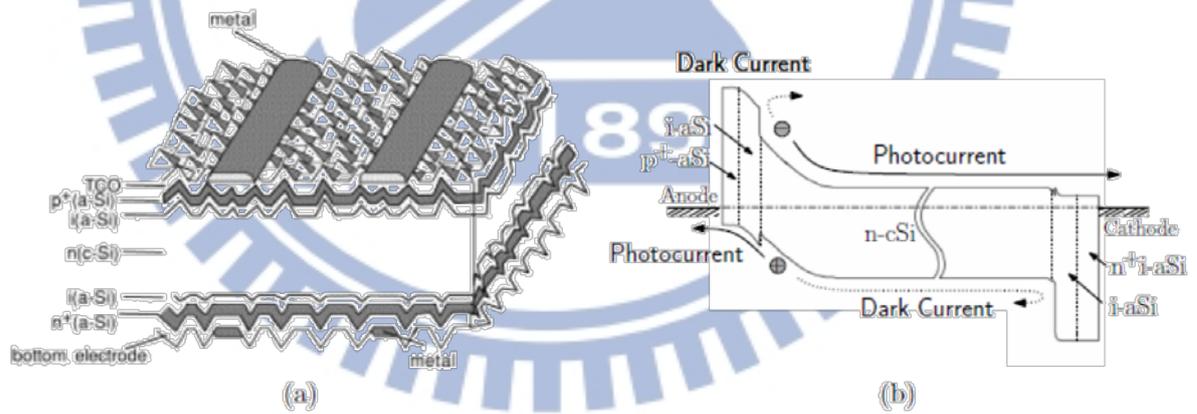


圖 1-4 (a)HIT 結構之太陽能電池 (b)理想的能帶校準(Band Alignment)

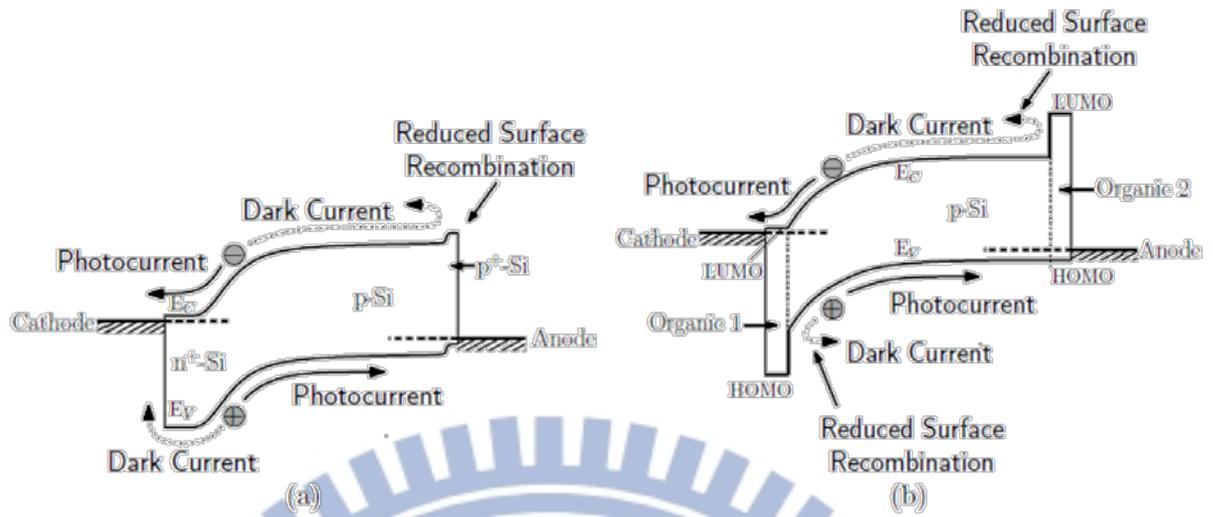


圖 1-5 (a)傳統 $n^+ - p - p^+$ 太陽能電池之能帶 (b)以適當調控能階之有機物作為電子電洞阻擋層的混合型太陽能電池能帶圖

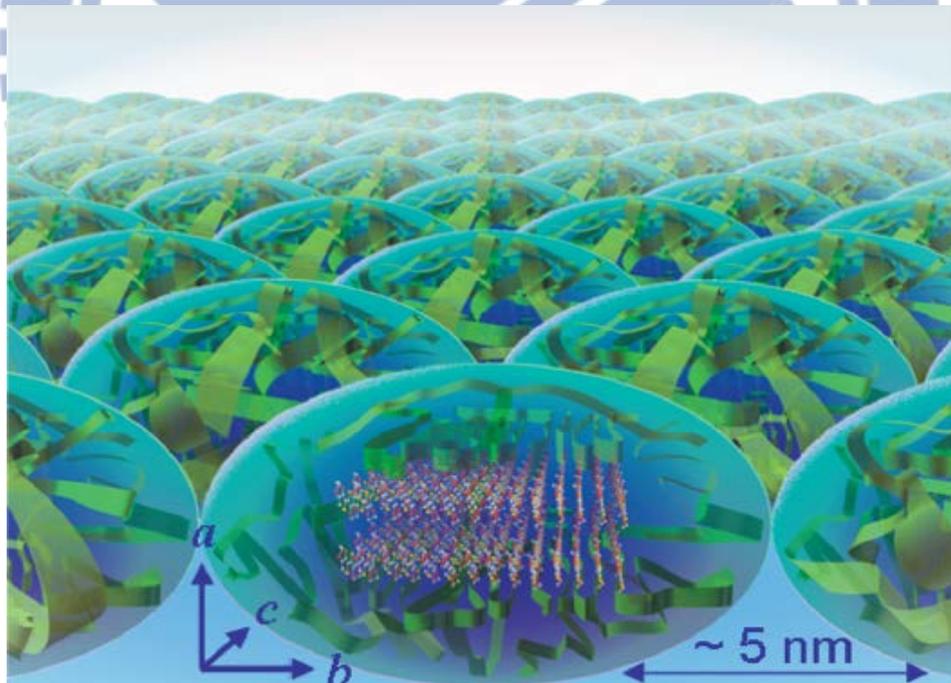


圖 1-6 PEDOT : PSS 微包

表 1-1 不同型態太陽能電池效率

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF ^d (%)	Test centre ^e (and date)	Description
<u>Silicon</u>							
Si (crystalline)	25.0±0.5	4.00 (da)	0.706	42.7 ^f	82.8	Sandia (3/99) ^g	UNSW PERL [12]
Si (multicrystalline)	20.4±0.5	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04) ^g	FhG-ISE [13]
Si (thin film transfer)	19.1±0.4	3.983 (ap)	0.650	37.8 ^h	77.6	FhG-ISE (2/11)	ISFH (43 μm thick) [14]
Si (thin film submodule)	10.5±0.3	94.0 (ap)	0.492 ⁱ	29.7 ⁱ	72.1	FhG-ISE (8/07) ^g	CSG Solar (1–2 μm on glass; 20 cells) [15]
<u>III-V Cells</u>							
GaAs (thin film)	28.8±0.9	0.9927 (ap)	1.122	29.68^j	86.5	NREL (5/12)	Alta Devices [3]
GaAs (multicrystalline)	18.4±0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95) ^g	RTI, Ge substrate [16]
InP (crystalline)	22.1±0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90) ^g	Spire, epitaxial [17]
<u>Thin film chalcogenide</u>							
CIGS (cell)	19.6±0.6 ^k	0.996 (ap)	0.713	34.8 ^l	79.2	NREL (4/09)	NREL, on glass [18]
CIGS (submodule)	17.4±0.5	15.993 (da)	0.6815 ⁱ	33.84 ⁱ	75.5	FhG-ISE (10/11)	Solibro, four serial cells [19]
CdTe (cell)	17.3±0.5	1.066 (ap)	0.842	28.99 ^j	75.6	NREL (7/11)	First Solar, on glass [4]
<u>Amorphous/ nanocrystalline Si</u>							
Si (amorphous)	10.1±0.3 ^m	1.036 (ap)	0.886	16.75 ^f	67.0	NREL (7/09)	Oerlikon Solar Lab, Neuchatel [20]
Si (nanocrystalline)	10.1±0.2 ⁿ	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JQA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass) [21]
<u>Photochemical</u>							
Dye sensitised	11.0±0.3 ^o	1.007 (da)	0.714	21.93 ^h	70.3	AIST (9/11)	Sharp [22]
Dye sensitised (submodule)	9.9±0.4 ^o	17.11 (ap)	0.719 ⁱ	19.4 ⁱ	71.4	AIST (8/10)	Sony, eight parallel cells [23]
<u>Organic</u>							
Organic thin-film	10.0±0.3 ^o	1.021 (ap)	0.899	16.75 ^p	66.1	AIST (10/11)	Mitsubishi Chemical [24]
Organic (submodule)	5.2±0.2^o	294.5 (ap)	0.689	11.73ⁱ	64.2	AIST (3/12)	Sumitomo (15 series cells) [5]
<u>Multijunction devices</u>							
InGaP/GaAs/InGaAs	37.5±1.3	1.046 (ap)	3.015	14.56^j	85.5	AIST (2/12)	Sharp [6]
a-Si/nc-Si/nc-Si (thin film)	12.4±0.7 ^q	1.050 (ap)	1.936	8.96 ^h	71.5	NREL (3/11)	United Solar [25]
a-Si/nc-Si (thin film cell)	12.3±0.3% ^r	0.962(ap)	1.365	12.93 ^p	69.4	AIST (7/11)	Kaneka [26]
a-Si/nc-Si (thin film submodule)	11.7±0.4 ⁿ	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)	Kaneka [27]

^aCIGS = CuInGaSe₂

^bEffic. = efficiency

^c(ap) = aperture area; (t) = total area; (da) = designated illumination area

^dFF = fill factor

^eFhG-ISE = Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; JQA = Japan Quality Assurance; AIST = Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

^fSpectral response reported in Version 36 of these Tables

^gRecalibrated from original measurement

^hSpectral response and current-voltage curve reported in Version 38 of these Tables

ⁱReported on a 'per cell' basis

^jSpectral response and/or current-voltage curve reported in present version of these Tables.

^kNot measured at an external laboratory

^lSpectral response reported in Version 37 of these Tables

^mLight soaked at Oerlikon prior to testing at NREL (1000h, one sun, 50°C)

ⁿMeasured under IEC 60904-3 Ed. 1: 1989 reference spectrum

^oStability not investigated. References [28] and [29] review the stability of similar devices

^pSpectral response and current-voltage curve reported in Version 39 of these Tables

^qLight soaked under 100 mW/cm² white light at 50°C for over 1000 h

^rStabilised by manufacturer

^sStabilised by 174 h, one sun illumination after 20 h, five sun illumination at a sample temperature of 50°C.

表 1-2 矽與砷化鎵基本參數

	矽	砷化鎵
晶體結構	鑽石結構	閃鋅礦結構
密度(g/cm ³)	2.329	5.307
晶格常數(Å)	5.43	5.65
熔點(°C)	1415	1238
能隙類型	間界能隙	直接能隙
能隙大小(eV)	1.12	1.42
電子遷移率 (cm ² /V*s)	1450	8500
電洞遷移率 (cm ² /V*s)	450	400
載子生命週期	10μs	3 ns

第二章 實驗原理

2-1 X-ray photoelectron spectroscopy [52]

2-1-1 原理:

X-ray 光電子光譜(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)已經被廣泛的應用於分析材料表面化學特性，例如，元素比例的定量、定性分析以及化學鍵結結構。

其工作原理是根據光電效應，當 X-ray 照射材料時，當光子能量大於材料內層(core level)電子的束縛能(binding energy)時，電子會被游離出來，我們稱之為光電子(photoelectron)，而光電子的動能可以由 Einstein Equation 表示:

$$E_k = h\nu - E_b - \omega \quad 2-1$$

E_k 為光電子的動能， h 為普朗克常數(Planck constant)， ν 為 X-ray 的頻率， E_b 為材料的束縛能， ω 為功函數(work function)，由圖 2-1 所示。

而不同元素的內層電子會具有特定的束縛能，並且，相同的元素其化學鍵結結構的不同也會改變其內層電子的束縛能，我們稱之為化學位移(chemical shift)，因此，我們可以藉由量測光電子的動能，分析材料內部的束縛能，進一步得到材料的電子結構以及化學結構的資訊。

2-1-2 XPS 數據分析:

因為，光譜訊號峰的位子、形狀和原子內部的電子組態結構有關，因此，藉由量測光電子的動能所得到的XPS能譜，可以進行定性或定量分析。

定性分析，可以利用訊號峰的能量值的位置來進行元素分析，且藉由了解訊號峰的位移來分析元素的組態。而定量分析可以藉由分析訊號峰的強度、面積積分比去計算出各種元素的含量。

由於定性分析或定量分析都必須準確、正確地將訊號峰的訊號、位子給定義出來。而基本的訊號處理過程包含了：(1)訊號平滑化(2)背景值的扣除(3)譜峰的曲線擬合。

(1) 訊號平滑化(Smoothing):

由於光譜在量測時，有時因為儀器的本身問題會導致光電子的訊號會過弱、過強或雜訊的產生造成譜線的雜亂，因此，我們可以藉由數學計算的方式將譜線平滑化以利後續的分析。

(2) 背景值的扣除(Background Removal)

X-ray 光電子能譜的背景值主要由背向散射電(backscattered electron)以及非彈性碰撞的二次電子(Secondary electron)所造成的背景訊號。當入射的電子與物質進行交互作用後，又能返回表面的原入射電子我們稱之為 Backscattered electron，他的訊號來源主要位於樣

品較深處，而訊號強度會與電子能量形成指數函數增加，通常我們會將之視為直線背景值。另外非彈性的二次電子的來源是入射電子與物質表面進行交互作用產生損失能量的光電子，因此二次電子的背景值訊號會跟著訊號峰的強度以及形狀變化，我們可以藉由非線性-Shirley method 進行背景值的扣除。

(3) 曲線擬合(Curve Fitting)

我們可以利用數學方法來分離重疊的光電子訊號，這樣可以讓我們清楚的鑑別元素的化學態以及計算比較訊號峰的強度。通常我們會混合使用高斯函數(Gaussian function)以及羅倫斯函數(Lorentz function)進行擬合，通常使用 80% 的 Gaussian function 以及 20% 的 Lorentz function.

2-2 Ab initio Calculation by Density Functional Theory[53-56]

對 N 個電子系統的非相對論時間無關的薛丁格方程式如下:

$$\hat{H}_{total} \Psi_{total} = E_{total} \Psi_{total} \quad 2-2$$

H_{total} 是哈密頓運算符號(Hamiltonian operator)，它包含了系統內部的原子核和電子的位置，其位置分別用 R_a 以及 r_i 代表。 Ψ_{total} 是整體的波函數。 E_{total} 是系統的總能量。

$$\hat{H}_{total} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad 2-3$$

i 和 j 和電子的運作有關， a 和 b 與核的運作有關，而拉普拉斯

運算符號(Laplace operators) ∇_i^2 and ∇_a^2 分別微分了第 i 個電子和第 a 個核的座標， M_a 指的是第 a 核和電子的質量比， Z_a 和 Z_b 是第 a 個核和第 b 個核的原子序。 r_{ij} 、 r_{ia} 和 R_{ab} 分別表示第 i 個電子和第 j 個電子的距離、第 i 個電子和第 a 個原子核的距離以及第 a 個原子核和第 b 個原子核的距離。所以 2-3 式子中第一項指的是電子的動能，第二項則表示原子核的動能。第三項表示電子和核之間的相互吸引力。第四項和第五項分別表示電子跟電子之間的相互排斥力以及核跟核之間的相互排斥力。通常，分子系統內的核移動的速度相對於電子來說是相當慢的，因此，我們會假設核是被固定住的而電子則會被考慮環繞整個分子系統，所以藉由波爾-奧本罕默近似法 (Born-Oppenheimer approximation)，我們會忽略 2-3 式子中的第二項，並認為第五項是一個常數，最後電子的哈密頓符號可以表示為 $H_{ele} = H$ ，如下面 2-4 式所示，而 2-5 則表示電子的波函數以及電子的能量關係式：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 2-4$$

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad 2-5$$

因此，經由這個近似法我們可以將整體的波函數寫成：

$$\Psi_{total}(\{r_i\}; \{R_a\}) = \psi_{elec}(\{r_i\}; \{R_a\}) \Theta_{nucl}(\{R_a\}) \quad 2-6$$

由於，電子和核的質量差異相當大，因此，允許我們將整體波函數分

成和電子有關的項以及和核有關的項，如2-6式所示，而電子的波函數 $\psi_{elec}(\{r_i\};\{R_a\})$ 可以藉由給予核的型態 $\{R_a\}$ 被計算出來。另外，需考量到電子是費米子(Fermions)，因此，基於包利不相容原理(Pauli exclusion principle)，任意兩電子的量子數(quantum numbers)不會一樣，這也導致電子的波函數必須是反對稱的(antisymmetry)，因此，在電子的軌域模型(orbital model)中我們會添加一個試驗函數(trial function)自旋-軌道項(即，我們會對每一個電子添加 α 或 β 自旋波函數(spin function))。然而，當 N 個電子系統時，其每一個電子的試驗方程式都必須剛好是反對稱的，因此，自旋-軌域導致的方程式會呈現相互反對稱置換(permutationally antisymmetric)，我們可以借用反對稱運算符號(antisymmetrizer operator)來達成上述的條件：

$$A = \left(\frac{1}{N!}\right) \sum_p \delta_p P \tag{2-7}$$

N 是指電子的數目， P 是所有 $N!$ 排列的運作, and δ_p 則會基於 P 來決定是 +1 or -1，藉由哈特里-福克近似法(Hartree-Fock(HF)

approximation)，我們可以寫出斯萊特行列式(Slater determinant)，其 N 個狀態所產生的波函數相對應關係式如下：

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \tag{2-8}$$

但多電子系統相互作用下的真正的波函數從來就不是一個單一的斯

萊特行列式，所以，真實的能量(E)和我們利用HF approximation 所得到的能量(E_{HF})會有差異，我們將兩個能量的差異用 E_{corr}^{HF} (correlation energy)表示之：

$$E_{corr}^{HF} = E - E_{HF} \quad 2-9$$

在密度泛函理論(density functional theory (DFT))下，基態(ground state)電子的能量可以利用電子密度去定義(electron density ρ)，並且電子是在一個外加的位能勢(external potential $v(r)$)下進行運動，而其總能量表示的方式如下：

$$E_t[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] = E_{HF}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad 2-10$$

$T[\rho]$ 指的是動能， $V_{Ne}[\rho]$ 指的是電子和核之間的吸引力， $V_{ee}[\rho]$ 表示電子內自我排斥力， $E_{xc}[\rho]$ 是交換關聯能量項(exchange-correlation energy)，此項，說明了古電力學和量子力學電子與電子之間的排斥力的差異，也包含了我們虛構了一個無相互作用的系統(fictitious non-interacting system)與真實系統間的動能差異，基於Kohn-Sham (KS)方法：

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle - \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r_1)}{r_{1a}} dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad 2-11$$

由2-11可以得知在KS的密度泛函理論下，一個好的exchange-correlation近似法是很重要的。

通常 $E_{xc}[\rho]$ 會包含局部密度近似(Local Density Approximation

(LDA))和廣義梯度近似法(Generalized Gradient Approximation (GGA))，LDA和GGA都會包含交換函數(exchange functional) 和關聯函數(correlation functional)。在LDA方法下，我們會假設局部密度是一個均勻的電子氣(uniform gas)模型又或者說密度是一個慢化函數(slowly varying function)，而我們可以利用狄拉克公式表示均勻電子氣的交換能量：

$$E_x^{LDA}[\rho] = -Cx \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad 2-12$$

而GGA則是除了利用LDA之外還考量了密度在空間梯度的變化，A. D. Becke提出來的B88 則是被用來考量這空間梯度變化量的方法，如下所示：

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} + \Delta E_x^{B88} \quad 2-13$$

$$\Delta E_x^{B88} = -\beta \rho^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \quad 2-14$$

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad 2-15$$

對稀薄氣體原子的量綱梯度變量 x (dimensionless gradient variable x)的已知數據進行擬合可以來定義 β 參數。

而本論文將藉由Gaussian09 軟體[57]，並搭配混和泛函B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr exchange-correlation functional)

來進行計算，B3LYP的式子如下：

$$E_{B3LYP}^{XC} = aE_{HF}^X(1-a)E_{LDS}^X + bE_{GGA}^X + E_{LDS}^C + c_c(E_{LYP}^X - E_{LDS}^C) \quad 2-16$$

$$c_0=0.20 \quad c_x=0.72 \quad c_c=0.81$$

E_{LDS}^X 是局部交換項(local (Slater) exchange) 而 E_{LDS}^C 是相關能量的局部項。

2-3 太陽能電池原理與特性[59]

太陽能電池是以光伏打效應，將光能轉為電能的發電原理，即當適當波長的光照射到電池元件，產生可輸出功率的電壓值，再將電流從線路中導出，藉此得到電能。而光能轉換為電能有以下三個主要步驟：

1. 吸收具有特定能量的光子後，產生電子—電洞對，又可稱為光生載子流。
2. 而半導體中 p-n 接面所產生之內建電場，可以將電性相反的載子被分離。
3. 最後電子與電洞分別被太陽能電池兩極所收集，並在外電路中產生電流，從而獲得電能。

太陽能電池的特性可大致分成，作為光元件的光譜特性、照度特性；作為半導體元件的輸出特性、溫度特性、二極體特性。

2-3-1 太陽能電池光譜回響

光伏打效應得知，當光子能量大於材料能隙(Band Gap)時，光子才能被吸收，進而產生電子—電洞對；反之當能量小於能隙的光子，即使被吸，也無法產生電子—電洞對，反而會以熱的形式被釋放。簡而言之，材料對光之吸收存在截止波長，以本論文為主的 GaAs 電池為例，其截止波長約為 820nm。

從太陽輻射光譜看來如圖 2-2，圖 2-2 為 AM0 時的太陽能輻射光譜，其輻射光譜顯示出太陽主要輻射集中在可見光區，範圍由 300nm 至 800nm 的紅外光，而轉換成光子的能量其範圍會介於 0.3 至 4eV 之間，因此，能隙大小介於這個範圍內的材料，會擁有較好的光電轉換效率，例如，矽晶圓以及 GaAs。[58]

2-3-2 P-N 接面太陽能電池:

以典型的 P-N 接面的矽太陽能電池來看，它是由 n-型矽與 p-型矽組合而成，因此他會帶有負電荷的電子、帶正電荷的電洞、帶負電荷的受體以及帶有正電荷的施體；電子跟電洞是可以移動的，而受體是不可以移動的。n-型矽與 p-型矽未接觸組合前，各別保持電中性，當兩者接觸時，形成 p-n 接面；在接面附近，電子會從濃度高的 n 型區域擴散至濃度低的 p 型區，而相對的電洞會從濃度高的 p 型區擴散

至濃度低的 n 型區。如此一來，在接面附近的區域就不再是呈現電中性；靠近接面的 n 型區域會有施體正離子裸露而產生正電荷區域，反之靠近接面的 p 型區域會有受體陰離子而產生負電荷區域；而正電荷區域以及負電荷區域組合起來的區域被稱為空間電荷區域，而正電荷區域和負電荷區域就會形成內建電場[59]，電場的方向是由 n 型區指向 p 型區。

當光照射 p-n 接面時，入射光子如果被吸收進而產生電子-電洞對，電子會因為內建電場而向 n-型區漂移，電洞反之會向 p-型區漂移，因此，會產生由 n 型區向 p 型區的漂移電流，也就是所謂的光電流。因此，光伏打效應中的光電流的流向是由 n 型流到 p 型，這對一般的二極體而言是反向偏壓的電流方向[60]。圖 2-3，為 p-n 接面太陽能電池能接與電子電洞流動的關係，光電流最後再藉由 p-n 二極體的金屬接觸傳輸，這也是具有 p-n 接面的太陽能電池的基本工作原理。

2-3-3 太陽能電池之等效電路[58,61]

理想的太陽能電池等效電路如圖 2-4 所示，包含一個恆流電源供應器、一個二極體以及一個負載電阻 R 並聯而成。恆流電源供應器會反映電池受到光照射產生光電流 I_L 的能力，通過 p-n 接面電流 (Junction Current) I_j 以二極體表示。

此電路圖的物理意義為：當太陽能電池受到光照射後，進而產生

光電流 I_L ，而其中一部分用來抵銷 p-n 接面電流 I_j ，另一部分則為供給負載 R 的工作電流 I_R 。其端電壓 V 、接面電流 I_j 和工作電流 I_R 皆與負載電阻 R 有關，但負載電阻不是唯一的決定因素。 I_R 的大小為：

$$I_R = I_L - I_j \quad 2-17$$

根據 Shockley 的擴散理論，二極體接面電流 I_j 可表示為：

$$I_j = I_0 \left(e^{\frac{qV_j}{kT}} - 1 \right) \quad 2-18$$

上式 q 為電子電荷、 V_j 為接面電壓、 k 為波茲曼常數 (Boltzmann Constant)、 I_0 則為反向飽和電流而 T 為絕對溫度。將 2-17 與 2-18 式合併，可以得到 2-19 式：

$$I_R = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV_j}{kT}} - 1 \right) \quad 2-19$$

而光電流密度 J_L 可表示為：

$$J_L = q\eta_c N_{(E_g)} \quad 2-20$$

η_c 為收集效率、 E_g 為材料的能隙而 $N_{(E_g)}$ 則表示能量超過 E_g 的光子， $N_{(E_g)}$ 會與入射光總強度成正比，也就是光電流與入射光總強度成正比。

而當 $I_R=0$ 時即可得開路電壓 (V_{oc}):

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad 2-21$$

上述的討論為理想的太陽能電池等效電路，但實際上太陽能電池等效電路則如圖 2-5 所示，此電路圖中，將太陽能電池本身的電阻列入考慮，而電阻主要分為兩種：

1. 串聯電阻 R_s ，會和元件材料的電阻、擴散層橫向電阻、上下電極元件材料之接觸電阻和上下電極本身具有的電阻有關。其中又以擴散層橫向電阻為主要因素，其大小會很明顯直接影響到 R_s 。
2. 並聯電阻 R_{sh} ，則和 p-n 接面的內漏電阻、電池邊緣漏電阻及 p 型區和 n 型區各種導電膜或元件的電阻等有關係。

通常 R_s 為低阻值，約小於一歐姆； R_{sh} 是高阻值，約為數千歐姆。

在考慮了電池本身電阻 R_s 和 R_{sh} 之後，可以將 2-19 式改寫成：

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{AkT}} - 1 \right) - \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad 2-22$$

上式 I 為工作電流、 A 稱為曲線擬合常數而 V 為端電壓。

2-3-4 蕭特基型太陽能電池[58]:

蕭特基位障(Schottky Barrier)通常會發生在金屬-半導體接觸(圖 2-6)或者金屬-絕緣體-半導體接觸，因為金屬跟半導體的功函數的不匹配所造成的， E_c 為半島導體的導帶能階、 $E_F(E_{Fm})$ 為費米能階、 E_v 為半導體的價帶能階、 $q\phi_{Bn}$ 為蕭特基位障、 $q\Psi_{bi}$ 為內建電場(built-in

potential)以及 $q\phi_n$ 為費米能階跟半導體導帶能階差。

而此具有此一類型接面的太陽能電池其 I_0 以及 V_{oc} 結果如下:

$$I_0 = AT^2 e^{\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}} \quad 2-23$$

$$V_{oc} = q\phi_{Bn} + \frac{kT}{q} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{AT^2}\right) \quad 2-24$$

上述的 k 為波茲曼常數而 A 為半導體材料係數。

另外， V_{bi} 的大小會對於 V_{oc} 有影響，當光生載子速率很高時 $V_{oc} \cong V_{bi}$ ，但通常元件的載子生成速率不可能存在在理想狀態，因此， V_{oc} 通常會小於 V_{bi} ，但如果 V_{bi} 提高也會影響到 V_{oc} 。[62]

2-3-5 伏安特性曲線

具有 p-n 接面的太陽能電池在不照光時，具有二極體特性，而外加電壓與電流的關係曲線稱之為暗特性曲線。而在照光情形下，則可以得出端電壓和電路中通過負載之工作電流的關係曲線，稱為伏安特性曲線，如圖 2-7。

在固定強度光源下， I_L 是一個定值。而此曲線在 I-V 座標第四象限所包圍的面積，即為太陽能電池的輸出功率區域。電池元件在短路條件下的工作電流稱為短路電流(Short Circuit Current)，即曲線與 I 軸之截距為短路電流 I_{sc} ，此時電池輸出的電壓為零，而短路電流等於光子轉換成電子-電洞對的絕對數量。電池元件在開路條件下的輸出電壓稱為開路電壓(Open Circuit Voltage)，即曲線與 V 軸之截距為開

路電壓 V_{oc} ，此時電池的輸出電流為零。

第四象限中任一工作點之輸出功率為一矩形面積，我們可以找到一特定工作點(V_m, I_m)，使得輸出功率為最大，即可定義填充因子(Fill Factor)：

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad 2-25$$

此參數為輸出特性曲線「方形」程度的度量，實際太陽能電池填充因子約為 60%~75%，理想情形下，填充因子只是開路電壓之函數。

2-3-6 太陽能電池光電轉換效率

太陽能電池光電轉換效率定義為，元件單位受光面積最大輸出功率與入射光能量密度之比值。

$$\eta = \frac{\text{單位面積最大輸出功率}}{\text{入射光能量密度}} = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{\text{Incident Power Density}} \quad 2-26$$

太陽能電池的轉換效率受，結構、接面特性、材料性質、工作濕度、放射性粒子輻射情形和環境變化...等影響。太陽能電池能量轉換上的損失，大致可分為以下三點：

1. 投射到電池表面的光，部分因反射而損失。在未經任何粗糙化處理的矽，在 400 nm~1100 nm 的光譜範圍，約有 30%的光因反射而浪費掉。目前商業化的矽太陽能電池，會在表面製作抗反射層，

藉以減少光損失。

2. 太陽能電池若在潮濕環境下工作，雖然光線很強，但電池輸出電流卻很小。主因是，光子受空氣中水蒸氣和其他氣體分子散射後，能量減小，不足以為太陽能電池吸收利用(能量小於材料能隙)，無法產生電子－電洞對。
3. 受光激發所產生的電子－電洞對，有一部分在電池內部或表面因複合(Recombination)而消失。

2-3-7 太陽能電池量子效應

我們可以藉由量子效應來了解太陽能電池元件的光轉電的特性。量子效應可以分為外部量子效應(External Quantum Efficiency, EQE)以及內部量子效應(Internal Quantum Efficiency, IQE)。

EQE 指的是照光所產生而被收集到的載子數目與照射在太陽能電池上的光子數目比值：

$$EQE = \frac{\text{被收集到的載子數}}{\text{照射光子數目}} \quad 2-27$$

我們可以藉由 EQE 看出元件整體對於太陽光照射時的轉換能力。

IQE 指的是照光時被收集到的載子數目與入射進入太陽能電池的光子數目比值，公式如下：

$$IQE = \frac{\text{被收集到的載子數}}{\text{入射進入的光子數目}} = EQE / (1 - R - T) \quad 2-28$$

上式 R 為反射率、T 為穿透率。IQE 撇除了元件表面照程的反射效應以及光的穿透效應，因此，可以藉由 IQE 來了解元件內部實際的光轉電能力。

2-4 表面電場以及背電場效應(Front surface Field, FSF; Back surface field, BSF)[58]

在此用一般的 p-n 接面太陽能電池(其能階型態如圖 2-8)與 P⁺/n⁻/n⁺(其能階型態如圖 2-9)將原本 p/n 階面的 p 層改成了 p⁺以及添加了 n⁺用以達到 FSF 和 BSF 的效果。圖 2-9 可以發現 p⁺/n⁻界面的電場相對於相對於單純 p-n 接面的電場($q\Psi_{bi}$)提升了，而電場的提升可以增加電子-電洞對的分離速度，減少電子-電洞的複合機率，因此，元件的光電流會增加，並且由圖 2-6 可以得知:

$$q\phi_{Bn} = q\Psi_{bi} + q\phi_n \quad 2-29$$

所以電場上升，Schottky barrier 也會提高，如此一來，V_{oc} 也會上升，因此 FSF 為提高 V_{oc} 以及光電流。

而在 n⁻/n⁺多了一個少數載子的位障，這可以減少漏電流的產生，藉此，可以增加元件的光電流，另外這個位障的產生也會增加 V_{bi}，因此，BSF 對於 V_{oc} 也會有些許的提升。

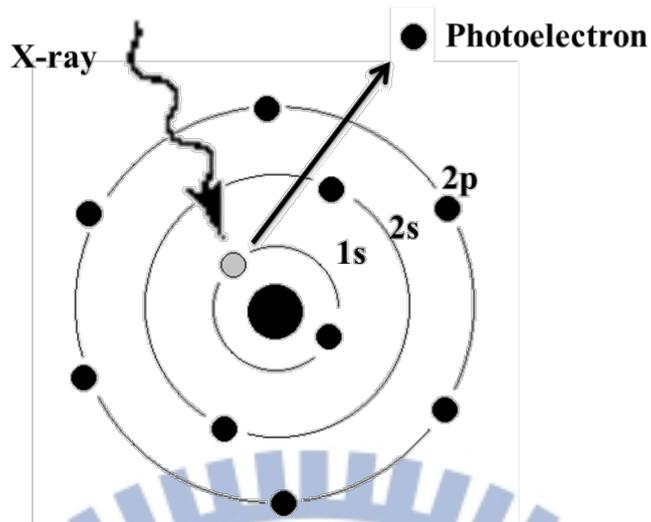


圖 2-1 XPS 原理示意圖

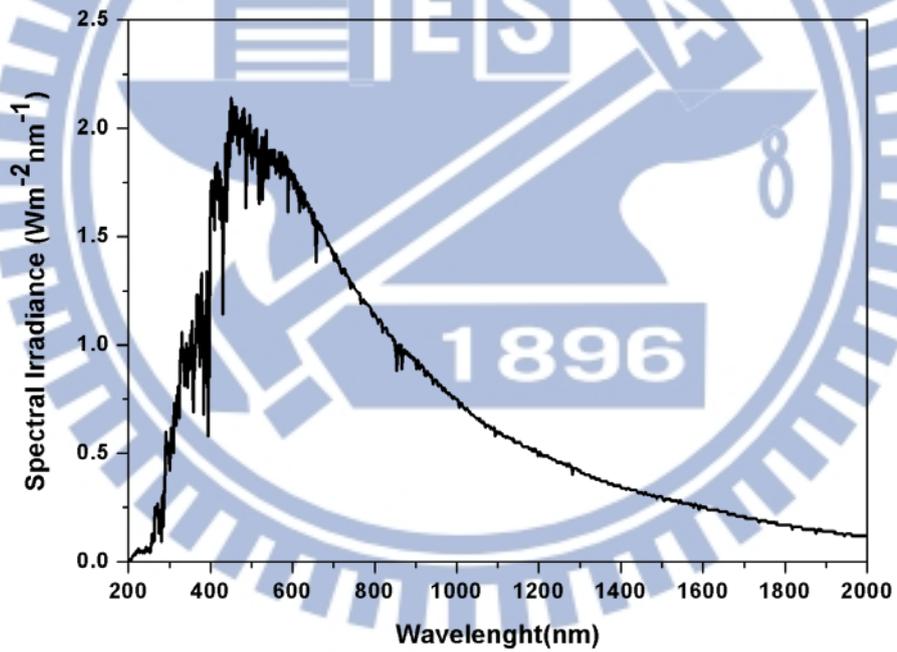


圖 2-2 AM0 的太陽能輻射光譜

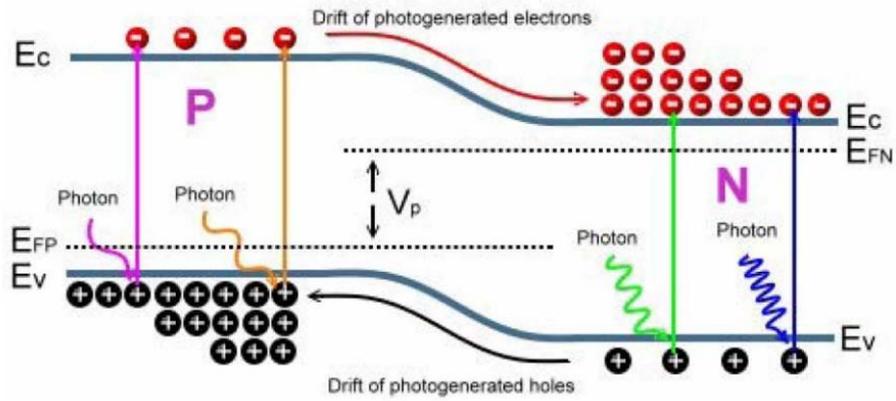


圖 2-3 太陽能電池 p-n 接面電子電動流向

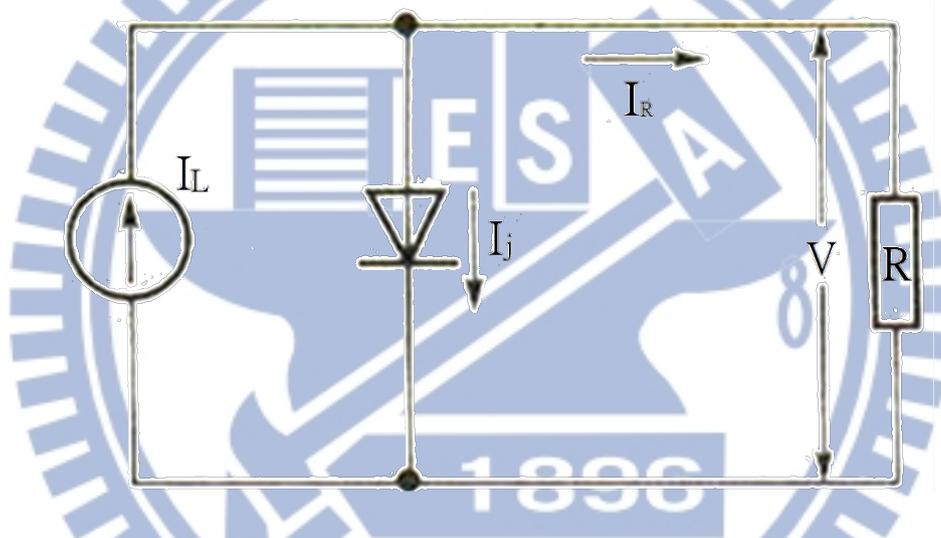


圖 2-4 理想太陽能電池之等效電路圖

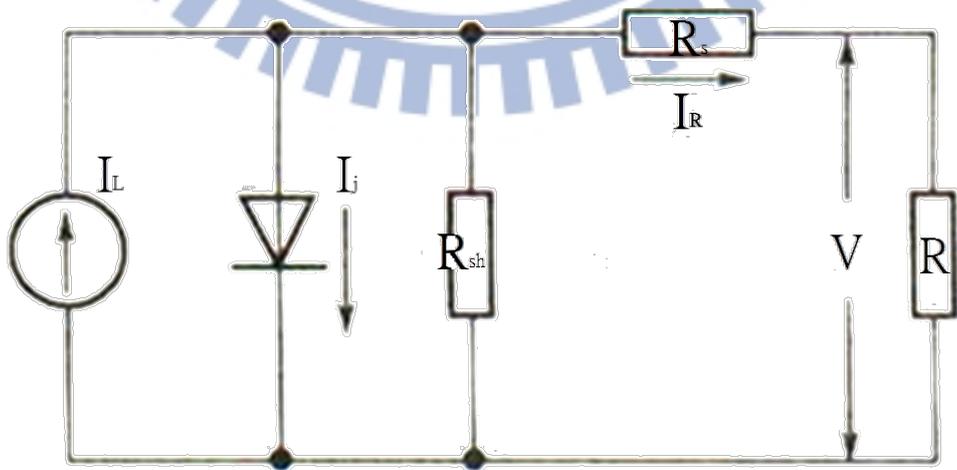


圖 2-5 太陽能電池實際等效電路圖

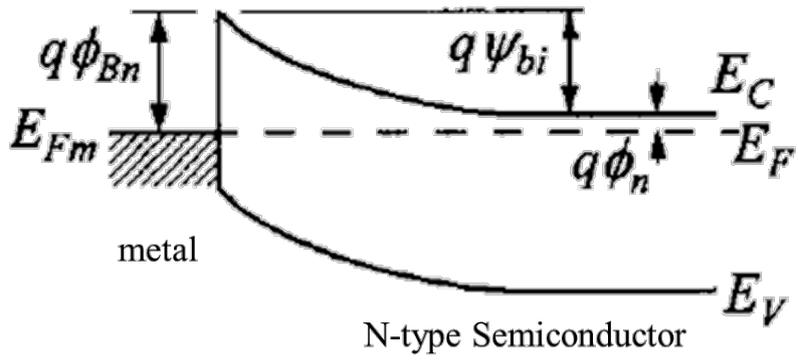


圖 2-6 金屬-半導體接觸能帶

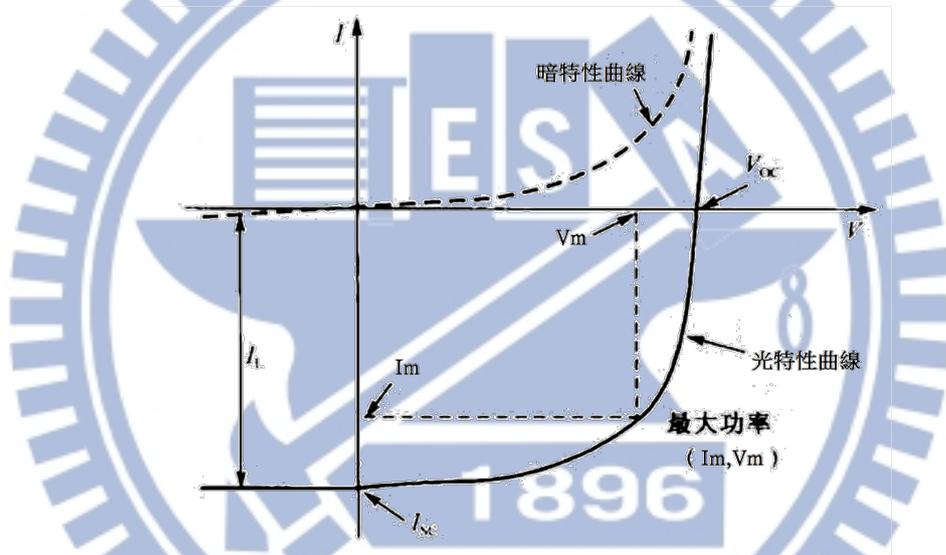


圖 2-7 太陽能電池伏安曲線圖

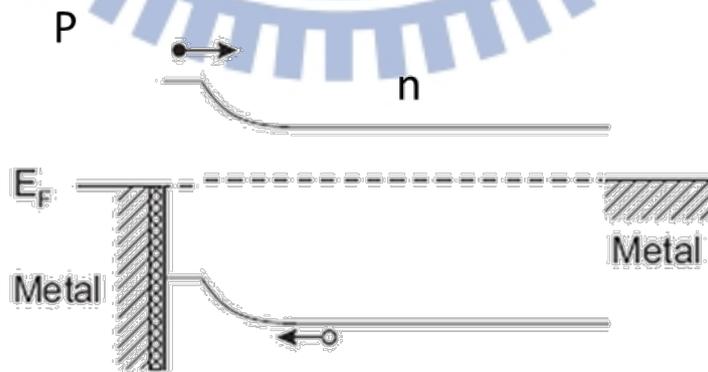


圖 2-8 P-N 接面能接圖

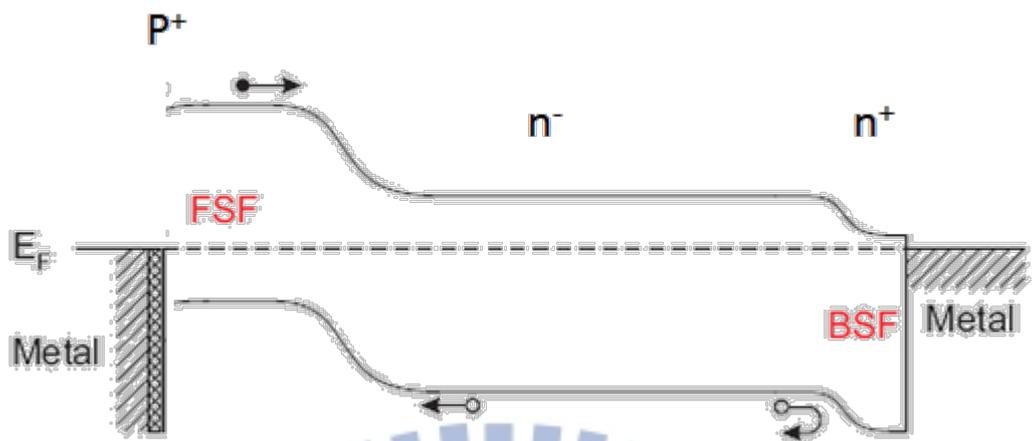


圖 2-9 P⁺/n⁻/n⁺接面能接圖



第三章 實驗方法

3-1 PEDOT:PSS/Si 介面探討:

3-1-1 基板準備與清洗:

本實驗使用 n 型(100)的矽晶圓，其電阻值為 1-10 Ω -cm。並利用鑽石刀將矽晶圓切成 1*1cm² 的破片，以方便之後的製程

由於晶圓表面暴露在大氣以及經由切割，會導致表面產生原生氧化物、附著微粒子以及汙染物，由於微粒子以及汙染源會造成後續旋轉塗佈時塗佈不均以及會對元件造成缺陷，因此，必須將破片清洗一番。清洗基板有五個步驟如下：

1. 先藉由 RCA clean 將表面的原生氧化物去除。
2. 在旋轉塗佈前，將基板放入裝有丙酮(acetone)溶液燒杯中，並利用超音波震盪器震盪 1 分鐘，將表面的有機物質以及微小粒子去除乾淨。
3. 將基板放入裝有異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)的燒杯中，並利用超音波震盪器震盪 1 分鐘，將破片表面殘餘的丙酮洗淨。
4. 利用去離子水(deionized water, DI water)將基板表面的異丙醇沖洗帶走。
5. 最後，利用氮氣槍將基板表面殘留的水分去除。

藉由以上步驟將基板清洗乾淨。

3-1-2 PEDOT:PSS 膜的旋轉塗佈以及製備

將潔淨好的矽晶圓經由丙酮、異丙酮，將表面的有機物質去除進一步潔淨表面。之後，將矽晶圓放入去離子水中，讓其在表面長一層二氧化矽層，並利用旋轉塗佈將 PEDOT:PSS 旋塗到矽晶圓表面。藥品所使用的 PEDOT:PSS 是 Clevios PH1000。

在此，將分別使用純 PEDOT:PSS 搭配轉速 3000 r.m.p./30 sec 以及 PEDOT:PSS:H₂O 1:1 搭配轉速 6000 r.m.p./30 sec。旋轉塗佈完之後，將其放在加熱板(hot plate)上，並在溫度 120 °C 下軟烤十分鐘。並且分別得到 PEDOT:PSS 膜厚為 232.6 nm(以下簡稱 B 樣品) 以及 12.3 nm(以下簡稱 L 樣品)，如表 3-1 所示

3-1-3 XPS 量測:

樣品 B，將進行一般的 XPS 量測，這裡一般指的是量測時，偵測器跟樣品角度夾角為 45 度。並且由於樣品 B 的 PEDOT/PSS 膜厚為 232.6 nm，因此，訊號基本上為單純的 PEDOT:PSS 塊材的訊號為主。

樣品 L，將對其進行變角度量測實驗，我們的偵測器與樣品角度分別有 30 度、45 度以及 60 度，如圖(3-1)所示。

由於偵測器與樣品夾角的角度越大，所偵測到的訊號來源會相對較深；而偵測器與樣品夾角的角度越小，其偵測器所獲的的訊號來源

會相對較淺。因此，可以藉由不同的角度量測，來分辨界面的化學特性。

樣品 L 的 PEDOT:PSS 的膜厚只有 12.3 nm，因此當偵測器夾角為 30 度時，相對的可以得到較多 PEDOT:PSS 膜內的訊號而 PEDOT:PSS 與矽晶圓界面的訊號則相對較少；而偵測器夾角為 60 度時，則相對得到較多 PEDOT:PSS 與矽晶圓界面的訊號。藉此，我們可以瞭解 PEDOT:PSS 與矽晶圓界面的化學特性。

而樣品 B 與樣品 L 實驗將分別對其量測 C(1s)、S(2p)、Si(2p) 的 XPS。

3-1-4 計算設定:

由於，樣品本身含有的氧元素過於複雜，很難藉由 XPS 幫助了解 PEDOT 和二氧化矽的氧之間的關係，因此，希望藉由理論計算的方式幫助我們了解 PEDOT 和二氧化矽的氧之間的影響。

所先，先利用免費的 Avogadro 軟體產生只有兩個(3,4-ethylene dioxythiophene)單體連接的結構，之後，利用 Gaussian 09 軟體搭配使用 B3LYP/6-31G(d,p)對這個化合物進行結構的最佳化，結果如圖

3-2。

由於 PEDOT 的單體聚合是藉由 C5 和 C8 連接 EDOT 的單體所合而成的，所以，將圖二上 H9 和 H10 這兩個氫原子去除，並且，設

定 C5 和 C8 的向量為 translation vector 進行週期性邊界條件(Periodic Boundary Conditions, PBC)運算，運算時同樣使用 Gaussian 09 軟體搭配 B3LYP/6-31G(d,p)。之後，將得到結構交由交通大學電子所林炯源老師實驗室利用 VASP 進行後續計算。

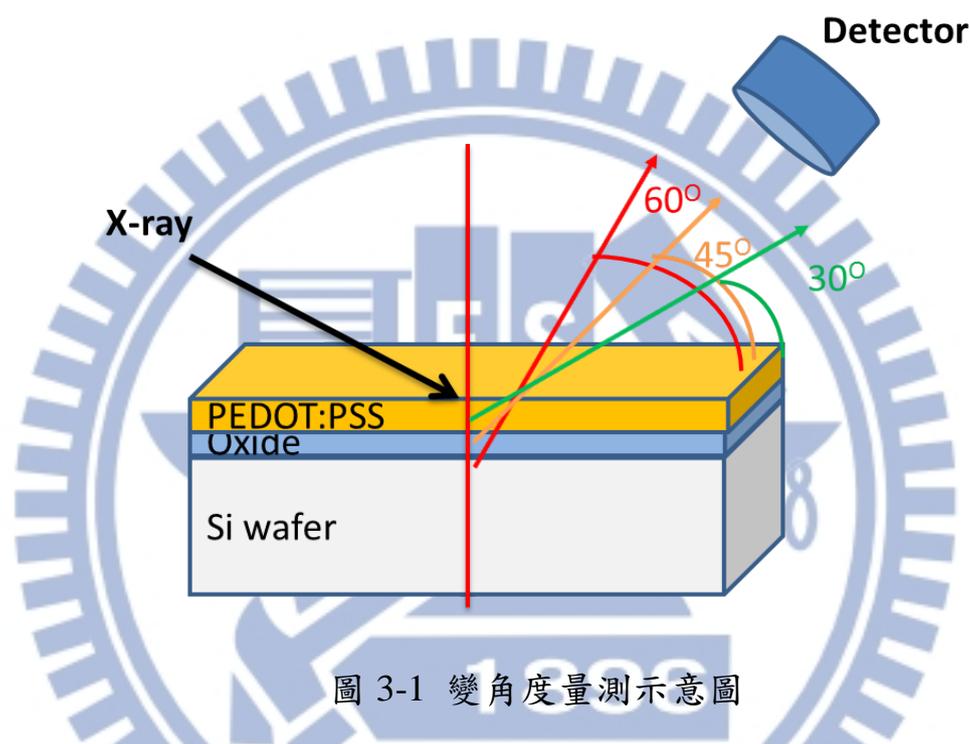


圖 3-1 變角度量測示意圖

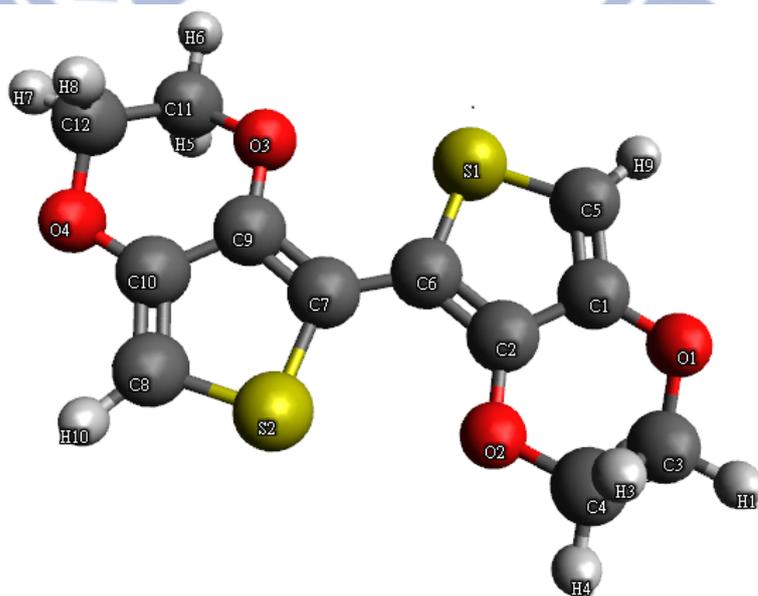


圖 3-2 兩個 EDOT 單體使用 B3LYP/6-31G(d,p)最佳化的結構

表 3-1 樣品 B、L 個別 PEDOT:PSS 旋塗參數以及 PEDOT:PSS 膜厚

Sample	PEDOT/PSS:DI	r.p.m.	Thickness (nm)
B	Pure	3000	232.6
L	1:1	6000	12.3



3-2 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池:

3-2-1 元件材料

本論文中將使用到三種不同的 GaAs 晶圓:

1. 雜參濃度為 10^{16} cm^{-3} 的 n-type GaAs(100)(購至智林企業股份有限公司), 其製作而成的太陽能電池元件以 Sample A 代稱。
2. 在雜參濃度為 10^{18} cm^{-3} 的 n-type GaAs(100) (購至智林企業股份有限公司)上利用 MBE(Molecular Beam Epitaxy,分子束磊晶)長一層厚度為 $3\mu\text{m}$ 雜參濃度為 $3*10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的 n-type GaAs(100)(請電子所林建宏博士長), 其製作而成的太陽能電池元件以 Sample B 代稱。
3. 在雜參濃度為 10^{18} cm^{-3} 的 n-type GaAs(100)晶圓(購至智林企業股份有限公司)上利用 MBE 長一層厚度為 $3\mu\text{m}$ 雜參濃度為 $3*10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的 n-type GaAs(100), 並在此層上在長一層厚度為 10 nm 雜參濃度為 10^{19} cm^{-3} 的 p-type GaAs(100)(請電子所林建宏博士長), 其製作而成的太陽能電池元件以 Sample C 代稱。

而我們使用的 PEDOT:PSS 的溶液為 PEDOT:PSS(Clevios PH1000)添加 5% Dimethyl sulfoxide(Sigma-Aldrich) 。

3-2-2 基板準備與清洗:

利用鑽石刀將 GaAs 晶圓切成 $1*1\text{cm}^2$ 的破片, 以方便之後的製程

由於晶圓表面暴露在大氣以及經由切割，會導致表面產生原生氧化物、附著微粒子以及汙染物，由於微粒子以及汙染源會造成後續旋轉塗佈時塗佈不均以及會對元件造成缺陷，因此，我們必須將破片清洗一番。清洗基板有五個步驟如下：

1. 先藉由 30% $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:3 將表面的原生氧化物去除。
2. 在旋轉塗佈前，將基板放入裝有丙酮(acetone)溶液燒杯中，並利用超音波震盪器震盪 1 分鐘，將表面的有機物質以及微小粒子去除乾淨。
3. 將基板放入裝有異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)的燒杯中，並利用超音波震盪器震盪 1 分鐘，將破片表面殘餘的丙酮洗淨。
4. 利用去離子水(deionized water, DI water)將基板表面的異丙醇沖洗帶走。
5. 最後，利用氮氣槍將基板表面殘留的水分去除。

藉由以上步驟將基板清洗乾淨。

3-2-3 元件製作流程:

1. 將清潔好的 GaAs 利用電子槍蒸鍍上 Ni(300nm)、Ge(500nm)以及 Au(2000nm)當為背電極。
2. 利用 RTA(Rapid Thermal Annealing)方法將背電極退火(420 °C/35s)，使電極成為歐姆接觸(ohmic contact)。

3. 在旋轉塗佈前會再利用上述清洗方式再清洗過。
4. 將 PEDOT:PSS 溶液滴滿整個 GaAs 破片表面並靜置(整個過程為 30s)，而旋轉塗佈參數分別有兩段，第一段 500 r.p.m./5s，第二段為 3000 r.p.m./25s。
5. 將塗佈好的 GaAs 破片放置 hot plane 上並在 125 °C 下烤 10 分鐘。
6. 以熱蒸鍍機在 10^{-6} torr 環境下蒸鍍上 Au(60nm)即製作完成。

元件示意圖如下：

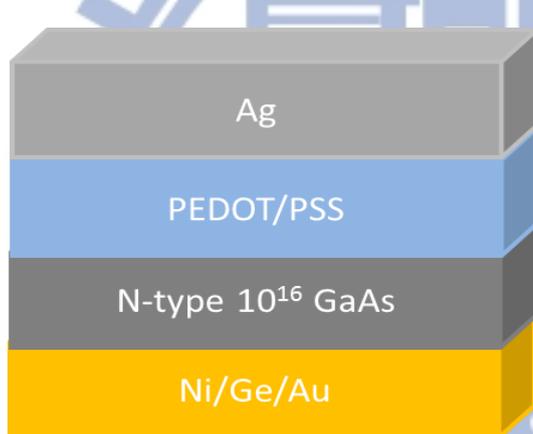


圖 3-3 Sample A 元件示意圖

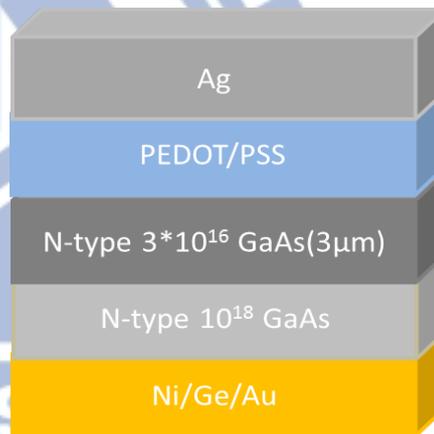


圖 3-4 Sample B 元件示意圖

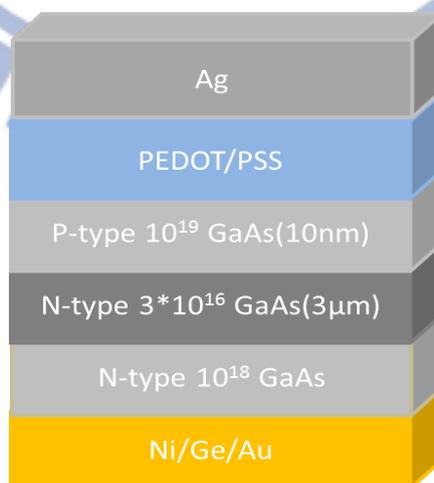


圖 3-5 Sample C 元件示意圖

3-3 量測儀器：

XPS 儀器：

將樣品利用 X 光光子電子能譜儀來了解樣品表面元素、價態、元素摻雜和鍵結。X 光光子電子能譜儀使用 X 光源為掃描式單光器 (Scanning monochromated) Al anode，使用 Mg 靶的 $K\alpha$ 光束，而儀器操作功率為 250W。操作時試片溫度可同控在 $-120^{\circ}\text{C} \sim +250^{\circ}\text{C}$ 內，真空度可低於 5×10^{-10} Torr，實體照片如 3-6 圖。



圖 3-6 X 光光電子能譜儀

光學光譜儀

本實驗使用交通大學奈米科技中心的 U4100 Spectrophotometer 光譜儀，其光源為 W1 lamp(鹵素鎢燈)與 D2 lamp(氙燈)，光電倍增管 (UV/Vis)、恆溫冷卻式 Pbs(NIR)，60 mm 直徑積分球硫酸鋇鍍膜，可量測波長範圍 240 nm~2600 nm。



圖 3-7 U4100 光學光譜儀

在此我們藉由 U4100 光學光譜儀量測樣品的反射率反推成吸收率，因為，當我們鍍上背電極之後不會有穿透光。

太陽能電池外部量子入射效率分析機台

本實驗使用交通大學奈米科技中心的 QE-3000，光源為氙燈，偵測器為 Si (300~1100 nm)、InGaAs (850-1700 nm)、2 吋積分球，其可量測波長範圍 300 nm~2000 nm。

本實驗使用 QE-3000 來量測太陽能電池之外部量子效率，外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)是指在給定波長下，入射光子數目與電池元件輸出電子的數目之比值，主要受元件本身的特性

影響，如元件材料的吸收能帶、缺陷、雜質、元件的晶體組成及結構等相關。



圖 3-8 QE-3000 太陽能電池外部量子入射效率分析機台

原子力顯微鏡

本實驗使用交通大學奈米科技中心的 Dimension 3100，用來觀測 PEDOT/PSS 的膜厚。



圖 3-9 Dimension 3100 原子力顯微鏡

AFM 主要組成部分是一個頭上帶有一個用來掃描表面的尖細探針的微觀懸臂(Cantilever)。這種懸臂一般是由矽或氮化矽組成，懸臂大小通常介於數十至數百微米不等，懸臂上會有探針，最種稻的是探針之尖端的曲率半徑必須在奈米量級。當探針接觸到樣品表面時，懸臂上的探針頭會受到樣品表面的力進行彎曲產生偏移量，此彎曲會遵守虎克定律。而偏移量我們可以藉由照射懸臂上的雷射光束反射至光敏二極體陣列進而得到。

太陽能電池伏安曲線

本實驗使用交通大學陳登名老師實驗室的太陽光模擬元件量測系統，來量測太陽能電池之伏安曲線。日光模擬燈源為 1000 W 氙燈，波長範圍 350 nm~1100 nm，波長分佈符合 class A 分佈，電元電表採用 Keithley2440 及 USB GPIB 介面卡。



圖 3-10 太陽能模擬燈源與電性量測系統

蒸鍍系統

本實驗所使用的蒸鍍系統為奈米科技中心的熱阻式蒸鍍機以及單電子槍蒸鍍機，用來蒸鍍太陽能電池的電極。熱蒸鍍技術是利用高溫融化金屬靶材，靶材直接昇華到氣態。氣態原子或分子，因加溫會加速通過真空腔體，並因為接觸基板進而凝結沉積成薄膜。



圖 3-11 單電子槍蒸鍍機

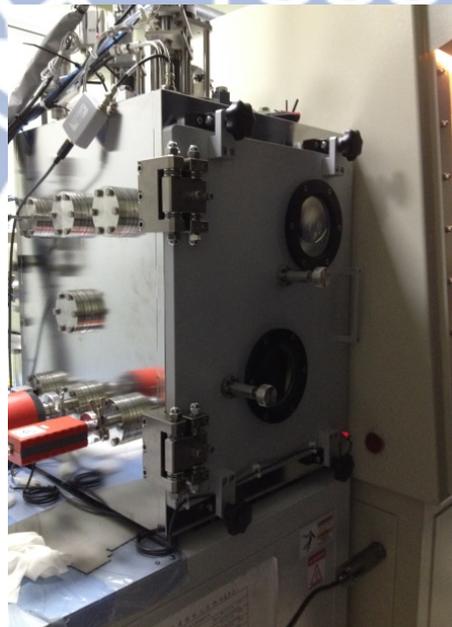


圖 3-12 熱阻絲蒸鍍機

第四章 結果與討論

4-1 PEDOT:PSS/Si 介面探討:

4-1-1 XPS 量測結果:

本實驗將樣品 B 以及樣品 L 進行 C(1s)、S(2p)以及 Si(2p)的 XPS 量測。樣品 B 只有量測偵測器與樣品為 45° 夾角的訊號，樣品 L 則量測偵測器與樣品為 30° 、 45° 以及 60° 夾角的訊號。另外，由於樣品 B 的 PEDOT:PSS 膜厚為 232.6 nm，因此，接收到的訊號主要為 PEDOT:PSS 本身的訊號，我們將其訊號對照樣品 L 變角度量測的結果，藉此了解 PEDOT:PSS 和基板介面的化學環境。

S(2p)光電子光譜的分析:

S(2p)光電子光譜的訊號是來自於 PEDOT:PSS 的硫原子訊號，因此，隨著偵測器和樣品的角度越大時，可以得到較多來自於 PEDOT:PSS 和基板介面的 PEDOT:PSS 訊號。

圖 4-1 為 S(2p)的光電子光譜，黑色峰是樣品 B 的結果，紅、藍、綠色峰分別是樣品 L 偵測角度為 30° 、 45° 以及 60° 夾角。S(2p)的光譜主要可以分成兩部分來看，較低能量(位於 163.5 eV 和 164.7 eV)的訊號峰其訊號來源來自於 PEDOT 上的硫原子訊號，它會分裂成兩個峰；較高能量的訊號峰(位於 167.8 eV)其訊號來源是 PSS 上的硫原子的訊號[63-66]。圖 4-1 的結果可以發現，樣品 L 變角度量測的結果和樣品

B 的結果一樣，訊號峰並沒有發生任何的位移，因此，認為位於介面上的 PEDOT:PSS 硫原子的化學環境並沒有發生改變。另外，樣品 L 結果也顯示出越接近介面處，PEDOT 與 PSS 的比值相對於在塊材高。

C(1s)光電子光譜分析

C(1s)光電子光譜的訊號是來自於 PEDOT:PSS 的碳原子訊號，因此，隨著偵測器和樣品的角度越大時，可以得到較多來自於 PEDOT:PSS 和基板介面的 PEDOT:PSS 訊號。

圖4-2為樣品B的C(1s)光電子光譜，藍色峰為PSS上苯環基團的碳原子(C-H)的訊號，其峰值為283.75 eV;綠色峰和粉紅色峰為PEDOT尚未飽合碳(C-S、C=C-O)的訊號，其分別代表未飽合碳接硫原子以及未飽和碳接上氧原子，其訊號分別坐落於284.29 eV以及285.15 eV；橘色峰訊號來源來自於PEDOT飽和碳(C-C-O)，其峰位置為285.82 eV；位於290.67 eV的峰訊號來自於 π - π^* shake-up。[63-66]

圖4-3為樣品L的C(1s)光電子光譜，其偵測角度為 30° ，其C-H、C-S、C=C-O、C-C-O訊號分別為283.75 eV、284.29 eV、285.15 eV以及285.82 eV，這和樣品B量測出來的結果是一致的。圖4-4為樣品L的C(1s)光電子光譜，其偵測角度為 45° ，C-H、C-S、C=C-O的訊號各別藍移到283.9 eV、284.42 eV以及285.41 eV，然而C-C-O的訊號還是維持在285.82 eV。

圖4-5為樣品L的C(1s)光電子光譜，其偵測角度為 60° ，其C-H、C-S、C=C-O的訊號藍移得更明顯，以位置各別坐落於283.96 eV、284.47 eV和285.47 eV，同樣的PEDOT的飽和碳訊號位子也沒有改變。

從S(2p)的光電子光譜也可以確認了偵測角度越大時可以得到較多PEDOT:PSS介面的訊號，另外，從樣品B和樣品L的到的C(1s)的光電子光譜可以發現，介面PEDOT:PSS的未飽合碳原子訊號藍移，然而飽和碳原子的訊號則沒有任何改變，因此，在此假設PEDOT上的未飽合碳原子接上了一個拉電子的基團，導致其訊號藍移。

Si(2p)光電子光譜分析

Si(2p)光電子的光譜訊號是來自於基板的，因此，當量測角度越小時，其訊號以基板和PEDOT:PSS介面的訊號為主。

圖4-6為樣品B的Si(2p)光電子光譜，只有一根位於101.88 eV的二氧化矽的矽原子訊號峰。圖4-7為樣品L的C(1s)光電子光譜，其偵測角度為 30° ，也只有一根位於101.88 eV的二氧化矽的訊號峰。圖4-8為樣品L的C(1s)光電子光譜，其偵測角度為 45° ，其訊號峰位於99.16 eV的是基板矽原子的訊號；另外，位於102.13 eV的訊號是二氧化矽的矽原子訊號。圖4-9為樣品L的C(1s)光電子光譜，其偵測角度為 60° ，其訊號峰位於99.16 eV的是基板矽原子的訊號；另外，位於102.31 eV的訊號是二氧化矽的矽原子訊號。[67-69]

由樣品B以及樣品L的訊號，可以確認，偵測角度越小其訊號較多來自於介面，因為，當偵測角度變大時，可以看到離介面較遠的基板的矽原子訊號。另外，越接近表面的二氧化矽的矽原子其訊號會紅移到101.88 eV，因此，我們認為表面的二氧化矽可能接上了一個推電子的基團，導致其訊號紅移

4-1-2 DFT 週期性計算結果

利用 Gaussian 09 進行 EDOT 的週期性結構最佳化結果如圖 4-10，C1-C7、C1-C2、C9-C10 鍵長分別為 1.383 Å、1.416 Å 以及 1.434 Å 和文獻的結果一致[70]。

另外，圖二為 PEDOT 週期性計算出來的分子軌域結果，可以看到 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital，最高填滿軌域)和 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital，最低未填滿軌域)其能階分別為-3.52 eV、-1.68 eV，其最低電子躍遷能量為 1.84 eV。而從 HOMO 跟 LUMO 的結果顯示，當 PEDOT 要進行化學反應時，最有可能發生反應的地方會是在 PEDOT 的未飽合碳原子上，這結果跟 XPS 的實驗結果一致。

4-1-3 VASP 計算結果

我們請交大電子所林烱源老師實驗室進行後續的計算，他們建立

了一個 Si 的(100)晶格的結構，而表面的 Si 則接上了氫原子，並將部分的氫原子替換成了氧原子，用這種方式進行模擬，去了解 PEDOT 和二氧化矽的氧原子的關係。

圖 4-12 為計算結果的俯視圖，圖 4-13、圖 4-14 分別為計算結果的側視圖，從結果顯示我們可以發現 PEDOT 的未飽合碳會和氧原子進行反應。

4-1-4 小結:

由樣品B和樣品L的S(2p)和Si(2p)光譜，可以用來確認變角度量測時，其訊號是否來自於介面。然而，從S(2p)光譜我們可以發現，相對於PEDOT:PSS塊材，越接近介面PEDOT:PSS的比值明顯變多。

C(1s)的光電子光譜，我們會發現介面上的PEDOT未飽合碳原子其化學環境發生改變，訊號發生藍移，再藉由Si(2p)的光電子光譜分析，會發現介面上的二氧化矽的矽原子發生紅移。在此我們可以推斷出PEDOT的未飽合碳可能接上了二氧化矽的矽原子。另外，理論計算結果顯示PEDOT發生化學反應時反應位子會在PEDOT的未飽合碳原子上，這和XPS的結果一致。

而藉由XPS和計算結果我們可以知道PEDOT的未飽合碳原子可能會和二氧化矽的矽原子或氧原子進行反應。

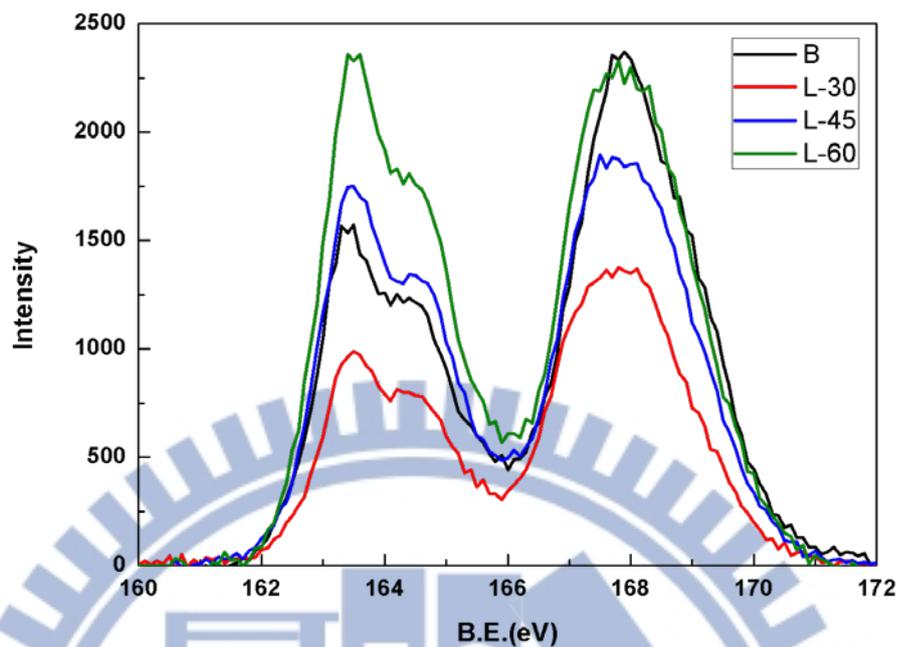


圖 4-1 樣品 B 和樣品 L 的 S(2p)光電子光譜

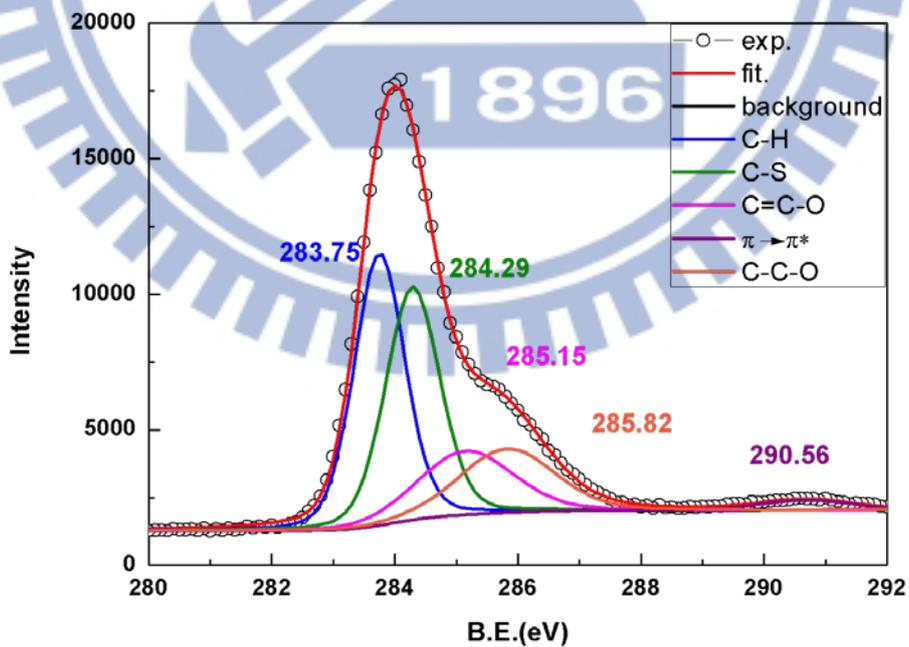


圖4-2 樣品B的C(1s)光電子光

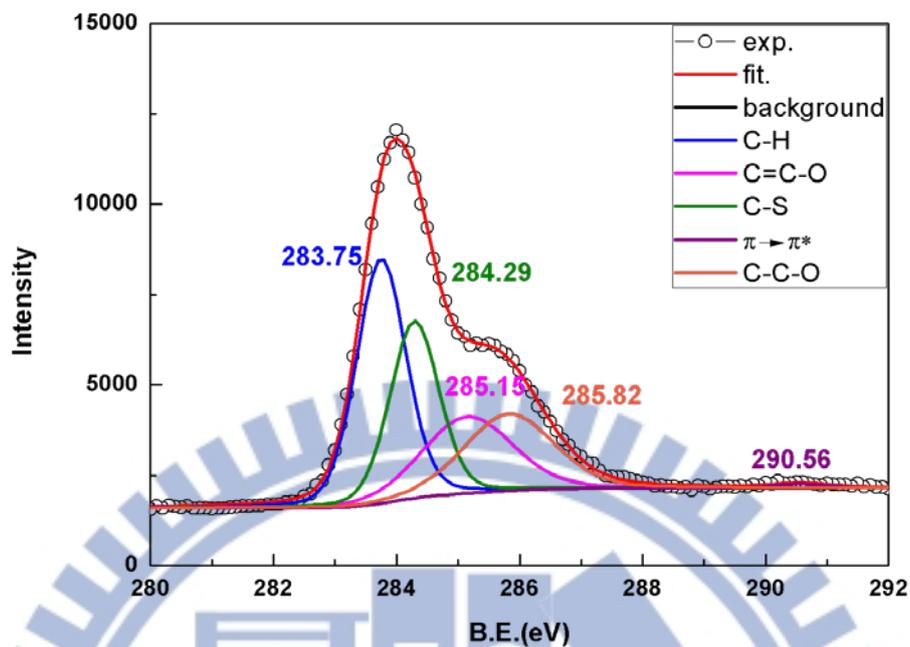


圖4-3 樣品L偵測角度為 30° 的C(1s)光電子光譜

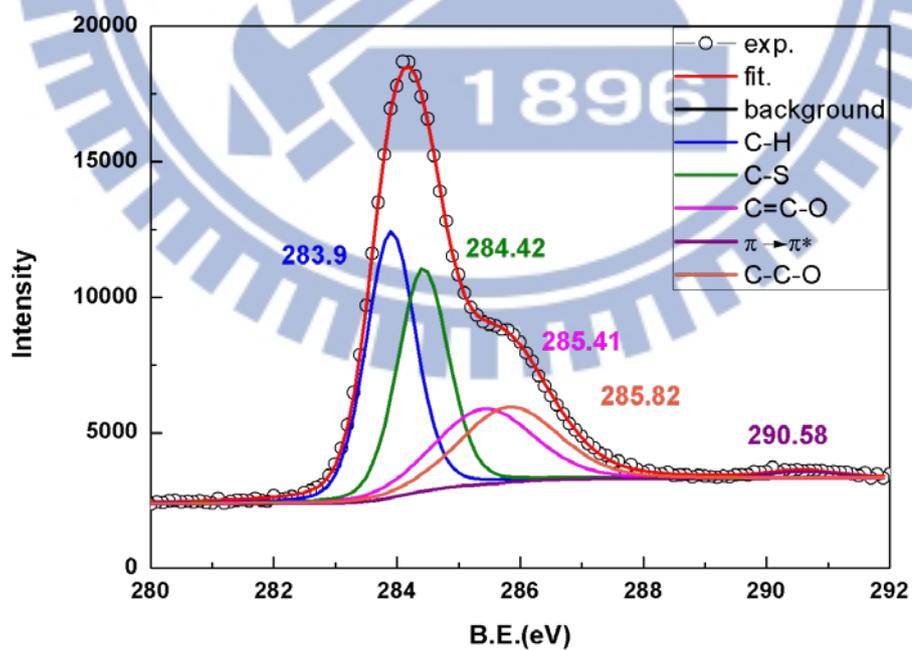


圖4-4 樣品L偵測角度為 45° 的C(1s)光電子光譜

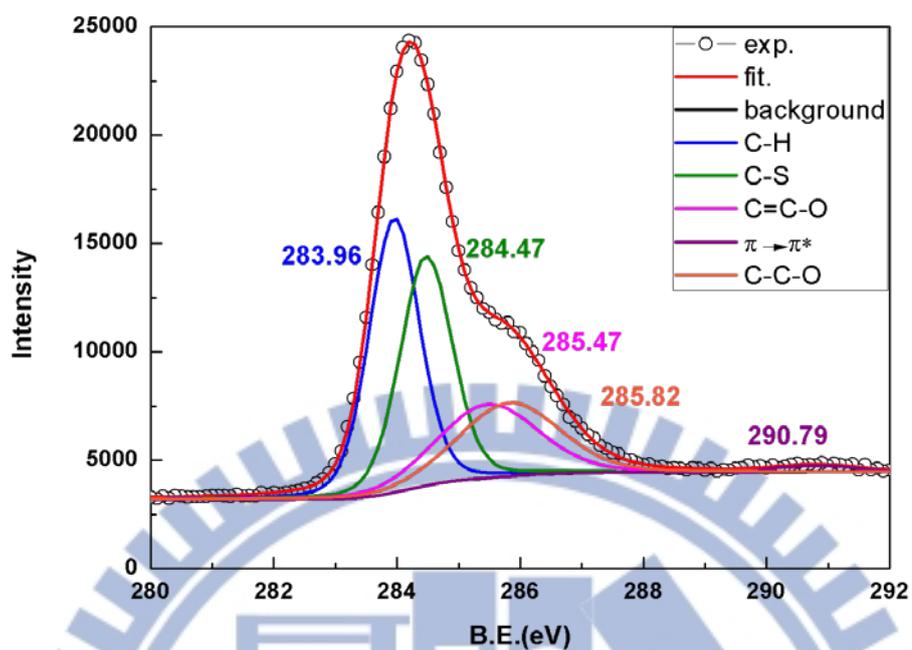


圖4-5 樣品L偵測角度為60°的C(1s)光電子光譜

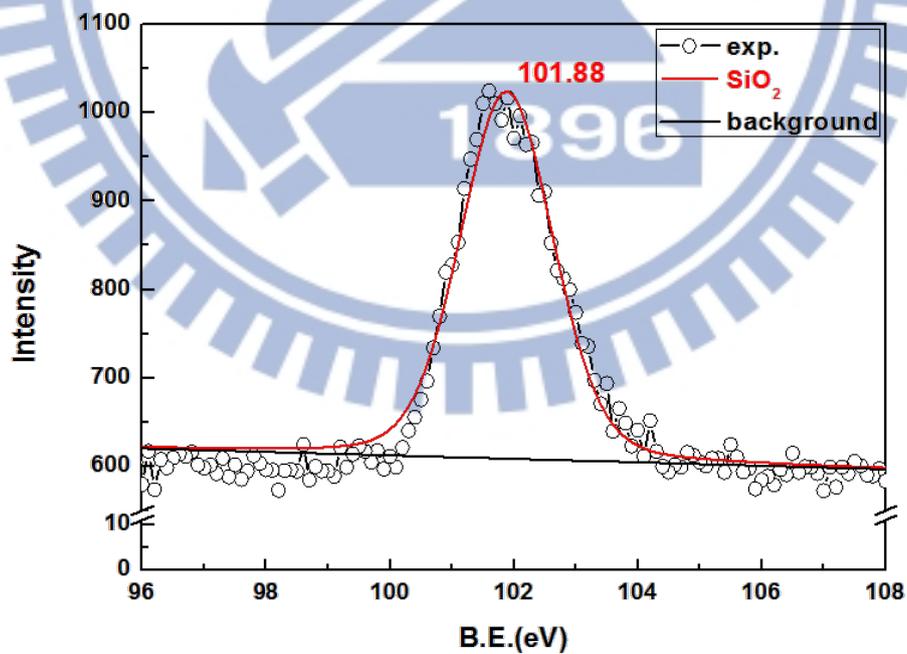


圖4-6 樣品B的Si(2p)光電子光譜

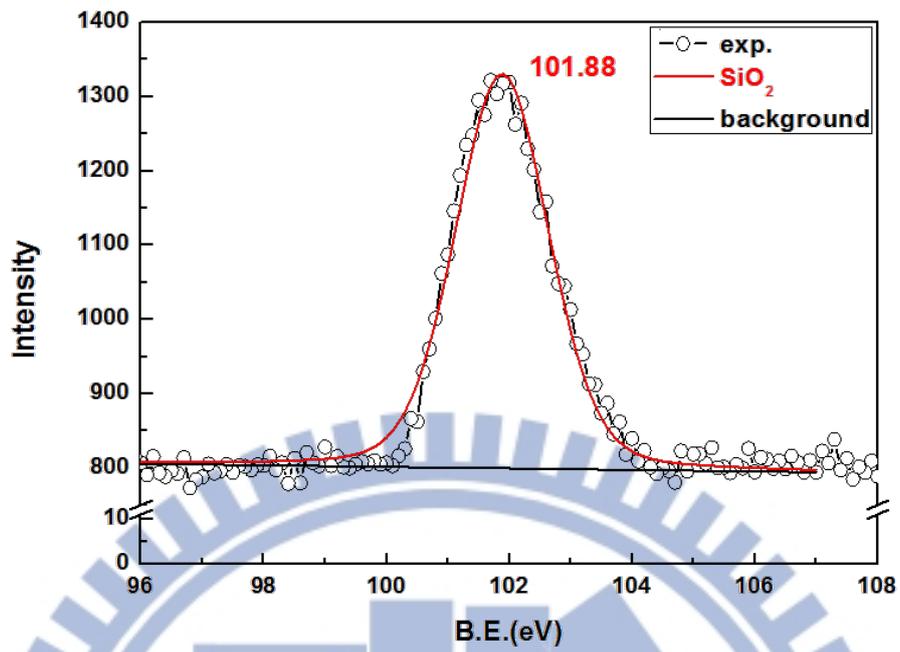


圖4-7 樣品L偵測角度為30°的Si(2p)光電子光譜

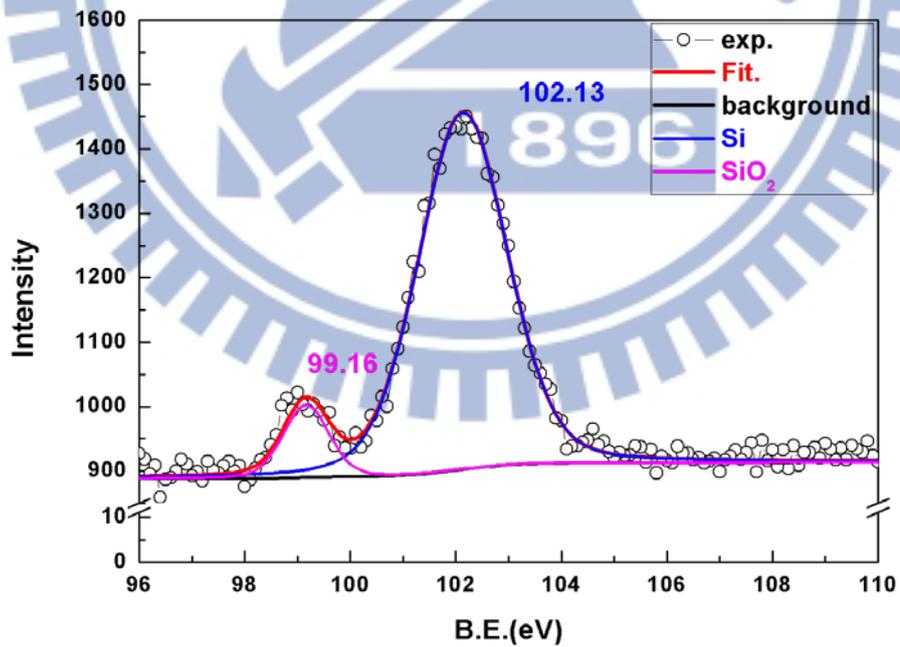


圖4-8 樣品L偵測角度為45°的Si(2p)光電子光譜

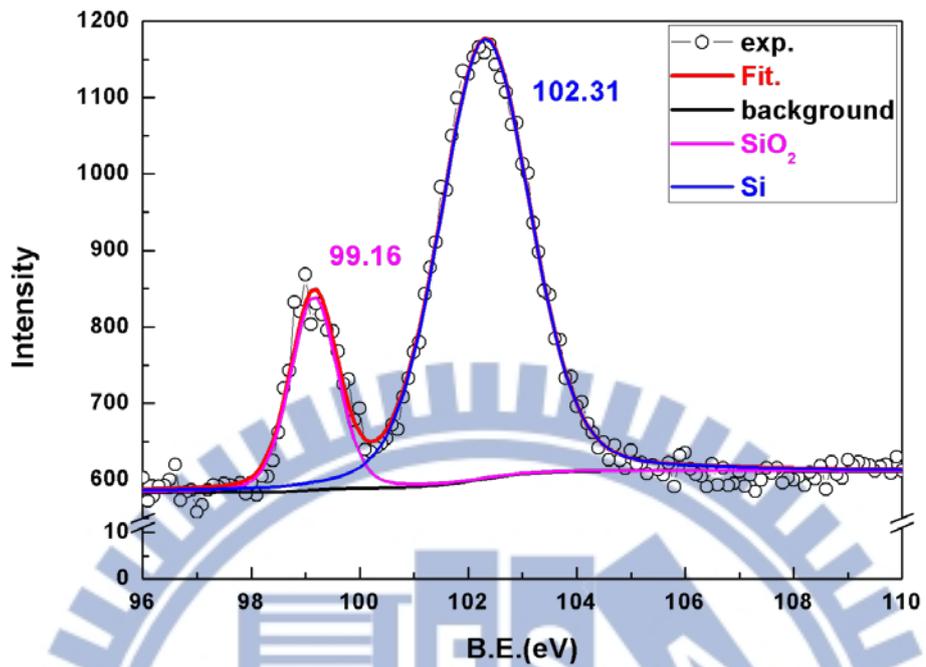


圖4-9 樣品L偵測角度為60°的Si(2p)光電子光譜

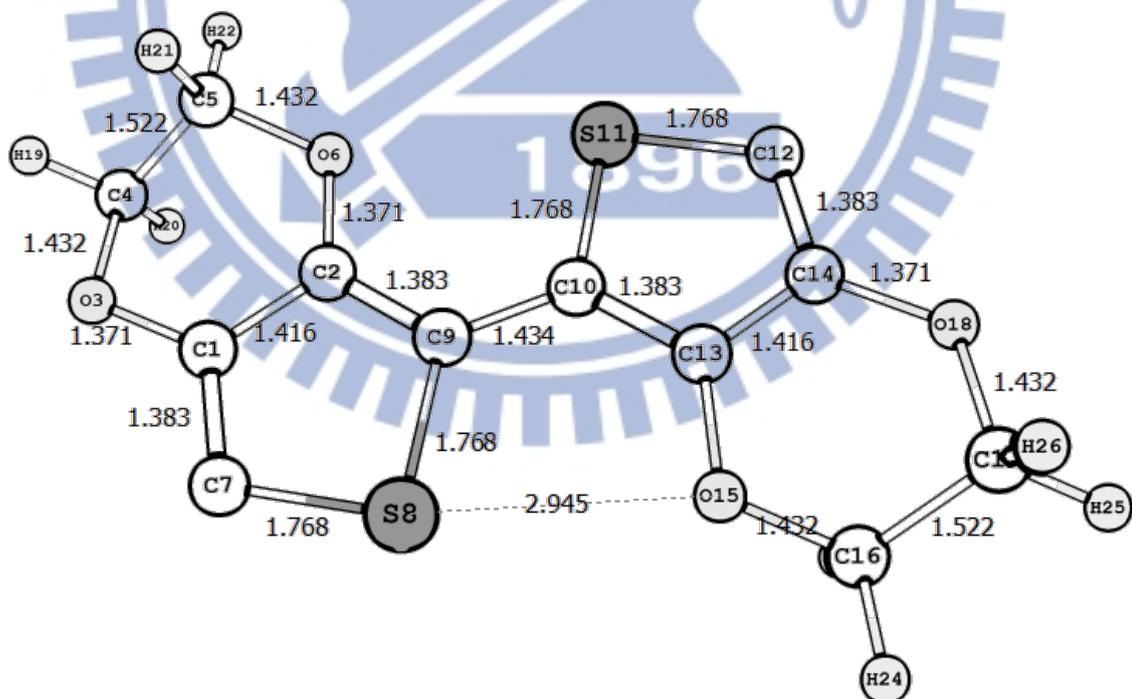


圖 4-10 PEDOT 最佳化後的結構

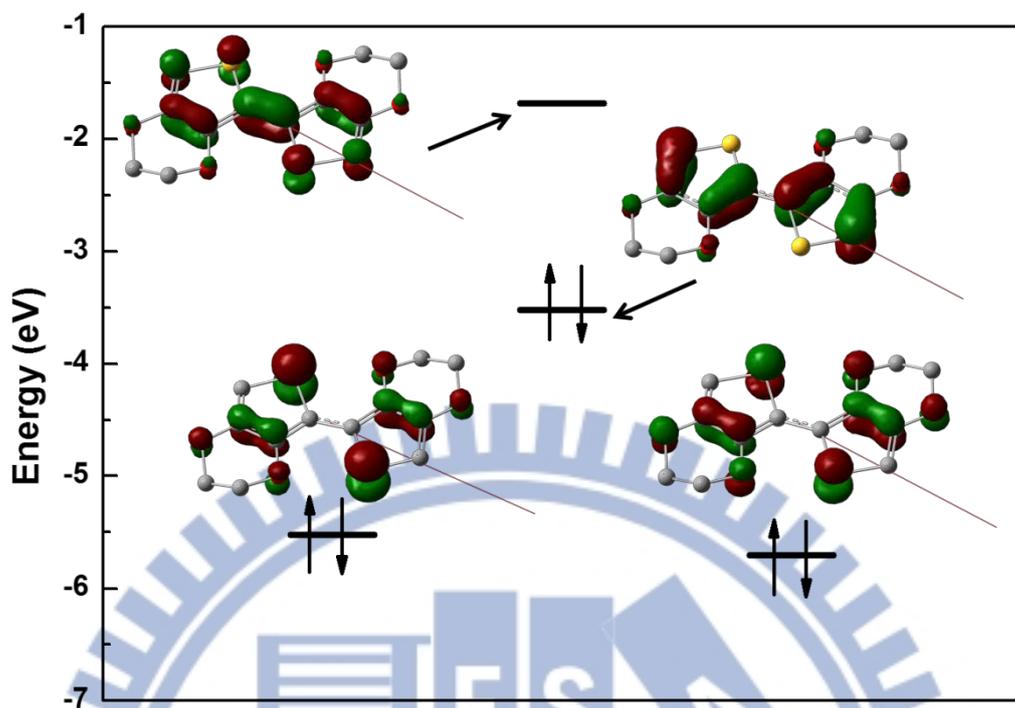


圖 4-11 PEDOT 的 HOMO 跟 LUMO

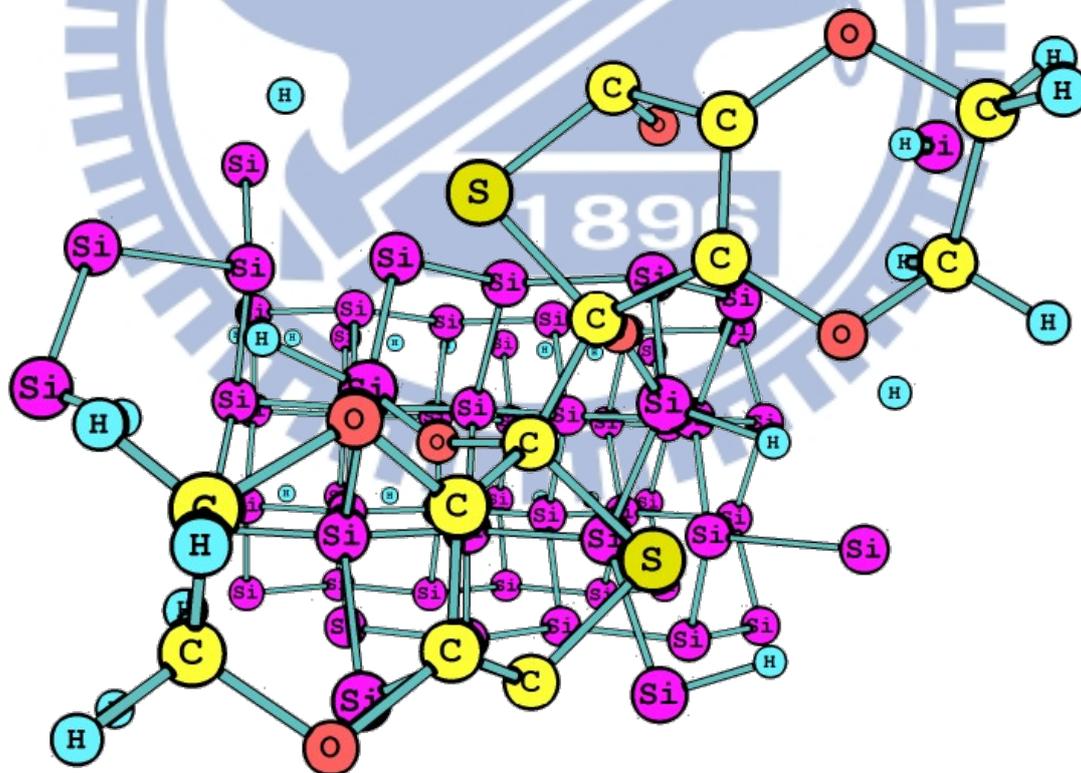


圖 4-12 PEDOT 俯視圖

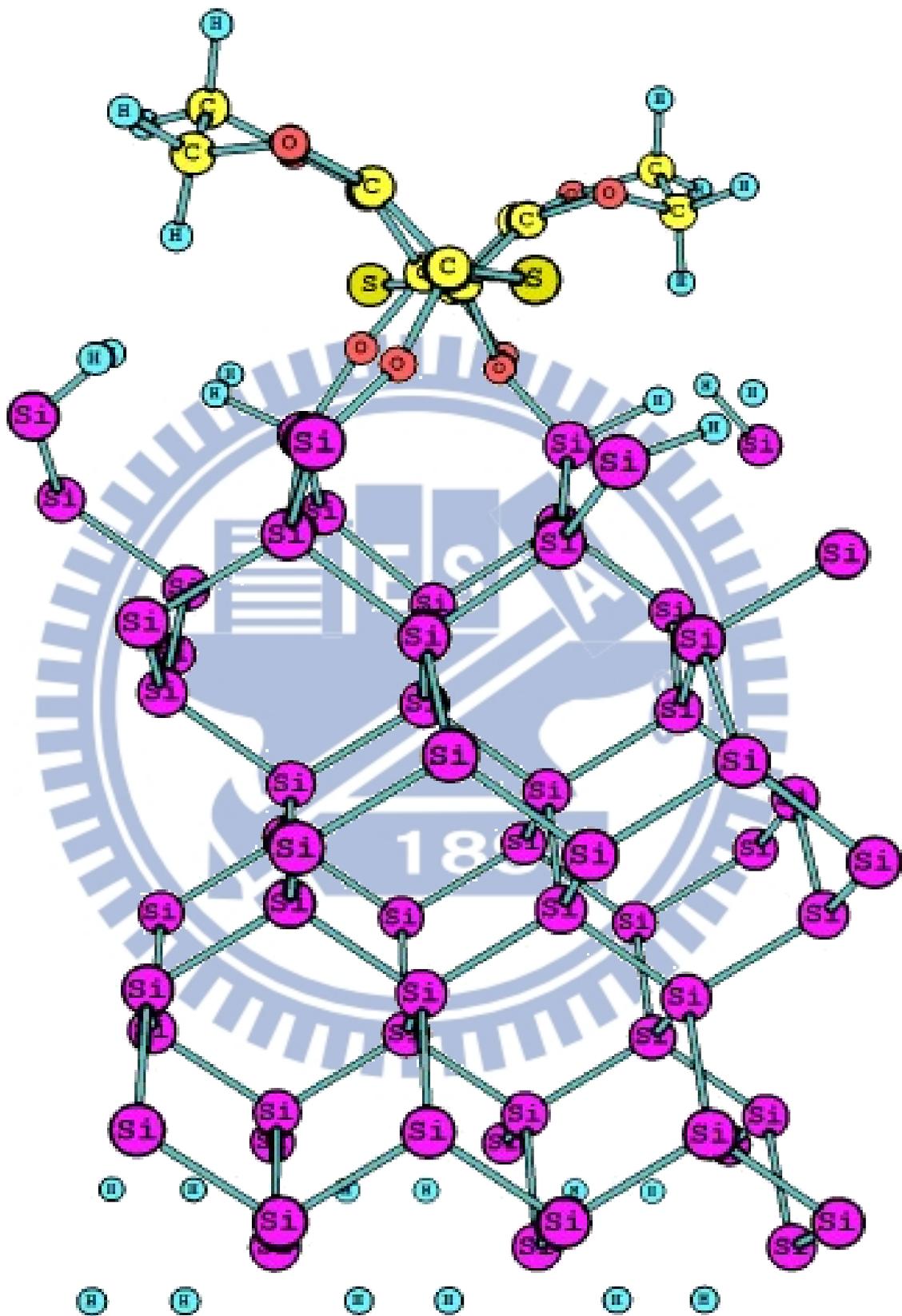


圖 4-13 PEDOT 側視圖-1

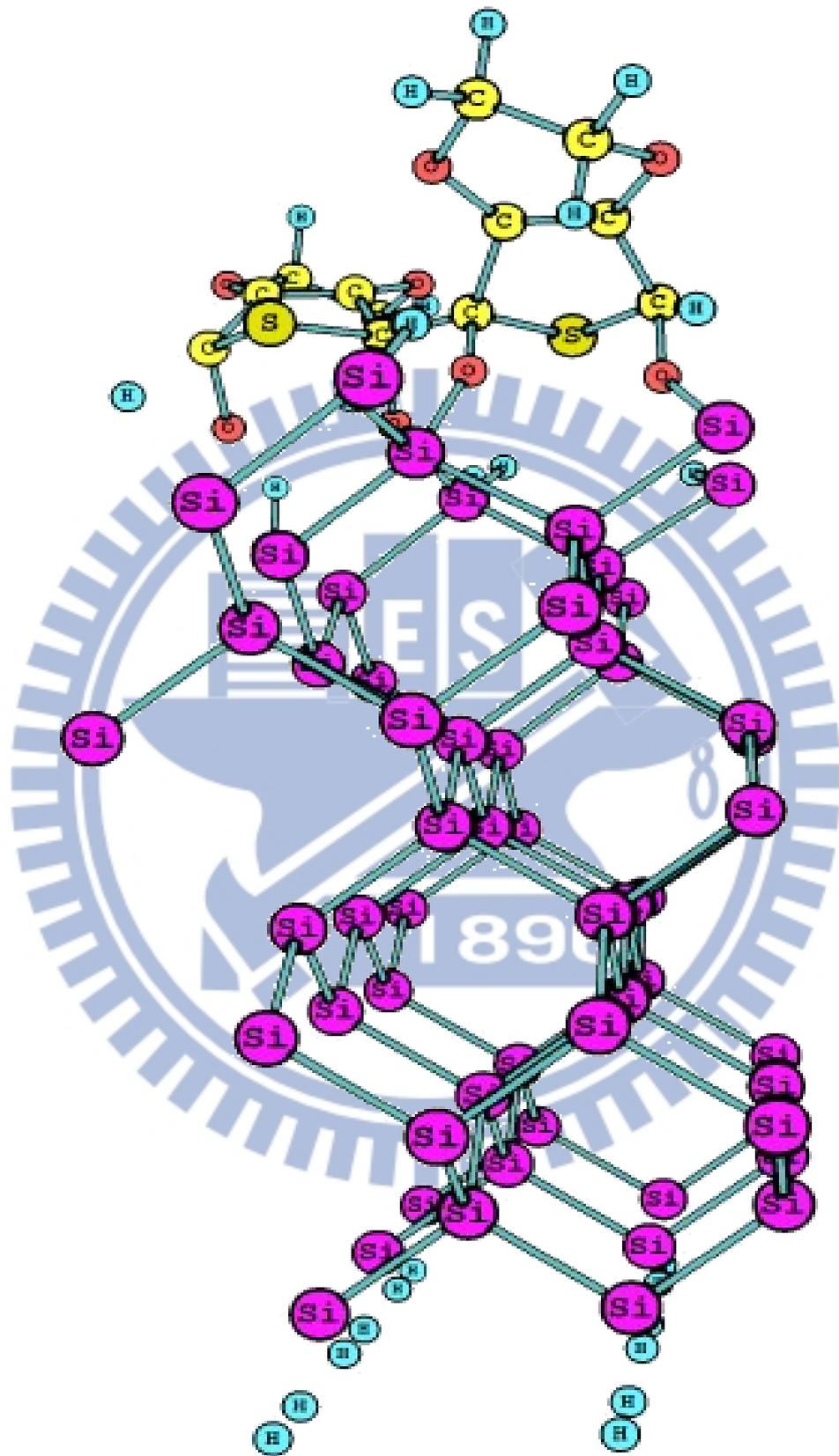


圖 4-14 PEDOT 側視圖-2

4-2 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池:

在此，本論文將針對三種樣品進行討論:

- Sample A:將購買來 n-type 雜參濃度 10^{16} cm^{-3} 的 GaAs 製作成元件
- Sample B:利用 BSF 的方法在 n-type 雜參濃度為 10^{16} cm^{-3} 層後面有一層 n-type 重雜參的 n-GaAs 製成元件
- Sample C:利用 FSF 以及 BSF 的方法在 10^{16} cm^{-3} 層前面有一層 p-type 重雜參以及在後面有一層 n-type 重雜參的 GaAs 製成元件

元件示意圖如圖 3-3、圖 3-4 以及圖 3-5:

4-2-1 二次離子質譜儀結果:

為了確定 MBE 長出來的濃度是實驗所需要的，可以利用二次離子質譜儀對 sample C 的基板進行 Si 縱深濃度偵測，結果如圖 4-15 顯示，矽元素濃度介於 $5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 之間，這濃度跟實驗所想要的雜參濃度為 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 相近。

4-2-2 能量圖計算

在此利用 Simwindows 計算出能帶圖的理論值[58,70]；部分文獻提到可以將 PEDOT:PSS 和 Si 界面視為是 Schottky junction[10,31-35]，因此，PEDOT:PSS 和 GaAs 界面也可看作是 Schottky junction。

進行 Simwindows 計算前，必須先算出金屬-GaAs 的蕭特基位障

(Schottky Barrier, $q\phi_{Bn0}$), 再將它帶入進行計算；而如何計算金屬-GaAs 的蕭特基位障, 可由文獻圖 4-16[58,71]不同金屬-GaAs 的 $q\phi_{Bn0}$, 可以得出:

$$q\phi_{Bn0}(\text{GaAs}) \cong 0.07\phi_m + 0.51 \text{ eV} \quad 4-1$$

ϕ_m 為金屬的功函數, 因此, 將 PEDOT:PSS 的功函數為 5 eV[71] 帶入 4-1 計算出 PEDOT:PSS/GaAs 界面的 Schottky Barrier 值為 0.86 eV。

圖 4-17 為 Sample A 的能階計算圖其 Schottky Barrier 值為 0.86 eV, 而 V_{bi} 為 0.74 eV。圖 4-18, 為 Sample B 的能階計算圖, 其 Schottky Barrier 值為 0.86 eV, 而相較於 Sample A, V_{bi} 提升到 0.79 eV, 由於 V_{bi} 的上升, 可以預期 Sample B 的 V_{oc} 也會有提升[62], 而空乏區大小為 0.34 μm , 另外, 可以注意到離 PEDTO:PSS 3 μm 處有一個少數載子的位障 0.11 eV, 這是因為有一層 n-type 10^{18} GaAs 所產生的 BSF, 這可以減少了漏電流的產生, 因此, 會增加 J_{sc} 。

圖 4-19, 為 Sample C 的能階計算圖, 相對於 Sample B, 一樣在離 PEDTO:PSS 3 μm 處有少數載子的位障 0.11 eV, 而 Schottky Barrier 從 0.86 eV 提升到 1.34 eV, 這是因為有一層 10 nm 的 p-type 10^{19} GaAs 造成 FSF 的結果, 由於 Schottky barrier 上升 V_{oc} 也會跟著上升; 而 V_{bi} 會提升到 1.28 eV, 如此一來在表面的電場增加, 而使得短波長的光在表面被吸收產生的載子, 會被快速分離, 可以減少載子的複合機率, 因此, 光電流會增加; 因此, 在 V_{oc} 和 J_{sc} 提升之下, 可以預期

Sample C 的整體效率會相對於 Sample B 會提高。

4-2-3 I-V 量測結果

Sample A、Sample B 以及 Sample C 的 I-V 量測結果如圖 4-20，而各項量測結果如表 4-1。

從 Sample B 的結果可以看到，短路電流會由 Sample A 的 17.6 mA 提升到 18.76 mA，這歸功於 BSF 的結果，減少了漏電流的產生，這也會將開路電壓從 0.69 V 提升到 0.71 V，而 FF 也從 0.7 提升到 0.74，因此，整體效率會從 8.99 % 提升到 9.87 %。

而 Sample C 相對 Sample B 多了 FSF，這會增加表面的電場，對表面可以進行鈍化，因此，會減少表面的載子的複合機率，這使得開路電壓會提升到 0.77 V，而電流也會提升到 19.31 mA 以及 FF 提升 0.8，最終效率可以提高到 11.86 %。

4-2-4 內部、外部量子效應以及吸收率結果

圖 4-21 為 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池 EQE 以及反射光譜，從反射的結果看來 Sample B 和 Sample A 與 Sample C 不同，這是因為 PEDOT:PSS 旋轉塗佈造成膜厚不同所導致的，Sample B 的膜厚為 62nm，而 Sample A 和 Sample C 的膜厚則分別為 50 nm 以及 55 nm。

Sample A 的 EQE 在 470 nm 處有最高的轉換效率，將近 70%，大

於 470 nm 之後的轉換效率下降至 900 nm (900 nm 沒有轉換效率是因為 GaAs 的能隙導致)。而 Sample B 與 Sample C 在長波長(600 nm – 900 nm)的 EQE 結果相對於 Sample A 高出很多，這是長波長的光會在較深的地方被吸收，而元件在深處有一層 n/n+ 界面產生的位障，對於少數載子來說是一個阻礙，所以當光在這 n/n+ 界面附近被吸收產生載子或載子擴散到這界面附近會被快速的分離，因而，提高了 EQE 在長波長的結果。因此，在此可以證明 BSF 產生的能障會對少數載子進行反射而增加載子的收集。

而 Sample B 相對於 Sample A 在短波長(<400 nm)的 EQE 稍微高了一點；然而，因為短波長的光主要是在表面被吸收，所以，BSF 並不會對短波長的 EQE 有貢獻，而真正影響的原因是因為反射率的不同所導致的，因為，Sample B 在 400nm 以下的反射率相對於 Sample A 低很多。而 Sample C 相對於 Sample A 以及 Sample B 在 UV(<380nm) 處的 EQE 結果也稍微低了一些，這也是因為 Sample C 在短波長的反射率相對較高所導致的。

因此，利用 IQE 光譜($IQE = EQE / (1 - R)$)，IQE 光譜可以除去膜厚不同所造成的影響，圖 4-22 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池 IQE。從 EQE 的結果可以知道 400 nm~900 nm 的轉換效率會因為 BFS 可提高，而從 IQE 的結果顯示波長介於 300 nm-450 nm 處可以發現 Sample C 的

轉換結果高於 Sample A、Sample B，這是 FSF 所造成，FSF 可以在表面產生電場進一步對表面進行鈍化，如此一來，可以降低表面載子的複合；而短波長的吸收主要在表面，因此，FSF 會使得元件在短波長的轉換效率提高。而 Sample B 與 Sample C 在 450-900 nm 的 EQE 有些許的不同是因為，進行 MBE 的基板材料品質會有些許不同所造成的誤差。

4-2-5 小結:

本實驗從能帶的模擬以及 EQE 跟 IQE 的結果，可以得知當表面有 FSF 時，會在表面產生電場並鈍化表面，減少表面的載子複合，使得短波長的光電流轉換增加；而當在吸收層的背面有 BSF 時，會產生少數載子的位障，可以減少載子複合，使得長波長的光電流轉換增加，因此，Sample C 的 J_{sc} 可以從 17.6 mA 提升到 19.31 mA；而 BSF 和 FSF 會分別使得 $q\phi_{Bn0}$ 和 V_{bi} 提升，進一步將 V_{oc} 從 690 mV 提升到 770 mV；而 FF 可以從 0.70 提升到 0.80。

最終，從 I-V 的量測結果顯示，利用 FSF/BSF 可以將整體效率提升到 11.86%。

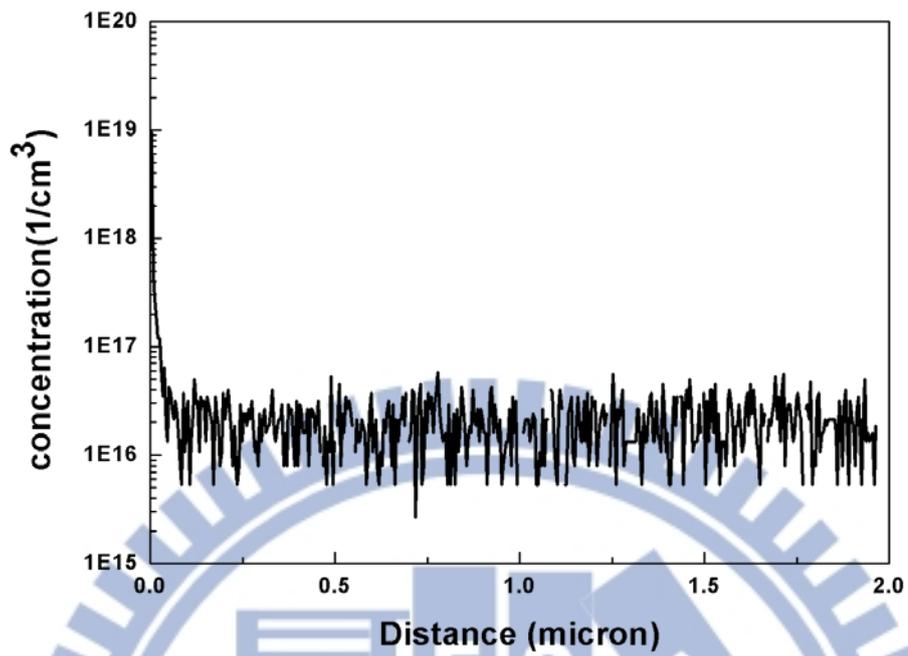


圖 4-15 Sample C 基板矽元素的二次離子光譜

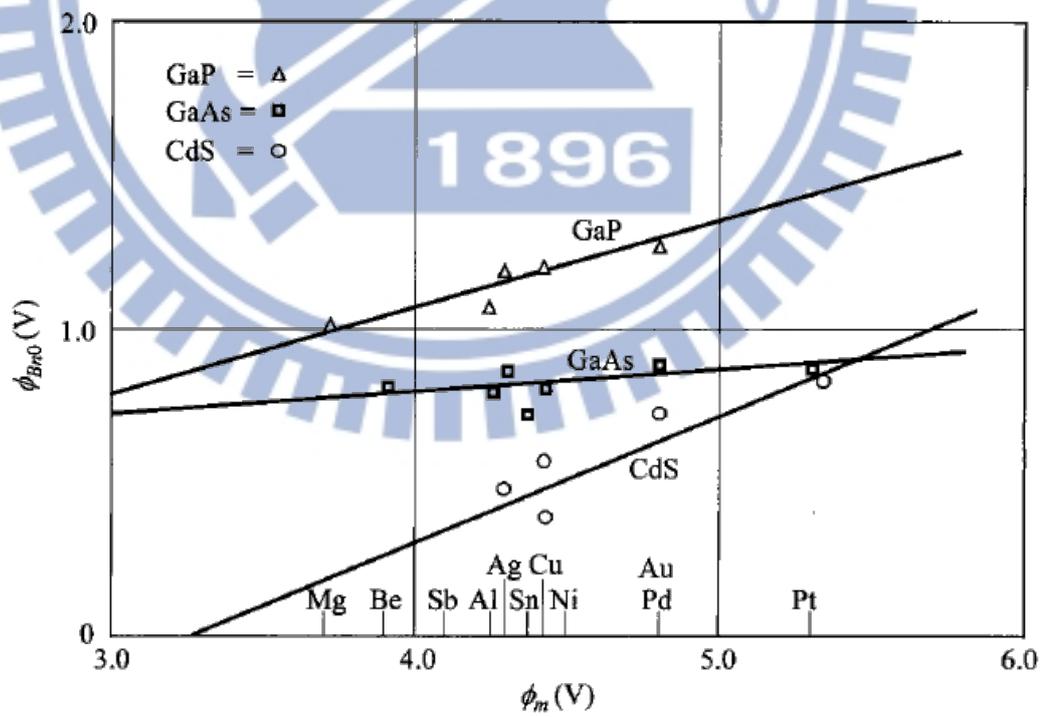


圖 4-16 GaAs 的蕭特基位障

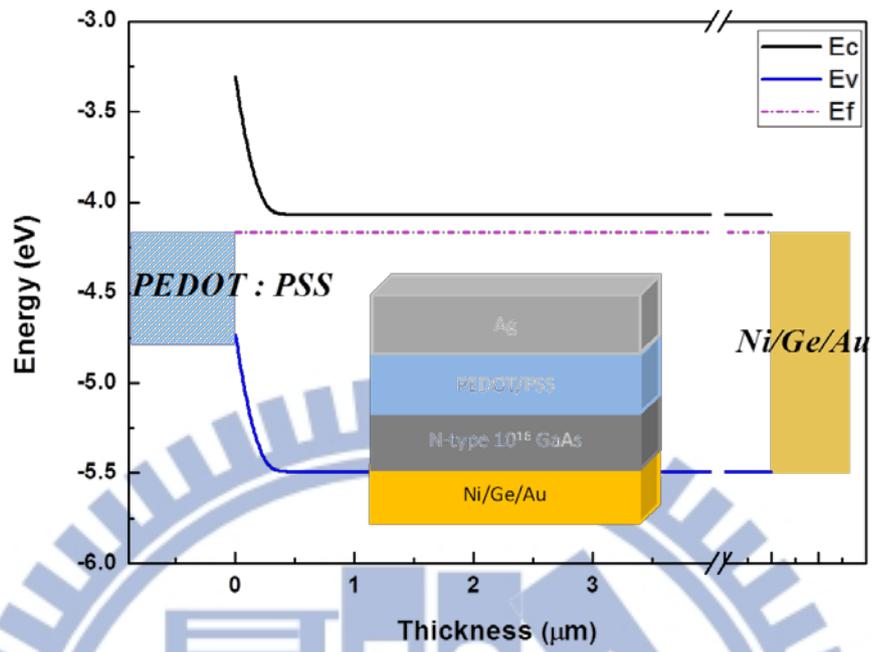


圖 4-17 Sample A 的能階圖

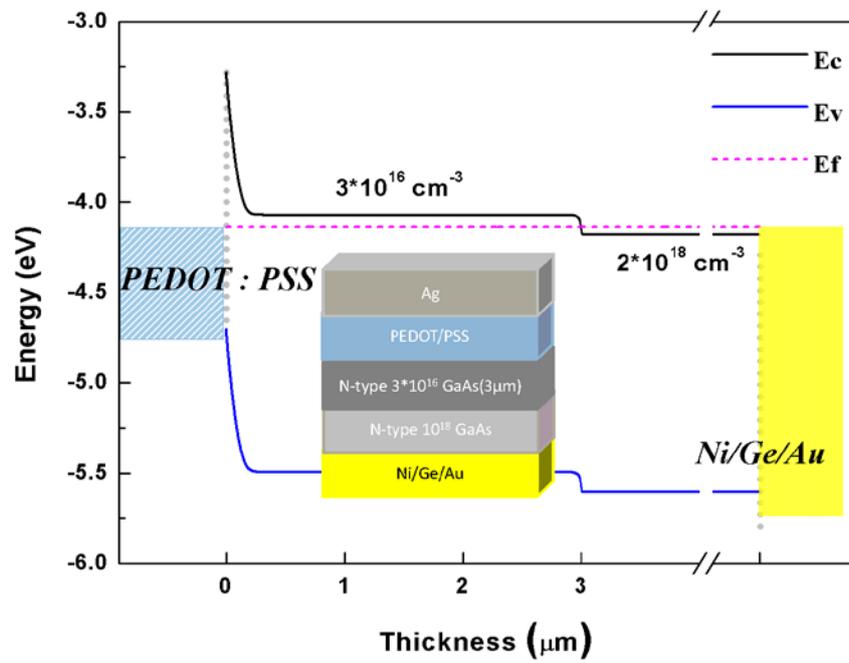


圖 4-18 Sample B 的能階圖

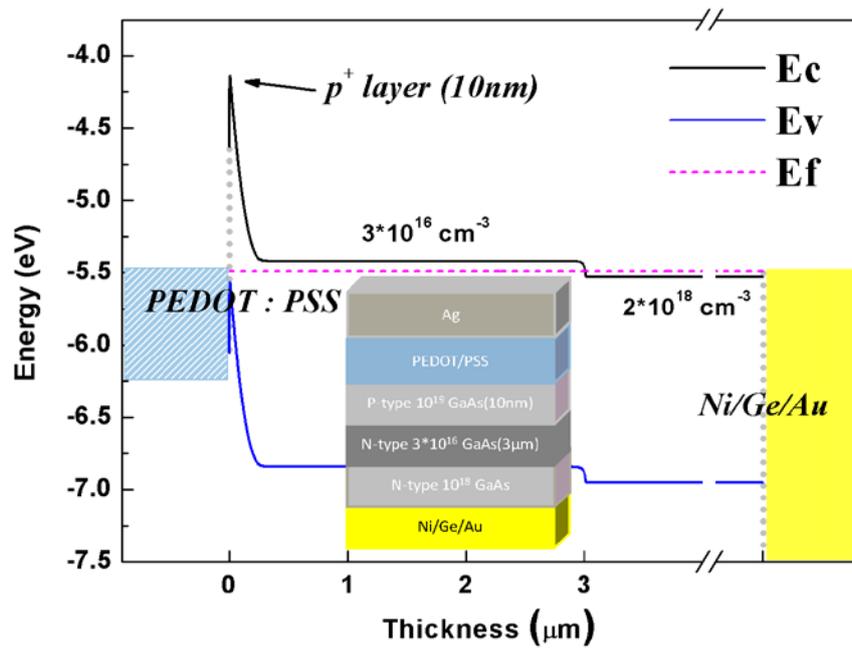


圖 4-19 Sample C 的能階圖

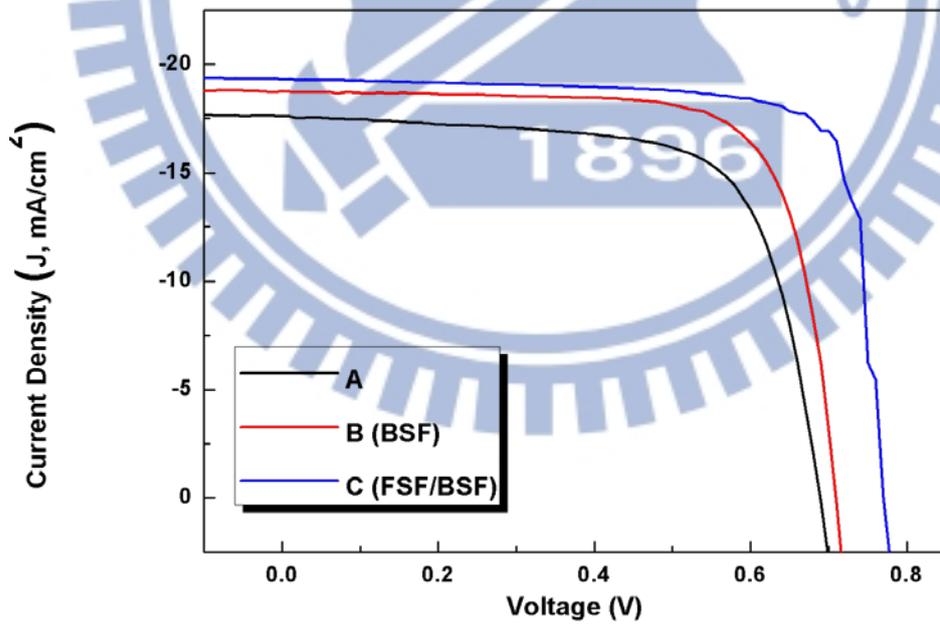


圖 4-20 為 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池電性量測

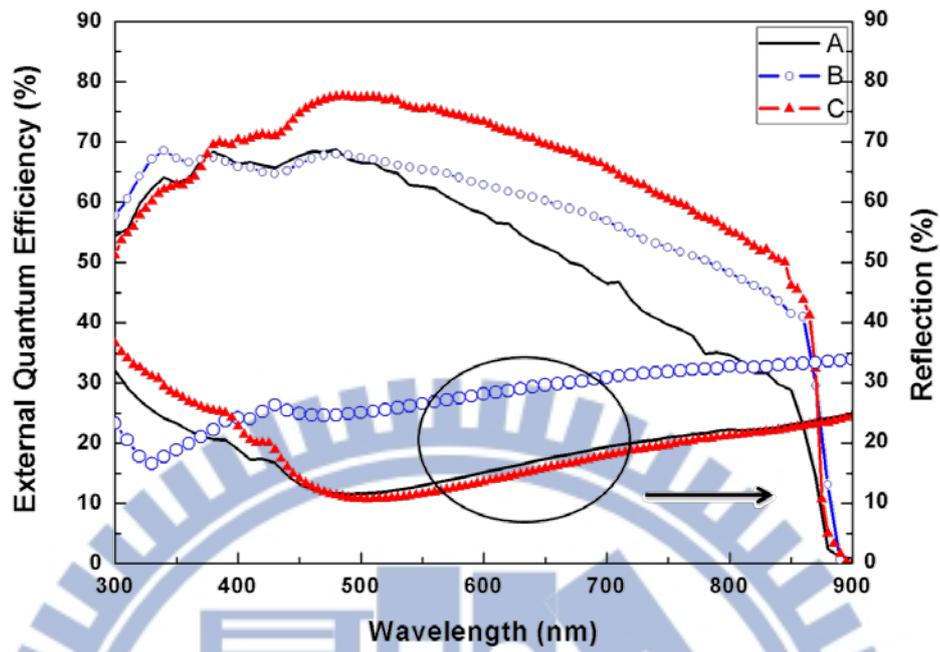


圖 4-21 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池 EQE 以及反射光譜

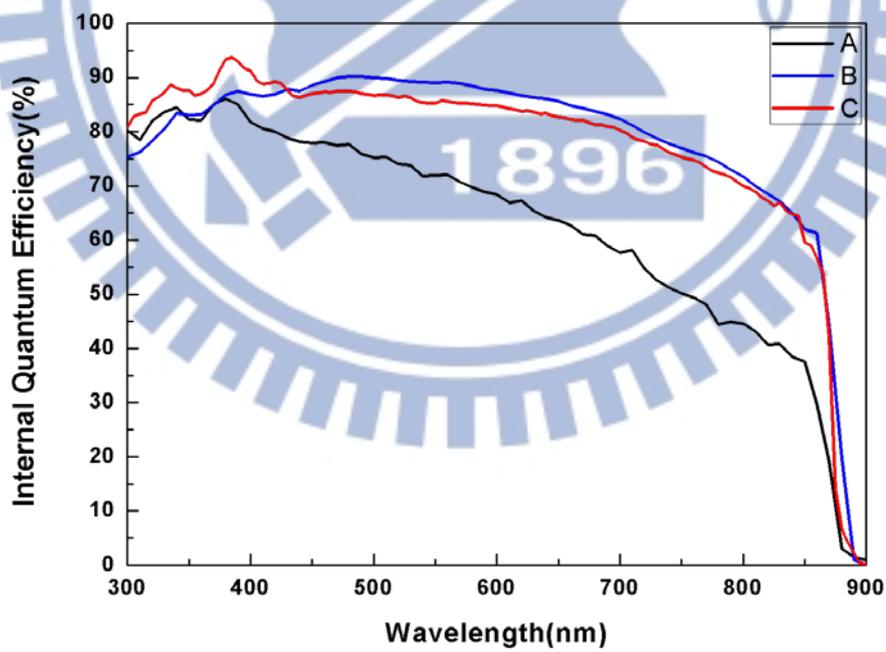
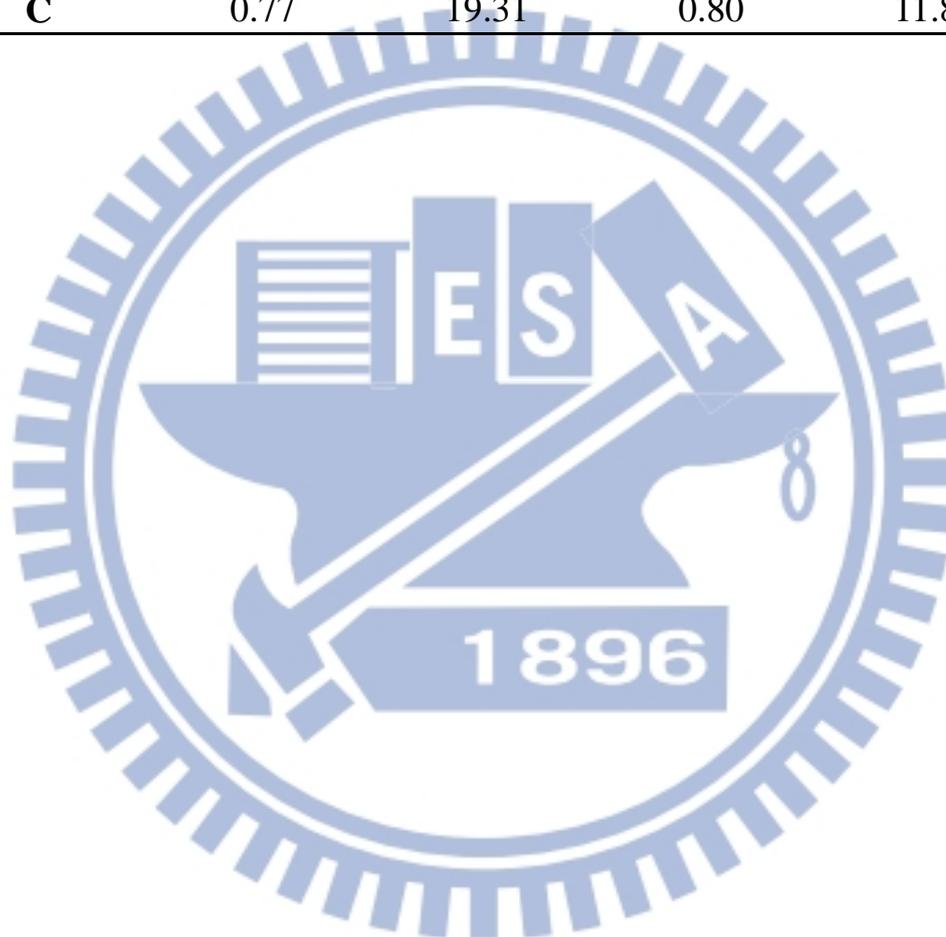


圖 4-22 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池 IQE

表 4-1 PEDOT:PSS/GaAs 電池電性與效率量測結果

樣品	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA)$	FF	$\eta(\%)$
A	0.69	17.6	0.70	8.46
B	0.71	18.76	0.74	9.87
C	0.77	19.31	0.80	11.86



第五章 結論

本論文的實驗分為兩個部分，第一部分藉由 XPS，搭配理論計算研究 PEDOT:PSS/Si 介面的化學結構。第二部分，將 PEDOT:PSS 旋塗在雜參濃度為 10^{16} cm^{-3} 的 n-type 砷化鎵上製成元件，並搭配表面電場(Front Surface Field)對表面進行鈍化以及背電場效應(Back Surface Field)來減少載子的複合，藉此提高 V_{oc} 、 J_{sc} ，近一步提升整體效率。

5-1 PEDOT:PSS/Si 介面探討:

藉由XPS的S(2p)光譜，確認了PEDOT和PSS含量的比值在介面相對多於PEDOT:PSS塊材。

而C(1s) 和Si(2p)的光電子光譜，我們會發現介面上的PEDOT未飽合碳原子其化學環境發生改變，訊號藍移，再搭Si(2p)的光電子光譜分析，會發現介面上的二氧化矽的矽原子發生紅移；另外，理論計算結果顯示PEDOT發生化學反應時反應位子會在PEDOT的未飽合碳原子上，而VASP的計算結果顯示PEDOT的未飽合碳會和二氧化矽的氧原子進行反應。因此，藉由XPS和計算結果我們可以知道PEDOT的未飽合碳原子可能會和二氧化矽的矽原子或氧原子進行反應。

由於，目前計算的模型相對較簡略，並沒有辦法明確分別出PEDOT 是否是跟二氧化矽的氧或矽進行反應；因此，未來可以建構較嚴謹的模型進行計算，來幫助釐清。

5-2 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池:

本實驗，證明了 FSF 確實會在表面產生電場，減少了載子複合機率，因此，增加了短波長光的光電流；也證明了在吸收層的背面有 BSF 時，也會減少載子複合，使得長波長的光電流轉換增加。而藉由 FSF/BSF 以及簡單的旋轉塗佈製成方式，可以將 PEDOT:PSS/GaAs 太陽能電池的 J_{sc} 可以從 17.6 mA 提升到 19.31 mA; V_{oc} 從 690 mV 提升到 770 mV; 而 FF 可以從 0.70 提升到 0.80, 整體效率提升到 11.86%。

由於 GaAs 大約 $1\mu\text{m}$ 左右的厚度就可以把光都吸收光了, 另外, 基本上 BSF 的厚度可以縮減至 10nm 左右; 因此, 未來我們將希望用脈衝雷射沉積達到薄膜化的效果。

參考文獻

- [1] 蔡信行, *科學發展*, **365**, 62 (2003)
- [2] J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, K. Lo, *Rev. Geophys.*, **48**, RG4004 (2010)
- [3] 趙玉文, *物理*, **2**, 99 (2004)
- [4] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock, *Mater. Sci. Eng.*, **R 40**, 1 (2003)
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **25**, 676 (1954)
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **20**, 606 (2012)
- [7] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl Phys.*, **32**, 510 (1961)
- [8] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, M. V. Lebedev, *Phys. Solid State*, **39**, 54 (1997)
- [9] N. Tajik, Z. Peng, P. Kuyanov, R. R. LaPierre, *Nanotechnology*, **22**, 225402 (2011)
- [10] F. Zhang, D. Liu, Y. Zhang, H. Wei, T. Song, B. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 4678 (2013)
- [11] S. Thainoi, S. Suraprapapich, M. Sawadsaringkarn, S. Panyakeow, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 2989 (2006)
- [12] X. Fan, M. Zhang, X. Wang, F. Yang and X. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8694 (2013)
- [13] A. C. Arango, S. A. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1698 (1999).
- [14] C. Y. Kwong, A. B. Djuri, P. C. Chui, K. W. Cheng, W. K. Chan,

- Chem. Phys. Lett.*, **384**, 372 (2004).
- [15] K. M. Coakley, Y. Liu, M. D. McGehee, K. L. Frindell, G. D. Stucky, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 301 (2003)
- [16] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **16**, 1009 (2004).
- [17] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9505 (2005).
- [18] E. Arici, N.S. Sariciftci, D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 165 (2003)
- [19] M. J. Sailor, E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, A. Kumar, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, *Science*, **249**, 1146 (1990)
- [20] M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama, M. Tanaka, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **13**, 481 (2005).
- [21] E. Shi, L. Zhang, Z. Li, P. Li, Y. Shang, Y. Jia, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, S. Zhang, A. Cao, *Sci. Rep.*, **2**, 884 (2012)
- [22] Y. Jung, X. Li, N. K. Rajan, A. Taylor, M. A. Reed, *Nano letter*, **13**, 95 (2013)
- [23] J. Di, Z. Yong, X. Zheng, B. Sun, Q. Li, *Small*, **9**, 1367 (2013)
- [24] W. Wanga, E. A. Schif, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 133504 (2007)
- [25] C. H. Lin, S. C. Tseng, Y. K. Liu, Y. Tai, S. Chattopadhyay, C. F. Lin, J. H. Lee, J. S. Hwang, Y. Y. Hsu, L. C. Chen, W. C. Chen, K. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 233302 (2008)
- [26] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, K.F. Abd-El-Rahman, A.A.A. Darwish, *Sol. Cells*, **91**, 1120 (2007)
- [27] J. Xu, S. W. Hong, W. Gu, K. Y. Lee, D. S. Kuo, S. Xiao, T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **23**, 5761 (2011)

- [28]F. Zhang, B. Sun, T. Song, X. Zhu, S. Lee, *Chem. Mater.*, **23**, 2084 (2011)
- [29]S. Avasthi, S. Lee, Y. L. Loo, J. C. Sturm, *Adv. Mater.*, **23**, 5762 (2011).
- [30]X. X, B. Sun, D. Liu, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19408 (2011)
- [31]S. Jeong, E. C. Garnett, S. Wang, Z. Yu, S. Fan, M. L. Brongersma, M. D. McGehee, Y. Cui, *Nano Lett*, **12**, 2971 (2012)
- [32]T. G. Chen, B. Y. Huang, E. C. Chen, P. Yu, H. F. Meng, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 033301 (2012).
- [33]Q. Liu, M. Ono, Z. Tang, R. Ishikawa, K. Ueno, H. Shirai, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 183901 (2012).
- [34]Y. Zhu, T. Song, F. Zhang, S. T. Lee, B. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 113504 (2013).
- [35]M. Ono, Z. Tang, R. Ishikawa, T. Gotou¹, K. Ueno, H. Shirai, *Appl. Phys. Express*, **5**, 032301 (2012).
- [36]黃桂武, *光遠雙月刊*, **102**, 58 (2012)
- [37]T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, T. Sasak, *Macromol.*, **45**,3859 (2012).
- [38]T. Stocker, A. Kohler, R. Moos, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **50**, 976 (2012)
- [39]J. Ouyanga, Q. Xua, C. W. Chua, Y. Yanga, G. Lib, J. Shinarb, *Polymer*, **45**, 8443 (2004).
- [40]Y. Xia, J. Ouyang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4927 (2011).
- [41]K. Sun, Y. Xia, J. Ouyang, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **97**, 89 (2012).
- [42]J. C. Yu, J. I. Jang, B. R. Lee, G. W. Lee, J. T. Han, M. H. Song, *Mater. Interfaces*, **6**, 2067–2073 (2014)
- [43]S. H. Oh, S. J. Heo, J. S. Yang, H. J. Kim, *Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 11530 (2013)
- [44]J. Y. Chen, C. Con, M. H. Yu, B. Cui, K. W. Sun, *ACS Appl. Mater.*

- Interfaces*, **5**, 7552 (2013).
- [45]J. Y. Chen, M. H. Yu, S. F. Chang, K.W. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 133901 (2013)
- [46]J. Schmidt, V. Titova, D. Zielke, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 183901 (2013)
- [47]S. Thiyagu, C. C. Hsueh, C. T. Liu, H. J. Syu, T. C. Lin, C. F. Lin, *Nanoscale*, **6**, 3361 (2014)
- [48]H. Bi, R.R. LaPierre, *Nanotechnology*, **20**, 465205 (2009).
- [49]G. Mariani, R. B. Laghumavarapu, B. T. de Villers, J. Shapiro, P. Senanayake, A. Lin, B. J. Schwartz, D. L. Huffaker, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 013107 (2010).
- [50]J. J. Chao, S. C. Shiu, S. C. Hung, C. F. Lin, *Nanotechnology*, **21**, 285203 (2010).
- [51]J. J. Chao, S. C. Shiu, C. F. Lin, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **105**, 40 (2012)
- [52]潘扶民, 材料分析, Ch13, *中國材料學會* (1988)
- [53]B. Ahr, M. Chollet, B. Adams, E. M. Lunny, C. M. Laperlec, C. Rose-Petruck, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5590 (2011)
- [54] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons: New York (2007)
- [55]Cramer, C. J. Essentials of computational chemistry theories and models, John Wiley & Sons: New York (2004)
- [56]Hsu, I-Jui., Ph.D Thesis, *National Taiwan University* (2003)
- [57]Frisch, M. J. et al., Gaussian 09, revision A.02, *Gaussian, Inc.:* Wallingford, CT (2009)
- [58]S. M. Sze et al., Semiconductor Device Physics and Tehnology , 2nd edition, *John Wiley & Sons. Inc.* (1981)
- [59]Luque, S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, *John Wiley & Sons. Inc.* (2003)
- [60]蔡進譯, *物理雙月刊*, **27**, 701 (2005)

- [61] T. Markvart, L. Castaner, Solar cells: Materials, Manufacture and Operation, *Oxford: Elsevier Science Ltd.* (2005)
- [62] L. Jiang, J. H. Lyou, S. Rane, E. A. Schiff, Q. Wang, Q. Yuan, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **609** (2000)
- [63] A. A. Farah, S. A. Rutledge, A. Schaarschmidt, R. Lai, J. P. Freedman, A. S. Helmy, *J. Appl. Phys.*, **112**, 113709 (2012)
- [64] Lu Yue,; Suqing Wang,; Xinyue Zhao,; Lingzhi Zhang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1094 (2012)
- [65] S. K. M. JoInsson, M. P. de Jong, L. Groenendaal, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10793 (2003)
- [66] S. A. Spanninga, Ph.D Thesis, *The University of Michigan* (2010)
- [67] R. Alfonsetti, G. De Simone, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, *Surf. Interface Anal.*, **22**, 89 (1994)
- [68] R. Ghita, C. Logofatu, C. C. Negrila, F. Ungureanu, C. Cotirlan, A.S. Manea, M. F. Lazarescu, C. Ghica, Crystalline Silicon-Properties and Uses, Ch2, *InTech* (2011)
- [69] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, *PHYSICAL REVIEW B*, **38**, 6084 (1988)
- [70] C. Alem'an, E. Armelin, J. I. Iribarren , F. Liesa, M. Laso, J. Casanovas, *Synthetic Metals*, **149**, 151 (2005)
- [71] Y. J. Lin, B. C. Huang, Y. C. Lien, C. T. Lee, C. L. Tsai, H. C. Chang, *J. Phys. D: Appl. Phy.*, 42 165104 (2009)