

2010 TOPCO 崇越論文大賞

論文題目：

應用仿生抗反射結構

於高效率三五族多接面太陽能電池

報名編號： SB0015

摘要

我們利用了奈微米球微影術製作大面積氮化矽基的次波長抗反射層結構應用在多接面三五族太陽能電池上，並利用反應式離子蝕刻達到形貌控制的效果進而比擬蛾眼結構，比傳統抗反射層更具有寬頻譜範圍的抗反射能力。由於在紫外光與近紅外光波段的抗反射特性，應用在磷化銦鎵/砷化鎵/鍺三接面太陽能電池上，相較於沒有製作抗反射層以及傳統抗反射層的太陽能電池元件，分別提升了 26.74% 以及 3.48% 的光電轉換效率。

關鍵字：奈微米球微影術、抗反射、三五族多接面太陽能電池

壹、序論及研究動機

太陽能電池能否普及化常常都是與石化燃料等天然資源的發電成本作比較，當成本可以與石化燃料相差不遠時，太陽能電池這樣的再生能源才有望取代石油成為發電資源的主流。NEDO 對太陽能電池與傳統的火力發電相比較，因應日益精進的技術，太陽能電池的發電成本有大幅降低的空間，如圖 1 所示，2010 年成本已經可與石油燃料相比，到了 2030 年更可以與核能發電並駕齊驅。

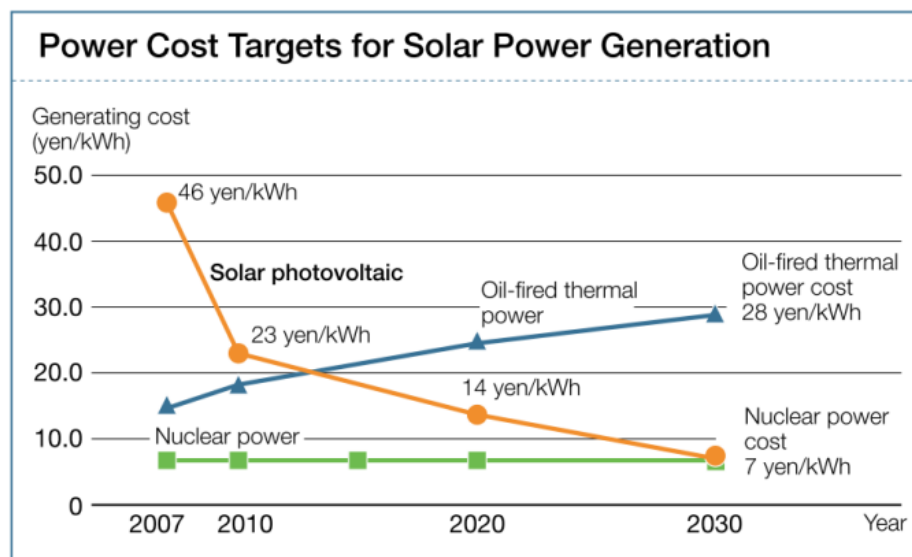


圖 1 傳統火力發電、核能發電與太陽能發電成本比較圖。(來源：Sharp based on *PV Roadmap 2030 (PV2030)*, published by NEDO)

然而目前太陽能佔全球總發電量的比例極小僅 0.037%，下圖 2 為 2001 年後全

球能源使用量及組成的展望圖，可以看到太陽能發電到了 2040 年被樂觀地認為可以佔所有能源的 25%，因此有前仆後繼的研究團隊努力貢獻，希望能夠加速這種乾淨能源能夠早日取代傳統的能源。

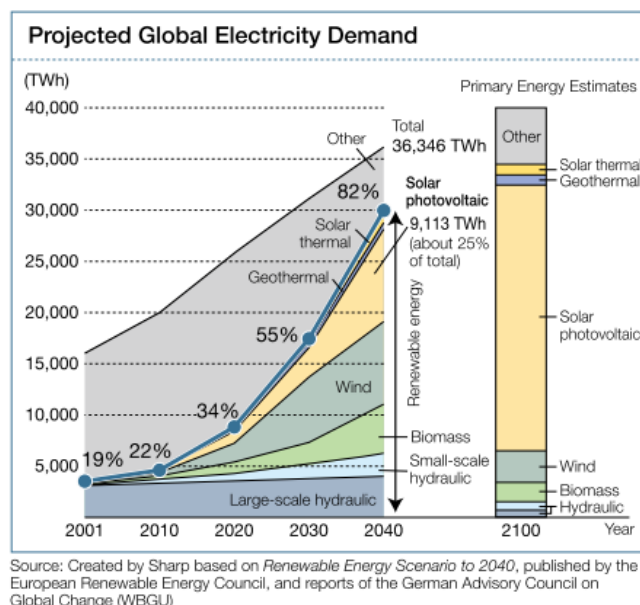


圖 2 全球能源使用量及其組成展望圖。(來源：Sharp, Japan)

一、太陽能源的發展與第三代太陽能電池

依照不同電池問世先後，我們常稱結晶矽或是砷化鎵為第一代太陽能電池，這是最早期所發展的太陽能電池，目的是為了開發提供給太空中衛星所使用的電力系統，因此當時太陽能電池的製造成本並不是考量因素，而是為了能減少將系統運送上太空的運送成本，其特色為高轉換效率且高製造成本，發電成本將近每瓦電能 3.5 美元。隨著科技的進步以及人們對成本的重視，又發展了第二代的薄膜太陽能電池，例如非晶矽、CIGS 等薄膜太陽能電池，然而效率仍然沒有辦法大幅提升，M. A. Green 在 2003 年所提出關於未來第三代的太陽能電池主張「薄膜、高效率、低成本」的訴求，例如尚在開發中的例如染料敏化太陽能電池(dye sensitized solar cell, DSSC)，如下圖 3 所示，以單位面積成本以及發電每瓦的成本兩種方式來表示，第三代太陽能電池訴求能夠產生可達 60%的發電效率，並將成本下降至每瓦 0.5 美元以下。

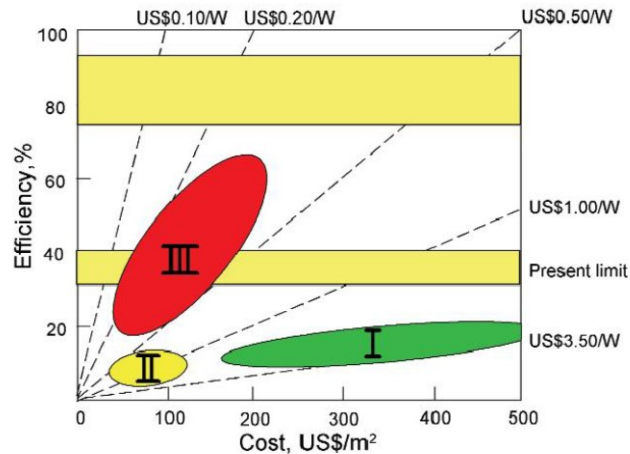


圖 3 M.A.Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢，第三代太陽能電池特色在於結合『高效率、低成本』的概念。

二、 III-V 族化合物半導體太陽能電池發展現況

矽元素為地球上豐富的資源，因此是太陽發電的主要選用材料，如圖 4 所示，其佔所有太陽能電池的產能比例相當高，但 2000 年以來太陽能電池的需求大幅的成長，因此導致矽的成本隨著資源的耗盡日益增高，為減少矽的使用量，可行的方法之一便是利用便宜的透鏡和面鏡搭配聚光技術在小面積的太陽能電池上達到同等級的功率輸出，在聚光技術的需求逐漸提高的風氣下，目前效率最高的三五族半導體太陽能電池在此便扮演了一個舉足輕重的角色(圖 5)。

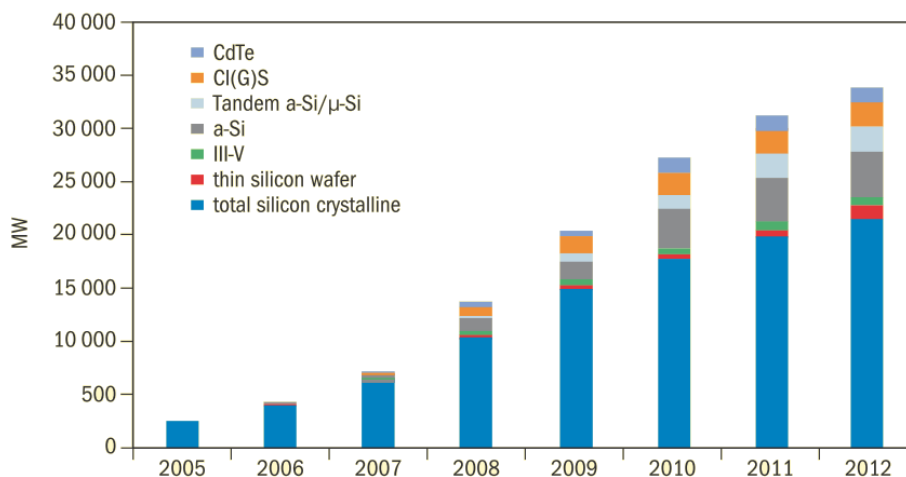


圖 4 現今各式太陽能電池的產出比例，單晶矽仍為大宗。

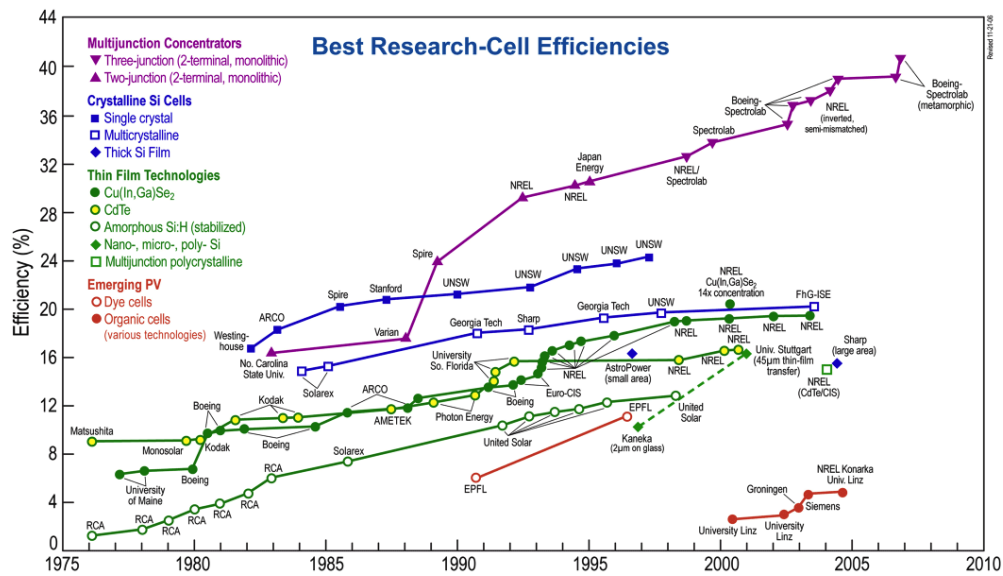


圖 5 目前世界各種太陽能電池的最高效率，以三五族的太陽能電池具有最高的光電轉換效率。

(一)三五族太陽能電池的優點

三五族太陽能電池對聚光發電系統主要有以下優點，三五族半導體擁有優良的抗輻射能力，相對於矽只能操作在 200 倍到 300 倍，砷化鎵太陽能電池可以操作在高達 1000 倍；另外，三五族由於材料種類眾多，我們可以選擇不同材料或是不同成分去盡可能符合太陽能的光譜，並且搭配合適的磊晶技術可以生產出高品質低缺陷的串接式電池，如圖 6，磷化銦鎵/砷化鎵銦/鍺三接面太陽能電池便比矽基太陽能電池多出了紅外光的可利用範圍。

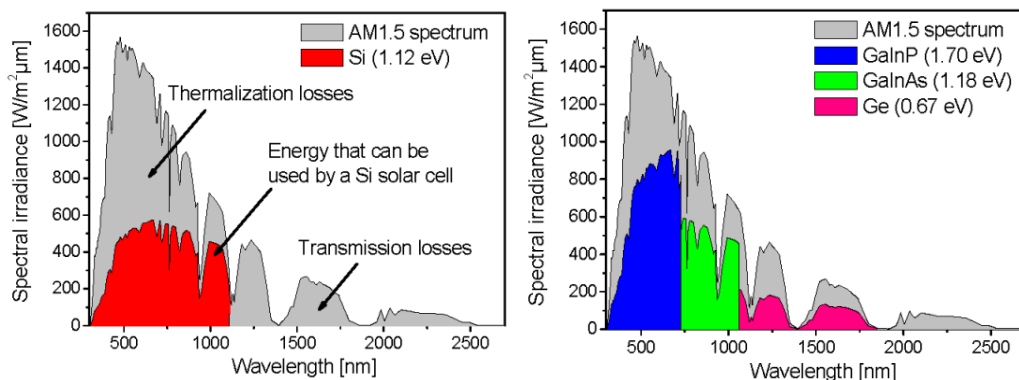


圖 6 矽材與三五族多接面太陽能電池對 AM1.5 太陽能光譜的吸收能力比較。

由於矽為間接能隙半導體，光吸收係數(absorption coefficient, α)小，其

吸收係數愈小時，光子在塊材愈深處，才能完全吸收，也就是在入射後要相當長的距離才被吸收，電子電洞對產生率與吸收係數關係式如下：

$$G(x) = (1-s) \int_{\lambda} (1-r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda \quad (1-1)$$

其中 s 為金屬遮蔽率， $r(\lambda)$ 為反射率， $f(\lambda)$ 為入射光子通量，並假設光從 $x=0$ 時入射。就矽基板而言需要 $100 \mu\text{m}$ 之厚度才足夠充分地吸收入射光。而三五族半導體多為直接能隙半導體，吸收係數大，故僅需數 μm 即可充分吸收入射光子，相當適合太陽電池之薄膜化，不但減輕電池的重量更可以降低資源的消耗速度。

介紹完 III-V 族的發展現況以及其優點後，接著針對單接面及多接面的 III-V 族化合物半導體太陽能電池做更詳細的探討。

(二) 單接面的砷化鎵太陽能電池

由於高吸收係數的關係，GaAs 電池的厚度僅需數 μm ，但 GaAs 這種材料本身的表面復合速率高達 10^7 cm/s ，進而影響短波長的外部量子轉換效率，然而砷化鎵這種材料本身無法在半導體表面形成穩定的氧化物，必須藉著成長合適的磊晶結構來改善表面復合速率過高的問題，解決方法如下：

1. 成長具有較高濃度的正面表面電場層(front surface field, FSF)，其原理與矽太陽能電池的背面表面電場(back surface field, BSF)相似。
2. 具有較大能隙的窗口層(window layer)，可以反射少數載子遠離表面，並且可以讓大部分的光通過不影響下方電池對光的吸收量，常見的窗口層材料有 AlGaAs、AlInP，都能與 GaAs 產生晶格匹配。

於是在 1972 年，IBM 利用液相磊晶法成功地長出異質接面的砷化鎵太陽能電池，隨後有研究團隊用 MOCVD 精準的控制摻雜濃度製作出更高效率的電池，結構如圖 7，包含 n 型的 GaAs 或 Ge 基板、減少差排缺陷的 GaAs 緩衝層、濃度約為 10^{17} cm^{-3} 的 n 型基極、摻雜濃度偏高約 10^{18} cm^{-3} 的射極、p 型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ 窗口層以及抗反射層，在 AM1.5G 的量測條件下效率已高達 24.8%。

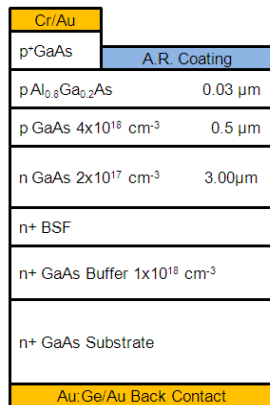


圖 7 GaAs 太陽能電池結構示意圖。

(三)雙端點三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池

串聯的雙端點多接面太陽能電池，擁有以下特點：(1)需串聯製作相同方向電場的子電池；(2)最大的電流輸出受限於擁有最小短路電流密度的子電池；(3)各個子電池中以極薄的穿隧二極體作連接；儘管有這些限制，一旦達成最困難的部分——磊晶製程的穩定度，如嚴格控制成分、厚度均勻性、摻雜濃度，其它的後段製程如電極製作、模組等，便可完全套用單接面太陽能電池已經擁有的技術。

磷化銦鎵(GaInP)/砷化鎵(GaAs)/鍺(Germanium)三接面太陽能電池由三層 n/p 子電池組成，結構如下圖 8，這三種材料之間的晶格差異極小，較不會因為差排缺陷降低少數載子的生命週期與擴散長度造成過多的復合。

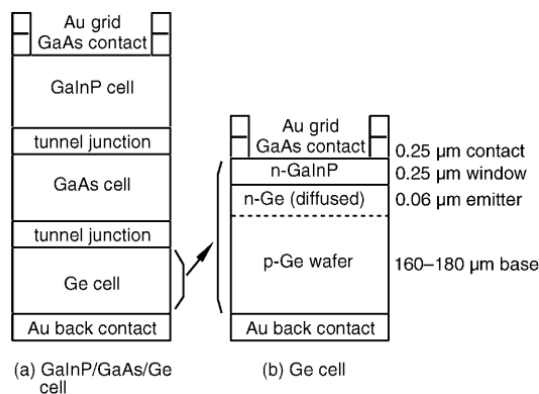


圖 8 太陽能電池側視示意圖(a)三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺電池；(b)下電池鍺的放大圖(此圖未依實際厚度比例)。

GaInP 的能隙大小約為 1.85~1.90 eV，GaAs 的能隙約為 1.42eV，下電池 Ge 的

能隙最小約為 0.67V，會吸收更寬頻譜的太陽光，若三個厚度無限大的電池疊合在一起並假設外部量子轉換效率為 100% 的條件下，最底層的 Ge 可以產生最高的光電流高達 $27.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.67eV~1.42eV)，因此在這樣串聯的情況下，GaInP 以及 GaAs 個別可以提供的光電流較小者會決定整個串聯電池的最大短路電流密度，GaAs 子電池在此通常是限制電流的主因，因此 GaInP 上電池的厚度必須最佳化盡可能的達到電流匹配。接下來對三個子電池以及連接彼此的穿隧二極體作進一步的介紹：

1. 磷化銦鎵($\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$, GaInP_2)上電池

磷化銦鎵的能隙大小由磊晶結構的排列整齊度所決定，如果在{111}方向由 GaP 平面與 InP 平面完美地交替組成會得到最低的能隙 1.8eV，要得到高能隙可藉由磊晶時的晶面方向、溫度、三五族原料比例等去控制。在窗口層的部分通常使用很薄的 $\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P}$ ，原因具有較高的間接能隙約為 2.35eV 遠大於 GaInP 仍可以讓 GaInP 的吸收波段通過，並且與 GaInP 之間價電帶差值(valance band offset)約為 0.24eV 夠大到可以阻止少數載子電洞在這裡擴散，並且 $\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P}$ 的摻雜濃度很容易可以高達 10^{18}cm^{-3} 。在基極之下好的背面障礙層也是相當重要的，用以阻擋基極的電子往穿隧二極體擴散，避免長波長的量子效率受到影響，通常使用能隙較大的 GaInP 或是 AlInP。

2. 砷化鎵(GaAs)中電池

在 Ge 之上想要長出晶格匹配的 GaAs 通常會在摻雜時加入少許的銦(In)約 1%，不會影響能隙。在 GaAs 子電池中一樣需要窗口層以及背面障礙層降低少數載子復合速率，使用 GaInP 可以在 GaInP/GaAs 的界面得到極低的復合速率。

3. 鍺(Germanium, Ge)下電池

由於前面所述的電流匹配問題，Ge 在三接面太陽能電池當中主要是負責增加 0.23V 左右的電壓，不會是限制輸出電流的接面電池。在成長 n/p 接面的擴散製程時，需要保持低溫避免三五族元素擴散進入 Ge，但擴散的容易性還是會在 Ge 基板的背面產生反向的電場，在後續的製程需要特別注意這個部分，利用溼式蝕刻或機械研磨移除反向電場，否則會影響三接面太陽能電池應有的開路電壓。

4. 穿隧二極體

在雙端點多接面的太陽能電池中，穿隧二極體主要的目的是連接 GaInP 與 GaAs 上下兩個子電池，並且避免吸收太多太陽光影響 GaAs 的吸收，因此穿隧二極體需具有低串聯電阻(高摻雜)、厚度極薄等特性，一個簡單的穿隧二極體就是兩個高

濃度的 p^{++} 、 n^{++} 相接使能階達到簡併態(degenerate)如圖 9，載子在此處的穿隧可能來自於兩種機制，分別為同位穿隧(local tunneling)與非同位穿隧(non local tunneling)，而最高的穿隧電流密度稱為峰電流密度(peak current, J_p)與能隙及摻雜濃度的關係式如下，

$$J_p \propto \exp\left(-\frac{E_g^{3/2}}{\sqrt{N^*}}\right) \quad (1-2)$$

E_g 是能隙， $N^*=NaNd/(Na+Nd)$ 為等效摻雜濃度，峰電流密度必須比太陽能電池產生的光電流大，否則會嚴重影響電池的轉換效率。目前兩種常見的穿隧二極體為 GaAs 以及更為透明的 $p^{++}AlGaAs/n^{++}GaInP$ 異質穿隧接面，分別可以達到 $300A/cm^2$ 與 $70A/cm^2$ 的峰電流密度。

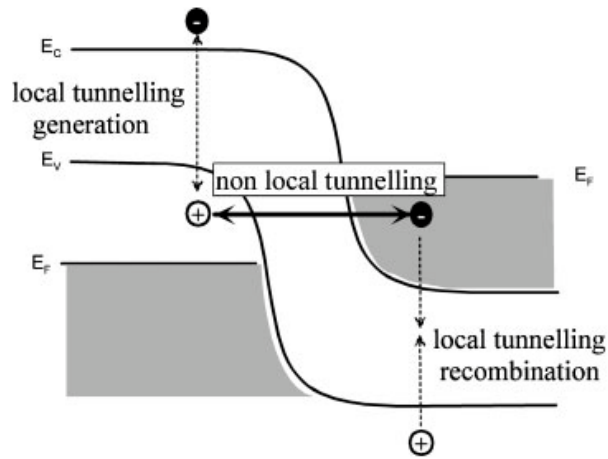


圖 9 非同位穿隧與同位穿隧示意圖。

GaInP/GaAs/Ge 三接面太陽能電池在高聚光條件下，尤其是開路電壓根據光電流的提升，從 1sun 的 2.6 V 上升到 1000sun 的 3.1 V，大幅上升 21% 明顯地影響了光電轉換效率；另外，短路電流與聚光倍數成正比關 $J_{sc}(Xb_s) \approx XJ_{sc}(b_s)$ ，填充因子在良好的金屬接觸情況下不會因為聚光情形而有大幅改變，光電轉換效率與聚光倍數有線性的關係如下圖 10，發電成本有機會降到 0.07 美元/千瓦小時。

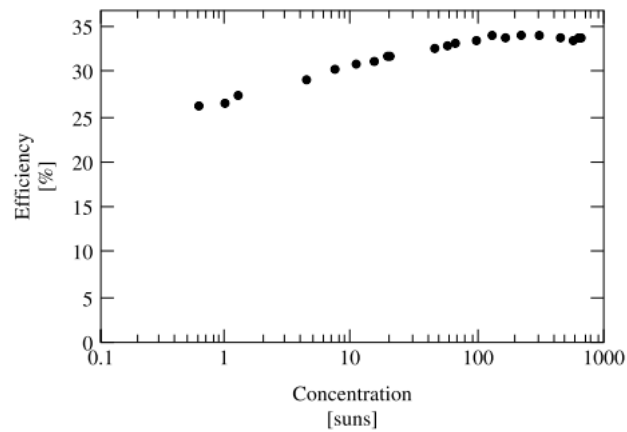


圖 10 GaInP/GaAs/Ge 太陽能電池效率對聚光倍率的對數關係呈線性變化。

1-3 研究動機

為符合第三代太陽能電池「薄膜、高效率、低成本」的訴求，我們期望能在三五族化合物半導體多接面太陽能電池這樣的高效率卻昂貴的電池上進一步增加它的價值，現行的方法最普遍的以聚光型太陽能電池為主，利用面鏡或透鏡對太陽光作加強性的收集，在提供相同的能量條件下，需要的電池面積因聚光裝置而大幅降低，然而除了聚光裝置之外，還需加裝太陽光追蹤機械裝置全天候隨日光的入射角而改變收光方向，額外的成本使得聚光型太陽能電池只有極低的市佔率，為加速聚光型太陽能電池符合第三代太陽能電池低成本的訴求，我們盡可能地再去提升單位效率及其價值，在本篇論文中我們從抗反射層著手，利用奈微米球顯影術製作仿生蛾眼這種次波長結構，將長久以來認知的次波長結構其具有的寬頻譜抗反射能力的優點應用在磷化銦鎵/砷化鎵/鍺三接面太陽能電池上，預期寬頻譜的抗反射能力能夠對三個不同能隙大小的光吸收材料都能達到最好的吸收。然而，多接面太陽能電池的串接電流匹配問題更是與抗反射層選擇的波段範圍息息相關，在此論文中會利用外部量子效率的量測去作各接面電池的頻率響應分析；另外，次波長結構對大角度的入射光相較於傳統的單層抗反射層更具有低的反射率，這項特性對重視入射角度的聚光型太陽能電池來說更是一大優勢，此論文將以太陽能電池元件在不同入射角度的表現來證明抗反射層的影響。

貳、太陽能電池量測分析

一、太陽能電池元件常用參數定義

在實際的太陽能電池中，輸出功率會因為接觸電阻或是系統中有漏電流等原因而消耗，圖 11 為太陽能電池的等效電路模型，包含兩個寄生電阻：串聯電阻 (series resistance) 與並聯電阻 (shunt resistance)，串聯電阻通常是金屬接觸有問題所造成的，在高電流密度的情況下 (例如聚光情形) 更為嚴重；而並聯電阻主要來自於元件的側向漏電路徑，例如正反兩極有不小心的傳導路徑。

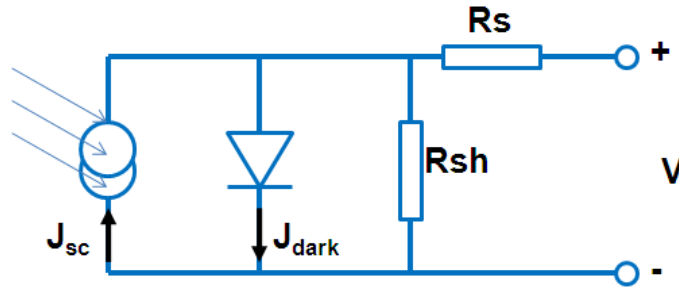


圖 11 理想的太陽能電池等效電路模型， J_{sc} 為光電流、p-n 二極體本身的逆向飽和電流 J_{dark} 、串聯電阻及並聯電阻等特性，可用於分析元件內部的接面阻抗的大小及二極體本身漏電流 (leaky current) 的情形。

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

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

J_{sc} 即為太陽電池照光後所產生的光電流密度減掉元件兩電極端點的表面復合效應； J_0 為二極體的反向飽和電流密度，與中性區及空乏區的復合電流有關，並隨順向偏壓的指數增加而增加，在逆向偏壓時會達到飽和值。為了簡化分析，考量一個理想的太陽電池，其串聯電阻非常小 ($R_s=0$)，幾乎可以忽略，而並聯電阻則非常大 ($R_{sh} \rightarrow \infty$)，近乎斷路狀態，因此 (2-1) 式可以簡化成

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

在模擬一個太陽光強度的照光條件下，進行電流-電壓特性量測，圖12為一個面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池量測結果，圖中有幾個相當重要的參數將在以下詳細介紹，如短路電流密度 J_{SC} 、開路電壓 V_{OC} 、填充因子FF、光電轉換效率 η 、最大功率輸出電壓 V_{MP} 、最大功率輸出電流 I_{MP} 。

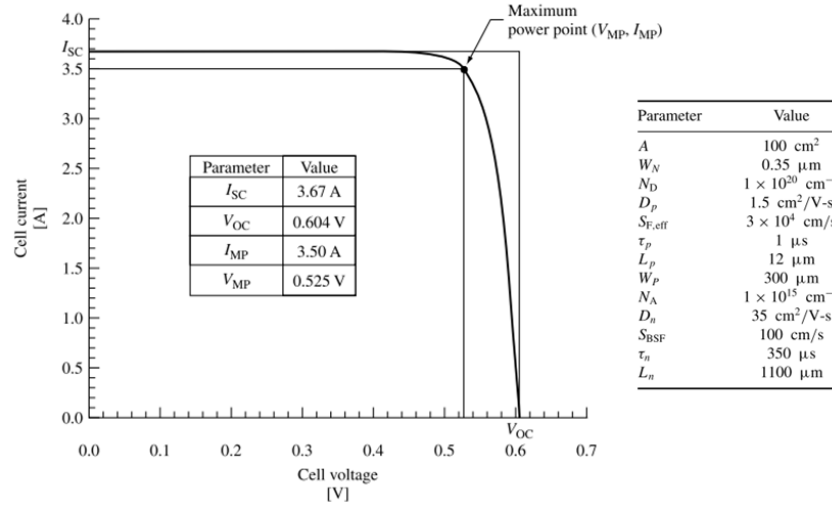


圖12 面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池的電流電壓特性量測結果，右方表格為此電池適用的模擬參數。

從圖12可看出當電壓不大時，基本上電流維持定值，且此定值跟電壓為零時的電流相等，由式(2-1)知道此電流即為短路電流；當電壓持續增加，代表二極體所承受的順向偏壓升高，則流過二極體的電流將迅速增大(實際情形為順向偏壓會降低空乏區的內建電位，產生少數載子注入效應，也就是p型區的電洞擴散到n型，n型區的電子擴散到p型，與空乏區產生的光電流相抵銷)，太陽電池的輸出電流因此迅速遞減，當輸出電流趨近於零時，相當於兩電極端點沒有連接，也就是開路，稱這個時候的電壓為開路電壓。以下對幾個特別常用的量測參數作討論：

(一) 短路電流密度(short-circuit current density, J_{SC})

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

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

即短路電流 I_{SC} 等於太陽電池照光後產生的光電流。如圖 12 中，I-V 關係圖曲線與

Y 軸($V=0$)的交點，其電流值就是 I_{sc} ，除以面積便得短路電流密度 J_{sc} 。

(二)開路電壓 (Open circuit voltage, V_{oc})

開路電壓是太陽電池負載無限大的狀態下，也就是外部電路斷路時的輸出電壓，此時輸出電流 $I = 0$ ，對於理想($n=1$)的太陽電池，從(2-4)式可以得到

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

由上式中可以得知， V_{oc} 隨著照光電流的增加而升高，同時也隨著二極體的反向飽和電流 I_0 增高而降低，由於 I_0 與元件設計(如摻雜濃度)、材料特性(能隙寬度)有密切的關係，所以 V_{oc} 也受這些因素影響。圖 12 中， I - V 關係曲線與 X 軸($I = 0$)的交點，其電流值就是 V_{oc} ，當偏壓介於 0 V 與 V_{oc} 之間時，太陽能電池產生功率；另外，在 $V < 0$ 時元件就如同光偵測器的原理一樣，根據外部光源強度產生與之對應的光電流，與偏壓無關。

(三)填充因子(fill factor, FF)

填充因子的定義為太陽電池在最大功率輸出時，輸出功率值 P_{MP} ，與 V_{oc} 和 I_{sc} 乘積百分比。如果太陽電池之最大功率輸出點對應其 I - V ，關係曲線之 I_{MP} 、 V_{MP} ，則 $P_{MP} = I_{MP} \times V_{MP}$ ，而填充因子 FF 可以表示為

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

在圖 12 中，太陽電池 I - V 曲線上(V_{MP} , I_{MP})點與原點為頂點構成方形的面積，即是太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 。串聯電阻與並聯電阻的影響則是直接反應在填充因子 FF 的大小，我們希望元件中的串聯電阻低同時擁有相當高的並聯電阻斷絕漏電流可能發生的機會，高的 R_s 會明顯影響 I - V 曲線中靠近 V_{oc} 的電阻率，低的 R_{sh} 則會明顯影響靠近 $V=0$ 處的電阻率。

(四)轉換效率 (Conversion efficiency, η)

能量轉換效率定義為太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 與入射光 P_{in} 的比例，能量轉換效率 η 可表示

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

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

(五) 量子效率(Quantum efficiency, QE)

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

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

其中 $b_s(E)$ 為特定能量入射光的光通量(photon flux, $s^{-1}m^{-2}eV^{-1}$)。而內部量子效率(IQE)是指在一給定的特定波長光線照射下，元件內部所能輸出光電流最大的電子數目與所吸收光子數目的比值，單純反應載子復合損失的效應，與 EQE 的關係為

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

二、太陽能電池分析量測技術

(一) 光電轉換效率量測技術

本實驗室在太陽能電池元件特性的量測與分析透過自行架設完整的量測機台整合架構，我們使用美國 Newport 公司所製造 1000W Class A(經美國 NREL 再生能源實驗室校正後與國際上所制訂的標準太陽能光譜的各波段皆只有 2% 以內的誤差)的 AM1.5G 標準太陽能光量測機台，在實際量測之前以 Newport 校正過後的標準太陽能電池去校正光源強度在 1 sun 的條件下，並用冰水機控制電池放置的載台溫度維持在 25°C，再搭配 Keithley 2400 數位電源電表進行電性的 I-V 量測，透過 Labview 電腦程控系統進行控制。

(二) 外部量子效率量測

量測外部量子效率，或稱頻率響應(spectral response, $SR(\lambda)$)對於瞭解光伏元件載子產生、復合現象，以及擴散機制相當重要。頻率響應的單位為每單位瓦數產生的電流安培數 (A/W)，可以下式轉換成量子效率，每個入射光子產生電子電洞對的機率。

$$QE(\lambda) = \frac{qSR(\lambda)}{\lambda hc} \quad (2-9)$$

由於在短路與電池最大功率操作點相同的假設下，頻率響應的量測通常是在短路條件下量測其短路電流。。本實驗室使用光柵分光單光儀系統，其架設如下圖 13 [13]，適用寬頻譜的量測(400–3200 nm)並可獲得高的頻譜解析度。寬頻譜的氬燈通過光柵來出射不同波長的單頻光，通過分光儀從狹縫出來聚焦在電池上，像差的問題可以用球面鏡或拋物面鏡來解決。

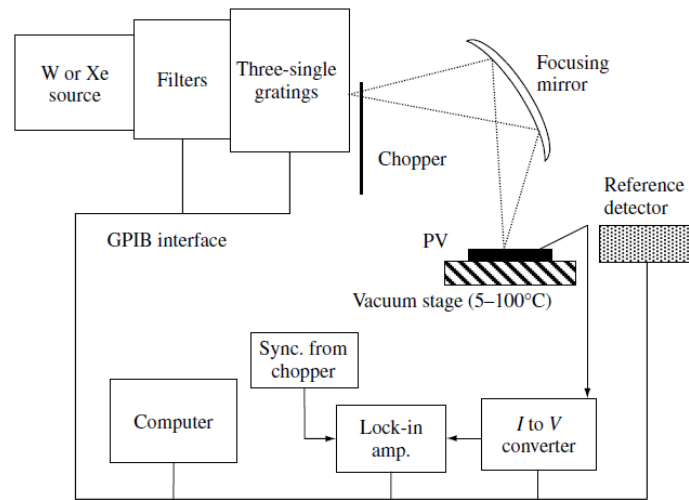


圖 13 光柵型分光儀用於量子效率的架設圖。

對雙端點的多接面太陽能電池而言，要量到其中一個單接面太陽能電池的外部量子效率需要讓這個太陽能電池成為限制整體光電流的角色，要作到電流的限制可以透過一個外加偏光。另外，多接面太陽能電池在短路電流的情況下($V=0$)量測量子效率，在欲量測電池上會產生逆向偏壓(因為其它子電池在外加偏光產生過多光電流的情況下會形成正向偏壓)，可以在雙端點施加一順向偏壓解決此現象。未知的多接面太陽能電池在實際操作時，需逐漸增加偏光強度及調整外加偏壓使得欲量測子電池產生最大的頻率響應，其它子電池反應相對地小，是一個反覆的調整程序。

(三)變角度轉換效率量測

我們可以藉由太陽能電池元件的測量觀察次波長抗反射結構在光以大角度入射的情況下的效果，在量測之前我們必需知道太陽能電池在變角度量測時的一些特徵。首先，電池在其法線與入射光夾角為 θ 時與正向入射接收到的能量具有以

下關係，

$$E(\theta) = E_0 \cos(\theta) \quad (2-10)$$

其中 E_0 為正向入射時所能接收的能量，而在太陽能電池元件效率的量測當中，短路電流(密度)由於與入射能量成正比的原因便也符合這個餘弦的關係式，

$$I_{sc}(\theta) = I_0 \cos(\theta) \quad (2-11)$$

$$V_{oc}(\theta) = V_0 + \frac{mkT}{e} \ln(\cos(\theta)) \quad (2-12)$$

我們可以藉由變角度時的量測結果與理論值相比較來確認量測的準確程度，如圖 14 所示。

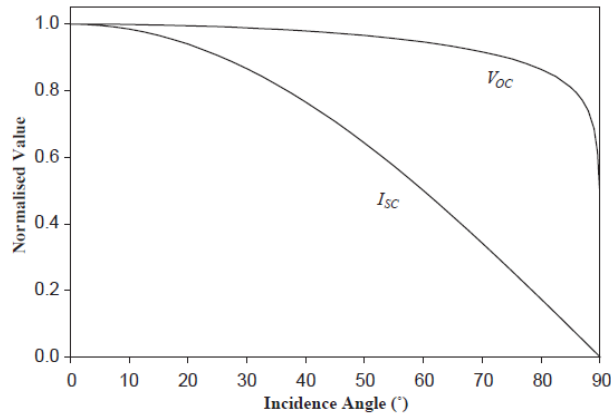


圖 14 歸一化過後的開路電壓與短路電流擁有相當完美的餘弦關係。

參、製作仿生次波長抗反射結構及光性量測模擬分析

一、抗反射原理

半導體太陽能電池將入射光子轉變為電子的過程中，在一開始便因為光在表面的反射而損失了約 30% 的入光量，因此傳統上會使用介電質薄膜，如氮化矽 (SiN_x)、二氧化矽 (SiO_2) 等材料作為抗反射層 (antireflective coating, ARC)，根據不同材料不同的折射係數決定其厚度為入射波波長的 $1/4\lambda$ 的奇數倍產生破壞性干涉，達到最好的抗反射效果，但這種方法雖然簡單，卻只能針對某個特定的波長作設計。因此，找尋更有效率並且可以達成寬頻譜地降低反射率的抗反射層或結構成為重要的研究目標。

1983 年 W. H. Southwell 提出漸變性折射係數 (Graded Refractive Index) 的抗反射層具有寬頻譜且具大角度入射的效果。推論假使其介電質的折射率能夠以連續且漸進變化的方式改變，將可使光學上的反射率大幅下降，可利用連續的多層材料來逼近這種效果。而後在 2002 年之後 J. A. Dobrowolski 等人又透過模擬更进一步的優化其折射係數的分布圖，反射率在近紅外光等區間依然可以低於 1%，並且證明此種漸變性折射係數的分布的材料在 85 度的入射角度下，反射率仍然極低。

近年來，由於奈米技術的突飛猛進，利用結構上的漸變結構，達到光學的折射率漸變效果，此種結構的尺度都小於或近似一個波長，因此稱為次波長結構 (subwavelength structure, SWS)。這種結構由於小於一個波長，對入射光而言，不會產生干涉及繞射的效果，會因為空間中介質的疏密比例造成折射率的改變，而由於其折射率漸變的效果，就可以降低入射光因為折射率差異而造成的反射。在奈米尺度下製作次波長的奈米結構，將可以得到全波段抗反射效果，且在大角度入射下，依然有很低的反射率，此種藉由結構上的改變而可改變折射率的機制，可從微觀的角度來理解，我們可以假想為一群無限多層漸變性薄膜的疊加，在每層薄膜間其折射率的差異值極為接近，利用光學上材料介面的穿透率公式 (3-1)，可以得知其穿透率接近 1。

$$T = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \cong 1, (n_1 \cong n_2) \quad (3-1)$$

1962 年，Bernhard 和 Miller 發現在蛾的複眼表面有規則的蛾眼陣列，或叫角膜陣列 (corneal nipples array)，此種陣列因其在空間上的漸變折射率而具有抗反射的功能，可以大大的降低光在蛾的複眼上反射率，穿透率因此而提升，這也是科學家對於夜行蛾類對光敏感性高推測的原因。已有許多研究嘗試以人工方

法將這種大自然發現的生物特性應用於抗反射層上，期望能夠達到廣角度、寬頻譜的抗反射功能，代表性奈米技術例如有電子束顯影、奈米壓印，以及奈米球微影術，我們將使用奈微米球微影術這種成本相對低又大面積的方法製作次波長結構於太陽能電池之上。

二、奈微米球微影術

此項技術可以簡單地分成兩大部分，一是如何製造大面積的球體排列，另一是利用反應式離子蝕刻(reactive ionic etching, RIE)來對基板作非等向性蝕刻，其蝕刻參數可對次波長結構進行形狀的控制。而一直以來都有文獻使用不同種排列小球的技術，例如 Peng Jiang 自 2004 年後便發表了許多文獻使用旋塗法，或是 Yi Cui 團隊利用 LB 法製備單層球膜已經可以達到四吋晶圓大小的規格。

然而，高效率的 III-V 族電池本身因吸收係數大的關係，並不適合作為這種非等向性蝕刻的材料本體，蝕刻過後表面留下的懸浮鍵及表面能態會產生過高的復合效應，因此在 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ 的電池上方我們選擇沉積氮化矽薄膜作為奈微米球微影術蝕刻的本體，原因為氮化矽本身折射係數大於 1.7，比折射係數約為 1.4 的二氧化矽高，我們希望選擇抗反射材料與窗口層的折射係數差距較小又能夠蝕刻的介電質。於本論文中使用的是電漿輔助化學氣相沉積系統，以及以 nk analyzer 1200 所計算出來的折射係數與消光係數，在寬頻譜的波段氮化矽擁有接近 1.8 的折射係數且消光係數趨近於零，示意圖如圖 15。

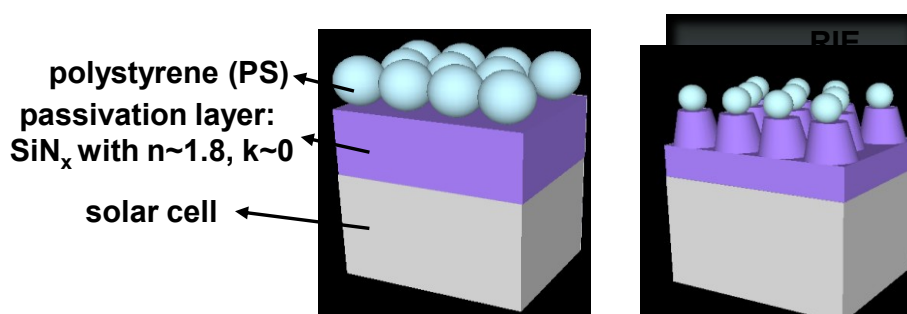


圖 15 運用於三五族電池上，對聚苯乙烯球與氮化矽作選擇性蝕刻。

於此論文中採用旋塗法，10wt%的聚苯乙烯次微米球與水的懸浮液以 1:1 的比例與酒精混合，在震盪均勻後以微量滴管吸取適量混合溶液滴到以氧電漿處理過的親水性氮化矽薄膜上，施以 5 秒 500rpm 以及 20 秒 2000 兩段式的轉速，目前最大可以將接近緊密堆積的小球旋塗至接近四吋大小的晶片上，於 III-V 族多接面電池常見的四吋大小已相當適用，如圖 16。

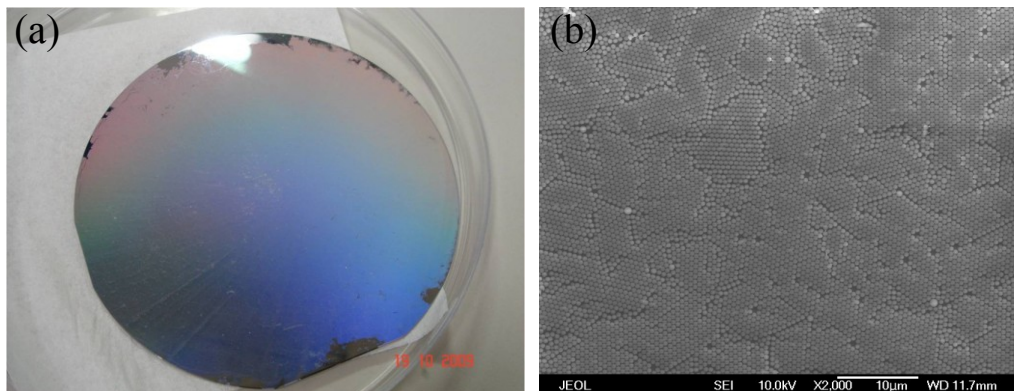


圖 16 (a)目前可以達到四吋晶圓上的單層排列；(b) 單層且接近緊密堆積的微米球的電子顯微鏡圖。

接下來以感應式耦合電漿系統對聚苯乙烯次微米球及氮化矽薄膜作反應式離子蝕刻，以下為利用多種不同的蝕刻參數達到不一樣的表面形貌(profile control)。

(一) 氧氣與三氟甲烷流量比例

於反應式離子蝕刻當中，氧氣流量若佔大多數主要是蝕刻聚苯乙烯小球，而三氟甲烷則是與氮化矽產生化學蝕刻，於是設計三組不同氣體流量比參數，在相同的壓力、功率、反應時間下進行蝕刻，參數如下表 1，對將近 $1\ \mu\text{m}$ 的氮化矽薄膜與平鋪其上直徑約為 600nm 的聚苯乙烯小球作選擇性蝕刻，結果如圖 17 所示。

表 1 氧氣與三氟甲烷流量比例與 ICP-RIE 其它參數的設定。

	$\text{O}_2:\text{CHF}_3$ (sccm)	RF power (W)	Pressure(mTorr)	Etching time (min)
(a)	5:50	150	55	1
(b)	10:50	150	55	1
(c)	10:30	150	55	1

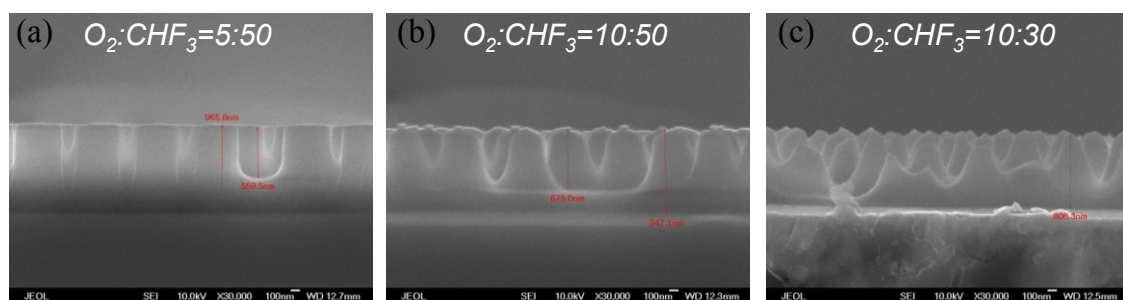


圖 17 利用表 1 參數所蝕刻的次波長結構。

(二) 腔體壓力

在同樣的條件下(見表 2)，去比較腔體壓力對 600nm 的氮化矽蝕刻深度的影響，發現當腔體壓力從 11.5 mTorr(圖 18(a))些微增高至 12.5 mTorr 原有殘餘將近 100nm 的氮化矽便蝕刻完畢如圖 18(b)。

表 2 觀察 ICP-RIE 腔體壓力對蝕刻深度及形貌的影響。

	O ₂ :CHF ₃ (sccm)	RF power (W)	Pressure (mTorr)	Etching time (sec)	SiN _x depos. Time (min)
(a)	5:5	150	11.5	8	60
(b)	5:5	150	12.5	8	60

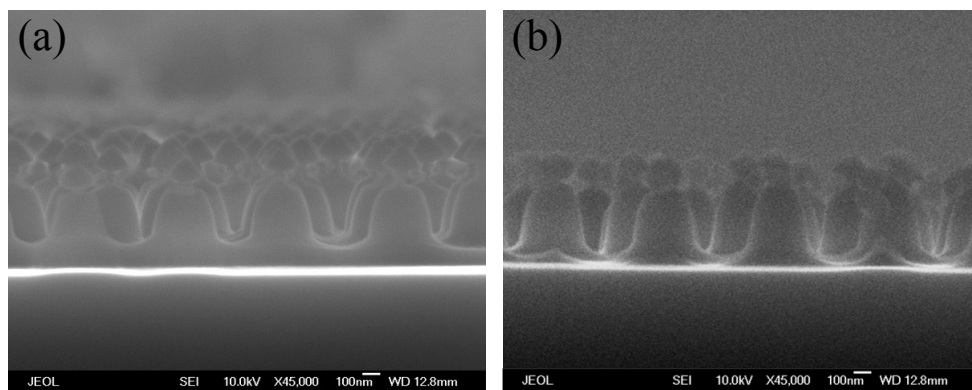


圖 18 腔體壓力大小對蝕刻的影響。

(三) 蝕刻階段數的調整

除了以上的參數調整之外，還可以不同階段的蝕刻進一步修正次波長結構的形狀，如圖 19(a)為兩階段的蝕刻，可以明顯看出在側壁的斜率有明顯的不連續，19(b)則為一階段蝕刻，是本論文中後續採用作為仿生蛾眼結構的主要樣貌。

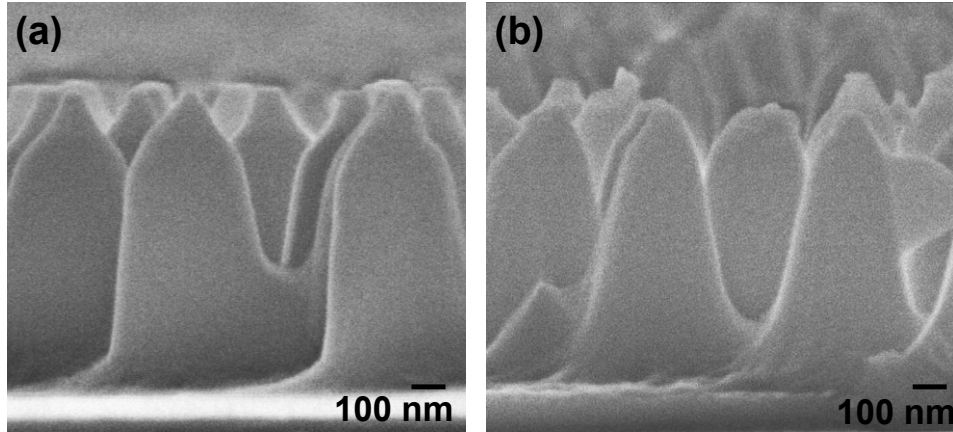


圖 19 (a)兩階段蝕刻側壁斜率明顯有不連續(b)側壁較平滑的一階段蝕刻。

三、次波長結構的反射率量測結果

為求得抗反射層對電池效率的增益效果，單層氮化矽(90nm)及圖 19(b)的仿生蛾眼結構均成長於三接面電池晶片上，並使用內建有積分球的紫外-可見光-紅外光光譜儀(Hitachi U4100)量測所有反射方向(散射)的能量得到反射率，如圖 20 所示，次波長結構(以 SWS 代表)在 300nm ~450nm 紫外光波段約只有 10%，遠小於單層氮化矽(以 SLARC 代表)高達 30%以上的反射率；然而，SWS 在 450nm~700nm 的反射率雖維持 4%~7%的反射率卻無法像針對特定波長設計的單層抗反射層在此波段只具有 0%~1%的反射率；然而，當波長大於 700nm 之後到三接面太陽能電池鍺電池的吸收截止波長 1800nm，SWS 都比 SLARC 擁有較低的反射率。將圖 20 中兩種抗反射結構的反射率對 AM1.5G 的光譜計算權重反射率(weighted reflectance)，SWS 反射率為 7.15%，SLARC 為 9.64%，證明了 SWS 在太陽能電池的應用具有發展性。然而將 SWS 應用在多接面太陽能電池中，反射率影響的進光量除了進而影響各個接面可以提供的短路電流，還會因多接面太陽能電池的電流匹配而產生更複雜的結果，所以在多接面太陽能電池上，我們希望能選用寬頻譜(broadband)的抗反射次波長結構，同時提升各子電池的入光量達到最高的增益效果。

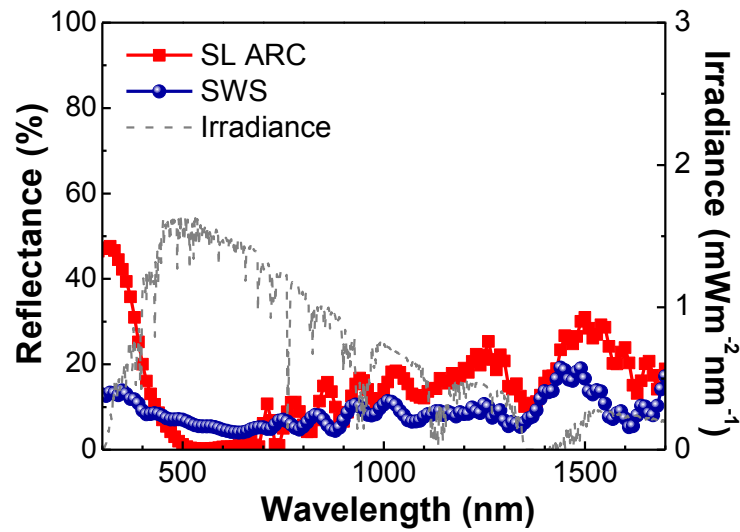


圖 20 在 470 nm~700 nm，SWS 無法像 SL ARC 一樣有破壞性干涉的效果，但在寬頻譜而言，不論是紫外光或是紅外光，都有比 SLARC 較低的反射率。

為印證次波長結構在廣角度入射有比傳統膜狀抗反射層具有更優異的抗反射能力，使用變角度載台搭配積分球量測全角度的反射率，結果如下圖 21，次波長結構作為抗反射在 800nm~1000nm 不管在什麼角度都不會像單層抗反射一樣有明顯的震盪現象，並且當角度高達 80 度反射率仍遠小於傳統抗反射的反射率，預期這樣的結果可以讓砷化鎵中電池在 SWS 的幫助之下能夠比 SL ARC 輸出更高的光電流，並且在大角度射光電轉換效率也會因抗反射的作用而有所提升。

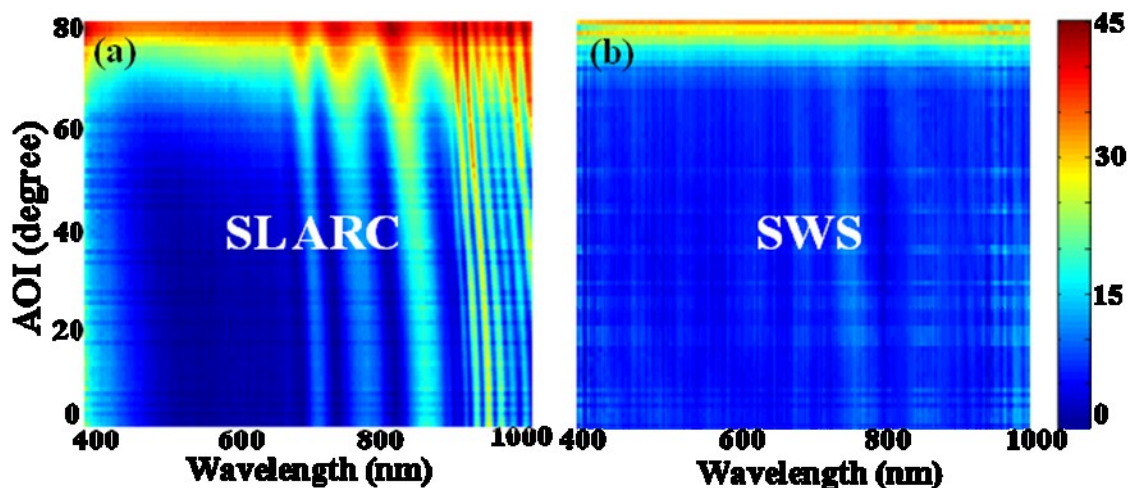


圖 21 變角度量測 400nm-1000nm 可見光下(a)SL ARC 與(b)SWS 的反射率。

肆、仿生次波長抗反射結構應用於多接面太陽能電池

本章節敘述關於將氮化矽次波長結構應用於三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池元件上，用以提升太陽能電池的入光量及轉換效率，一般的製程中，是利用 SiO_2 或是 SiN_x 作為厚度設計在四分之一波長結構的單層膜抗反射層，一般而言的厚度介於 80nm 到 110nm，其中心波段在 600nm 左右，由於是針對特定波長設計，其反射率最小可以到達 0%，有效抗反射層區間為 500nm~700nm 之間。根據第三章氮化矽基仿生蛾眼結構的光性分析的結果，這樣的次波長結構針對太陽光譜 AM1.5G 計算可以得到約 7.15% 的反射率，其反射率在 500nm~700nm 約為 4% 雖大於單層膜的值，但運用在多接面太陽能電池上，寬頻譜的抗反射還是亟於需求，另外次波長結構在大角度吸收光方面也有理想的表現，因此預期仿生次波長結構抗反射能夠提升短路電流密度、光電轉換效率，以及入射光角度為大角度射也能夠比單層抗反射層有更高的光電轉換效率。

一、應用於多接面 III-V 族太陽能電池之製程

三接面 III-V 族太陽能電池磊晶的材料結構主要為磷化銦鎵、砷化鎵成長於鍺基板之上，詳細結構如表 3 所示，上面包含有一層重摻雜 N 型砷化鎵的歐姆接觸層 (N^+ -ohmic contact layer)，不管是上電池磷化銦鎵或是中電池砷化鎵都具有能隙較大的材料如磷化銦鋁 (AlInP)、磷化銦鎵 (GaInP) 的窗口層 (Window layer) 和背向重摻雜電場 (back surface field) 減少少數載子的復合；中間為二極體接面 (P-N junction) 的吸收反應層包含射極 (emitter) 及基極 (base)，射極與基極的摻雜濃度約差一個級數，且射極厚度只有數十奈米，受限於半導體的擴散長度；各子電池間以厚度極薄濃度極高 (大於 10^{19}cm^{-3}) 的穿隧二極體串聯；加上鍺基板後總厚度約為 200 微米。

表 3 於此實驗中使用的三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池的詳細材料結構、厚度、濃度。

Layer name	Material	Type	concentration (cm ⁻³)	Thickness (nm)
Cap	GaAs	N	1~5e18	300-500
Top window	In _{0.5} Al _{0.5} P	N	>5e18	30
Top emitter	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>5e18	40-70
Top base	In _{0.5} G _{0.5} aP	P	>1e17	700-800
Top bsf	In _{0.5} Al _{0.5} P	P	>1e18	70-100
TD1	GaAs	P	>1e19	30-50
TD1	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>1e19	30-50
Middle window	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>1e18	30-50
Middle emitter	(In)GaAs	N	1~5e18	100
Middle base	(In)GaAs	P	1~5e17	3000-4000
Middle bsf	In _{0.5} Ga _{0.5} P	P	1~5e17	200-300
TD2	GaAs	P	>1e19	30-50
TD2	GaAs	N	>1e18	30-50
Buffer	GaAs	N	>1e18	500-1000
Nucleation	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>1e18	50
Bottom emitter	Ge	N	>5e18	300
Bottom sub.	Ge	P	>5e17	>150 μ m

在電池製作之前，必須先設計光罩，這個金屬光罩主要有兩個目的：(1)定義單位元件的收光面積，本實驗所設計的元件收光面積為 0.3025cm²；(2)定義太陽能電池表面的電極圖形。我們在設計光罩的圖形，主要於太陽能電池表面的收光區域中設計金屬線的分布，如圖 22 所示，一般分為 bus bar 跟 finger，bus bar 的截面積較大可以提供較好導電性，但由於其遮光的面積較多，分布的數目很少，即圖 22 兩旁較寬的封閉矩形，間隔(grid pitch)約為 160 μm，寬度為 10 μm 的 finger 則均勻分布在受光面積中，主要用於收集太陽能電池表面的光電流，再將電流導到 bus bar 上。設計一個太陽能電池時，必然會存在一個 trade-off 問題，表面的金屬電極會在元件表面形成一個遮蔽區域，減少收光的面積，但為了提升金屬電極的載子收集速度，必須增加金屬電極的面積時，會使得收光面積下降，一般的設計最將遮蔽區域的面積設計在 10%以下，本論文金屬遮光比率約為 8%，是集光型太陽能電池常用的光罩類型。

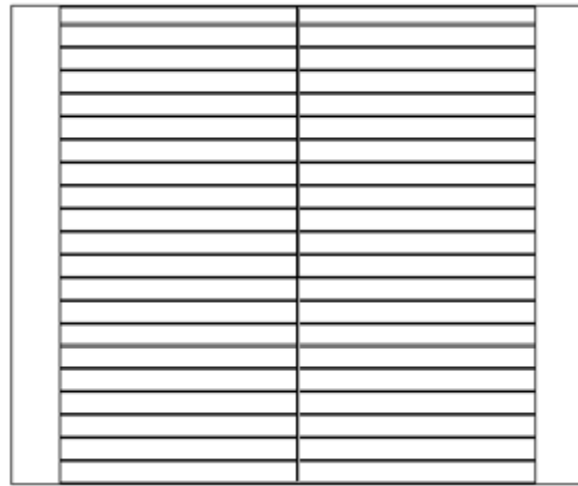


圖 22 本論文中使用的光罩圖型，兩旁的封閉矩形為 bus bar，其金屬遮蔽率約為 8%。

設計光罩完畢後，利用光罩在晶片上進行正曝，利用光阻作遮擋層將晶片浸泡於氨水溶液($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:100$)蝕刻掉最上層高濃度的砷化鎵歐姆接觸層，化學濕蝕刻完畢之後確認晶片的清潔後，盡快利用電漿輔助化學沉積系統(PECVD)進行氮化矽($1\text{ }\mu\text{m}$)的沉積；完成沉積之後旋塗上直徑為 600nm 的聚苯乙烯小球，穩定風乾 15 分鐘進入電漿耦合反應離子蝕刻系統(ICP-RIE)將氮化矽蝕刻出如圖 3-20 的仿生蛾眼結構，移除還沒蝕刻完畢的聚苯乙烯小球後進行第二道黃光微影製程將砷化鎵歐姆接觸層上的氮化矽以 BOE 蝕刻掉，隨後用電子槍沉積系統將鎳、鍺、金以 300Å 、 500Å 、 3000Å 的厚度依序沉積上去，泡入丙酮 lift-off 後鍍背面 p 型金屬鈦 300Å 、金 2500Å ，最後進行高溫快速熱退火(持溫溫度及時間約為 $380\sim 420^\circ\text{C}$ ，30 秒)最後以鑽石切割機沿光罩定義 0.3025cm^2 的電池外圍切割，製程示意圖於圖 23，我們並用相機拍攝電池成品的實照圖，如圖 24。

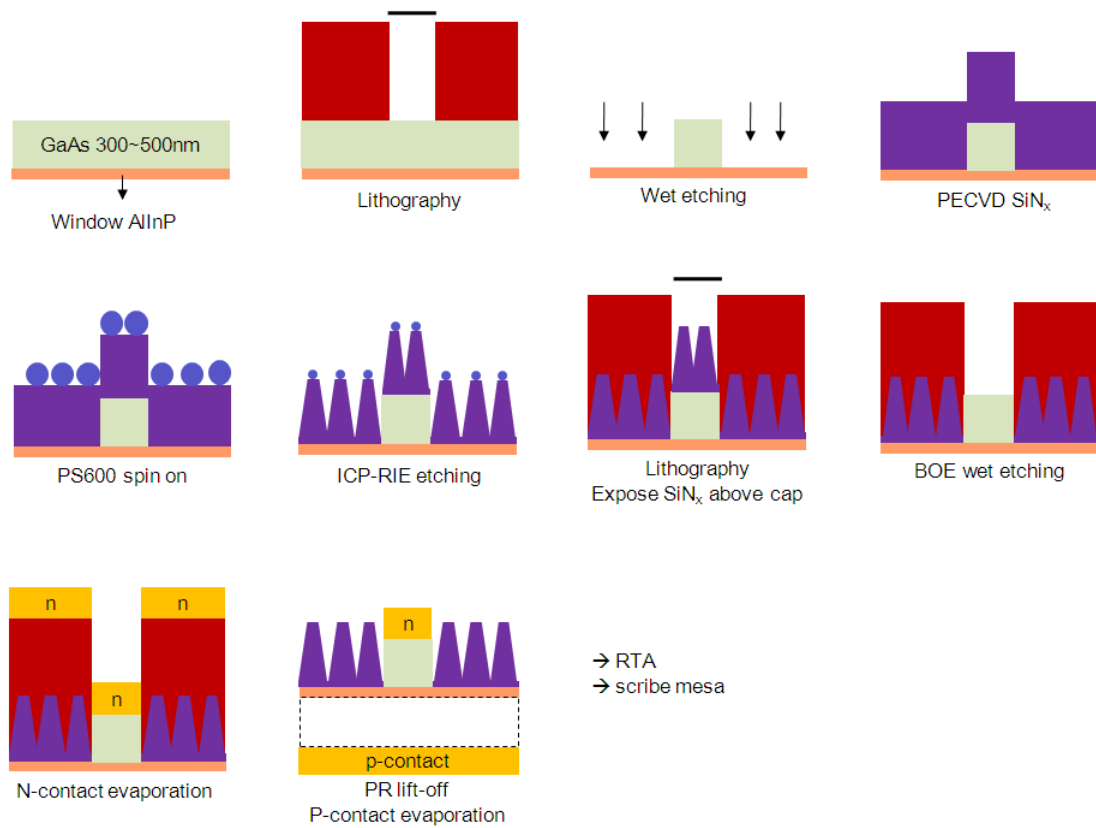


圖 23 氮化矽次波長結構樣用於三接面太陽能電池的流程示意圖。

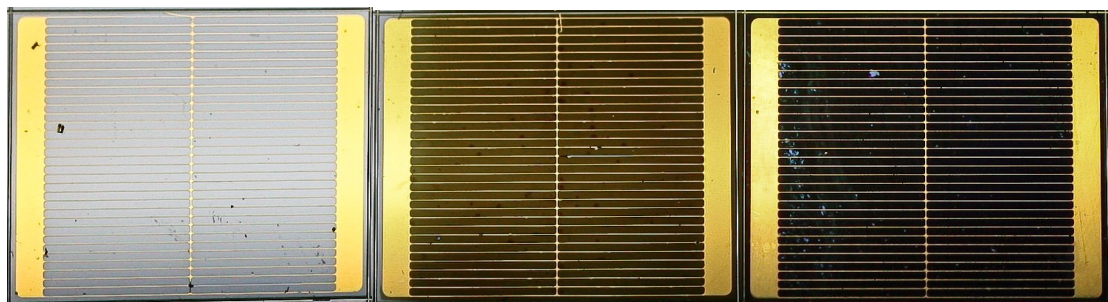


圖 24 三種抗反射條件於實際三接面電池晶片實照圖，左與中分別為未作任何抗反射層的電池及傳統單層抗反射的電池，右為使用氮化矽次波長結構的電池。

二、光電轉換效率量測及外部量子效率量測

(一) 光電轉換效率量測

這部分為氮化矽基仿生次波長結構應用於三接面 III-V 族太陽能電池的分析

結果，表面反射率的分析來驗證元件表面的反射率變化的情形已詳細地在第三章描述，並在太陽光模擬器下模擬 1 sun 強度時量測電流電壓曲線圖，進行太陽能電池的光電轉換效率的分析來觀察元件的整體特性，另外利用外部量子效應的分析來探討在各波長照射下的光電轉換效率，並且透過積分處理，我們可以得知在各個接面電池產生光電流的情形，最後以變換入射角度的電流電壓量測驗證次波長結構作為抗反射層對於大角度的入射光比單層抗反射膜擁有更高的吸收效果。

在本實驗室架設的 AM1.5G 太陽光模擬器在 one-sun 的照射條件下，去量測使用金屬遮蔽率約為 8% 的 0.3025cm^2 ($0.55 \times 0.55\text{cm}^2$) 的太陽能電池，電流電壓特性曲線如下圖 25，各項元件特徵參數詳細列在表 4，從短路電流密度看來，次波長結構作為抗反射層比傳統的單層抗反射層高出了 2.20% 的提升，比完全沒有作任何抗反射層處理的電池多出了 24.15% 的光吸收；開路電壓都維持在 2.5 V 左右，填充因子均為 86% 左右，沒有作任何抗反射處理的電池其填充因子稍低，歸因於最後一步的切割製程不夠穩定沒辦法讓三組對照組有統一性，但此論文探討次波長抗反射結構與傳統抗反射的功能仍可以短路電流密度的變化作為依據。多接面電池有串聯上電流匹配問題，因此為了進一步研究抗反射結構對電池的影響，必須藉由外部量子效率量測得知是哪個接面電池限制了輸出電流。

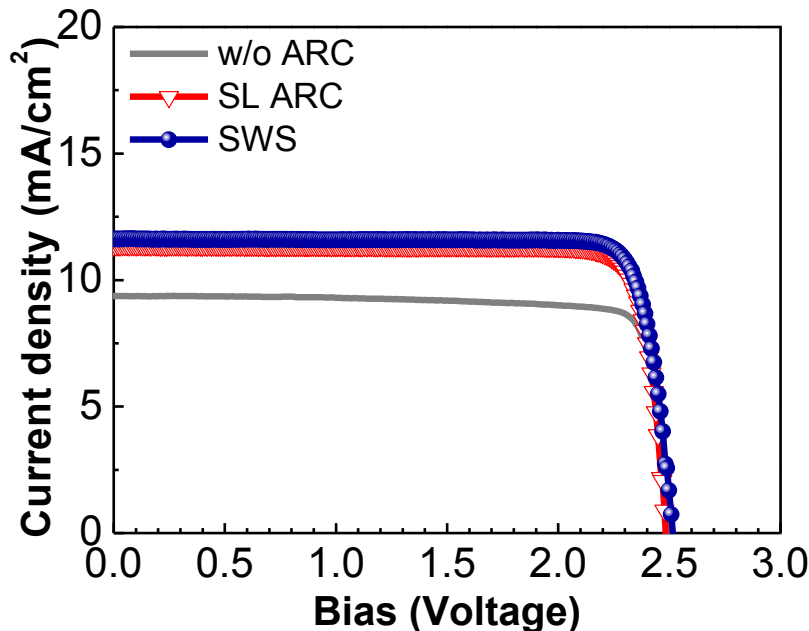


圖 25 太陽能電池於 AM1.5G 標準光源的量測 I-V 曲線圖。

表 4 在三種抗反射條件下，三接面太陽能電池的元件特性參數

AR condition	w/o ARC	SL ARC	SWS
Voc (V)	2.51	2.48	2.52
Jsc (mA/cm ²)	9.36	11.37	11.62
FF (%)	84.98	86.42	86.42
IPCE (%)	19.93	24.41	25.26

(二) 外部量子效率量測

利用本實驗室架設的外部量子效率量測系統並且根據貳-二-(二)節提到的反覆的調整程序，量測三接面太陽能電池中每個子電池在每個波長下入射光子能轉換成輸出電子的機率，因鍺電池低能隙高光電流的特性，不會成為限制電流的子電池，於是我們可以單就 300nm~1000nm 的反射率頻譜(圖 26)與外部量子效率(圖 27)去交叉分析上電池 Ga_{0.5}In_{0.5}P 與中電池 GaAs 彼此電流匹配的結果。

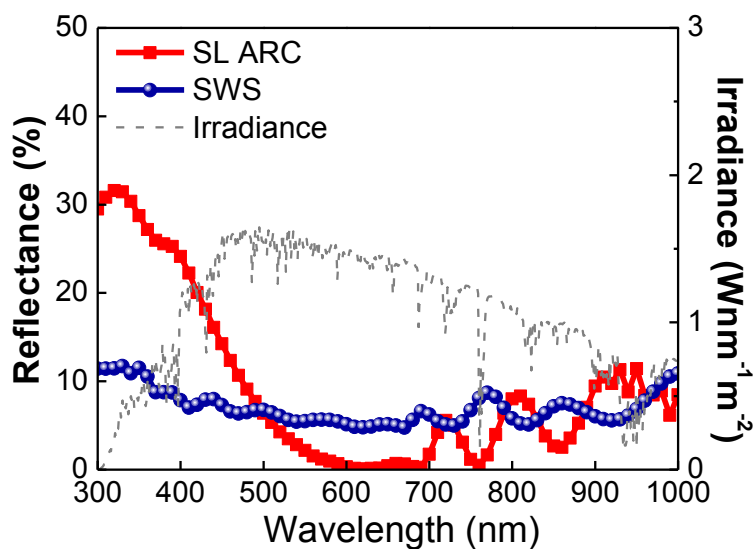


圖 26 於實際電池晶片上製作面積為 2x2 cm²的量測用片從內建積分球的光譜儀量測到的反射率結果，灰線為 AM1.5G 的太陽能光譜。

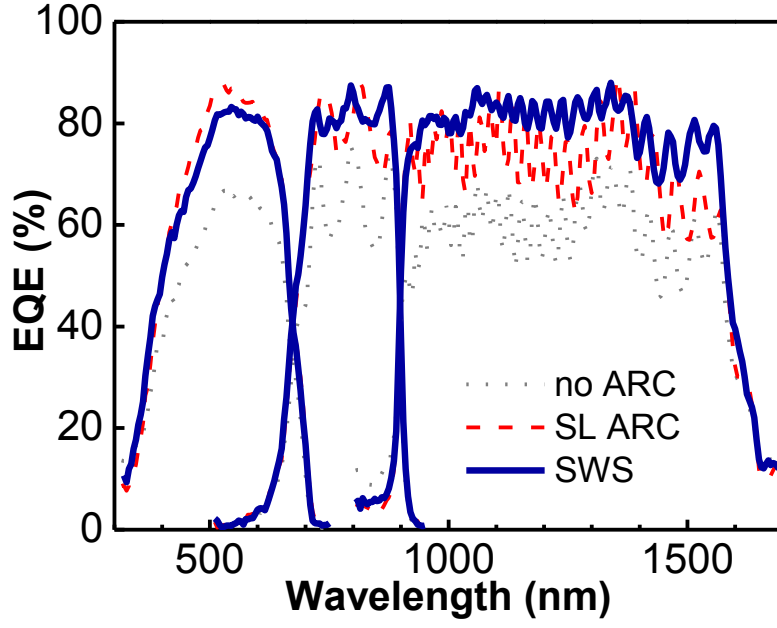


圖 27 三接面太陽能電池各接面的外部量子效應分析量測結果。

我們可以從圖 27 發現，尚未做過任何抗反射處理時上電池與中電池的外部量子效率的值之間相差不多，為了得到各個接面電池能貢獻的電流，必須對 AM1.5G 的光譜作積分，針對上中下各個電池我們分別利用以下各式對不同接面電池的吸收波段作積分，得到如表 5 的結果。

$$J_{sc, top} = q \int_{320}^{750} QE(\lambda) b_s(\lambda) d\lambda \quad (4-1)$$

$$J_{sc, mid} = q \int_{510}^{950} QE(\lambda) b_s(\lambda) d\lambda \quad (4-2)$$

$$J_{sc, bot} = q \int_{800}^{1700} QE(\lambda) b_s(\lambda) d\lambda \quad (4-3)$$

表 5 以圖 27 得到的外部量子效率對 AM1.5G 光譜在不同波段積分得到的短路電流密度，限制電流的皆為中電池砷化鎵。(單位：mA/cm²)

AR condition	No ARC	SL ARC	SWS
Top	10.84	14.22	13.64
Middle	10.06	12.32	12.73
Bottom	14.41	17.14	18.83
Enhancement	-	22.47%	26.55%

這片多接面電池晶片在沒有做過任何抗反射處理製成的電池，以 EQE 推算其限制電流來自於砷化鎵中電池供應的 10.06 mA/cm²，而傳統的單層抗反射層(SL ARC)在 500 nm~700 nm 具高優勢的抗反射能力使得其磷化銦鎵上電池可以貢獻高達 14.22 mA/cm² 的電流，卻因為在 700nm 之後有較高的反射率使得中電池成為了限制接面電池；而次波長結構(SWS)作為抗反射層對 AM1.5G 的光譜作完積分後發現限制輸出電流的接面電池仍為中間的砷化鎵電池，但由於其在 700nm~900nm 中電池的吸收波段有相對低又平坦的反射率，提供的電流 12.73 mA/cm²略高於 SL ARC 的限制電流 12.32 mA/cm²，因此多出了 4.07%的電流增益，與電流電壓量測的增益值相呼應。由此可見，SWS 作為抗反射對於此三接面太陽能電池主要的貢獻來自於其寬頻譜的低反射率，尤其是在砷化鎵中電池的吸收波段！

(三) 元件量測驗證次波長結構廣角度的抗反射

在驗證次波長結構的寬頻譜抗反射功能對此多接面電池的電流匹配影響之後，為了以元件量測結果驗證次波長結構在大角度入射光的條件下仍能有比傳統抗反射層有更好的表現，我們將電池置於訂製的變角度載台上，在經過 1 sun 光強度的校正之後，以五度為一單位去量測電池的電流電壓曲線，並根據貳-二-(三)節的介紹從短路電流密度來看抗反射層的影響，下圖 28 為訂製的變角度載台，圖 29 為 SLARC 與 SWS 在 0~80 度時所對應的短路電流密度，右軸為增益因子 (enhancement factor)，其計算方式如下式：

$$\left(\frac{J_{SC, SWS}}{J_{SC, SLARC}} - 1 \right) \times 100\% \quad (4-4)$$

從圖 29 可以看出，以次波長結構作為抗反射層的電池提供的電流密度在 0 度到 80 度都有比 SLARC 電池更高的短路電流密度，且由上式計算增益因子，發現在 20 度之後到 80 度都有越來越高的趨勢，我們用元件的效率量測證明了次波長結構對廣角度的入射光均有比傳統單層抗反射更優異的效果，對於需要聚光透鏡的三五族

太陽能電池來說，寬廣的接收角無疑增加了其在入射角較高時的光吸收表現，可望帶動降低聚光型太陽能電池對高成本的太陽光追蹤器與菲涅爾透鏡的需求。

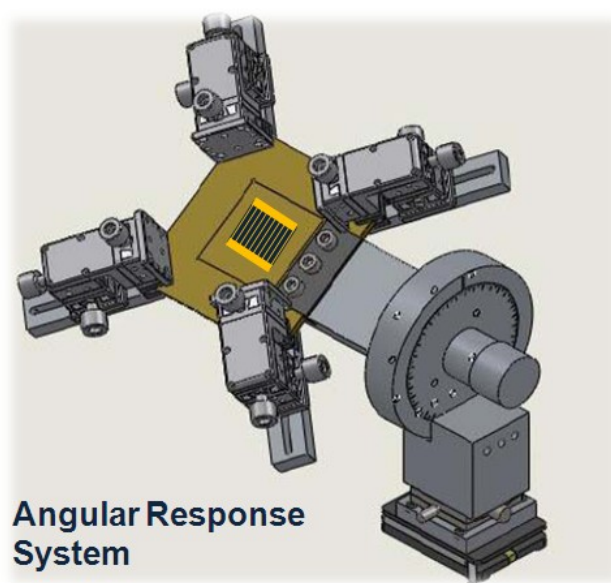


圖 28 本實驗室之變角度量測載台。

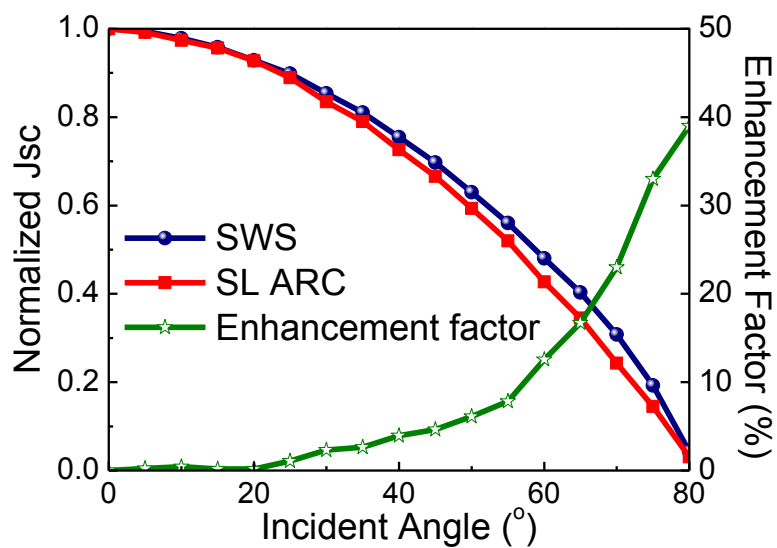


圖 29 將變角度電流電壓量測所得的短路電流密度作歸一化，及計算的增益因子，SWS 抗反射層在大於 20 度後有比 SLARC 優異的表現。

(四) 次波長抗反射設計

利用聚苯乙烯次微米球及氮化矽之間的選擇性蝕刻比率，我們成功製作出如圖 19 (b)仿蛾眼的次波長結構，為了進一步去作結構上的光性分析與最佳化，我們利用嚴格耦合波分析(rigorous coupled wave analysis, RCWA)來研究奈微米結構的光性，方法為利用平面波向量的展開法在滿足邊界條件的情況下去進行計算各個繞射級數的繞射效率、穿透率等性質，本實驗室利用的軟體為 R-Soft 中的 Diffraction Mode 去進行分析。在使用模擬軟體之前，我們使用 n&k analyzer 1200，去量測成長氮化矽膜的折射係數(n)與消光係數(k)進一步代入後續的模擬，而三五族太陽能電池材料如磷化銦鎵、磷化銦鋁等則使用 SOPRA 公司資料庫所提供的 nk 值，其提供的波長範圍僅限於 220nm~1000nm，因此於本研究中並無模擬波長範圍>1000nm 的光性表現。

第一步先定義次波長結構的基本模型，詳細參數如表 6 所示，以拋物線方程式($\text{width}=\sqrt{z}$)描繪 7x7 的六角緊密堆積陣列中每個氮化矽單位結構的樣貌，緊接著為未蝕刻完畢的氮化矽鈍化層(passivation layer)、太陽能電池的磷化銦鋁窗口層以及磷化銦鎵塊材作為基板。將模擬結果與內建積分球的紫外-可見光-紅外光光譜儀量測所有階次得到的總反射率相比較，結果如下圖 30 所示，模擬值在 300nm~450nm 比量測值有較大的反射率，猜測是因為我們直接代入 SOPRA 提供的三五族材料的光性參數與實際磊晶參數不吻合，但當波長大於 500nm 之後便與實驗量測值相當吻合，所幸太陽光譜在 300 nm~400 nm 佔有的比例較低，因此利用這樣的模擬模型與方法適用於進一步地分析與最佳化，我們可以針對不同頻率響應的多接面電池去作抗反射波段設計的選擇，得到最高的輸出電流。

表 6 RCWA 模擬反射率的基本參數設定

Structural parameters of SiNx SWS	
Hexagonal array size	7x7
Base diameter	600 nm
Filling factor	90.69%
SWS height	900 nm
SiNx passivation layer thickness	50 nm
Window layer (AlInP) thickness	50 nm
Bulk material	GaInP top cell 1 μ m
Experimental fluctuation	$\pm 10\%$ length variance

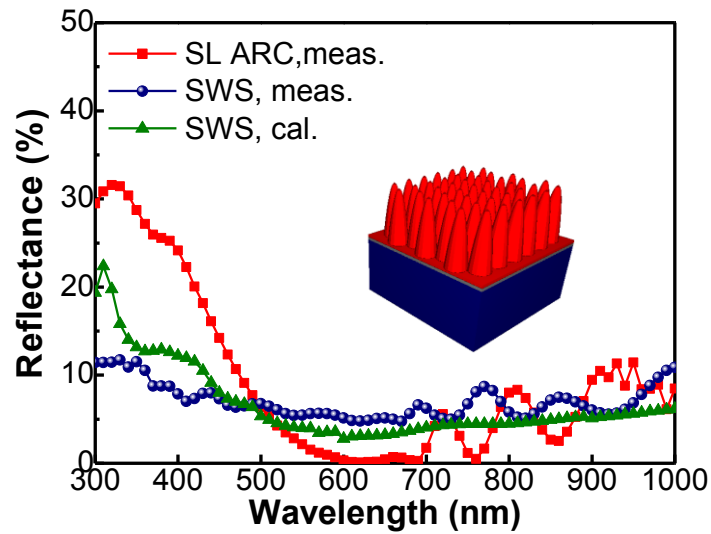


圖 30 以表 6 建立的模型模擬得到的反射率與量測得到的反射率比較，450nm 之前模擬值略高於量測值，但在 450nm~1000nm 有很高的吻合程度，內插圖為模擬模型的示意圖。

為了知道次微米球直徑對抗反射功能的影響，將次波長結構高度定在 900 nm，用同樣的模擬模型與方法，改變小球直徑結果如下圖 31，可以發現從各階繞射級數總合起來的反射率看來，直徑小於 600nm 後，低反射率的波段往短波長移動，而直徑大於 1000nm 以後，在紅外波段會出現較高的反射率值，因此直徑對抗反射波段的選擇有正比的關係。

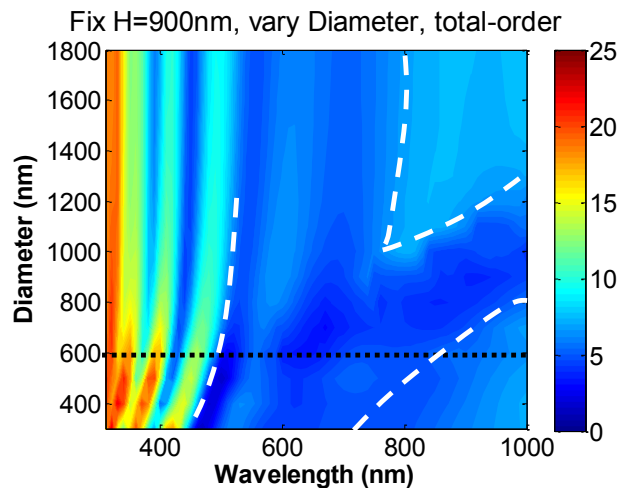


圖 31 在固定結構高度為 900nm 的條件下，變小球直徑(周期)觀察對抗反射波段的選擇，發現小球直徑改變時，低反射率的波段會隨直徑大小有正比的關係。

接著，固定小球直徑在 600nm(亦即本論文所使用的直徑)，改變蛾眼結構的高度從 50nm~900nm，結果如下圖 32，當高度上升超過 700nm 時，在短波長會開始出現反射率的震盪，當高度小於 100nm 時，反射率的行為會跟單層抗反射的行為相當地接近。

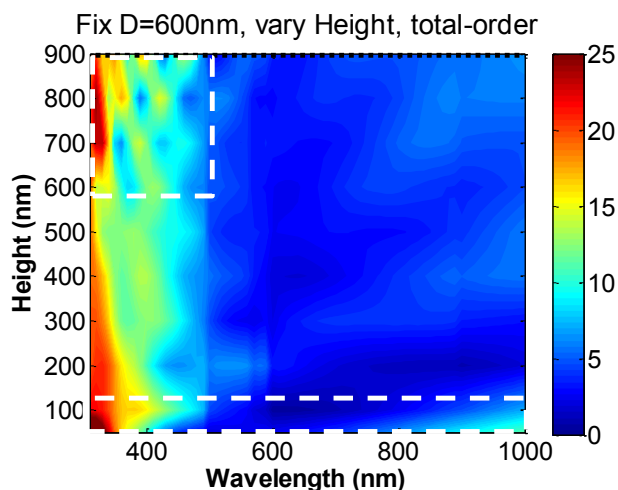


圖 32 固定小球直徑為 600nm，改變蛾眼結構的高度去看高度對反射率的影響。

作完初步的判斷，我們更進一步去模擬使用各種不同球徑時，次波長結構高度變化對於三接面太陽能電池所能提供的光電流造成的影響，希望能利用這樣的模擬選擇合適的球徑與成長合適厚度的氮化矽薄膜，製作適用於不同頻率響應的電池所需要的最佳仿生蛾眼結構。實驗設計如圖 33。

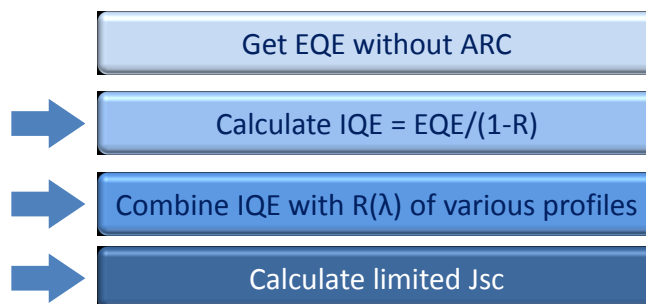


圖 33 次波長結構作抗反射最佳化的計算流程。

我們以本論文中所使用的電池晶片在沒有作任何抗反射處理時的外部量子效率及反射率，計算理想情況下的內部量子效率(IQE)，再將 IQE 與不同直徑不同高度的次波長結構得到反射率作 EQE 的預測，進而推算 AM1.5g 光譜下短路電流密度，再根據不同接面電池輸出的最小電流得知限制電流，得到如下圖 34，由圖 34(b)

可以發現若能製造週期(球徑)為 700nm，結構高度為 500nm 的仿生蛾眼便能達到將近 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 的電流輸出。

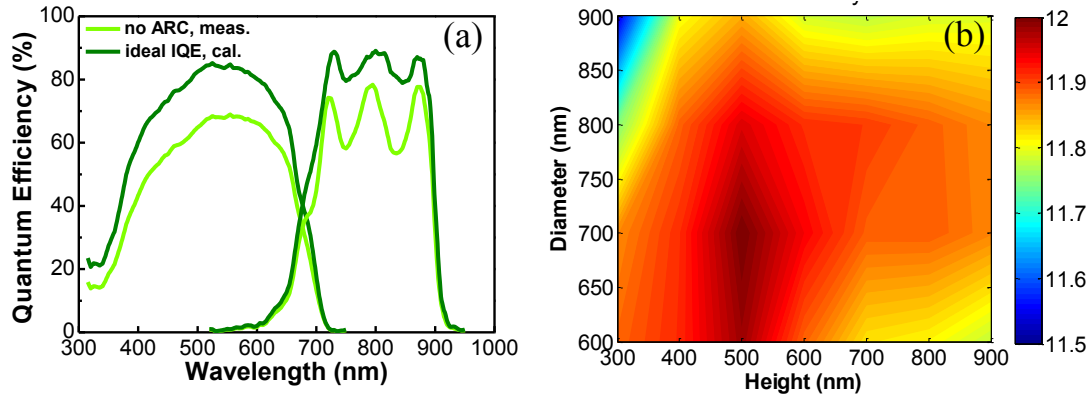


圖 34 (a)利用本論文使用的電池計算得到的內部量子效率；(b)計算此電池晶片在不同結構情況下的限制電流。

(五) 反射率理論極限

於此論文當中，使用的氮化矽其折射係數(n)在 300 nm~1000 nm 之間的值都接近 1.8，消光係數(k)都極低接近 0，是一種理想的不吸光材料，適合在太陽能電池之上作為抗反射層。我們以原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)對次波長結構作表面形貌掃描，並以程式計算每個高度上氮化矽的體積比例(或稱空氣比率)，依下式計算等效折射係數(effective refractive index, n_{eff})：

$$n_{eff} = V\%_{air} \times n_{air} + V\%_{SiNx} \times n_{SiNx} \quad (4-5)$$

下圖 35 為一次波長結構的 SEM 圖與對應的原子力顯微鏡掃描所得的形貌圖，將 AFM 得到的矩陣代入程式求得每個高度(蝕刻深度)上的氮化矽體積比例可以經式(4-5)得到下圖 36，可以發現作成次波長結構後，不管波長是在 400nm、600nm 或是 800nm 下都有漸變折射率的特性，折射率從空氣 $n=1$ 一直漸變到 $n=1.8$ ，根據 Fresnel 的反射率公式可以有效減少光從空氣到氮化矽時的反射。

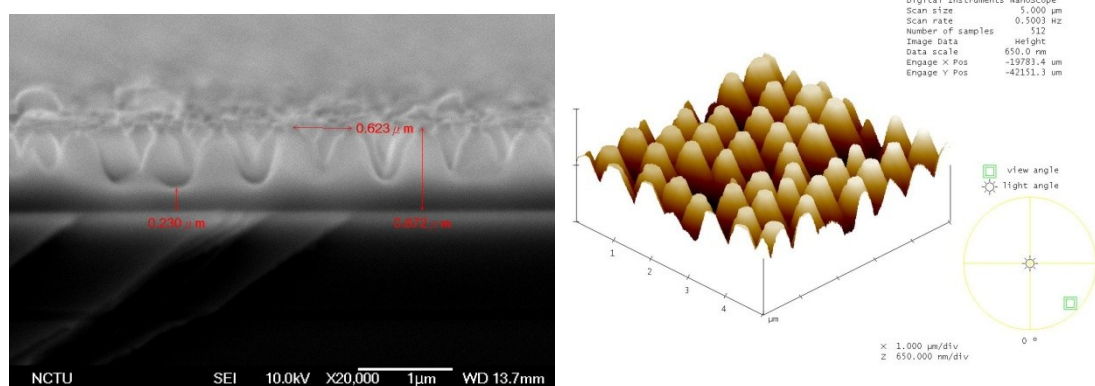


圖 35 於實際太陽能電池上製作出蛾眼結構，蝕刻的深度與剩下的厚度分別約為 700nm 與 200nm，右邊為原子力顯微鏡掃描出來的形貌圖。

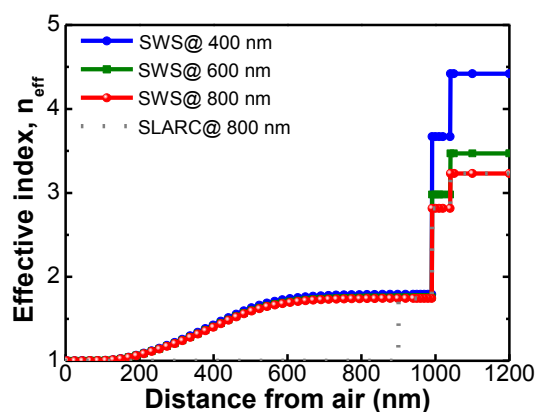


圖 36 將 AFM 掃描得到的矩陣代入程式求得每一高度的空氣體積比率(air-volume ratio)代入式(4-5)求得等效折射係數，在三種波長下與 SLARC(厚度 90nm)在 800nm 時相比較。離空氣約 1000nm 之後分別是窗口層材料磷化銦鋁及上電池磷化銦鎵。

這樣的漸變折射率關係仍然不是最完美的，在此我們假設一完美的線性漸變，如下圖 37 中的虛線，使得光從空氣入射到氮化矽時經過的是一層完美的漸變折射率介質，我們將這樣的關係代入 Rsoft 的 Diffraction mode 去計算在這樣的材料下，最理想的抗反射結果如下圖 37(b)，在 300 nm~500 nm 量測值仍無法與理想的漸變折射率膜相吻合，猜測其原因為磷化銦鎵與磷化銦鋁在短波長模擬代入的 nk 值與實際值不匹配，但在 500nm~1000nm 與量測到的反射率不相上下，因此可以推測目前利用氮化矽作到的次波長結構在抗反射的功能上已經做到了極值。

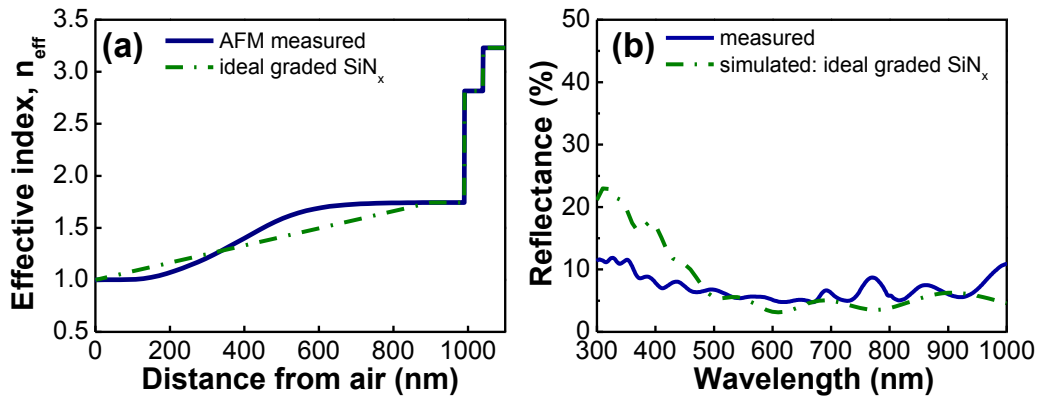


圖 37 (a)利用 AFM 的量測計算出來的等效折射係數與最理想的線性漸變折射率相比較。(b)將(a)的理想值代入 diffraction mode 得到的反射率與量測值相比較，在波長大於 500nm 之後兩者反射率的大小相當。

然而，從氮化矽($n = 1.8$)到磷化銦鋁窗口層仍有一很大的折射率差距，就波長在 400nm 而言就有 1.8 的差距，這正是 SWS 無法達到更低反射率的理論極值，因此我們先想到利用富矽氮化矽(Si-rich nitride)，並使用高密度物理氣相沉積系統(HDP-CVD)沉積出來折射係數較高的富矽氮化矽，結果其消光係數隨矽含量增高，如下圖 38(b)，隨著矽含量變多氮化矽的能隙便下降進而影響吸收係數[44]，在進行製作次波長結構的製程之前，我們先將量測到的 nk 代入 Rsoft 的 Diffraction mode 去預測這樣的吸光係數會造成多少的光穿透到電池。

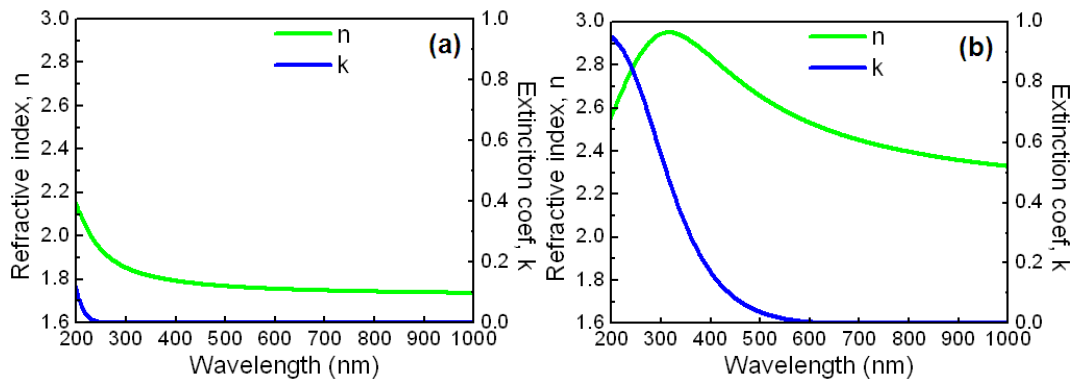


圖 38(a)原本使用的氮化矽的 nk ；(b)擁有較高折射係數與消光係數的富矽氮化矽。

因本論文最初成長 $1\mu\text{m}$ 厚的氮化矽作後續的奈微米球微影術蝕刻層，於是將圖 38 兩種氮化矽的光學參數代入模擬軟體便是用 $1\mu\text{m}$ 厚的氮化矽在磷化銦鎵塊材上，觀察其反射率、吸收率與穿透率，結果如圖 39(a)與(b)，我們可以發現富矽氮

化矽在 600nm 之前是吸光量相當高的材料，在 300nm~400nm 甚至吸收了高達 70% 的入射光，這樣的特性會影響後續於太陽能電池的應用，因此不予採用。

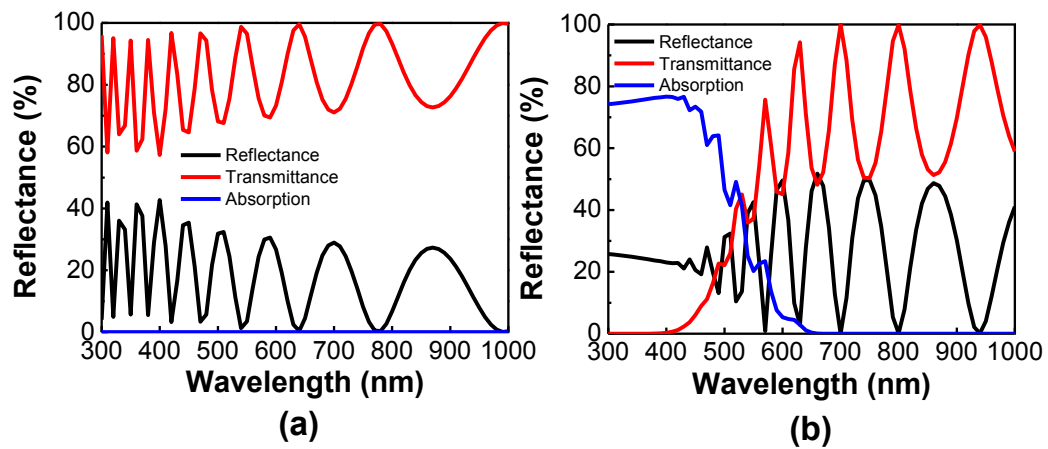


圖 39 以 diffraction mode 模擬 1μ m 厚的兩種氮化矽於磷化銦鎵塊材上的反射、穿透與吸收光譜：(a)光學參數為圖 38(a)的氮化矽，(b)光學參數套用圖 38(b)的富氮氮化矽。

伍、總結與未來工作

隨著人類活動所需求的能量提高，太陽能電池早已成為大家重視的乾淨能源，而其中第三代高效率及低成本的太陽能電池發展趨勢不可擋，發展有效地提升效率的技術並成功應用於元件上，絕對是所有研究團隊最終的目標。

本篇論文研究最主要的目的在利用仿生次波長結構其優良的抗反射特性，諸如寬頻譜、大角度等優點，以及其優於多層抗反射薄膜對於環境溫度變化的機械穩定性，將這樣的次波長運用於寬吸收頻譜的三五族多接面太陽能電池，意圖提升電池的單位面積光電轉換效率並使聚光型太陽能電池更加地符合第三代太陽能電池『高效率、低成本』的訴求。

本研究論文中所發展的氮化矽基次波長抗反射結構，由於其空間上介質與空氣佔有比例變化的關係進而造成漸變折射率，因此具有寬頻譜抗反射的特性，有效地提升了磷化銦鎵/砷化鎵/鍺三接面太陽能電池的轉換效率，並於大角度(>20度)後都比傳統抗反射有更優異的表現，另外，將次波長結構運用於多接面電池時，一開始除了受限於磊晶品質，另外還要面對的是磊晶完成的晶片其各子電池最高的電流輸出量早取決於各層的厚度、濃度，因此善用模擬軟體針對特定需要增益的波段作次波長結構抗反射的設計，使電池盡量能夠電流匹配並輸出最高的光電流，也是進一步可以提升整體效率的方法。

而實驗上還是有些問題仍須詳細探討與改善：旋塗法雖已可高度重覆地塗布在四吋大小的晶片上，但仍沒達到相當規則性的緊密堆積，因此聚苯乙烯球的排列方法需進一步改善；另外文中選用氮化矽製作抗反射結構，成長條件限制了氮化矽的折射係數，與上電池磷化銦鎵的折射係數有段無法以漸變結構彌補的差距，因此，尋找一個折射係數夠高、不吸光且可以利用非等向性蝕刻控制形貌的材料是使這樣的實驗設計更趨於完美的辦法。

參考文獻

1. Bernhard, C. G. & Miller, W. H., 1962. A corneal nipple pattern in insect compound eyes, *Acta Physiol. Scand.*, 56, 385–386.
2. D. G. Stavenga, S. Foletti¹, G. Palasantzas and K. Arikawa, 2006. Light on the moth-eye corneal nipple array of the butterflies, *Proceedings of the Royal Society B*, 273, 661-667.
3. D. J. Aiken, 2000. High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64, 393.
4. D. J. Friedman, J. M. Olson, 2001. Analysis of Ge junctions for GaInP/GaAs/Ge three-junction solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 9, 179-189.
5. D. J. Friedman, J.M. Olson, S. Ward, T. Moriarty, K. Emery, Sarah Kurtz, A. Duda, 2000. Ge concentrator cells for III-V multijunction devices, *Proc. 28 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Academic, Anchorage, Alaska), 965-967.
6. D. Poitras, J. A. Dobrowolski, 2004. Toward perfect antireflection coatings. 2. Theory, *Appl. Opt.* 43, 1286.
7. D. S. Hobbs, R. D. Macleod, J. R. Riccobono, 2007. Update on the development of surface relief micro-structures, *Proc. of SPIE*, 6545, 65450Y.
8. J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, M. Acree, 2002. Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation, *Appl. Opt.*, 41, 3075.
9. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, 2001. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, *Journal of Applied Physics*, 89, 5815-5875.
10. J. L. Balenzategui, F. Chenlo, 2005. Measurement and analysis of angular response of bare and encapsulated silicon solar cells, *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells*, 86, 53-83.
11. J. M. Olson, D. J. Friedman and S. Kurtz, 2003. High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells, in Antonio Luque, Steven Hegedus, (Ed.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Academic, Orlando, Fla., 360-411.
12. Keith Emery, 2003. Measurement and Characterization of Solar Cells and Modules, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 701-752.

13. M. A. Green, 2003. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*, Springer- Verlag, Berlin, 1-3.
14. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, 2009. Solar cell efficiency table v.33, Prog. Photovolt: Res. Appl. 17, 85–94.
15. M. Meusel, C. Baur¹, G. Le'tay, A.W. Bett, W. Warta and E. Fernandez, 2003. Spectral Response Measurements of Monolithic GaInP/Ga(In)As/Ge Triple-Junction Solar Cells: Measurement Artifacts and their Explanation, Prog. Photovolt: Res. Appl., 11, 499-514.
16. P. Lalanne, G. M. Morris, 1997. Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light, Nanotechnology, 8, 53.
17. Stephen P. Tobin, S. M. Vernon, C. Bajgar, Steven J. Wojtczuk, Michael R. Melloch, A. Keshavarzi, T. B. Stellwag, S. Venkatesan, Mark S. Lundstrom, Keith A. Emery, 1990. Assessment of MOCVD- and MBE-Grown GaAs for High-Efficiency Solar Cell Applications, IEEE Transactions On Electron Devices, 37, 469-477.
18. S. S. Li, 1993. *Semiconductor Physical Electronics*, Plenum Press, New York.
19. W. Guter, A. W. Bett, 2006. IV-Characterization of devices consisting of solar cells and tunnel diodes, IEEE transactions on electron devices, 53, 2216-2222.
20. W. H. Southwell, 1983. Gradient-index antireflection coatings, Opt. Lett. 8, 584.
21. Wei Yu, Yanbin Yang, Huijing Du, Wenge Ding, Li Han, Guangsheng Fu, 2005. Optical absorption spectra analysis of silicon-rich hydrogenated amorphous silicon nitride thin films, Proceedings of SPIE Vol. 5635 (SPIE, Bellingham, WA, 2005)