

國立交通大學
光電工程學系碩士班

碩士論文

金奈米粒子矽太陽能電池上之近場光電流分布

Direct near-field mapping of photoelectric response induced by
localized surface plasmon of gold nanoparticle on a silicon solar cell

研究生：楊承穎

指導教授：余沛慈教授

中華民國一零一年八月

金奈米粒子矽太陽能電池上之近場光電流分布

Direct near-field mapping of photoelectric response induced by
localized surface plasmon of gold nanoparticle on a silicon solar cell

研究生：楊承穎

Student: Cheng-Ying Yang

指導教授：余沛慈 教授

Advisor: Prof. Peichen Yu

國立交通大學

光電工程學系碩士班



Submitted to Department of Photonics & Institute of EO Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
In

Electro-Optical Engineering

August 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一零一年八月

金奈米粒子矽太陽能電池上之近場光電流分布

研究生:楊承穎

指導教授:余沛慈

交通大學光電工程學系碩士班

摘要

我們利用有限元素分析法，對金奈米結構在太陽能電池上對光電轉換的影響進行實驗以及模擬分析，以散射場與穿透場的差異，分析不同波長光電流向影上的差異，解釋表面電漿共振效應在太陽能電池上的影響，並進一步利用近場調變的方式，初步量測結晶矽太陽能電池上由金奈米粒子的侷限性表面電漿共振所引起的光電流變化。

本論文先對幾種不同大小、不同幾何形狀的金奈米結構做光學場的模擬，根據幾何形狀的不同，不同奈米結構在表面電漿共振頻譜以及周圍的侷限性電場分布會有所改變，並在粒徑大小越大時，共振波長會有紅移的現象，最後經由模擬結果可知以金為材料的奈米結構基本最強的共振波段都會落在 500~600 nm 之間，而其中金奈米小球侷限性電場的分布較為靠近矽材料。所以我們選擇金奈米粒子為我們這次侷限性表面電漿近場量測的結構。我們利用表面固定化的方式讓直徑 100 nm 金奈米粒子分布在結晶矽太陽能電池表面。金奈米粒子矽太陽能電池，經由模擬太陽光照下的 I-V 曲線以及外部量子效率的量測，並針對金奈米粒子所造成電池光電轉換特性上的改變進行一系列的模擬分析，得到散射場與穿透場之間的相位改變，造成了金奈米粒子在不同波段上對矽太陽能電池吸收的抑制以及提升。最後我們利用近場調變光電流的量測方式，量測到了多波長(470 nm, 532 nm, 632 nm)的近場光電流分布並觀察到了由侷限性表面電漿場所造成的電流差異。

Direct near-field mapping of photoelectric response induced by localized surface plasmon of gold nanoparticle on a silicon solar cell

Student: Cheng-Ying Yang

Advisors: Prof. Peichen Yu

Department of Photonics & Institute of EO Engineering, National Chiao Tung
University

Abstract

In this work, we use the finite element method to simulate the light propagation behavior around the nanostructure in different size and geometry. Absorption spectrum (resonance spectrum) and the electric field distribution is presented, the simulation results shows that the resonance wavelength of gold nanostructure always occur within 500~600nm the resonance wavelength which is the wavelength that Si has enough absorption. According to the field distribution and absorption enhancement factor of Si material, we choose the gold nanosphere to do the followed near-field measurement. Elaborate gold nanoparticle with dimensions of 100 nm were first fabricated on top of crystalline silicon solar cells using immobilization of gold nanosphere colloid. Si solar cells with gold nanoparticle were characterized under the AM 1.5G illumination condition and analyzed by external quantum efficiency measurement. From the results of simulation, the phase difference between scattered wave and transmitted wave induced different photo-electric response in silicon solar cell at different wavelength.

Finally, Near-field disturbed photocurrent measurement is done in three different wavelength (470 nm, 532 nm, 632 nm). We directly observed that the localized photocurrent is related to localized electromagnetic field induced by plasmon resonance. The measurement is synchronized with a Atomic Force Microscopy (AFM) which allows for the simultaneous probing of topology and photovoltaic effects of metallic nanostructures.

誌謝

碩班這兩年的學習過程，對我而言意義非凡，由衷感謝我的指導教授余沛慈老師，謝謝您這兩年來辛勤的教導，祝老師之後研究順利；也非常感謝口試委員張文豪老師、田仲豪老師以及李柏聰老師撥冗審查論文，也給予相當多實驗以及研究上的意見，讓我的論文能夠更加完備。

接著要感謝閔安學長，在我剛進實驗室教我實驗儀器以及模擬量測等等的分析以及處理，還有報告跟撰寫文章的技巧；感謝張家華學長，在我對實驗儀器上有疑惑時，總是很有耐心地跟我討論問題；亭剛學長，感謝你在研究上的製程上的幫忙以及實驗上的意見；感謝身為 Matlab 大師的跑哥，提供解決一些方法解決實驗數據處理上的問題；感謝已經畢業的學長峰瑜平常跟我們打球解悶。

再來感謝同屆戰友們，從大學部就一起奮戰到碩士班的柏瑜，還有宇志、國軒以及孝威一起度過在實驗室待很晚的這段日子，以及在在 NDL 辛苦做實驗的子軒在儀器使用上的幫助，另外感謝學弟們，建瑯、懷德、揚越、東庭以及柏翰不管在實驗上或是一些雜物上提供的幫忙，讓我能夠有更充裕的時間完成我的實驗。

特別要感謝張文豪老師實驗室的同學的配合以及儀器借用，能夠在最後緊迫的一個月的時間，撥出這麼多時間給我借用儀器完成實驗，以及提供在量測上的建議跟意見。

這一路上要感謝的人真的太多，你們的幫助我都銘記於心，祝福我們大家在接下來的日子都能過得更好，在念碩、博班的朋友，實驗做超順；在上班的朋友，工作做超順、分紅領不完至於要暫時報效國家的朋友，我想也就別太有野心，平平安安準時退伍就好啦！

最後，將此論文與所有成果以及這份榮耀獻給我最親愛的家人，尤其是我的父母，感謝你們對我的照顧、關懷與包容，讓我能無後顧之憂地做研究並完成論文，真的是辛苦你們了，終於之後我也可以為家裡出一份力，我一定會加倍努力回報你們！

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii

第一章 序論及研究動機

1-1 太陽能電池的發展與第三代太陽能電池.....	2
1-2 金屬奈米結構在太陽能電池上的應用.....	3
1-3 研究動機.....	10

第二章 金屬表面電漿共振

2-1 金屬表面電漿特性.....	11
2-2 侷限性表面電漿共振.....	14

第三章 侷限性表面電漿結構光性模擬設計

3-1 不同結構侷限性表面電漿場.....	16
3-2 尺寸對粒子共振特性影響.....	19
3-3 金奈米球對半導體材料吸收影響.....	21

第四章 元件製作及近場光學量測

4-1 金屬奈米結構製作文獻回顧.....	27
4-2 表面電漿結構應用在太陽能電池文獻回顧.....	34
4-3 表面電漿太陽能電池元件.....	40
4-4 近場調變光電流量測.....	43
4-5 元件近場調變光電流量測結果.....	45

第五章 總結與未來展望.....52

參考文獻.....53



圖 目 錄

圖 1-1. 全球能源使用量及其組成展望圖.....	1
圖 1-2. M.A.Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢.....	3
圖 1-3. AM1.5G 太陽光譜及 2 μ m 矽基板吸收光譜.....	4
圖 1-4. 表面電漿共振在太陽能電池上的三種應用.....	5
圖 1-5. 各種金屬奈米結構對等效光路徑的增益.....	6
圖 1-6. (a)波長對一微金屬結構電場分布以及二微電場分布 (b)510nm (c)615nm (d)700nm.....	7
圖 1-7. 金奈米碟與金奈米球-矽以及矽表面有 1nm 氧化矽(lifted)的矽基板吸收增益.....	8
圖 1-8. 矽或砷化鎵在與銀或鋁形成表面電漿極化子時的吸收比例.....	9
圖 2-1. 外加電場下,Drude 模型中金屬電子運動示意圖.....	12
圖 2-2. 金屬奈米球受外加電場作用示意圖.....	14
圖 2-3. 奈米球所顯示的近場表面電漿共振場圖.....	15
圖 3-1. 單位模擬結構以及奈米球、奈米圓柱、奈米棒狀結構.....	16
圖 3-2. 奈米球、奈米圓柱以及奈米棒狀結構吸收頻譜.....	17
圖 3-3. x-y 截面電場分布.....	18
圖 3-4. x-y 截面電場分布.....	19
圖 3-5. 在水中不同直徑大小的金奈米球吸收頻譜.....	20
圖 3-6. 在矽基板之上不同直徑大小的金奈米球吸收頻譜.....	20
圖 3-7. 100nm 金奈米粒子的吸收以及矽材料吸收響應.....	21
圖 3-8. 電場分布圖 (左)100nm 金奈米粒子在矽基板上 (右)矽基板.....	22
圖 3-9. 波長 500、575、600nm 電場分布(左)scattered field(右)transmitted field.....	23
圖 3-10. 吸收計算結構設定.....	24
圖 3-11. 矽基板吸收以及區域性吸收的增益因子.....	25
圖 3-12. 金粒子與矽之間有 10nm 的氧化矽時,矽基板吸收以及區域性吸收的增益因子.....	25
圖 4-1. a)奈米小球微影標準製程(b)奈米小球+RIE 蝕刻製程.....	28
圖 4-2. SEM (a)未退火的金奈米結構以及退火溫度(b)200(c)325(d)451(e)700 (f)930 度.....	28
圖 4-3. SEM (a)RIE 6 分鐘未退火的金奈米結構以及退火溫度(b)200(c)325(d)451 (e)700(f)930 度.....	29
圖 4-4. 7nm 金薄膜未成膜狀態.....	30
圖 4-5. 7nm 金薄膜經由 600 度一分鐘高溫退火後形成金奈米粒子.....	30
圖 4-6. 電子束微影製程流程圖.....	31
圖 4-7. 銀奈米環陣列.....	32

圖 4-8. 檸檬酸還原法，檸檬酸鈉還原成金粒子的過程.....	33
圖 4-9. 金奈米小球矽太陽能電池架構.....	34
圖 4-10. SEM 直徑(a)50nm(b)80nm(c)100nm 金奈米粒子在矽太陽能電池表面..	35
圖 4-11. 金膠體溶液消光頻譜.....	36
圖 4-12. (a)四種電池在不同波長光照之下的光電流大小(b)對沒有粒子的樣本做 電流歸一化.....	37
圖 4-13. 金奈米碟有機太陽能電池.....	38
圖 4-14. 金奈米碟有機太陽能電池(a)外部量子效率(b)外部量子效率增益.....	38
圖 4-15. 模擬相同有機太陽能電池架構(a)吸收頻譜(b)增益頻譜(c)波長 680nm 電 場分布(d)波長 780nm 電場分布.....	39
圖 4-16. 金奈米碟高度為 60 奈米(a)增益頻譜 (b)電場分布.....	39
圖 4-17. 金奈米粒子固定在太陽能電池表面 SEM.....	40
圖 4-18. I-V 特性曲線.....	41
圖 4-19. 金奈米粒子太陽能電池及參考片的外部量子效率頻譜.....	42
圖 4-20. 實際元件增益頻譜.....	42
圖 4-21. (a)外部量子效率量測機制 (b)近場調變量測機制.....	43
圖 4-22. 原子力顯微鏡與寬頻白光雷射.....	44
圖 4-23. 系統架構圖.....	45
圖 4-24. 光源 532nm 之(左)表面形貌以及(右)近場調變光電流.....	46
圖 4-25. 波長 470nm 表面形貌以及光電流分布.....	48
圖 4-26. 波長 532nm 表面形貌以及光電流分布.....	48
圖 4-27. 波長 632nm 表面形貌以及光電流分布.....	48
圖 4-28. 金粒子周圍電流一維分布.....	49
圖 4-29. 模擬金粒子周圍電場強度一維分布.....	49
圖 4-30. 波長 532nm (上)in-plane(下)out of plane 極化方向量測結果.....	50

表 目 錄

表 3-1. 材料吸收換算太陽能電池短路電流增益比較表.....	26
表 4-1. 與背景場電流差異比較.....	49



第一章 序論及研究動機

太陽能電池的發展，最早可以追溯自1954年由Bell實驗室法展出來，當時研發的動機是希望能提供偏遠地區供電系統的能源，那時太陽電池的效率只有6%。接著從1957年蘇聯發射第一顆人造衛星開始，一直到1969年美國太空人登陸月球，太陽電池的應用可說是充分發揮。雖然當時太陽電池的造價昂貴，但其對人類歷史的貢獻，卻是金錢所不能衡量的。

人類發展太陽能電池的最終目標，是希望能取代目前傳統的能源。太陽的能量取之不盡用之不竭，從太陽表面所放射出來的能量，從太陽光經過一億五千萬公里的距離，穿過大氣層到達地球的表面也約有 600 兆瓦，其能源是目前全球平均電力的十萬倍大。若我們能夠有效的運用此能源，則能解決消耗性能源的問題。然而目前太陽能佔全球總發電量的比例極小僅 0.037%，下圖 1-1 為 2001 年後全球能源使用量及組成的展望圖，由此圖可以看到太陽能發電到了 2040 年被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。而目前太陽電池發展的瓶頸主要有兩項因素：一項為效率，另一項為成本。

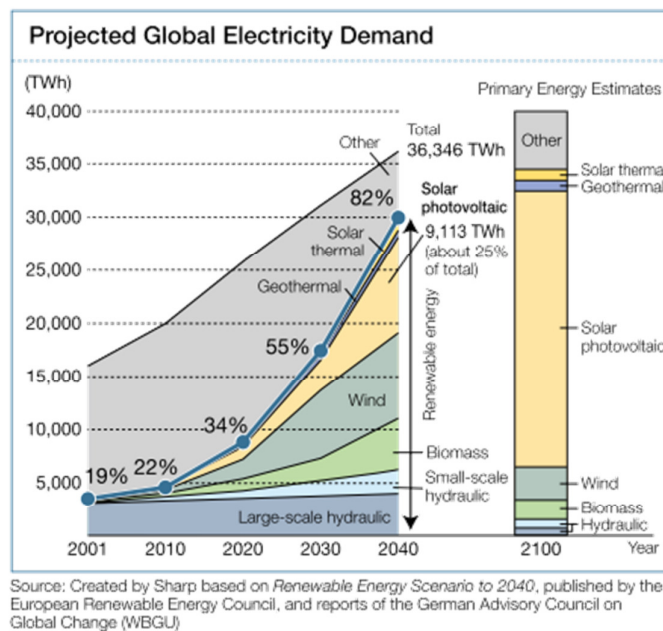


圖 1-1. 全球能源使用量及其組成展望圖。(來源：Sharp, Japan)

在太陽能轉換為電能的過程中，事實上，並非所有的太陽光譜都能被半導體材料所吸收，並且完全轉成電流。有一半左右的光譜因為能量太低(小於半導體的能隙)，對電池的輸出的貢獻微乎其微，而再另一半被吸收的光子中，除了產生電子-電洞對所需的能量外，亦有部分的能量以熱的形式釋放掉，所以單一個電池的最高效率約在27%左右[1]，目前實驗室所發出來的效率，幾乎可以逼近理論值的最高水準。但是因為製造過程繁雜且量產不易，因此價格普遍過高，不符合經濟效益，這也是目前太陽電池發展最大的瓶頸。

1-1 太陽能電池的發展以及第三代太陽能電池

依不同電池問世先後，結晶矽或是砷化鎵被稱為為第一代太陽能電池，這是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，對這種環保且能永續使用的能源的需求也逐漸被人們所重視，除了第一代的矽基太陽能電池改善製程，以達成降低成本的目的外，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染料敏化太陽能電池(dye sensitized solar cell, DSSC)，如下圖 1-2 所示[2]，以單位面積成本以及發電每瓦的成本兩種方式來表示，隨著科技進步第三代太陽能電池預期最高可達 60%的發電效率，並將成本下降至每瓦 0.5 美元以下，第三代太陽能電池主要是奈米結構的應用以及各種新的光學特性應用在太陽能電池之上，能夠在材料減少的情況下仍然提供良好的光電轉換效率並且製作簡單成本降低。

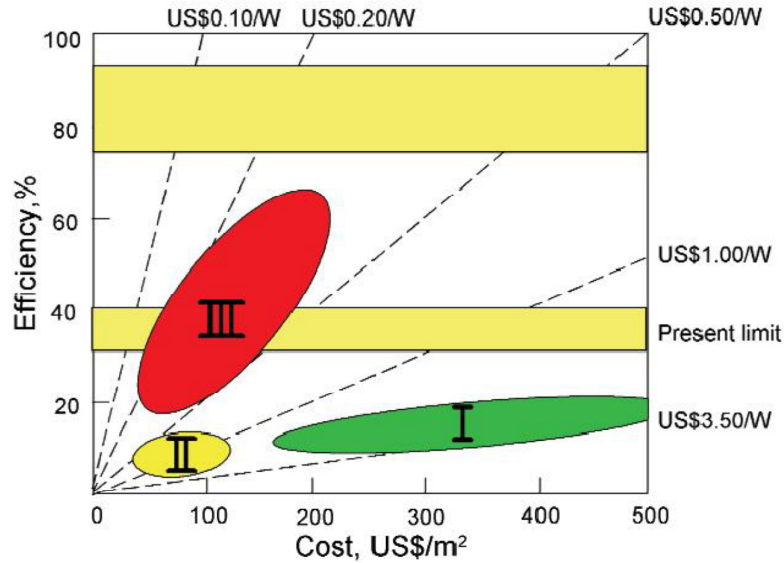


圖 1-2. M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢。第一代的太陽能電池具有高效率，第二代的太陽能電池達到了低成本，第三代太陽能電池特色在於結合『高效率、低成本』的概念。

1-2 金屬奈米結構在太陽能電池上的應用

在傳統的矽太陽能電池中，大部分是利用倒金字塔型的表面粗化，使得光可以被散射並且侷限在我們的吸收材料之中，由此提升在吸收層內的等效光學路徑。但此表面粗化的方法在表面會造成較多的電子-電洞對複合，且因為表面起伏較大，在一些薄膜太陽能電池上也無法有效應用。

因此在第三代太陽能電池的發展中，金屬奈米結構被用來做為另一個能夠提升光捕捉以及提升材料吸收的另一個選擇，在適當的金屬奈米結構的設計之下，太陽光能被集中且耦合進半導體材料之中。其中，金屬奈米粒子所產生的侷限性表面電漿共振(Localized surface plasmon, LSP)以及能夠在金屬-半導體介面上傳播的表面電漿極化子(surface plasmon polariton, SPP)的效應又特為顯著。

在過去的幾年之中，因為奈米結構製程以及奈米光子學的成熟，電磁波理論

模擬的發展，進一步的讓我們了解表面電漿現象的，表面電漿成為一個在材料以及元件研究上迅速發展的一個新的領域，像是奈米光學天線(plasmonic nano antennas)[3]、電漿積體電路(plasmonic integrated circuits)[4]、電漿雷射(plasmonic laser)[5]、表面電漿增強型 LED(surface-plasmon enhanced light emitted diode)[6]、負折射率材料(material with negative refractive index)[7]等等，儘管有這麼多令人興奮的發展，一直到最近幾年表面電漿共振能夠侷限光學能量的特性才被思考如何應用在發展高效率的太陽能電池上。

一般來說，太陽能電池的吸收層在光學上必須擁有足夠的厚度讓能量接近材料能隙的光子能夠被完全的吸收並且轉換為電子-電洞對被收集出來，圖 1-3 a 為標準的 AM1.5G 太陽光譜以及厚度為 2 μm 的矽基板的吸收光譜，可以清楚的看到，在波段 600nm~1100nm，有較多部份的光沒有被吸收利用，這就是為什麼一般矽太陽能電池厚度都為 180~300 μm ，但是高效率太陽能電池中，次要載子的擴散長度必須要是半導體材料厚度的數倍才能被有效的收集(圖 1-3 b)。能夠符合兩者所需的即是同時減少材料厚度並增加光學捕捉效應[8]。

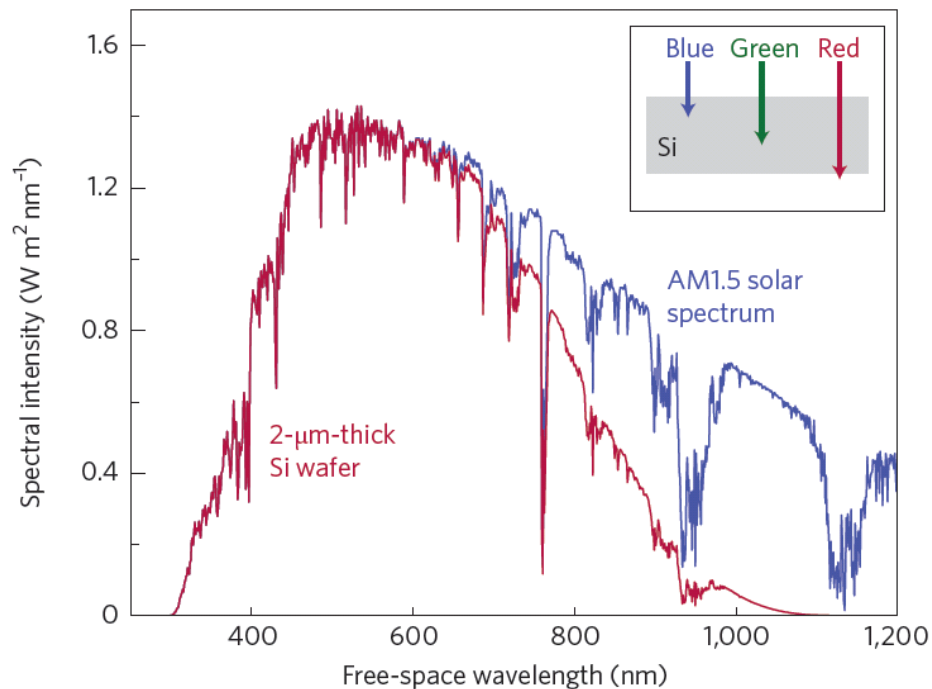


圖 1-3. AM1.5G 太陽光譜及 2 μm 矽基板吸收光譜

而表面電漿結構能夠提供至少三種增加光學吸收的機制使得在同等的光學吸收之下能夠減少我們所需的半導體材料厚度。首先，金屬奈米粒子可以作為次波長光散射結構利用前向散射以及大角度散射將入射的太陽光限制在光吸收層之中(圖 1-4 a)。第二種則是利用金屬奈米粒子在共振時產生的近場增強電場，提高周圍半導體材料的光學吸收(圖 1-4 b)。第三種，在背反射層利用金屬做一個柵狀陣列，使得未被吸收層吸收完的光，能夠經由規則的陣列，耦合成在金屬-半導體介面上橫向傳遞的表面電漿極化子(SPP)，增加光子被吸收轉換成為電子-電洞對的路徑(圖 1-4 c)。

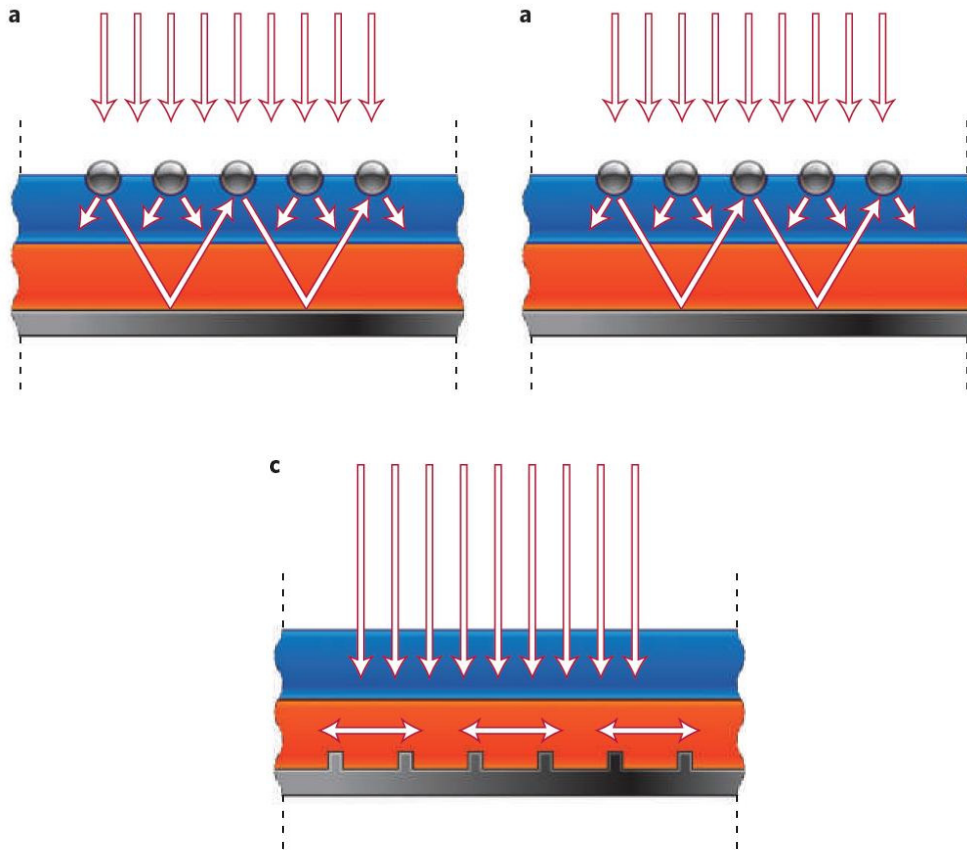


圖 1-4. 表面電漿共振在太陽能電池上的三種應用[8](a)金屬奈米粒子做為散射結構(b)表面電漿共振所產生之侷限性增強電場(c)柵狀陣列結構耦合金屬-半導體介面側向傳播表面電漿極化子

1-2-1 利用金屬奈米粒子表面電漿進行光散射

在均勻介質之中，經由粒子而散射的光，往前以及往後散射的機率基本上是相同的，但若是當金屬粒子存在於兩個介質的介面上時，此情況將會有所改變，被散射的光會以大角度朝向介電係數較高的材料中散射，而且當散射角度大於臨界角(矽-空氣介面約為 16 度)，光會完全被限制在半導體材料之中。此外，太陽能電池通常擁有金屬背反射層，未被吸收完全的光經由反射再度往電池表面行進，當要出射表面時，會再度與金屬奈米粒子作用而部分再度被散射進我們高介電質材料之中被利用，以上所造成的結果，將使光多次的在吸收材料中傳遞，有效提升等效光路徑(圖 1-5) [9][10]。

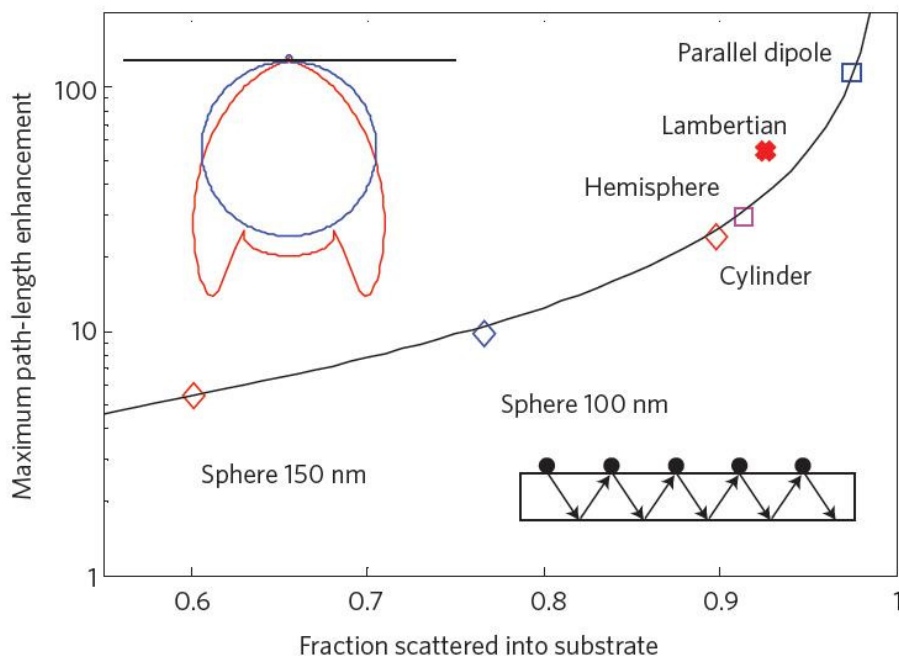


圖 1-5. 各種金屬奈米結構對等效光路徑的增益

1-2-2 金屬粒子侷限性增強電漿(LSP)增強材料光吸收

金屬粒子表面電漿共振的另一個用途，利用在共振波段下，金屬粒子周圍產生較入射電場強上幾倍的消逝場，增加周圍半導體材料的光學吸收，此奈米金屬粒子像天線一樣，將入射的太陽光以侷限性表面電漿模態儲存，並由周圍材料所

吸收。

在這幾年有相當多的例子，成功利用了侷限性的增強電場，將入射場經由近場增強效應耦合進材料中增加光學吸收，成功的提升太陽能電池的光電轉換效率。包含了在超薄有機太陽能電池中，加入 5nm 的銀奈米粒子以及利用電鍍技術鍍上銀島狀物，在異質接面有機太陽能電池上有 1.7 倍的效率增益[11]。另外在染料敏化太陽能電池中也有相似的發表[12]。另外在無機太陽能電池像是 CdSe/Si 電池[13]，利用近場效應也成功提升了電池的光電流，而在矽太陽能電池上鑲嵌金屬奈米粒子增加光吸收也有相關的成果[14]。圖 1-6 為金奈米碟在矽太陽能上的例子，可以看到在不同波段上，入射場在奈米碟及矽基板的分布，在共振波段 510nm，圖 1-6 (b)，場分布在靠近空氣奈米碟的上半部，此時光主要分布在空氣中並且大量的被金屬吸收，而在 615nm 及 700nm(圖 1-6 (c) (d))，較強的電場分布接近於矽基板，由圖 1-7 可以看到在 615nm 及 700nm 矽材料的吸收增加，而在波長 510nm 由於金屬本身共振造成強烈的吸收，使得半導體材料吸收降低。在最近，設計金屬奈米結構陣列使得共振增益波段與半導體材料吸收波段重疊的工程是發展的重點。

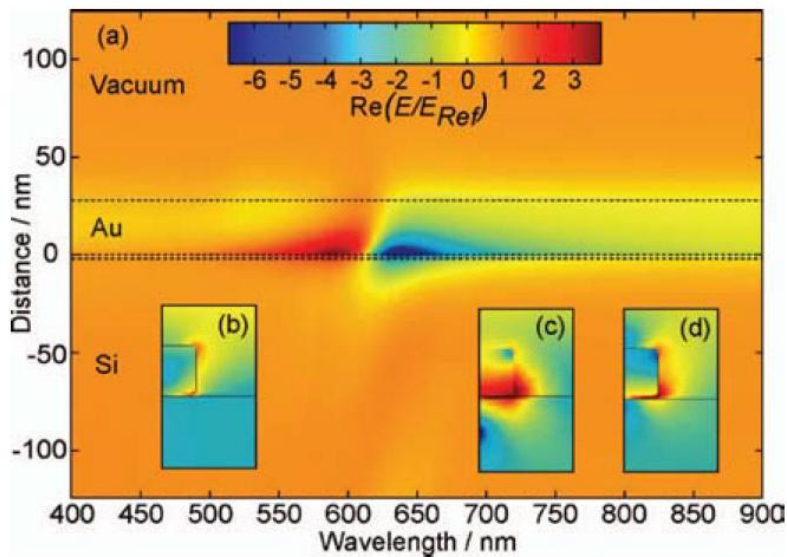


圖 1-6. (a)波長對一維金屬結構電場分布以及二微電場分布(b)510nm (c)615nm (d)700nm

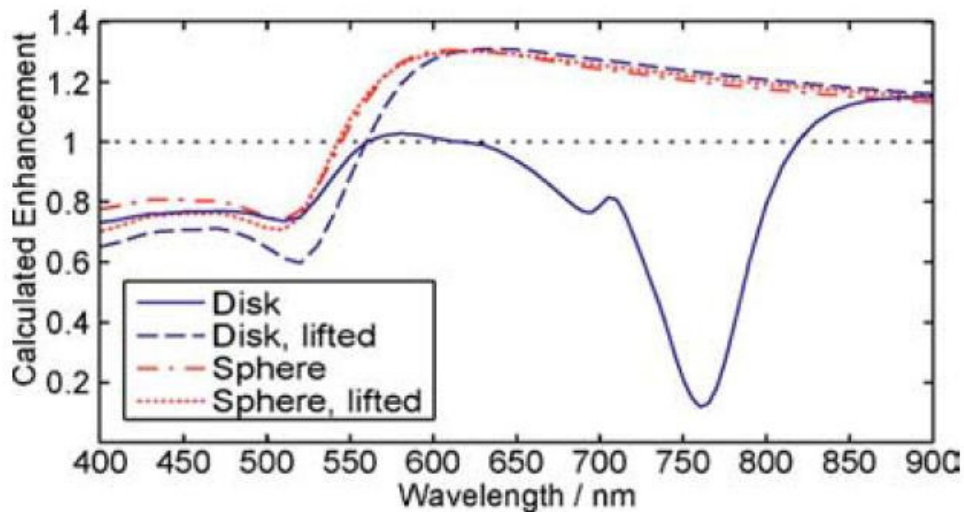


圖 1-7. 金奈米碟與金奈米球-矽以及矽表面有 1nm 氧化矽(lifted)的矽基板吸收增益

1-2-3 側向表面電漿極化子(SPP)

第三種表面電漿所產生的光捕捉效應，未被完全吸收的光被耦合成側向傳播的表面電漿極化子在金屬背反射層-半導體吸收材料介面上傳播，在共振波段上，側向傳播的消逝場會被有效率的限制在介面上沿著介面行進[8]，被半導體材料再度吸收，由於金屬背反射層是太陽能電池中常會使用的，所以此效應可以很容易地被利用。

如果半導體材料在表面電漿極化子的耦合之下，能夠比金屬背反射層有更好的吸收，能夠在表面電漿極化子產生之下有著更好的效益，圖 1-8 為矽或砷化鎵在與銀或鋁形成表面電漿極化子時的吸收比例，可以看到砷化鎵-銀在產生表面電漿極化子的波長（600nm）到砷化鎵能矽可吸收的波段（870nm）的吸收比例是相當高的，相對來說矽-銀介面中，矽的吸收比例就比較低，因為為非直接能隙材料。

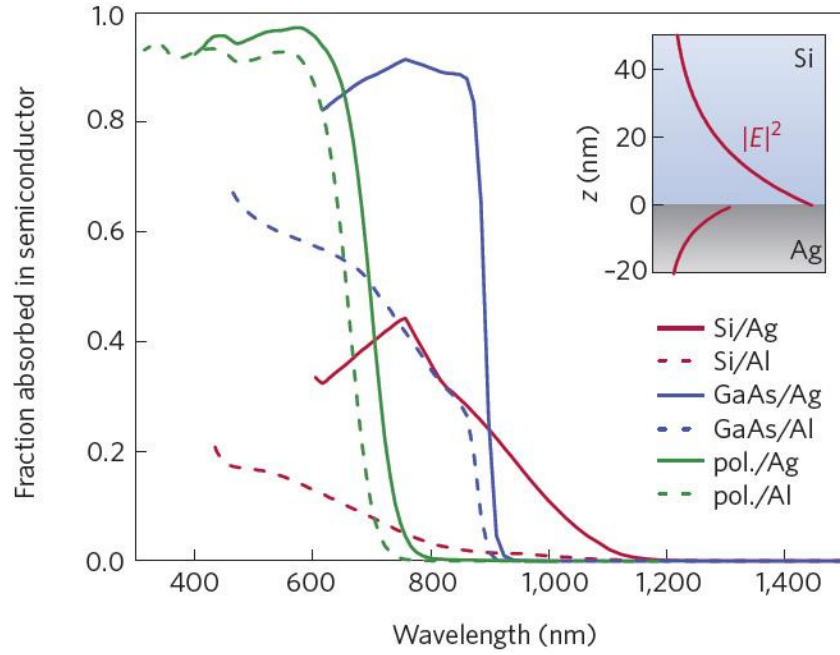


圖 1-8. 矽或砷化鎵在與銀或鋁形成表面電漿極化子時的吸收比例



1-3 研究動機

金屬表面電漿共振應用在太陽能電池上的研究近幾年快速成長，光學模擬技術也逐漸成熟，為了提升表面電漿共振效應在電池上應用的效率，進一步的光學量測以及模擬分析都是必要的。而在侷限性表面電場增強效應下，由於此效應所產生消逝場的僅分布在金屬與半導體材料表面數十奈米的尺度，並且金屬結構也遠小於波長，因為限制於光學繞射極限，如何觀測侷限在金屬表面數十奈地的表面電漿場對太陽能電池的影響，如今是一個相當重要的問題。

在本篇論文中，我們從奈米金屬結構所產生的侷限性表面電漿波增強效應著手，利用有限元素分析法(Finite element method)對各種金屬結構所產生的表面電漿共振效應進行模擬分析，進行太陽能電池及金屬結構的設計與選擇，並以金屬奈米膠體(colloid)進行金屬小球固定化(immobilization)的製程方式，呈現金屬奈米小球附著於表面無氧化矽的矽太陽能電池，主要希望能夠呈現金屬直接接觸半導體材料，預期在產生表面電漿共振的不同波段上對電池的光電流會產生壓抑或是增益的效果。同時並利用以原子力顯微鏡為基底的量測技術，量測在不同波長光照之下，由原子力顯微鏡探針在幾奈米的尺度之下，對入射光與金屬奈米結構太陽能電池表面進行固定頻率的調變，進一步看到侷限性表面電漿共振效應對太陽能光電產生的光電流影響。無孔徑近場光學顯微鏡突破光學繞射極限的特性對量測奈米尺度效應是一大優勢，此論文將以金屬奈米結構在不同波段光照之下，太陽能電池吸收的光學模擬以及光電流差異的實驗量測，觀察侷限性表面電漿共振對太陽能電池的影響。

第二章 金屬表面電漿共振

自從發現電磁波在刻有光柵的金屬表面上，會產生異常的反射光譜之後，對於介電物質與金屬介面的電磁波交互作用便一直是個讓人很感興趣的研究課題，後來首次有人提出此現象與延著金屬表面傳播的電磁波共振有密切的關係，也就是後來所謂的金屬表面電漿共振。

金屬塊材的光學反應主要是來自光隨時間與空間作週期性變化的電場與磁場對於金屬物質中的電荷所產生的影響，導致電荷密度在空間分布中的變化以及極化等效應，這些效應所產生的電磁場與光波電磁場耦合再一起，所形成的光波電磁場，必以散射、吸收、電磁波能量流等形式重新分布，表達出各種不同的光學現象。因此對於金屬內部自由電子的運動狀態，需要由一些物理模型加以描述，而 Drude 模型及微一個有效的自由電子運動模型[20]。



2-1 金屬表面電漿特性

2-1-1 Drude 模型

Drude 模型[20]中，相當重要的一個假設為自由電子與其他電子或原子之間沒有電磁交互作用，當受到外加電場作用時，電子運動遵循牛頓運動定律，除此之外，電子在運動過程中會與到原子核、晶格缺陷產生彈性碰撞而彈至其他方向，若單位時間內與原子核和碰撞的機率為 $1/\tau$ ， τ 為碰撞時間(collision time)，大小約等於電子平均自由路徑(mean free path, l)與費米速度(Fermi velocity, v_F)之比值。

考慮外力 $\vec{f}_{(t)} = -e\vec{E}_{ext}$ 作用下某一時刻 t 時，金屬自由電子平均速度為 \vec{v} 此時電子平均動量為 $\vec{p}_{(t)} = m\vec{v}$ 。假若在時刻 $t+dt$ 時平均動量為 $\vec{p}_{(t+dt)}$ ，對於沒有與原子核發生碰撞的電子，期平均動量約為 $\vec{p}_{(t)} + \vec{f}_{(t)}dt$ ，對於與原子核碰撞的電子，

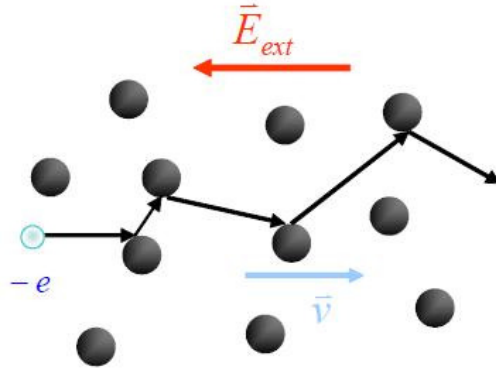


圖2-1. 外加電場下，Drude模型中金屬電子運動示意圖(參考自*N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, "Solid State Physics", page 6.*)

經彈性碰撞後可以被散射至任何方向，使得動量在碰撞後平均為零，所以在 $t+dt$ 時刻的平均動量為 $\bar{f}(t)dt$ ，即只有外力所造成的動量變化，而由 Drude 模型可知，在 dt 時間內電子發生碰撞機率為 dt/τ ，因此在 $t+dt$ 時間內電子的平均動量可表示為

$$\bar{p}(t+dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)(\bar{p}(t) + \bar{f}(t)dt) + \frac{dt}{\tau} \bar{f}(t)dt \quad (1-1)$$

當時距 dt 趨近於無限小的時候，式(1-1)可以改寫成

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \bar{p}(t) + \bar{f}(t) \quad (1-2)$$

式(1-2)即為 Drude 模型下，金屬電子受外加電場作用時所滿足的運動方程式。利用電流密度以及動量關係式，可以改寫為

$$\frac{d\bar{J}}{dt} + \frac{1}{\tau} \bar{J} = \frac{Ne^2}{m} \bar{E}_{ext} \quad (1-3)$$

當外加磁場為零時，式(1-3)可得 $\bar{J} = \bar{J}_0 e^{-t/\tau}$ 瞬變電流(Transient Current)，此電流在衰減很快，對金屬本身性質不造成影響。

當外加靜電場時，由於電場不隨時間變化，所以產生的電流密度也是不隨時間變化的靜電流，可以得到 $\bar{J} = (Ne^2\tau/m)\bar{E}_{ext}$ ，可以看到 $\sigma_0 = Ne^2\tau/m$ ，即為歐姆定律之靜電導率(Static Conductivity)。

若考慮外加電場隨時間做簡諧振盪時，即 $\vec{E}_{ext} = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ ，自由電子之運動也將隨者時間做簡諧振盪之電流密度。

$$\vec{J} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau} \vec{E}_{ext} = \sigma(\omega)\vec{E}_{ext} \quad (1-4)$$

其中 $\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}$ 為自由電子對外加電場產生的電導率，說明了金屬自由電子的電導率會因為電磁場頻率的不同而改變。除了自由電子，束縛電子對電磁波的反應就如同介電物質一般，會產生極化效應，假如束縛電子在電場作用下偏離正電荷中心 \vec{r} ，相對產生的電極化強度 $P = N_b(-e)\vec{r}$ ， N_b 為束縛電子密度，電極化強度可視為一種電流密度 \vec{J}_b 。

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = N_b(-e)\frac{d\vec{r}}{dt} = N_b(-e)\vec{v}_b = \vec{J}_b \quad (1-5)$$

反過來，在隨時間震盪的自由電子產生的電流密度也可以視為一種時間變化的電極化強度。

若外加電場隨時間作角頻率之諧波震盪，式(2-4)可以改成

$$\vec{J} = \frac{\sigma(\omega)}{-i\omega} \frac{\partial \vec{E}_{ext}}{\partial t} \quad (1-6)$$

可定義出自由電子形成的極化強度

$$\vec{P} = -\frac{Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega^2 + i\omega\gamma_D)} \vec{E}_{ext} \quad (1-7)$$

其中 $\gamma_D = \tau^{-1}$ 為 Drude 模型描述自由電子之碰撞頻率(Collision Frequency)，從式(1-7)可以看出，在 γ_D 很小或外加電磁波頻率遠大於電子碰撞頻率時，金屬中自由電子所形成的隨時間震盪之電極化向量會與外加電場相反，並且在電磁波頻率不是很大的情況下，式(1-7)所產生的感應電場幾乎與外加電場相同，結果造成金屬內部電場總和為零，電磁場能量完全被排斥出來，使電磁波無法穿透到金屬內部，這一現象為金屬對電磁波的屏蔽效應，也表示表面電漿共振模態也只存在金屬表面。

利用電位移(electric displacement, D)及磁感應(magnetic induction, B)的公式結合式(1-7)可以得到電磁波作用下金屬內部自由電子所反應的介電系數。

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} \quad (1-8)$$

其中 $\omega_p = (Ne^2/m \epsilon_0)^{1/2}$ ，此即為塊材金屬之電漿共振頻率。

在滿足某種條件之，自由電子將會沿著電場方向產生振盪的集體運動，造成電子密度的空間分布會隨時間的變化形成一種縱波型式的振盪，這種集體運動極為金屬中自由電子之體積電漿振盪。

2-2 侷限性表面電漿共振

金屬表面電漿共振依照特性及結構的不同，可以分為表面電漿子共振(Surface plasmon polariton, SPP)以及侷限性表面電漿共振(Localized surface plasmon)。在金屬平板上，表面電漿子可沿著金屬表面傳播，然而若是金屬為有限大小的奈米結構或金屬表面有奈米結構時，表面電漿共振會在微小金屬結構的表面附近傳遞，並因為依有限大小之金屬結構，能夠傳遞的介面只限於金屬表面，也就是被限制在奈米結構表面，如此的表面電漿共振被稱為侷限性表面電漿共振。由於侷限性表面電漿被限制在一個微小區域，所以其電場強度有侷域性增強的效果。

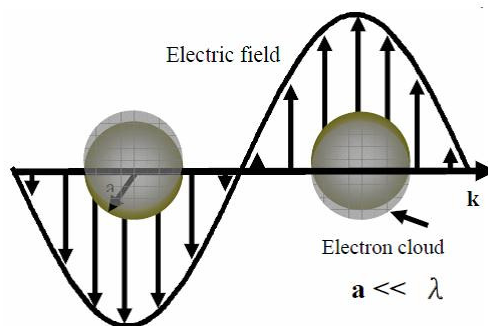


圖 2-2. 金屬奈米球受外加電場作用示意圖

討論一個半徑(R)遠小於入射波長的金屬球其侷限性表面電漿共振的模態，其內部與外部的電場分別近似為(\vec{E}_I 、 \vec{E}_O)

$$\vec{E}_I = -\nabla[AY_{lm(\theta,\phi)}r^l], \text{ if } r < R \quad (1-9)$$

$$\vec{E}_O = -\nabla[BY_{lm(\theta,\phi)}r^{-(l+1)}], \text{ if } r > R$$

其中 A,B 為待定係數，l 與 m 是為整數， $Y_{lm(\theta,\phi)}$ 為球階函數(Spherical harmonic function)，假設球為金屬外部為介電質，從式中可以看到，在徑向方向上，共振模態之電場強度 $|\vec{E}_I| \propto r^{l-1}$ 而 $|\vec{E}_O| \propto r^{-l}$ ，此結構的共振模態的電場大部分集中在金屬表面附近，是一種表面共振形式。r<R 的金屬區域，介電質係數以前述 Drude 模型所得之 $\epsilon_2(\omega)$ ，而 r>R 區域為介電係數 ϵ_1 介電物質，由邊界條件 r=R 連續，可得到：

$$AR^l = BR^{-(l+1)} \quad (1-10)$$

$$\epsilon_2(\omega)lAR^{(l-1)} = -\epsilon_1(l+1)BR^{-(l+2)}$$

式(1-10)若要不為零的解，則金屬介電係數必須滿足 $\epsilon_2(\omega) = -(\frac{l+1}{l})\epsilon_1$ ，這就是金屬奈米球達成表面電漿共振的條件，對應到的共振頻率為

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+(1+1/l)\epsilon_1}}。$$

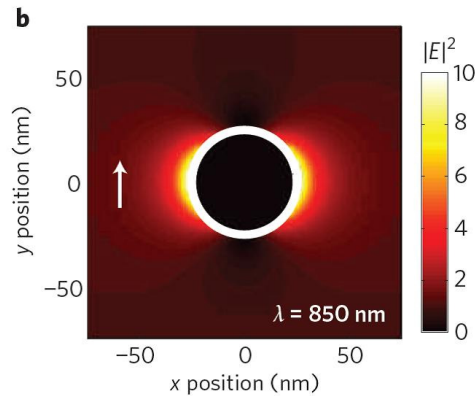


圖 2-3. 奈米球所顯示的近場表面電漿共振場圖

第三章 侷限性表面電漿結構光性模擬設計

為了分析以及製作之後量測所使用的金屬奈米結構太陽能電池，本章我們利用有限原素分析法(Finite element method)對不同幾何形狀以及大小的金屬奈米結構進行模擬。

3-1 不同結構侷限表面電漿場

當表面電漿共振發生時，材料會有最強的散射以及吸收，我們這邊以吸收頻譜為基準，來判斷共振波段。首先，我們對於不同幾何形狀的奈米金結構進行光學模擬，分別是高 50nm 直徑 100nm 的金圓柱、直徑 100nm 的金小球以及長軸 100nm、直徑(短軸)50nm 的棒狀結構，模擬的結構分為四層，由上而下分別為最上層的空氣完美匹配吸收層(Perfect match layer, PML)、空氣介質、矽材料層、最下層的矽材料完美匹配吸收層(Perfect match layer, PML)，中間各放上三種不同的金奈米結構，周圍邊界與入射電場垂直的平面設定為完美電導體邊界條件($E=0$)，與磁場垂直的邊界設定為完美磁導體邊界條件($B=0$)，此為一個單位模擬區域如圖 3-1 所示。

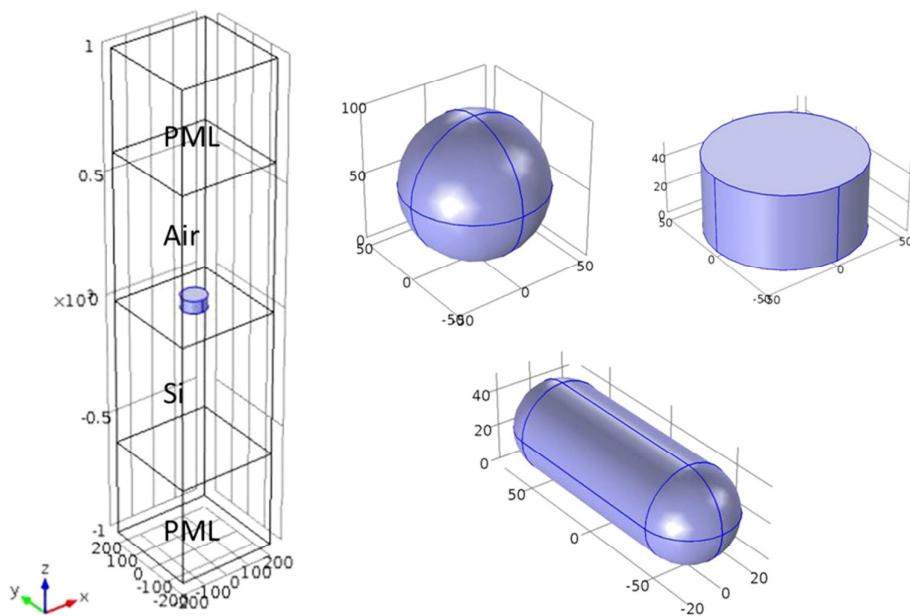


圖 3-1. 單位模擬結構以及奈米球、奈米圓柱、奈米棒狀結構

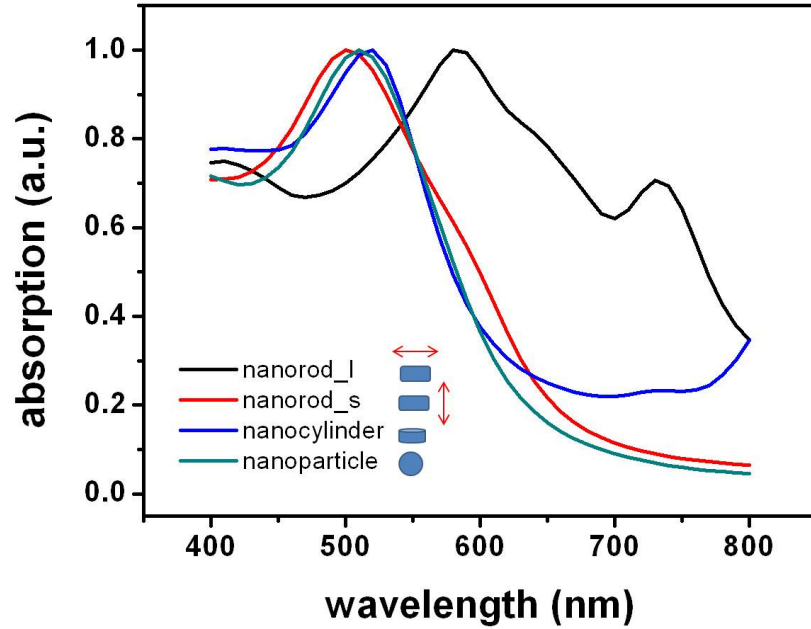


圖 3-2. 奈米球、奈米圓柱以及奈米棒狀結構吸收頻譜，紅色箭頭代表偏振方向

圖 3-2 為三種結構在吸收頻譜上的變化，由於奈米圓柱以及奈米球對於垂直入射光的偏振方向來講，擁有一個方向同性的幾何特性，所以偏振方向改變並不會影響吸收頻譜，奈米金小球大約落在 530nm，而奈米圓柱大約在 500nm 左右。奈米棒狀結構由於在結構上有長短軸的差異，偏振方向會影響吸收頻譜，在這邊以長軸短軸兩個互相垂直的方向為準，圖中紅色箭頭代表偏振方向，當偏振光平行於短軸時，相當於看到類似圓的截面，所以共振波段類似於直徑 50nm 的金小球落在 500 nm 左右，而長軸方向因為幾何結構比較複雜，可以看到產生了兩個峰值分別在 580nm 以及 740nm。

再來觀察當奈米結構與矽基板接觸後，表面電漿共振的電場分布，圖 3-3 是模擬模型中 x-z 截面跟 x-y 截面的電場分布，光源波長分別是 530nm (奈米球)、510nm (奈米圓柱) 的共振波長，在水平截面上電場分布類似且平行於入射光偏振方向因為在平面上兩者看起來皆為圓形，而奈米圓柱的電場強度約為奈米小球的 1.5 倍，原因可從 x-z 平面觀察到。在 x-z 平面的電場分布上，侷限性表面電漿

場幾乎是很平均的分散在小球的表面並且傳遞到與矽基板接觸的部分，奈米圓柱的電場分布，由於在 $x-z$ 平面上，圓柱截面為一個長方形，通常表面電漿場容易侷限在結構曲率最大的地方亦為最尖銳的邊角，可以看到圖 3-3(d)的電場增強出現在長方形截面的邊角。

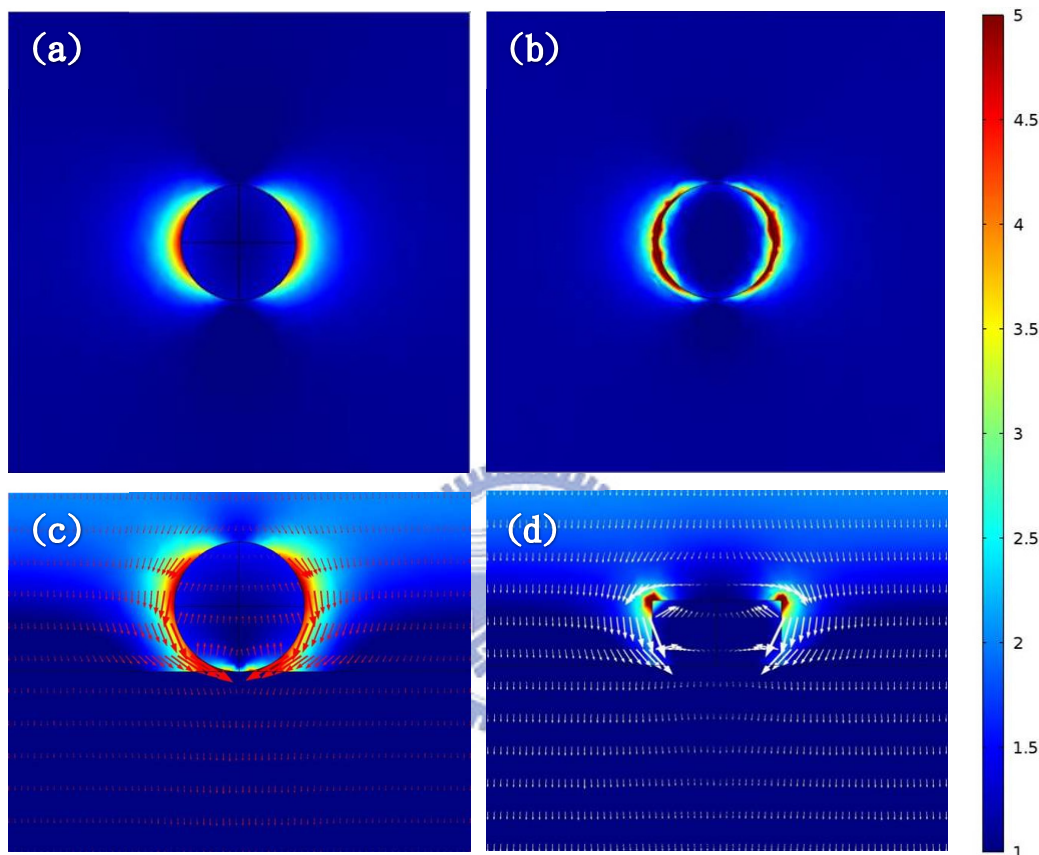


圖 3-3. $x-y$ 截面電場分布(a)奈米金小球，波長 530nm(b)奈米金圓柱，波長 510nm。
 $x-z$ 截面電場分布(c)奈米金小球，波長 530nm (d)奈米金圓柱，波長 510nm

而棒狀結構我們分別以平行長軸的極化方向以及垂直長軸的極化方向，波長分別為 580nm 以及 500nm，相較於前述奈米小球以及奈米圓柱的結構，由於奈米棒狀結構在長軸方向結構大小上較大，所以侷限性表面電場分布較廣，而強度較弱，且對入射光極化方向相當敏感。以作為元件上做觀測表面電漿共振，我們認為金奈米小球是比較適合進行近場調變電流量測的結構以及結構簡單較容易分析，所以本研究量測元件我們將以金奈米小球結構矽太陽能電池做量測。

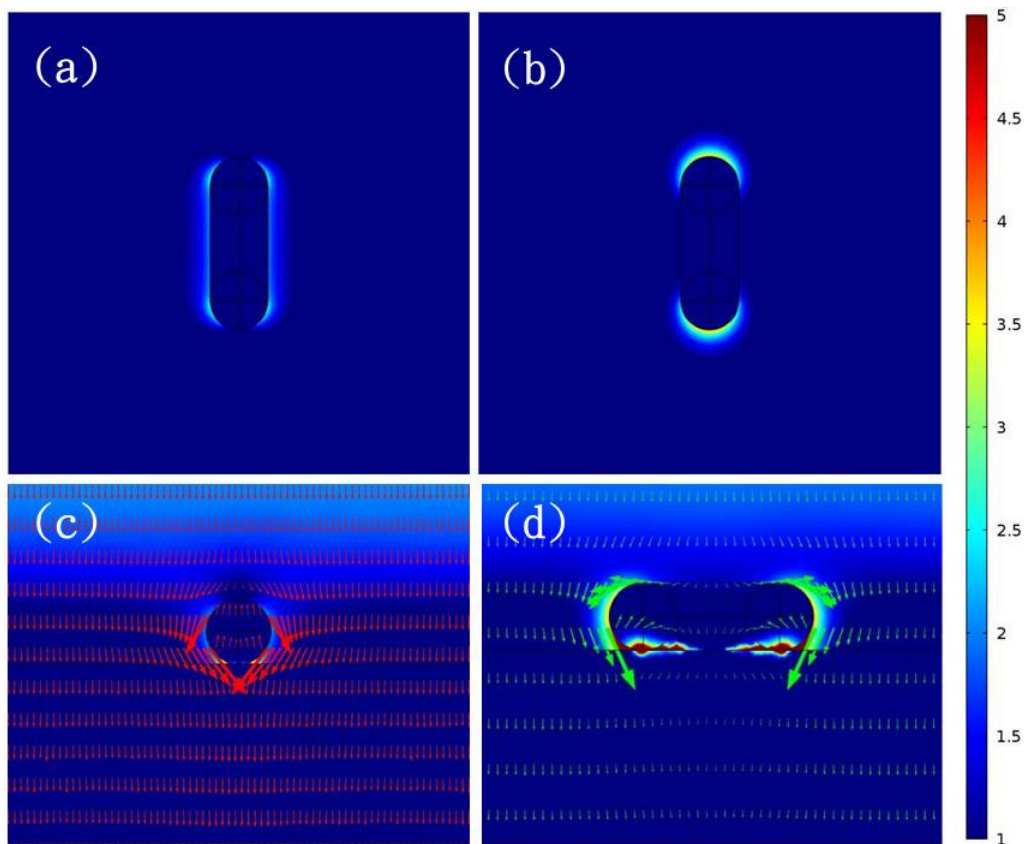


圖 3-4. x-y 截面電場分布(a)x-polarized 波長 500nm(b)y-polarized 波長 580nm，
x-z 截面電場分布(c)x-polarized 波長 500nm(d)y-polarized 波長 580nm

3-2 尺寸對粒子共振特性影響

為了確認在尺度上的變化是否造成共振波段上有極大的差異，先對市面上販售金屬球膠體溶液進行共振波段的模擬，圖 3-5 為直徑 20, 40, 60, 80, 100nm 的金小球在水中，對吸收最大值做歸一化的吸收頻譜，可以看到當直徑變大時吸收最強的波段往長波長移動。

而實際在元件上，因為周圍介質為空氣而部分為矽基板，所以紅移現象影響不明顯，共振波長大約都在 530nm 左右(圖 3-6)，本次實驗以 100nm 的金奈米小球作為元件實際製作的大小。

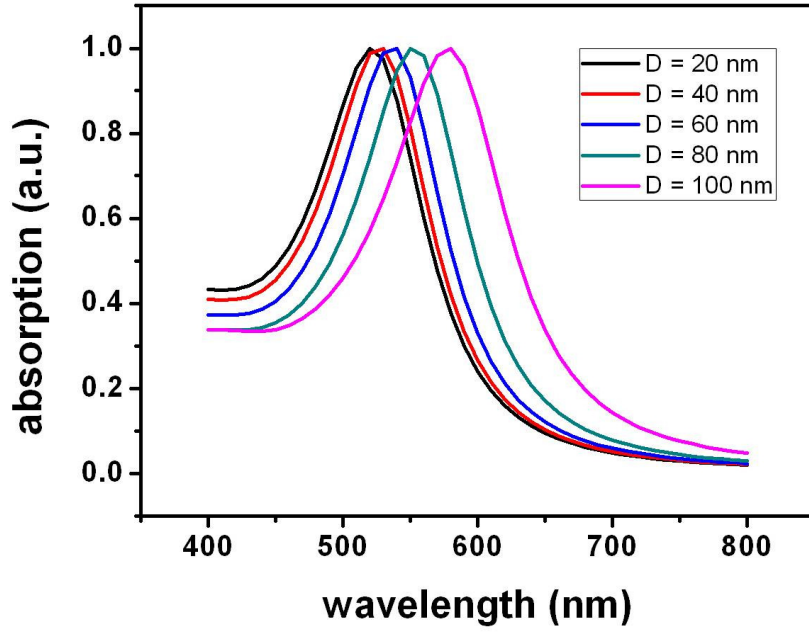


圖 3-5. 在水中不同直徑大小的金奈米球吸收頻譜

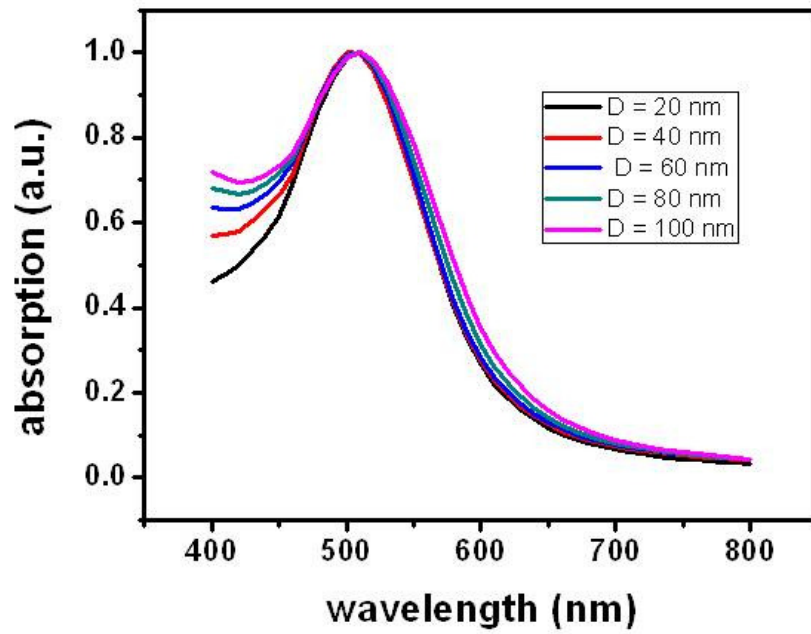


圖 3-6. 在矽基板之上不同直徑大小的金奈米球吸收頻譜

3-3 金奈米球對半導體材料吸收影響

為了探討當金屬奈米粒子產生侷限性表面電漿共振時，所造成的遠場散射效應以及近場侷限性增強電場對半導體材料吸收的影響，我們以直徑 100nm 的金小球為主，利用有限元素分析法，進行半導體材料吸收響應的模擬。

當矽基板上有奈米粒子時，矽材料的吸收在各波段會產生不同得響應，大致上可以分為兩個部分，在 550nm 以上比原本還要增加的光學吸收，以及 550nm 以下，金屬奈米粒子表面電漿共振效應所造成的吸收減少。

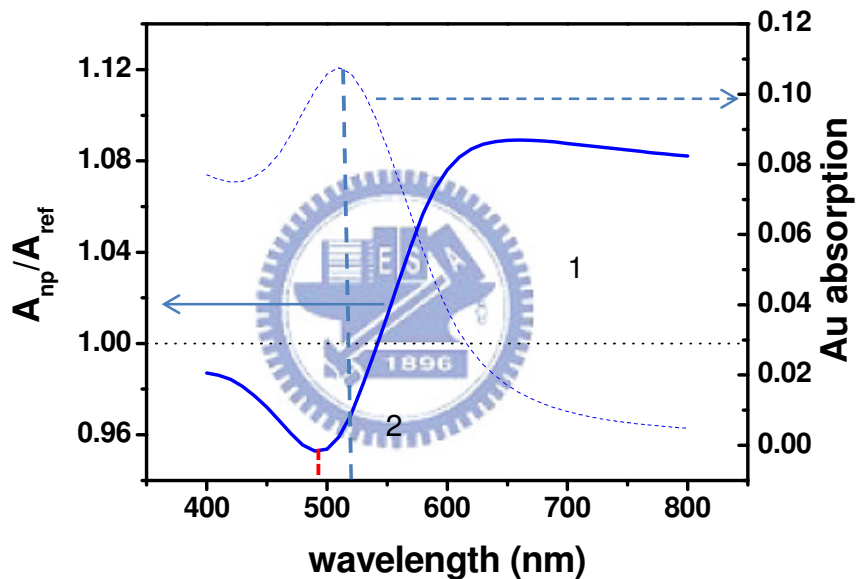


圖 3-7. 100nm 金奈米粒子的吸收以及矽材料吸收響應

此時，金屬表面電漿共振所產生的主要效應為電漿子散射的結果以及金屬粒子本身的吸收，其中金屬結構的出現本身就對於入射光有一定的損耗，最強的地方約在波長 520nm，但是金屬所造成最強光損耗的波長並沒有對應到矽材料吸收最差的波段，造成這樣波段上的差異，就是與被金屬奈米粒子產生散射場特性有關。當金屬奈米粒子出現在兩個不同材料的介面上時，被散射的光，會偏向介電系數較大的材料中進行散射，增加進入到矽基板中的光能量，從圖 3-8 可以看到，

電漿散射效應造成在矽材料中有較強的電場分布，而因為波長的改變，散射效應也會有所改變，導致個波段上散射場並不是在整個波段上對矽材料的光學吸收都是有益的。

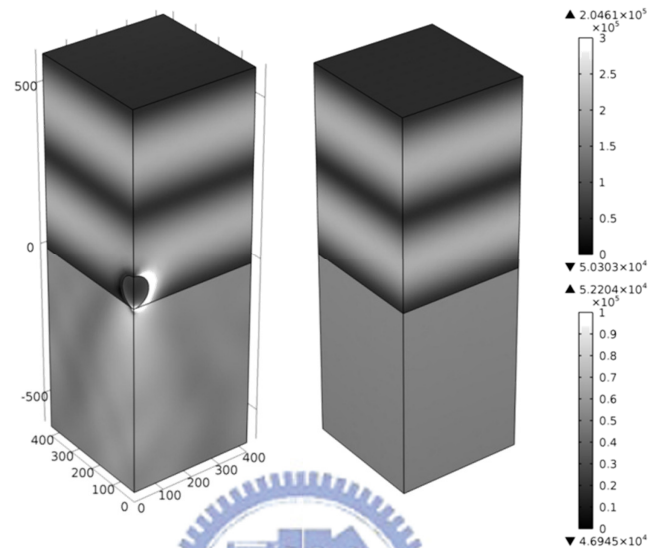
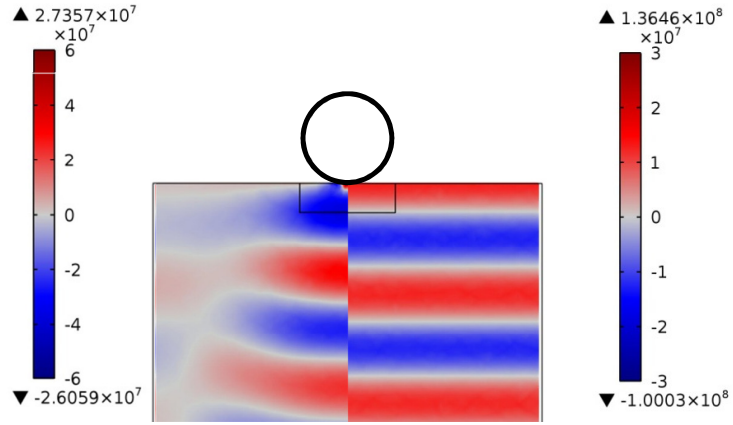
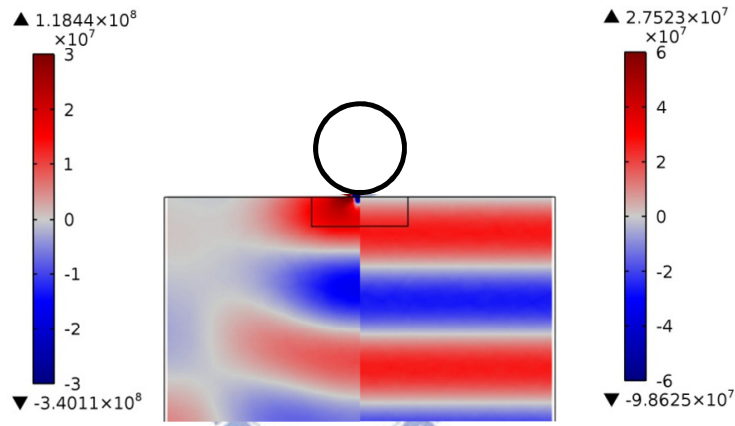


圖 3-8. 電場分布圖 (左)100nm 金奈米粒子在矽基板上 (右)矽基板

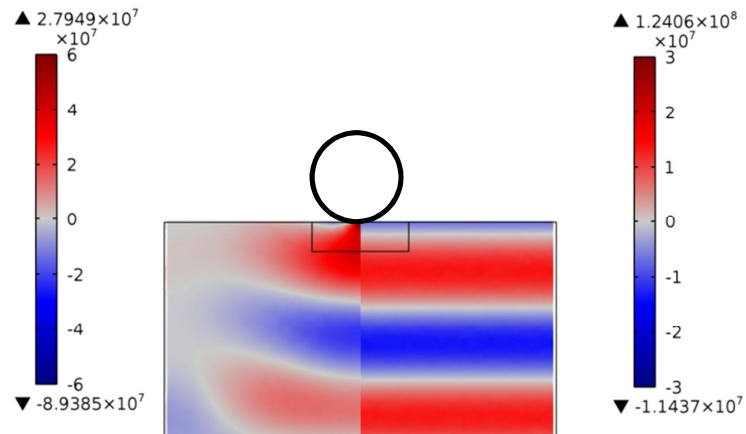
表面電漿散射效應在不同波長時所造成的效應，可以從粒子散射場與直接穿透場的分布與關係中判斷，我們將電場分布，分離成被粒子散射的散射場 (scattered field) 以及沒有被散射的部分 (transmitted field)，圖 3-9 分別是波長 500、575、600nm 時的散射場與穿透場的比較，可以看出在波長為 500nm 時，散射場與穿透場之間存在著一不為零的相位差，導致分布在矽材料中的電場會產生部分破壞性干涉，減低電場強度，導致材料吸收減少，隨著波長的提升波長 575nm、600nm 時，相位差逐漸減小，在 600nm 時幾乎為同向位，產生最強的建設性干涉，此時散射場增加的材料吸收效果最好，此相位關係，導致了在不同波長下，表面電漿共振所造成矽材料吸收的改變有所不同，根據相位差的大小，造成在吸收響應上的差異，模擬中所表現的，就是圖 3-7 中，從波長 600nm 一直到波長 500nm 的那一段吸收急遽減少的原因。



波長 500nm



波長 575nm



波長 600nm

圖 3-9. 波長 500、575、600nm 電場分布 (左)scattered field(右)transmitted field

接下來為了探討侷限性表面電漿共振近場增強電場是否對鄰近的半導體材料吸收有影響，我們以直徑 100nm 的金小球為主，做了半導體材料吸收得比較，主要計算吸收的區域分為兩種(圖 3-7)，右邊是整個模擬區域矽基板的部分用來觀測金粒子對整體吸收的影響，左邊僅對與侷限性表面電漿共振場相鄰的矽材料部份做吸收計算，分別與沒有金粒子存在的時候的情況做比較。

圖 3-11 為兩部分計算吸收最後在與沒有金粒子所計算出來的做比較，先看整體矽材料的吸收增益因子，大約在波長大於 550nm 之後的波段，有大於 1 的增益因子小於 550nm 時，吸收會降低，而若僅僅對貼近金粒子也就是侷限性表面電漿場作用最強的矽材料做積分，在全波段上都有大於 1 的增益因子，可以初步推斷，金粒子周圍產生的侷限性表面電漿場，對於鄰近的材料吸收有所幫助，而最大的增益產生在波段約為 580nm 的時候。

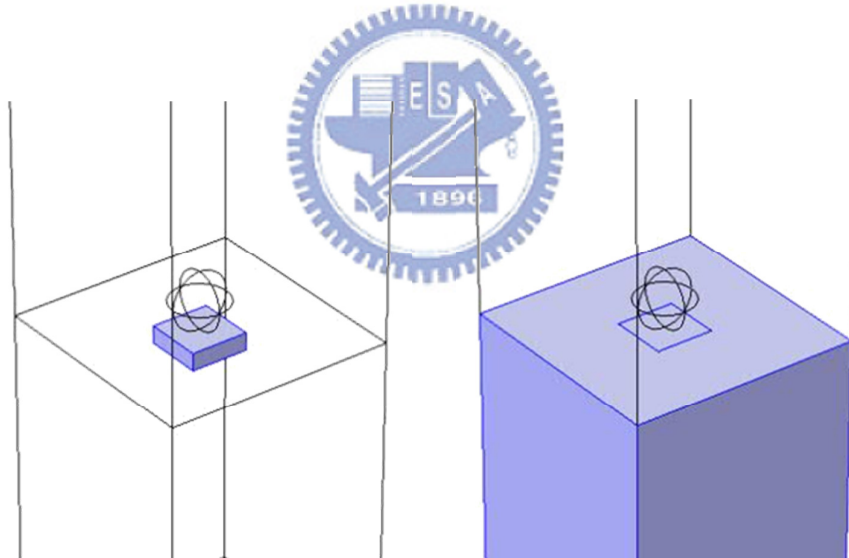


圖 3-10. 吸收計算結構設定，紫色區域為積分區分別為與金小球緊鄰的 100nm*100nm*30nm 的矽材料、以及模擬中整塊矽材料 400nm*400nm*800nm

在實際元件上，即使清理了表面氧化物，還是會有很薄的本徵氧化物，大約數奈米，模擬中我們在矽材料表面加上一層 10nm 的氧化矽進行模擬，結果如圖 3-12，增益頻譜的分布跟比起表面沒有氧化矽時是差不多的，而僅針對靠近表面

電漿場的矽材料吸收上發現，有些微的降低，可能是因為 10nm 的氧化層，分離了部分侷限性表面電漿場對矽材料的接觸，導致作用在鄰近矽材料的電場減弱，而導致增益不如原本的高。

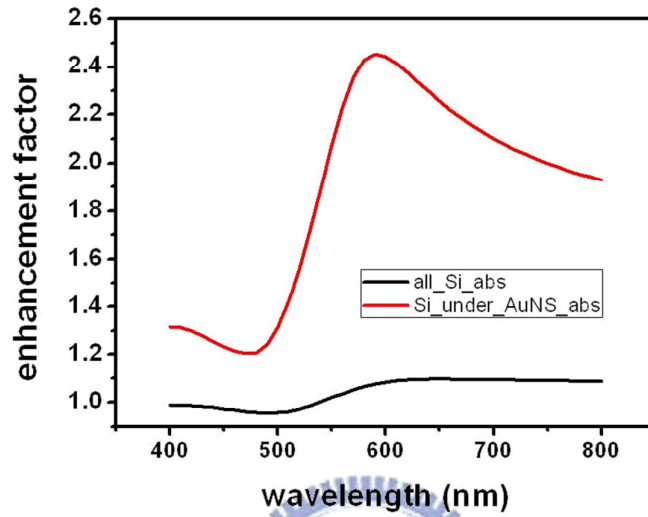


圖 3-11. 矽基板吸收以及區域性矽材料吸收的增益因子

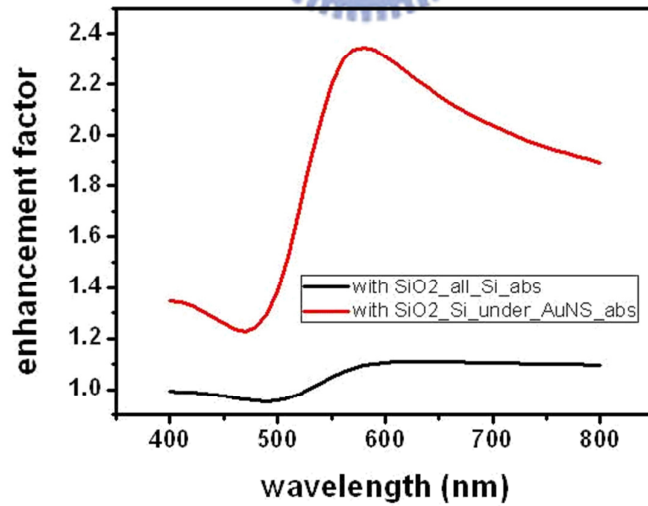


圖 3-12. 金粒子與矽之間有 10nm 的氧化矽時，矽基板吸收以及區域性矽材料吸收的增益因子

以上分析結果說明了，金奈米粒子的侷限性表面電漿共振效應在矽太陽能電池上所造成的吸收增益效果，此部分也會反應在之後實際製作元件的結果(圖 4-20)。最後我們將金奈米粒子造成的吸收差異，經由乘上太陽光 AM1.5G 頻譜，針對波長 400-800nm 計算太陽能電池短路電流的增益，可以將原本平板矽太陽能電池的短路電流從 16.355(mA/cm²)提升到 17.098(mA/cm²)，可以產生 4.54%的增益效果(表 3-1)。

$$J_{sc} = \frac{e}{hc} \int \lambda * IQE(\lambda) * A(\lambda) * I(\lambda)_{AM1.5G} d\lambda \quad (3-1)$$

	Without AuNP	With 100nm AuNP	enhancement
J _{sc} (mA/cm ²)	16.355	17.098	4.54%

表 3-1. 材料吸收換算太陽能電池短路電流增益比較表



第四章 元件製作及近場光學量測

奈米科技在近年來可以成為研究中心之一，主要是因為許多材料在奈米尺度之下會產生許多與塊材不同的特性，金屬表面電漿共振為其中之一，另外一方面，因為奈米結構製程技術趨於成熟，各種不同形狀的奈米結構得以被製程、實現。在藉由突破光學繞射極限的無孔徑近場光學量測方法，對元件進行量測分析。此章會先介紹各種金屬奈米結構製程方法以及我們這次所使用在太陽能電池上金屬奈米結構的製程，進一步提出近場量測實驗的架設以及結果。

4-1 金屬奈米結構製作文獻回顧

金屬奈米結構的製程方式有許多種，這裡針對某幾種做介紹（一）奈米小球微影製程（二）高溫快速退火製程（三）電子束微影製程 以及這次所使用的（四）化學合成金奈米粒子。

（一）奈米小球微影製程[15]

主要是利用不同直徑大小聚苯乙烯小球，旋轉塗布在基板表面，做完之後製成的遮罩，再度上材料，圖 4-1(a)為標準奈米小球製程流程圖，先在表面上旋塗想要之大小聚苯乙烯小球形成最密堆積，在熱蒸鍍上金屬，金屬就會在小球與小球之間，藉由球與球的空隙形成規則排列的奈米結構，再利用丙酮清洗掉表面奈米小球，形成奈米結構，若再經由熱退火，可以使結構趨近於球形島狀，結果如圖 4-2。

圖 4-1(b)則是在奈米小球微影標準製程中，在旋塗完奈米小球之後加上一道反應式離子蝕刻(reactive ion etching, RIE)，藉由反應式離子蝕刻的程度，可以控制奈米小球以及製作出來的金屬奈米結構的尺寸，若蝕刻程度較高，亦可以形成網狀的奈米金屬洞的結構，結果如圖 4-3。

此製程好處是可以產生規則排列的奈米結構，並可以大面積製作，但小球排列整齊是一個很重要的關鍵。

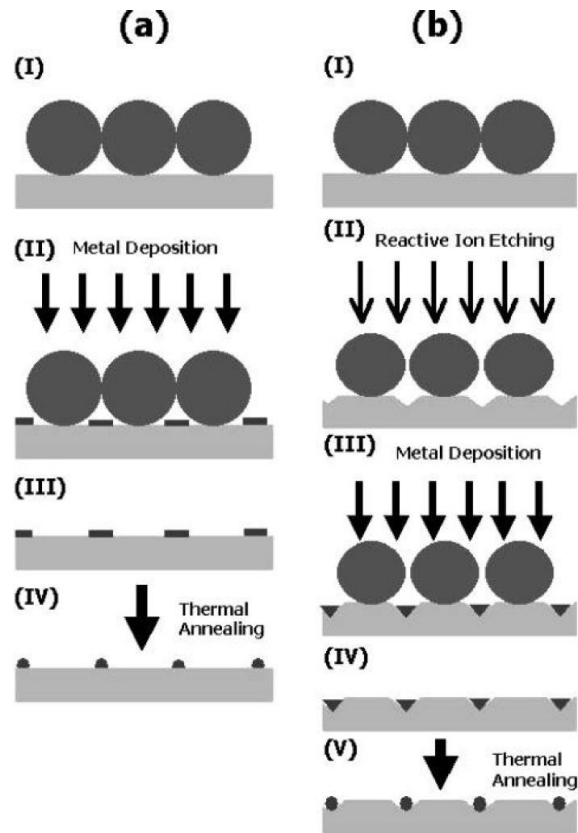


圖 4-1. (a)奈米小球微影標準製程(b)奈米小球+RIE 蝕刻製程

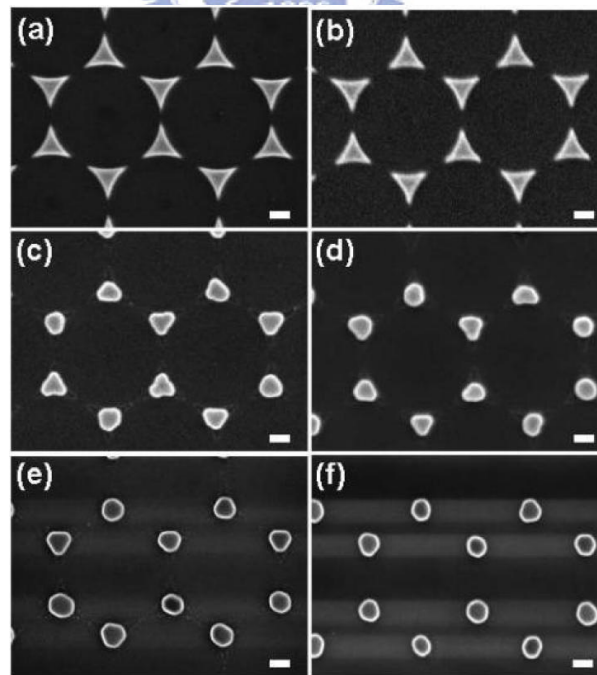


圖 4-2. SEM (a)未退火的金奈米結構以及退火溫度(b)200(c)325(d)451(e)700

(f)930 度。圖中比例尺為 200nm

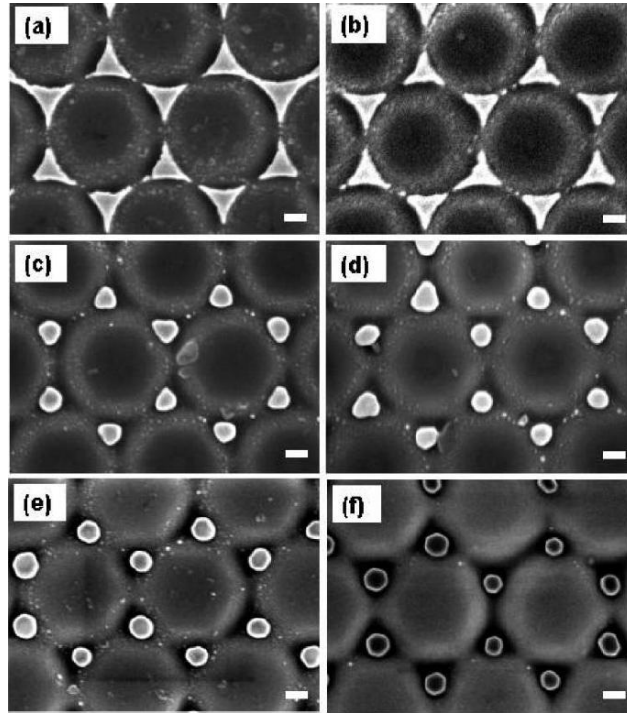


圖 4-3. SEM (a)RIE 6 分鐘未退火的金奈米結構以及退火溫度(b)200 (c)325 (d)451 (e)700 (f)930 度。圖中比例尺為 200nm

(二) 高溫快速退火製程[16]

高溫退火製備金奈米粒子的過程，是在基板上鍍超薄的金屬薄膜，藉由超薄金屬薄膜會因厚度不夠而產生沒有完全成膜的情況(圖 4-4)，可以觀察到薄膜間是有裂痕的，並未完全成膜，載此情況下經由高溫爐管退火，即可製備出不需要化學界面活性劑的金奈米粒子(圖 4-5)，而是利用加熱之下表面張力需趨近於穩定，則原本的島型不規則狀金屬會慢慢轉變成半球型。

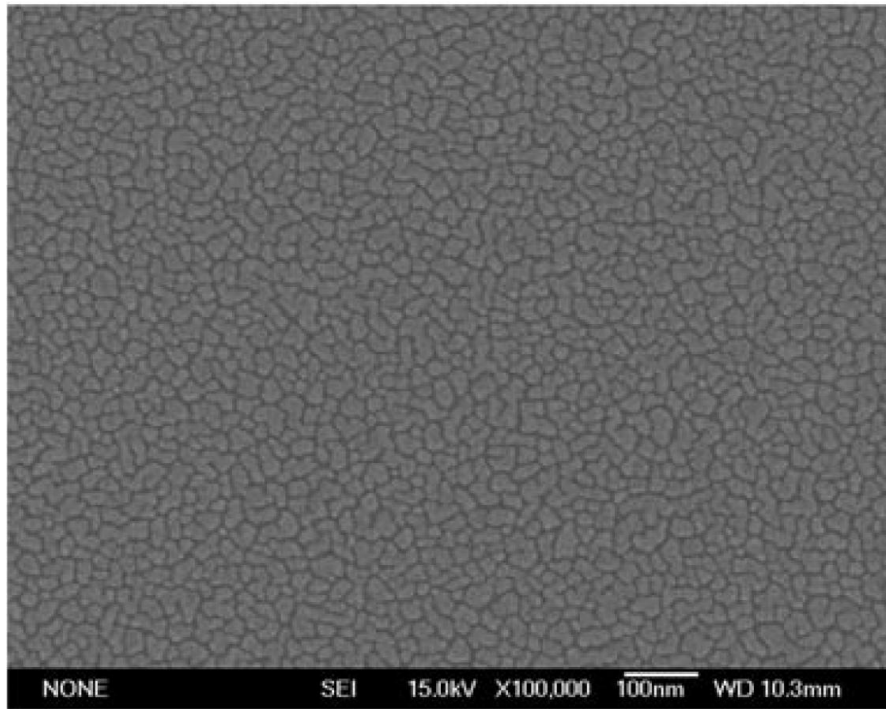


圖 4-4. 7nm 金薄膜未成膜狀態

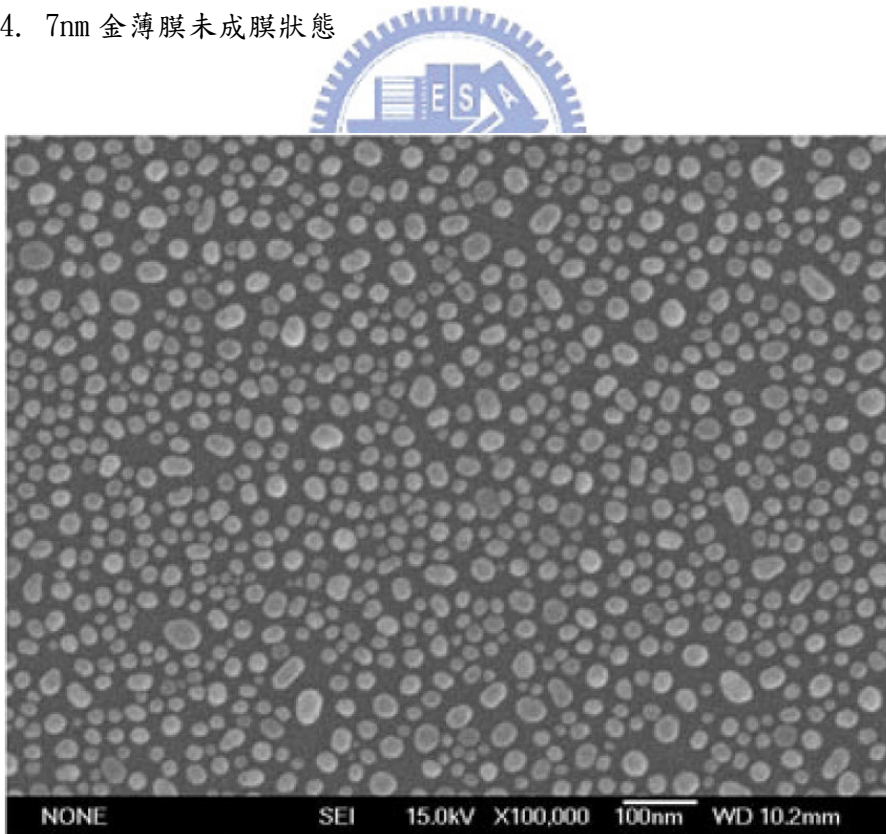


圖 4-5. 7nm 金薄膜經由 600 度一分鐘高溫退火後形成金奈米粒子

(三)電子束微影製程[17]

電子束微影是利用電子束寫出我們想要的圖形，藉由電子束的高解析度以及遮罩的圖形反轉可以製作出各式各樣的奈米結構，基本製成如圖 4-6，首先在基板上旋塗電子束微影用的光阻材料，經由電子束微影，寫出我們想要的圖形，再用氧電漿清理表面殘留物，接著熱蒸鍍上我們想要的材料，最後經由浸泡丙酮，做光阻的剝離程序，就會留下原本我們電子束寫出的圖形，電子束微影通常面積不大且耗時較長較麻煩，但可以任意寫出想要的圖形或結構，並且規則排列。

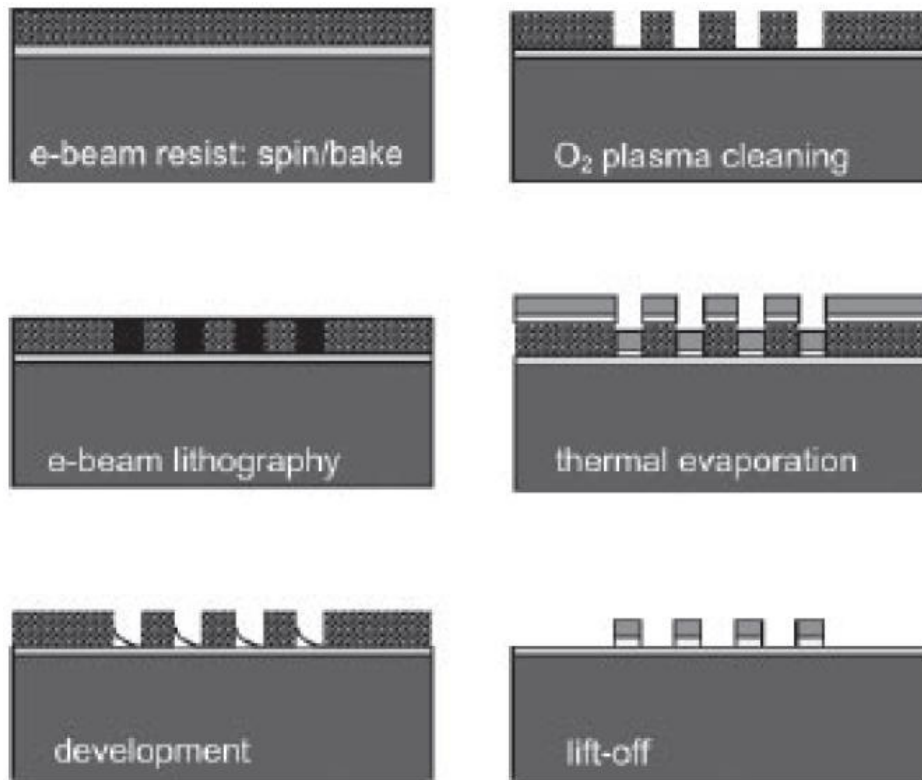


圖 4-6. 電子束微影製程流程圖

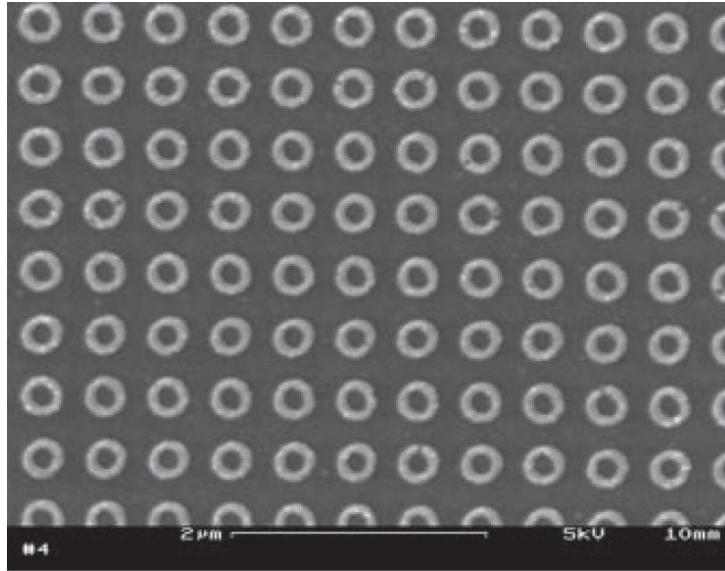


圖 4-7. 銀奈米環陣列

(四)化學合成金奈米粒子

金屬奈米粒子的製備方法大致分為兩種，一種是以塊材再分解的方式做產生，另一種是利用離子或分子當作前驅物而生成金屬原子，之後進行聚集而形成的金屬粒子。而以後者化學合成的方法，能產生較為一致大小的金屬粒子且顆粒可以較小，所以目前金屬奈米粒子的製備是以化學合成方法為大宗，而眾多的化學合成法又以濕式化學合成法為普遍。

濕式化學法是利用溶液中進行氧化還原反應製作奈米粒子，並在反應劑中添加適當及適量的保護劑抑制粒子的聚集，確保生成的奈米粒子的尺寸以及分布，濕式化學方法很多，其中化學還原法最常被使用，原理是利用添加還原劑還原金屬離子，並可利用還原劑、溶劑以及保育容易的不同，製作出不同型態的奈米金屬粒子。

本次所使用之金奈米粒子是利用檸檬酸還原法製程，檸檬酸還原法是利用檸檬酸鈉當作還原劑跟保護劑，再加熱環境下， HAuCl_4 中的 Au^{3+} 的離子還原成 Au 的金原子，經由檸檬酸鈉的保護過程，不容易與其他離子產生聚集，而與其他原子形成金奈米粒子。

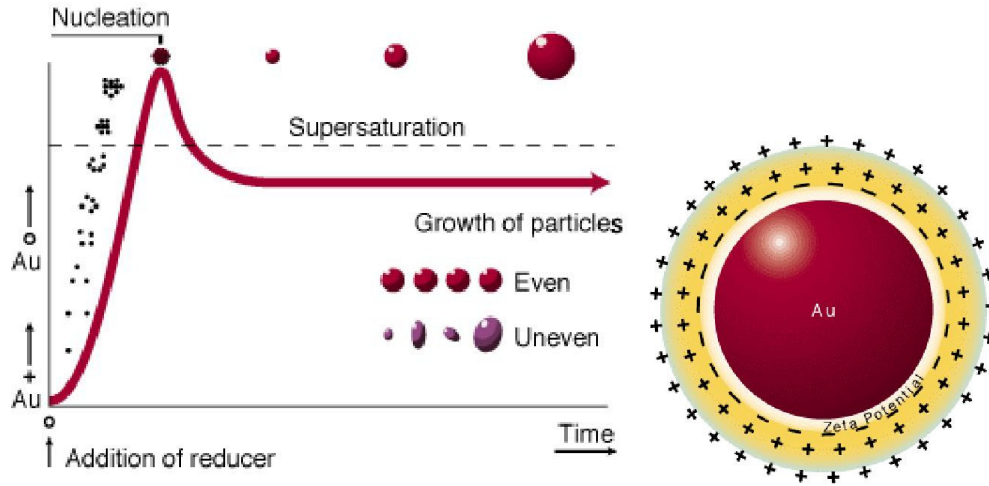


圖 4-8. 檸檬酸還原法，檸檬酸鈉還原成金粒子的過程

(<http://www.kitgen.com/resources/728.html>)



4-2 表面電漿結構應用在太陽能電池文獻回顧

原則上應用奈米金屬結構在太陽能電池上方法會因為不同電池的製程而有所不同，像是矽太陽能電池由於製程是以矽基板為基底，所以金屬奈米結構只能建構在矽表面之上，而有機太陽能電池因為是使用溶液的製程，所以能夠將金屬結構放置在主動層附近。

4-2-1 金屬奈米結構應用在矽太陽能電池

由於矽太陽能電池製程以矽基板為出發點，因此金屬奈米結構勢必只能成長或塗布在矽基板表面，2005 年加州大學 E. T. Yu 團隊，簡單的將金奈米粒子固定在矽基板表面，觀察金奈米粒子對電池光電流的影響[18]。

圖 4-9 為元件基本架構，元件為 n-type 矽基板，在 900 度下進行鋮擴散 6 分鐘，參雜深度為 100nm，固定在電池表面的金奈米小球微檸檬酸還原製程，經由基板固定化處理將金粒子固定在基板表面，直徑分別為 50nm、80nm、100nm 三種。

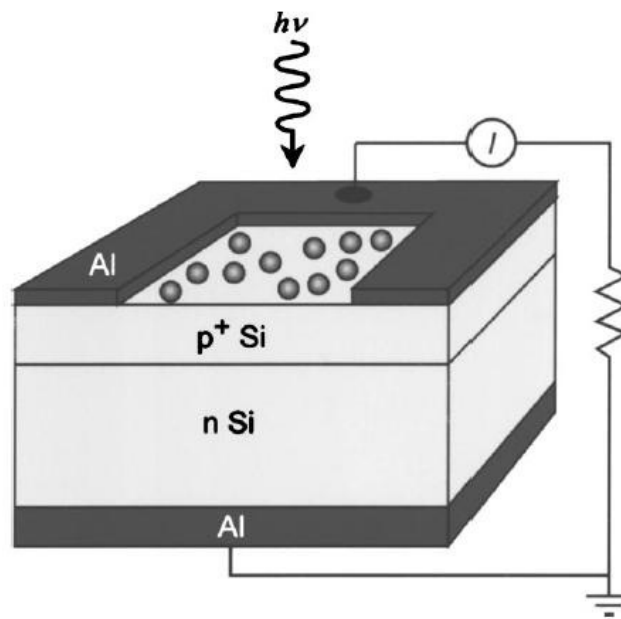


圖 4-9. 金奈米小球矽太陽能電池架構

圖 4-10 為 50、80、100nm 奈米粒子在膠體溶液中的消光頻譜，可以看到隨著粒徑變大共振峰值往長波長移動。圖 4-11 是三種金奈米粒子在膠體溶液中的消光頻譜，粒徑越大，峰值波長越長。

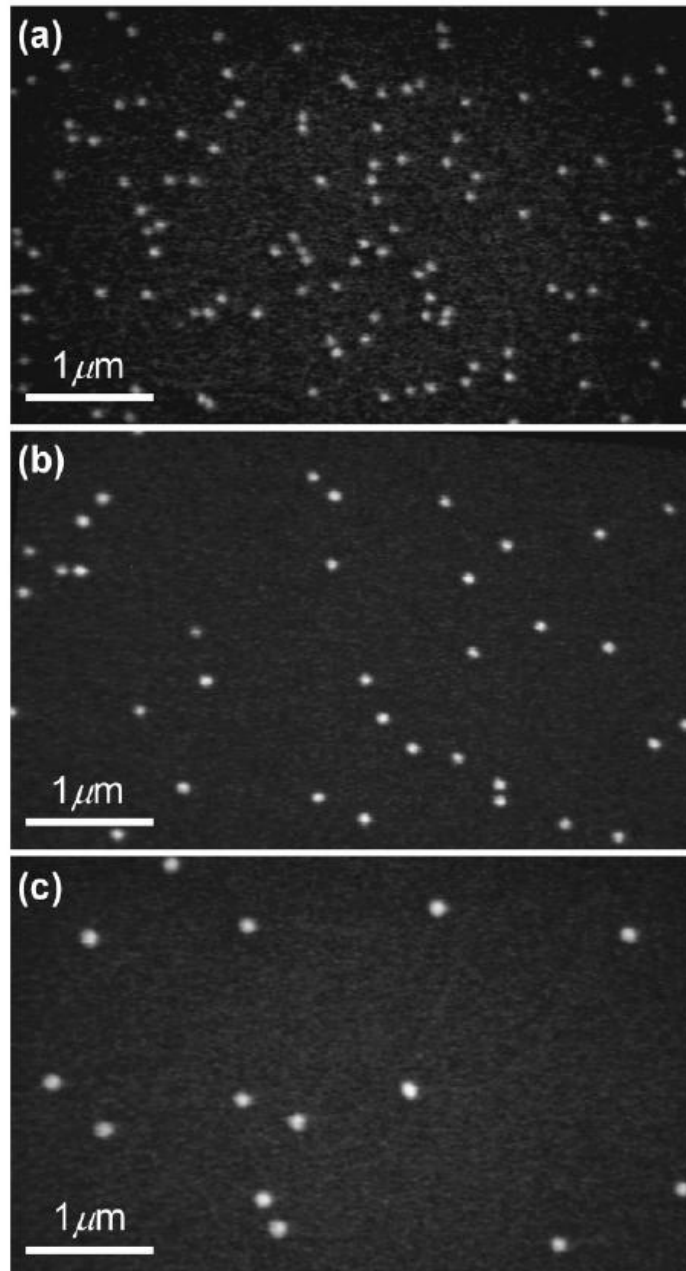


圖 4-10. SEM 直徑(a)50nm(b)80nm(c)100nm 金奈米粒子在矽太陽能電池表面

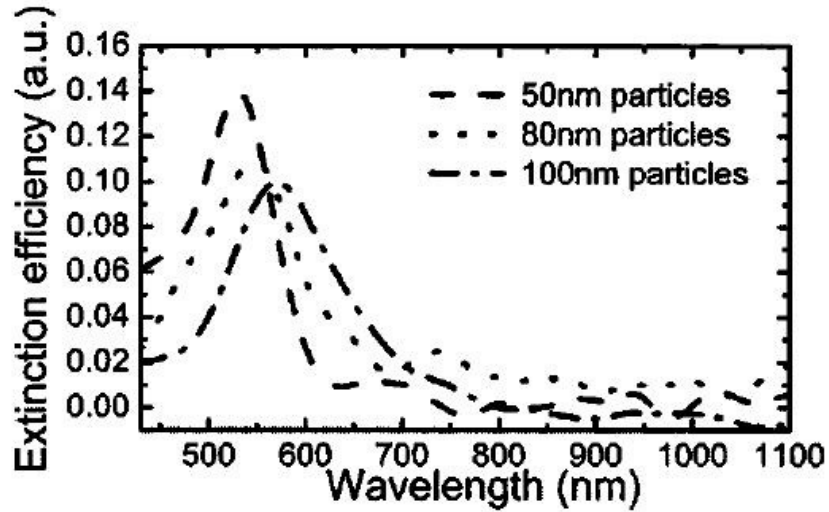


圖 4-11. 金膠體溶液消光頻譜

將表面有直徑 50、80、100nm 以及沒有金奈米粒子的太陽能電池所量測到的光電流頻譜做比較，從不同光照下對電流增益的情形(圖 4-12 b)，可以看出在小於 900nm 的波段中幾乎都有大於 1 的增益表現，而粒徑 50nm、80nm 以及 100nm 的電池增益最大值分別出現在波長 470nm、500nm 以及 550nm，是隨者粒徑變大而有往常波長移動的現象。由以上的比較，可以看出與金奈米粒子產生的侷限性表面電漿場有所關連，從載子產生速率的公式上，可以很單純地看到，光學轉換速率是與電場的平方成正比，而金粒子產生表面電漿共振時，金屬表面所產生的侷限性電場，會是入射場的數倍，當周圍的電場越強，即表示有更好的載子產生速率，這就是侷限性表面電漿場得以利用再增加太陽能電池效率的一個機制。他們成功地從遠場量測的數據上看到了由侷限性表面電漿共振所誘發的近場增強電場對矽材料光學吸收上的影響直接反應在光電流的輸出之上，很明顯，增益的波段跟選擇的粒子大小有很大的關係，也就是關係到粒子的消光頻譜(共振頻譜)分布。

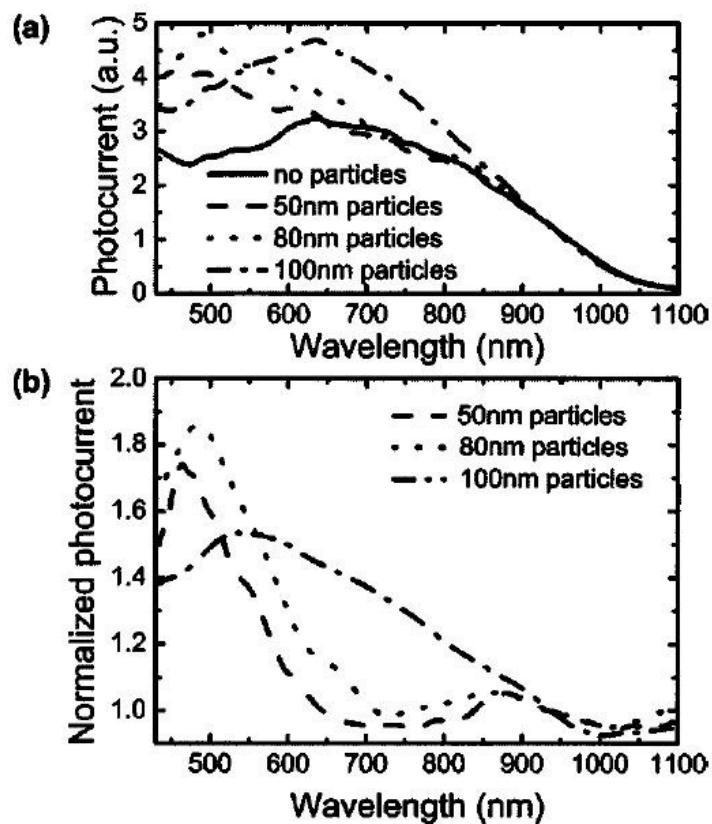


圖 4-12. (a)四種電池在不同波長光照之下的光電流大小 (b)對沒有粒子的樣本做電流歸一化



4-2-2 金屬奈米結構應用在有機太陽能電池[19]

有機太陽能電池加入金屬奈米結構，由於溶液製程有機太陽能電池能夠將金屬奈米結構包覆住，更明顯的利用表面電漿共振所產生的侷限性表面電場，圖 4-13 為利用電子束微影(electron beam lithography)在 ITO 基板上製作週期性金奈米碟陣列，之後旋轉塗布 PEDOT:PSS 電動傳輸層以及 P3HT:PCBM 有機主動層材料，之後蒸鍍鈣鋁合金電極的有機帶陽能電池架構，金奈米碟直徑 100nm 高度 100nm，並且深入到主動層之中，

有加上金奈米碟陣列的有機太陽能電池與參考樣本比較，在外部量子效率，550nm 之前因為金奈米結構本身的吸收較強烈，所以外部量子效率是比原本來的低，而高於 550nm 一直到 750nm 有大於參考片的，並且在 650nm 以及 700nm 的波

長上有最大值。

從模擬上來看，在差不多相同的波段也有兩個峰值存在，因為與實作上些微的差異，波長分別是 680nm 與 780nm，從場的分布上來看，當波長是 680nm 時，電場聚集在金奈米碟截面上的四個角落，為表面電漿共振所產生的侷限性增強場，導致周圍主動層材料的吸收增加。而在 780nm，金奈米碟上的電場與底部金屬薄膜產生連續性的分布，此為電漿結構共振腔(plasmon cavity)的一個形式，造成能量集中在主動層材料之中。

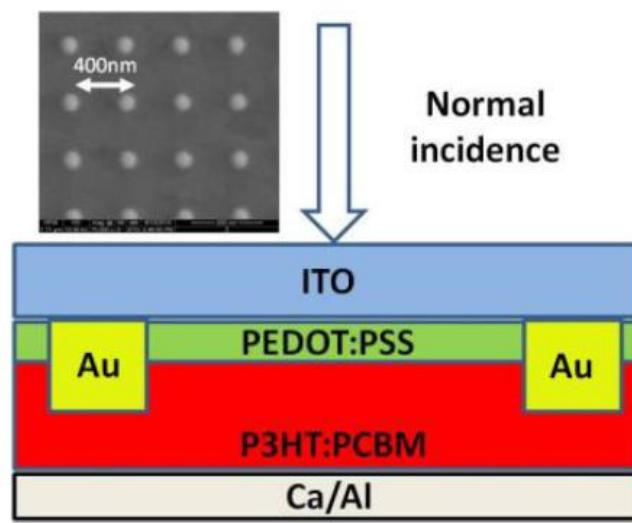


圖 4-13. 金奈米碟有機太陽能電池

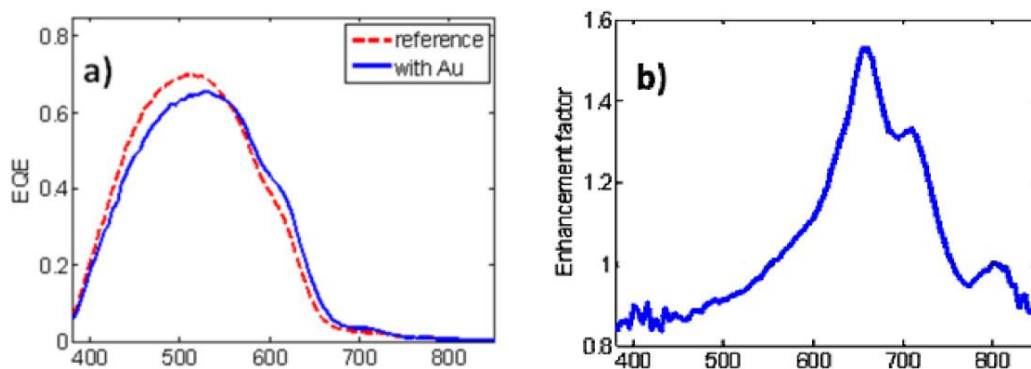


圖 4-14. 金奈米碟有機太陽能電池(a)外部量子效率(b)外部量子效率增益

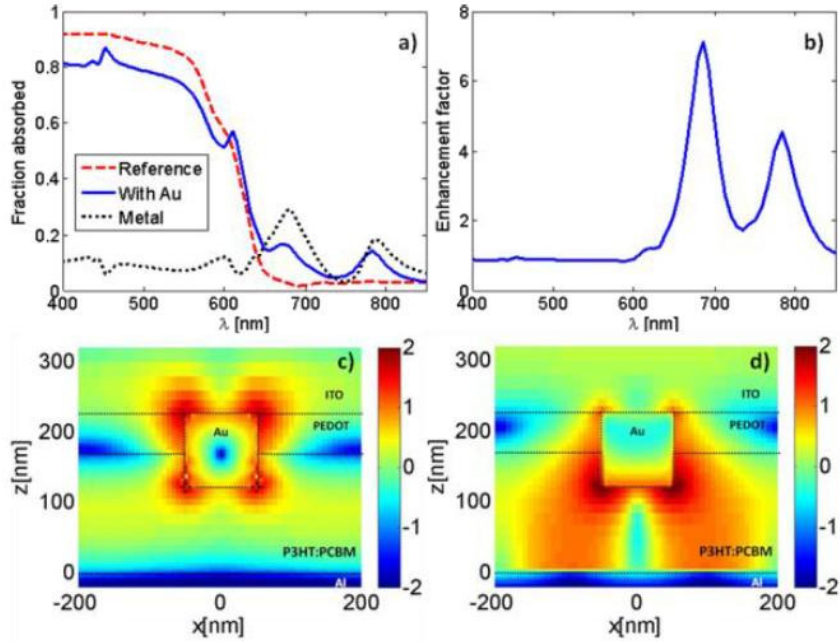


圖 4-15. 模擬相同有機太陽能電池架構(a)吸收頻譜(b)增益頻譜(c)波長 680nm 電場分布(d)波長 780nm 電場分布

接下來探討金奈米碟與主動層材料接觸面積的多寡是否影響材料的吸收，模擬中將金奈米碟高度從 100nm 改為 60nm，使得與 P3HT:PCBM 的接觸面積減少，跟原本的增益頻譜比較，增益降低許多，因為表面電漿場與 P3HT:PCBM 的作用相當微弱，電場強度明顯降低許多，而峰值有藍移的現象，因為周圍介質從 P3HT:PCBM($n = 2.1$)改為 PEDOT:PSS($n = 1.45$)較多，造成波長藍移。

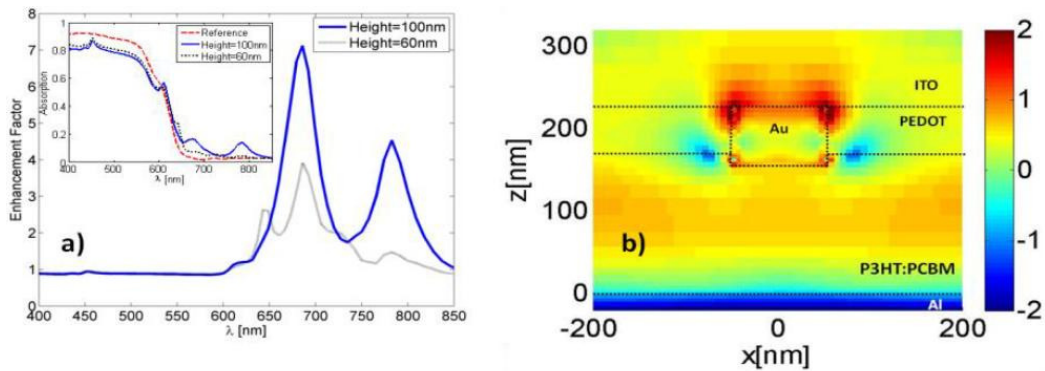


圖 4-16. 金奈米碟高度為 60 奈米(a)增益頻譜 (b)電場分布

4-3 表面電漿太陽能電池元件

4-1 節介紹了多種在太陽能電池上製作奈米金屬結構的製程，本篇採用檸檬酸還原法產生的金奈米粒子膠體，直徑為 100nm，然而接下來面臨到的問題是如何將金奈米粒子固定在矽基板表面。我們使用了矽基板表面修飾，使用 (3-aminopropyl)trimethoxysilane(AMTPS)，將矽太陽能電池泡在 AMTPS 溶液中 30 分鐘，使矽基板表面產生胺基，在泡到金奈米粒子膠體溶液之中，藉由胺基與金奈米粒子良好的鍵結能力，將金奈米粒子固定在矽太陽能電池表面，反應完後再利用甲醇溶液去除沒有跟胺基產生鍵結的金奈米粒子，最後用氮氣吹乾，就完成金奈米粒子的固定化。

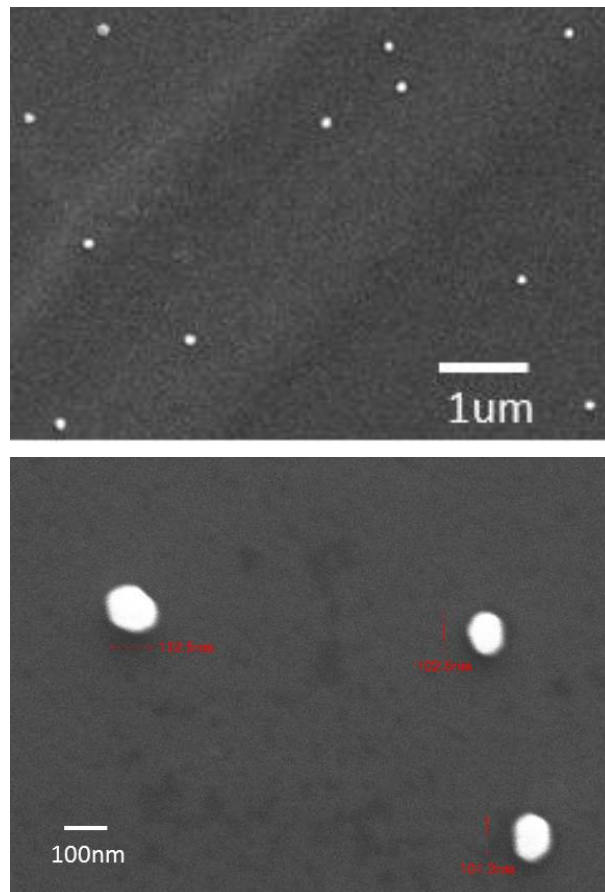


圖 4-17. 金奈米粒子固定在太陽能電池表面 SEM

金屬奈米粒子的密度是可以藉由控制浸泡在金奈米粒子膠體溶液中的時間做控制，由於本實驗主要觀測粒子近場表面電漿對電池區域性的電流影響，故沒有對粒子密度做最優化，我們浸泡時間約為 30 分鐘，金粒子分布狀況結果如圖 4-17，密度約為每 3 平方微米有一顆直徑 100 nm 大小的金奈米顆粒。

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，去量測有效面積為 1 cm^2 的樣品，分別為金奈米小球太陽能電池以及一般矽太陽能電池，I-V 曲線如圖 4-18，明顯的看到，有金奈米粒子的 sample 在 I-V 曲線的表現上較一般電池差許多，主要原因推測為，在做小球固定化的製程中，會需要浸泡加熱過的硫酸以及雙氧水等溶液以及 APTMS，造成電極上的破壞以及電池品質降低所致，但不影響之後的近場量測結果。

再利用外部量子效率量測系統，量測多波長下的光電轉換效率，結果如圖 4-19，也可看到在外部量子效率比起參考片降低，反應 I-V 曲線中較低的短路電流。而以參考片為基準，相除比較，金屬奈米粒子對各波段的光電流影響(圖 4-20)，可以看到與前述模擬增益頻譜結果有類似的曲線分布，波段 500nm 左右有金奈米粒子本體吸收所造成的抑制效果，相較於此波段大約大於 550nm 之後，可以看到量子效率的提升，因為這次所製成的太陽能電池表面金屬奈米粒子的密度相當低以至於看到的效果並不顯著。

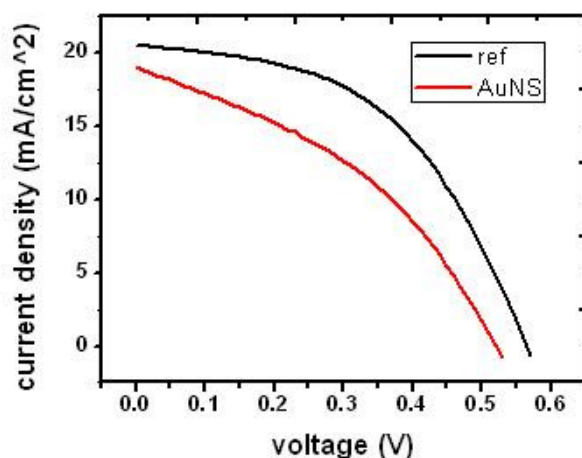


圖 4-18. I-V 特性曲線

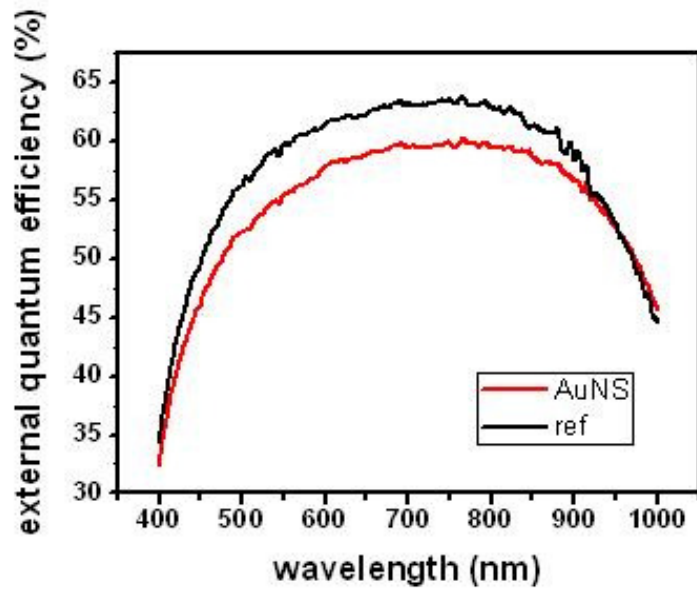


圖 4-19. 金奈米粒子太陽能電池及參考片的外部量子效率頻譜

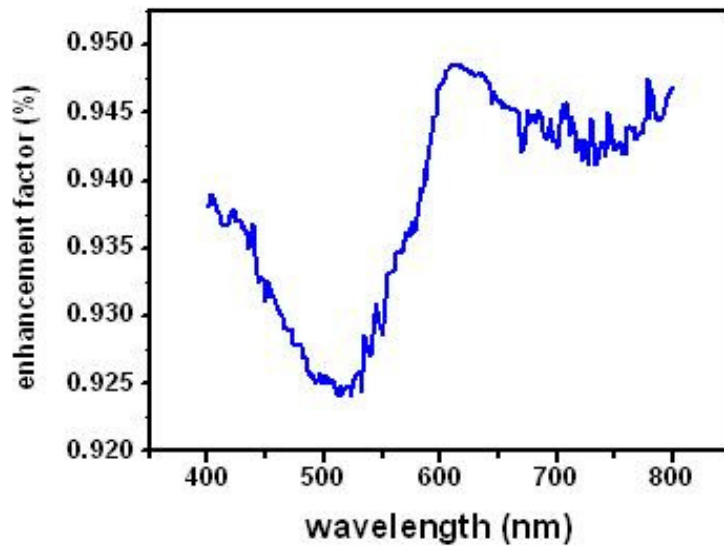


圖 4-20. 實際元件增益頻譜

4-4 近場調變光電流量測

4-2 節文獻回顧中，兩個例子皆是利用元件最後特性抑或是利用模擬結果來得到侷限性表面電漿共振對於電池光電流的有著增益或是抑制的效果。本節主要提出一種在量測上獲取侷限性表面電漿場的傳遞對於太陽能電池光電流所造成的影響，但由於光學繞射極限，無法藉由一般遠場量測來獲得結構遠小於光波長且只存在表面數十奈米的侷限場造成的光電流大小，而本實驗利用原子力顯微鏡結合光學架構對侷限性表面電漿結構進行量測分析。

4-4-1 量測概念

在太陽能電池基本量測當中，外部量子效率的量測是在不同波長光源的照射之下，取得電池整體對該波長的電流響應。而這次我們進一步想要得到的是金屬奈米結構周圍產生的侷限性表面電漿場對不同波長光源所造成的電流響應。一般在外部量子效率量測中，在電學雜訊以及光源雜訊之下，想要取得電池產生的光電流，必須經由鎖相技術，結合光學截光器讓光源產生一個固定頻率的弦波訊號，最後在對相對應產生固定頻率的電流進行訊號處理，得到解調變的光電流值。這次所利用的概念，主要是用原子力顯微鏡的光學奈米尺度探針，在輕拍模式下，取代光學截光器，結合原子力顯微鏡能夠在幾乎貼近表面個位數奈米的距離之特性，對在表面上傳播的侷限性表面電漿場進行調變，同時藉由鎖相技術解調變而得到侷限性表面電漿波對電池所造成的電流。

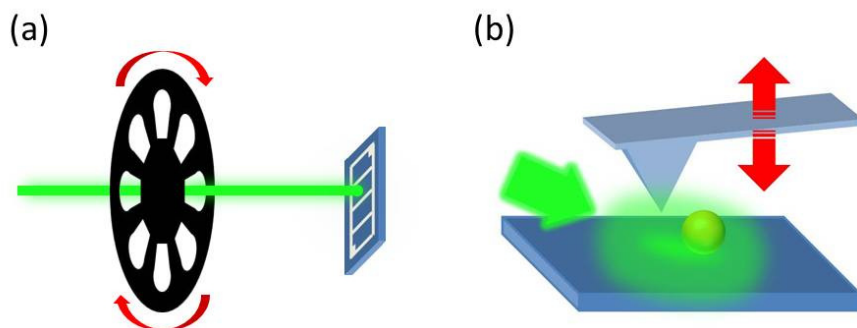


圖 4-21. (a)外部量子效率量測機制 (b)近場調變量測機制

4-4-2 儀器架構

近場微擾光電流量測的儀器架構，只要是以商用的原子力顯微鏡(Atomic force microscope, AFM)為基礎，搭配側向式光源，以鎖相放大器(Lock-in amplifier)以及中央控制器進行訊號擷取，對每一個位置的表面形貌以及進行電流訊號響應進行量測。

其中主要量測同 4-4-1 節所述，利用原子力顯微鏡的奈米尺寸探針，對照射在太陽能電池表面的光源進行近場的微擾，此量測原子力顯微鏡操作在輕拍模式(tapping mode)使得以固定頻率震盪的探針對照射表面的光源進行奈米尺度的頻率調變。而光源的部分，使用為寬頻連續頻譜的白光雷射(SuperK supercontinuum Fiber laser)，經由物鏡聚焦在探針與樣本交互作用的點上，為避免有太多光源打到探針懸臂及側壁，入射角度約為 70 度入射。



圖 4-22. 原子力顯微鏡(NT-MDT Atomic force microscope head)與寬頻白光雷射(SuperK supercontinuum Fiber laser)

電流量測的部分，首先以探針震盪頻率為鎖相放大器參考頻率，此實驗中約為 60kHz，對光源進行調變，參雜著固定頻率訊號的電流由太陽能電池輸出先經由電流轉電壓前端放大器(current to voltage preamplifier)增加訊號強度再輸入鎖相放大器，解調變後輸入原子力顯微鏡控制器，由控制器同時輸出表面形貌以及近場調變光電流，圖 4-23 為系統架構。

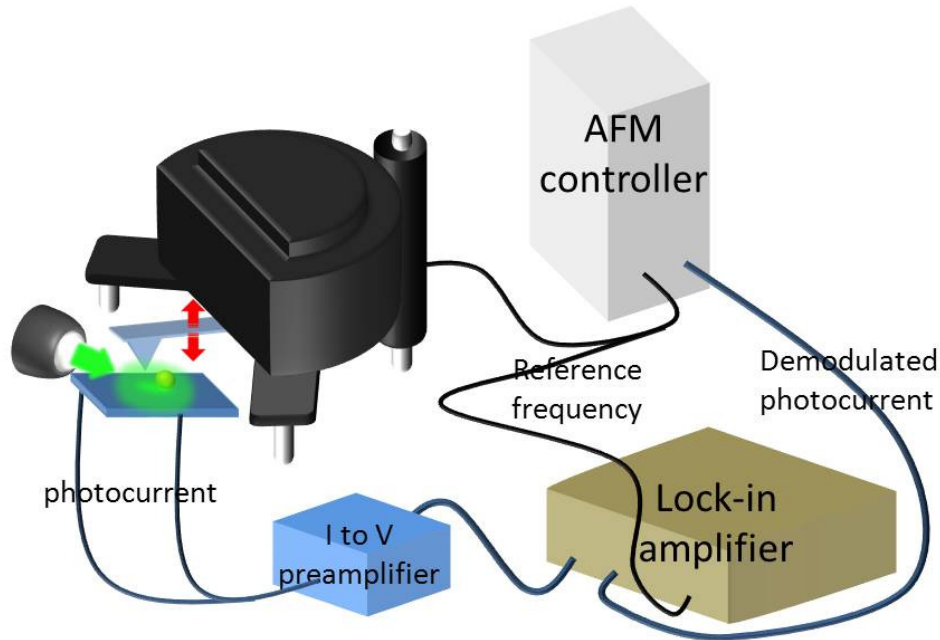


圖 4-23. 系統架構圖

4-5 元件近場調變光電流量測結果

本節利用 4-4 節所述量測機制以及儀器架構，對 4-3 節所述之奈米金粒子太陽能電池進行表面形貌以及近場光電流的分布，先以光學模擬中最強的共振波長進行量測，之後藉由鎖定一奈米粒子，變更光源波長，觀察光電流分布及強度對於不同波長的響應。

由 3-2 節光學模擬可知，直徑 100nm 的金屬奈米粒子在矽基板表面，共振最強的波長為 530nm 左右，因此我們首先使用 532nm 光源激發侷限性表面電漿波，並量測近場調變光電流，結果如圖 4-24，為三張不同位置不同尺度的表面形貌及電流強度分布圖，表面形貌上可以看到金奈米粒子的分布矽基板表面是微米尺度的梯型結構，所以在第二、第三張形貌圖會觀察到右上角的高低起伏，而從相對應的光電流分布圖中，對應到金奈米粒子的位置，有光電流的起伏，分布於金粒子上方，與模擬上有類似在金粒子周圍有增強的效果出現。

表面形貌

光電流分布

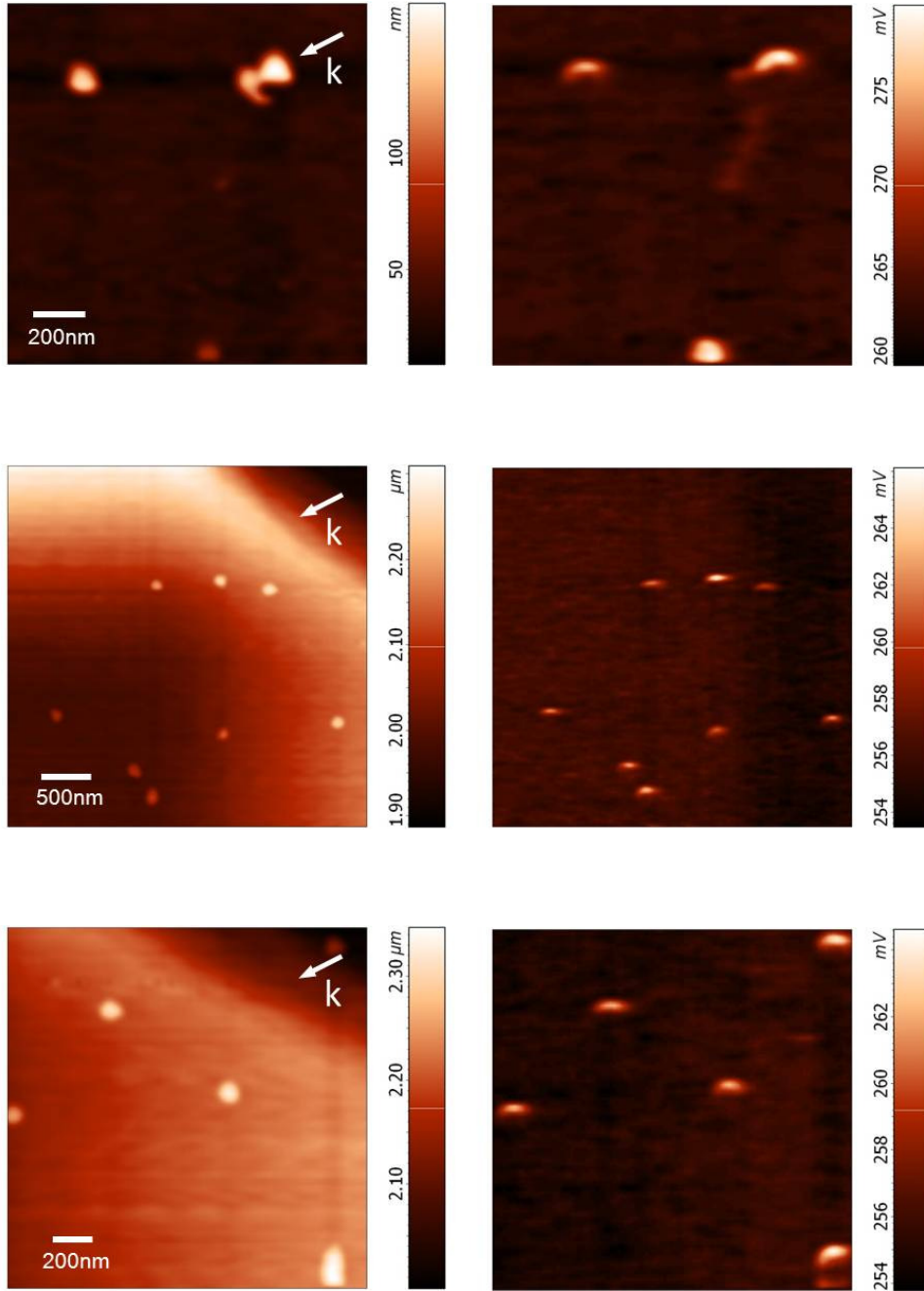


圖 4-24. 光源 532nm 之(左)表面形貌以及(右)近場調變光電流。箭頭 k 為光源入射方向

由圖 4-24 我們已經可以得到金粒子所造成的光電流分布圖，接下來針對多波長光源進行量測，同時調整入射光源偏振方向，使得偏振方向平行於太陽能電池表面(p-polarization)，量測波長分別我們選擇分別為以共振波長 532nm 為中心，另外使用了波長 470nm 以及 632nm 做量測，結果如圖 4-25、4-26、4-27，白色箭頭 k 為光源入射方向，箭頭 E 為光源偏振方向。

由這次結果可以觀察到，當探針移動到金奈米球之上以及周圍時，光電流產生相較背景場的差異 ΔI (圖 4-25, 26, 27)。而在不同波長的量測結果中，可以看到 470nm 為激發光源時，周圍的電流相較於沒有金小球時的 ΔI 較小，而 532nm 以及 632nm 與周圍的則 ΔI 差不多。從一維電流分布圖可以看到(圖 4-28)，電流增益的最高點，大約相距 100nm，剛好為探針尖端移動到金小球的側邊表面上，而愈離越往外移則電流值快速降低，是因為探針已經遠離侷限在金球表面的消逝場，對表面電漿共振的調變減少，使得 ΔI 電流遞減。對侷限性表面電漿共振造成的光電流跟背景場做比較結果如表 4-1，可以看到隨著波長的增加 ΔI 是逐漸增大，與有限元素法模擬金粒子周圍表面電漿共振場傳播強度比較，可以看到同樣在 470nm 的結果下，我們從量測上得到較低的電流值而在模擬上對應到相較於 532nm、632nm 侷限性表面電漿場明顯強度降低許多，而在 532nm 以及 632nm 則是在光電流差異以及電場強度上無太大區別，並且符合前述 3-3 節的模擬結果圖 3-11，從 470 nm 到 632 nm 金奈米粒造成太陽能電池吸收的逐漸提升，對應到量測結果中 ΔI 逐漸提升。

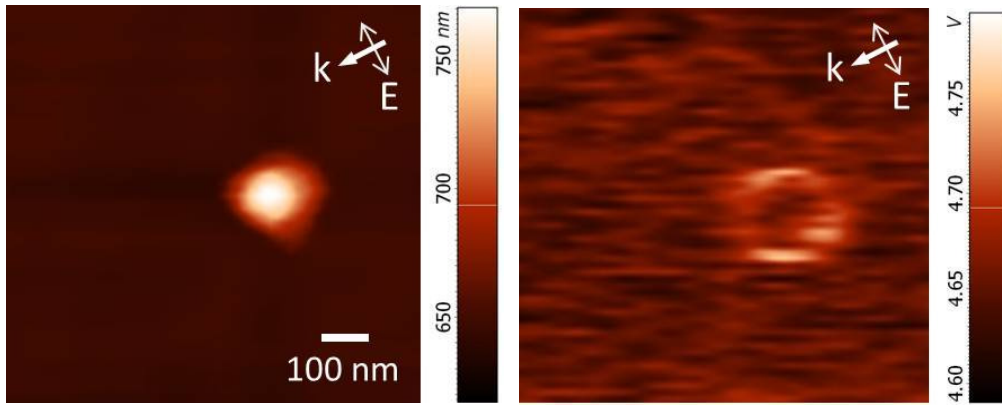


圖 4-25 波長 470nm 表面形貌以及光電流分布

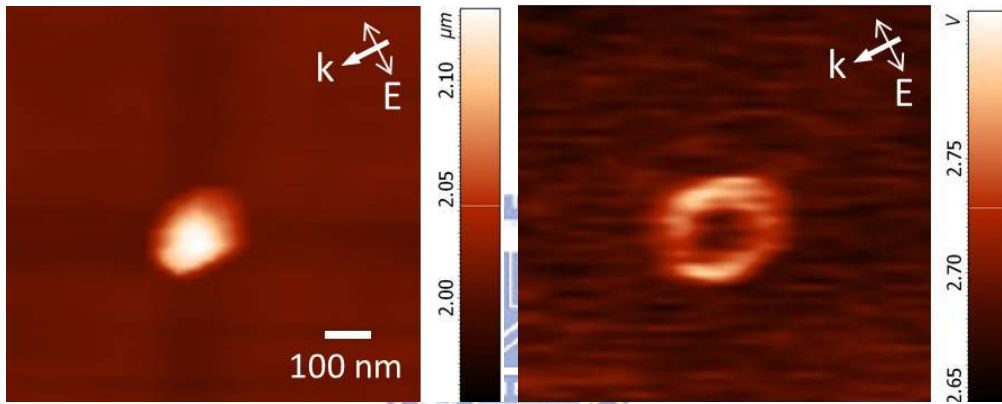


圖 4-26 波長 532nm 表面形貌以及光電流分布

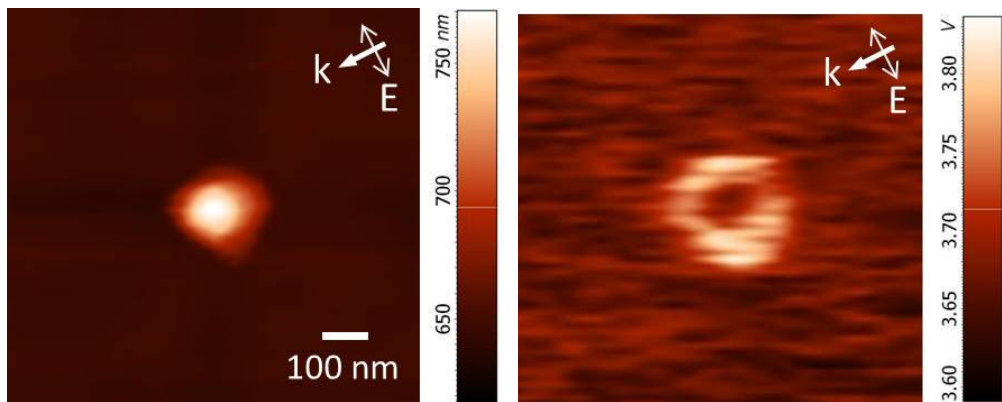


圖 4-27. 波長 632nm 表面形貌以及光電流分布

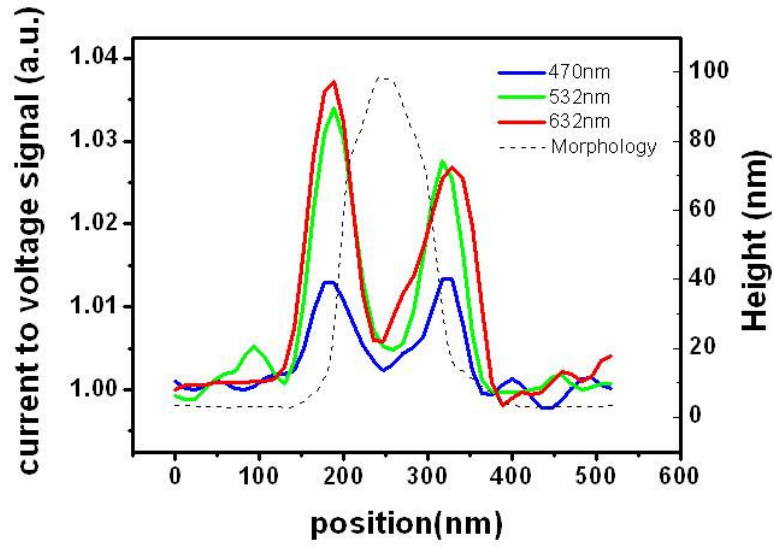


圖 4-28. 金粒子周圍電流一維分布

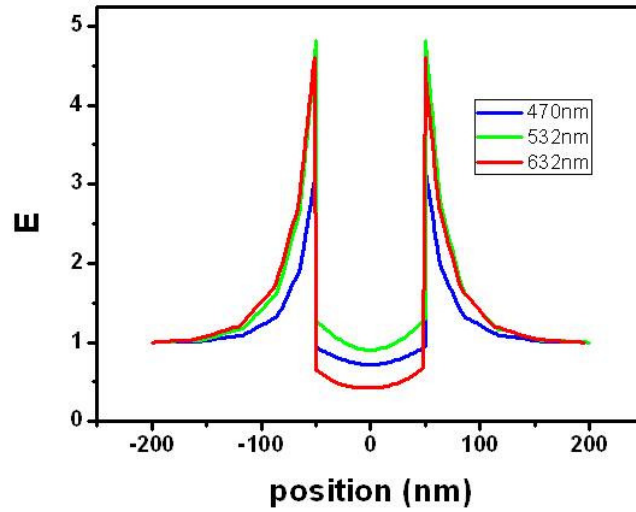


圖 4-29. 模擬金粒子周圍電場強度一維分布

	470 nm	532 nm	632 nm
ΔI	0.065 V	0.093 V	0.131 V

表 4-1. 與背景場電流差異比較

最後做為比較我們也量測了偏振方向垂直於太陽能電池表面的結果(圖4-30)，電流改變 ΔI 產生在金奈米粒子的位置上，且電流強度的對比較低，跟背景訊號差異不大，因為探針所調變的侷限性電場在金奈米粒子之上，並沒有與太陽能電池直接接觸，對電池光電流影響較小。

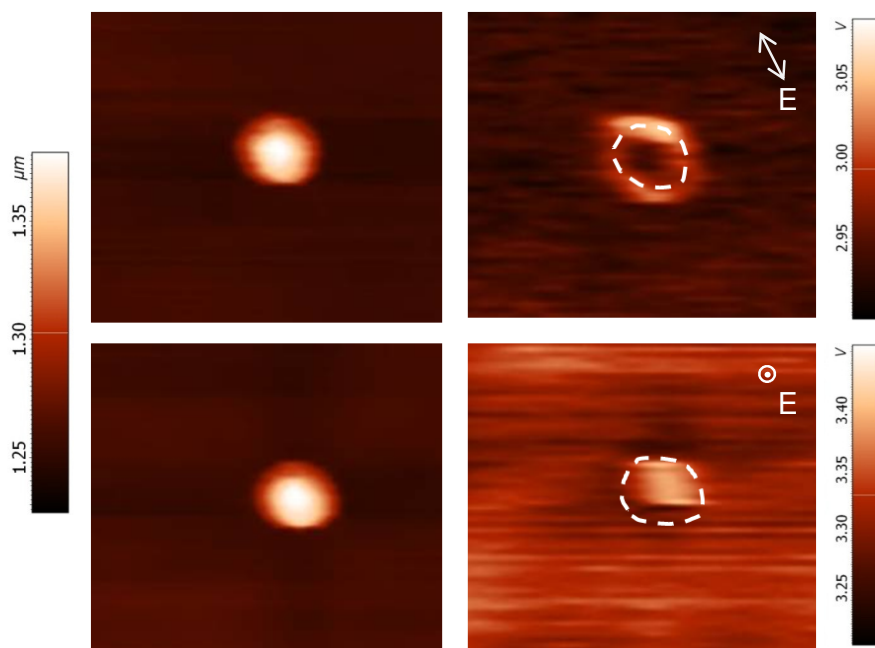


圖 4-30. 波長 532nm (上)in-plane(下)out of plane 極化方向量測結果

在文獻中指出[38]，探針只有在激發光源偏振方向與探針-金奈米結構軸向(tip-AuNP axis)平行時且靠近奈米粒子時，才會影響金奈米粒子的表面電漿共振特性，若激發光源偏振方向平行於金小球-探針尖端的軸向，意即探針尖端靠近侷限性表面電漿場，會將近場的消逝波轉變成遠場傳播的散射場往四面八方傳遞，並且可以在遠場量測到散射光強度，這是散射式近場光學顯微鏡量測金屬表面電漿共振模態光場分布的機制。而在我們這次以探針造成的散射作用以及對金屬奈米粒子特性的改變來量測的近場光電流分布。探針靠近時除了將近場能量轉變成遠場的散射光之外，也會造成金粒子-探針尖端耦合效應，使得金奈米粒子的等效吸收截面(absorption cross section)上升，並且隨著他們之間的距離減小，有指數上升的趨勢，而在探針造成的遠場散射強度隨著距離的減少也是呈現

指數上升，由此我們判斷當探針靠近時光電流的改變是由於近場能量部分轉換成遠場散射場以及金奈米粒子對光的吸收增強，以固定頻率使探針靠近遠離金奈米粒子，量測到侷限性表面電漿場所造成的光電流改變 ΔI 。而且要產生此作用必須要有金粒子侷限性表面電漿場與探針之間的作用，因此分布會與金奈米粒子表面電漿共振模態的分布正相關。



第五章 總結與未來展望

奈米科技之所以能夠成為近年來研究重心的原因之一，即是由於許多材料在奈米尺寸時，其物性化性和巨觀時皆有所改變甚至轉變成相反的特性，以及光學模擬程式的成熟。金屬奈米結構目前廣泛的應用在電子、光學、生物等領域上，尤其是在生物晶片與表面電漿生物感測器的應用上更是頻繁，而應用在太陽能電池上，亦是最近相當熱門的研究。表面電漿共振的能夠增加太陽能電池轉換效率的機制有許多，其中包括散射、侷限性表面電場以及側向表面電漿子，所以能夠詳細瞭解金奈米粒子的光學特性是很重要的關鍵。

由於表面電漿場侷限在奈米金屬結構表面數十奈米等級，必須突破光學繞射極限觀察此對光電流的影響。本篇論文藉由模擬以及近場量測方式利用原子力顯微鏡探針針尖在個位數奈米尺度之下可以突破光學繞射極限並對元件表面進行量測，並以觀察存在於金屬奈米結構表面的侷限性表面電漿場對太陽能電池光電流的影響為目的，設計太陽能電池結構，經由有限元素分析法，對幾種在矽太陽能電池的表面結構做光學模擬、觀察電場分布，得到金奈米粒子在表面電漿共振下，侷限性電場均勻分布在金粒子表面並能傳遞到與矽基板的介面，並從區域性的矽材料以及整體材料，看到了侷限性電場對材料吸收造成的增益效果。之後以金奈米粒子太陽能電池為量測樣本，量測在不同波長之下對近場微擾光電流的響應，藉由原子力顯微鏡為基礎的量測方式，做到金奈米粒子以及電流分布的定位，發現電流的分布與光學模擬上表面電漿共振場傳播強度正相關，並且分布在金粒子的周圍，成功觀察到與侷限性表面電漿共振場相關的電流變化。

結構尺度越來越小的情形之下，藉由近場探針而發展的奈米尺度量測方式跛具淺力，除了直接的表面結構及光電流響應，之後希望藉由配合無孔徑近場光學顯微鏡的量測，能夠在同時得到光學分布，能夠更加了解光電流改變的量測以及因素，這正是進一步了解金屬表面電漿結構應用在太陽能電池上的關鍵要素。

参考文献

- [1] <http://www.greentechmedia.com/articles/read/stealthyalta-devices-next-gen-pv-challenging-the-status-quo/>
- [2] M. A. Green, “Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation”, Springer- Verlag, 1-3, (2003).
- [3] Muhlschlegel P. et al. “Resonant optical antennas”, *Science*, **308**, 1607–1609 (2005).
- [4] Bozhevolnyi, S. I., et al. “Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators”, *Nature*, **440**, 508–511 (2006).
- [5] Colombelli, R. et al. “Quantum cascade surface-emitting photonic crystal laser”, *Science* **302**, 1374–1377 (2003).
- [6] Okamoto, K. “Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells”, *Nature Mater.*, **3**, 601–605 (2004).
- [7] Shelby, R. A., Smith, D. R. & Schultz, S. “Experimental verification of a negative index of refraction”, *Science*, **292**, 77–79 (2001).
- [8] Harry A. Atwater and Albert Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices”, *Nature Mater.*, **9**, 205-213 (2010).
- [9] Bohren, C. F. & Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, 2008).
- [10] Catchpole, K. R. & Polman, A. “Design principles for particle plasmon enhanced solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191113 (2008).
- [11] Morfa A. J., et al. “Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 013504 (2008).
- [12] Westphalen M., et al. “Metal cluster enhanced organic solar cells”. *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **61**, 97–105 (2000).

- [13] Konda, R. B. “Surface plasmon excitation via Au nanoparticles in n-CdSe/p-Si heterojunction diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 191111 (2007).
- [14] Carl Hagglund, et al. “Electromagnetic coupling of light into a silicon solar cell by nanodisk Plasmons”, *Appl. Phys. Lett.* **92**(5) (2008).
- [15] B. J. Y. Tan, et al. “Fabrication of Size-Tunable Gold Nanoparticles Array with Nanosphere Lithography, Reactive Ion Etching, and Thermal Annealing”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11100-11109 (2005).
- [16] 莊尚餘，陳學禮，金奈米粒子之特殊光學特性與應用之研究，奈米通訊，第十二卷第三期。
- [17] Julie Stern, “Silver Nanorings: Nanofabrication and Optical Properties”, *OPTICS • NNIN REU Research Accomplishments*, 106-107 (2006).
- [18] D. M. Schaadt, B. Feng, and E. T. Yu, “Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063106 (2005).
- [19] Iddo Diukman, Lior Tzabari, Nikolai Berkovitch, Nir Tessler and Meir Orenstein, “Controlling absorption enhancement in organic photovoltaic cells by patterning Au nano disks within the active layer”, *Optics Express*, A64, **19**, No. S1 (2011)
- [20] 邱國斌，蔡定平，金屬表面電漿簡介，物理雙月刊，廿八卷二期。
- [21] Alpan Bek, Ralf Vogelgesang, and Klaus Kern, “Apertureless scanning near field optical microscope with sub-10 nm resolution”, *Review of Scientific Instruments*, **77**, 043703 (2006).
- [22] Lukas Novotny, Dieter W. Pohl , Bert Hecht,” Light confinement in scanning near-field optical microscopy”, *Ultramicroscopy*, **61**,1-9 (1995).
- [23] Matthias Rang, et al. ” Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms”, *Nano Lett.*, **8**, 357-3363 (2008).
- [24] R. Hillenbrand, B. Knoll AND F. Keilmann,” Pure optical contrast in

- scattering-type scanning near-field microscopy”, *Journal of Microscopy*, **202**, 77-83 (2001).
- [25] By Vivian E. Ferry , Jeremy N. Munday , and Harry A. Atwater, ” Design Considerations for Plasmonic Photovoltaics”, *Adv. Mater.* **22**, 4794–4808 (2010).
- [26] Hsing-Ying Lin, et al. “Direct near-field optical imaging of plasmonic resonances in metal nanoparticle pairs”, *Optics Express*, **18**, 165-172 (2009).
- [27] Sri Priya Sundararajan, et al. , “Nanoparticle-Induced Enhancement and Suppression of Photocurrent in a Silicon Photodiode”, *Nano Lett.*, **8**, 624-630 (2008).
- [28] Jyh-Yang Wang, et al., “Enhancing InGaN-based solar cell efficiency through localized surface plasmon interaction by embedding Ag nanoparticles in the absorbing layer”, *Optics Express*, **18**, 2682-2694 (2010).
- [29] Traci R. Jensen, et al. “Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10549-10556 (2000).
- [30] Katja Höflich, Ulrich Gösele, and Silke Christiansen, “Near-field investigations of nanoshell cylinder dimers”, *The Journal of Chemical Physics*, **131**, 164704 (2009).
- [31] Alexandre Bouhelier, Michael R. Beversluis, and Lukas Novotny, “Near-field scattering of longitudinal fields”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4596 (2003).
- [32] Lukas Novotny , Dieter W. Pohl , Bert Hecht, “Light confinement in scanning near-field optical microscopy”, *Ultramicroscopy*, **61**, 1-9 (1995).
- [33] Martin, Y. C., Hamann, H. F. & Wickramasinghe, H. K. , ”Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy”, *J. Appl. Phys.* **89**, 5774–5778 (2001).

- [34] Martin, O. J. F. & Girard, C. “Controlling and tuning strong optical field gradient at a local probe microscope tip apex”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 705–707 (1997).
- [35] Zenhausern, F., O’Boyle, M. P., Wickramasinghe, H. K. “Apertureless near-field optical microscope”, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1623–1625 (1994).
- [36] Barsegova, I. et al., “Controlled fabrication of silver or gold nanoparticle near-field optical atomic force probes: Enhancement of second-harmonic generation”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3461–3463 (2002).
- [37] Furukawa, H. & Kawata, S., “Local field enhancement with an apertureless near-field-microscope probe”, *Opt. Commun.* **148**, 221–224 (1998).
- [38] Gazi M. Huda, et al. “Effects of a silicon probe on gold nanoparticles on glass under evanescent illumination”, *Optics Express*, **19**, 12679 (2011).
- [39] Ralf Vogelgesang, et al. ” Plasmonic nanostructures in aperture-less scanning near-field optical microscopy (aSNOM)”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245**, 2255–2260 (2008).

