

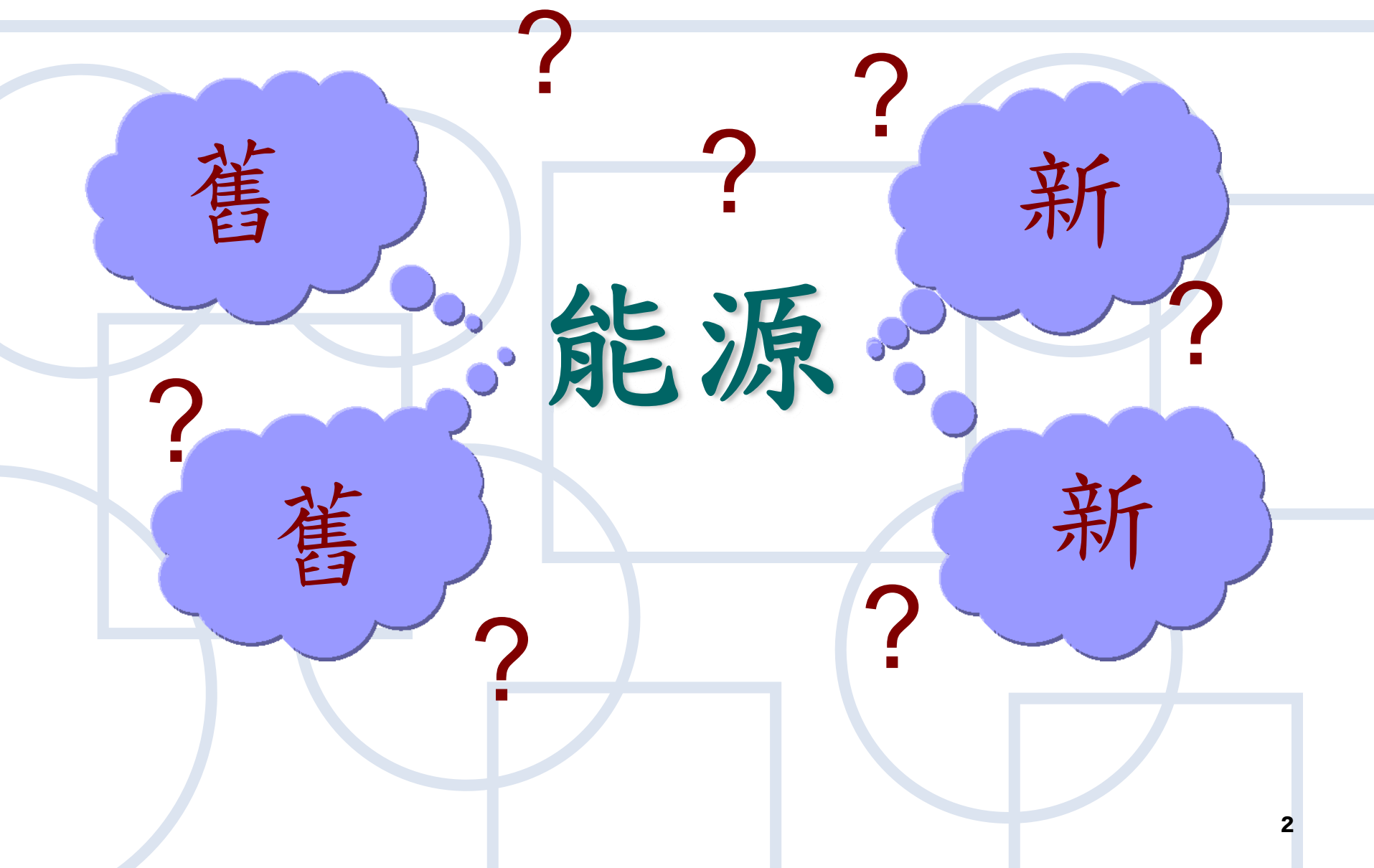
第二屆太陽光電論壇

太陽模組(第一、二、三代) 介紹及Q&A

吳信達

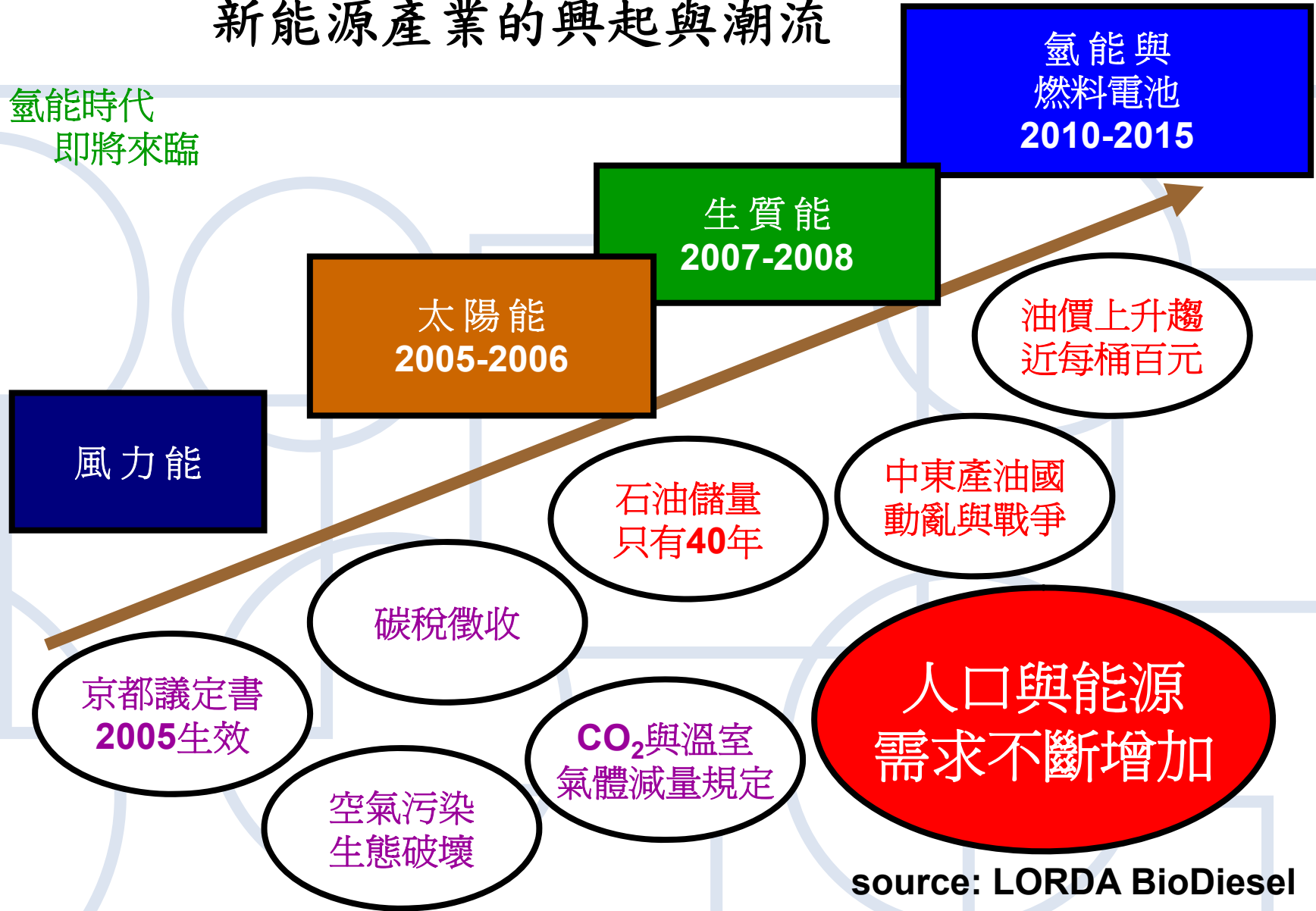
- ◆2008年榮獲台灣發明類「國光獎章」
- ◆2008年台灣發明家博學博士獎章
- ◆2009年山東建築大學受邀參訪學者及演講
- ◆2009年台北國際發明競賽銀牌獎
- ◆2010年中華民國十大傑出發明家
- ◆2010年莫斯科阿基米德發明競賽銅牌獎
- ◆2010.8 總統府馬總統接見

- 交通大學機械工程系博士
- 交通大學機械系先進能源研究室
- 廣知工程科技股份有限公司節能研發部總監
- 嘉昱光電股份有限公司技術總監
- 懷之青少年關懷協會理事長及科學教育召集人
- 中華創新發明學會發起人及監事
- 中華科技大學航空機械系兼任助理教授
- 中華大學通識中心兼任助理教授
- 新竹風城社區大學能源社團顧問及講師



新能源產業的興起與潮流

氫能時代
即將來臨



source: LORDA BioDiesel

I、II、III代太陽能技術與發展

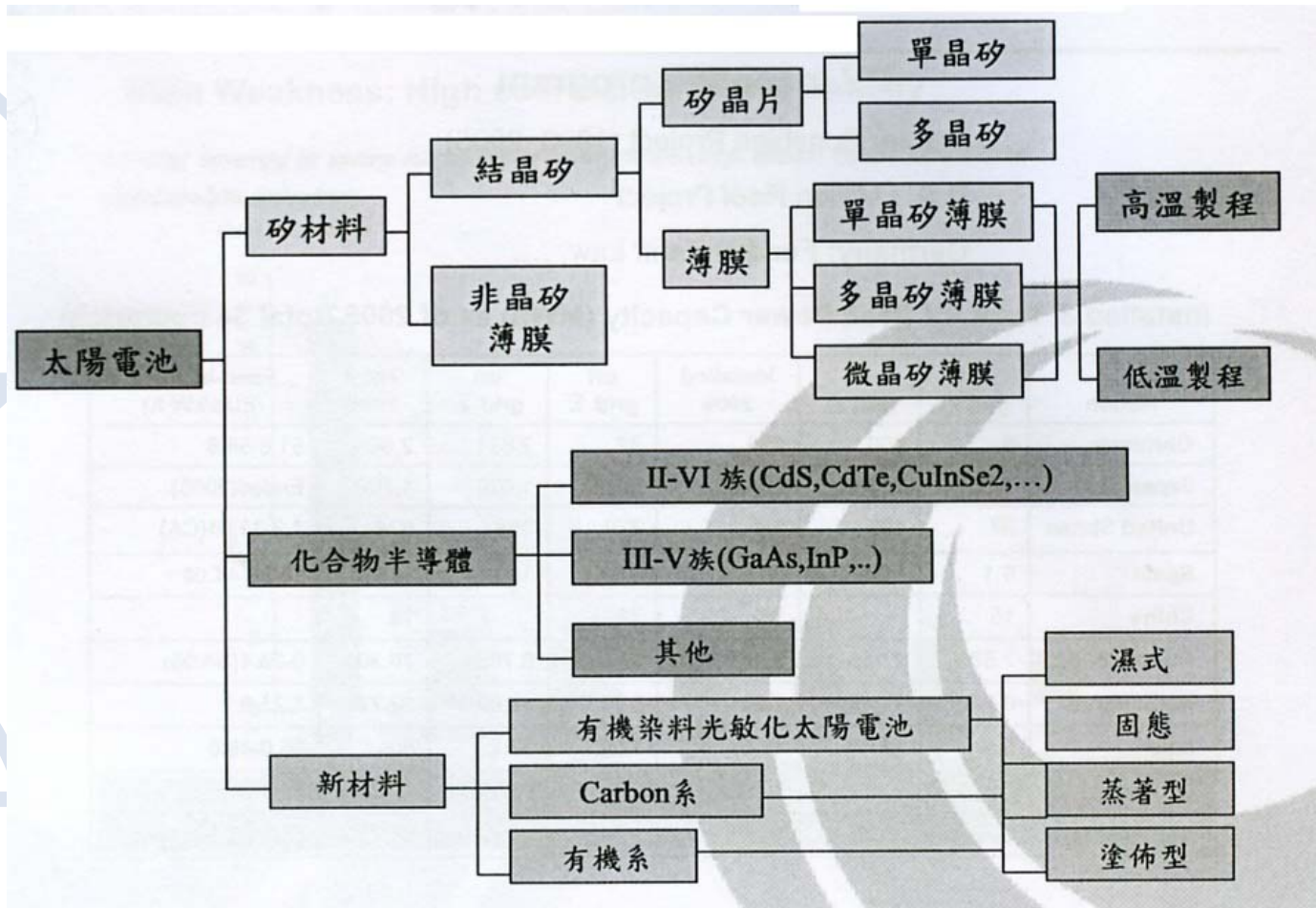
太陽能電池材料之新技術主要發展過程

- **第一代:**過去20年間以單晶及多結晶
- **第二代:**之非晶矽(amorphous, a-Si)薄膜太陽電池，即公元2000年初期，其規模將比半導體產業還要大
- **第三代:**新材料或創新設計之太陽能技術

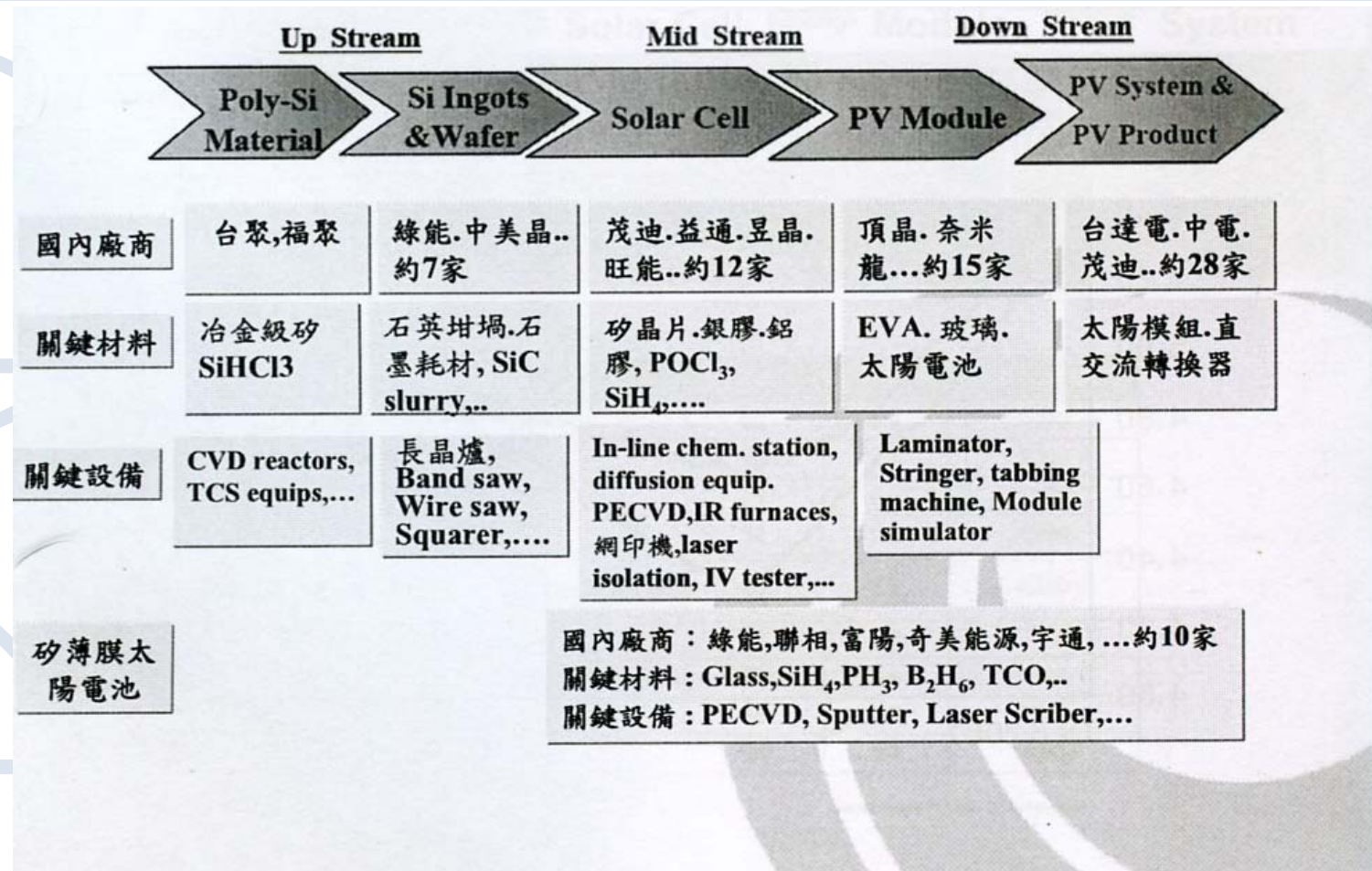
針對熱能

- **第一代:**一般屋頂上亂放之設置
- **第二代:**有系統的規畫整齊設置
- **第三代:**能與建築一體化的完美結合

Solar Cell Category



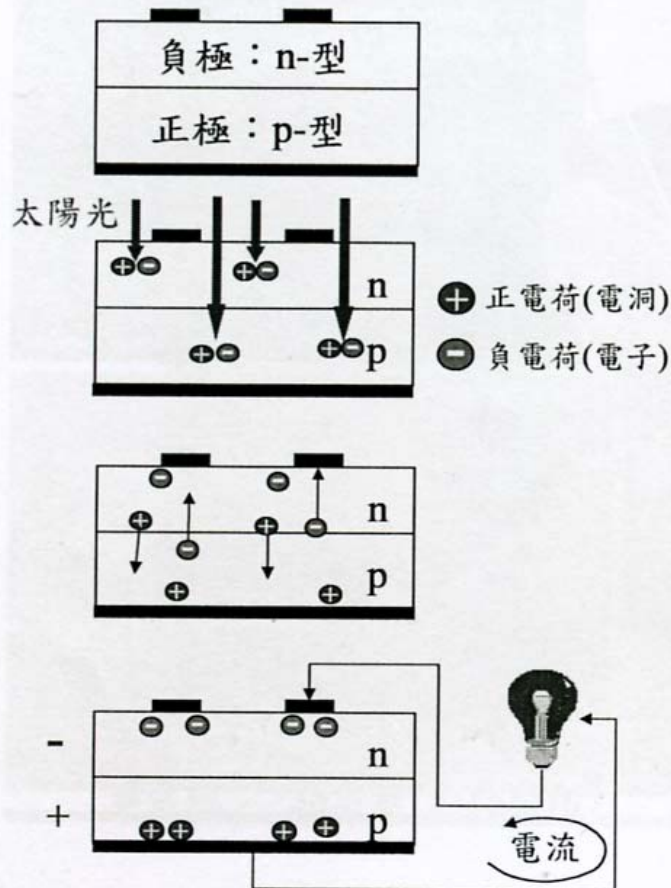
PV in Taiwan



光與物質之相互作用

- 光與物質之相互作用包括**吸收**、**反射**、**折射**、**偏光**、**散射**。
- 產生原因為物質內存在之**荷電載子**與**電磁波**相互作用。

太陽能電池



- 太陽能電池是以p-型與n-型半導體材料結合構成正極與負極。
- 當太陽光照射太陽能電池時，陽光的能量會使半導體材料內的正負電荷分離(產生電子-電洞對)。
- 正、負電荷會分別往正(p-型)、負(n-型)及方向移動並且聚集。
- 將太陽能電池正、負極接上負載時，將有電流流出，可以對負載作功。

損失因素

- 從光譜感度而言，屬有效光，但在**表面反射造成反射損失**。
- 生成之載體在太陽電池之**表面或背面電極之邊界面上**，再結合所生表面再結合損失。
- 在半導體整體材料上，再結合所生之整體再結合損失。
- 太陽電池因供給電力負載，當電流流過時，**因電極或半導體整體內之電阻**，所生焦耳熱之串聯電阻損失。
- 生成之光載體，因半導體之內部電場作用而移動，造成分極，產生出力電壓。

各種太陽電池

單晶矽太陽電池

多晶矽太陽電池

非晶系太陽電池

化合物半導體太陽電池

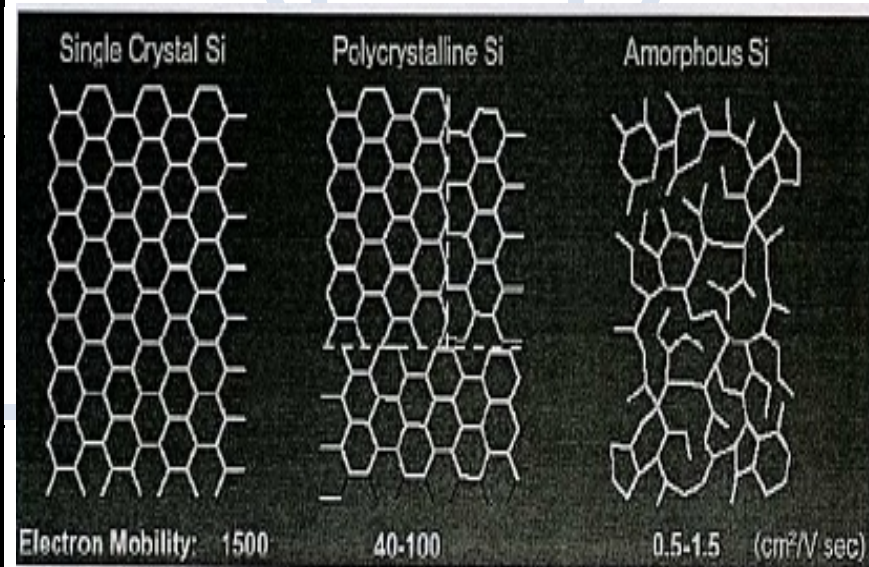
其他太陽電池

單晶矽太陽電池

概 說

- 太陽電池以材料，可區分為矽系、化合物半導體系及其他三種類。實用化之太陽電池大部分為Si系，結晶構造又細分為**單晶**、**多晶**及**非晶系**三種。

種類	半導體材料	市場模組發電轉換效率
晶矽 Crystalline	單晶矽 Single Crystalline	12~20%
	多晶矽 Poly Crystalline	10~18%
非晶矽 Amorphous	Si、SiC、SiGe、SiH、SiO	6~9%

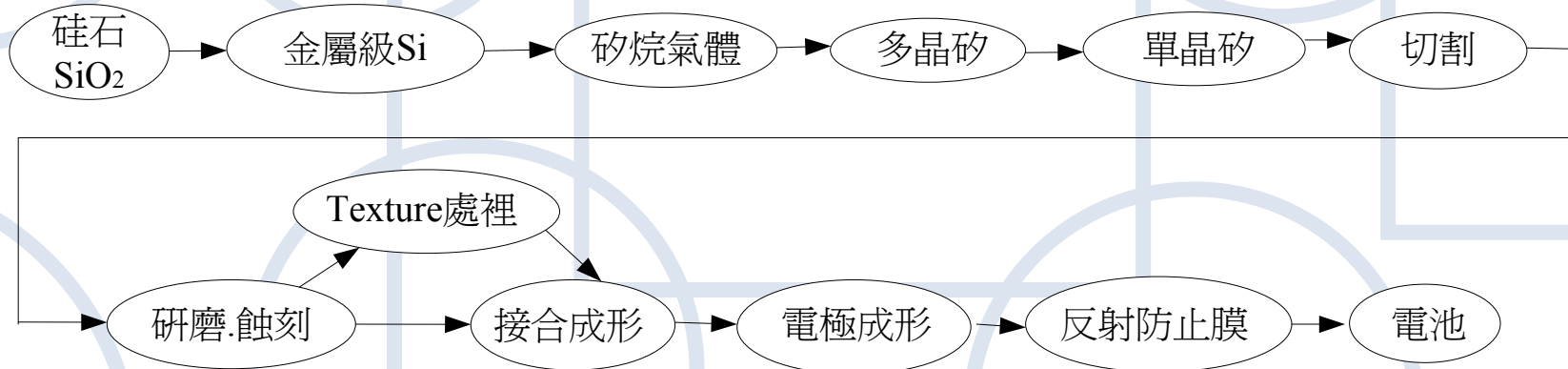


單晶矽太陽電池特徵

- (1) 太陽光**密度極低**，故實用上需要大面積的太陽電池，再加上Si材料本身對環境影響極低。
- (2) 由單晶製造技術或p-n接合製作技術，為電子學上Si積體電路之基礎技術，隨技術成熟而進步神速。
- (3) Si之**密度低**，**材料輕**。特別是**對應力相當強**，即使厚度在50 μm 以下之薄板，**強度也夠**。
- (4) 與多晶矽及非晶矽太陽電池比較，其**轉換效率較高**。
- (5) 發電特性及安定。
- (6) 能階構造屬於間接遷移型，太陽光吸收係數只有 10^3cm 程度，相當小。故吸收太陽光譜需要100 μm 厚之矽。

單晶矽太陽電池之製作法

大體而言，分為基板用晶圓(wafer)製作過程及電池(cell)製作過程。在此，因晶圓之製作過程與太陽電池無直接關係，故僅止於概說，論述重點放在**單晶矽太陽電池特有之電池製作過程**。

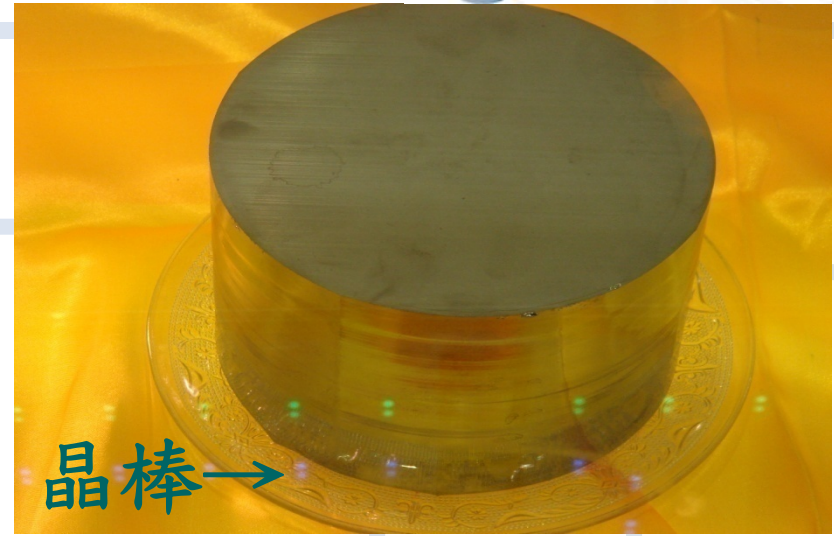


單晶矽太陽電池之製作流程

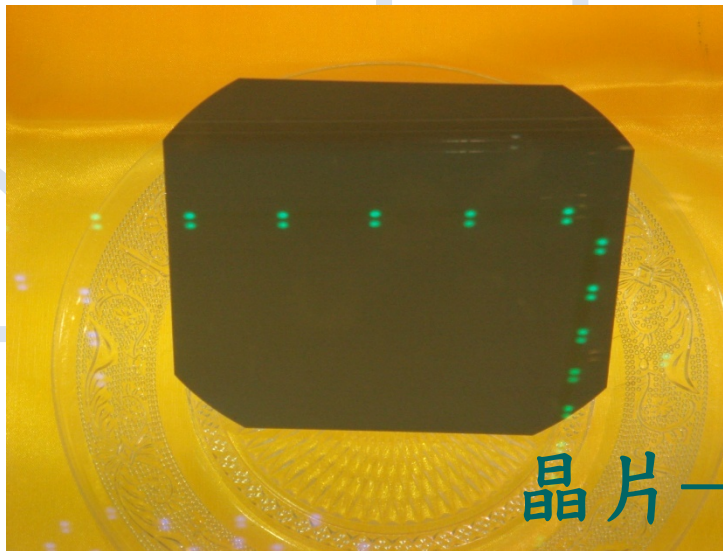
晶矽太陽電池:



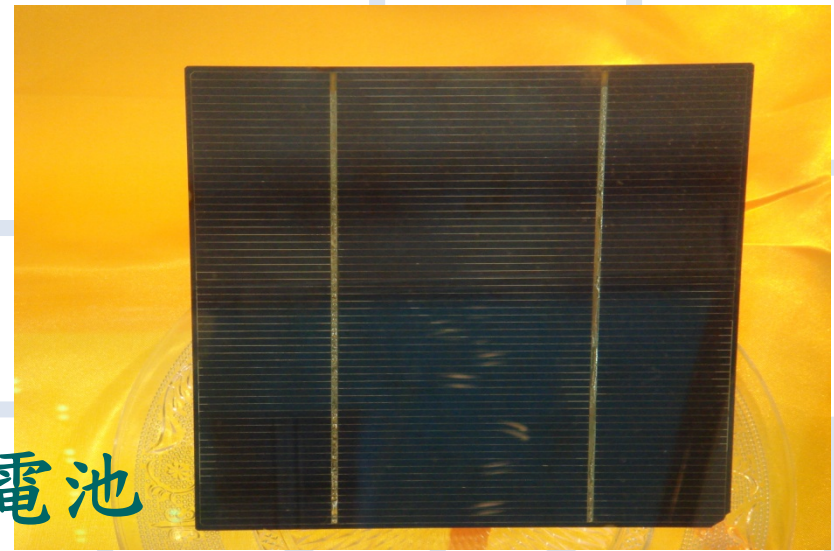
矽礦 →



晶棒 →



晶片 → 電池



光封存構造成形法

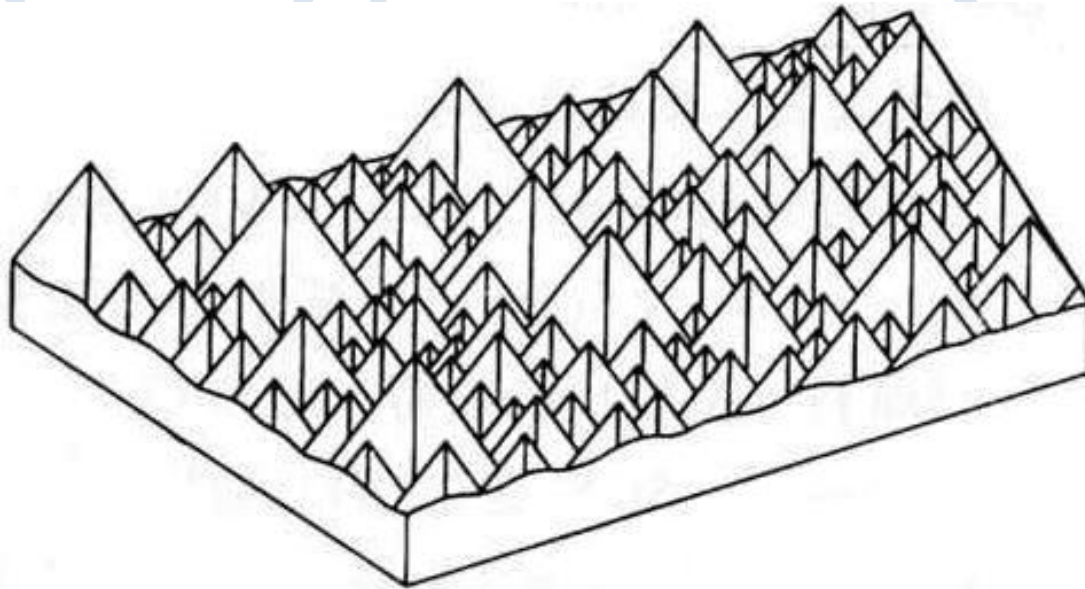
反射防止膜

使用於反射防止膜之材料的折射率列於表所示。1層之反射防止膜以折射率1.8~1.9之**SiO最常用**。此外， CeO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 也常使用。2層反射防止膜時，使用 TiO_2 與 Ta_2O_5 等折射率大之材料。

材料	折射率	材料	折射率
SiO_2	1.44	SiO	1.80~1.90
MgF_2	1.44	SnO_2	2.00
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	1.80~1.96	Si_3N_4	2.00
Al_2O_3	1.86	Ta_2O_5	2.20~2.26
CeO_2	1.90	TiO_2	2.30

組織構造

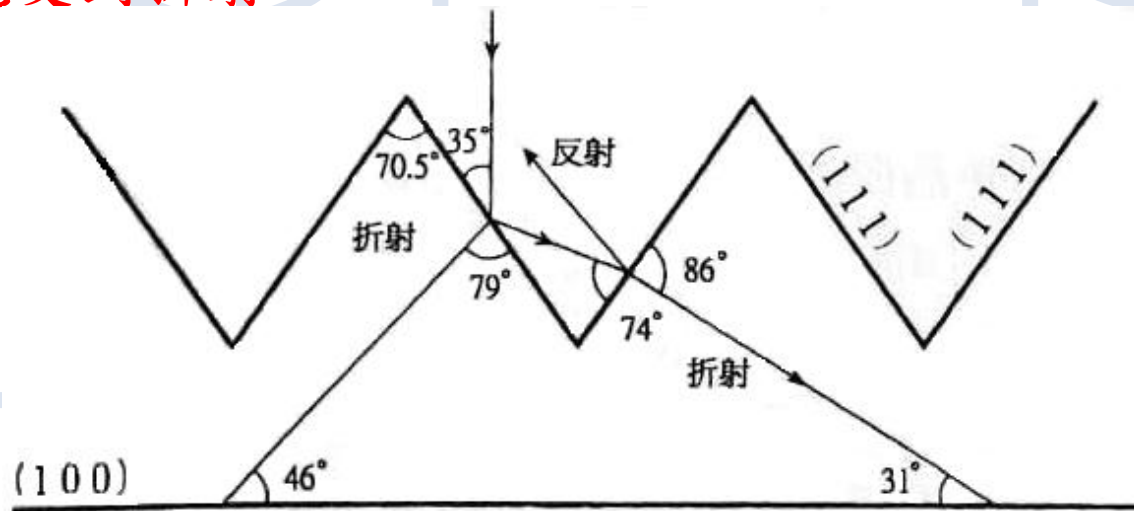
前述之Si(100)面上，以侵蝕所形成之(111)面金字塔構造，為利用Hydrazine 60%溶液，於110度保持10分時間，或1%NaOH水溶液，保持在沸騰狀態5分鐘後可得。模型圖如圖所示。



Texture構造の模型圖

組織(Texture)構造

如圖所示，在Si(100)面上以侵蝕液所形成之(111)面微小四面體之金字塔群所構成的組織構造上，再某一金字塔面上向下方反射之光，可活用為其他的金字塔中進入之多重反射。就全體而言，可減少反射。特別是進入Si內光受到折射。



Texture構造的概念

2. 高效率化基本考量

現實太陽電池有以下之各項損失因素：

- (1) **反射損失**：半導體表面之反射，使太陽光無法全部進入而產生之損失，使用反射防止膜及組織構造可改善
- (2) **透過損失**：能量比禁制帶寬小之光子，不被半導體吸收而透過，沒有被能量轉換，造成光電能源轉換之損失結果。可被自由擔體吸收而存在。
- (3) **光能之不完全利用損失**：被半導體所吸收之光子，若其能量大於禁制帶寬時，能量被半導體之結晶格子吸收轉成熱而消失。

- (4) **再結合損失**：生成之電子與正孔在表面或半導體內再結合，則不產生光電流。
- (5) **電壓因子損失**：利用 $p-n$ 接合時，最大可取得之電壓為擴散電位，通常費米準位存在於禁制帶寬內，故在相當於禁制帶寬之電壓以下。亦即，開放電壓較低而造成損失。
- (6) **曲線因子損失**：半導體之電阻不為零及歐姆性接觸部位之電阻為串聯電阻，此外理想之 $p-n$ 接合沒有洩漏電流。而現實上因為漏洩電流，使 $p-n$ 接合上有並聯電阻出現。故此項包含串聯及並聯電阻損失。

多晶矽太陽電池

多晶矽太陽電池

本節中所述多晶矽電池是以**降低成本**為第一要務，**效率**為第二而開發出之太陽電池。

矽太陽電池，材料之光吸收係數小，為膜化可能減少光電流，得不到高效率，故不受重視。但若能將光封存在吸收層內，則薄膜也得到高光電流，而且也有暗電流之減少效果，在理論上也可達到高效率。薄膜且能吸收光者不一定為單晶，非晶矽為最佳例子。

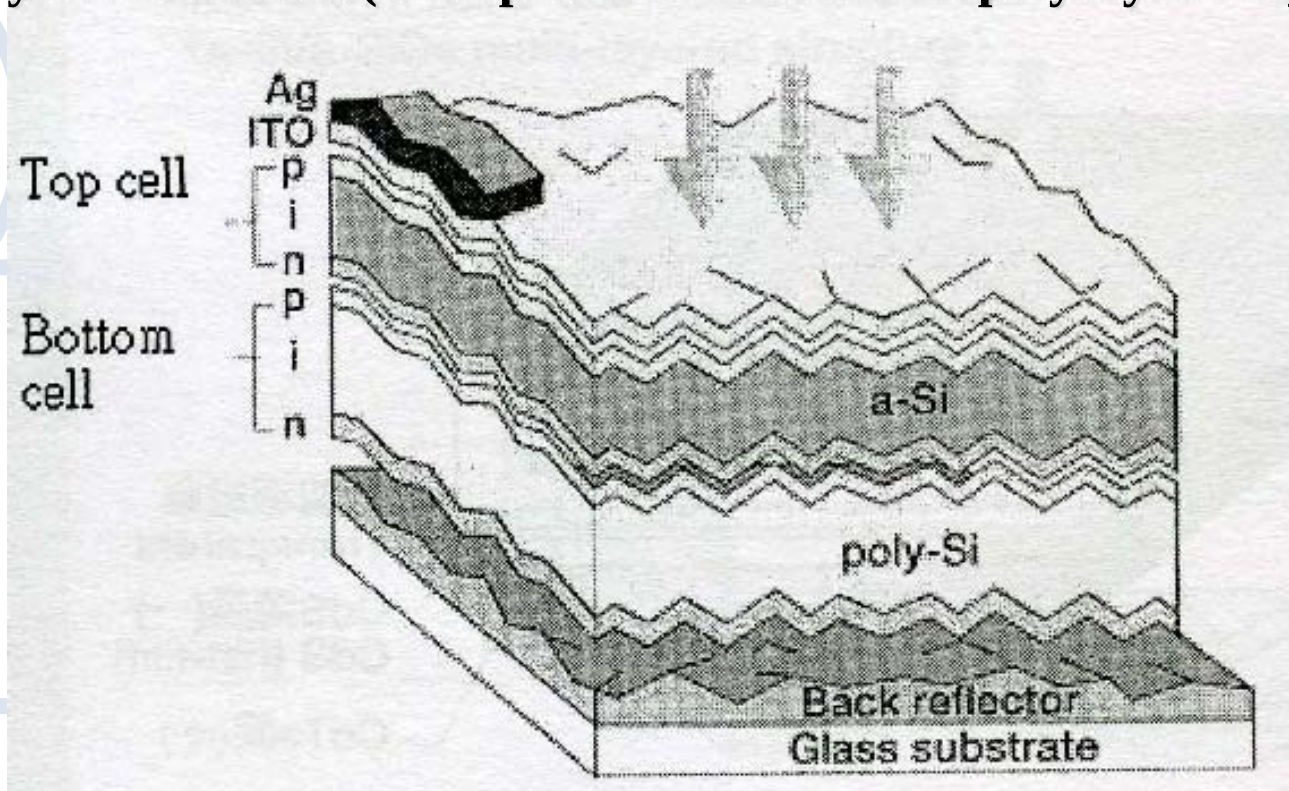
多晶矽材料之形成

多晶矽太陽電池是將原材料價格中之結晶化部份盡量降低，以**降低Si電池之價格**。單晶基板價格中，可以**降低成本**之部分，可分為：

- (1)**原材料純度**可降低至何種程度。
- (2)**含結晶化等之基板**製造能源可降低至何種程度。

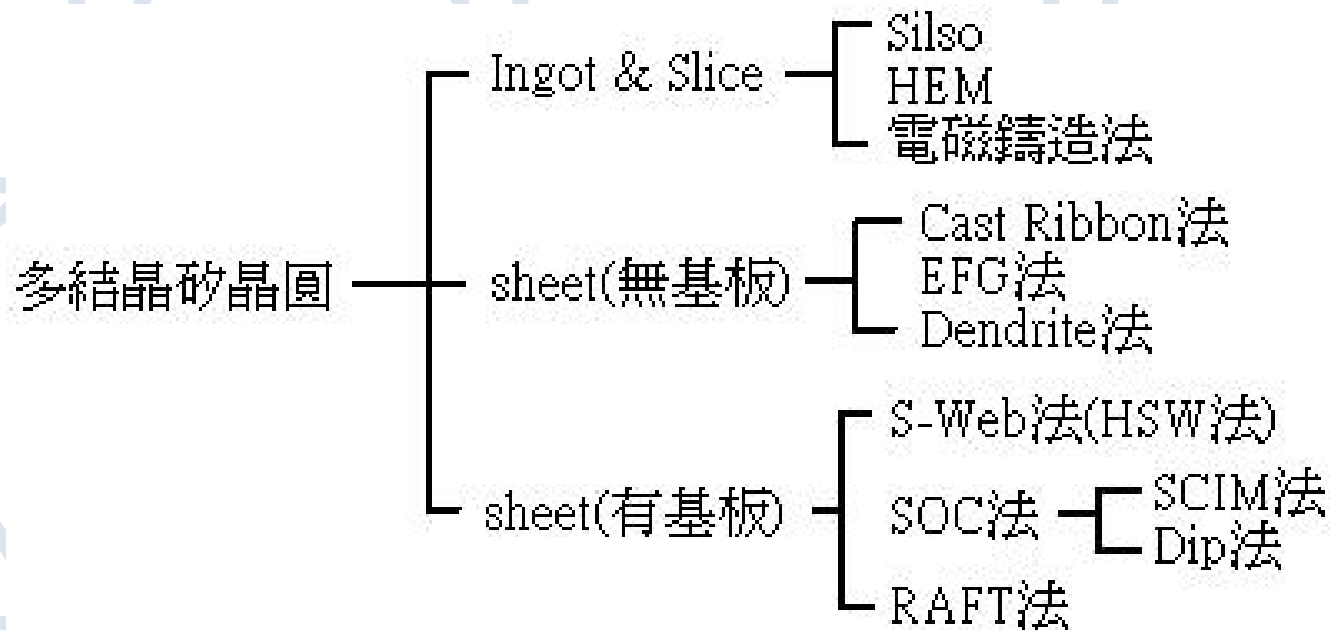
多晶矽太陽能電池構造

Hybrid solar cell (amorphous Si & thin-film polycrystal Si)



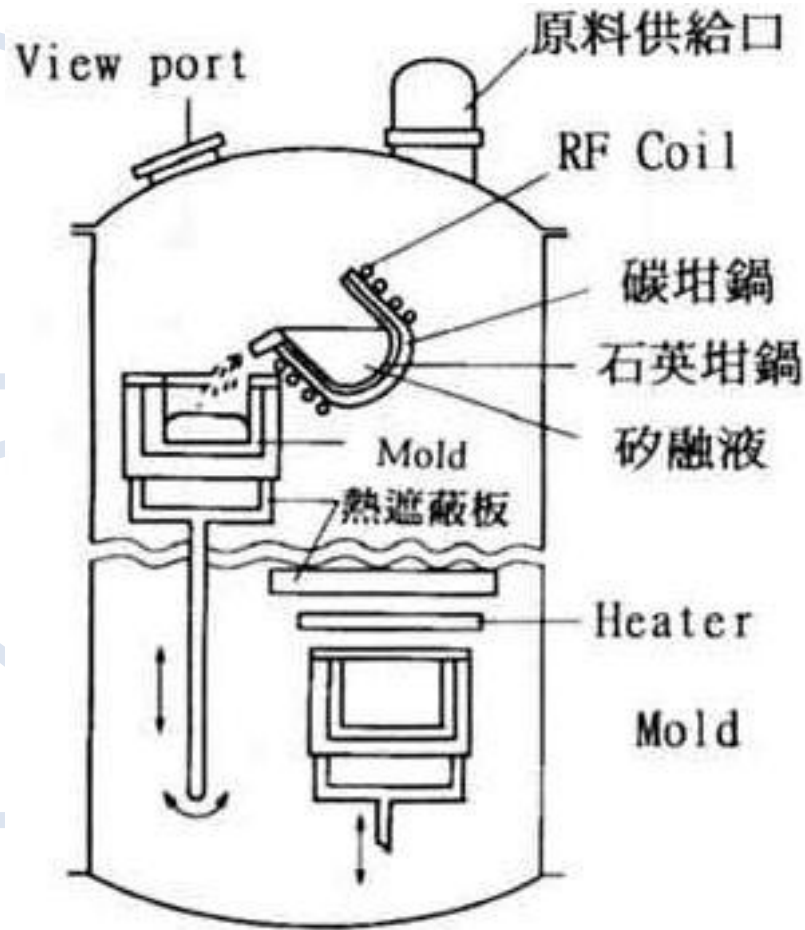
液相矽基板製造法

製作半導體結晶之方法可分為液相成長法與氣相法兩種，如圖所示為製造太陽電池用矽基板之液相法。



液相矽基板製造法

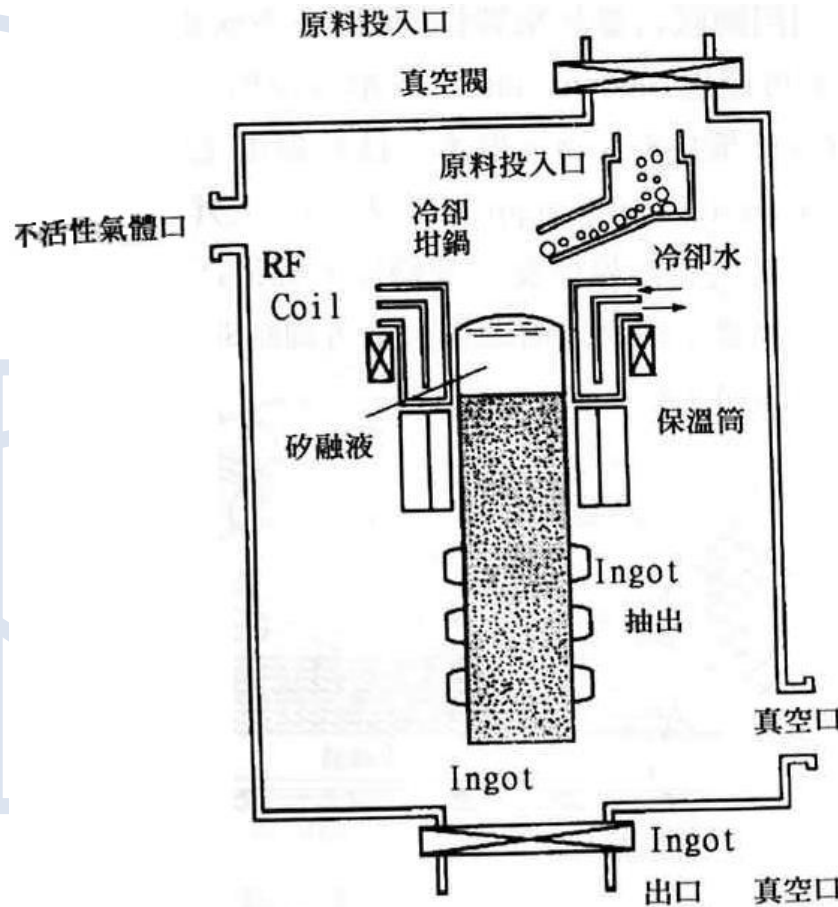
Silso製造裝置概略圖



Silso之結晶成長裝置，如圖所示，**太陽電池用晶圓**之數mm以上結晶粒徑需求。

Silso製造裝置概略圖

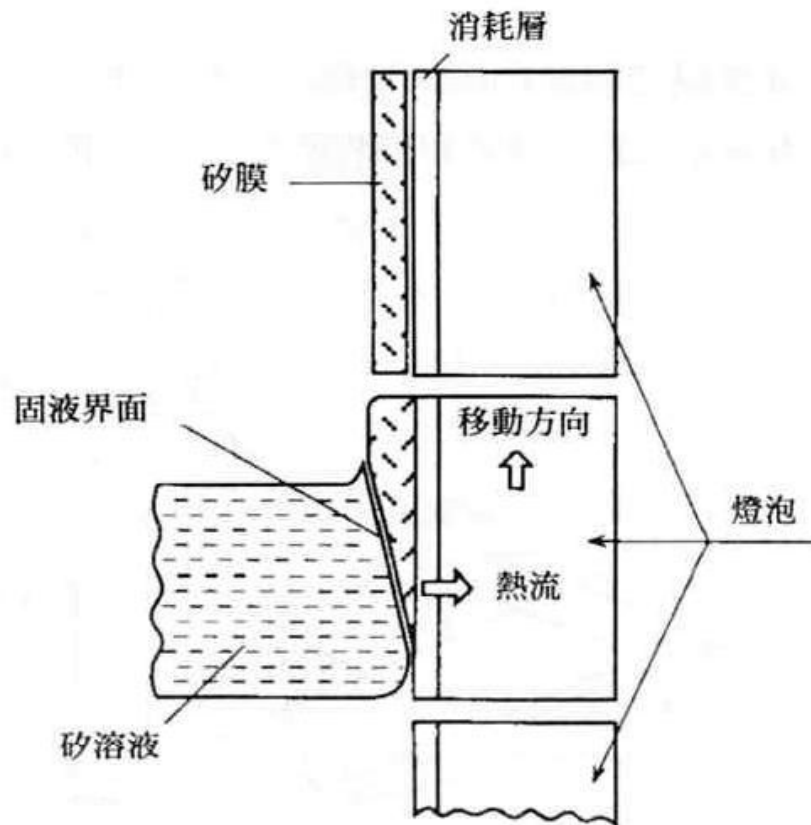
電磁鑄造法之理論圖



以連續供給原料方式製
長型Ingots之電磁鑄造法
，來得到多晶Ingots也被
開發。其太陽電池效率
亦高，電磁鑄造法之概
略如圖所示。

電磁鑄造法之理論圖

RAFT(ramp assisted foil casting)法原理



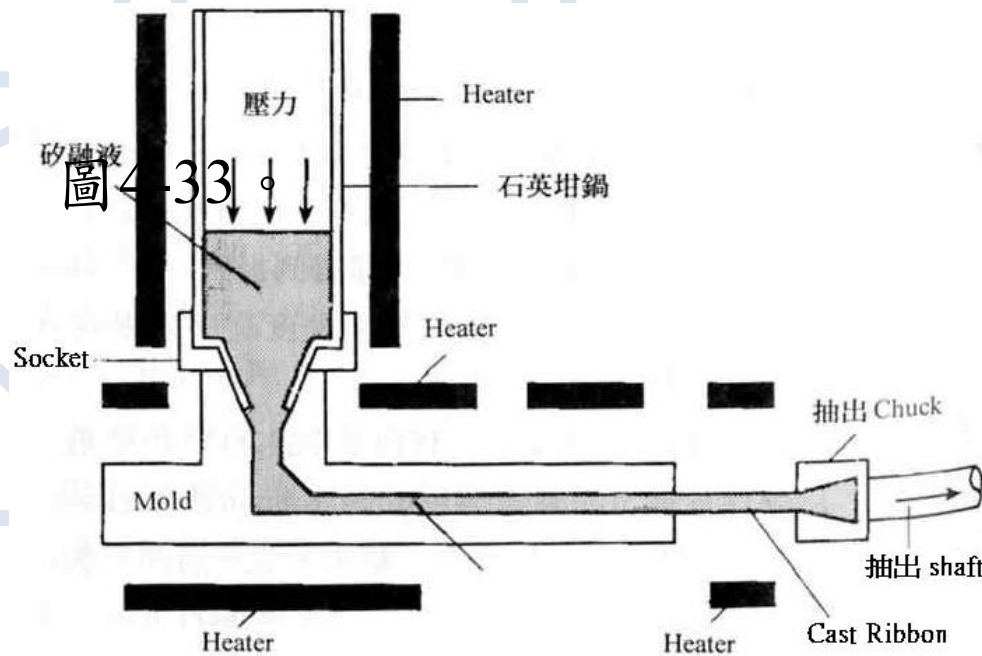
由液相成長Si後再利用基板者，如RAFT法，在被稱ramp以熔融石墨炭所被覆之石墨製基板上，讓Si成長後因熱膨脹係數之不同而剝離得到板狀Si。0.3mm之厚度成長速度可達 $18000\text{cm}^2/\text{min}$ 。

RAFT法原理

Cast Ribbon法制備矽薄板

在鑄造及片狀法之技術上，有利用片狀之Cavity回收容器中注入熔融矽，以製作片狀Si晶圓稱為Cast Ribbon法。雖為鑄造法，但無Ingot製作之高速切割問題及切片損失，是一有力之製

作法。



以Cast Ribbon法制備矽薄板概念圖



(a)有機械的V溝構造太陽電池 (b)有微細Texture面氮化膜構造
典型的厚膜多晶矽太陽電池製程

非晶矽太陽電池

概論

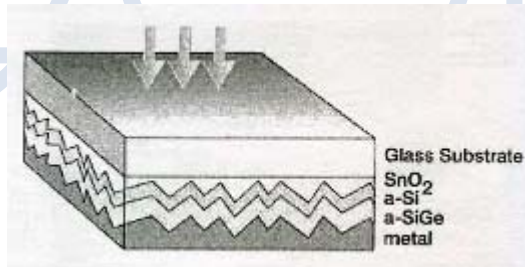
非晶太陽電池的歷史始至1970年代初，以plasma CVD法，將 SiH_4 氣體製備之非晶矽薄膜，被發現對可見光，具有大的吸收係數，及優良的光傳導特性。

以 SiH_4 之plasma CVD法所製a-Si中，含有10~20%原子之氫氣，可以降低結構缺陷，產生優良光電特性及價電子控制性質。a-Si:H也有使用氟素者稱為a-Si:F，但不普及，故本節沿用a-Si:H，簡稱a-Si。

非晶矽薄膜太陽能電池構造

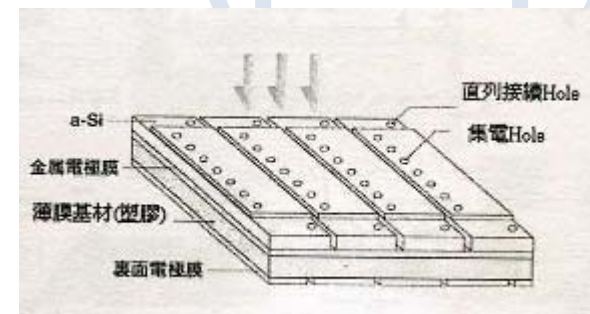
玻璃基材

**Amorphous Solar Cell
(Glass Substrate)**



可撓曲式

Amorphous Solar Cell (Flexible)

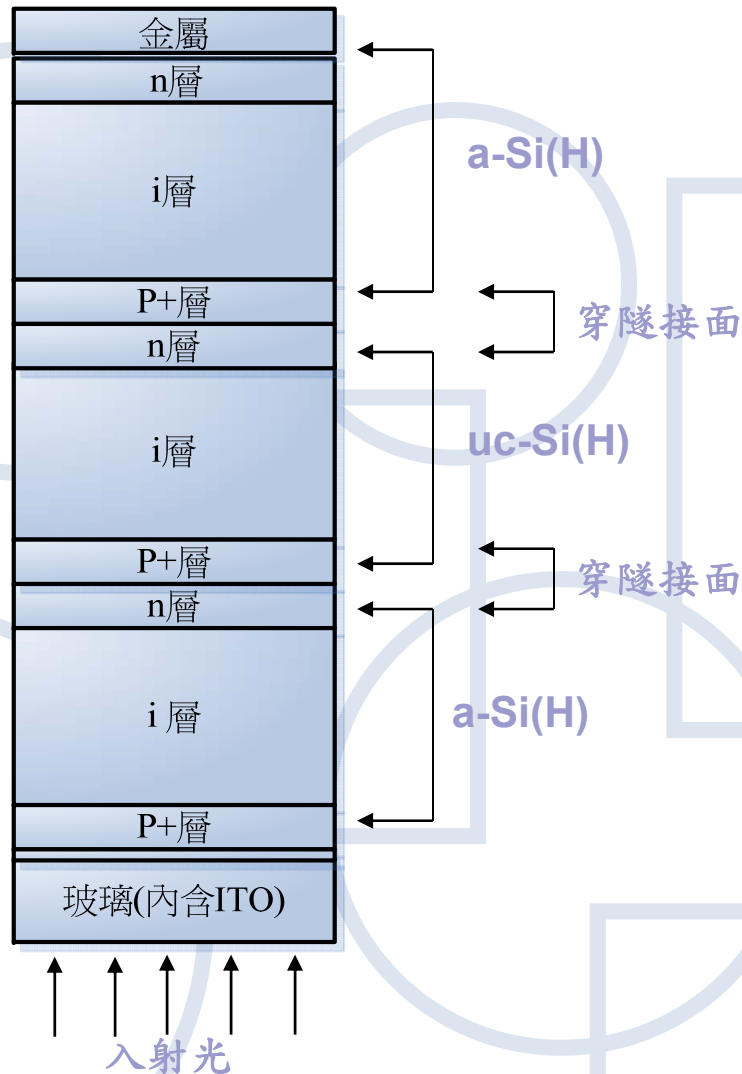


非晶矽之製備與物性

薄膜製備法

a-Si及其合金材料是以plasma CVD，熱CVD，反應性濺鍍法或光CVD法等氣相合成法來製備薄膜。太陽電池用a-Si，目前以plasma CVD法製備，其次為光CVD法，Doping技術等。

矽薄膜太陽能電池

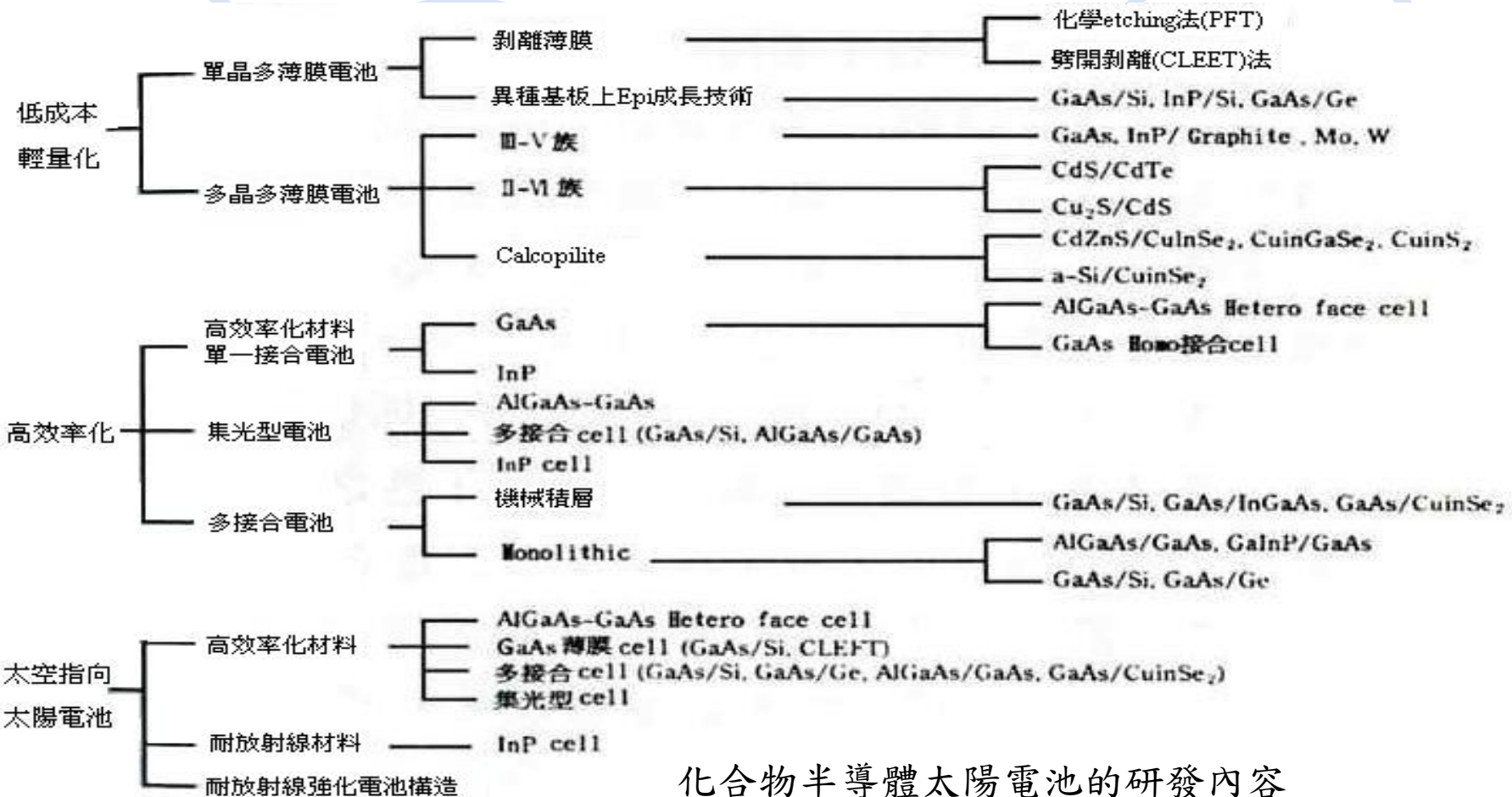


- 使用PECVD法，通入 SiH_4 ，再基材上長出一層非晶Si。
- 優點：大幅降低成本且鍍膜於軟性基材或玻璃上。
- p層與n層中間加入i層(intrinsic)，含極少的n型參雜濃度，上下方的p層與n層曾在i層中行成空間電場。
- 相鄰的p-i-n接何處有穿隧接面，電子穿隧效應使電子在低能階可以跳過高能障與另一側之低能階電洞復合，而形成整體電流。

化合物半導體太陽電池

化合物半導體太陽電池之研發內容可分:

1. 民生機器用，電力用之低價格化
2. 追求高效率化之極限
3. 人造衛星用電源之耐放射線強者



化合物半導體太陽電池的研發內容

化合物半導體太陽電池特徵

化合物	密度 [g/cm ³]	結晶型 結晶構造	格子定數		線膨脹係數 [10 ⁻⁶ /K]	融點 T _m [°C]	E _g [eV] 300 K	移動度 [cm ² /V·s]		少數攜帶壽命 [s]		光吸收係數 [1/cm]
			a ₀ [nm]	c ₀ [nm]				μ _e 300 K	μ _h 300 K	τ _n	τ _p	
AlP	2.40	CB ZB	0.5463			2000	2.45(X)	80				
AlAs	3.598	CB ZB	0.5661		5.20	1740	3.11(Γ) 2.13(X)	180				
AlSb	4.26	CB ZB	0.6136		4.88	1080	2.218(Γ) 1.62(X)	200	420	2.6×10 ⁻⁹	1.3×10 ⁻⁹	
GaN	6.10	HEX WZ	0.3180	5.166	5.59(a ₀) 3.17(c ₀)		3.39	380				1.5×10 ⁵ (hν~4 eV)
GaP	4.129	CB ZB	0.5450		5.3	1467	2.78(Γ) 2.24(X)	200	120 000(77 K)	3×10 ⁻⁹	8×10 ⁻⁸	
GaAs	5.307	CB ZB	0.5642		6.0	1238	1.428	8500	420	10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁶	2.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁴ (hν=1.6 eV)
GaSb	5.613	CB ZB	0.6094		6.7	712	0.72	7700	1400 800(77 K)			1×10 ⁴ (hν=0.8 eV)
InN	6.88	HEX WZ	0.3533	5.692		1200	2.4					
InP	4.787	CB ZB	0.5869		4.5	1070	1.351	6060	150	2×10 ⁻³	2.6×10 ⁻⁶	
InAs	5.667	CB ZB	6.6058		5.19	943	0.356	33000	460	10 ⁻³	5×10 ⁻³	4×10 ³ (0.5 eV)

3-5族化合物半導體種類與基礎物性值

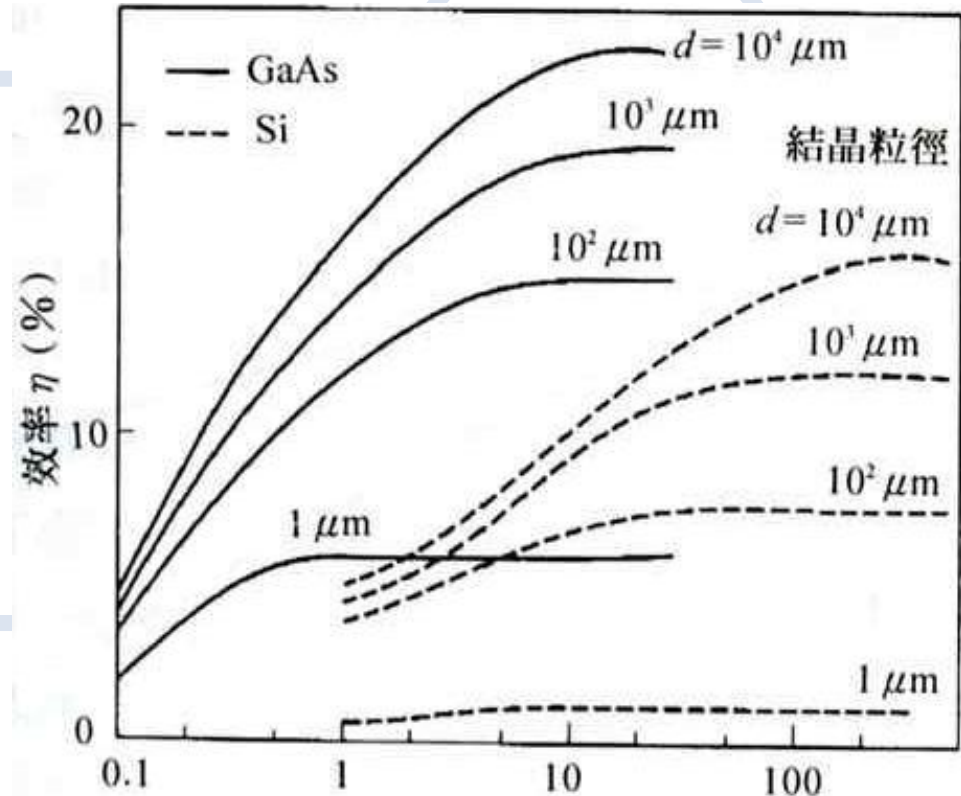
化合物半導體太陽電池

(1) 特徵：與Si太陽電池比較，有以下之特徵

1. 高效率

2. 適合薄膜化：

如圖示，需要 $100\ \mu\text{m}$ 以上之厚度，而化合物半導體多為直接遷移型，光吸收係數大，有數 μm 之厚度，即可有充分之效率。



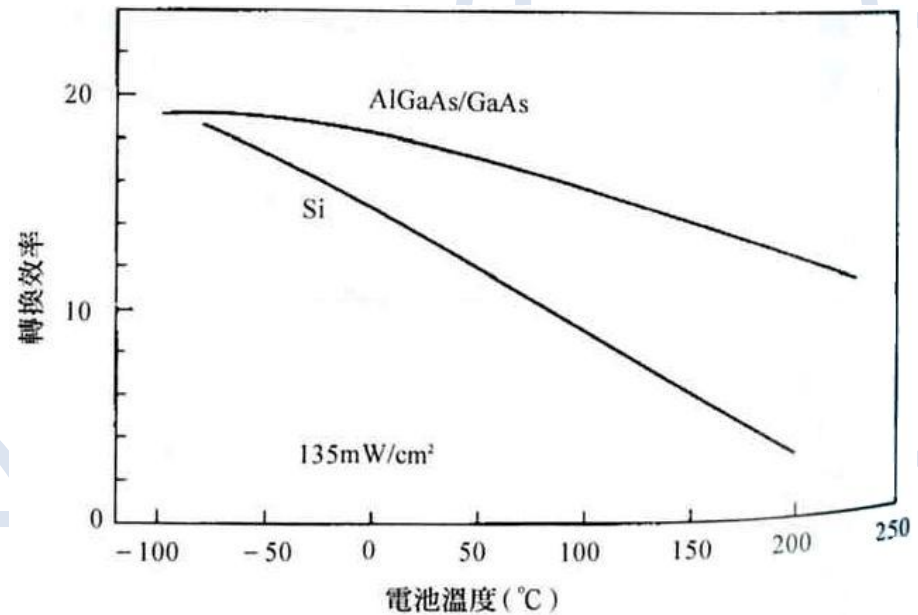
Si及GaAs太陽電池理論轉換效率與膜厚，粒徑關係

3. 能耐放射線損傷:

一般作動領域淺與直接遷移型之故，少數擔體擴散長度也短，耐放射線佳。

4. 高集光動作可能:

比Si之禁制帶幅還要寬之化合物半導體，在高溫動作時，暗電流之變化較小，故太陽電池效率之降低較小



化合物半導體之光電轉換效率與溫度依存性

其他太陽電池

無機太陽電池

有機太陽電池

無機太陽電池

無機太陽電池(含結晶矽、非晶矽及化合物太陽電池)，在此節說明。材料以較多被研究的 Zn_3P_2 系、Se系及 Cu_2S 系為主。

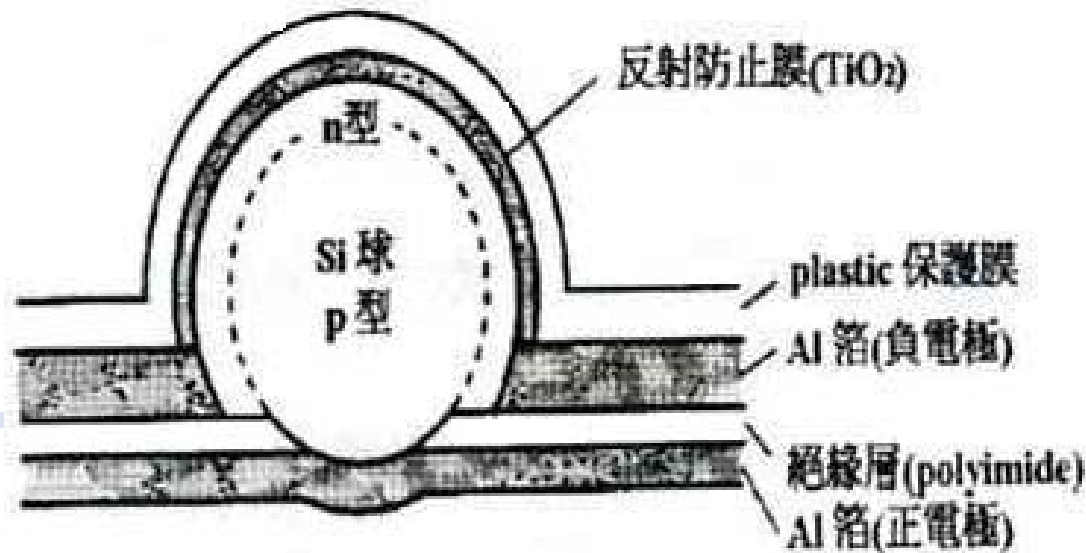
磷化鋅太陽電池也是低成本，大面積之候補。其特徵(1)1.5eV之直接禁制帶;(2)大的吸收係數 10^5cm^{-1} ;(3)構成元素之存量豐富(4)電子擴散長度較大($>6\mu\text{m}$);(5)容易形薄膜。

形狀	接 合	Zn_3P_2 之種類	面積 $[\text{cm}^2]$	J_{sc} [mA · cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	入射光
Bulk	Mg 擴散 np 接合	銀 Dope 多晶體	>0.5 (有效)	13.20	0.540	0.46	3.76	AM-1.5
	nZnO-p Zn_3P_2	銀 Dope 多晶體	0.022(有效) 0.071(全)	11	0.26	0.586	1.97	AM-1
	Mg- Zn_3P_2	銀 Dope 多晶體	0.7(全)	14.93	0.492	0.71	5.96	AM-1
	Mg- Zn_3P_2	單結晶	0.0025(全)	19	0.50	0.64	6.08	AM-1
	CdS-Mg- Zn_3P_2	單結晶	—	3~12	0.3~0.5	0.42~0.48	—	—
膜	Mg- Zn_3P_2	近接法成膜	1.0	16.8	0.43	0.53	4.3	AM-1

Zn_3P_2 太陽電池之轉換效率

球狀Si系太陽電池

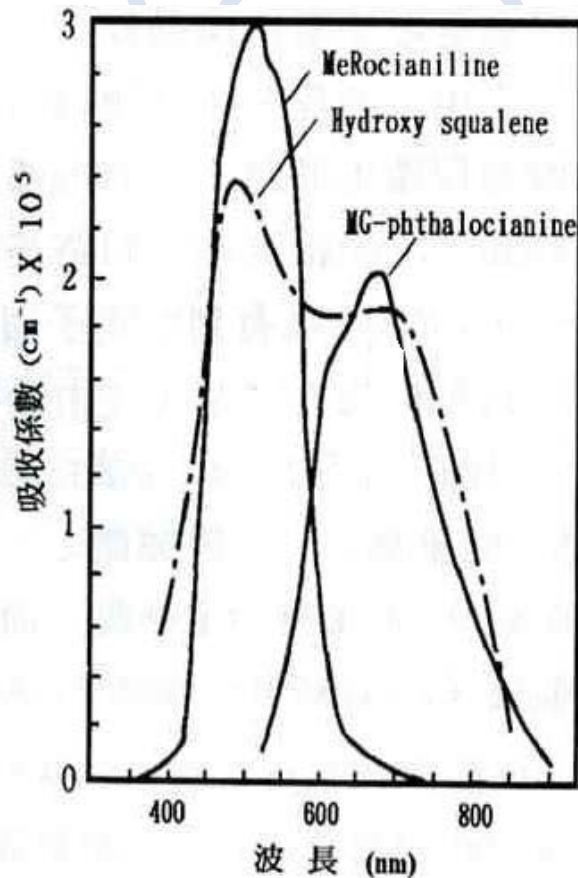
p型的原料Si球在形成時，表面積比體積大，故不純物容易被押出得到高純度，故可得到C及O化物少之單晶。在其擴散n型之不純物，埋入開孔之Al Foil，再從裏面蝕刻開孔部份之n層絕緣處理後，除去一部份形成由p型之取出電極。目前效率在8~10%。



球狀Si太陽電池概念圖

有機太陽電池

使用**有機**半導體之太陽電池，其效率只有1%，並不受注目。但**有機薄膜容易製作，生產成本低可以大面積化**，故繼續研究。



Melocyanine之吸收波長400~650nm，500nm之最大值為 $3 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 。

Phthalocyanine在500~900nm，吸收係數在700nm之最大值 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 。

Hydroxime Squalene之吸收帶在400~850nm，幾乎吸收大部分之太陽光，在500nm最大值 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 。

有機半導體太陽電池材料之吸收係數光譜

能有，多可，完機能有系性境及範
光、，多可，有乎，矽計環低用
陽制求很即且幾數機設然本應
太陽限簡單機而其係無可自成和
由理之簡鍍，使光統構應造池
經地源程蒸多，吸傳結適製電
接受能製及很隙高於、、能
直不代體機宜能有較性率輕陽
可、世導佈便其具相撓效量太
、物次半塗的整於，可換重積
帶充來的轉機調由外含轉料面
攜填未統旋無中且此包量材大
身何合傳到比程，，能、造
隨任符於用上過段米勢高能製
可加，較要本成波奈優提功求
備添源相需成合有百爭度輸需
具需能程只在於所幾競幅傳據
池不的製上，夠中需多大線根
電、染的備作能譜僅諸可電、
能能污池設製料光度有、有好點
陽電低電的的材陽厚池程具能優
太成且陽程件體太的電製、性等
機換性太製元導收層陽溫件工廣
有轉生機在成半吸機太低條加圍

有機太陽電池之缺點

- 有機太陽電池仍有效率低($\sim 6.5\%$)、壽命短、載流子遷移率低、無序結構、高體電阻以及耐久性差等問題，以上為開發有機太陽電池迫切需要克服之問題，因此學術界目前著眼於尋找製造過程簡易且廉價之材以增加太陽能元件實際應用的可能性。

太陽能電池的原理

■ Photon absorption:

- 有機半導體之能隙偏高，大部分有機材料能隙都高於 2.0eV ，有機材料的吸收係數非常高(約 10^5cm^{-1})遠比矽半導體來的高，因此有機層的厚度僅需約 100nm ，即可有 $60\%\sim 90\%$ 左右的吸收效率。

■ Exciton diffusion:

- 激子形成後在有機半導體中以擴散或漂移方式移動，其擴散長度約為 10nm ，激子在電子施體與電子受體激發態分子間進行傳遞，但是有可能會在有機半導體的另一末端分離，因此激子擴散的長度至少要等於有機半導體薄膜的厚度，否則激子在傳送過程中很容易出現在結合的現象，導致激子的損失。

太陽能電池的原則

■ Exciton dissociation:

- 有機太陽能電池受光之後所產生電子電洞對，在材料中以成對的方式移動至接面處，受到內建電場的關係而進行分離。

■ Carrier transport towards the electrodes:

- 在電荷傳輸到電極期間，因為有機材料較容易捕抓電荷，因此有可能限制了電流大小。

■ Charge collection at the respective electrodes:

- 當電子及電洞被分離後，電子及電洞受到陰極以及陽極功函數(work-function)差異（陰極使用低功函數材料、陽極使用高功函數材料）造成之內電場(build in potential)而分別經由不同相之電子施體及電子受體材料分別傳遞至陰極以及陽極。

實驗流程



清洗基板



氧電漿



塗佈PEDOT:PSS



N₂ 手套箱



(加熱並溶解 ← 量測材料重量)
溶液調配



塗佈P3HT:PCBM



退火處理



蒸鍍陰極(鋁)

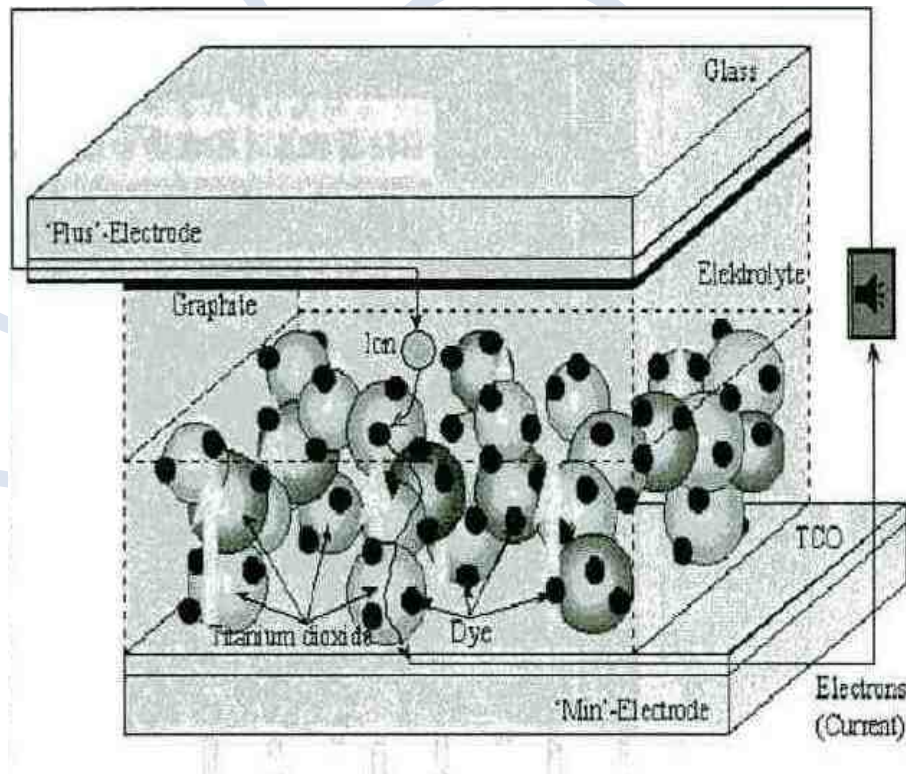


模擬太陽光系統



量測系統

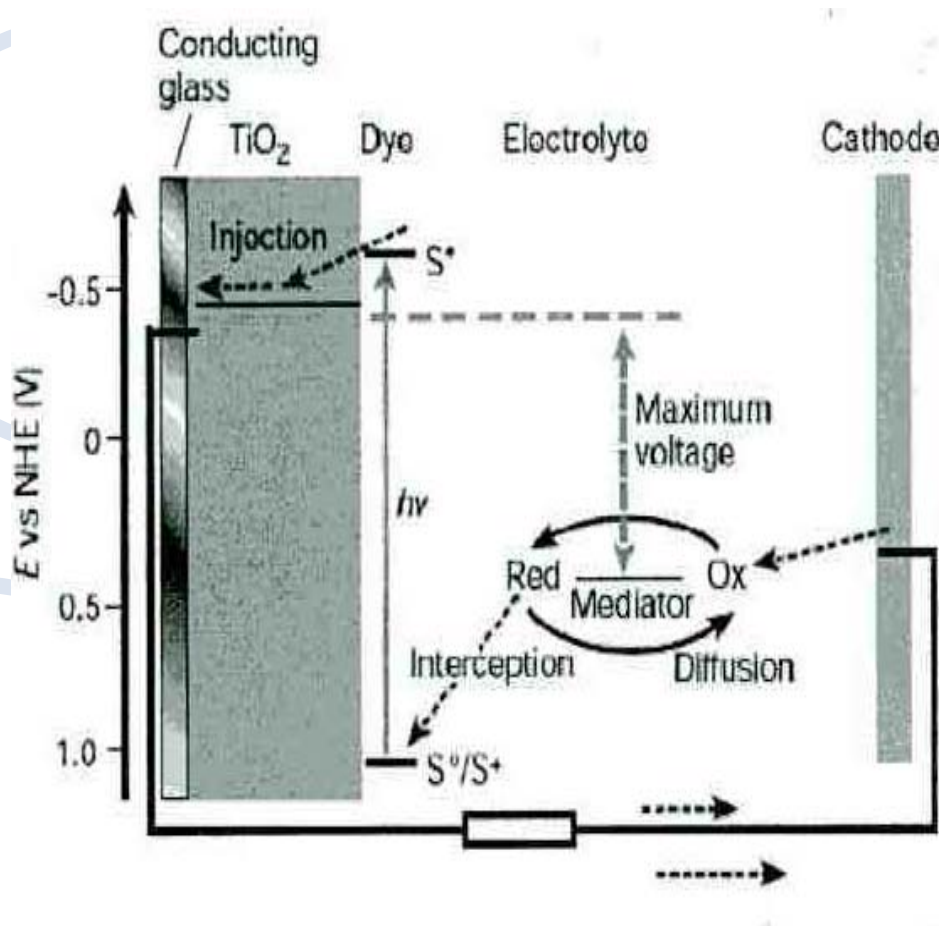
染料敏化太陽能電池(DSSCs)之結構



- 透明導電玻璃
- 多孔性二氧化鈦
- 光敏化染料
- 氧化還原系統
- 白金對電極

資料來源：國立屏東科技大學材料工程系 楊茹媛 博士

染料敏化太陽能電池(DSSCs) 工作原理



- 染料分子吸收光子能量，由基態轉變為激發態
 $\text{Dye (S)} + \text{light} \rightarrow \text{dye}^*(S^*)$
- 激發態的電子注入半導體顆粒中
 $\text{dye}^*(S^*) + \text{TiO}_2 \rightarrow e^-(\text{TiO}_2) + \text{oxidized dye}(S^+)$
- 氧化態 S^+ 與還原劑反應，變回基態，還原劑則被氧化
 $\text{Oxidized dye (S}^+) + 3/2 \text{I}^-(\text{A}^-) \rightarrow \text{dye(S)} + 1/2 \text{I}_3^-(\text{A})$
- 被氧化的還原劑又被對電極上的電子再次還原
 $1/2 \text{I}_3^-(\text{A}) + e^-(\text{counter electrode}) \rightarrow 3/2 \text{I}^-(\text{A}^-)$

Thanks for your attention

Let's do something for the future....

shinndar@ms12.hinet.net

