

氧化銦錫奈米柱應用於砷化鎵太陽能電池

High Efficiency GaAs Solar Cells Using Indium-Tin-Oxide Nano-Columns

張家華、徐敏翔、楊勁生、蔡閔安、余沛慈、邱清華、郭浩中

Chia-Hua Chang, Min-Hsiang Hsu, Chin-Sheng Yang, Min-An Tsai, Peichen Yu, Chin-Hua Chiu, Hao-Chung Kuo

本文將敘述近年來廣受探討的奈米結構抗反射層及其在太陽能電池上的應用。氧化銦錫乃是目前市場上具有高穿透率及高導電率的透明電極之主要材料，利用斜向電子槍蒸鍍法，可於多種基板上製作出氧化銦錫奈米柱狀結構，其具有低成本、快速的優點，同時可大面積的生產。在砷化鎵太陽能電池的應用上，可提升 23% 的轉換效率。

An array of conductive indium-tin-oxide (ITO) nano-columns is deposited on GaAs solar cells using the glancing angle deposition (GLAD) method. Calculations based on a rigorous coupled-wave analysis method show that such ITO nano-columns offer superior angular and spectral anti-reflective (AR) properties. The optical characteristics of the ITO nano-columns are described. The conversion efficiency of GaAs solar cells with ITO nano-columns as the AR coating is increased by 23%.

一、前言

自從石油價格高漲、能源需求倍受重視以來，加上受到近年來地球暖化等環保議題所影響，企圖尋求一種不破壞環境且能夠永續使用的替代能源，一直是當前各國能源單位的重要研究課題。太陽能是目前最有希望的新興能源之一，太陽光穿透大氣層到地球表面的能量大約有 10^{14} kW，其為目前全球平均電力的十萬倍。若我們能夠有效的運用這種能源，不僅能解決能源不足的問題，連環境保護的問題也能一併解決。

但由於過去技術水平的關係，使得生產製造成

本極高，一直無法得以用在民生用電上。然而，近年來電子科技進步快速，太陽能電池的製作成本已降低許多，加上傳統能源價格日漸高漲，在這樣的發展趨勢下，太陽能技術作為未來的替代能源之趨勢已銳不可擋。M. A. Green⁽¹⁾ 於 2003 年所提出關於未來第三代的太陽能電池，如圖 1 所示。第一代為傳統的矽基板及砷化鎵三五族太陽能電池，其特色為高轉換效率及高製造成本。為了降低成本，後來又發展了第二代的薄膜太陽能電池，其成本大幅降低，但轉換效率仍舊不高，因此，未來最重要的研發方向是開發出第三代太陽能電池，同時具備有低成本及高轉換效率的優勢。

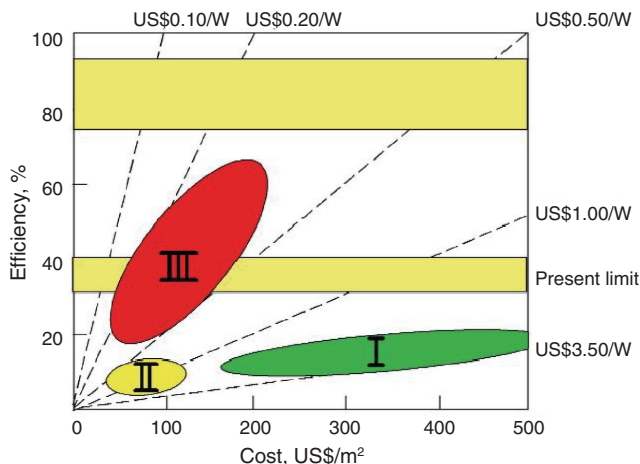


圖 1. M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢，第三代太陽能電池特色在於高轉換效率與低製造成本。⁽¹⁾

但如何才能有效提升太陽能電池的轉換效率呢？主要有三個關鍵可以進行改善。(一) 為發展寬頻譜響應 (broad spectral response) 及大收光角度 (angle of incidence) 的抗反射層，增加太陽能電池單位面積的收光量。(二) 為發展高品質的電極，大幅減少光電流在導出時被復合的可能性，以及降低串聯電阻造成的能量損失。(三) 為發展高品質的光電轉換材料結構，提高光子在太陽能電池的轉換效率和具有更寬廣的吸收頻譜。本研究主要藉由導電性的奈米結構，開發出具導電性的高品質抗反射膜，以提升電池的轉換效率。

二、抗反射層原理技術

太陽能電池的運作方式主要是利用材料內部的能帶結構之內建電場，當入射光進入太陽能電池後，產生的光電轉換形成光電子，受到電場的作用而分離，最後透過電極導出。然而只要光穿過材料界面都會造成反射，一般半導體材料太陽能電池表面未經處理時，如矽的反射率為 36%，入射能量立即有 36% 的損失，因此我們必須在表面成長一層抗反射層，用於降低其反射率。由於太陽光為寬頻譜的入射光，且入射方向各方向都會有，因此一個理想的抗反射層必須具備全波長的抗反射特性，且大收光角度時仍有優異的抗反射效果。

1. 傳統抗反射層的原理及方法

在傳統上抗反射薄膜的主要原理乃是利用入射光通過薄膜會有穿透及反射的特性，當光線通過薄膜界面時，部分光線透射，部分光線反射；通過的光線經過薄膜抵達另一界面時，亦會有部分光線透射，部分光線反射。若控制薄膜之光學厚度為入射光波長的四分之一之奇數倍，讓反射波形成破壞性干涉，即可得到反射率為零之抗反射效果，但對其他波長的反射率非為零。

對於矽基太陽能電池，製作抗反射層之前，會先利用溼式蝕刻的技術來進行微米尺度的表面粗糙化，之後再鍍上介電材料薄膜抗反射層，降低光的反射率，但只限特定的波段範圍，無法具有全波段的抗反射效果。但如果製作雙層的介電材料抗反射層，將可以更進一步地擴大抗反射的波段範圍，如圖 2 所示。太陽光為一種寬頻譜的入射光，波長範圍涵蓋 300 nm – 2500 nm，而在可見光波段與紅外光以上的能量分布約 1 : 1，即使特定範圍波段的反射率壓制到 10% 以下，但特定波段以外的波段，則有 30% 以上的損失。此外，傳統的抗反射層之入射角較為狹小，當角度大於 20 度，由於其表面為平面結構，反射率就開始有顯著的上升。這些問題在傳統微米尺度下，受限於結構的關係，難以有明顯的突破。

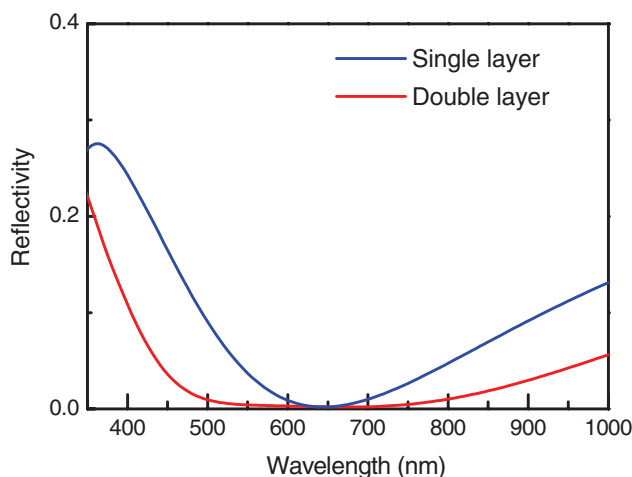
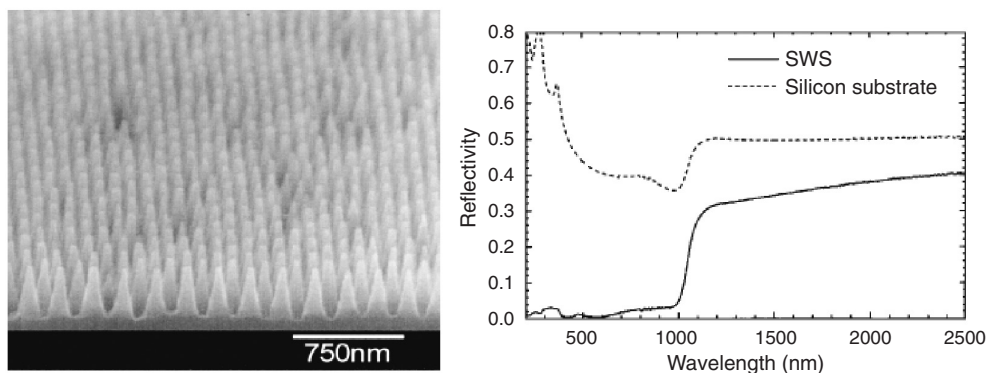


圖 2. 介電質抗反射層的模擬結果，單層介電質有一特定的抗反射之波段範圍，雙層介電質的波段範圍較為寬廣。

圖 3.
(a) 次波長抗反射結構 (SWS)，(b) SWS 結構反射率對入射波長的響應⁽⁷⁾。



2. 奈米結構抗反射層原理

1983 年 W. H. Southwell⁽²⁾ 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 J. A. Dobrowolski^(3, 4) 等人又透過模擬更進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可達到光學的折射率漸變效果，此種結構的尺度都小於一個波長，也稱次波長結構 (subwavelength structure, SWS)⁽⁵⁾。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改變折射率的機制，可從微觀的角度來理解。我們可以假想其為一群無限多層漸變性薄膜的疊加，在每層薄膜間折射率的差異值極為接近，利用光學上材料界面的穿透率公式 (1)，可以得知其穿透率接近 1。

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

這點對於傳統太陽能電池將可以有相當顯著的改善，由於太陽能板實際在運作時，以斜向收光的情形較多，而利用這種奈米結構的抗反射層將有機會大幅改善斜向收光的效率。

3. 奈米結構抗反射層製作方法

常見用於製造奈米結構的抗反射膜，主要為兩種可行的方式，一種為採用由上往下的破壞性蝕刻方式，常見的方法為乾式蝕刻 (dry etch) 及溼式蝕刻 (wet etch)；另外一種為由下往上的堆疊成長方式，常見的方法為磊晶成長 (epitaxy) 及電子槍鍍膜成長的奈米結構 (E-gun deposition)。

Y. Kanamori⁽⁶⁾ 團隊在 1999 年利用電子束微影的技術，成功地製作出優異特性的抗反射層，如圖 3 所示，但最大的缺點就是，利用電子束微影及乾蝕刻成本太高，僅適用小面積製作，且無法用來量產，因此我們仍企圖尋求一種具量產潛力的奈米結構的抗反射技術。

三、實驗設計

透明電極 indium-tin-oxide (ITO) 導電層目前已經應用在薄膜太陽能電池上作為輔助電極，它本身的材料特性即提供了很高的穿透率 (~92%)，又具有導電特性 (resistivity = $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)，但是在與空氣的界面因折射係數不同，依舊有約 10% 的反射率。倘若能利用製程上的方法，改變其界面反射率，將會更加提升這種材料的用途，如圖 4 所示。

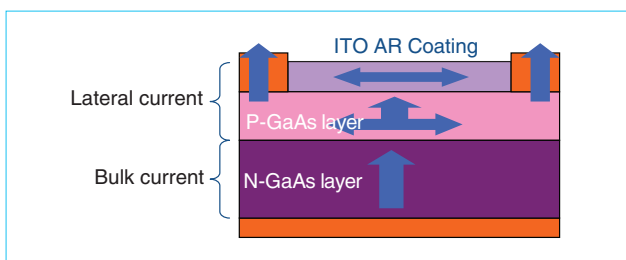


圖 4. 利用具導電性的奈米柱狀結構氧化銦錫作為抗反射層之太陽能電池示意圖。

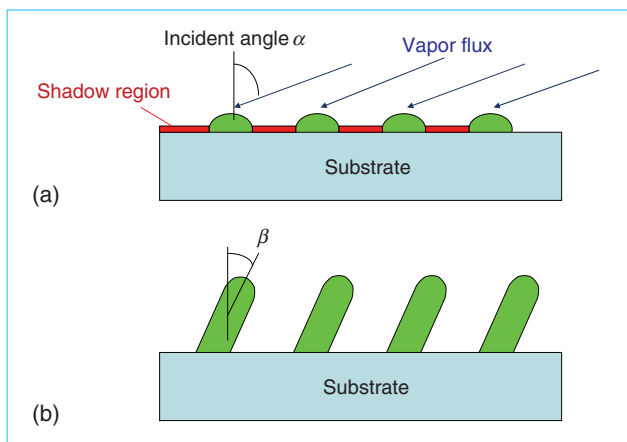


圖 5. 斜向沉積法示意圖。(a) 沉積初期蒸鍍氣體分子在表面形成了凝核結構及後方的遮蔽區域，(b) 沉積後期，逐漸形成了奈米柱狀結構。

1. 斜向沉積法

斜向沉積法 (glancing angle deposition)⁽⁷⁾ 為近幾年廣泛地應用於各種微米及奈米結構的製作，為一種物理氣相沉積法，主要分為兩個機制，如圖 5 所示。首先利用控制靶材分子的入射角度，當靶材分子在表面沉積的初期會形成許多顆粒狀的凝結核，而由於斜向入射的關係，凝結核的背面產生一塊遮蔽區域，使基板接觸不到靶材分子。隨著蒸鍍的時間增加，這些凝結核順著分子入射的方向成長，最後形成了具有方向性的柱狀結構。藉由改變入射角度 α ，我們可以控制這種奈米柱狀及其傾斜的角度 β 。美國倫斯勒大學 E. Fred Schubert⁽⁸⁾ 的團隊成功地利用斜向蒸鍍法的技術，製作出 ITO 奈米柱狀結構的導電層，並且將等效折射率降到 1.3，將其應用於發光二極體 (LED) 上，提升其出光效率。

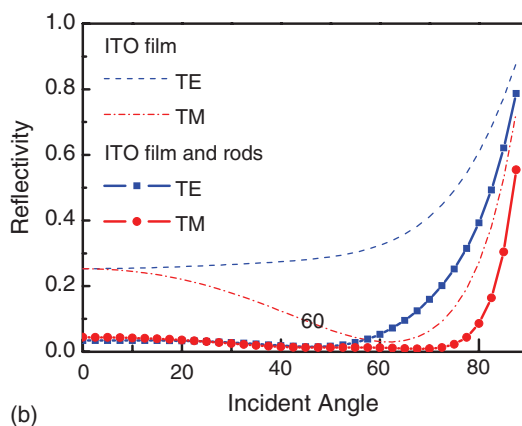
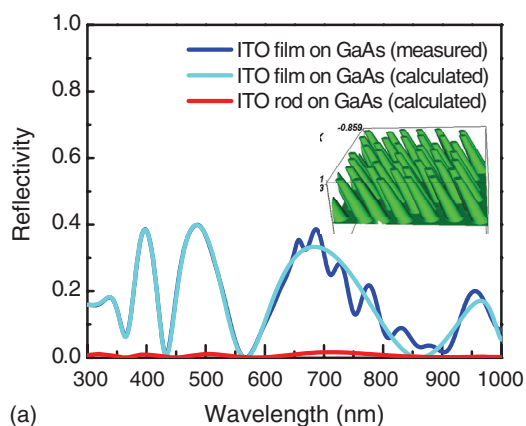


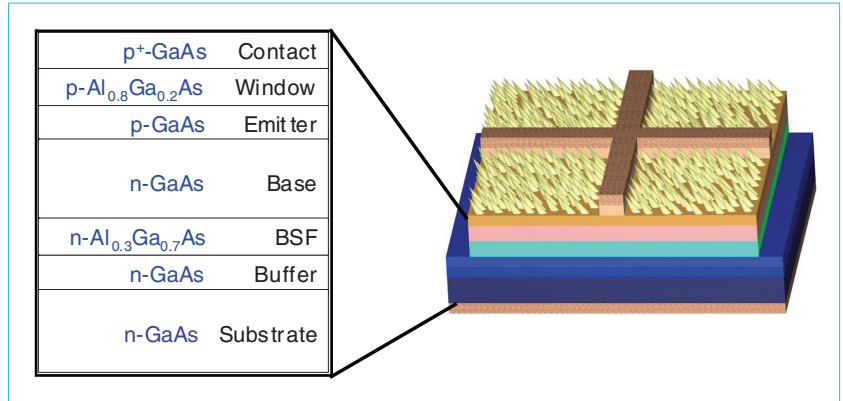
圖 6. RCWA 的模擬計算結果顯現出氧化銾錫奈米柱狀結構具有 (a) 寬頻譜及 (b) 大收光角度 ($\lambda = 632.8\text{nm}$) 等優異的抗反射特性。

ITO 奈米結構的斜向蒸鍍法是一種用電子槍氣相蒸鍍就可以完成的技術，使這種技術具有較傳統奈米結構製程成本低且更好的抗反射特性。為了分析這種可能性，我們透過嚴格耦合波分析 (rigorous coupled-wave analysis, RCWA) 的光學模擬方法來分析。RCWA 為用來計算奈米結構薄膜的光學穿透與反射的方法，過去我們使用這方法來模擬氮化鎵 (GaN) 和矽 (Si) 等材料的奈米柱狀結構⁽⁹⁾，並成功地於製程結果交互驗證。此次透過此方法模擬的氧化銾錫奈米柱狀結構，如圖 6 所示，與氧化銾錫的層狀結構相較，我們發現此種奈米柱狀結構具有寬頻譜響應，且於大收光角度下都能有優異的抗反射效果。初步的實驗結果亦顯示有較低的反射率，氧化銾錫奈米柱具有寬頻譜及大收光角度等優異的抗反射特性。

2. 元件製程

我們採用的元件為砷化鎵太陽能電池，砷化鎵太陽能電池為一種直接能隙的太陽能電池，不需太厚的光吸收層，有效的厚度約 $4-5\ \mu\text{m}$ ，也就是說大部分的光電流都在接近表面的區域產生，因此，在設計上必須考量到表面載子復合的問題。如果使用破壞性蝕刻技術，必須再透過表面鈍化的技術，減少其復合的機制，所以我們採用電子槍斜向成長機制，為一分子堆疊的成長方法，將可以得到比較低復合率的抗反射膜。在砷化鎵的太陽能電池設計中，必須考量到如何有效地提升電荷吸收，又不至於因為太多的金屬遮蔽面積造成收光面積的減少。對於氧化銾錫的奈米柱狀抗反射結構，我們擬藉由材料本身的導電特性使其能更進一步作為輔助電

圖 7. 太陽能電池元件示意圖，氧化銻錫奈米柱狀結構沉積於結構的最上方。



極，以提升電荷收集率。

透過有機化學氣相沉積法 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 成長砷化鎵太陽能電池的結構，我們實驗所使用的砷化鎵磊晶結構，包含重摻雜砷化鎵 (p⁺-GaAs) 層、砷化鎵鋁窗戶層 (p-AlGaAs window layer)、二極體界面吸收層 (p-GaAs/n-GaAs) 及砷化鎵鋁背部載子反射層 (back surface field layer)。由於砷化鎵表面的載子復合率高，在製作時，藉由吸收波長在 580 nm 的砷化鎵鋁窗戶層，使得波長比 580 nm 長的光子不會在表面被吸收復合，得以成為有效的光電流。砷化鎵鋁背部載子反射層則為反射少數載子，增加光電流的收集。經由標準的太陽能電池製程處理過後，如圖 7 所示，我們在砷化鎵鋁窗戶層的表面上沉積氧化銻錫的奈米柱，作為導電性抗反射層。

之後我們將氧化銻錫奈米柱狀結構沉積在太陽能電池元件的 p 型砷化鎵鋁上面，製程溫度控制在 240 °C，通入的氮氣為 1 sccm，並經過 20 分鐘快速地熱退火 350 °C 的處理，以便得到較好的光電特性。

四、實驗結果分析

1. 薄膜特性分析

我們採用可改變基板角度的電子槍蒸鍍系統，來控制沉積薄膜的角度。在蒸鍍的過程中，分別通入氮氣與氧氣去觀察其薄膜的結構特性，藉由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析，結果顯示在氮氣環境下成長的奈米結構，展現出明顯的奈米柱狀結構特徵，並具有顯著的方向性，而通入氧氣的，表面也

看得到部分的柱狀結構，但相較於氮氣的結果，較為接近表面粗糙的層狀結構，如圖 8 所示。

在光學特性的分析，我們透過正向入射的光，藉由反射率的量測來進行比較，並且與常用的二氧化矽抗反射層作為比較，可以發現柱狀結構的氧化銻錫具有寬頻譜的抗反射效果，分析結果顯示具有明顯奈米柱狀結構的氧化銻錫薄膜展現了全波長的抗反射特性，這與 RCWA 模擬所顯示的結果一致，如圖 9 所示。其在氧氣環境下成長的氧化銻錫結構，則不具有全波長抗反射的特性。

2. 元件分析結果

量測太陽能電池效率的方法，我們利用 class A 的 Newport 1000 W 太陽光模擬燈，搭配經過

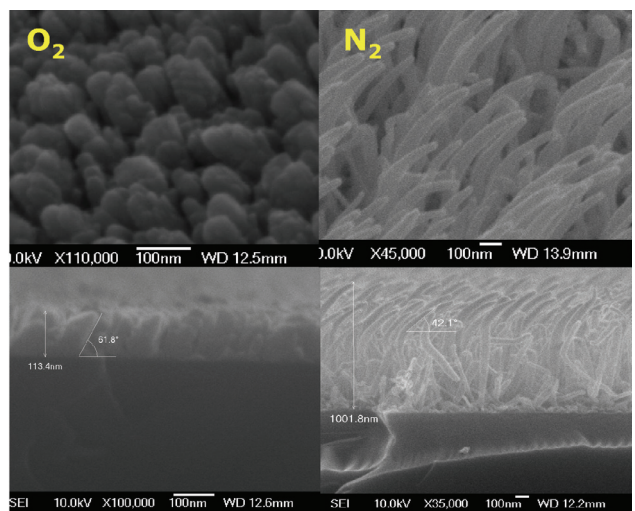


圖 8. 掃描式電子顯微鏡圖，在氮氣環境下成長的氧化銻錫呈現顯著的方向性及柱狀結構，在氧氣的環境下成長的氧化銻錫較不顯著。

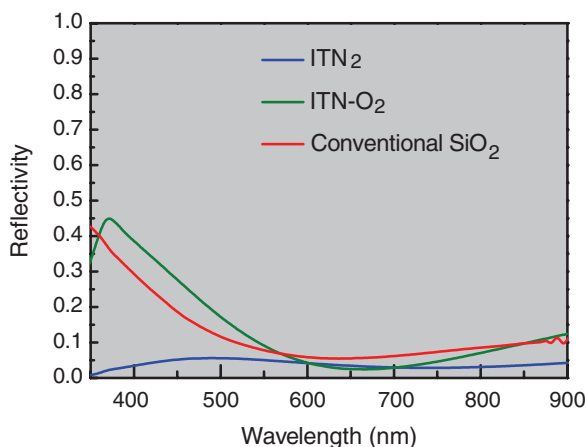


圖 9. 反射率對波長的分布圖，在氮氣環境成長下的柱狀結構氧化銻錫具有全波長的抗反射特性。

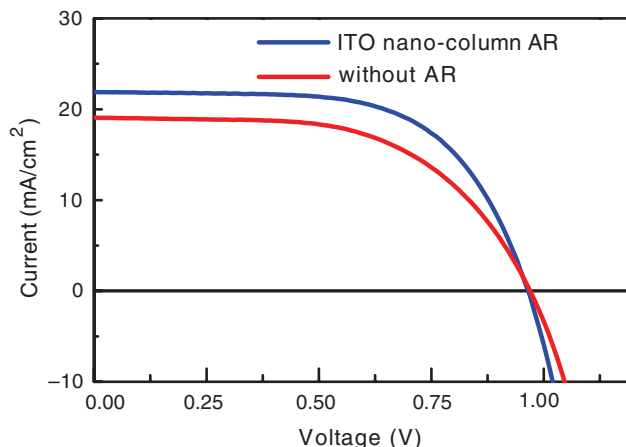


圖 10. 太陽能電池電性量測結果。

NREL 校正量測的標準太陽能電池作為基準，加上藉由 LabVIEW 程式控制的數位電錶進行數據資料的處理分析，以完成本實驗。如圖 10 與表 1 所示，氧化銻錫奈米柱狀結構太陽能電池短路電流提升 15%、轉換效率提升 23%。

五、分析與討論

這次所使用的磊晶基板受限於砷化鎵鋁窗戶層的吸收波長 580 nm，若採用更短波長的材料，將會有更好的效果。此外，根據我們這次的實驗，目前有可能發生銻金屬在薄膜沉積的過程中析出的問題，但只要在後續製程透過在氧氣環境下進行快速熱退火處理，即能提升光學穿透率。未來藉由製程參數的調整，將有機會製造出更高穿透率、低反射率且良導電性的薄膜。

六、總結

傳統的平面抗反射層無法達到全波長及大收光

角度的效果，應用奈米結構太陽能電池的抗反射層將會是未來研究的發展趨勢，本文所探討的氧化銻錫奈米柱斜向沉積法具有優異之抗反射特性及導電性。

利用此種 ITO 奈米柱狀結構製作太陽能電池的抗反射層，以及其導電特性具有低反射率，可提升太陽能電池的收光性及電子的收集速度，進一步減少金屬電極的遮蔽率，並提升太陽能電池的效率。同時此種製程具有快速、大面積製作的潛力，對於台灣產業界的技術提升，將會有明顯的幫助。

參考文獻

1. D. S. Hobbs, B. D. Macleod, and J. R. Riccobono, *Proc. of SPIE*, **6545**, 65450Y (2007).
2. Y. Kanamori, M. Sasaki, and K. Hane, *Opt. Lett.*, **24**, 1422 (1999).
3. M. M. Hawkeyea and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **25** (5) (2007)
4. J. K. Kim, T. E. Gessmann, E. F. Schubert, J.-Q. Xi, H. Luo, J. Cho, C. Sone, and Y. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 013501 (2006).
5. C. H. Chiu, P. Yu *, H. C. Kuo, C. C. Chen, T. C. Lu, S. C. Wang, S. S. Hsu, Y. J. Cheng, and Y. C. Chang, *Opt. Express*, **16**, 8748 (2008).

表 1. 太陽能電池轉換效率量測結果。

	None	ITO AR	Enhancement
I_{sc} (mA/cm ²)	19.1	21.9	15%
V_{oc} (V)	0.97	0.97	0%
FF (%)	57.6	62.6	9%
Eff. (%)	10.7	13.2	23%

- 張家華先生為國立交通大學光電工程研究所碩士班學生。
- 徐敏翔先生為國立清華大學物理系學生。
- 楊勁生先生為國立交通大學光電工程研究所碩士班學生。

- 蔡閔安先生為國立交通大學電子物理研究所博士班學生。
- 余沛慈小姐為美國密西根大學安娜堡分校電機工程博士，現任國立交通大學光電工程研究所助理教授。
- 邱清華先生為國立交通大學光電工程研究所博士班學生。
- 郭浩中先生為美國伊利諾大學電機工程博士，現任國立交通大學光電工程研究所教授。
- Chia-Hua Chang is a M.S. student in the Department of Photonics and Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.
- Min-Hsiang Hsu is a undergraduate student in the Department of physics at National Tsing Hua University.
- Chin-Sheng Yang is a M.S. student in the Department of Electrophysics at National Chiao Tung University.
- Min-An Tsai is a Ph.D. student in the Department of Electrophysics at National Chiao Tung University.
- Peichen Yu received her Ph.D. in electrical engineering from the University of Michigan, Ann Arbor, USA. She is currently an assistant professor in the Department of Photonics and Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.
- Chin-Hua Chiu is a Ph.D. student in the Department of Photonics and Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.
- Hao-Chung Kuo received his Ph.D. in electrical engineering from the University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. He is currently a professor in the Department of Photonics and Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.