

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

以金屬催化形成矽抗反射層及應用於異質接面
太陽能電池

Using Metal Catalyst to Form Si Antireflection Layer
and Its Applications on Heterojunction Solar Cells

研究生：黃琬瑜

指導教授：孫建文 博士

中華民國一百零三年八月

以金屬催化形成矽抗反射層及應用於異質接面太陽能電池
Using Metal Catalyst to Form Si Antireflection Layer and Its
Applications on Heterojunction Solar Cells

研究生：黃琬瑜

Student : Wan-Yu Huang

指導教授：孫建文 博士

Advisor : Dr. Kien Wen Sun

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

M. S. Program, Department of Applied Chemistry

July 2014

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 零 三 年 八 月

以金屬催化形成矽抗反射層及應用於異質接面太陽能電池

學生:黃琬瑜

指導教授:孫建文教授

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

在替代能源日漸重要的今日，發展太陽能電池並將其效率提升到可量產階段是所有人共同努力的目標。以矽為基板的電池中，因為反射率在30~40%，因此本文著重在表面做出抗反射層來降低反射並提高光電流是一個簡單且有效的方法。

根據2013年Kobayashi團隊所發表的SSCT(Surface Structure Chemical Transfer Method)方法，將滾筒狀的鉑金屬快速滾過浸泡在HF/H₂O₂的矽基板中，可以有效的降低反射率，我們將其應用於有機/無機異質接面太陽能電池上，並期望可藉由低反射率得到高的光電流，最終可以提升電池效率。

在本文中，我們使用銀與鉑做出三種搭配的催化金屬，成功的利用SSCT方法有效的降低矽基板表面的反射率。催化蝕刻後的矽基板表面起伏很小，但反射率卻可以降低到5%，這是由於在表面形成的奈米晶矽會有漸變的折射係數，使得反射率大幅的下降。但電池效率在降低反射率的同時也增加了缺陷密度，因此並沒有顯著的提升。

Using Metal Catalyst to Form Si Antireflection Layer and Its Applications on Heterojunction Solar Cells

Student : Wan-Yu Huang

Advisor : Dr. Kien Wen Sun

M. S. Program, Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

This thesis aims to apply surface structure chemical transfer (SSCT) Method on organic/inorganic hybrid Si solar cells to reduce surface reflectivity and to improve power conversion efficiency. This new technology was pioneered by Kobayashi and co-workers who used Pt mesh as a catalyst to form a layer of nano-crystalline silicon with a graded refractive index and as a result to ultra low reflectivity.

In our study, reduction in surface reflection was successfully demonstrated by using meshes made of zigzag-shaped Ag, Pt, and Ag/Pt metal wires as catalysts to etch the Si surface in HF/H₂O₂ etching solution. Although morphology of the etched silicon surface texture remained rather even, the surface reflectivity was dropped uniformly to ~ 5% from 300 nm to 1100 nm. The reduction in reflectivity is attributed to the formation of a nano-crystalline layer with a graded refractive index after etching. However, the power conversion efficiency of hybrid solar cells was compromised by the higher defect densities in the nano-crystalline layer and was not improved even with low surface reflectivity.

謝誌

等了好久終於可以寫謝誌了，心情真是太爽了阿！兩年來的努力終於可以畫下完美的休止符，首要感謝的就是指導教授孫建文老師的幫忙，才讓我可以完成這個困難的題目，以及中華扶輪社提供優渥的獎學金，使我之後煩悶的研究生生活，不用擔心日漸增加的伙食費。感謝我的家人，每周回家都會有大餐可以吃，讓我可以暫時忘掉令人反胃的二餐。

苦悶的研究生生活中，最重要的就是我的夥伴們！感謝哲瑋的不離不棄，雖然我是雙面人，但還是很慶幸兩年有你，不然我真的會無聊死；感謝佩儒、依蓉，大家一起度過的日子很快樂。感謝碩一時的地下室夥伴們，富珉，謝謝你帶給我三國殺，讓我瘋狂了好一陣子，還有隔壁的杰穎跟潘宣元，大家一起吃火鍋玩桌遊最開心了。然後這兩年來最最重要的就是我的室友，淑華、維鍾跟佩儒。時間過得好快，沒想到一起住的時光就這樣結束了，以後見面的機會一定很少很少，我會記得我們去過的很多地方，一起抱怨的很多事情，還有很多一起經歷過的開心跟難過，即使生活上一定有小摩擦，但我還是很慶幸當初選擇你們成為室友，在遇到困難時永遠都會有人在家等著我！還有許許多多中央夥伴們，枯燥的生活裡偶爾都會有人創造出八卦，跟大家聊天最療癒了！

我也絕不能忘記過去的學長們，去當兵後就音訊全無的阿猴，碩一有你真的很棒，等你離開我才感受到每天來 B05 看到燈還暗著的難過，銘弘在畢業之後也常常回答我愚蠢的問題，志恆偶爾會來聊個天，以及重要的政元，教會了我很多事情，真是最給力的大學長，相信如果不是你，這兩年的研究生生活一定會更加坎坷。感謝學弟妹傑文、安樺跟雨彤，雖然傑文講話有點低級變態，但後來的一年還好有你常常來陪吃飯。感謝安樺接了蒸鍍機，終於讓我最後半年可以解脫，好好的搞自己的實驗。感謝很多幫我量測的大家，TEM 怡娟，FIB 不具名的學長，最後兩片攸關畢業的 TEM 都是你幫我切的，以及在這兩年來都幫很多的良一，奈米中心的好多資訊都是你跟我講的，就連送測的儀器都是你幫我詢問的，替我省下許多摸索的時間，還常常跟我講很多出國的資訊，每次跟你聊天都會停不下來阿！

最後要感謝的是哲銘，這兩年來我的脾氣起起伏伏的，常常有事沒事都要跟你吵架，謝謝你對我的包容。研究生生活中，有的時候都快找不到生存的目的，還好有你，讓我感覺到溫暖，感覺到不管其他人怎麼說，永遠都會有一個人自始至終都站在我這邊。兩年過去了，希望未來我們還有很多年可以繼續一起走下去。

感謝每一個關心我的人，卡比小玻敬淳跟太多太多人，我終於畢業囉!!!

黃琬瑜 謹誌

2014 年 8 月

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
謝誌	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	ix
第一章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 太陽能電池概況	2
1.2.1 太陽能電池的起源	2
1.2.2 太陽能電池的發展	2
1.2.3 抗反射層的應用	5
1.3 文獻回顧	6
1.4 研究動機	9
第二章 實驗原理	10
2.1 太陽能工作原理	10
2.1.1 太陽能電池光譜回響	10
2.1.2 太陽能電池之等效電路	11

2.1.3 伏安特性曲線.....	13
2.1.4 光電轉換效率.....	15
2.1.5 單晶矽太陽能電池.....	16
2.1.6 有機/無機異質接面太陽能電池.....	18
2.2 抗反射層.....	21
2.2.1 折射率.....	21
2.2.2 孔洞矽(Porous Si,PS).....	25
2.2.3 Surface Structure Chemical Transfer Method(SSCT).....	28
第三章 實驗流程.....	33
3.1 工作機台介紹.....	33
3.2 實驗步驟.....	39
第四章 結果與討論.....	40
4.1 表面形貌對反射率的影響.....	41
4.2 奈米晶矽結構.....	53
4.5 太陽能電池效率與缺陷密度的影響.....	60
第五章 結論.....	65
參考文獻.....	66

圖目錄

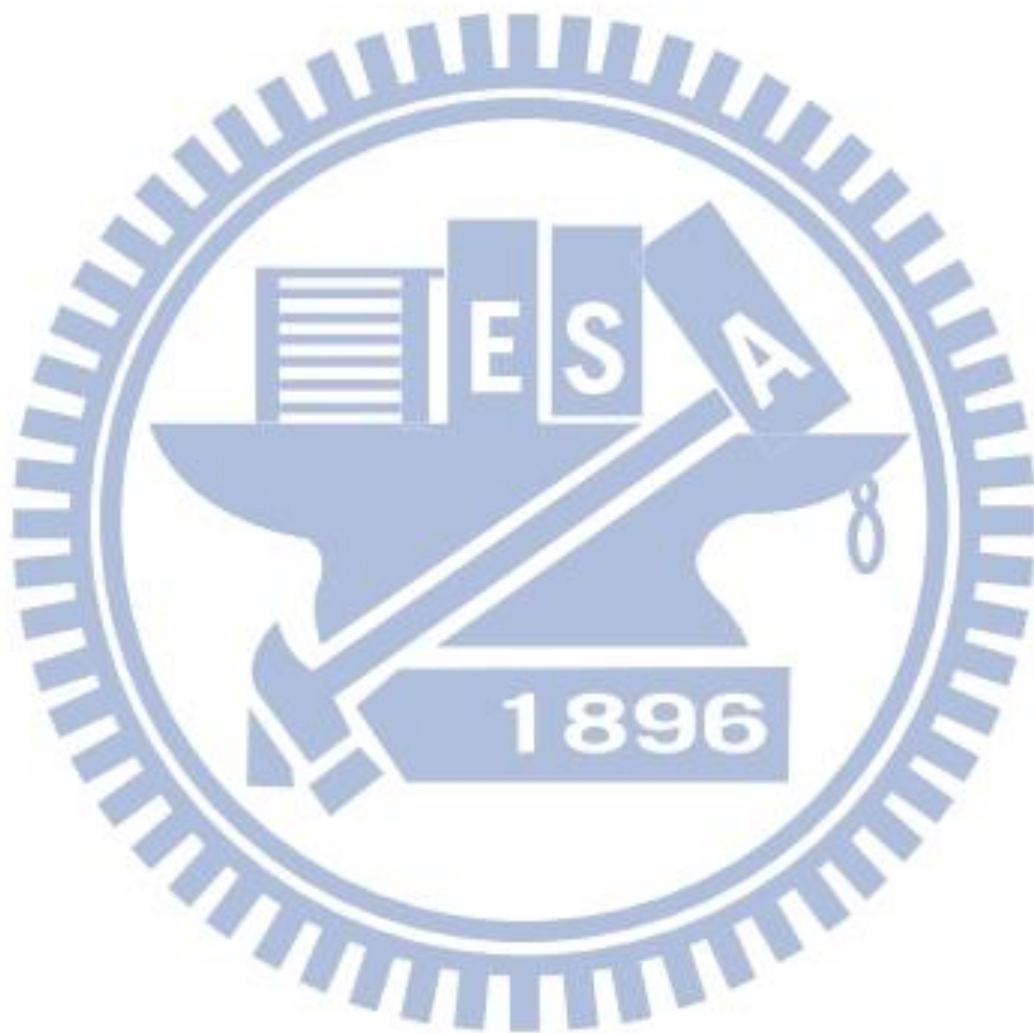
圖 1-1 常用抗反射材料對應的折射係數	5
圖 1-2 光二次反射機制及鹼金屬蝕刻形成的倒三角結構	6
圖 1-3 多晶矽與金屬催化蝕刻及鹼金屬蝕刻的反射率比較	7
圖 2-1 理想太陽能電池之等效電路圖	11
圖 2-2 太陽能電池實際等效電路圖	13
圖 2-3 太陽能電池伏安曲線圖	14
圖 2-4 單晶矽太陽能電池結構、表面形貌以及工作原理示意圖	17
圖 2-5 有機材料/矽異質接面太陽能電池工作原理圖	20
圖 2-6 不同矽表面官能基對其能階影響	20
圖 2-7 單層抗反射層的破壞性干涉原理	22
圖 2-8(a)單層(b)雙層和(c)三層膜抗反射效果	23
圖 2-9 漸變性折射係數結構示意圖	24
圖 2-10SSCT 方法形成之漸層顆粒大小示意圖	25
圖 2-11SEM 孔洞矽圖	26
圖 2-12 金屬粒子沉積進矽基板之 SEM 圖	27
圖 2-13 白金滾筒網蝕刻示意圖	29
圖 2-14 白金網下壓蝕刻示意圖	29
圖 2-15 白金催化蝕刻後之 SEM 圖	30

圖 2-16 以不同濃度蝕刻矽十秒後的反射率圖	30
圖 2-17 奈米晶矽之螢光光譜(Photoluminescence spectrum).....	31
圖 2-18 蝕刻後矽基板之 TEM 圖	32
圖 3-1 U4100 光學光譜儀.....	33
圖 3-2 Dimension 3100 原子力顯微鏡.....	34
圖 3-3 JSM-6500F SEM 電子顯微鏡	35
圖 3-4 TES-400 熱蒸鍍機	36
圖 3-5 太陽能模擬燈源與電性量測系統	37
圖 3-6 場發射穿透式電子顯微鏡	38
圖 3-7 聚焦離子束與電子束顯微系統	39
圖 4-1 Zig-Zag 形狀之銀線	40
圖 4-2 銀金屬外框與白金金屬網	40
圖 4-3 冂字型纏繞之白金線.....	41
圖 4-4 以銀金屬催化蝕刻一秒十次之 SEM 圖	42
圖 4-5 以銀與鉑催化蝕刻一秒十次之 SEM 圖	43
圖 4-6 以鉑催化蝕刻三分鐘之 SEM 圖	44
圖 4-7 不同金屬蝕刻後之 AFM 圖	45
圖 4-8 以銀金屬催化蝕刻後之反射率圖	46
圖 4-9 以銀金屬催化蝕刻一分鐘後之側拍 SEM 圖	47

圖 4-10 以銀金屬催化蝕刻一分鐘後之上拍 SEM 圖	48
圖 4-11 以銀金屬催化蝕刻一分鐘後之反射率圖	49
圖 4-12 以鉑金屬催化蝕刻後之反射率圖	51
圖 4-13 以銀與鉑金屬催化蝕刻後之反射率圖	52
圖 4-14 三種金屬催化蝕刻後之反射率圖	53
圖 4-15 小倍率下以銀催化蝕刻後之 TEM 圖	54
圖 4-16 較大倍率下以銀催化蝕刻後之 TEM 圖	55
圖 4-17 以銀催化後蝕刻之 EDS 元素分析圖	56
圖 4-18 以鉑金屬催化蝕刻三分鐘後之 TEM 圖	57
圖 4-19 以鉑金屬催化後之蝕刻之 EDS 元素分析圖	58
圖 4-20 以鉑催化後之折射率圖	59
圖 4-21 有機/無機異質接面太陽能電池結構示意圖	60
圖 4-22 金屬催化量測之 I-V 圖	61
圖 4-23 不同金催化之 C-V 量測圖	63

表目錄

表一、IUPAC 命名之孔洞大小對照表	26
表二、金屬催化之電池參數表	61
表三、金屬蝕刻後之缺陷密度表	63



第一章 緒論

1.1 研究背景

隨著科技的發展，石油早已成為人類生存不可或缺的重要物質，同時也緊繫著世界的經濟變化。但由於近年來的環保意識抬頭，為了要尋找出更有效的替代能源，風能、地熱、太陽能、潮汐能源等都是各國發展的重點，其中太陽能電池無疑是目前最有潛力的替代能源。根據PV Magazine在2014年二月發表的文章中表示，全球太陽能發電系統安裝量達到44.5GW(Giga Watt,十億瓦)，比起2013成長了近20.9%。相對於歐洲市場的緩慢成長，中國在今年也將超越日本及美國成為最有發展潛力的地區，以上的敘述都證明了在未來太陽能電池產業的獲益量將會持續的提升。

為了要使電池的效率持續的提升，有許多方法可以應用在電池上。由於矽基板的折射率大，因此其反射率會在30%~40%上下，因此最常被使用的方法就是在表面做一層抗反射層，降低其反射率，增加光入射被吸收的機會，達到提升光電流的效果。

本文將著重於抗反射層的探討，簡介太陽能電池的發展及工作機制、抗反層的原理，並且進一步討論利用金屬催化的方法於矽晶圓表面形成漸變式折射係數來降低反射率的技術。

1.2 太陽能電池概況

1.2.1 太陽能電池的起源¹⁻²

太陽能電池的發展可追溯到法國物理學家 A.-E. Becquerel 在 1839 年所發現的光伏打效應(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，從而產生電流。隨後在 1905 年由 Albert Einstein 以光子的概念成功地解釋此現象。類似的光電流效應，在 1876 年也被 W. Adams 與 R. Day 在硒的全固態元件中觀察到。1883 年，實際的太陽能電池元件是由美國科學家 C. Fritts 所研製而成的硒光伏打電池，他以硒與金薄膜製作成 1% 光電轉換效率的 p-n 接面。1918 年，首次從熔體中提煉出單晶；1928 年，又製成了銅—氧化銅光伏打電池。1929 年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。

再來則是到了 1954 年有了重大的進展，由貝爾實驗室的 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。

1.2.2 太陽能電池的發展

太陽能電池從 1945 年到目前已發展至第三代。第一代太陽能電池主要是由矽晶圓構成，技術至今已發展得相當純熟，商業化的程度高，加上近

30 年來的矽晶圓價錢大幅壓低，始終獨霸太陽能電池市場，市佔率約 8、9 成。材料上分為單晶矽、多晶矽及非晶矽，其中單晶矽的效果最好最為穩定，發電效率約可達 20%~25% 以上，而多晶矽的光電轉換效率雖不如單晶矽高，但成本比單晶矽低許多，製程上也較簡單，所以依然保有一定的市場。而一般的晶矽電池在製成後因結晶構造初期並不很穩定，所以剛開始使用的前一、兩年會發生結構劣化問題，這會使得轉換效率降低。不過這種劣化現象會慢慢減少。晶矽電池在光劣化後轉換效率下降幅度較低，最多不會超過 20%；反觀非晶矽電池則下降幅度較大，有些材質甚至超過 50%，所以非晶矽的電池始終是效率最低的類型。除此之外，因矽是屬於間接能隙的材料，故普遍的吸光效果不佳，導致電池稍嫌厚重、材料多，且製備矽的過程需經冶煉、在高溫高壓下消耗很多能量，也要在真空中處理，使其製造成本偏高。因此，第一代太陽能電池製作過程有高耗能、高污染的疑慮。

第二代太陽能電池為薄膜技術領導，以有別於矽的其他無機半導體材料做改良如：碲化鎘(Cadmium Telluride, CdTe)、銅銦硒化物(Copper Indium Selenide, CIS)、銅銦鎵硒化物(Copper Indium Gallium Selenide, CIGS)、砷化鎵(Gallium arsenide, GaAs)。目前以 CIGS 最有發展潛力，台積電及韓國三星都積極投入這塊市場，其模組轉換率更是可達 15.7%，直逼矽太陽能電池。比起第一代的電池，由於薄膜技術程序多變，可經由能隙工程設計(Bandgap

Engineering), 改進太陽光吸收效率, 進而增加光電轉化率。甚至在於製造成本上, 生產過程所消耗的能源可降低到傳統矽晶電池的一半。而建築整合太陽能(Building-integrated Photovoltaics, BIPV) 也因為薄膜太陽能電池具有可撓性, 可以製作成非平面構造應用範圍大, 可與建築物結合或是變成建築體的一部份。但薄膜電池用到的材料常為稀有金屬, 價格昂貴且製程上常有毒物遺留是其缺點。

第三代太陽能電池以有機物³為吸光材料, 如染料光敏化太陽能電池(DSSC)、有機高分子太陽能電池(OPV)、奈米結晶太陽能電池等。染敏電池原型是1991由瑞士洛桑聯邦理工學院(EPFL)的Dr. Michael Graetzel發表, 接著各界相繼投入研究, 目前EPFL可將效率提升至15%, 但染敏電池液態電解液始終是個問題, 在高效率、穩定性、耐久性、等方面還有很大的發展空間。而OPV普遍效率在10%上下, 由於質輕、可撓曲, 可經由印刷(Roll-to-Roll printing)的製程、製程環保、低成本及應用性佳, 依然是有潛力的電池。同時異質界面⁴⁻⁷的太陽能電池興起, 以半導體材料當做基板及吸光層, 上下再以導電度高的有機物或其它結晶態的材料來傳導電子電洞對, 在製程上不需傳統矽晶電池的高溫擴散製程, 目前最常用的導電高分子PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))⁸為例, 因其分子量大, 適合使用簡單的旋轉塗佈方法, 其他如Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobi fluorene)⁹⁻¹²因屬於小分子, 因此必須以蒸鍍的方式與矽基板接合, 其他材

料如 P3HT、C₆₀ 等都有許多人研究使用。因此，選擇適合的材料並加上奈米結晶技術或是一些溶劑處理的技巧，這類型的電池可達到 12% 以上的高效率。

1.2.3 抗反射層的應用¹³

隨著太陽能電池的效率不斷的提升，抗反射層可以有效的提高光電流，是一個非常值得深入探討的課題。一般常見單層抗反射模為 SiO₂、ZnS、Al₂O₃、Ta₂O₃；雙層抗反射膜之材料組合如 MgF₂/ZnS、SiO₂/TiO₂、MgF₂/TiO₂、MgF₂/CeO₂、SiO₂/SiH，以及多層膜都會被用來降低反射率，但因單層模較簡便且便宜，還是目前比較多人所使用的方法。而矽基板的表面粗糙化最常用的是酸蝕刻(如: H₂SO₄, HNO₃:H₂O)或鹼金屬(如: NaOH, KOH)來形成金字塔的形狀以增加光路徑及二次反射的機會。而本文要使用的方法類似於在表面形成孔洞結構的方法，但再做進一步的改良來降低反射率。

ARCs	n_{arc}	d_{arc} (nm)
SiO ₂	1.4	116
Si ₃ N ₄	2	81
ZnS	2.25	72
ZnO	2	81
MgF ₂	1.4	116
TiO ₂	2.5	65
SnO ₂	1.9	86
SiN _x :H	1.9-2.4	68-86
Por.Si	(1.2-2.2)*	74-135

* For porosity from 52% to 80%

圖 1-1 常用抗反射材料對應的折射係數

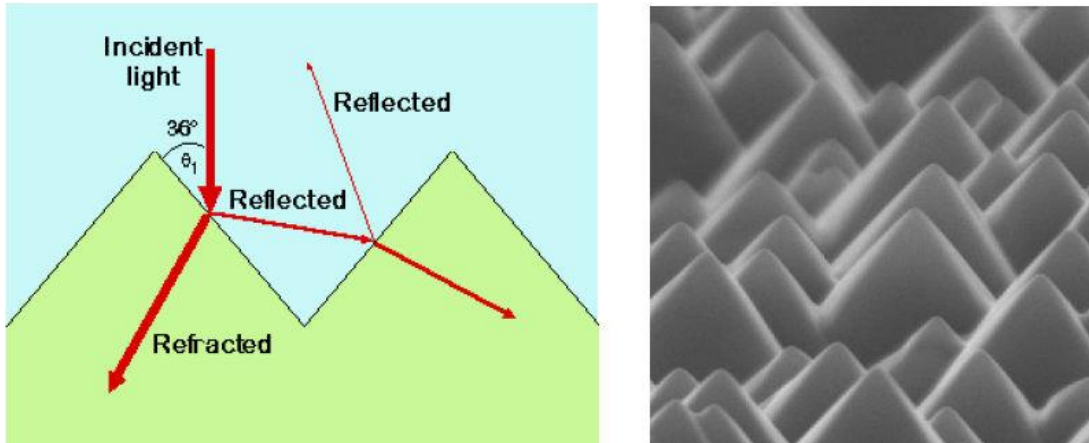


圖 1-2 光二次反射機制及鹼金屬蝕刻形成的倒三角結構¹⁴

1.3 文獻回顧

以金屬催化搭配氫氟酸及雙氧水的蝕刻液並不是一個新的想法，早在 1956 年就由 Uhlir 提出，之後許多學者相繼投入，研究其孔洞大小對物理及化學性質的影響。2000 年 Bohn 發表的論文¹⁵則針對矽基板參雜濃度及參雜類型對孔洞深度及螢光強度做討論；而 2005 年 Matsumura 發表的論文¹⁶也談及到利用不同催化金屬對孔洞深度及蝕刻形貌的影響。這個技術之後理所當然地也被應用在太陽能電池上，2006 年 Nishimoto¹⁷以金屬蝕刻出孔洞矽，但因孔洞矽難以形成 p-n 接面，因此再以 1% 的 NaOH 將表面的孔洞矽洗掉，如此一來蝕刻後的矽基板表面會比起平面矽有更低的反射率。同時其比較利用鹼金屬蝕刻及銀金屬催化蝕刻所得到的抗反射效果，比起鹼金屬，銀催化蝕刻在多晶矽大約可再降 10% 以上的反射率；而在效率上，金屬催化蝕刻比起傳統鹼金屬蝕刻又更提升了 1%。

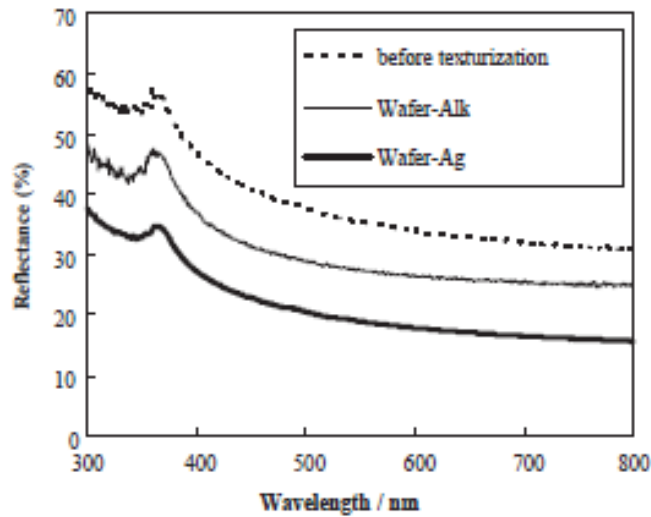


圖 1-3 多晶矽與金屬催化蝕刻及鹼金屬蝕刻的反射率比較¹⁷

2009 年 Claude¹⁸ 也以類似的方法來降低反射率，但效率只提升了 0.6%，說明了此方法的確可以有效的應用在太陽能電池的抗反射層上，但因表面的再結合增加，因此無法有效的將太陽能電池的效率提高。

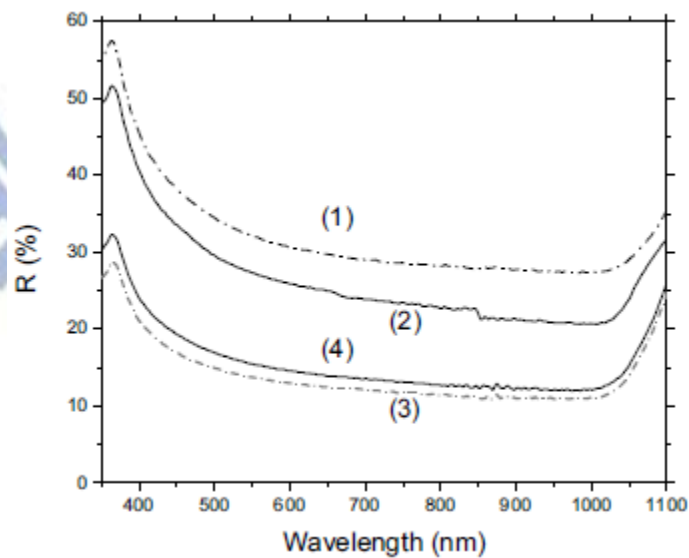


圖 1-4(1)為多晶矽,(2)為鹼金屬蝕刻,(3)與(4)為不同時間的金屬催化蝕刻後的反射率

然而，日本大阪大學在 2013 發表了兩篇關於「Surface Structure Chemical

Transfer Method,(SSCT)¹⁹⁻²⁰」的論文，其利用白金網當作催化金屬，在矽表面上做短暫接觸來達到催化的目的。過去利用傳統化學法沉積金屬粒子於矽基板表面有幾個缺點：

- (1) 沉積的金屬粒子難以完全去除，容易殘留於基板中影響電池效率
- (2) 難以控制孔洞形成的方向
- (3) 所需時間長，約二十四小時以上
- (4) 孔洞矽難以形成 p-n 界面

而使用 SSCT 可以避免掉以上的缺點，利用白金金屬當作金屬催化劑，短暫的接觸矽基板，除了可以有效的轉印網狀結構到矽基板上，也可以快速的在表面生成約一百奈米厚的奈米晶矽，並且因其會順序依大小排列，形成漸變折射係數，因此可以有效的降低反射率在 5% 上下，並且也不會有孔洞影響 p-n 界面形成。這個方法將可以有效的利用在太陽能電池的抗反射層上，藉以大大提升電池的效率。

1.4 研究動機

根據在文獻回顧的 SSCT，我們想將這個新方法應用在有機/無機混和的異質接面太陽能電池上，過去利用鹼金屬蝕刻或著是奈米壓印的技術，最佳情況也只能把反射率降低到 10% 左右，而如果這個方法可以在製程時間非常短，且不需要高溫的情況下，有效的將反射率降到 5% 以下，將可以節省許多製成時間，並提升光電流，增加太陽能電池的效率。



第二章 實驗原理

2.1 太陽能工作原理

太陽能電池是以光伏打效應做為發電基礎，當適當波長的光照射到電池元件，就能產生電壓，再將電流從線路中導出，藉此將光能轉換成為電能。將光能轉會為電能有三個主要步驟：(1)吸收某特定能量的光子後，產生電子-電洞對，又稱光生載子流(2)電性相反的載子被半導體中 p-n 接面所產生之內建電場分離(3)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。欲更深入地了解這些特性，必須掌握光學與半導體物理的相關知識。

2.1.1 太陽能電池光譜回響

在太陽能電池中，只有能量大於其材料能隙(Band Gap)的光子才能被吸收，並產生電子-電洞對；能量小於能隙的光子則即使被吸，也無法收產生電子-電洞對，而是以熱的形式釋放。換言之，材料對光之吸收存在一截止波長，以矽晶為例，其截止波長約為 1100 nm。

按照太陽輻射光譜看來，其強度較強範圍約從紅外線至可見光，最適當的材料應選擇截止波長在 800 nm 以上。以矽晶為例，其光譜響應波長在 400 nm~1100 nm 之間，吸收最強處約位於綠光波長附近，大約可吸收太陽光

總能量之 76%。

2.1.2 太陽能電池之等效電路

理想的太陽能電池等效電路如圖 2-2 所示，包括一個恆流電源供應器、一個二極體及一個負載電阻 R 並聯而成。恆流電源供應器表示電池受到光照產生光電流 I_L 的能力，通過 p-n 接面電流(Junction Current) I_j 以二極體表示。

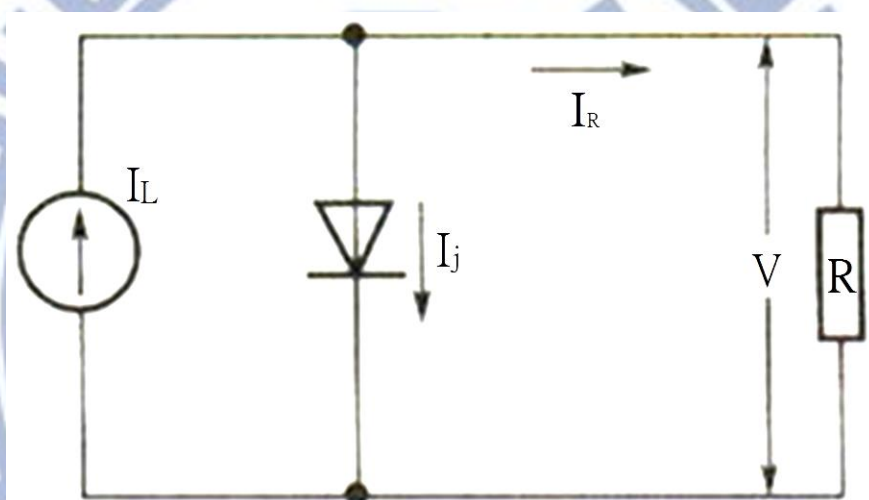


圖 2-1 理想太陽能電池之等效電路圖

此電路圖之物理意義為：太陽能電池受到光照射後，產生光電流 I_L ，其中一部分用來抵銷 p-n 接面電流 I_j ，另一部分為供給負載 R 之工作電流 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：

$$I_R = I_L - I_j$$

根據 Shockley 的擴散理論，二極體接面電流 I_j 可表示為：

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

式中 q —電子電荷($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

V_j —界面電壓

k —波茲曼常數(Boltzmann Constant)

I_0 —反向飽和電流

將兩式合併，獲得：

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

光電流密度 J_L 可表示為：

$$J_L = q\eta_c N_{(E_g)}$$

式中 q —電子電荷($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

η_c —收集效率

$N_{(E_g)}$ —能量超過 E_g 的光子，與入射光總強度成正比，即

光電流與入射光總強度成正比。

以上討論為理想的太陽能電池等效電路，實際的太陽能電池等效電路則如圖 2-3 所示，在此電路圖中，進一步考慮到太陽能電池本身的電阻，而電阻種類如下：

- (1) 串聯電阻 R_s ：包括機體材料的電阻、擴散層橫向電阻、上下電極機體材料之接觸電阻和上下電極本身具有的電阻。其中擴散層橫向電阻為

主要因素，其大小直接影響 R_s 。

(2) 並聯電阻 R_{sh} ：包括 p-n 接面內漏電阻、電池邊緣漏電阻及 p 型區和 n 型區各種導電膜或臟物的電阻等。 R_s 和 R_{sh} 相比， R_s 為低阻值，約小於一歐姆； R_{sh} 是高阻值，約為數千歐姆。

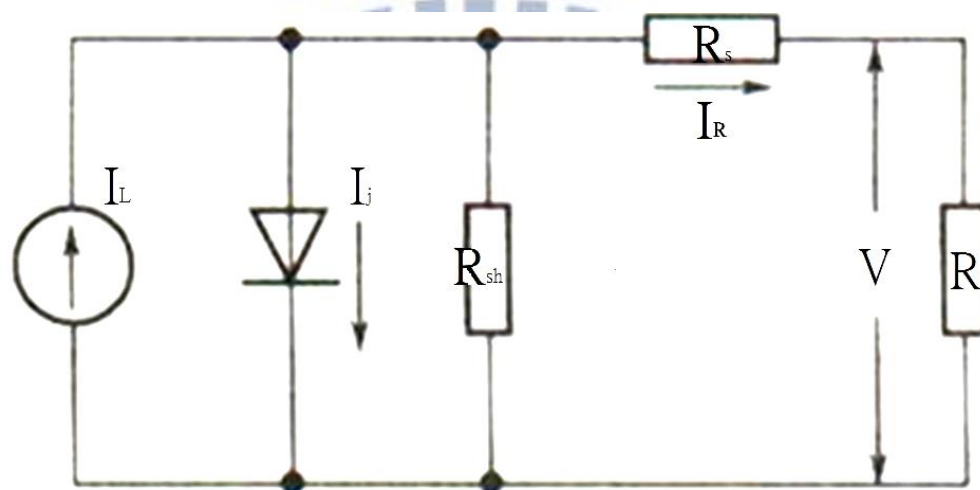


圖 2-2 太陽能電池實際等效電路圖

在考慮了電池本身電阻 R_s 和 R_{sh} 之後，工作電流 I 可表示為：

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

式中 I —工作電流

A —曲線擬合常數

V —端電壓

2.1.3 伏安特性曲線

具有 p-n 接面的太陽能電池在不照光時，為二極體特性，外加電壓與電

流的關係曲線稱為暗特性曲線。而在照光情形下，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。

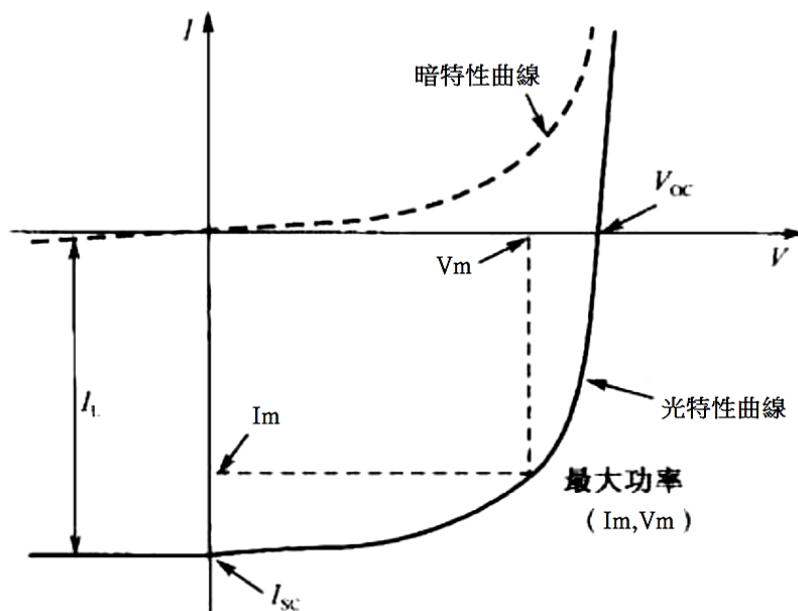


圖 2-3 太陽能電池伏安曲線圖

在一定強度光源下， I_L 是一個定值。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，可以找到一特定工作點 (V_m, I_m) ，使輸出功率為最大，即可定義填充因子 (Fill Factor)：

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}$$

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。

2.1.4 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。

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

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。

2.1.5 單晶矽太陽能電池

結晶矽太陽能電池發展時間長，製程技術穩定，為市面上主要商品，其中以單晶矽的光電轉換效率最高，圖 2-4 為其結構示意圖，以 p-type 單晶矽晶圓為基板，先藉由鹼性溶液蝕刻對表面進行粗糙化處理，由於溶液對於不同結晶面的蝕刻速率差異，表面形成微米大小的金字塔錐結構，深度大約為三至五微米；接著以高溫爐管製程進行 n-type 擴散，一般為使用磷元素做為參雜，形成 p-n 二極體接面；在去除表面因擴散製程反應形成的氧化物後，以化學氣相沉積在入光面沉積上一層氮化矽，一方面用途是做為表面鈍化，另一方面與前述之粗糙化處理相同目的，為了降低表面反射率，提升光吸收；最後在正面與背面進行金屬電極的網印，並高溫燒結，此步驟除了讓金屬電極與矽形成良好的歐姆接觸，也讓全鍍上鋁的背面藉由高溫過程使鋁擴散至矽晶圓，形成重參雜(Heavy Doping)，一方面去除前述 n-type 擴散步驟對於元件背面的影響，另一方面形成一背部表面場(Back Surface Field)，有助於多數載子的收集和降低電阻，正面電極則為設計為梳狀電極，盡量減少因電極遮蔽造成的光照損失。圖 2-4 能階示意圖為表示太陽能電池工作原理，形成 p-n 二極體接面時，n-型區正電荷區和 p-型區負電荷區就會形成一個內建場，其電場其方向是從 n-型區指向 p-型區。當光子照射到 p-n 二極體後，入射光子在空間電荷區被吸收產生電子-電洞對，電子會因為內建電場的影響而向 n-型區漂移，電洞則會因為內建電場而向 p-

型區漂移，各自往相反的方向至二端電極而輸出。若將兩極的金屬直接連通，形成短路，這時候的短路電流(I_{sc})就是等於光電流，若不將兩極連通，形成開路，則在 p-型區會累積額外的電洞，n-型區累積額外電子，造成兩端有一電位差，即開路電壓(V_{oc})，功率的定義則為電壓電流乘積的最大值，在已知入射光源功率的量測下，即可算得太陽能電池轉換效率。

矽晶太陽能電池雖已發展很長時間，仍然面對於成本無法明顯降低的問題，主要歸因於兩個因素，其一是矽晶圓的成本高，而矽晶太陽能電池的高效率又仰賴其晶圓之高品質結晶性；另一方面則是製程成本高，高溫擴散製程、高真空度腔體需求的化學氣相沉積抗反射膜都讓矽晶太陽能電池的製作成本居高不下，這也提供了未來改善之方向。

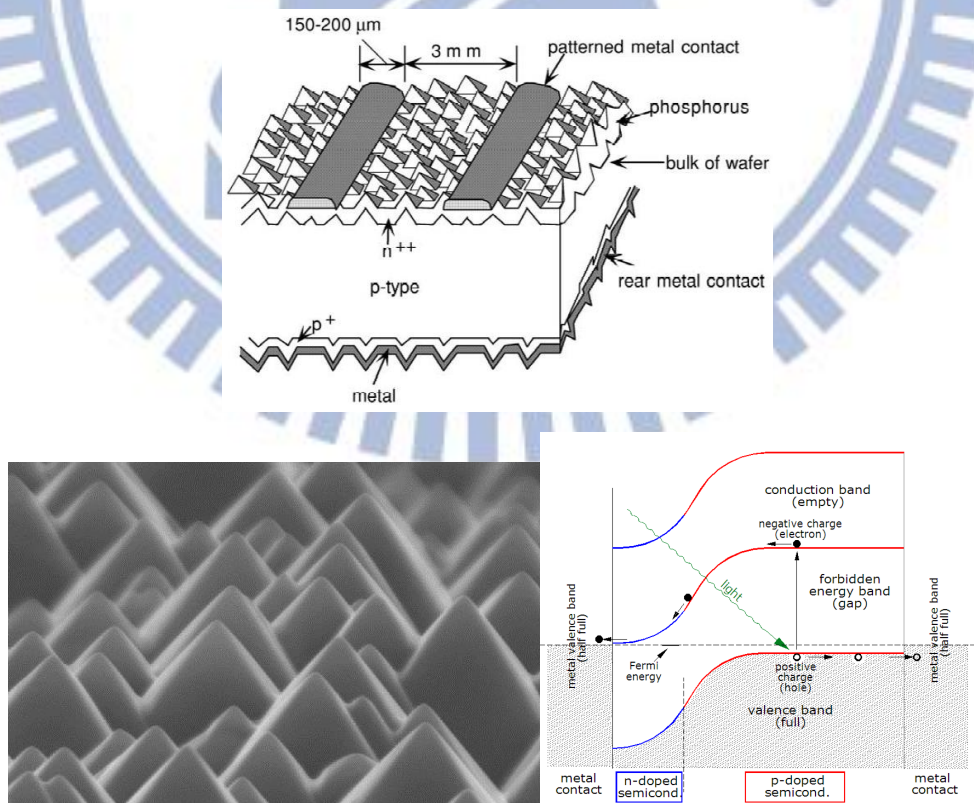


圖 2-4 單晶矽太陽能電池結構、表面形貌以及工作原理示意圖²¹

2.1.6 有機/無機異質接面太陽能電池

高分子太陽能電池雖具有低成本、低製程溫度等優點，但吸光波段窄、載子擴散距離短仍限制了轉換效率，新材料的研發為目前主要的相關研究方向。另一方面，以單晶矽為基板，搭配其他有機/無機材料形成的異質接面太陽能電池亦廣泛發展並且有很好的表現。例如以 n-type 矽晶圓搭配本質與 p-type 非晶矽的 HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) 太陽能電池，藉由本質矽做為鈍化層，減少接面間的缺陷影響，提升效率，並且已達到目前大面積(>100cm²)尺寸矽晶太陽能效率最高紀錄：24.7 %，超越同質矽的單晶矽太陽能電池。另一方面，也有研究團隊研發奈米碳管結合單晶矽的異質接面太陽能電池，轉換效率可達到 15%²²。

除了無機材料的異質接面，有機材料的溶液製程方式結合單晶矽提供了一個低成本的異質接面太陽能電池製程方法，1990 年就有研究團隊以 poly-(CH₃)₃Si-cyclooctatetraene 與 n-type 矽結合²³，雖然轉換效率低，但也開啟了這領域的廣泛研究。隨著有機導電材料的研發，多種有機材料被應用於與矽的異質接面太陽能電池，例如 4-tricyanovinyl-N,N-diethylaniline²⁴、polyaniline²⁵、phthalocyanine²⁶，近年來則以 P3HT (poly(3-hexylthiophene))²⁷ 以及 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate)) 等為高分子常見材料，且光電轉換效率均可達到超過 10%。

有機化合物與單晶矽異質接面太陽能電池的工作原理一般被視為形成一個蕭基特(Schottky)接面。圖 2-5 所示，A 為一般矽的 p-n 二極體能階示意圖，當照光產生電子電洞對時，由於內建電場與能階差，使電子往 n-type 而電洞往 p-type 流動，產生光電流。B 為 n-type 矽與金屬接觸，當矽的功函數(work function)大於金屬的，接面的能帶扭曲會形成一電子的能階障礙，此即為蕭基特二極體，具有類似 p-n 二極體特性。相同道理，n-type 矽與一適當能階以及能隙的有機材料接觸，有機材料的高 LUMO 成為電子的能階障礙，使照光產生電子電洞對時，電洞往有機層移動，而電子只能流向矽，產生光電流，此元件的關鍵在於能階的匹配，否則亦會對電洞形成障礙，如圖 2-5D 所示²⁸。另一方面，在矽基板表面進行鈍化處理，例如官能基化，則能有助於降低再結合產生的暗電流，提升太陽能電池效能，圖 2-5 為不同矽表面官能基與其能階差異，藉由不同官能基，將矽的導帶(Conduction Band)形成能階障礙從-0.13 提升至 0.9eV，但過厚的鈍化層會影響電洞的傳輸，所以一般表面處理厚度約在單分子層厚至數奈米間。

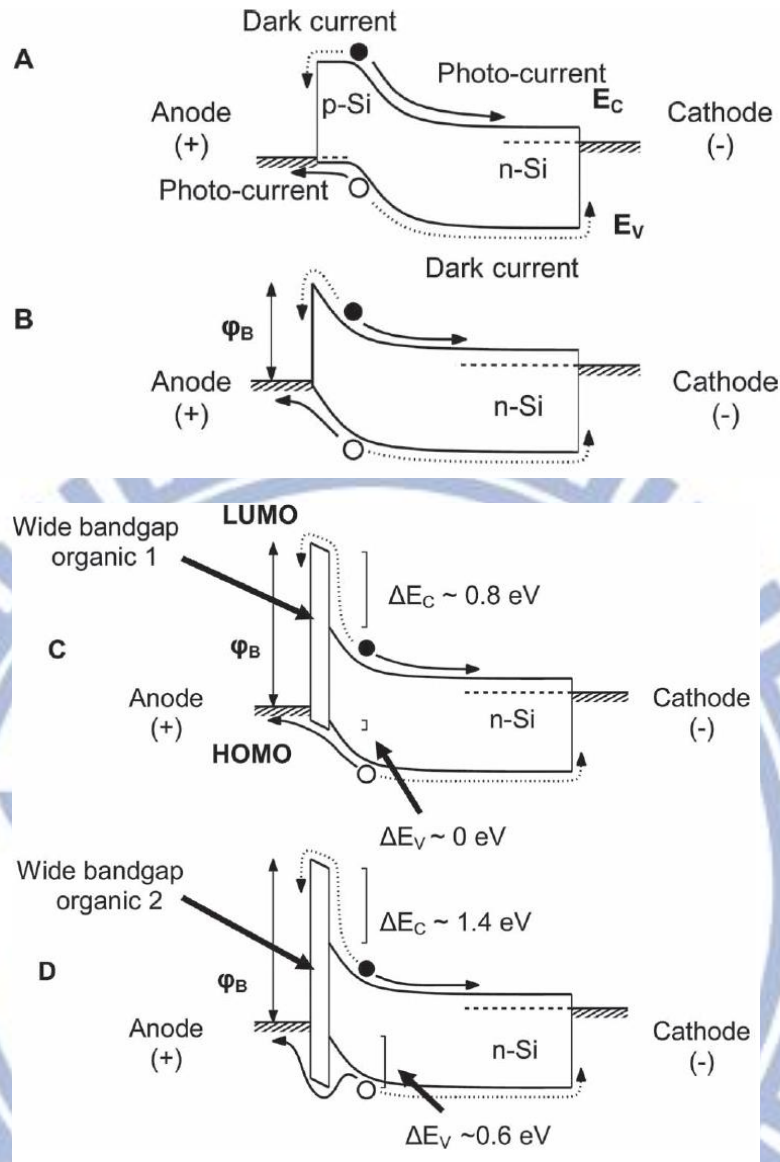


圖 2-5 有機材料/矽異質接面太陽能電池工作原理圖²⁸

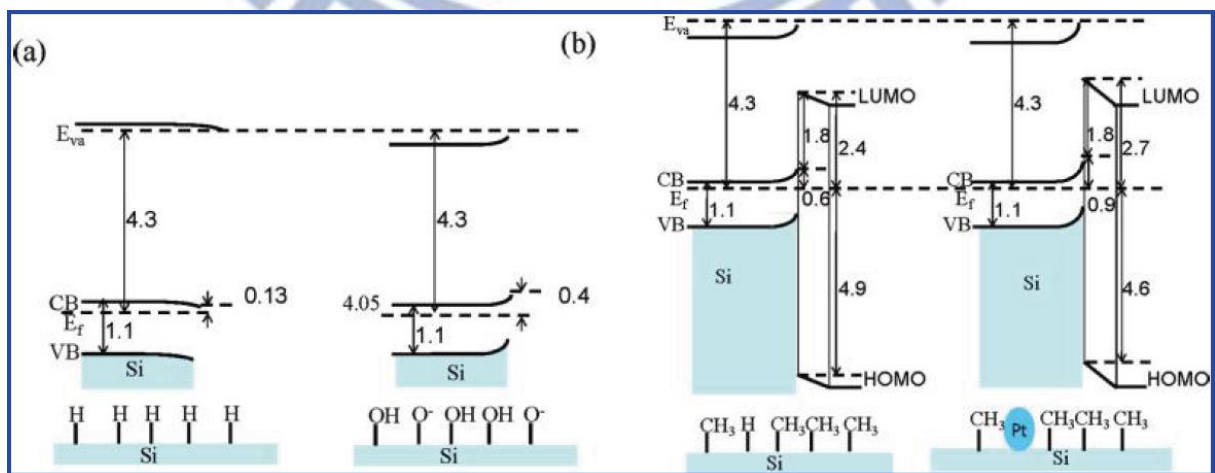


圖 2-6 不同矽表面官能基對其能階影響²⁷

2.2 抗反射層


2.2.1 折射率

當光照射一材料表面時，光從空氣進入另一介質，由於折射係數差異，造成光部分反射與部分穿透的結果，而由於矽晶圓的高折射係數，可見光反射率高達超過 30%，如何降低反射，提升矽晶太陽能電池的光吸收就為一大關鍵。目前矽晶太陽能電池產品都以沉積單層薄膜做為抗反射層，以下簡述其概念。當一束光由空氣(折射係數 n_0)穿過一薄膜(n_1)到一基板(n_s)，其反射可以表示如下²⁹：

$$r = \frac{n_1(n_0 - n_s) \cos \delta + i(n_0 n_s - n_1^2) \sin \delta}{n_1(n_0 + n_s) \cos \delta + i(n_0 n_s + n_1^2) \sin \delta} \quad \delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_1 t)$$

t：薄膜厚度 λ_0 ：入射光波長

反射率： $R = |r|^2$


$$R = \frac{n_1^2 (n_0 - n_s)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_s - n_1^2)^2 \sin^2 \delta}{n_1^2 (n_0 + n_s)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_s + n_1^2)^2 \sin^2 \delta}$$

由此可知，反射率的大小與入射光波長、薄膜種類、薄膜厚度有關。而當薄膜表面反射光與基板表面反射光相位剛好相差 180 度產生破壞性干涉，即達到光完全穿透的效果，如圖 2-7 所示，而控制兩道光相位為其光程差，意即薄膜厚度，由破壞性干涉公式：

$$2nt = \frac{\lambda}{2} (2m - 1)$$

當薄膜厚度為波長四分之一時，即 $t = \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda_0}{4n_1}$ $\delta = \frac{\pi}{2}$ ，又 $n_0 = n_{\text{air}} = 1$

$$\Rightarrow R = \left(\frac{n_s - n_1^2}{n_s + n_1^2} \right)^2$$

可得知，使用折射系數愈接近基板折射系數平方根的薄膜愈能降低該波長的反射率。

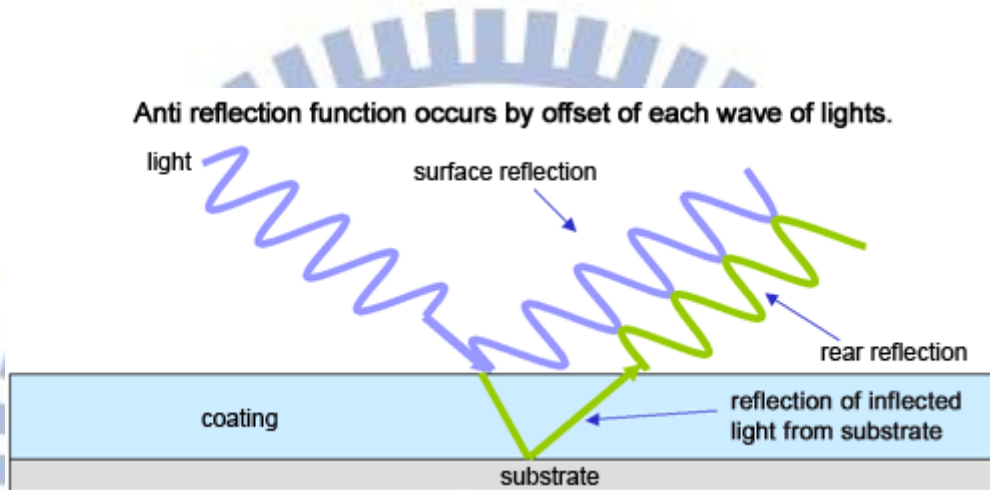


圖 2-7 單層抗反射層的破壞性干涉原理

單層抗反射層雖然理論上可去除表面反射，實際材料的選擇上，不一定有合適折射係數的材料，而該抗反射效果也僅侷限於限定波長，即波長等於四倍膜厚，限制了單層抗反射層的效果。另一方面，利用了鍍多層膜結構的方法，可以達到更廣域、更低反射率的抗反射效果，通常使用真空鍍膜在基板上蒸鍍多層不同折射率的材料，高折射率的以 TiO_2 為主，低折射率的以 SiO_2 、 MgF_2 為代表。這種方法雖然能有效降低反射率，缺點是由於不是連續式生產，且是採用真空蒸鍍的方式，成本較高，另外也比較難達到全波段的抗反射效果。如圖 2-8 所示²⁹，在玻璃($n_s = 1.52$)表面進行抗反

射層鍍膜，因為無足夠低折射係數之材料，只能以 MgF_2 ($n = 1.38$) 的單層鍍膜，設定在目標波長 550nm 的抗反射效果有限(a)，而(b)以厚度分別為四分之一波長的 MgF_2 以及 Al_2O_3 ($n_1 = 1.69$) 為雙層膜結構，達到目標波長極低反射率，但其餘波長反射率甚至高於單層鍍膜。(c)為以厚度分別為四分之一波長的 MgF_2 、二分之一波長的 ZrO_2 ($n = 2.05$)、以及四分之一波長的 CeF_3 ($n = 1.64$) 進行三層鍍膜，達到較廣域且低反射的抗反射效果。

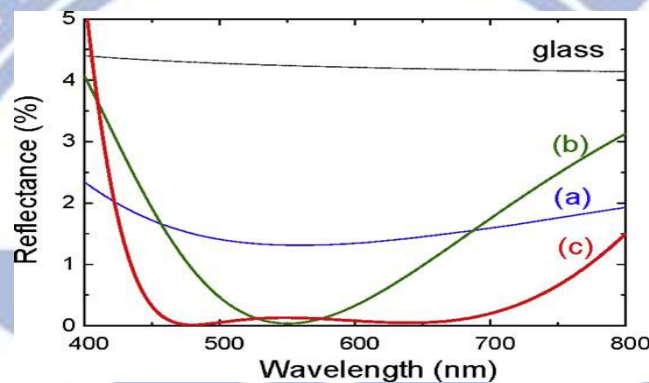


圖 2-8(a)單層(b)雙層和(c)三層膜抗反射效果²⁹

有前述抗反射層原理可知，兩材料間折射係數差異愈小，介面產生的光反射就愈低。1983 年 W. H. Southwell³⁰ 提出漸變性折射係數(Graded Refractive Index)的抗反射層具有廣域且具大角度入射的抗射效果，其推論假設使介電質的折射係數能夠以連續漸進變化的方式改變，可使反射率大幅降低，可以連續、折射係數接近的多層材料來逼近這種效果。近年來，由於奈米技術的突飛猛進，利用製程方法形成漸變結構，達到光學上的漸變折射係數，這樣的結構尺度都小於入射光波長，因此又被稱為次波長結構(Subwavelength Structure, SWS)^{29, 31-35}，由於結構尺度小於入射波長，不

會產生干涉、繞射影響，而由於空間間介質填充的比例使得折射率改變，如圖 2-9 表示，左欄為表面結構、右欄為折射係數示意圖，當表面具有一柱狀結構，等同於表面覆蓋一層薄膜，而其折射係數介於空氣與基板之間且決定於該結構中基板材料與空氣的體積比例。而階梯形結構則類似於多層薄膜效果的折射係數變化，因此，表面形成一均勻、連續的漸變結構，使得折射率能從空氣漸變為基板，就能有效、廣域波長的降低反射率。

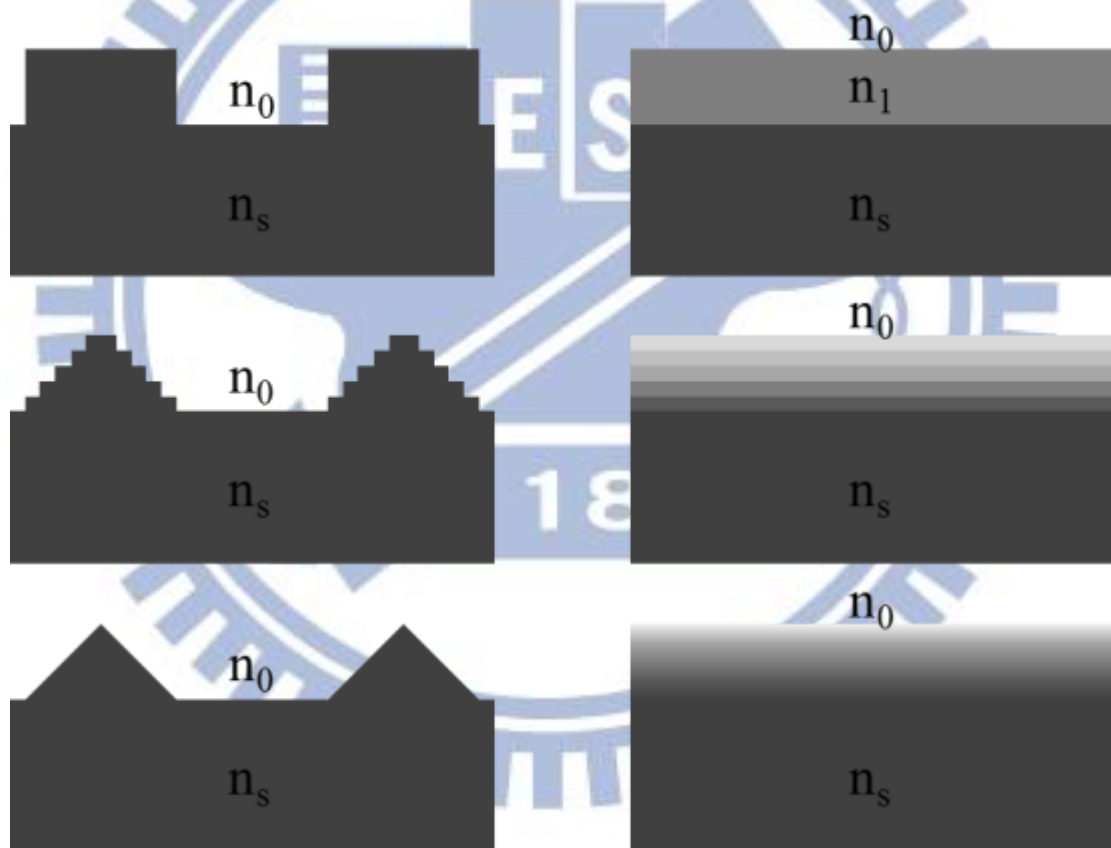


圖 2-9 漸變性折射係數結構示意圖

而在本文中利用 SSCT 方法在矽晶圓表面形成顆粒大小不同的結構，接近表面的顆粒較小，其折射率接近空氣的折射率(空氣:1)，而越深入矽晶圓則顆粒逐漸增大，折射率接近矽(矽:3.9)，造成接近空氣面的折射係數隨矽晶圓

深度遞增，因此達到一漸變折射係數的效果，避免光在空氣與結構的介面及結構與矽晶圓的介面造成反射。

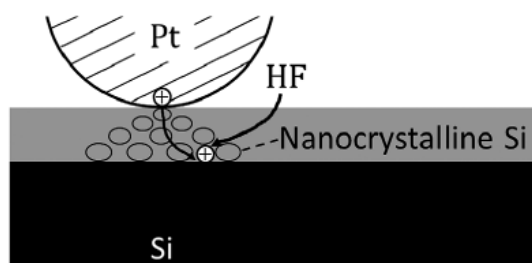


圖 2-10SSCT 方法形成之漸層顆粒大小示意圖

2.2.2 孔洞矽(Porous Si,PS)³⁶⁻⁴⁰

矽晶圓被廣泛使用於製作太陽能電池，因此在抗反射層的研究上也早已相當純熟。除了物理方法之外，在本文主要探討的為化學蝕刻方法。在單晶矽中常用的鹼金屬蝕刻液如：KOH 或 NaOH，在蝕刻時是非等向性的在矽的(100)平面蝕刻成倒金字塔形狀。此方法對於降低反射率非常的有效，且做法簡單而不昂貴。但多晶矽卻因為有許多不同的結晶方向，因此當需要在多晶矽的表面做粗糙化時，則必須另外開發出另外的有效方法。用來降低多晶矽反射率的方法有許多，如反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching, RIE)或者酸蝕刻⁴¹(Acid Etching)。RIE 是利用電漿將蝕刻氣體解離產生帶電離子、分子、電子以及反應性強中性基(Radical)，並與薄膜表面產生化學反應，形成揮發性產物，從而被真空幫浦抽走，為一乾式異向性(Anisotropic)蝕刻方法，只在垂直方向做蝕刻。但 RIE 耗時不適合量產，且需要在高真空的環境下設備較為昂貴。而酸蝕刻像是使用蝕刻液如硝酸搭配氫氟酸(HNO₃/HF)

抑或是再加入醋酸的搭配($\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}$)都是常被應用在粗糙化多晶矽上，但酸蝕刻降低反射的效果不好，大約只能降低在 20% 左右。

之後，許多研究團隊利用貴重金屬(如:鉑、金、銀)催化搭配氧化劑(如:雙氧水)及氫氟酸($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$)蝕刻出 mesoporous 矽，而若是以 HNO_3/HF 來蝕刻，則會形成 microporous 矽，但兩者的蝕刻速率都比起酸蝕刻快了許多，在此介紹的為以雙氧水為主，孔洞較小的結構。

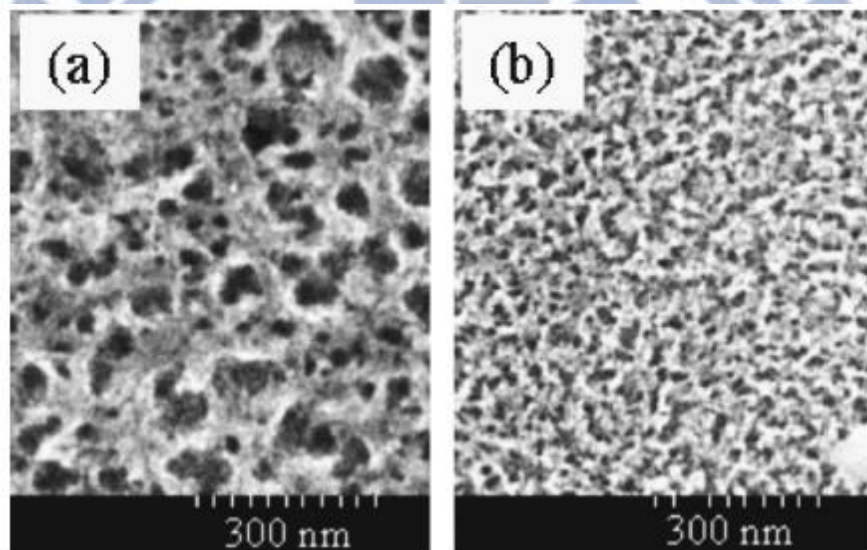


圖 2-11SEM 孔洞矽圖¹⁵

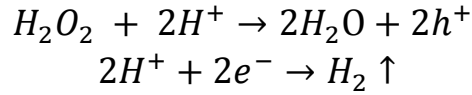
表一、IUPAC 命名之孔洞大小對照表³⁸

Pore Width(nm)	Type
≤ 2	Micro
2 – 50	Meso
> 50	Macro

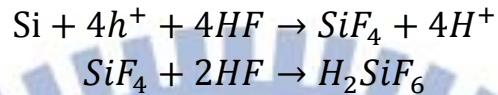
其作法常有兩種，一為將矽基板浸泡於金屬鹽類(如 $\text{AgClO}_4, \text{H}_2\text{PtCl}_6$)並搭配適當溶劑將金屬沉積在矽基板表面；二為利用蒸鍍的方法將金屬粒子蒸鍍

在矽基板表面上。浸泡進蝕刻液後，金屬及矽會進行以下反應：

金屬：



矽基板：



全反應：



主要影響反應速率的為雙氧水解離形成電洞(h^+)，以及 H^+ 還原成氫氣(H_2) 的速率，而金屬催化的目的在於提供電洞加速整體反應速率。在矽基板表面與金屬接觸的部分反應速率較快，因此會金屬將會吃進矽基板裡面，並在表面形成與金屬顆粒大小一致孔徑的孔洞。除此之外，矽基板參雜的種類及濃度也會影響到金屬蝕刻的速度及深度。

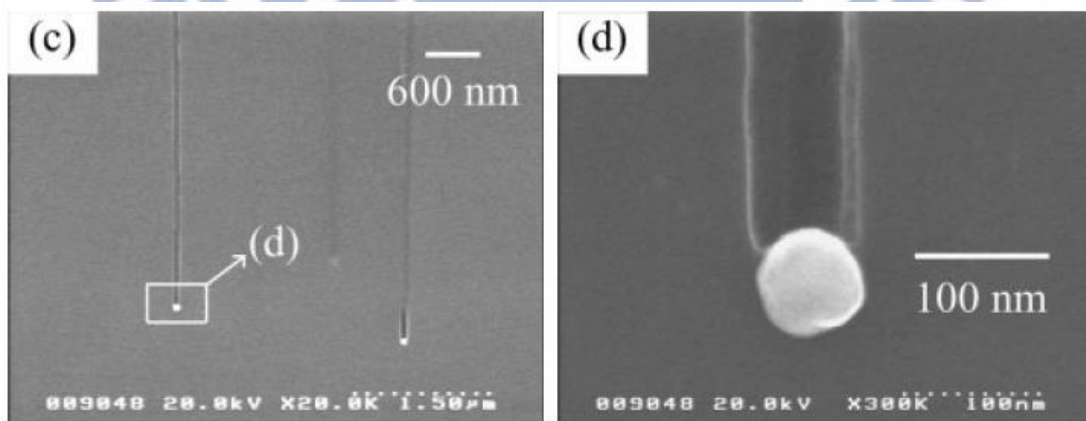


圖 2-12 金屬粒子沉積進矽基板之 SEM 圖

在 1956 年由 Uhler 發現利用 HF 搭配適當的氧化劑可以在矽基板上蝕刻

出孔洞結構，並且在 1990 由 Canham 發現這個材料在室溫下會有很強的螢光訊號⁴²⁻⁴³，因為矽為許多光電裝置的基材，所以此結果一發表，就吸引了許多科學家相繼投入研究。之後，因其製造簡便，被應用在許多領域，如氣體偵測器、生化偵測器及太陽能電池。由於其奈米等級大小的結構，且有很高的表面體積比(Surface to Volume Ratio)，使其擁有相較於矽塊材的特別物理及化學特性。孔洞矽是一個像海綿體的結構，比起矽塊材擁有很好的彈性、較低的熱導度、較高的電阻，且由於其為一直接能隙的材料，因此在可見光的波段會放出螢光，但根據矽基板的參雜濃度、類型、蝕刻液的組成、溫度以及蝕刻時間都會對 PS 的性質有所影響。過去的研究指出，PS 的結構及螢光都是因量子侷限效應⁴⁴(Quantum Confinement Effect)使得矽結構變成一種海綿矽的狀態，使 PS 的能隙從塊材矽的 1.2eV 提升到 1.5eV。其他廣泛的研究包含螢光訊號在不同 pH 值⁴⁵下的影響，以及使用雷射切割方法所製造出大小不同的奈米結晶矽的螢光訊號的位移情況等。

2.2.3 Surface Structure Chemical Transfer Method(SSCT)¹⁹⁻²⁰

利用金屬催化形成 PS 的方法雖然可以有效的降低矽基板的反射率，但其孔洞結構對形成 p-n 接面非常不利，用來催化的金屬也會殘留在矽基板中成為雜質，在矽的能隙中產生多餘的能量態，破壞電池，並增加再結合的機率，此外，這種沉積金屬的方法難以控制金屬分佈的位置、形狀等。而 Kobayashi 提出 SSCT 的這種以化學方法轉印表面結構至矽基板上，具備了不殘留金屬，並且能控制蝕刻形狀的優點。這個方法與過去形成 PS 的

方法相比下，改良的部分主要是在於不將金屬沉積在基板上，而是改以接觸的方法，如此一來，金屬粒子便不會吃進矽基板裡頭形成 PS 的結構。

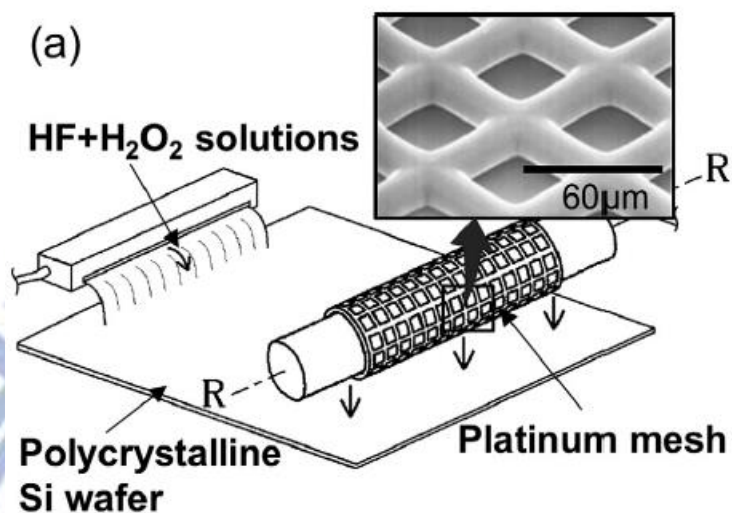


圖 2-13 白金滾筒網蝕刻示意圖

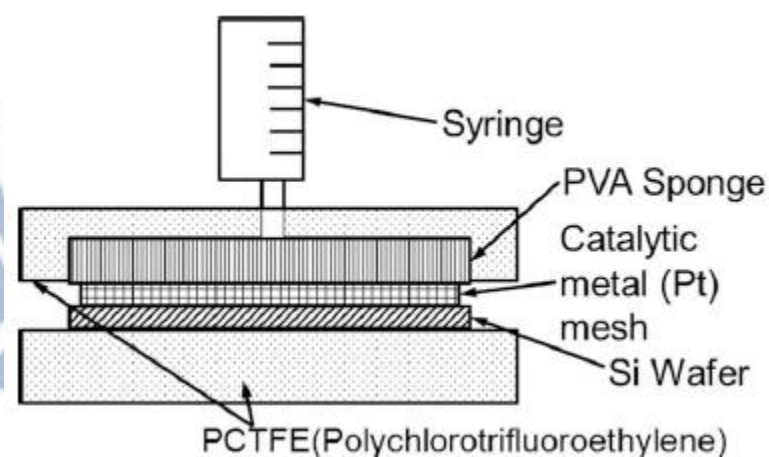


圖 2-14 白金網下壓蝕刻示意圖

其做法為將開口約 60μm 大的白金網與泡在蝕刻液的矽基板接觸，改變蝕刻液的濃度及接觸的時間，所量測出的反射率會有不同的變化。如上圖，一種做法是將白金網做成滾筒，以每秒三公分的速率快速進行接觸蝕刻，在大面積蝕刻時也可以節省掉非常多時間；而另一種則是一般人較容易聯想

到下壓蝕刻法。根據 SEM 圖可以看出，在與金屬接觸的地方反應較快，蝕刻深度較大，而其他沒接觸的地方依然保持平坦，因此可以在矽基板表面達到轉印金屬網的效果。

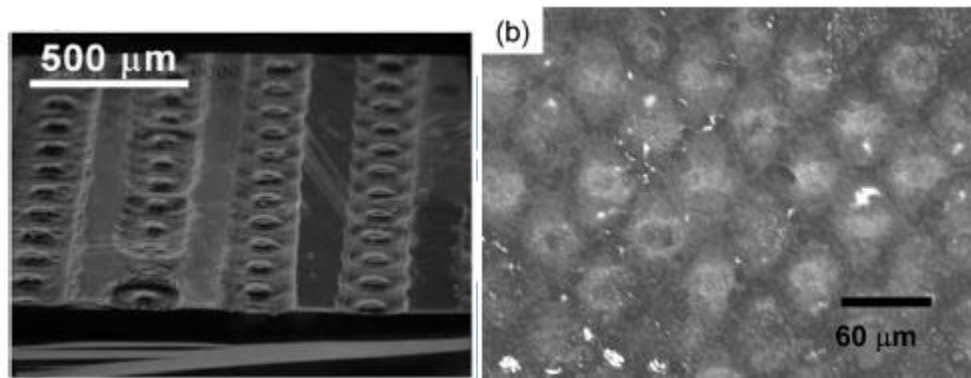


圖 2-15 白金催化蝕刻後之 SEM 圖

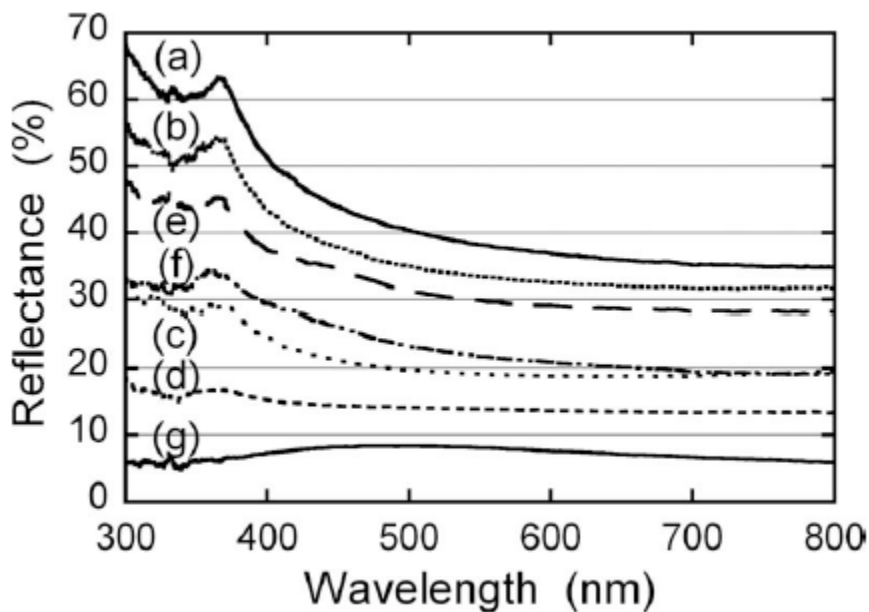


圖 2-16 以不同濃度蝕刻矽十秒後的反射率圖

(a) 未經蝕刻之單晶矽 (b) 2.5 M HF + 7.9 M H₂O₂ (c) 6.3 M HF + 6.6 M H₂O₂;
 (d) 13 M HF + 4.4 M H₂O₂; (e) 19 M HF + 2.2 M H₂O₂; (f) 23 M HF + 0.88 M H₂O₂;
 (g) 13 M HF + 4.4 M H₂O₂, 10 s × 5 times.

而驚人的是，當 13M HF/4.4M H₂O₂ 時，反射率可以降到 10% 以下，但作者認為光是在表面轉印出網狀結構是無法讓反射率降低至 10% 以下，因此他認為是矽基板的表面上形成了一層規則堆疊的奈米晶矽，在接近空氣的顆粒較小，深入矽基板的顆粒較大，因此有漸變折射率的效果，才得以將反射率降至 10% 以下。

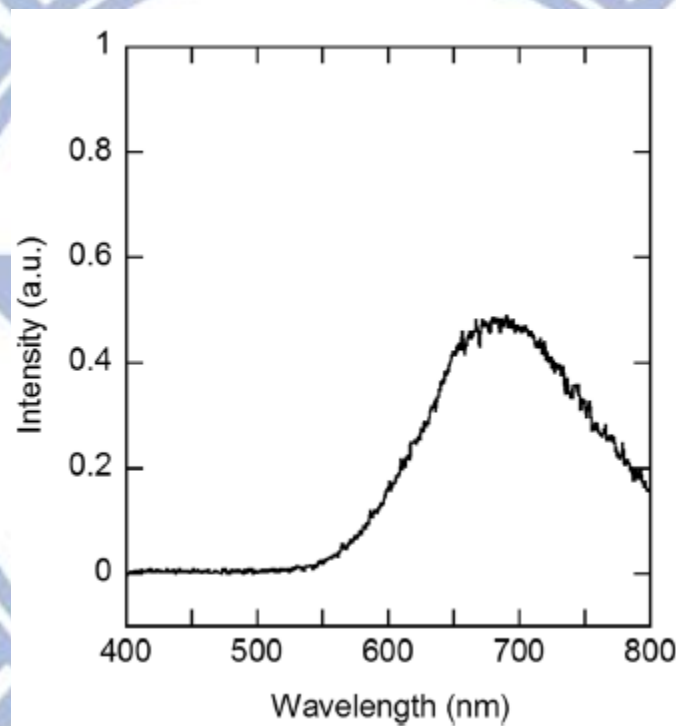


圖 2-17 奈米晶矽之螢光光譜(Photoluminescence spectrum)

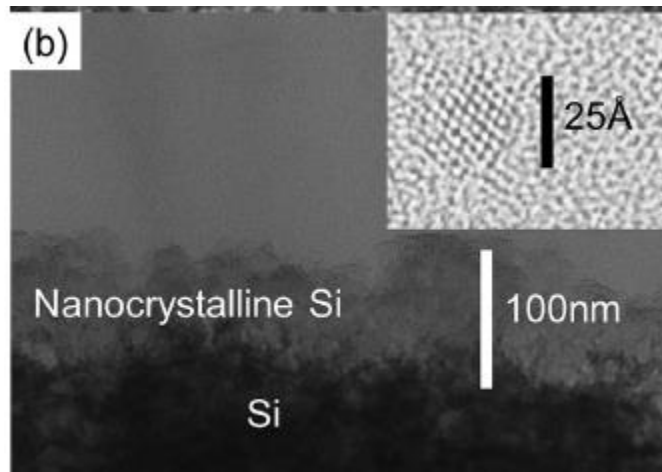


圖 2-18 蝕刻後矽基板之 TEM 圖

從 PL 圖譜中，在接近 670nm 的地方有一明顯的峰值，與過去文獻探討 PS 的螢光峰值相符合；除此之外也可以從 TEM 圖上證明在矽的表面上 100 奈米厚的奈米晶矽。以上證明了這種 SSCT 的方法可以很有效的應用在降低矽基板的反射率上，且效果原比過去傳統的方法好許多。

第三章實驗流程

3.1 工作機台介紹

光學光譜儀

本實驗中使用的光譜儀為 Hitachi 公司所生產的 U4100 Spectrophotometer，光源為 W1 lamp(鹵素鎢燈)與 D2 lamp(氘燈)，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 3-1 U4100 光學光譜儀

原子力顯微鏡

本實驗所使用的原子力顯微鏡為 Digital Instrument 所製造的 Dimension 3100，用來觀測蝕刻後矽基板的表面形貌。



圖 3-2 Dimension 3100 原子力顯微鏡

AFM 的關鍵組成部分是一個頭上帶有一個用來掃描樣品表面的尖細探針的微觀懸臂。這種懸臂大小在數十至數百微米，通常由矽或者氮化矽構成，其上載有探針，探針之尖端的曲率半徑則在奈米量級。當探針被放置到樣品表面附近的地方時，懸臂上的探針頭會因為受到樣品表面的力而遵從虎克定律彎曲偏移。偏移量會由射在微懸臂上的雷射束反射至光敏二極體陣列而測量到，較薄之懸臂表面常鍍上反光材質以增強其反射。

電子顯微鏡

本實驗所使用的電子顯微鏡為 JEOL 公司所生產的 JSM-6500F SEM，用來觀測蝕刻後矽基板的 Top View 及 Cross section。



圖 3-3 JSM-6500F SEM 電子顯微鏡

電子束系統由電子槍和電磁透鏡兩部分組成，主要用於產生一束能量分布極窄的、電子能量確定的電子束用以掃描成像。電子經過一系列電磁透鏡成束後，打到樣品上與樣品相互作用，會產生次級電子、背散無線電子、歐傑電子以及 X 射線等一系列信號。所以需要不同的探測器譬如次級電子探測器、X 射線能譜分析儀等來區分這些信號以獲得所需要的信息。

蒸鍍系統

本實驗所使用的蒸鍍系統為俊尚科技公司所生產的 TES-400 熱蒸鍍機，用來蒸鍍太陽能電池之銀、鋁電極。

蒸鍍技術是利用高溫來熔融靶材，由固態加熱成氣態。氣態的靶材原子或分子，因加溫而被加速通過真空腔體，在基板上凝結沉積成薄膜。在這個過程中，真空是一個很重要的因素，此台儀器使用的是冷凍幫浦(cryo pump)，工作

溫度必須在 10K 上下，先以油壓幫浦做初抽，再開啟冷凍幫浦細抽，約十分鐘可由一大氣壓抽到 10^{-6} (torr)。而若是腔體中充滿了空氣分子，將會使靶材原子在行進時，被氣體分子不斷的碰撞，會撞離該行進的方向。如此，大多數的靶材原子將無法到達基板的表面，所生成薄膜的品質會很差。



圖 3-4 TES-400 熱蒸鍍機

太陽能電池伏安曲線

本實驗使用 YAMASHITA DENSO 所生產的 YSS-50A 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 3-5 太陽能模擬燈源與電性量測系統

場發射穿透式電子顯微鏡

本實驗使用 JEOL 所生產的 JEM-2100F FEG-TEM，並且搭配 X 光能譜分析儀(Energy Dispersive Spectrometer；EDS)，用來觀測小尺度下的蝕刻後矽基板。此台 HRTEM 加速電壓在 160-200KeV，放大倍率可達 2000-1,500,000 倍，主要用途為材料試片表面組構(morphology)、斷面、微細組織、晶體結構、缺陷觀察及元素成份分析。



圖 3-6 場發射穿透式電子顯微鏡

TEM 是藉由穿透電子束打至試片，再經放大成像，因此，TEM 試片其所要觀察的區域薄度，必需達到電子束能穿透的等級；穿透試片的薄度，必須在 2\AA 以下。由於 TEM 具備超高解像能力，在一般影像觀察上即比其他分析工具優越許多，而依實際操作時可放大的倍率範圍來看，TEM 也具有相當大的彈性，應用到小尺度奈米材料的研究、分析。

聚焦離子束與電子束顯微系統

本實驗以 FEI 公司生產的 Nova 200 聚焦離子束與電子束顯微系統 (Focused Ion Beam & Electron Beam System, FIB/SEM) 來製作 TEM 的試片。電子源為場發射式，而離子源為 Ga 液態金屬離子源，其利用離子束可對基材進行蝕刻或是鍍層，並以電子束觀察影像。TEM 所需試片在尺度上要求

非常嚴格，以研磨的方法非常的耗費時間與人力，因此使用 FIB 相較於研磨方法來說更為簡單，離子束能量可彈性調整的功能，對於元件的面積及深度可做更有效的操作。



圖 3-7 聚焦離子束與電子束顯微系統

3.2 實驗步驟

- (1) 本實驗使用厚度 $525 \pm 25 \mu\text{m}$ 、電阻 $1-10 \Omega$ 、結晶面 $\langle 100 \rangle$ 的 n-type 矽基板。使用前先以硫酸/過氧化氫清洗掉表面雜質及有機物，再以氫氟酸去除表面原生氧化層。
- (2) 蝕刻液為氫氟酸:過氧化氫:去離子水/2:1:1，蝕刻 10 秒~3 分鐘
- (3) 再次浸泡氫氟酸確定表面沒有氧化層
- (4) 以旋轉塗佈機塗布上一層 50~60 奈米厚的 PH1000 當作電動傳輸層
- (5) 以熱蒸鍍機蒸鍍上 100 奈米厚的鋁背電極及 60 奈米厚之銀正電極

第四章 結果與討論

在此我以銀及白金做金屬觸媒，搭配出三種不同的蝕刻條件。第一種為以直徑 1 釐米寬的銀線，將其凹成如 zig-zag 的蜿蜒形狀，並以手持的方法下去做蝕刻，蝕刻時間為每次只接觸一秒鐘，並重複十次。



圖 4-1 Zig-Zag 形狀之銀線

第二種作法是以銀線當作外框，再將 0.1 釐米的白金線纏繞上去，形成一個網狀的結構來進行蝕刻，蝕刻時間也同樣為每次只接觸一秒，並重複十次。



圖 4-2 銀金屬外框與白金金屬網

第三種是只使用白金線做金屬催化，將白金線整齊的纏繞在訂做來的口字

型鐵氟龍器具上，利用兩旁的長端以手持的方式進行蝕刻，蝕刻時間與前兩者不同，長達三分鐘，而之所以不同的原因將在下文詳加說明。



圖 4-3 ㄇ字型纏繞之白金線

4.1 表面形貌對反射率的影響

為了要了解不同金屬催化蝕刻後矽基板的表面形貌，我們針對這三者都去拍了 SEM。從 SEM 圖可以得知，只以銀做催化的矽基板，在非常大的放大倍率下，表面還可以看出不規則的起伏，之後程度逐漸由銀與鉑到只使用鉑做催化而遞減；只使用鉑催化後的矽基板，幾乎無法在表面上看到顆粒狀的起伏。而為了要更確切的了解表面粗糙度的情形，我們也同時去掃了 AFM 來觀察。

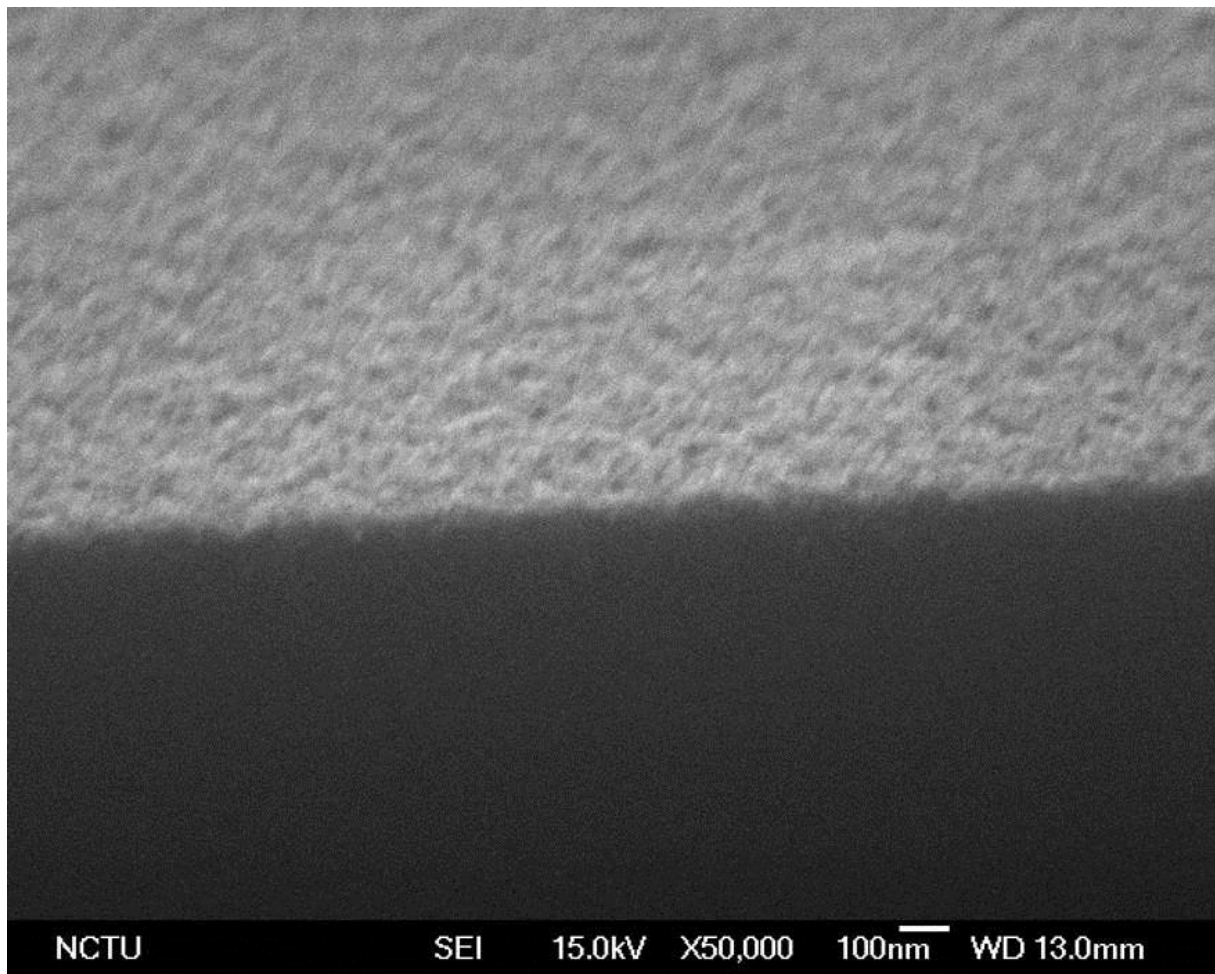


圖 4-4 以銀金屬催化蝕刻一秒十次之 SEM 圖



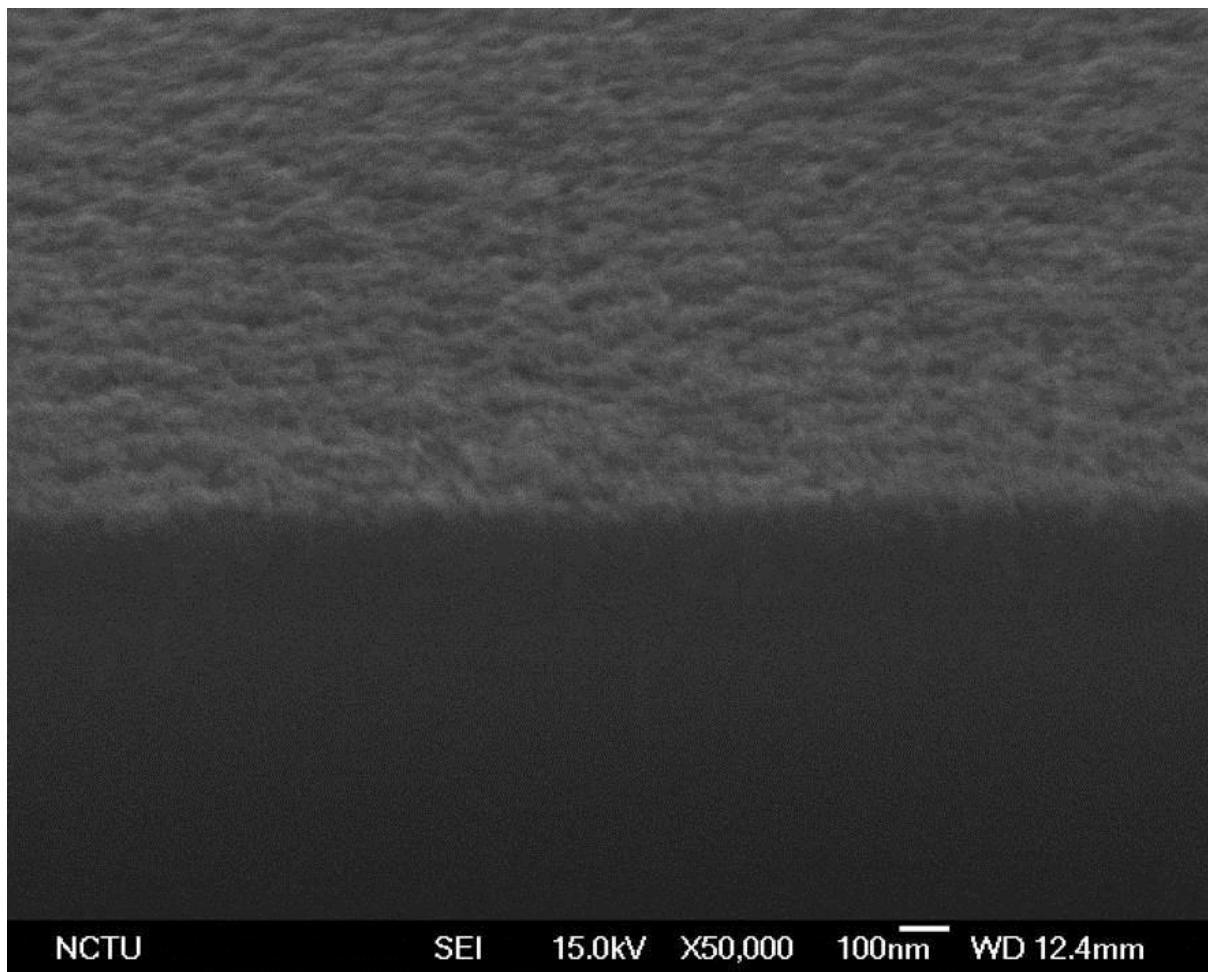


圖 4-5 以銀與鉑催化蝕刻一秒十次之 SEM 圖

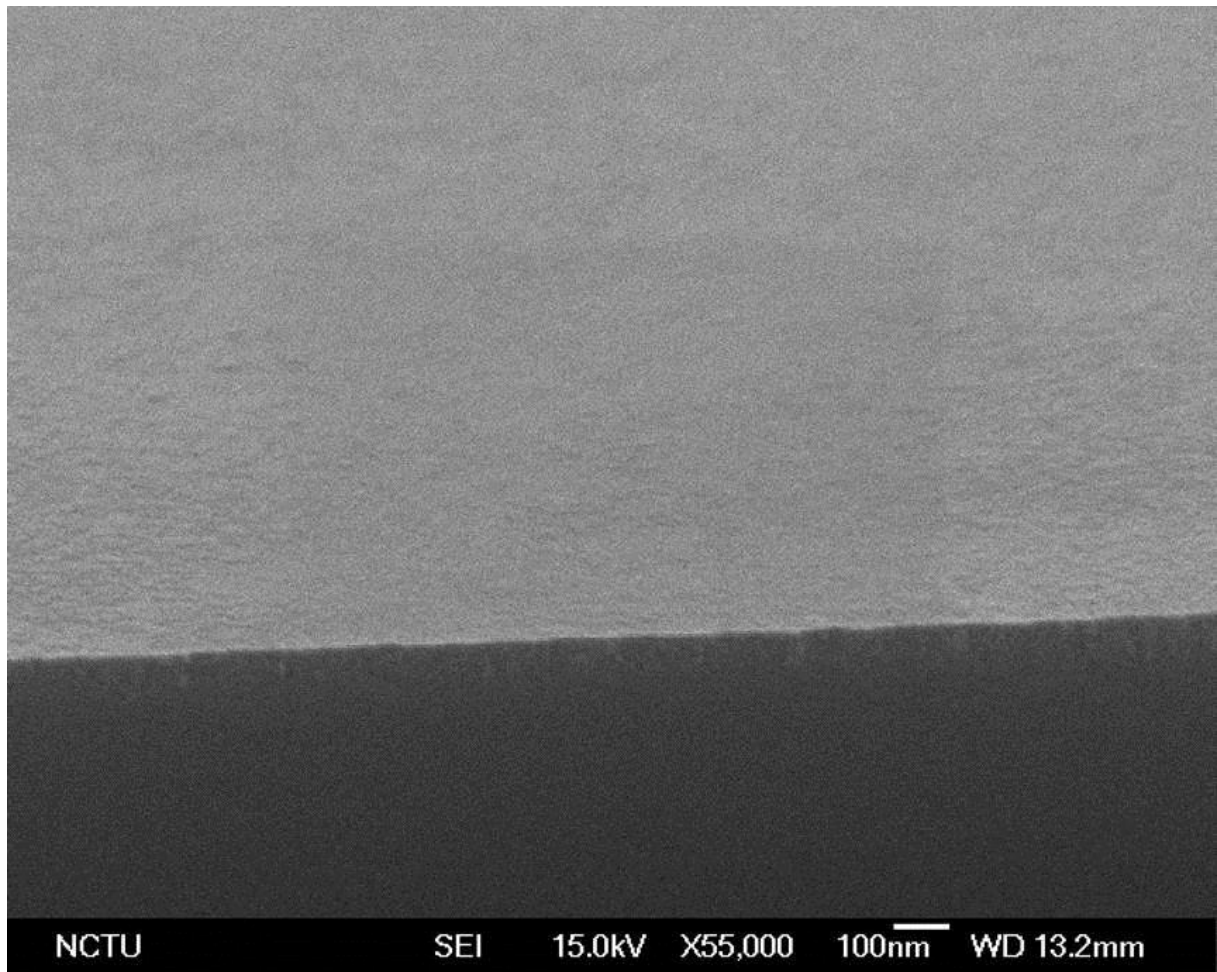


圖 4-6 以鉑催化蝕刻三分鐘之 SEM 圖



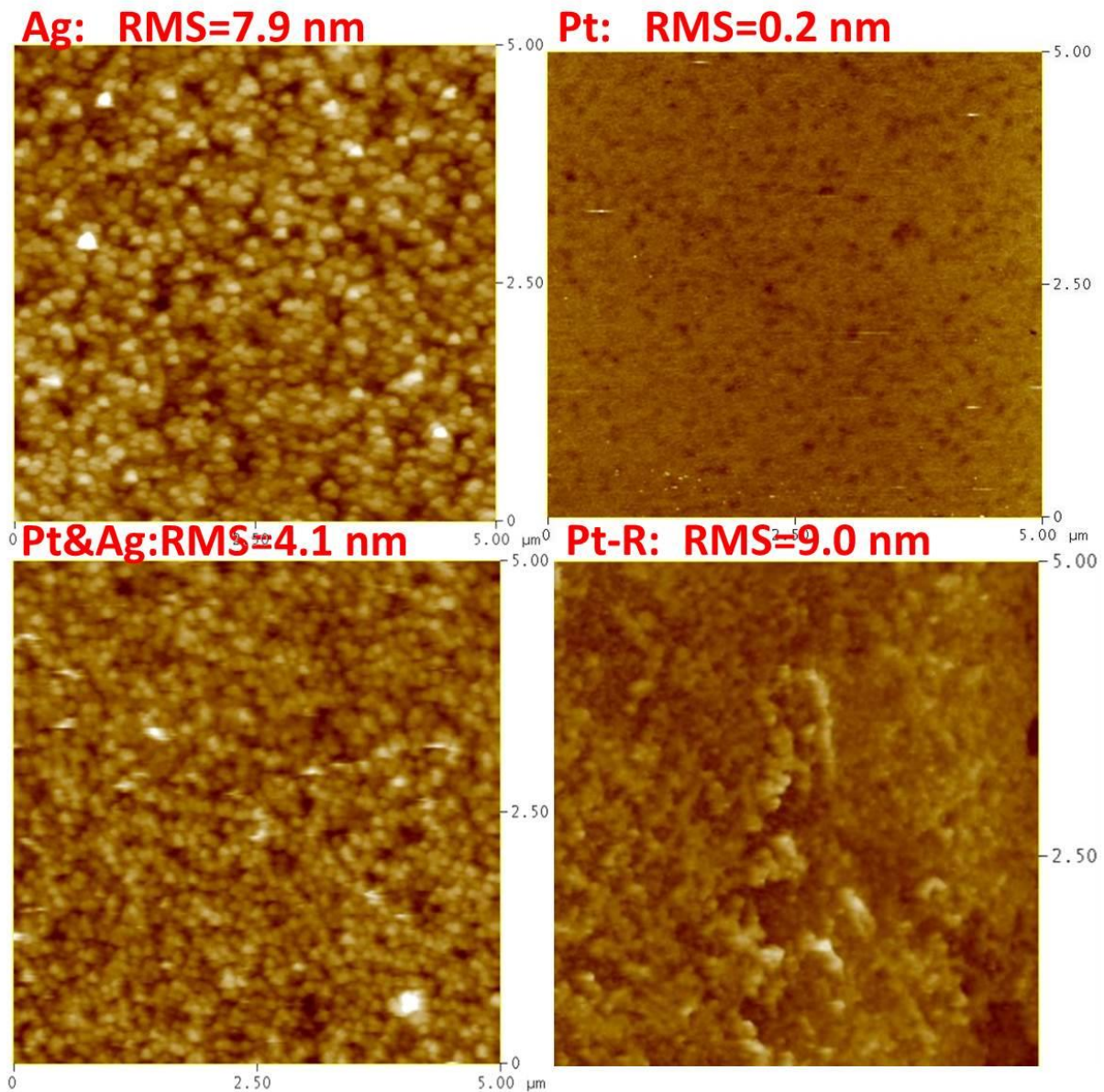


圖 4-7 不同金屬蝕刻後之 AFM 圖

由 AFM 圖可得知，以銀催化蝕刻的表面粗糙度為 7.9 奈米、銀加鉑是比起只使用銀來得更小的 4.1 奈米，而在只使用鉑的部分又可分為與鉑直接接觸的區塊和沒有與鉑直接接觸的區塊；直接接觸的部分其表面粗糙度為 0.2 奈米，表面顆粒非常小，幾乎可以視為表面沒有任何起伏；而與鉑直接接觸的區塊(圖上顯示為 Pt-R)表面粗糙度為 9.0 奈米，甚至更超過了只使用銀催

化的表面粗糙度，由此可得知，在與鉑金屬接觸蝕刻的區塊，反應非常的劇烈，因此形成了表面起伏非常大的形貌，而我們將鉑蝕刻的部分分成兩個區塊來看的原因，將會在下文詳細說明。

首先討論銀的部分，在以銀金屬做催化蝕刻的反應中，我們嘗試過兩種蝕刻時間，第一種為每接觸一秒鐘的時間就將金屬拿起，重複十次；而第二種為直接接觸一分鐘再將金屬拿起，而這兩種方法所得到的結果卻是大相逕庭。使用第一種作法，我們可以得到一片表面粗糙度低，且反射率約在 15% 的矽基板。

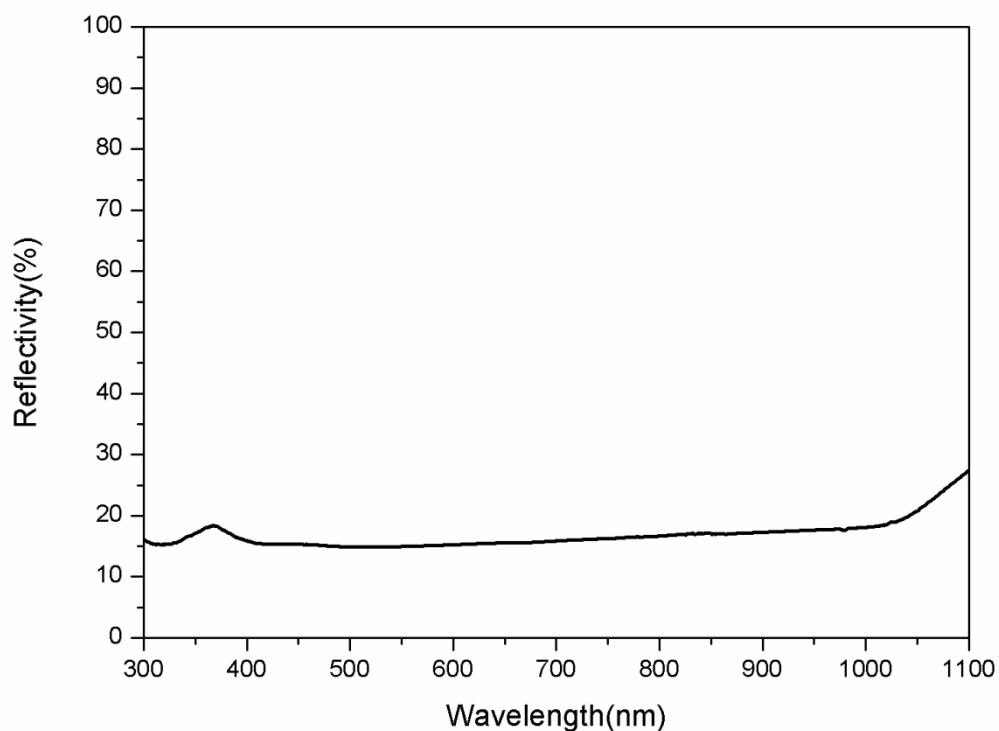


圖 4-8 以銀金屬催化蝕刻後之反射率圖

但使用第二種作法，我們則會得到一個反射率在全波段幾乎都降到 5%，但表面已經被蝕刻成孔洞狀的矽基板。從上拍之 SEM 圖可以明顯看到約 50~60 奈米大小的孔洞，側拍圖也可以清楚的看到金屬深深吃進矽基板的樣子。因此，雖然反射率降得很低，但孔洞不利於在介面傳輸電子電洞對。

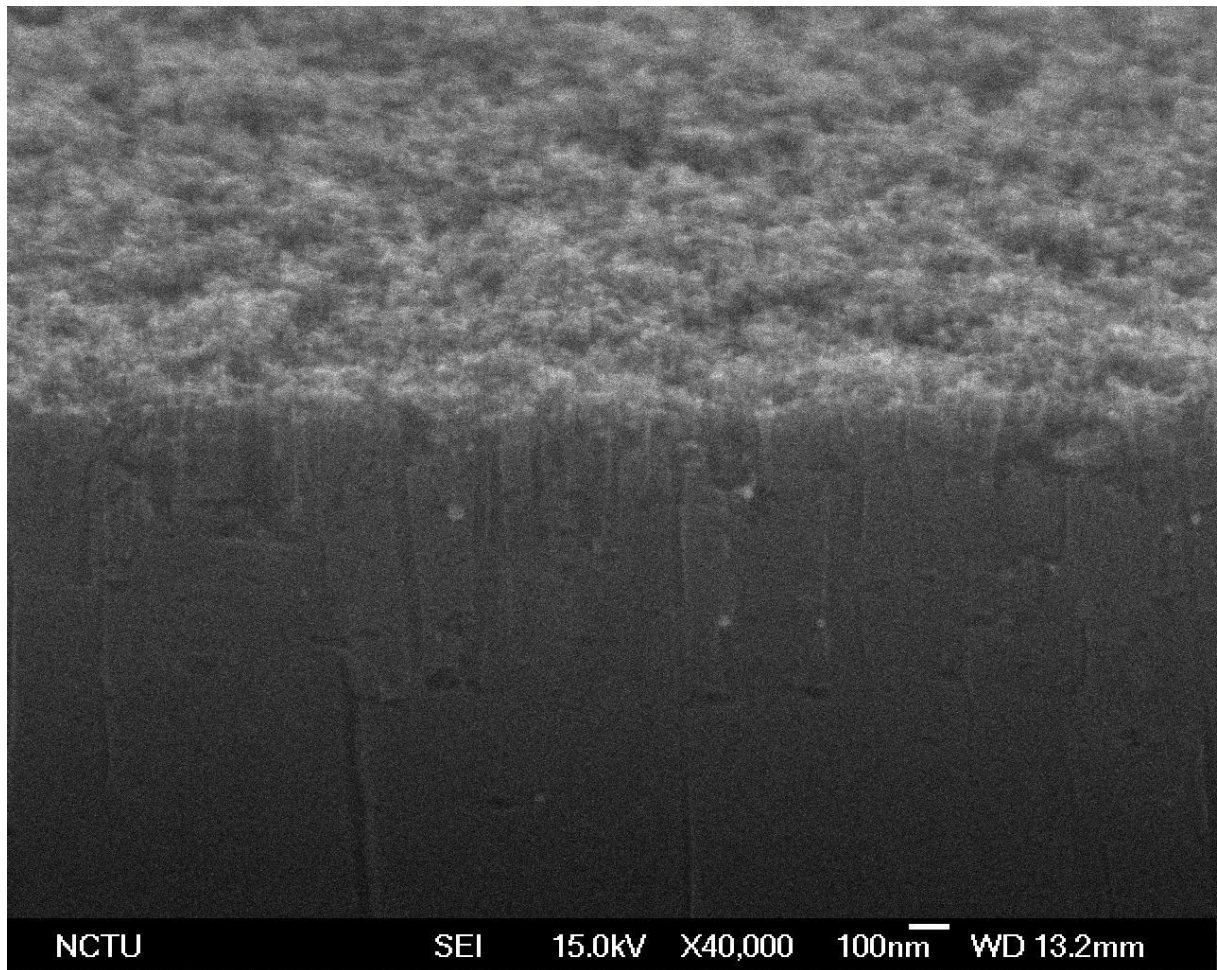


圖 4-9 以銀金屬催化蝕刻一分鐘後之側拍 SEM 圖

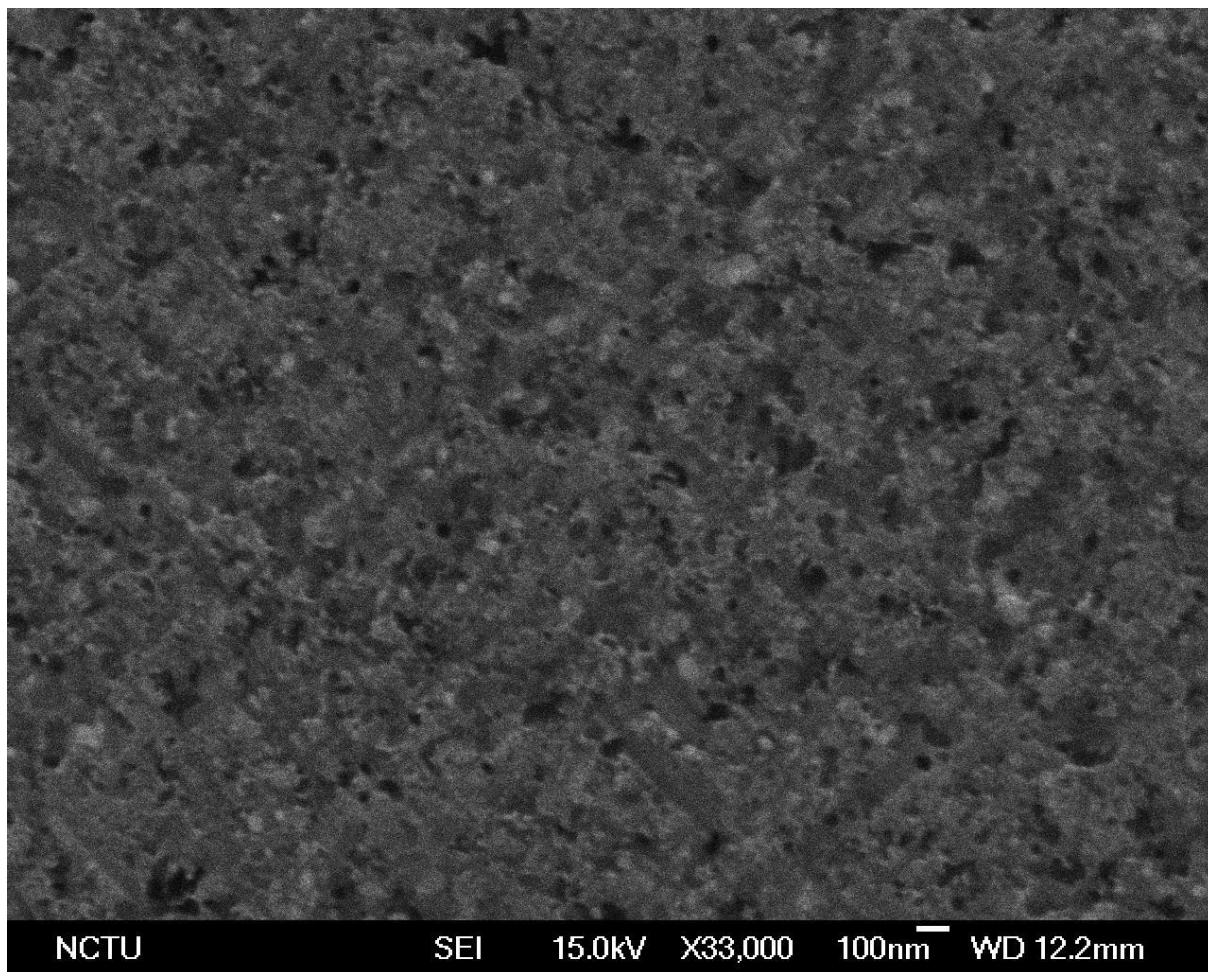


圖 4-10 以銀金屬催化蝕刻一分鐘後之上拍 SEM 圖

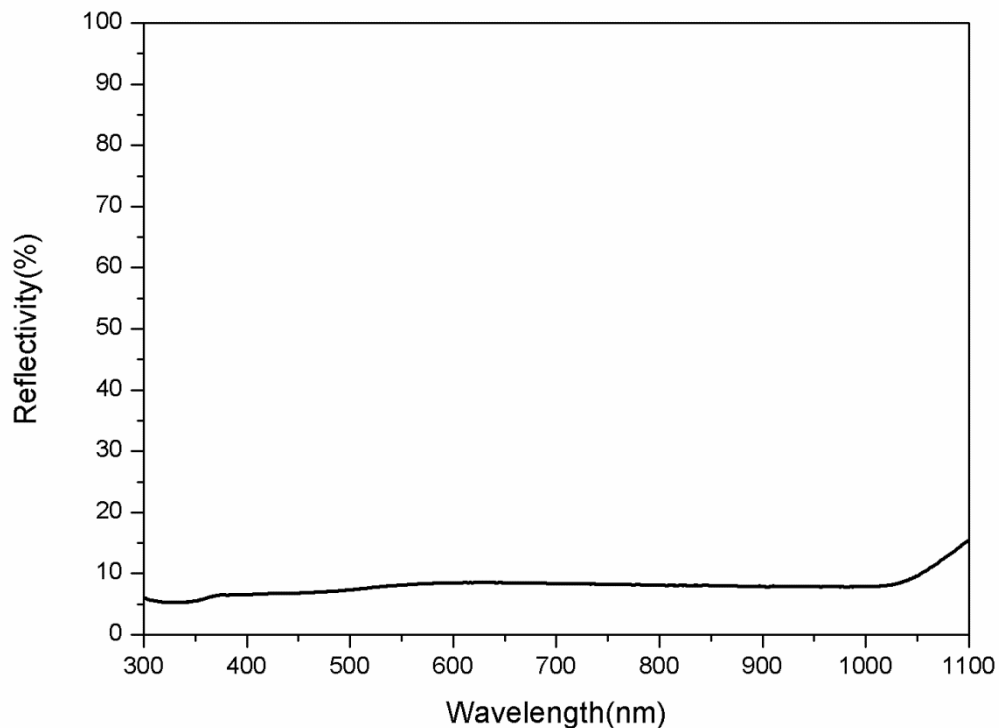


圖 4-11 以銀金屬催化蝕刻一分鐘後之反射率圖

造成這些差異的原因，我們認為是當銀與矽基板的接觸時間太長時，由於銀在蝕刻液中容易被氧化生成銀離子，在溶液中飄移再抓到電子而還原成銀金屬，這些金屬生成的越多，就如同此篇論文前面有介紹過的傳統沉積金屬離子在矽基板表面的做法一般，會蝕刻形成孔洞矽。反之，若我們減少銀金屬泡在溶液中的時間，就可以盡量避免掉其溶解成離子再還原的反應。除此之外，由於銀在蝕刻液中比起鉑更容易被氧化成銀離子，且銀較小顆，其抓電子還原成銀金屬的能力也比起鉑來得更差，因此很容易受到溶液中的擾動而散亂漂浮在蝕刻液中，提升了蝕刻的速度，但同時也因散亂的銀離子，使得經由銀催化蝕刻後的表面較為粗糙而不均勻。簡單的說

法就是，銀就如同整片矽基板都在蝕刻液中散亂的進行蝕刻，而鉑是只有在與金屬接觸的地方快速的進行蝕刻，再藉由電洞緩慢的擴散到整片矽基板。

如此一來我們便可解釋造成 AFM 與 SEM 差異，以及為什麼使用鉑金屬催化我們會分成兩個區塊來觀察的原因。在使用鉑催化的部分，因為這個反應涉及到整個平面的電洞擴散，鉑不易被氧化而漂流散落在溶液中，所以整體的反應速率比銀來得慢。而無法使用短暫接觸的原因也是在於，因鉑不易形成離子，無法有效的蝕刻整面矽基板，所以必須要有足夠的時間將電洞擴散至整個平面。因此在 AFM 的部分中，就會分成與鉑接觸的區塊，反應較劇烈，表面起伏較大，以肉眼就可以明顯看到反應過的蝕刻形貌；另一個則是並未直接接觸，只藉由電洞擴散而形成表面起伏較小，以肉眼看不出明顯蝕刻痕跡的區塊。當我們增加蝕刻時間到三分鐘時，可以在電洞擴散區塊得到一表面非常平坦，且反射率最低的結果。

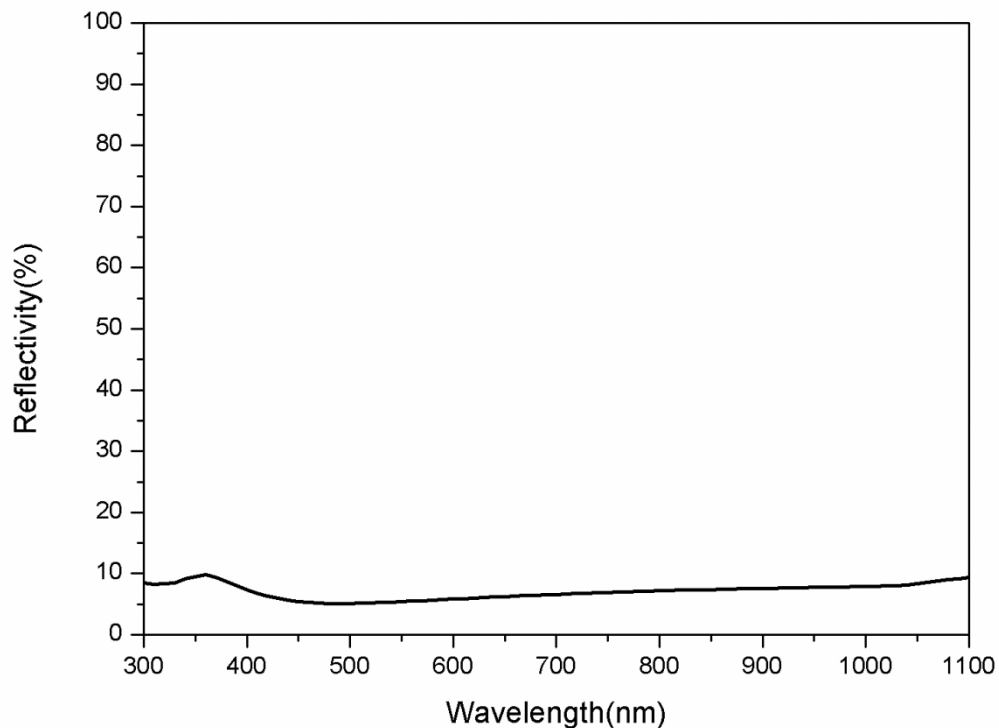


圖 4-12 以鉑金屬催化蝕刻後之反射率圖

其他我們也嘗試過許多不同的蝕刻時間，如一分鐘、每十秒一次並重複十次等都無法有效的降低反射率。而使用銀與鉑組合的蝕刻結果，不論是 SEM 看到的表面形貌，以及使用 AFM 所得到的表面粗糙度，都介於在兩個金屬之間。這點說明了由於他有銀金屬，所以溶液中必定有散亂的銀離子增加蝕刻的表面粗糙度及蝕刻速率，但又因其銀離子較少，所以溶解出的程度較低，因此又比起只使用銀的結果來得更為平整。

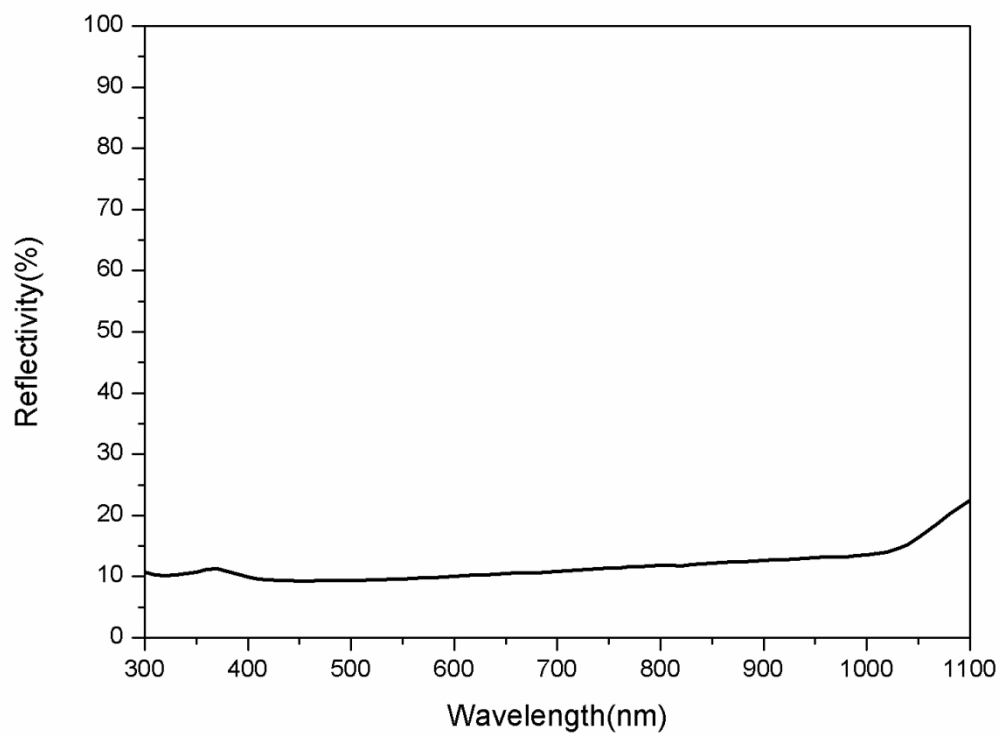


圖 4-13 以銀與鉑金屬催化蝕刻後之反射率圖

結合三者比較反射率圖譜後，可以得知表面顆粒越大，則反射率越高，使用鉑催化形成的粒子最小，所形成的漸變折射率效果越好，因此反射率降得最低。

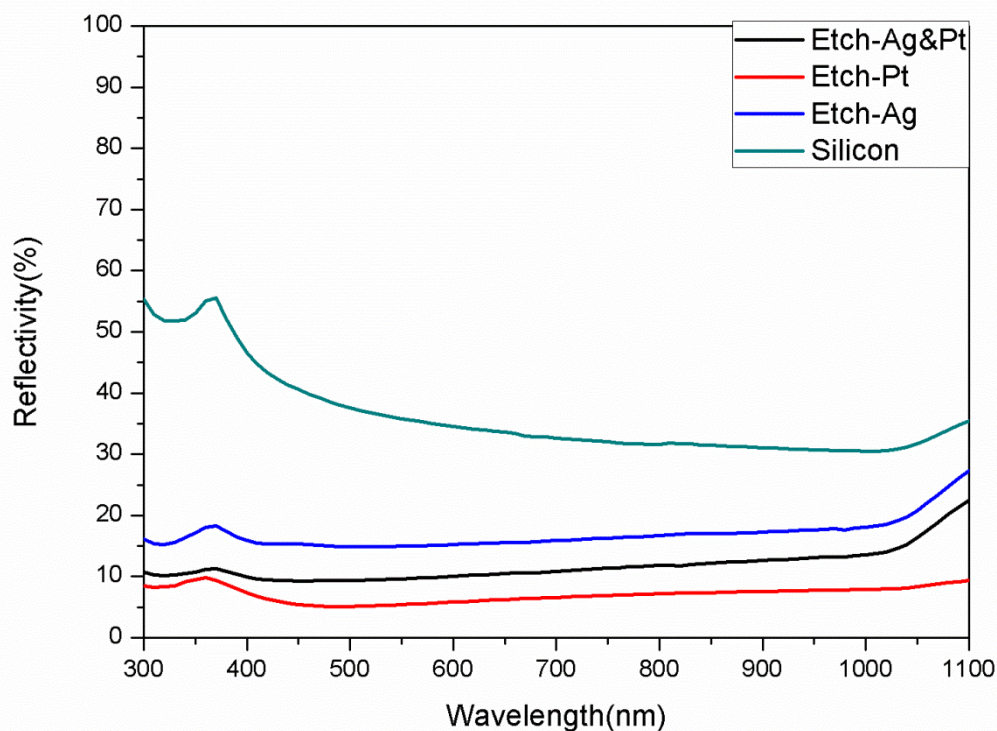


圖 4-14 三種金屬催化蝕刻後之反射率圖

4.2 奈米晶矽結構

從 SEM 及 AFM 的圖中我們可以得知，在矽基板的表面上並沒有很深的奈米結構，但反射率卻可以降得非常低，其原因就在於這樣的蝕刻方法可以在矽基板的表面上形成一層奈米晶矽結構，這樣的結構將會在表面形成較小的顆粒，越深入矽基板則顆粒越大顆，如此一來材料跟空氣含量比例的不同，便可以形成漸變折射率，大大的降低了反射率。而為了要佐證奈米晶矽確實存在，我們做了 TEM 的量測。

以銀催化蝕刻後的 TEM 結果中，我們可以清楚看到夾在矽基板及導電鉑金屬中，還有一層奈米晶矽，且由圖 4-15 中可看出表面非常地不均勻，

厚度分布從 20 奈米到 70 奈米。白色部分下還有一層較淺的灰色地帶，這是因為蝕刻時形成的缺陷所影響。而圖 4-16 大倍率的圖為白色與淺灰色的邊界，這可以看出奈米晶矽與單晶矽的分別，單晶矽可以看到明顯的晶格。

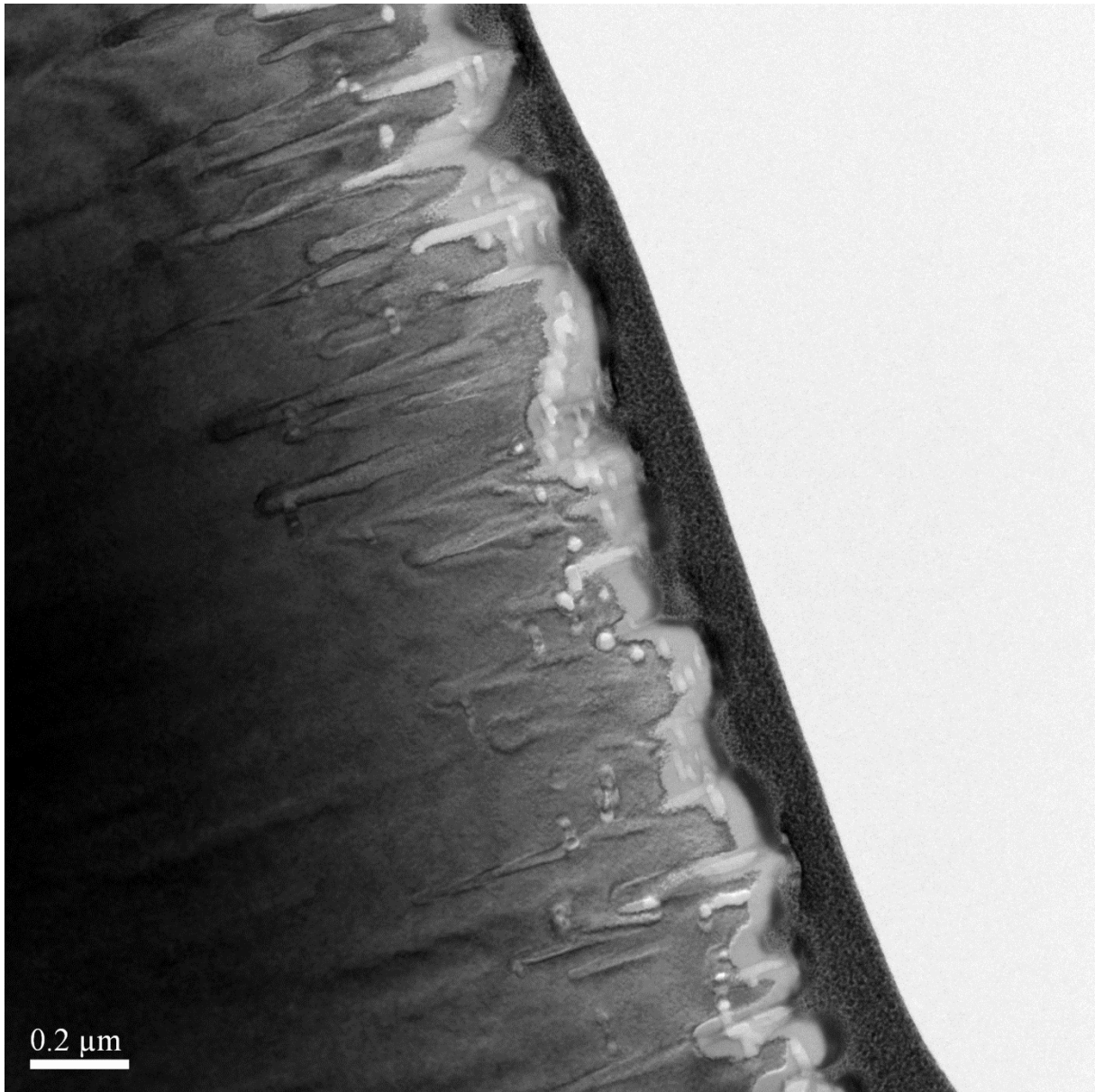


圖 4-15 小倍率下以銀催化蝕刻後之 TEM 圖

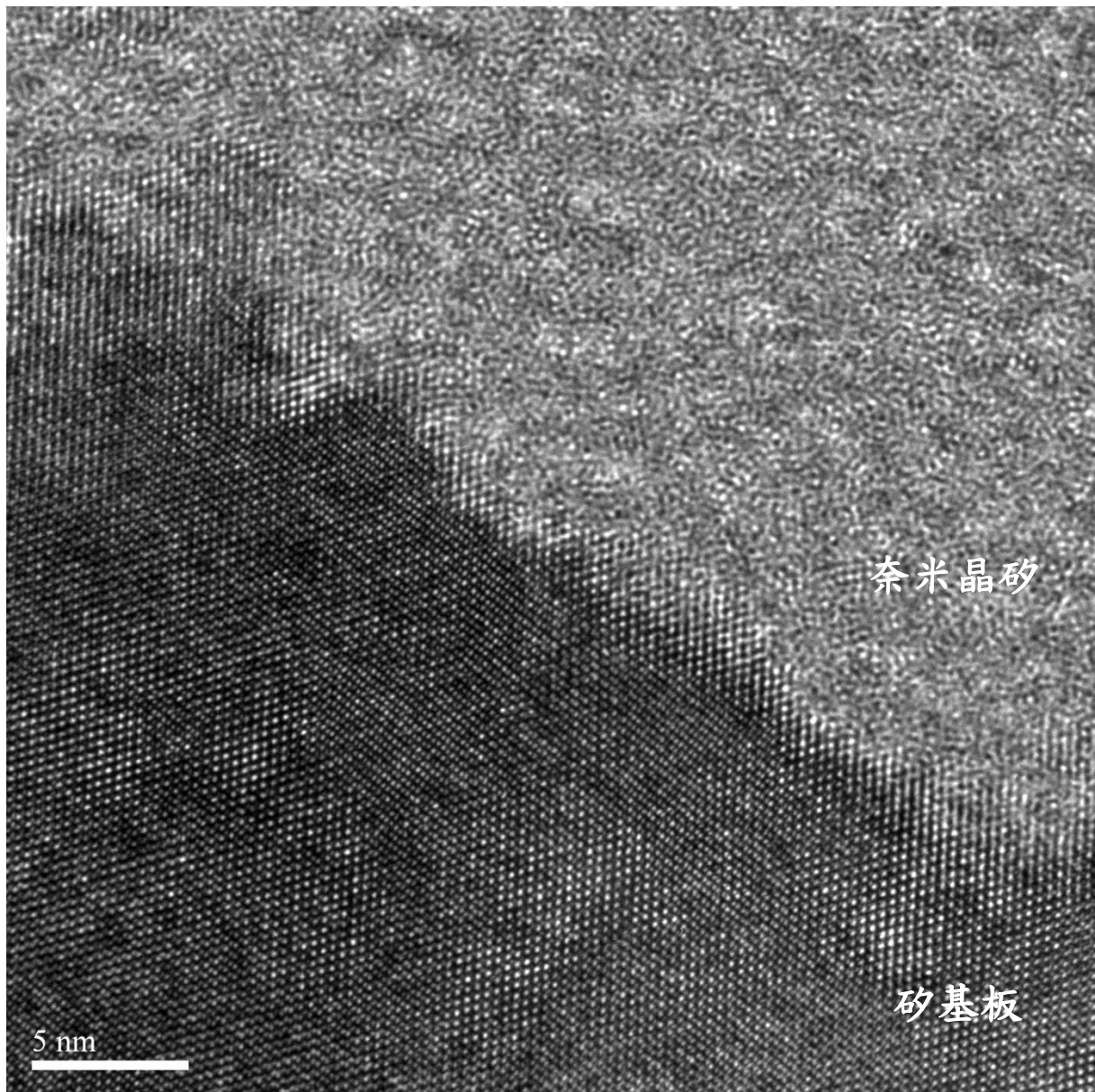


圖 4-16 較大倍率下以銀催化蝕刻後之 TEM 圖

在此同時我們也針對奈米晶矽做 EDS 元素分析，以確認其組成為何。由圖中可看到主要只有矽的峰值，因此可以確定其組成依然為矽，而其他峰值為量測時使用的銅網、碳膜及使用切片時使用的鎳離子束，並不影響觀測結果。

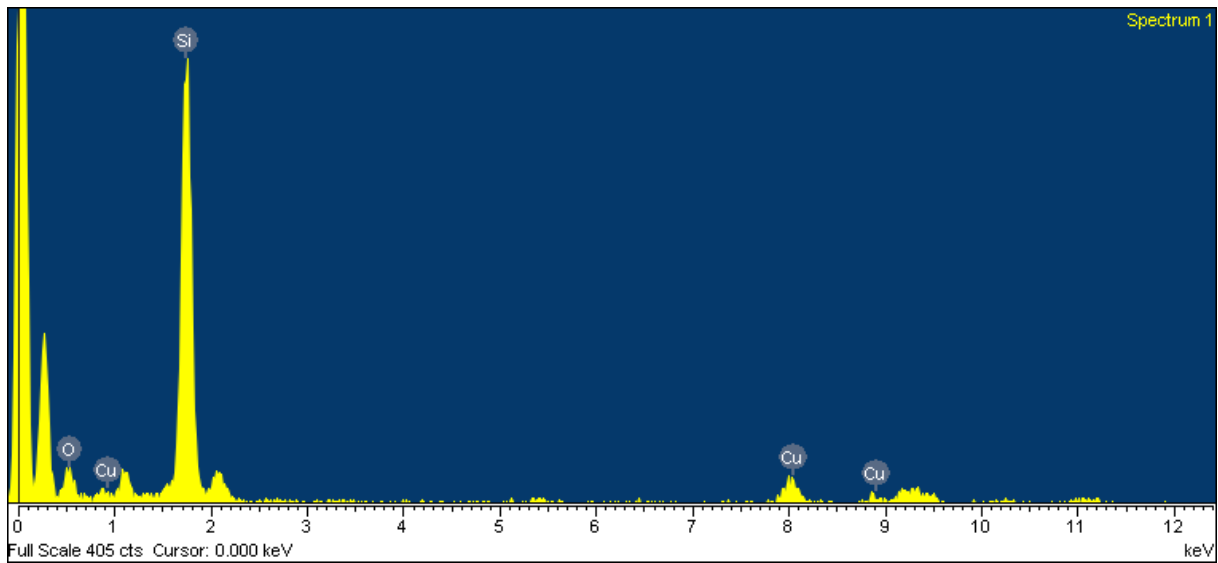


圖 4-17 以銀催化後蝕刻之 EDS 元素分析圖

而以鉑催化後蝕刻的 TEM 圖 4-18 中，小圖為奈米晶矽與單晶矽的分界，可以明顯地看到單晶矽的晶格，而表面的形貌非常平整，因此我們利用這張圖詳細解說圖中各層所代表的含意。

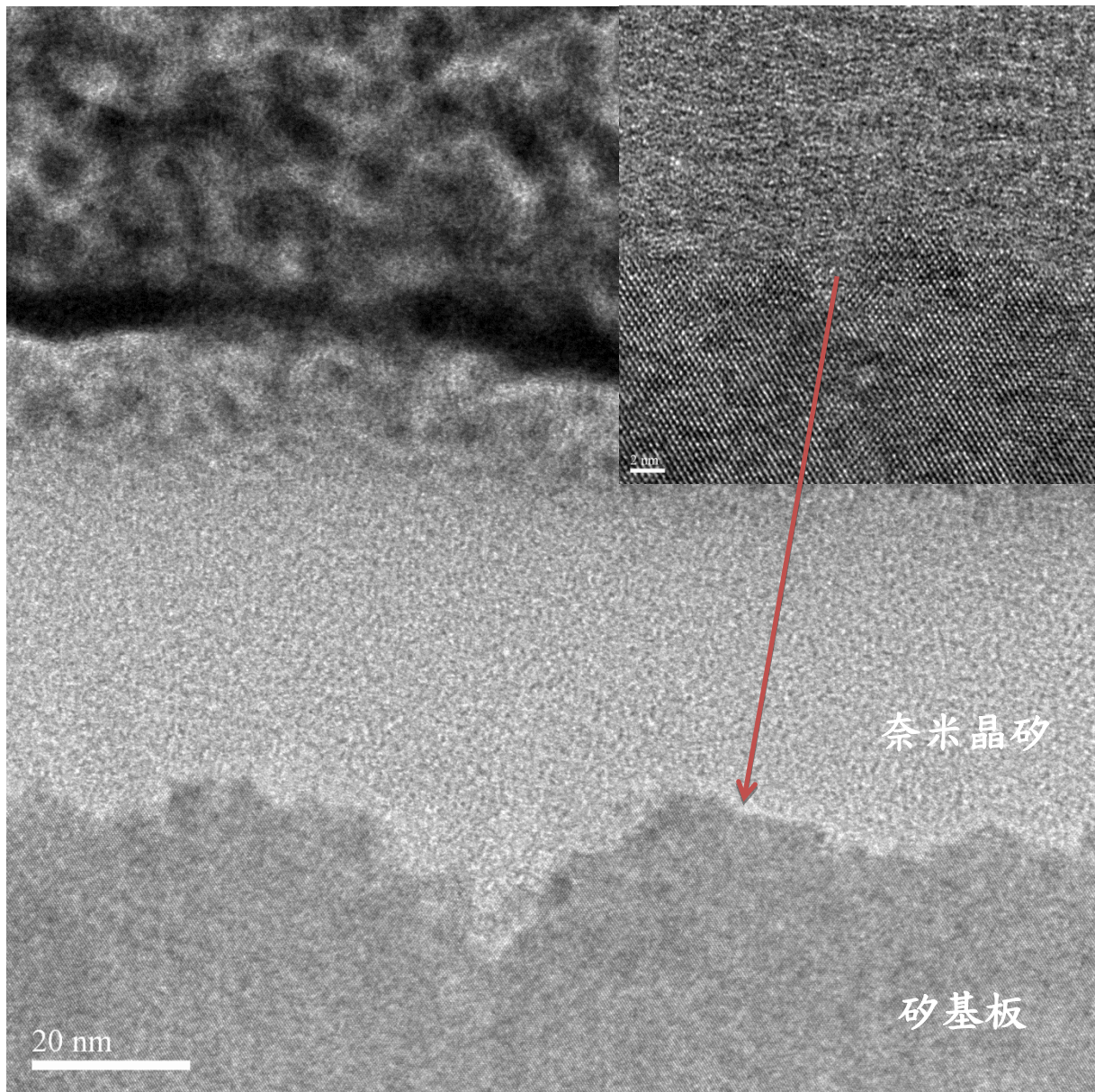


圖 4-18 以鉑金屬催化蝕刻三分鐘後之 TEM 圖

圖中下半部為矽基板，在矽基板之上有一層相較於銀催化非常整齊均勻的奈米晶矽，約 25 奈米厚，此層之上的不規則形貌為增加導電的鉑金屬層。同時我們也針對奈米晶矽層做了 EDS 分析，從下圖中可以確定，此層材料依然為矽，並未變質成其他材料。

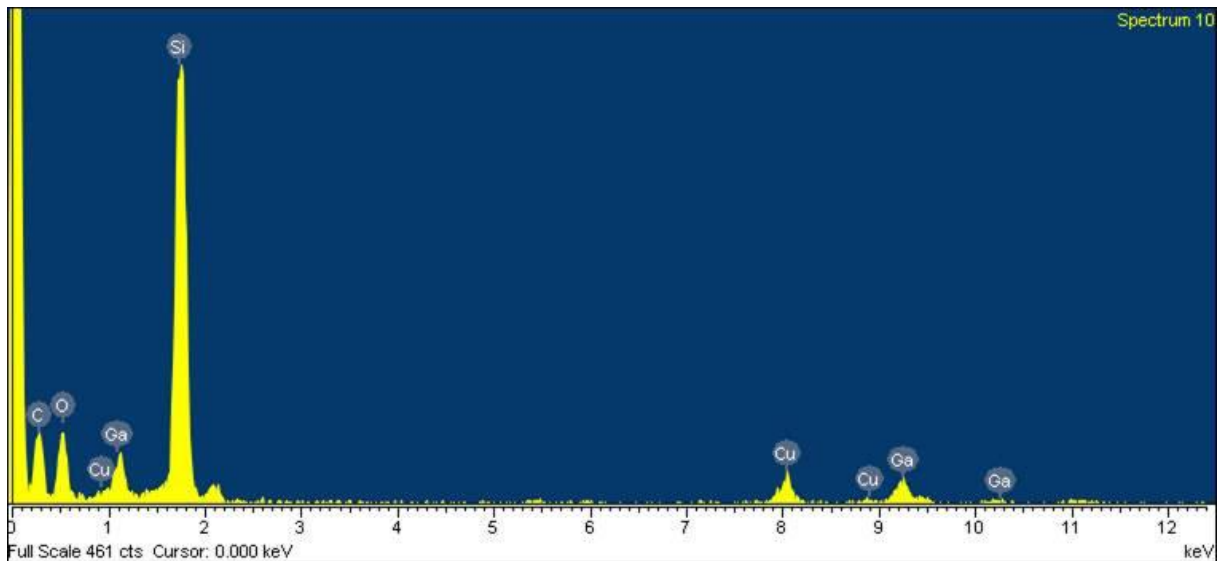


圖 4-19 以鉑金屬催化後之蝕刻之 EDS 元素分析圖

比較兩者 TEM 圖的差異，由銀催化所生成的奈米晶矽層較厚，但表面不規則起伏較大，而由鉑金屬蝕刻後生成之奈米晶矽較薄，表面非常平整，這樣的結果與 SEM 相符合，由於銀離子會在溶液中亂竄，因此在奈米晶矽的堆疊上，比起鉑金屬的效果來得差，所以反射率也比使用鉑催化後的結果來得更高。

之後為了要了解反射率降低的原因，我們也以橢圓儀量測其折射率，但由於使用銀蝕刻催化後的所形成的奈米晶矽膜厚較不平均，在後續 Fitting 步驟時，在折射率與膜厚都是未知的情況下，很難 Fitting 出一個合理的結果，因此在這我們只量測以鉑蝕刻後生成厚度非常均勻的奈米晶矽。量測做法為將蝕刻後的矽分成上下兩層，並去量測兩層的折射率是否有差異。

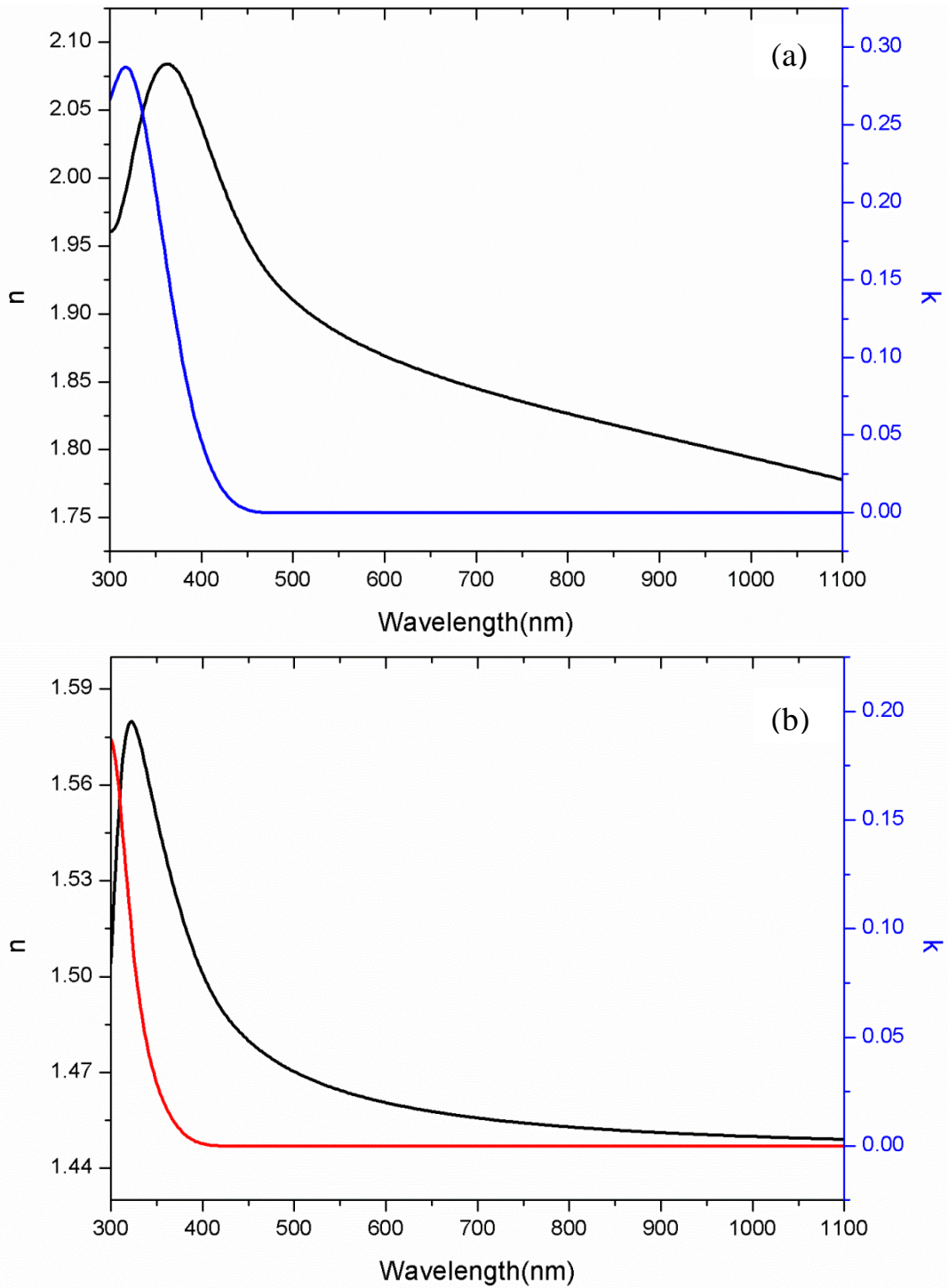


圖 4-20 以鉑催化後之折射率圖

上圖(a)我們稱為 Layer1，折射率較大且接近矽基板的折射率 3，為靠近矽基板的那層，而圖(b)為 Layer2 是接近空氣的那層，折射率較接近空氣 1。

由圖中可知，Layer1 的折射率皆大於 Layer2，可以證明在蝕刻後的奈米晶矽，確實會有折射率漸變的情況。

4.5 太陽能電池效率與缺陷密度的影響

本文另一主要課題便是以金屬催化蝕刻的方法製作抗反射層，並應用在有機/無機異質接面的太陽能電池上。其作法已詳列於第三章的實驗步驟中，下圖為電池架構示意圖。我們將矽基板蝕刻後再旋轉塗佈上一層有機高分子 PEDOT:PSS，並添加 5% 的 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 增加其導電度，鍍上正負電極後便可量測電池的效率。

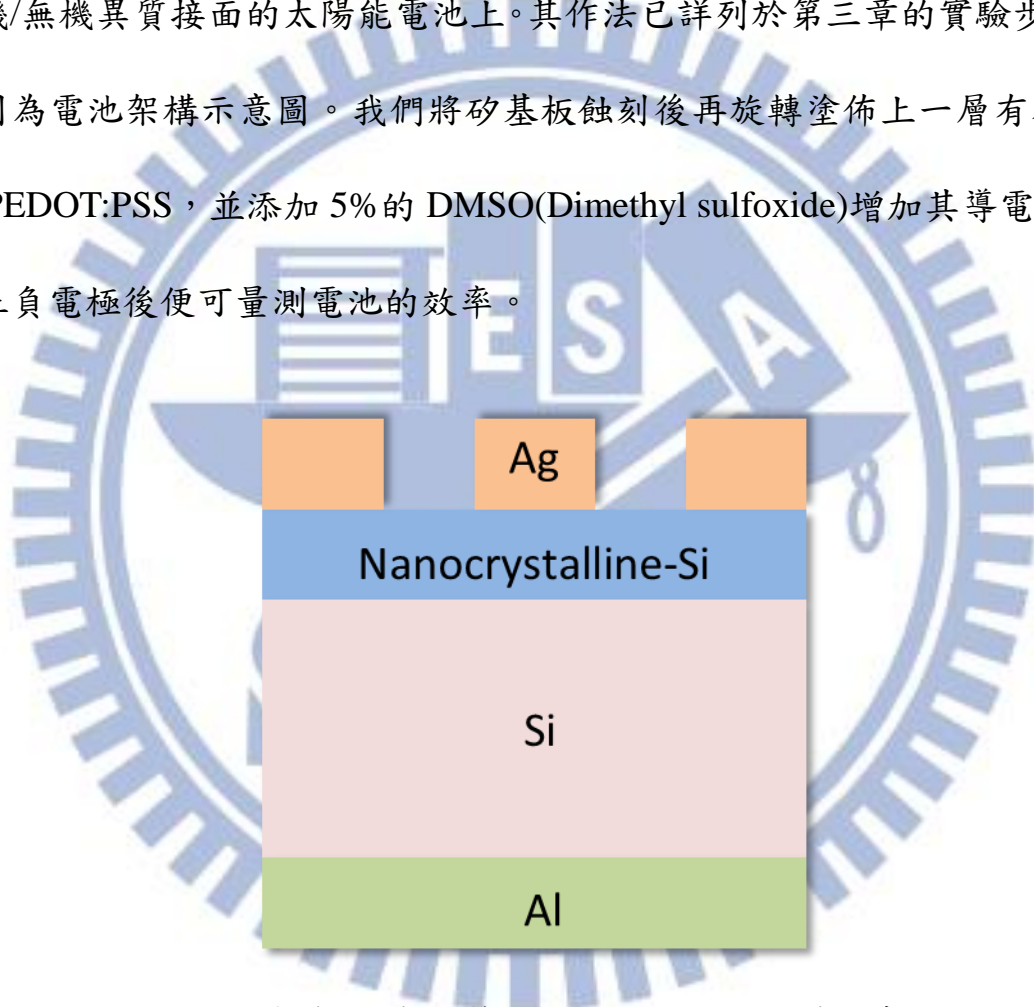


圖 4-21 有機/無機異質界面太陽能電池結構示意圖

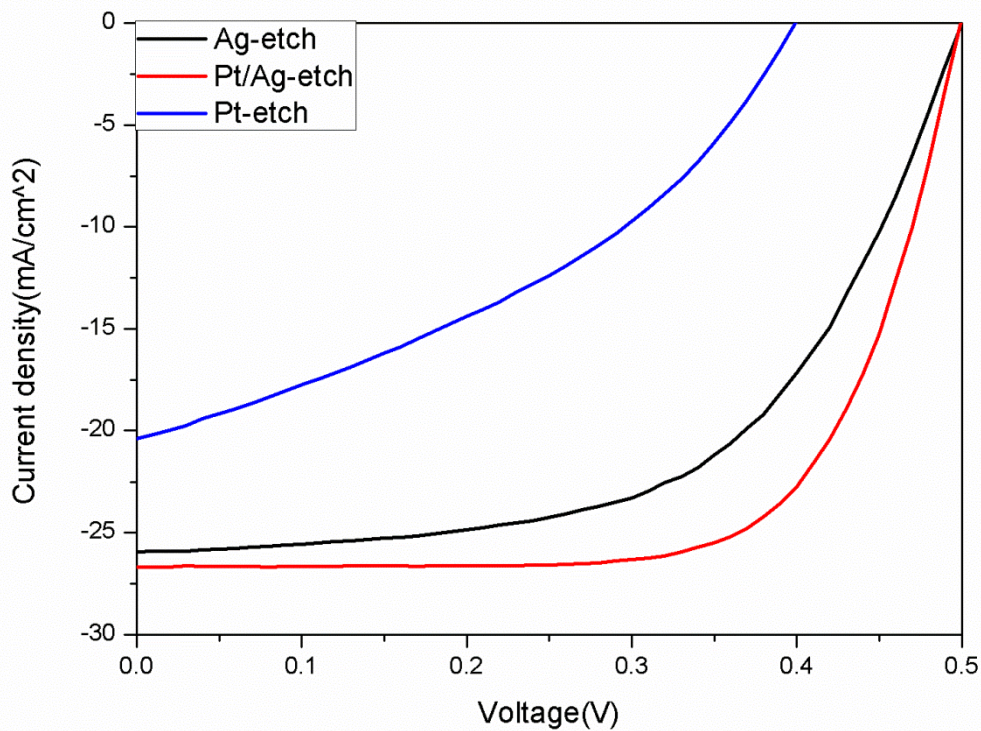


圖 4-22 金屬催化量測之 I-V 圖

表二、金屬催化之電池參數表

Wafer	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF(%)	Eff.(%)
Plane	24.5	0.580	67.7	9.62
Ag-etched	25.9	0.499	57.4	7.42
Pt&Ag-etched	26.7	0.499	68.9	9.19
Pt-etched	20.4	0.400	38.0	3.09

由我們所量測出來的 I-V 圖中可以得知，以銀催化之結果效率達 7.42%，以銀與鉑催化的效率可達 9.19%，兩者雖然在效率上比起平面的都沒有提升，但在光電流上銀催化結果提升了 5.7%，而以銀與鉑催化的結果提升了 9%；開路電壓因在表面上做結構使其從 0.58 V 下降到 0.49 V；而填充因子由於

使用銀催化後容易在表面上形成一層難以完全去除的氧化物，因此之後在塗 PEDOT:PSS 時對介面造成影響，使得填充因子下降到 57.4%。由表中我們知道，雖然反射率降得很低，但光電流的提升卻不如我們所預期，我們推斷是因為表面的奈米結構造成缺陷密度的增加，使得再結合的機率變大。而在使用鉑金屬催化蝕刻的部分，由表中可以得知效率已經降到 3.09%，無論是在光電流、開路電壓或是填充因子的表現都比其他兩個電池遜色了許多，我們認為是因為鉑催化在表面上形成的顆粒最小，大大的增加了缺陷密度，使得其效率表現遠遠比不上其他兩者。

在缺陷密度的量測上，我們要先得到電容-電壓的特性曲線圖，再推得其缺陷密度。電容-電壓特性 (C-V) 對於檢測半導體載子分佈是一個有效的方法。而隨著半導體異質結構的發展，C-V 量測也隨之成為檢測在不同異質結構中載子分佈的重要技術。利用 C-V 所量測到的載子分佈，再藉由異質結構能帶模型的建立以及數值的模擬，便可推測在該半導體異質結構中的許多訊息，其中一項就是我們在所需要的缺陷密度。

$$\left(\frac{1}{C}\right)^2 = \frac{2}{c_2^2 \epsilon_s N_A} (\Phi_B - c_2 V - v_p) \quad (\text{式 4-1})$$

$$c_2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + q^2 \delta D_{it}} \quad (\text{式 4-2})$$

式 4-1 為電容與電壓的關係， N_A 是摻雜濃度、 V 是施加的電壓、 v_p 為矽的費米能階到價帶 (Valance Band) 之差、 Φ_B 為其能障 (Barrier Height)、 δ 為介面的

厚度、 ϵ_0 及 ϵ_s 為真空及矽的介電常數，而 D_{it} 便是缺陷密度。由式中我們可看出此關係式為一直線，藉由圖形的斜率我們可以得到 c_2 ，再式 4-2 可推算出缺陷密度。

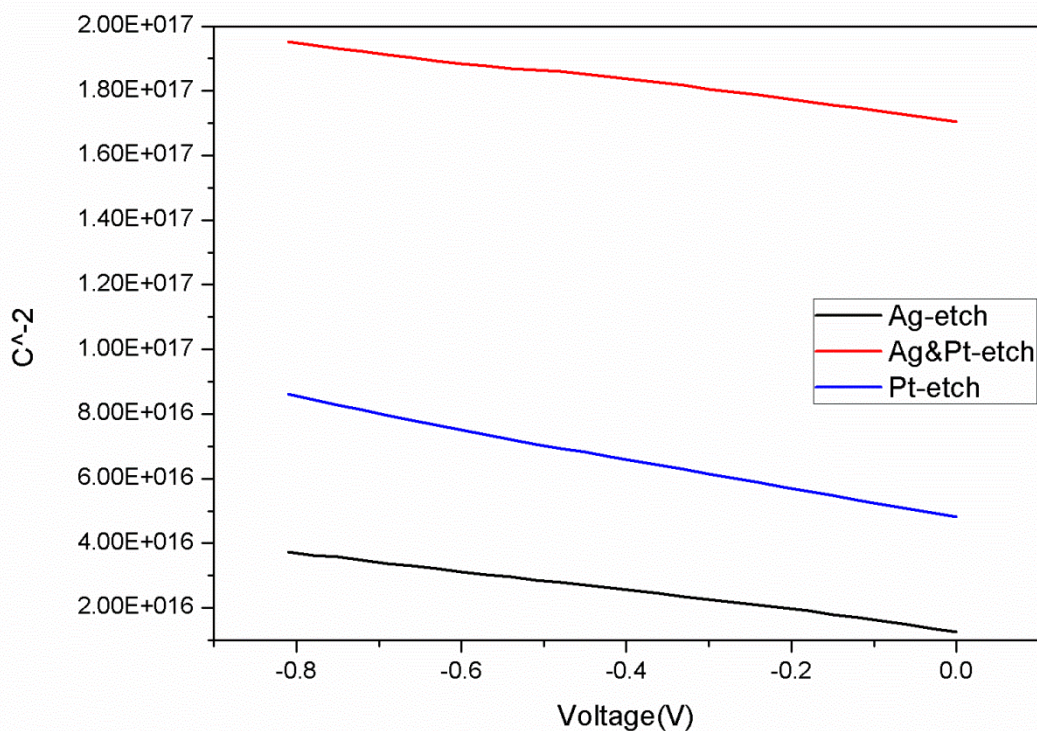


圖 4-23 不同金催化之 C-V 量測圖

表三、金屬蝕刻後之缺陷密度表

Type	cm ⁻² eV ⁻¹
Planar-Si	8.19x10 ¹²
Ag-etch	1.62x10 ¹³
Pt&Ag-etch	1.60x10 ¹³
Pt-etch	5.30x10 ¹³

缺陷密度表中 planar-Si 為平面未做過蝕刻之矽，其缺陷密度是最低的，因為表面未經過蝕刻處理；而使用銀及銀與鉑催化後的缺陷密度差異不大，都在 1.6×10^{13} ，但是 I-V 圖中使用銀催化的效率是比較低的，我們認為會造成其降低的原因是使用銀催化的表面容易殘留一些難以去除的氧化物，而銀與鉑催化中銀的含量較少，因此沒有這個問題；在使用鉑催化的部分，可以從表中看到其缺陷密度增加到 5.3×10^{13} ，這部分大幅的提升表示缺陷密度大大的增加，雖然在反射率的部分降得很低，但不論是光電流、開路電壓，以及填充因子都因為缺陷增加而降得很低，導致其效率也降得很低。因此，雖然這個方法可以有效的降低反射率，但因為缺陷密度上升的幅度抵銷掉反射率的效應，所以無法有效的將電池效率提高。

第五章 結論

為了要提高太陽能電池的效率，透過降低矽表面反射率是一個簡單又有效的方法。因此我們利用 2013 年 Kobayashi 團隊所發表的 SSCT 方法應用在有機/無機異質接面太陽能電池上，期望能有效的提高電池效率。在催化的金屬部分，我們做了只使用銀催化及銀與鉑共同催化，以及只使用鉑催化三個組合。從反射率圖譜中可以看到，不同金屬催化出的結果有著相同的趨勢，其中以鉑催化的效果最好，可以將反射率降到約 5% 左右，而由 SEM 及 AFM 我們可以知道其表面起伏並不大，主要造成其反射率降低的原因是來自於奈米晶矽的形成，這部分可由 TEM 得證，且在橢圓儀我們也量測到漸變的折射率。但在 I-V 效率中，三者的效率都並未超過平面，且反射率最低的鉑催化在效率上反而降得最低，我們推斷是因為表面形成結構後增加了缺陷密度，使得再結合的機會增加，因此無法有效的提升光電流及電池效率，而鉑催化後的粒子最小因此形成最多的缺陷，導致最低的效率。

這個方法雖然有效的降低了反射率，但在缺陷密度的影響下，光電流必定還是有所犧牲，因此無法有效的提高電池效率。且在蝕刻的部分皆是由手持金屬的方式，在未來應該可以架設一個平台以較精確的方法來控制蝕刻的時間以及接觸面積，也許有機會找出一個在反射率及缺陷密度中達到平衡的參數來提升電池效率。

参考文献

- [1]. Adolf, G.; Christopher, H.; Hans-Werner, S., "Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook", Mater. Sci. Eng., R, 1-46, 2003.
- [2]. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L., "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", J. Appl. Phys., 676-677, 1954.
- [3]. Spanggaard, H.; Krebs, F. C., "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics", Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 83, 125-146, 2004.
- [4]. Khatri, I.; Imamura, T.; Uehara, A.; Ishikawa, R.; Ueno, K.; Shirai, H., "Chemical mist deposition of graphene oxide and PEDOT:PSS films for crystalline Si/organic heterojunction solar cells", Phys. Status Solidi, 9, 2134-2137, 2012.
- [5]. Fan, X.; Zhang, M.; Wang, X.; Yang, F.; Meng, X., "Recent progress in organic-inorganic hybrid solar cells", J. Mater. Chem. A., 1, 8694, 2013.
- [6]. Schmidt, J.; Titova, V.; Zielke, D., "Organic-silicon heterojunction solar cells: Open-circuit voltage potential and stability", Appl. Phys. Lett., 103, 183901, 2013.
- [7]. Liu, Q.; Khatri, I.; Ishikawa, R.; Fujimori, A.; Ueno, K.; Manabe, K.; Nishino, H.; Shirai, H., "Improved photovoltaic performance of crystalline-Si/organic Schottky junction solar cells using ferroelectric polymers", Appl. Phys. Lett., 103, 163503, 2013.
- [8]. Liu, Q.; Imamura, T.; Hiata, T.; Khatri, I.; Tang, Z.; Ishikawa, R.; Ueno, K.; Shirai, H., "Optical anisotropy in solvent-modified poly(3,4-ethylenedi-

- oxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) and its effect on the photovoltaic performance of crystalline silicon/organic heterojunction solar cells", Appl. Phys. Lett., 102, 243902, 2013.
- [9]. Yang, L.; Cappel, U. B.; Unger, E. L.; Karlsson, M.; Karlsson, K. M.; Gabrielsson, E.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Johansson, E. M., "Comparing spiro-OMeTAD and P3HT hole conductors in efficient solid state dye-sensitized solar cells", Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 779-89, 2012.
- [10]. Thomas, J. P.; Zhao, L.; McGillivray, D.; Leung, K. T., "High-efficiency hybrid solar cells by nanostructural modification in PEDOT:PSS with co-solvent addition", J. Mater. Chem. A., 2, 2383, 2014.
- [11]. Khatri, I.; Hoshino, A.; Watanabe, F.; Liu, Q.; Ishikawa, R.; Ueno, K.; Shirai, H., "Self-assembled silver nanowires as top electrode for poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(stylenesulfonate)/n-silicon solar cell", Thin Solid Films, 558, 306-310, 2014.
- [12]. Xia, Y.; Ouyang, J., "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, 2011.
- [13]. Lee, Y.-J.; Ruby, D. S.; Peters, D. W.; McKenzie, B. B.; Hsu, J. W. P., "ZnO Nanostructures as Efficient Antireflection Layers in Solar Cells", Nano Lett., 8, 1501-1505, 2008.
- [14]. Dzhafarov, T., "Silicon Solar Cells with Nanoporous Silicon Layer", 2013.
- [15]. Li, X.; Bohn, P. W., "Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂] produces porous silicon", Appl. Phys. Lett., 77, 2572, 2000.
- [16]. Tsujino, K.; Matsumura, M., "Boring Deep Cylindrical Nanoholes in Silicon Using Silver Nanoparticles as a Catalyst", Adv. Mater., 17,

1045-1047, 2005.

- [17].Tsuji, K.; Matsumura, M.; Nishimoto, Y., "Texturization of multicrystalline silicon wafers for solar cells by chemical treatment using metallic catalyst", Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 90, 100-110, 2006.
- [18].Bastide, S.; Quang, N. L.; Monna, R.; Lévy-Clément, C., "Chemical etching of Si by Ag nanocatalysts in HF-H₂O₂: application to multicrystalline Si solar cell texturisation", Phys. Status Solidi, 6, 1536-1540, 2009.
- [19].Takahashi, M.; Fukushima, T.; Seino, Y.; Kim, W. B.; Imamura, K.; Kobayashi, H., "Surface Structure Chemical Transfer Method for Formation of Ultralow Reflectivity Si Surfaces", J. Electrochem. Soc., 160, H443-H445, 2013.
- [20].Imamura, K.; Franco, F. C.; Matsumoto, T.; Kobayashi, H., "Ultra-low reflectivity polycrystalline silicon surfaces formed by surface structure chemical transfer method", Appl. Phys. Lett., 103, 013110, 2013.
- [21].Green, M. A., "Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential", Solar Energy, 74, 181-192, 2003.
- [22].Shi, E.; Zhang, L.; Li, Z.; Li, P.; Shang, Y.; Jia, Y.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Zhang, S.; Cao, A., "TiO₂-Coated Carbon Nanotube-Silicon Solar Cells with Efficiency of 15%", Sci. Rep., 2, 2012.
- [23].Sailor MJ; Ginsburg EJ; Gorman CB; Kumar A; Grubbs RH; NS., L., "Thin Films of n-Si/Poly-(CH₃)₃Si-Cyclooctatetraene: Conducting-Polymer Solar Cells and Layered Structures.", Science, 249, 1146-9, 1990.
- [24].El-Nahass, M. M.; Zeyada, H. M.; Abd-El-Rahman, K. F.; Darwish, A. A. A., "Fabrication and characterization of 4-tricyanovinyl-N,N-diethyl-aniline/p-silicon hybrid organic-inorganic solar cells", Sol. Energ. Mat. Sol.

Cells, 91, 1120-1126, 2007.

- [25].Wang, W.; Schiff, E. A., "Polyaniline on crystalline silicon heterojunction solar cells", Appl. Phys. Lett., 91, 2007.
- [26].Lin, C.-H.; Tseng, S.-C.; Liu, Y.-K.; Tai, Y.; Chattopadhyay, S.; Lin, C.-F.; Lee, J.-H.; Hwang, J.-S.; Hsu, Y.-Y.; Chen, L.-C.; Chen, W.-C.; Chen, K.-H., "Suppressing series resistance in organic solar cells by oxygen plasma treatment", Appl. Phys. Lett., 92, 2008.
- [27].Zhang, F.; Sun, B.; Song, T.; Zhu, X.; Lee, S., "Air Stable, Efficient Hybrid Photovoltaic Devices Based on Poly(3-hexylthiophene) and Silicon Nanostructures", Chem. Mater., 23, 2084-2090, 2011.
- [28].Avasthi, S.; Lee, S.; Loo, Y.-L.; Sturm, J. C., "Role of Majority and Minority Carrier Barriers Silicon/Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells", Adv. Mater., 23, 5762-5766, 2011.
- [29].Chattopadhyay, S.; Huang, Y. F.; Jen, Y. J.; Ganguly, A.; Chen, K. H.; Chen, L. C., "Anti-reflecting and photonic nanostructures", Mater. Sci. Eng. R-Rep., 69, 1-35, 2010.
- [30].Southwell, W. H., "Gradient-index antireflection coatings", Optics. Lett., 8, 584-586, 1983.
- [31].Bernhard, C. G.; Miller, W. H., "A corneal nipple pattern in insect compound eyes", Acta Physiol, 56, 1962.
- [32].Stavenga1, D. G.; Foletti1, S.; Palasantzas, G.; Arikawa, K., "Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies", Proc. R. Soc. B, 661-667, 2006
- [33].Huang, Y.-F.; Chattopadhyay, S.; Jen, Y.-J.; Peng, C.-Y.; Liu, T.-A.; Hsu, Y.-K.; Pan, C.-L.; Lo, H.-C.; Hsu, C.-H.; Chang, Y.-H.; Lee, C.-S.; Chen, K.-H.; Chen, L.-C., "Improved broadband and quasi-omnidirectional

- anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures", Nat. Nanotechnol., 2, 770-774, 2007.
- [34].Xi, J. Q.; Schubert, M. F.; Kim, J. K.; Schubert, E. F.; Chen, M.; Lin, S.-Y.; LiuW; Smart, J. A., "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection", Nature Photon., 1, 176-179, 2007.
- [35].Li, Y.; Zhang, J.; Yang, B., "Antireflective surfaces based on biomimetic nanopillared arrays", Nano Today, 5, 117-127, 2010.
- [36].Yae, S.; Kobayashi, T.; Kawagishi, T.; Fukumuro, N.; Matsuda, H., "Antireflective porous layer formation on multicrystalline silicon by metal particle enhanced HF etching", Solar Energy, 80, 701-706, 2006.
- [37].Chartier, C.; Bastide, S.; Lévy-Clément, C., "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H₂O₂", Electrochim. Acta, 53, 5509-5516, 2008.
- [38].Fard, M. E., "Effects of Fabrication Parameters on Porous Silicon Structure with Some Potential Applications", 2009.
- [39].Cruz, S.; Honig-d'Orville, A.; Muller, J. r., "Fabrication and Optimization of Porous Silicon Substrates for Diffusion Membrane Applications", J. Electrochem. Soc., 152, C418, 2005.
- [40].Yae, S., "Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon", Nanoscale Res. Lett., 7, 671-2280, 2012.
- [41].Cheng, Y.-T.; Ho, J.-J.; Tsai, S.-Y.; Ye, Z.-Z.; Lee, W.; Hwang, D.-S.; Chang, S.-H.; Chang, C.-C.; Wang, K. L., "Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells", Solar Energy, 85, 87-94, 2011.
- [42].Gösele, U.; Lehmann, V., "Light-emitting porous silicon", Mater. Chem. Phys., 40, 253-259, 1995.

- [43].Umezu, I.; Kimura, T.; Sugimura, A., "Effects of surface adsorption on the photoluminescence wavelength of silicon nanocrystal", Physica B, 376-377, 853-856, 2006.
- [44].Ledoux, G.; Gong, J.; Huisken, F.; Guillois, O.; Reynaud, C., "Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement", Appl. Phys. Lett., 80, 4834, 2002.
- [45].Benilov, A.; Gavrilchenko, I.; Benilova, I.; Skryshevsky, V.; Cabrera, M., "Influence of pH solution on photoluminescence of porous silicon", Sens. Actuator A-Phys., 137, 345-349, 2007.

