

# 國立交通大學

應用化學系博士班

博士論文

運用奈米粒子及奈米球微影技術

提升矽晶太陽能電池光補獲的特性

Applying Nanoparticles and Nanosphere-Lithography to  
Enhance Light Harvesting of Silicon Solar Cell

研究生：黃昭凱

指導教授：孫建文 博士

中華民國一百零一年二月

運用奈米粒子及奈米球微影技術

提升矽晶太陽能電池光補獲的特性

Applying Nanoparticles and Nanosphere-Lithography to  
Enhance Light Harvesting of Silicon Solar Cell

研究生：黃昭凱

Student : Chao-Kai Huang

指導教授：孫建文 博士

Advisor : Dr. Kien-Wen Sun



A Thesis Submitted to Ph.D program, Department of Applied Chemistry  
College of Science National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy  
in  
Applied Chemistry  
September 2011  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年二月

# 摘要

本論文為研究矽晶太陽能電池的抗反射結構及光轉移的機制。論文內容可分成三部份：(1) 奈米粒子\_Silica (2) 奈米蜂巢式結構 (3) 奈米螢光粉  $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$ 。

(1) 奈米粒子\_Silica：將奈米粒子利用旋轉塗佈法，均勻沉積於多晶矽電池表面，並透過奈米粒子的光散射特性，進一步改良原有電池的抗反射率。經由奈米粒子的散射機制，可得到良好 UV 跟 NIR 波段的抗反射效果。當奈米粒子濃度及旋塗參數最佳化時，則電池試片可由原本的 11%，增加至 12.3%。

(2) 奈米蜂巢式結構：利用奈米球微影技術製造氧化鋅蜂巢式結構，並將此結構作落在單晶矽電池的粗糙化結構表面。發現此結構從 UV 到 NIR 皆具有良好抗反射效果。當氧化鋅濃度及蜂巢式結構尺寸最佳化時，可將原有電池試片效率由 15.6% 增至 16.6%。

(3) 奈米螢光粉  $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$ ：將無機奈米螢光粉旋塗於單晶矽電池表面，利用其光轉移機制及粒子散射特性，可成功將原有試片的短路電流密度提升 4%，並將整體電池效率提高了 0.7%。證實透過發光材料的光轉移機制，可提升電池試片於 UV 波段的量子效率。

關鍵字：太陽能電池、奈米粒子、蜂巢式結構、光轉移、光散射

## Abstract

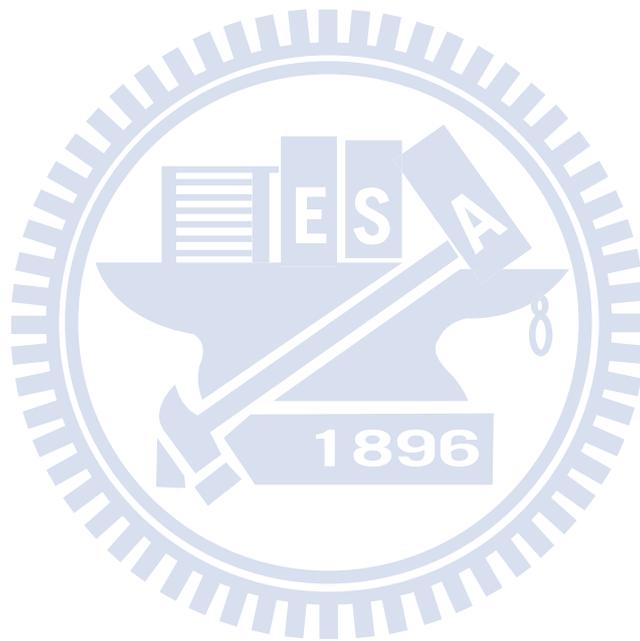
*This thesis is focus on the anti-reflection and luminescent down-shifting property of silicon solar cell. The content is divided into three parts : (1) Nanoparticles\_Silica (2) Nano-Honeycomb Structure Layer (3) Nano-Phosphors\_YVO<sub>4</sub> : Bi<sup>3+</sup> : Eu<sup>3+</sup>.*

**Part one:** *In this study, silica nanospheres dispersed in a surfactant solution were spin-coated on commercially available silicon solar cells to form colloidal crystals on the surface. This self-assembled nanoparticle layer served as an anti-reflection (AR) layer for solar cell devices. The self-assembled layer exhibits excellent anti-reflection properties in the UV and NIR wavelength regions. We also showed that the overall conversion efficiency of polycrystalline Si solar cells coated with the silica nanospheres was increased from 11% to 12.3% when using optimized spin-coating parameters and nanoparticle concentrations.*

**Part two:** *This experiment demonstrates the process for manufacturing a ZnO honeycomb sub-wavelength structure using nanosphere lithography technology exhibiting excellent anti-reflection properties from the UV to NIR wavelength regions. This honeycomb nanostructure, combined with commercially available crystalline Si solar cells, show substantially improved conversion efficiency from 15.6% to 16.6% using optimized honeycomb sizes and precursor concentrations of ZnO. The present work develops an unsophisticated and economical technique suitable for industrial applications in producing a uniform and low-reflective texture.*

**Part three:** *The colloids of YVO<sub>4</sub> nanoparticles on micro-textured Si surface are demonstrated to have promising potential for efficient solar spectrum utilization in crystalline Si solar cells. The solar cells showed an enhancement of 4% in short-circuit current density and approximately 0.7% in power conversion efficiency when coated with YVO<sub>4</sub> nanoparticles. The properties of cells integrated with YVO<sub>4</sub> nanoparticles were characterized to identify the role of YVO<sub>4</sub> in improved light*

*harvesting. The current experiments conclude that the colloids of  $YVO_4$  nanoparticles not only act as luminescent down-shifting centers in the ultraviolet region but also serve as an anti-reflection coating for enhancing the light absorption in the measured spectral regime.*



*Key Words : Solar Cell, Nanoparticles, Honeycomb Structures, Luminescent*

*Down-Shifting, Light Scattering*

## 誌謝

YES！！終於拿到博士了！要說辛苦嗎？其實過程中也是有在打混摸魚，要說不辛苦嗎？拜託，實在有夠辛苦！但是竟然可以寫到誌謝，辛苦在此已經變成一種回憶了！

首先，謝謝我的指導教授孫建文老師，謝謝您這些年的教導及幫助，使學生能在研究方向上得到完全的支持及協助。您的美式指導風格，讓學生在時間分配上擁有完全的自主控制權，充分讓學生能以自己的生活節奏方式，完成實驗研究目的。您的論文撰寫及研究剖析技巧，一直都是學生努力學習的方向。在此，也謝謝老師提供工作的機會，使學生能有更多的時間繼續精進自我能力。最後，感謝老師於口試過程中的幫忙，讓學生得以順利畢業，謝謝！

感謝李永春、鄭紹良、陳學禮、李柏聰、陳登銘這五位教授，謝謝您們百忙當中仍抽空擔任學生的口試委員，並在口試過程提供許多不同的思維方向，讓這本論文能以更完整的型式呈現出來。

感謝高達光的劉大哥，您義師益友的身份，幫助我解決在研究上的許多問題，除了專業知識外，您的社會歷練也是我要努力學習的地方。很高興能透過奈米粒子這個題目認識您，也謝謝在我之後的兩個題目上，您所有的付出及幫忙。老實說，有時候我常以為，仿佛我還有另一個指導教授存在！最後謝謝您讓我體驗賓士車的威力，坐起來就只有屌一個字可以形容！

感謝工研院的張維倫博士，謝謝您讓我得到人生中第一個研究計畫案，使我的實驗得以正式步入軌道，並且於之後的電池試片提供及電性量測上，都受到您全力的支持。沒有您的幫忙，就沒有今天的實驗結果，在此再次深深感謝您所有的付出及協助，也希望您於日後的職場生涯中，能一切順心成功。

感謝謝明宏同學，謝謝你在多晶矽電池材料上的提供，讓我有充足的試片來進行實驗，也感謝在雷射切割及電池問題解決上的所有幫助。

感謝博士班陳怡親學妹及洪文彬學弟，沒有你們的幫助，就沒有第三篇論文的產生，感謝你們在材料端的全力提供及電性量測上的幫助，在此也預祝材料端

的文章能順利被刊登發表。

感謝博士班白馬學長在實驗設備上無私的協助，讓我得以使用良好的機台設備來進行實驗步驟。您豪爽的個性，不經讓我有相見恨晚的感受。在此，也祝福您第三篇論文能早日被接受刊登，早日脫離博士苦海！

感謝昱麟學長，謝謝你常助我解決實驗機台上的問題，並且還提供許多生活知識。有空的話，在一同打個三國吧！

感謝老科，謝謝你總能提供我全面知識的探討，你博學的程度，實在讓我望塵莫及，期待能看到你的研究成果發表在頂級期刊上。也謝謝你在生活上所有的協助，你真是一個好人。

感謝政元學弟，謝謝你常常提供電池領域上的知識予我討論，讓我能更精進並充實我的專業知識。你處事的積極態度，也常是我借鏡的地方，希望我這個學長沒有讓你失望，也期許未來的我，能更有資格當你的學長。還有，要感謝你在半夜載我回台中，使我可以早點陪伴我老婆待產。最後，祝你在加拿大的留學過程中，能受益良多。

謝謝學亨學弟，謝謝你在我第一個研究主題上的幫助，也在此祝你找工作順利。

謝謝阿銘學長，謝謝你常常提供正面的人生態度，讓學弟我能以更正確的價值觀來面對我所遇到的問題。

謝謝建華大哥，感謝你在數學運算上的大力幫助，並且還成為我運動上的好伙伴，在此也祝你早日畢業，當爸快樂。

謝謝虎哥，感謝你在生活上及實驗環境上的幫助，也謝謝你常提供人生哲學予我參考。

感謝畢業的學弟妹：子漢、建宏、柏帆、晟嘉、依純、痞子、文駿、靜宜、宇涵、孟勳、詩翔、新欽，謝謝你們豐富了我的博士生涯，讓我能體驗到不同的人生态度。

謝謝交通大學計畫業務組的全體同仁，由於你們的賞識，使我得以在貴單位

服務了將近三年半的光陰，讓我在物質生活上沒有缺乏，再次感謝你們提供了這個打工機會給我！謝謝！

謝謝交通大學住宿服務組的全體同仁，擔任宿舍助教的二年期間，深受你們的照顧，讓我可以免費住宿及獲得日常生活費，再次深深感謝。

最後，我要開始感謝我的家人。在我的博士生涯中，我經歷了三位長輩的過世，母親的受傷，還有娶妻生子等大事，著實讓我的求學生涯充滿了許多挑戰，但我仍然得以在四年半的時間內畢業，真的很謝謝我的家人在這段日子裡的體諒及幫助，使我可以更專心的按照我的步調前進。謝謝老爸您在金錢上無私的付出，使兒子我沒有外在物質上的缺乏。謝謝老媽您充實了兒子的心靈，讓我無時無刻都能感受到您無私的關懷及呵護。謝謝埔里老爸老媽的體諒，讓你們女婿我能夠在沒有包袱的情況下全力衝刺，對於我人生中兩個爸爸及媽媽的恩情，我黃昭凱此生永遠感激於心，在未來的每一天裡，我會用行動來予以回報。

我也要特別謝謝我的姐姐，因為你的幫助，讓我的英文得以獲得最佳的修飾，希望未來在此塊能不再讓你操心。還有啊！跟凱文要開開心心一輩子喔！

還有我要謝謝我太太的兩個弟弟及妹妹，謝謝你們的幫助，使得我太太你們姐姐，能以較輕鬆的方式照顧小孩。

最後，我要謝謝我的太太，讓你久等了！你還記得嗎？當初我從埔里爸爸手中將你牽走時所做得承諾，就是要一肩挑起你未來的幸福。現在，我終於可以開始實現這個諾言了，這段期間，真是讓你辛苦了！謝謝你生了黃立宇。讓家人都能感到開心快樂。在往後的日子裡，我不會再讓你跟兒子離開我半步，我們一家人要一輩子生活在一起！

在此誠摯的將這個研究成果及畢業成就，獻給所有幫助過我的人，謝謝！

黃昭凱 謹誌於

國立交通大學應用化學研究所

中華民國一零一年二月六日

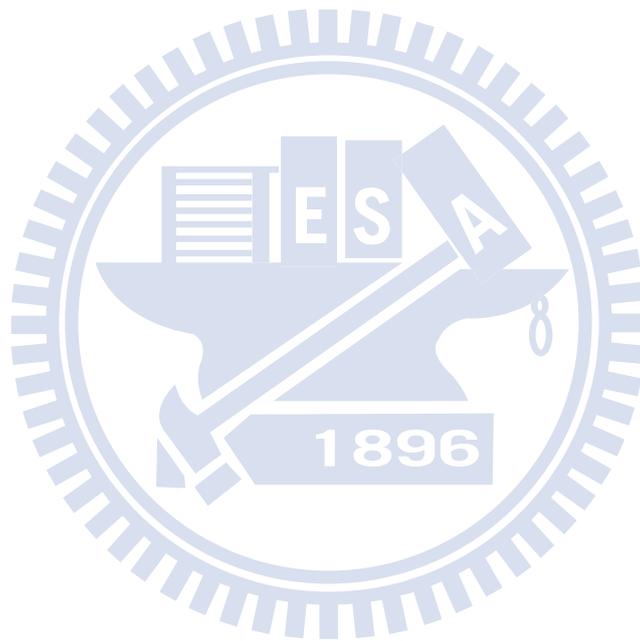
# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VII
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 序論.....	- 1 -
1-1 研究背景.....	- 1 -
1-2 矽太陽能電池優劣分析.....	- 1 -
1-3 抗反射的研究分析.....	- 3 -
1-3-1 抗反射層原理及研究趨勢.....	- 3 -
1-3-2 表面粗糙化結構原理及研究趨勢.....	- 5 -
1-3-3 抗反射的新研究方向-奈米粒子.....	- 9 -
1-4 光轉移的研究分析.....	- 15 -
1-5 研究動機與目的.....	- 19 -
第二章 材料特性及實驗基材介紹.....	- 23 -
2-1 使用材料簡介.....	- 23 -
2-2 各項奈米粒子材料合成介紹.....	- 23 -
2-2-1 二氧化矽奈米粒子.....	- 23 -
2-2-2 聚苯乙烯奈米粒子.....	- 25 -
2-2-3 無機釩酸鈣奈米粒子.....	- 25 -
2-3 各項奈米材料性質介紹.....	- 26 -
2-3-1 二氧化矽奈米粒子.....	- 26 -
2-3-2 聚苯乙烯奈米粒子.....	- 27 -
2-3-3 無機釩酸鈣奈米粒子.....	- 28 -
2-4 實驗方法介紹.....	- 30 -
2-4-1 奈米粒子自組裝技術.....	- 30 -
2-4-2 奈米球微影技術.....	- 36 -
2-5 實驗基材介紹.....	- 38 -
第三章 實驗步驟說明.....	- 44 -
3-1 主題（一）奈米粒子 Silica.....	- 44 -
3-2 主題（二）奈米蜂巢式結構 Honeycomb.....	- 47 -
3-3 主題（三）奈米螢光粉 $YVO_4 : Bi^{3+} : Eu^{3+}$ .....	- 50 -
3-4 分析機台原理簡介.....	- 51 -
3-4-1 X 光繞射儀.....	- 51 -
3-4-2 拉曼光譜儀.....	- 52 -
3-4-3 能量散佈光譜儀.....	- 53 -

3-4-4	量子效率量測機台	- 54 -
第四章	結果與討論	- 55 -
4-1	主題（一）奈米粒子 Silica	- 55 -
4-1-1	均勻奈米粒子塗佈	- 55 -
4-1-2	奈米粒子劑量	- 55 -
4-1-3	電性量測表現	- 59 -
4-1-4	反射率表現	- 60 -
4-1-5	外部量子效率表現	- 62 -
4-2	主題（二）奈米蜂巢式結構 Honeycomb	- 63 -
4-2-1	加溫參數	- 63 -
4-2-2	混合法-蜂巢式結構	- 65 -
4-2-3	逐次旋塗法-蜂巢式結構	- 69 -
4-2-4	氧化鋅材料判定	- 76 -
4-3	主題（三）奈米螢光粉 $YVO_4 : Bi^{3+} : Eu^{3+}$	- 79 -
4-3-1	奈米螢光粉材料判定	- 79 -
4-3-2	旋塗參數	- 80 -
4-3-3	奈米螢光粉劑量	- 81 -
4-3-4	電性量測表現	- 82 -
4-3-5	反射率量測表現	- 83 -
4-3-6	外部量子效率量測表現	- 84 -
第五章	總結	- 87 -
5-1	各研究主題結論總整	- 87 -
5-1-1	主題（一）奈米粒子 Silica	- 87 -
5-1-2	主題（二）奈米蜂巢式結構 Honeycomb	- 88 -
5-1-3	主題（三）奈米螢光粉 $YVO_4 : Bi^{3+} : Eu^{3+}$	- 89 -
5-1-4	結論	- 90 -
5-2	未來展望	- 91 -
	著作列表	- 94 -
	參考文獻	- 95 -

## 表目錄

表 3-1、 奈米粒子 Silica 懸浮液實驗參數 .....	- 45 -
表 3-2、 奈米粒子 Silica 塗佈於電池試片實驗參數 .....	- 45 -
表 3-3、 奈米蜂巢式結構 Honeycomb-逐次旋塗法實驗參數 .....	- 49 -
表 3-4、 奈米蜂巢式結構 Honeycomb-混合法實驗參數 .....	- 49 -
表 3-5、 奈米螢光粉 $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$ 實驗參數 .....	- 50 -
表 4-1、 估算各奈米粒子在各個劑量下塗佈於電池試片上的粒子數目 .....	- 56 -

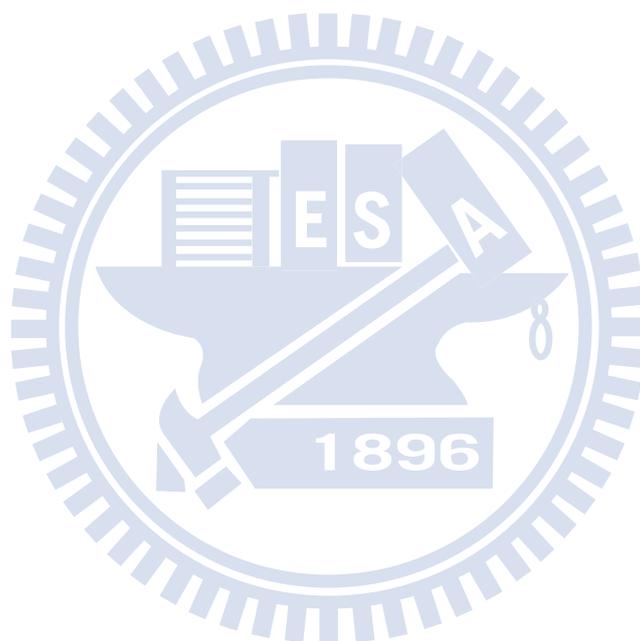


## 圖目錄

圖 1-1	p-n 介面少數載子擴散示意圖	- 3 -
圖 1-2	抗反射層的破壞性干涉	- 5 -
圖 1-3	表面粗糙化結構示意圖	- 6 -
圖 1-4	蜂巢式結構製作流程	- 7 -
圖 1-5	蜂巢式結構示意圖	- 7 -
圖 1-6	非均質層折射率分佈	- 9 -
圖 1-7	金屬平板受光激發表面電漿極化現象	- 13 -
圖 1-8	不同共振頻率隨著粒徑改變，在吸收與散射截面的表現差異	- 14 -
圖 1-9	不同粒徑大小隨著表面覆蓋率改變，在電漿提升效率上的差異	- 14 -
圖 1-10	瑞立散射與米氏散射的散射方向差異	- 15 -
圖 1-11	光子螢光轉換過程	- 16 -
圖 1-12	Down-Conversion 光子轉換過程	- 17 -
圖 1-13	光子 Up-Conversion 二種機制	- 17 -
圖 1-14	光在轉移層的吸收跟放射過程	- 19 -
圖 2-1	Reverse Microemulsion 合成二氧化矽奈米粒子的過程	- 24 -
圖 2-2	苯乙烯經聚合反應後形成聚苯乙烯	- 25 -
圖 2-3	二氧化矽四面體配位示意圖	- 27 -
圖 2-4	聚苯乙烯分子式	- 28 -
圖 2-5	正三價稀土離子之能階圖	- 30 -
圖 2-6	N.D.Denkov 團隊的實驗架構	- 32 -
圖 2-7	球與球之間透過彎液面的吸引示意圖	- 32 -
圖 2-8	水流作用力示意圖	- 33 -
圖 2-9	對流自組裝實驗設備	- 34 -
圖 2-10	氣液介面組裝法示意圖	- 35 -
圖 2-11	旋轉塗佈法奈米球分佈情形	- 36 -
圖 2-12	旋轉塗佈法示意圖	- 36 -
圖 2-13	不同排列方式造成不同的奈米圖型	- 37 -
圖 2-14	不同排列方式造成不同奈米圖型	- 37 -
圖 2-15	塗佈奈米球的基板進行蝕刻造成不同奈米圖型	- 38 -
圖 2-16	矽晶太陽能電池製程步驟	- 39 -
圖 2-17	單晶矽經鹼蝕刻後的表面粗糙化結構	- 40 -
圖 2-18	多晶矽經酸蝕刻後的表面粗糙化結構	- 40 -
圖 2-19	矽晶片經磷擴散後示意圖	- 41 -
圖 2-20	背面電場能階示意圖	- 43 -
圖 3-1	自行設計整合至夾式電性量測系統平台	- 47 -
圖 3-2	X 射線經晶體的繞射	- 52 -
圖 3-3	Stoke Line (左) & Anti-Stoke Line (右) 示意圖	- 52 -

圖 3-4	X-ray 形成示意圖.....	53 -
圖 4-1	(a)奈米球分佈於多晶矽表面俯視圖(b)側視圖.....	57 -
圖 4-2	平面上塗佈單層奈米球圖.....	58 -
圖 4-3	奈米球塗佈在多晶矽粗糙化表面俯視圖.....	58 -
圖 4-4	各式奈米粒子於不同摻入劑量下，提升電池效率比較圖.....	59 -
圖 4-5	在劑量 1000 $\mu$ l 下，奈米球塗佈於粗糙化結構圖。粒子大小分別為：(a)100nm； (b)250nm；(c)500nm.....	59 -
圖 4-6	沉積 100nm 粒子試片於 I-V 電性表現比較圖。圖內表格為各項電性參數於不同奈 米粒子的比較結果。.....	60 -
圖 4-7	沉積各式奈米粒子於多晶矽電池試片表面上，反射率表現比較圖.....	61 -
圖 4-8	沉積各式奈米粒子在多晶矽電池試片表面上，量子效率表現比較圖.....	62 -
圖 4-9	蜂巢式結構製程步驟示意圖.....	63 -
圖 4-10	實驗升溫步驟對單晶矽電池試片的效率影響結果.....	64 -
圖 4-11	添入 7.5g 醋酸鋅於 250nm 聚苯乙烯粒子混合液，在不同轉速下反應出來的結果。 (a) 2500rpm (b) 3500rpm (c) 4500rpm.....	66 -
圖 4-12	添入 3.75g 醋酸鋅於 250nm 聚苯乙烯粒子混合液，在不同轉速下反應出來的結果。 (a) 2500rpm (b) 3500rpm (c) 4500rpm.....	66 -
圖 4-13	添入 3.75g 醋酸鋅於 100、500nm 聚苯乙烯粒子混合液，在不同轉速下反應出來的 結果。(a) 100nm_3500rpm (b) 100nm_4500rpm (c) 100nm_5500rpm；(d) 500nm_1500rpm (e) 500nm_2500rpm (f) 500nm_3500rpm.....	67 -
圖 4-14	利用混合法，比較不同尺寸的蜂巢式結構在光電效率的表現.....	68 -
圖 4-15	利用混合法，比較不同尺寸的蜂巢式結構在反射率上的表現.....	68 -
圖 4-16	利用逐次旋塗法，所呈現出來的 SEM 結果，內圖為局部放大圖.....	71 -
圖 4-17	利用逐次旋塗法，比較醋酸鋅莫耳濃度跟粒子尺寸在不同條件下所形成的蜂巢式 結構 (a) 100nm_0.05M (b) 100nm_0.1M (c) 100nm_0.15M (d) 250nm_0.10M (e) 250nm_0.15M (f) 250nm_0.2M (g) 500nm_0.15M (h) 500nm_0.2M (i) 500nm_0.3M.....	72 -
圖 4-18	利用逐次旋塗法，比較不同尺寸的最佳蜂巢式結構在光電效率的表現.....	73 -
圖 4-19	100nm 蜂巢式結構於 I-V 電性表現比較圖。圖內表格為各項電性參數於不同蜂巢 式結構的比較結果。.....	73 -
圖 4-20	比較不同醋酸鋅莫耳濃度下，形成 100nm 蜂巢式結構的反射率圖.....	74 -
圖 4-21	比較不同醋酸鋅莫耳濃度下，形成 250nm 蜂巢式結構的反射率圖.....	74 -
圖 4-22	比較不同醋酸鋅莫耳濃度下，形成 500nm 蜂巢式結構的反射率圖.....	75 -
圖 4-23	比較不同尺寸的蜂巢式結構，在外部量子效率上的表現.....	75 -
圖 4-24	氧化鋅蜂巢式結構的 PL 訊號.....	76 -
圖 4-25	氧化鋅蜂巢式結構的 XRD 訊號.....	77 -
圖 4-26	氧化鋅蜂巢式結構的拉曼訊號.....	77 -
圖 4-27	氧化鋅蜂巢式結構的 EDS 訊號.....	78 -

圖 4-28	YVO <sub>4</sub> 奈米螢光粉沉積於單晶矽電池試片示意圖 .....	- 79 -
圖 4-29	(a) YVO <sub>4</sub> 外觀，圖內為 XRD 量測結果 (b) YVO <sub>4</sub> 的 PLE 跟 PL 光譜.....	- 80 -
圖 4-30	YVO <sub>4</sub> 奈米螢光粉沉積於單晶矽電池試片圖 .....	- 81 -
圖 4-31	比較不同 YVO <sub>4</sub> 劑量在光電效率及短路電流密度上的表現 .....	- 82 -
圖 4-32	摻雜劑量 5mg/ml 奈米螢光粉於 I-V 電性表現比較圖。圖內表格為各項電性參數於 不同摻雜劑量的比較結果。 .....	- 83 -
圖 4-33	沉積不同奈米螢光粉劑量在反射率的表現情形 .....	- 84 -
圖 4-34	沉積不同奈米螢光粉劑量在外部量子效率的表現 .....	- 86 -
圖 4-35	在不同沉積劑量下，各波段量子效率提升的比例 .....	- 86 -
圖 5-1	利用 Breath Figures 技術，製程 2-D、3-D 蜂巢式結構示意圖 .....	- 93 -



# 第一章 序論

## 1-1 研究背景

能源危機已經成為目前全世界最為嚴重的課題，各國專家學者開始致力於再生能源的發展，如風能、太陽能、地熱等等。對太陽能而言，又可以區分成兩塊，一者為光生熱的應用，如一般家庭中所使用的太陽能熱水器；另一者為光生電的應用，即目前已普遍由工業界製造的產品-太陽能電池。

太陽能電池由於歷史悠久及成本持續降低等等各方面優勢，所以截至 2011 年為止，從 PV Magazine 的資料顯示，全球太陽能發電系統安裝量已從 2010 年的 19GW(Giga Watt；十億瓦)增加至 24GW，成長了近 30%。而今年義大利更首次超越德國成為全球最大安裝國。目前國內因整個電池產業鏈過度集中在材料端，使得應用端成長遲緩，造成整體產業市場低迷。但電池產業仍以一定速度進行產能擴充，且國際間的市場行情推估仍以正面為主，所以在電池產業的未來發展上，仍具有強大的潛力並可持續期待。

本論文為使用現今工業製造的太陽能電池片進行製程改善，以提升既有效率為研究目標，實驗基材為多晶(Multicrystalline Si, m-Si)、單晶(Crystalline Si, c-Si)的矽電池片，並進行奈米製程及材料研究。研究方向分為兩大類，一為降低既有電池抗反射率，藉以提升光補獲量(Light Harvesting)；另一個方向則為利用發光材料進行光轉移(Down-Shifting)機制，使提升矽電池片較差波段區域(UV)的量子效率，藉以增加矽電池試片的光電轉換效率。

在本章節中，我們將針對矽太陽能電池的發展現況進行介紹，並說明目前所面臨的問題。並將問題做為研究的方向提出現今學者專家解決的方案，最後則詳述本論文的研究方針。

## 1-2 矽太陽能電池優劣分析

太陽能電池依據材料種類分成不同的模組類型，其中又以矽電池模組片為目前全球市場的主流產品。矽晶為全球含量第二豐富的元素，並且搭配目前已相當

成熟的半導體工業技術，更是讓這項材料獲得最佳的利用價值。從全球市場行情推估，在未來二三十年裡，太陽能電池模組仍是以矽晶為主要材料來源。

矽晶電池模組可以分成結晶矽與薄膜非晶矽兩大類。由於效率及成本考量，所以在 2030 年以前，結晶矽的市佔率仍會遠高於薄膜非晶矽[1]。

結晶矽太陽能電池是以單層 p-n 介面為主的光二極體元件，在 1961 年，William Shockley 和 Hans Queisser 兩位提出單層 p-n 介面的材料能階落在 1.1eV（如矽）時，其最佳的光電轉換效率約為 30%，此為著名的 Shockley–Queisser Limit[2]。

Shockley–Queisser Limit 又稱為 Detailed Balance Limit，是一個計算單層 p-n 電池其最大輸出功率的理論。其主要考量三個影響因素：黑體輻射（Black Radiation）、少數載子復合（Recombination）及頻譜損失（Spectrum Losses）。

黑體輻射：在絕對零度以上的物質皆具有放射輻射的特性，稱為黑體輻射，其放射的輻射波長與溫度成正比（維恩位移定律，Wien's Displacement Law）。對太陽能電池而言，當載子於能階間進行能量釋放時，造成無用的熱能輻射產生，影響電池的既有效率。

少數載子復合：當 p-n 介面照光時，少數載子會沿著單一方向進行擴散。若少數載子的生命週期（Life Time）較短，則代表會很快就被復合。若少數載子的生命週期較長，則代表由空乏區(Depletion Region)邊界為擴散起點的少數載子，會有較大的機會到達表面被電極接收產生電流（圖 1-1）。載子的生命週期主要受限於多數載子濃度及缺陷密度[3]。

頻譜損失：由於矽的能階約為 1.1eV，所以可以吸收的光波範圍只有可見到近紅外這個區間，而這部份的太陽光能量大約佔整體光照環境的一半（Air Mass 1.5G, AM1.5G ; 1000 W/m<sup>2</sup>），意即無法充分應用整個太陽頻譜的光。

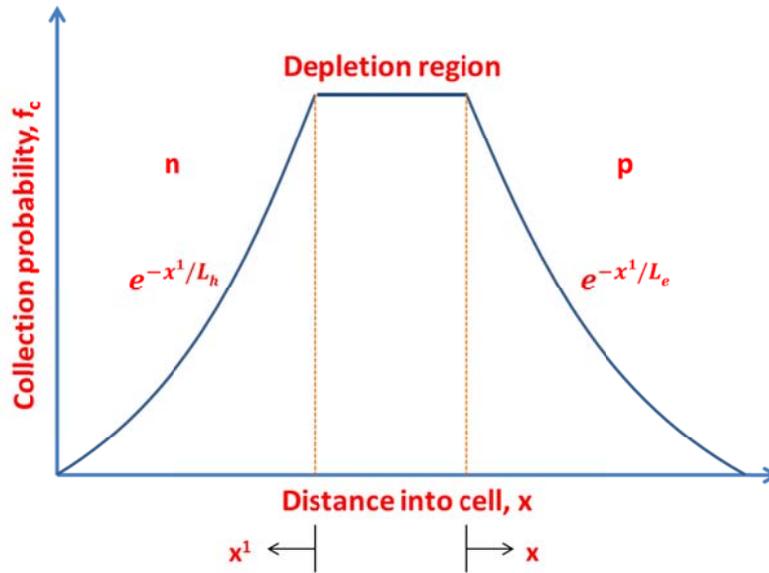


圖 1-1 p-n 介面少數載子擴散示意圖

即使經由理論計算可以得到 30% 的光電轉換效率，但目前市售的太陽能電池片或是實驗室所開發的電池模組，都無法超過或接近這個極限，其中最大的原因可簡單分成二部份：第一部份為反射光的損失，行進中的光從一個介質到另一個介質時，由於折射係數（Refractive Index）的差異，會造成大幅度的光反射，因此使得光在還未到達 p-n 介面以前，已有相當程度的損耗；第二部份為低能量（Near Infrared, NIR）及高能量（Ultraviolet, UV）的光浪費。矽晶因為能階的關係，使得無法有效吸收低於能階的 NIR 波段，而遠高於能階的 UV 波段，又大多以放熱的形式轉移光的能量[2, 4]。因此造成單層矽晶電池片的效率，在陽光與地表呈約 48.2° 的光照環境下（AM1.5G），難以突破 30%。

### 1-3 抗反射的研究分析

針對反射光的耗損，科學家提出了兩種解決方案：一者為覆蓋抗反射層（Antireflection Coating, ARC）；二者為製造表面粗糙化結構（Texturization）。

#### 1-3-1 抗反射層原理及研究趨勢

抗反射層一般為利用物理或是化學氣相沉積方式製作，目前業界普遍利用氮

化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 當作電池片的抗反射層材料，並透過電漿輔助化學氣相沉積法 (PECVD) 來製作。氮化矽經證實具有降低光的反射損失，同時可以對基材與表面進行鈍化來提升電池效率[5]。

抗反射層的效果與材料的厚度及折射係數有關。當入射光通過抗反射層表面時，有穿透及反射 ( $R_1$ ) 產生，穿透的光接觸到矽電池介面時，也會再次發生穿透與反射 ( $R_2$ )。此時  $R_2$  會比  $R_1$  多走了兩倍路徑。假設抗反射層的厚度為  $d$ ，而  $R_1$  與  $R_2$  的光程落差為  $2d$ 。當光程落差  $2d$  等於半個波長的奇數倍時，兩道反射光的相位差將為  $180^\circ$  (圖 1-2)，產生破壞性干涉而互相抵消[6]。根據破壞性干涉公式， $2nd = \frac{\lambda}{2}(2m - 1)$ ， $nd = \frac{\lambda}{4}(2m - 1)$ ，當抗反射層的厚度為波長的四分之一奇數倍時，可使特定波長的反射光趨近為零。一般而言波長設定為  $600\text{nm}$ ，因為這個波長為矽晶對太陽頻譜表現最佳光電轉換的位置，依據公式計算，針對波長  $600\text{nm}$  的氮化矽 ( $n \approx 2$ ) 厚度約為  $80 \sim 100\text{nm}$ 。因此，一種抗反射層只能對特定一種光波長產生最大的抗反射效果，故要對太陽頻譜範圍內的所有光都能形成最佳的抗反射效果，則需覆蓋多層的抗反射層，但由於成本考量，目前業界仍以單層抗反射層為主。

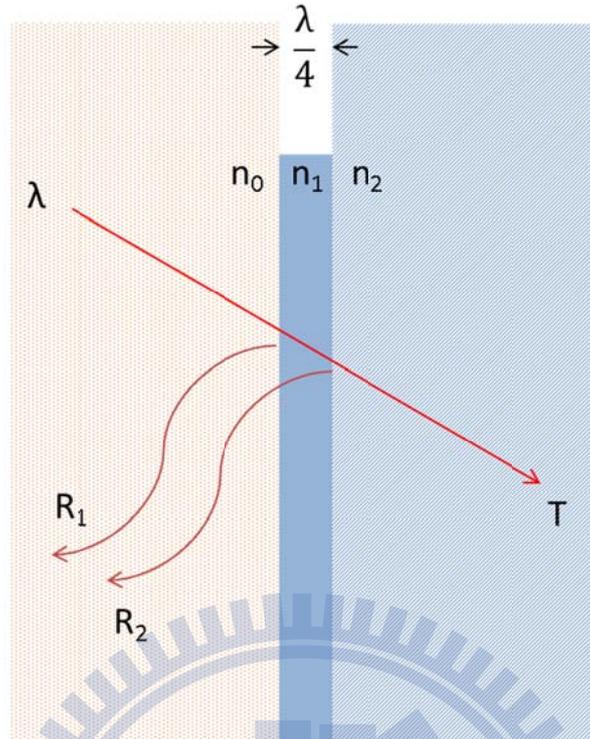


圖 1-2 抗反射層的破壞性干涉

### 1-3-2 表面粗糙化結構原理及研究趨勢

由於覆蓋抗反射層只能對特定一種波長達到最佳效果，若要針對矽太陽能電池的吸收波段（可見到近紅外），則需要覆蓋多層結構才能滿足全波段零反射的需求，但此舉會使得成本增加，在實際製程技術上也存有材料選擇、熱匹配及相對厚度控制等等問題。因此，科學家開始了表面粗糙化結構的研究。

透過將電池表面結構粗糙化，可使入射光在一次反射時，再次經由鄰近表面結構被吸收（圖 1-3），因此可以大大地增加光進入 p-n 介面的機會。

製作表面粗糙化結構可使用物理或化學蝕刻法來辦到。Winderbaum[7]透過離子蝕刻技術（Reactive Ion Etching）製作表面粗糙化結構，造成在可見光區域內降低了 18% 的反射率。Panek[8]比較鹼蝕刻（KOH）及酸蝕刻（HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O）對多晶矽（multicrystalline silicon, mc-Si）表面粗糙化結構的差異性，發現對多晶矽而言，酸蝕刻的抗反射表現較鹼蝕刻來的優異，在 400-1000nm 波段，酸蝕刻的反射率只有 17% 而已。

近來實驗結果證實，蜂巢式結構（Honeycomb）比起傳統表面粗糙化結構更能有效降低反射率及提升整體光學接收角度[9, 10]。並且在  $0^{\circ}\sim 70^{\circ}$  光照角度範圍內，具有將近 100% 的高穿透率（Transmittance）表現[11]。

在光催化的研究領域中，蜂巢式結構被證實有提升催化效率的表現[12, 13]，並且隨著結構縮小，在偵測的靈敏度也會提升，相對反應的時間也會加快[14]。主要原因為此結構可增加受光的比表面積（Surface to Volume Ratio）以及造成多次散射的特性，使得入射光有更多的機會進入元件內。

在太陽能電池的領域中，通常是利用化學蝕刻法製作蜂巢式結構，先在矽電池片上成長一層氧化物，在利用曝光微影法定義出酸蝕刻的位置後，在掌握正確的蝕刻速率即可在表面形成此類結構（圖 1-4,1-5）。

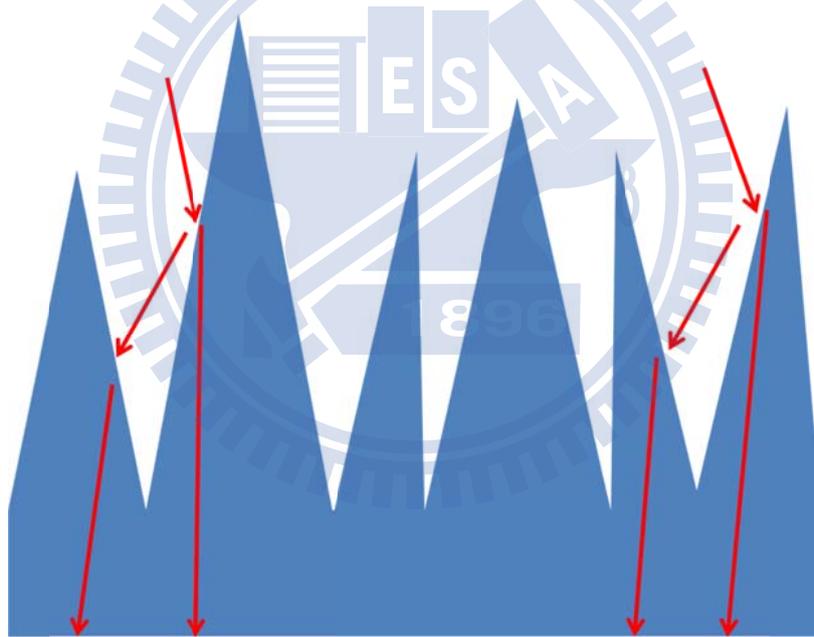


圖 1-3 表面粗糙化結構示意圖



Photolithography



Etching SiO<sub>2</sub>



Acid solution etching



圖 1-4 蜂巢式結構製作流程

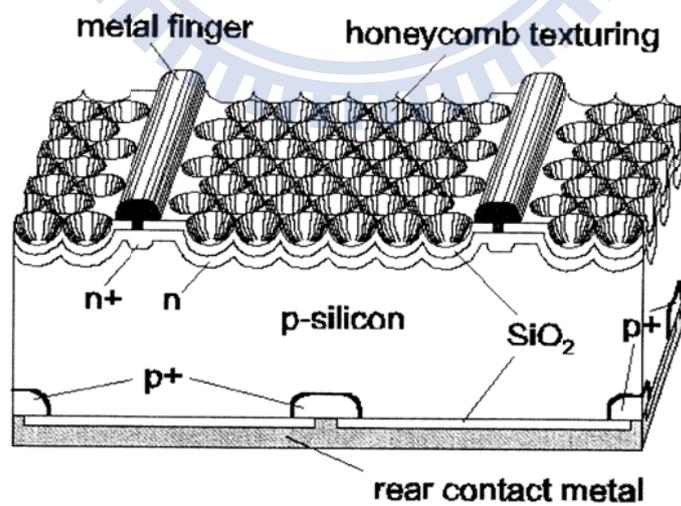


圖 1-5 蜂巢式結構示意圖[11]

隨著奈米技術的成長，有愈來愈多科學家將粗糙化結構縮小至奈米尺度，並發現在這尺度下的光學抗反射表現，有別於一般大尺度下的結構。

當表面結構遠小於光波長如次波長結構(Sub-Wavelength Structure, SWS)時，一般幾何光學與傳統光學繞射理論已不適用，因此可藉由等效介質與非均質層理論來解釋次波長奈米陣列結構所造成的抗反射效果。

等效介質理論 (Effective Medium Theory, EMT) 為計算兩種介質混合後的物理性質，如折射率與介電常數等等[15]。早期等效介質理論探討折射率稱為 Maxwell-Garnett 理論，後來經由 Bruggeman 修正後，使用來計算塊材 (bulk) 的等效介電常數 ( $\epsilon$ )，此理論稱為 Effective Medium Approximation(EMA)[16]。等效介質理論公式為：

$$\frac{\epsilon_{eff}-\epsilon_b}{\epsilon_{eff}+2\epsilon_b} = f_a \frac{\epsilon_a-\epsilon_b}{\epsilon_a+2\epsilon_b}$$

$\epsilon_{eff}$  為等效介電常數， $\epsilon_a$ 、 $\epsilon_b$  為介質 a 與 b 之介電常數， $f_a$  為介質 a 之體積比，因此當兩個材料 a 跟 b 均勻混合在一起後，其等效介電常數  $\epsilon_{eff}$  會與 a 所佔得整體體積比  $f_a$  有關。而介電常數與折射係數的關係為 ( $n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$ )，所以等效折射率與材料 a 混合體積比有關，故粗糙化結構可在結構當中形成不同的空氣比例分佈 (a)，所以對整體粗糙化結構由上到下可產生漸進式折射率改變。

非均質層理論 (Inhomogeneous Theory) [17]：在基板表面存在一非均質層 (如圖 1-6)， $n_1$  為空氣折射率，而折射率從  $n_2$  漸增至  $n_2'$ ，I 為入射光，反射光為  $R_0$  跟  $R_d$ ，當  $n_2'$  趨近於基板的折射率  $n_3$  時，反射光  $R_d$  會降低；若  $n_2$  趨近於空氣折射率  $n_1$  時，反射光  $R_0$  會降低，所以整體反射率達到最佳表現。

等效介質與非均質層理論皆為說明漸進式折射率的產生機制，其原理與多層膜抗反射層相同，利用不同折射率對應不同波長之入射光，達到最佳的抗反射效果。

因此，利用奈米技術來製作次波長抗反射結構已成為目前學術界的趨勢。奈米結構如奈米陣列[18-21]、仿生蛾眼結構[22-24]及奈米粒子[25]，已被證實具有

大幅改善入射光反射的特性，所以也相對的提升了整體電池效率。

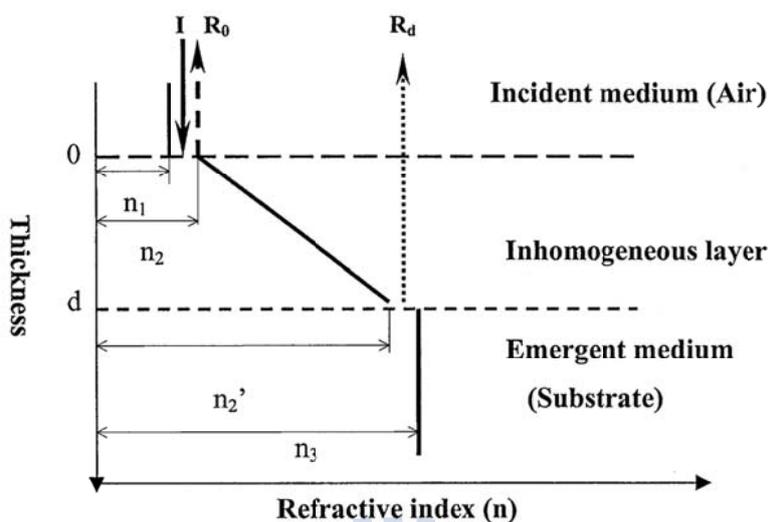


圖 1-6 非均質層折射率分佈[17]

### 1-3-3 抗反射的新研究方向-奈米粒子

奈米結構的低反射率，除了因為漸進式折射係數改變之外，在不同的奈米結構中，還存有其它有趣的光學特性，如表面電漿共振效應（Surface Plasmon Resonance, SPR）及散射（Scattering），而這也開啟了另一個抗反射的研究方向。

在眾多奈米結構當中，奈米粒子（Nanoparticles）由於具有散射、表面電漿共振及光補獲等特性，並可透過不同的合成方式，有效地調控粒徑大小從幾奈米到幾百奈米，所以廣泛使用於生物、化學及光電等等相關領域。在光電領域當中，奈米粒子主要有兩種特性被深入探討，一為表面電漿共振效應，另一為散射。

表面電漿共振效應：由 Mie Theory 得知，當金屬奈米粒子遠小於入射光波長時，其對於光波的共振行為，是因為結構表面的自由電子（Surface Conduction Electrons）被侷限在一個很小的體積內所造成的結果。當一入射光照射到金屬奈米粒子時，其粒子中的自由電子受到特定光頻率的影響導致產生極化現象，使得正負電荷分離，進而造成局部電場，而這些被重新排列的電子即產生了一個回覆作用力，造成共振頻率，因此引發粒子內電子集體運動，並以電偶極（Electric

Dipole) 或多極矩 (Multipole Mode) 的激發型式共振，此共振行為會造成光波極強的散射或是吸收，並隨著環境、粒徑大小跟材料介電常數的不同，其共振頻率也會不同[26]。

一般而言，產生的表面電漿電磁波會在金屬與介質間傳遞，其電磁場可由金屬表面傳遞約幾十個微米 (圖 1-7) [27]，但是，當金屬變為奈米尺度時，則共振電子被侷限在一個很小的體積，無法在金屬與介質間傳遞，此行為稱為局部表面電漿共振 (Localized Surface Plasmon Resonances, LSPR)。

此局部表面電漿共振行為在太陽能電池上的應用，主要為散射、近場表面電漿共振增強跟金屬電子游離[28]。當表面電漿共振散射發生時，會使得原本應該反射的光線，由於金屬粒子周圍產生的電場匯聚以及本身較大的消光係數影響，大大增加了散射光進入基板內部的機會，使得特定波長的光增加在吸收層內的光學路徑 (Optical Path)，這對一般矽薄膜太陽能電池因厚度不足無法有效吸收長波長的入射光有莫大的幫助。

金屬材料當中，又以金跟銀被廣泛應用於表面電漿效應上，由於其具有較高的自由電子密度，所以相對的共振強度較明顯。另外，奈米金屬受光產生的電子游離特性，已被證實能有效降低電池表面電阻[29]。

D. Derkacs[30]跟 C.O. McPheeters[31]分別在 InP/InGaAsP 跟 InGaAs/GaAs 量子井太陽能電池表面沉積奈米粒子，發現光可透過金屬奈米粒子進行散射，使光有較長的光學路徑，因此在電流密度及轉換效率上皆有不錯的表現。S. Pillai[32]利用厚度 12 nm 銀薄膜所生成的銀奈米粒子在 SOI (Silicon-on-Insulator) 矽晶太陽能電池上有 33%的光電流提升。不同銀薄膜厚度在光電流的提升也有所不同。因此應用奈米金屬粒子增加太陽能電池效率並不受限於本身元件材料種類。當然，隨著電漿共振波長的不同，對電池增強效率的波段也會有所不同[33]。

然而，局部表面電漿共振行為也會引起嚴重的材料吸收特性，造成入射光被金屬粒子本身吸收而無法有效被 p-n 介面利用[34]，下面則說明其利害關係。一般而言，金屬粒子的光散射截面 ( $\sigma_{sca}$ ) 跟吸收截面 ( $\sigma_{abs}$ ) 可依據下面兩個公

式說明：

$$\sigma_{sca} = \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_{sca}^{(n)}, \quad \sigma_{abs} = \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_{abs}^{(n)}$$

$n$  代表不同的共振模式，不同大小的金屬粒子會呈現不同的共振模式，入射光與金屬粒子的耦合與共振模式 ( $n$ ) 及粒子尺寸因子 ( $q=kR$ ) 有關， $k$  為真空下的波數 ( $\omega/c$ )。當金屬粒子遠遠小於入射光時，即  $q \ll 1$ ，主要以偶極矩模式 (Dipolar Normal Mode,  $n=1$ ) 被激發，此時， $\sigma_{abs} \gg \sigma_{sca}$ ，代表這時候粒子的光學特性主要以吸收為主[35, 36]。Yu.A. Akimov 團隊利用有限元素法 (Finite Element Method, FEM) 模擬不同大小的金屬奈米粒子在吸收及散射截面的表現，從模擬的結果可看出，散射的特性會隨著粒徑增加而提升 (圖 1-8)，並且隨著粒子表面覆蓋率 ( $\eta$ ) 增加而下降 (圖 1-9)。雖然經由理論計算能夠精準抓出強散射的粒徑大小跟最佳覆蓋率，但經由電漿共振所表現出來的抗反射效果 (強散射)，仍同時存在有強吸收的部份，造成整體提升效果不彰，而且透過現今的奈米製程技術，要將特定大小的奈米粒子塗佈一定的表面覆蓋率，仍具有相當大的挑戰性。

因此兼具奈米粒子的散射優勢及克服粒子電漿共振吸收的缺陷，介電質 (Dielectric) 奈米粒子開始被應用作為抗反射材料。

介電質 (Dielectric) 奈米粒子不具有像金屬那般豐富的自由電子，所以不會產生局部表面電漿效應，所以不具有強吸收的特性，光波長對其結構純粹為散射表現。接下來將針對散射的基礎特性做進一步介紹。

散射：當電磁波入射於奈米粒子時，在粒子內產生的交變 (alternating) 電荷和電流分布會再向外輻射出電磁波，即為散射波。同時，電磁波也在粒子內傳播，使得電流在粒子內部流動，因而有部分會被吸收或轉變為熱而消散掉，這就是粒子對入射光的吸收作用。粒子是否具有吸收作用可由折射係數決定，假如折射係數為實數的話，粒子只會散射不會吸收，若為複數的話，則會有部份入射光被吸收。

散射種類有很多，在此只針對奈米粒子適用的散射類型（瑞立散射、米氏散射）做介紹。

瑞立散射（Rayleigh Scattering）：為一種彈性散射，意謂這類型的散射能量會與一開始入射光的能量相同，所以光波的能量並沒有大幅度改變。此散射主要好發於入射光碰撞到遠小於波長的物質，如電子、原子或是極小的奈米粒子。其散射能量與入射光波長的四次方成反比，與粒子直徑的六次方成正比[37]，公式如下所示。

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{d}{2} \right)^6$$

$I$  為散射強度， $I_0$  為入射光強度， $\theta$  為散射角， $R$  為粒子間距離， $\lambda$  為入射波長， $n$  為折射係數。

所以短波長的光會比長波長的光有較強的散射強度，這也是造成天空為藍色的原因。瑞立散射屬於全方向均勻散射光（圖 1-10）[38]。

米氏散射（Mie Scattering）：為一種彈性散射，屬於較大粒子對光的散射行為，散射強度與粒子尺寸有關，與波長無關，公式如下所示[37]。

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n \cos \theta + b_n \tau_n \cos \theta) \right|^2$$

$$i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n \cos \theta + b_n \tau_n \cos \theta) \right|^2$$

$$a_n = \frac{\psi_n(z)}{\xi_n(z)} A_n, \quad b_n = \frac{\psi_n(z)}{\xi_n(z)} B_n$$

$$\xi_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} [J_{n+1/2}(z)] + iY_{n+1/2}(z), \quad \psi_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} J_{n+1/2}(z)$$

$a_n$ 、 $b_n$  為散射因子，與粒徑有關，由上式可看出，米氏散射跟波長無太大的關係，跟散射角（ $\theta$ ）及粒子大小有關。因此米氏散射可均勻的散射各種光譜，而造成白色。米氏散射具有前散射（Forward Scattering）特性，非各方向均勻散射（圖 1-10）[38]。

由以上可知，透過奈米粒子所產生的散射特性，存有不同波長、散射方向與

粒徑大小的差異，針對此兩種散射特性，提出應用於太陽能電池上的分析，如下所示：

瑞立散射：遠小於波長的粒子對光的散射機制，短波長的散射表現較長波長來的優異。粒子直徑需小於 20nm。但短波長的散射對於電池而言，並無多大增益。

米氏散射：跟波長相近的粒子對光的散射機制，散射強度與波長無關，所以全波段皆可達到良好的散射，並且具有良好的前散射特性，可大大提升 p-n 介面受光的機會，粒徑直徑需大於 100nm。

因此若要針對太陽頻譜產生全波段的散射，以增加全波段的光在電池元件內的光學路徑，似乎利用直徑大於 100nm 的粒子來造成米氏散射，是一個不錯的選擇。

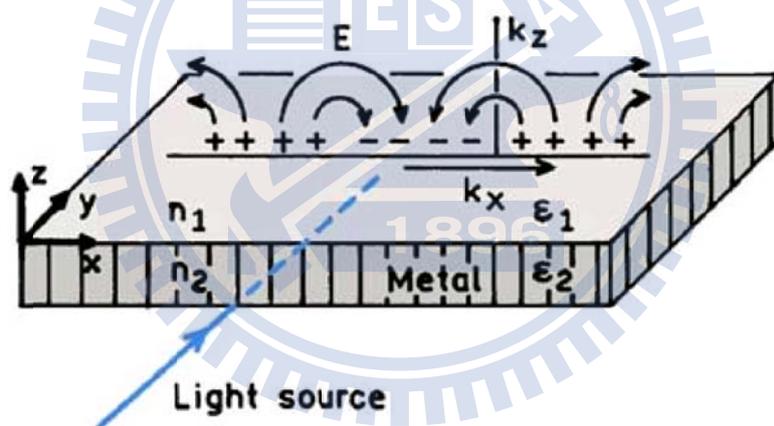


圖 1-7 金屬平板受光激發表面電漿極化現象[27]

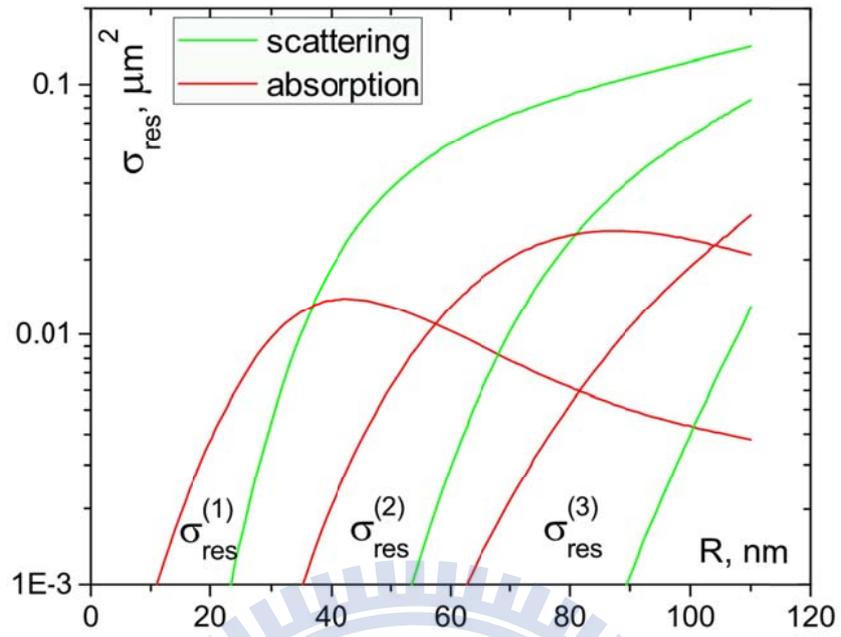


圖 1-8 不同共振頻率隨著粒徑改變，在吸收與散射截面的表現差異[35]

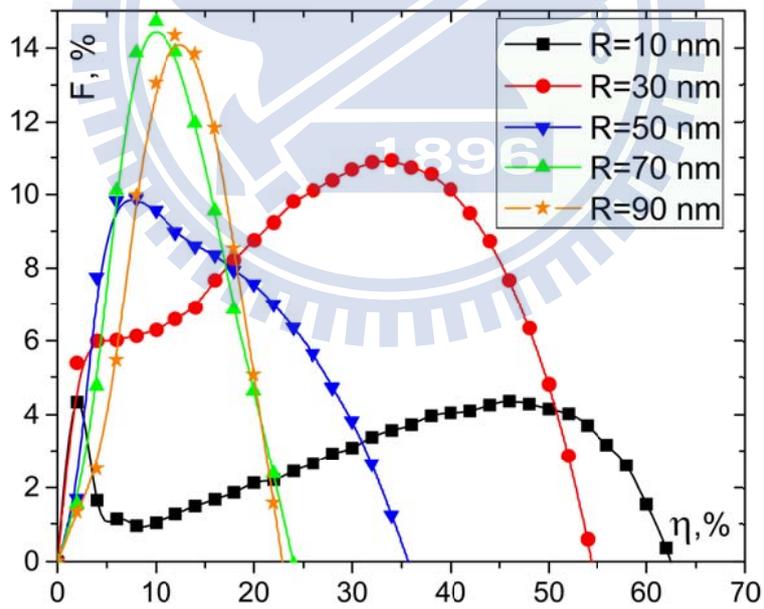


圖 1-9 不同粒徑大小隨著表面覆蓋率改變，在電漿提升效率上的差異[35]

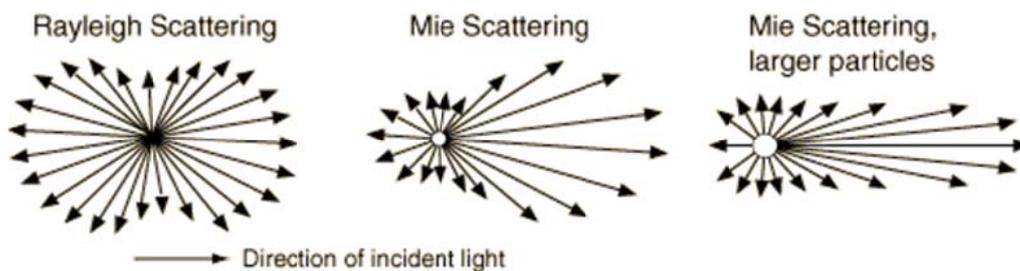


圖 1-10 瑞立散射與米氏散射的散射方向差異[38]

## 1-4 光轉移的研究分析

由於矽晶能階的限制，所以對低於其能階的光波（紅外光）無法吸收轉換，而對於遠高於能階的光（紫外光），也只會產生一個電子電洞對，其餘的能量則以放熱的形式轉換而造成浪費。針對這個問題，科學家開始將頭腦放到發光的材料上，例如量子點（Quantum Dot）、有機染料（Organic Dyes）及摻有稀土元素（Rare-Earth）的螢光粉。這些材料都具有一個特色，就是會吸收特定的光波長，進而轉換成另一個波長放出，依據轉換的機制可分成三大類：Down-Shifting、Down-Conversion 及 Up-Conversion（圖 1-11）[39]。

Down-Shifting, DS：指發光材料將短波長的光轉移放出可見光的波長，跟 DC 機制差別在只會將一個高能的光子轉移成一個低能的光子放出。Hovel 團隊 [40]早在 1979 年就將 DS 的概念與高分子混合塗佈於電池表面上，已被證實有發展的潛力。

Down-Conversion, DC：為吸收一個高能的光子，向下轉換並放出兩個或多個低能的光子過程，如圖 1-12[41]。當光子被 DC 材料所吸收時，會經由 DC 材料的分裂能隙（Midgap Splitting Level）放射出兩個低能量的光子。最早由 T. Trupke 團隊所提出 [42]，又稱為 Quantum Cutting，作者經由理論計算認為，若能有效進行 DC 轉換，則矽晶電池會有高達 38.6%的效率表現。一般而言會將這類材料放置於電池元件上方，好讓紫外光可以充份反應轉換。由於其轉換成兩個光子後，可同時激發產生兩個電子，所以整體光電流增加，導致效率提升。

Up-Conversion, UC：為敘述一非線性的光學轉換過程，Up-Conversion 的材料能夠吸收兩道或多道低能量的光子，經由過程中的長時亞穩態能階 (Metastable Level) 的電子停留，進而向上放射出高能量的光子，此類機制早從 1959 年就被 N. Bloembergen 提出，當時稱為 Quantum Counter Action[43]，通常會將這類材料放置於元件下方，好讓穿透的紅外光能進而轉換成可見光，再經由背電極反彈回來。此類材料多為摻雜稀土元素的螢光粉，其轉換機制較為常見的為二大類：激發態吸收 (Excited State Absorption, ESA)、能量轉換 (Energy Transfer Upconversion, ETU)，如圖 1-13[44]，所有機制皆需在有連續吸收兩個或多個光子的前提下進行。

ESA：一個受激發的離子，其電子從 G 態被打到亞穩態能階 E1，因停留時間較長，所以當下一個從 G 態被激發上來的電子，會促進原本停留在 E1 的電子躍遷到更高的能階 E2，進而產生 E2→G 的放光機制。

ETU：相鄰的兩個離子，同時被能量相同的兩個光子將其電子激發到 E1 時，由於距離很近，所以當其中一個電子由 E1→G 時，會釋放能量給另一個在 E1 的電子，進而使其躍遷到更高的能階 E2，進而產生 E2→G 的放光機制。經由摻雜離子濃度可以控制離子間的距離，進而影響 Up-Conversion 的機率。

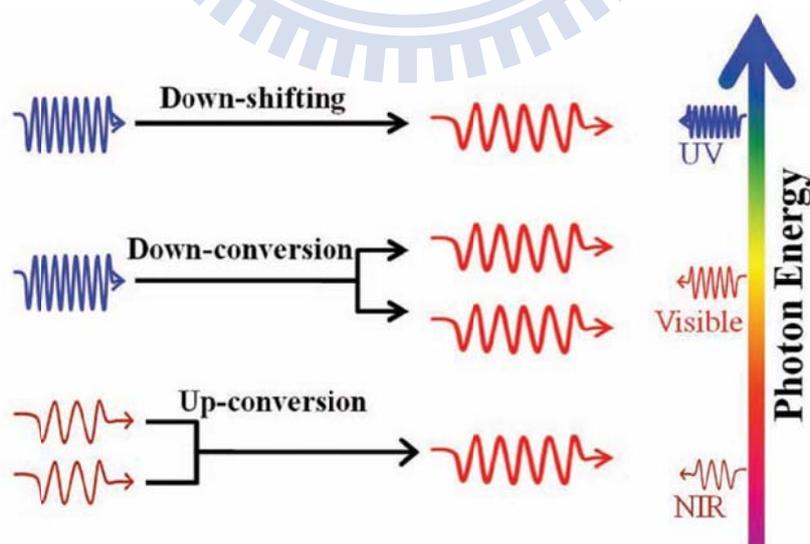


圖 1-11 光子螢光轉換過程[39]

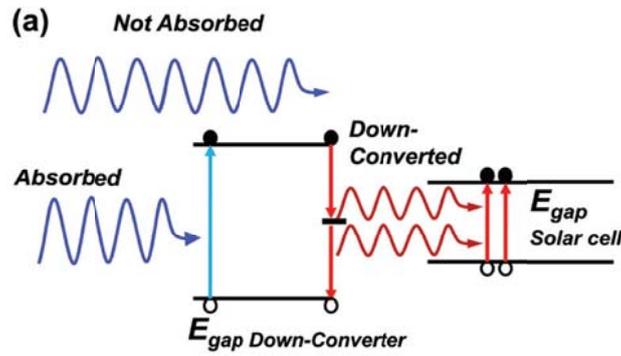


圖 1-12 Down-Conversion 光子轉換過程[41]

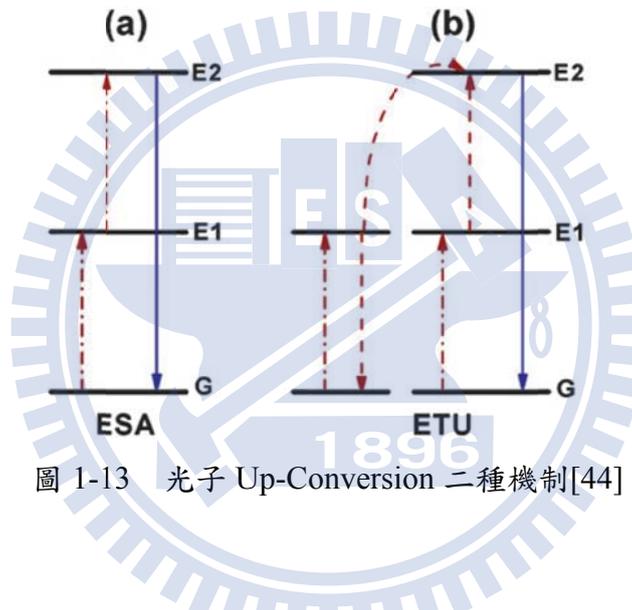


圖 1-13 光子 Up-Conversion 二種機制[44]

發光材料的選用上，通常考量以下幾點：第一，需在電池片量子轉換(External Quantum Efficiency)表現較弱的區域有強吸光特性，進而將這些浪費的光進行有用的轉換，彌補電池本身的缺陷。第二，高的螢光轉換效率(Luminescent Quantum Efficiency, LQE)，即發光材料吸收多少光子與放出多少光子間的比例。第三，在吸光(Photoluminescence Excitation, PLE)跟放光(Photoluminescence, PL)波段能維持最小的重疊性，以免造成轉移出來的光再次被發光材料吸收形成浪費。目前為止，被大量使用於研究光轉移機制中的發光材料有量子點、有機染料及摻有稀土元素(Rare-Earth)的螢光粉三種。以下針對此三種發光材料優缺點做一簡單介紹。

量子點：為幾奈米尺度下的半導體結晶材料，可藉由改變晶體大小來有效調控 PL 跟 PLE 的波段，具有寬廣的 PLE 波段，相對高的光性穩定度。但由於其發光機制是能階跟能階間（Band to Band）的轉換過程，所以 PL 與 PLE 波段彼此間有過度重疊問題，導致較低的 LQE，並且在製程上屬於高成本。

有機染料：具有較高的 LQE，可混合在聚合物材料中，方便整合至電池模組製程。但 PLE 不夠寬廣，且具有較低的斯托克斯位移（Stokes-Shift），使得 PLE 與 PL 間仍有大部份重疊，導致放射出的光子有再次被吸收的問題。

稀土元素螢光粉：具有高 LQE，由於稀土元素具有未填滿  $4f5d$  的電子組態，所以可躍遷之電子能階多達 20 萬個，因此可產生很寬廣的躍遷吸收及放射，範圍可由紫外光至可見光波段，甚至紅外光區域。故 PLE 跟 PL 的波段可控制到最小的重疊，因此提升整體吸放光的比例。

在應用光轉移材料的研究中，由於發光材料的穩定性因素，所以常與主體材料（Host Material）互相混合，使其光性穩定並增加生命週期，一般而言，為了配合模組化電池製程，所以這類主體材料通常由透明高分子所組成。我們將混合的這層稱為螢光轉移層（Luminescent Down-Shifting Layer, LDS）。轉移層在電池片上的反應可由圖 1-14 來說明[45]。裡頭數字分別代表：①吸收光子②放射出長波段光子到元件內③經由內部反射回空氣④再次被鄰近發光材料吸收⑤再次被放射出光子⑥經由脫離圓錐（Escape Cone）區域反射回空氣⑦光子經由轉移層邊界離開⑧光子不經由發光材料吸收，直接入射到元件內部。

從圖 1-14 中的轉移機制可看出，透過發光材料的光轉換過程，對整體電池元件不全然都是正面的貢獻，仍存有其它損耗的浪費。例如主體高分子材料的光吸收、光反射以及發光材料本身吸收跟放射波段的重疊，這些損失皆會直接影響到整體光轉移的效率。

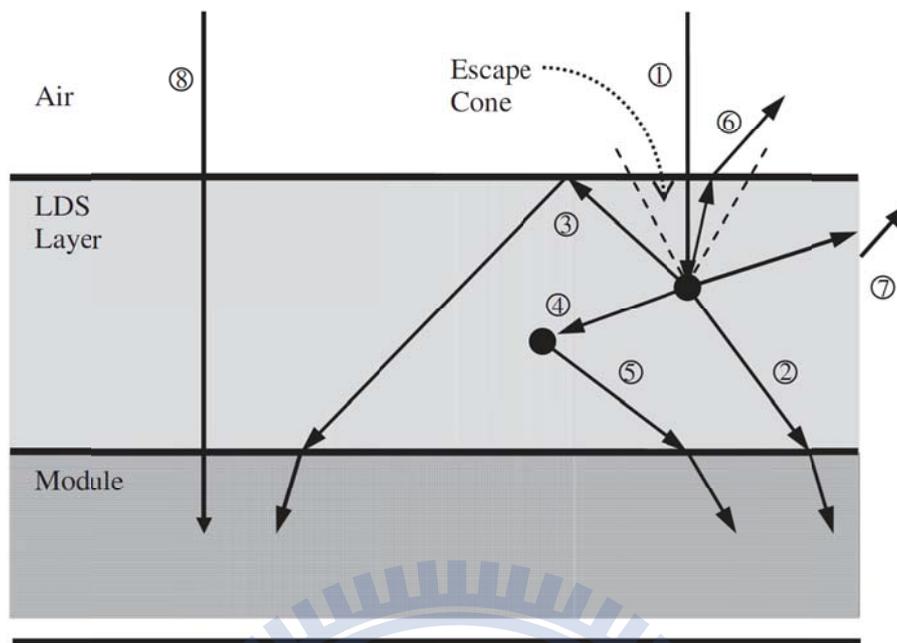


圖 1-14 光在轉移層的吸收跟放射過程[45]

## 1-5 研究動機與目的

由以上的簡介可看出，現階段對於矽晶電池片發展及克服缺陷的研究方針。所以本論文提出三個實驗方向，來各別針對反射率的改善及光轉移的部份，做出進一步研究探討。

(一) 利用自組裝介電質奈米粒子 (Silica)，沉積於矽晶太陽能電池片上，以降低試片原有反射率並進一步提升光電效率。

本實驗將提供一個方法，針對既有矽晶電池元件效率做出改善；使用便宜又能大量製造的奈米粒子 (Silica)，結合商業化製程的多晶矽太陽能電池片，藉以改良原有電池的反射率，若能成功應用其光補獲及散射等特性，則可提升原有電池效率及降低元件成本。

### 國內外有關之研究情況：

將 InP/InGaAsP 量子井太陽能電池表面沉積奈米粒子，在短路電流密度及轉換效率上已證實有不錯的表現。Silica 及 Metal 奈米粒子可在短路電流密度上分

別提升 12.9%、7.3%，在轉換效率上則分別提升 17%及 1%[29]。

InGaAs/GaAs 量子井太陽能電池表面沉積奈米粒子，在波長 700-1100nm 之間所產生的光電流至少提升了 10%，且在短路電流密度的提升達到 16%[31]。

n-ZnO/p-Si 異質太陽能電池表面沉積奈米粒子，在光響應度(A/W)上提升了 17.6%，且在波長 400-650nm 的光接收角也有所提升[46]。

以上內容皆為應用奈米粒子成功提升元件特性的案例。但以介電質奈米粒子覆蓋率及粒子尺寸做為實驗調變參數，進而呈現與元件特性的關係，則尚未看到其最佳化的結果。利用介電質奈米粒子來有效進行散射機制，進而增加其入射光的光學路徑，而且不會產生像金屬粒子的強吸收缺陷，相信對整體電池元件能有效提升其光電轉換效率。故本實驗預將介電質奈米粒子結合商業化多晶矽太陽能電池片，來探討最佳化的奈米粒子覆蓋率及尺寸在元件特性上的表現行為。

**(二) 在矽晶電池片上製作奈米級蜂巢式抗反射結構，與電池元件本身粗糙化結構做結合，進而提升矽晶太陽能電池效率。**

近來實驗結果證實，蜂巢式結構比起傳統表面粗糙化結構更能有效降低反射率及提升整體光學接收角度，所以若能使用一種簡單又快速的製程方式來將此類結構次波長化，則可達到提升元件效率及降低成本的目的。

本實驗將提供一個方法，針對既有電池元件效率做出改善；利用奈米球微影技術，將便宜又能大量製造的奈米粒子(Polystyrene)當作模版沉積於單晶矽電池試片上，再塗佈上醋酸鋅水溶液，經由高溫反應後，則可在已經表面粗糙化的結構中，形成氧化鋅(ZnO)奈米蜂巢式圖型陣列，藉以改良原有電池試片反射率。

#### 國內外有關之研究情況：

E. Manea 團隊利用 Sol-Gel 法製程蜂巢式結構於電池試片上，在波長範圍 350nm 到 900nm 間有小於 30%的反射率表現[9]。

日本三菱團隊利用雷射法以雷射鑽孔方式製作蜂巢式結構，做出世界大面積(6")效率最高(18.9%)之多晶矽太陽電池[47]。

Antonio Parretta 團隊實驗比較不同型態的抗反射層太陽能電池，其光接收角

變化的情形，文中提出蜂巢式結構在 10 度至 70 度之間的反射率整體低於 18% 以下，最低可達到 4%[11]。

以上內容皆為應用蜂巢式結構成功提升元件特性的案例。但其結構尺寸仍維持在微米等級，因其製程方式皆依賴化學蝕刻法對多晶矽的等效蝕刻特性來進行控制，故無法有效縮小蜂巢式結構。所以本實驗利用奈米粒子來製作奈米等級的蜂巢式結構，並直接與商業化製程單晶矽太陽能電池片做結合，一方面整合兩種抗反射結構 (Textured + Honeycomb)，另一方面也可以有效解決在蜂巢式結構電極製作的問題。相信結合奈米等級蜂巢式結構的太陽能電池試片，在反射率及光補獲上，能有更好的提升。並透過參數調控，來最佳化蜂巢式結構尺寸對整體電池效率的表現。

**(三) 沉積發光材料 (YVO<sub>4</sub> Nanoparticles, YVO<sub>4</sub> NPs) 於電池表面，利用其進行光轉移機制，填補電池元件本身缺陷，藉此提升效率。**

近來實驗結果證實，利用發光材料來修補電池元件對太陽頻譜的限制，已成功說明有其正面的效益，可藉此增加電池的光電流表現，使整體效率提升。

本實驗將提供一個方法，針對既有電池元件對太陽頻譜的限制做出改善，利用奈米無機螢光粉 YVO<sub>4</sub> 沉積於商業化製程電池試片上，利用奈米無機螢光粒子的散射跟光轉移機制，改良原有電池試片的量子效率。

#### 國內外有關之研究情況：

Xiaodong Pi 團隊利用矽量子點 (Si-QDs) 直接塗佈在單晶太陽能電池上，證實此多孔性結構具有光補獲及光轉移的特性，因此提升了整體電池效率[48]

Zujun Cheng 團隊利用硫化鎘 (CdS) 與四乙氧基矽烷 (Tetraethoxysilane, TEOS) 做混合，將其整合至電池模組片上，發現在短路電流上的增益跟對照組比較，有將近 4% 的提升[49]

Keith R. McIntosh 團隊將有機染料 (Lumogen570) 與壓克力 (PMMA) 混合成光轉移層，在短波段的區域內 (< 400nm) 與對照組比較，在量子效率轉換上有將近 40% 的提升[50]。

以上實驗皆為應用發光轉移材料來成功提升電池元件特性的案例。但在材料的選擇上，由於量子點跟染料存有穩定性的缺陷，使其皆需與另一主體材料做混合使用，以便增加其光穩定度及生命期，因而產生主體材料本身的光反射及光吸收，造成入射光無法有效被發光材料應用。

所以本實驗將利用摻雜稀土元素 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) 的奈米無機螢光粉 ( $\text{YVO}_4$ )，當作發光轉移材料，由於本身即為氧化物，所以在大氣環境下相對穩定。可直接沉積於電池片上，不用擔心主體材料所造成的光浪費。另一方面，藉由奈米粒子的光散射特性，可有效進行光補獲，再透過發光材料本身的光轉移，相信對整體電池元件在光電流及短波長量子效率上有不錯的提升。

#### 研究方向總結：

本論文主要為針對目前商業製程的矽晶電池片，提出在抗反射及光轉移兩部份改進的研究方針；抗反射的研究方向，一開始為利用奈米粒子的散射特性來增加入射光的光學路徑，接下來則衍生為使用奈米球微影技術，利用奈米粒子的結構特性，做出奈米蜂巢式結構，透過此結構的低反射率表現，來有效提升整體電池效率。之後則利用奈米無機螢光粉來進行光轉移機制，藉此填補矽晶在短波長頻譜表現不足的缺陷。

本論文的研究基材，皆以市售製程的矽晶電池片（單晶、多晶）做為基材，一般來說，電池片的販售價格取決於本身的光電轉換效率，不同的效率會造成不同的價位，所以若能成功在市售製程的電池片上提升效率，則可說明此研究方向有實際被應用的商業價值，而不是單單只是學術研究而已。另一方面，本論文所提出的改善製程，皆具有低成本的優勢，所以未來即使要與商業電池生產鏈做結合，也不會造成過多的成本負荷，因此能大大提升整體應用價值。

## 第二章 材料特性及實驗基材介紹

### 2-1 使用材料簡介

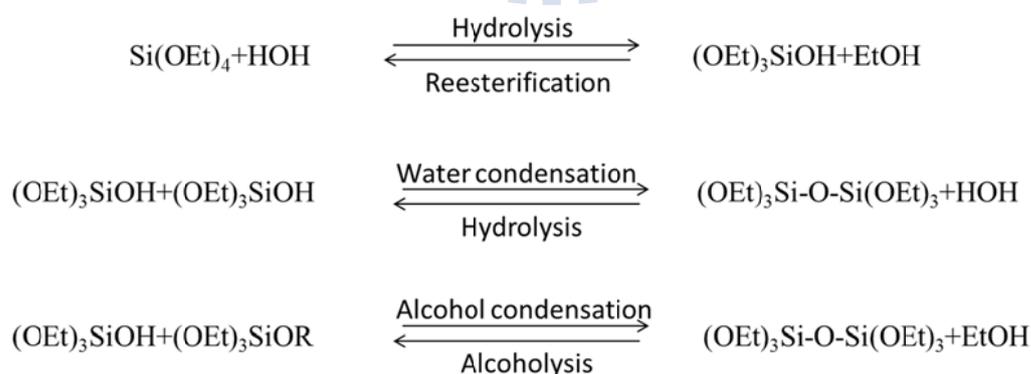
本論文在實驗材料的部份，主要分為三種：二氧化矽 (Silica)、聚苯乙烯 (Polystyrene) 及無機釩酸鈮 (YVO<sub>4</sub>) 螢光粉。而三種材料的大小尺寸皆在奈米的範圍 (50nm~500nm)。在本章節中，將說明各個材料的合成方法，以及介紹材料的光學及物理性質，之後則簡介實驗手法及基材製程步驟。

### 2-2 各項奈米粒子材料合成介紹

#### 2-2-1 二氧化矽奈米粒子

二氧化矽奈米粒子在科學領域中具有重要的應用價值，因其合成方式簡單又能大量製造，所以在工業界被廣泛地應用在各個範圍，如催化、顏料、藥物、濕度感測及光學[51]。在材料品質上，一般是依據材料尺寸及粒子分散性來決定。Stober 團隊，在 1968 年提出，利用矽烷氧化物 (Silicon Alkoxides) TEOS (Tetraethyl Orthosilicate) 醇類水溶液，並透過不同濃度氨水 (NH<sub>4</sub>OH) 催化，成功開創出球型跟單體分散性佳的二氧化矽奈米粒子，尺寸範圍可由 50nm 調控至 1 $\mu$ m[52]。

經由改變矽烷氧化物跟醇類溶劑的種類，可有效調控奈米粒子大小，愈長鍵的醇類可合成出愈大顆的奈米粒子。反應機構如下[53, 54]：



TEOS 先和水進行水解形成 (OEt)<sub>3</sub>SiOH 和乙醇，接著再進行水解跟縮合反應，形成 (OEt)<sub>3</sub>Si-O-Si(OEt)<sub>3</sub>，並持續進行水解還有醇類縮合反應，最後形成 (Si-O-Si)<sub>n</sub> 的網狀結構。

另一個合成二氧化矽奈米粒子的方法為逆向微乳化聚合法 (Reverse Microemulsion Method)：主要是在親油性的溶劑中進行反應，通常以環己烷 (Cyclohexane) 當作溶劑使用，加入非離子型的界面活性劑 (Triton X-100) 及共界面活性劑正己醇 (n-hexanol) 和微量的去離子水 (DI Water)，再經由激烈的攪拌步驟，使其反應成微胞狀，此微胞用途為當作反應區域使用。形成微胞結構後，再加入 TEOS 和氨水，讓這兩種成份溶入微胞內，再進行水解和縮合反應，最後則形成二氧化矽奈米粒子 (圖 2-1) [55, 56]。關於粒子大小，則由水和界面活性劑混合比例所造成的微胞尺寸來決定。由於應用此法，可在形成微胞後進而摻雜染料分子，形成發光二氧化矽奈米粒子，稱為 FloDots[56]。

本論文所使用的二氧化矽奈米粒子，為購置於高達光有限公司，其合成方式屬於 Stober 法，奈米球的大小可分成三個尺寸 (100、250、500nm)。並藉由調整溶劑與界面活性劑的比例，來有效達到最佳的分散性。

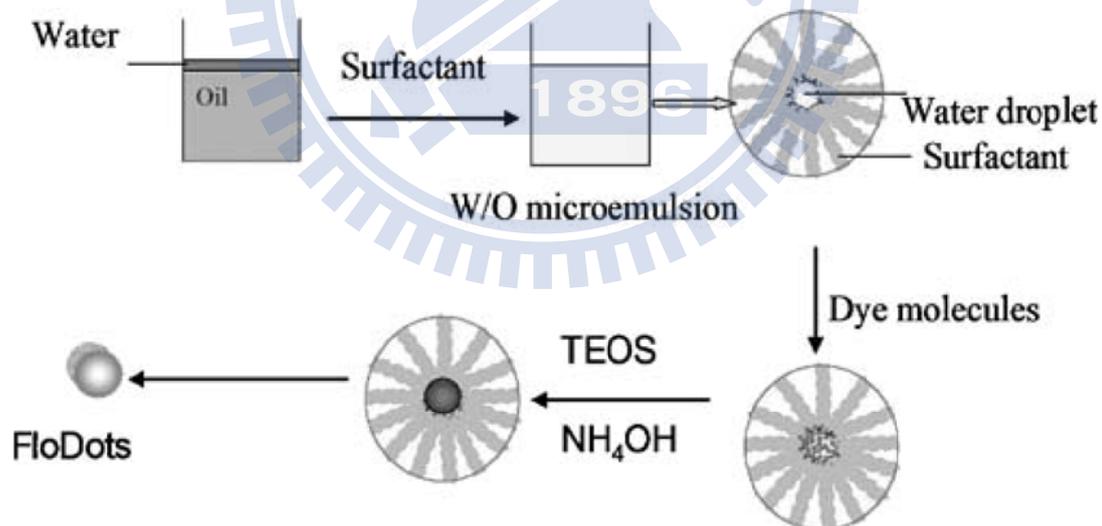


圖 2-1 Reverse Microemulsion 合成二氧化矽奈米粒子的過程[56]

## 2-2-2 聚苯乙烯奈米粒子

聚苯乙烯 (Polystyrene, PS)，單體為苯乙烯，經過聚合反應後形成聚苯乙烯，反應如圖 2-2[57]。由於具有較低的玻璃轉移溫度 ( $\approx 95^{\circ}\text{C}$ )，所以常使用於奈米球微影技術 (Nano-Spheres Lithography) 製程，作為模板使用，並經由加溫裂解後，可形成奈米尺度結構。Weihua Ming 團隊在 1996 年，提出利用微乳化聚合法合成聚苯乙烯奈米粒子[58]，粒子最小可調控至約 20nm。合成方式為使用十二烷基硫酸鈉 (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) 當作界面活性劑，在室溫中，將單體苯乙烯慢慢滴入含有 SDS 跟醇類的水溶液中，再經由通入氮氣加溫  $75^{\circ}\text{C}$  的環境，反應成(micro-PS-SDS)，即可得到聚苯乙烯奈米粒子。透過界面活性劑跟單體苯乙烯的比例，可有效控制粒徑大小。

本論文所使用的聚苯乙烯奈米粒子與二氧化矽奈米粒子相同，皆是購置於高達光有限公司，其合成方式如上所述，奈米球的大小可分成三個尺寸(100、250、500nm)。並藉由調整界面活性劑的比例及種類，來有效達到最佳的分散特性。

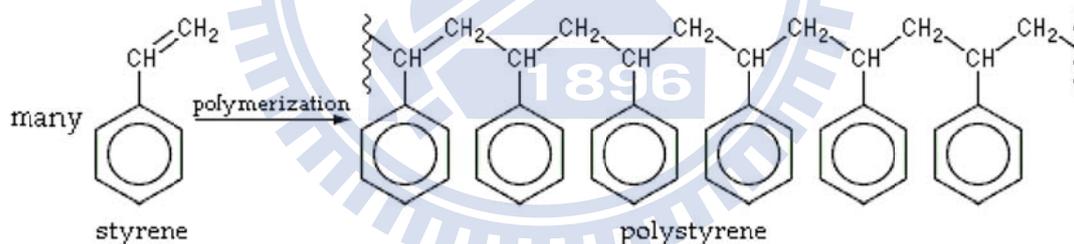


圖 2-2 苯乙烯經聚合反應後形成聚苯乙烯[57]

## 2-2-3 無機釩酸釷奈米粒子

釩酸釷 ( $\text{YVO}_4$ ) 晶體為一常見之雙折射光學晶體，具有高折射係數、良好的透光性、熱穩定性及物理機械性質，因此被廣泛的應用於光電產業中，如：光纖隔離器、環形器、交織器、分束器和其它偏光光學元件等。近年來藉由摻雜不同鑷系稀土元素(Ln)於  $\text{YVO}_4$  主體內，透過紫外光(UV)跟真空紫外光(VUV)的激發後，可得到不同放射波段的光色 ( $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 可放出紅光； $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 可

放出綠光[59-62])，且具有優異的發光效率及穩定性，所以受到相當大的重視。

一般而言，利用固態煅燒法在 850°C 下，可得到單一純相摻有稀土元素的 YVO<sub>4</sub> 螢光材料，雖具有較好的發光強度及螢光轉換效率 (Luminescent Quantum Efficiency, LQE)，但晶粒易有團聚的問題，且結構尺寸無法有效縮小，造成不符合現今科學研究上的應用需求。所以從 1998 年起，科學家開始利用濕化學法來製備次微米及奈米級的螢光材料，由於奈米螢光粉具有良好的塗敷性及單位面積發光強度高等特性，因此常用於發光二極體 (LED)、平面顯示器及生物顯影 (Bio-Image) 等領域。

Riwotzki K. 團隊在 1998 年，提出以金屬硝酸鹽類作為起始反應物，再利用水熱法在 200°C 下，製備出 YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 膠體溶液[63]。一般而言，利用水熱法及熱溶劑法所合成的奈米粒子具有較均勻的粒徑分佈，由於其製程溫度低，不須經由高溫退火處理即可得到單一純相，所以不會有因高溫燒結而團聚等問題，並可透過溶劑的選擇、PH 值的調控及包覆劑的種類，來有效控制晶體形貌及粒徑大小[64]。

本論文所使用的 YVO<sub>4</sub> 材料，摻雜 Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup> 分別當作活化劑跟敏化劑，其合成方式為利用中溫高壓水熱合成法，以去離子水作為主要之反應溶劑，水熱反應調變參數包括：填充率 (20%、50%、80%)、反應溫度 (160~220°C)、pH 值 (4、6、9、11)，反應時間皆設定為 24 小時[64]。此樣品由交通大學應用化學系陳登銘實驗室的博士班學生-陳怡親所提供。

## 2-3 各項奈米材料性質介紹

### 2-3-1 二氧化矽奈米粒子

二氧化矽奈米粒子基本物性為：介電常數( $\epsilon$ ) $\leq 3.8$ ；折射係數( $n$ )1.38~1.46；密度 2.648 g/cm<sup>3</sup>；燃點 1600~1725°C；玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 1300°C。其晶格結構示意如下[65]：

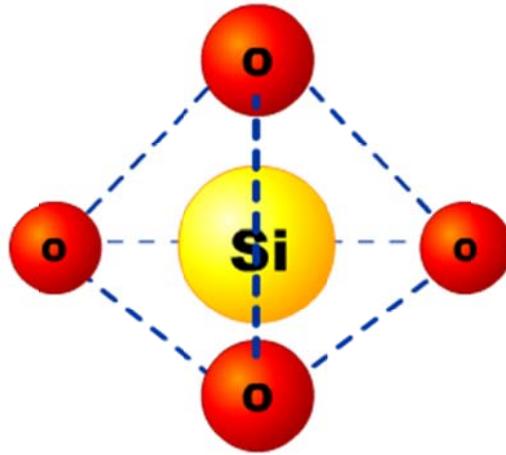


圖 2-3 二氧化矽四面體配位示意圖[65]

二氧化矽奈米材料的主要特性為：(1) 通常為白色粉末，其化學性質穩定不活潑，可耐弱酸、弱鹼及有機溶劑，並具電氣絕緣、耐高溫及化學惰性 (2) 硬度大，可以承受高壓縮強度 (3) 不吸水及低吸油性，尺寸安定性佳 (4) 具有多種結構型態，可以是多孔性，適合作為好的吸附劑；也可以是中空的結構，作為載體填充藥物、基因或螢光分子 (5) 光學性能佳，可以聚焦、散射及折射，並可依照尺寸變化吸收不同的輻射波 (6) 表面容易被修飾，因此可與許多官能基作用反應，如 thiol (-SH)、amine (-NH<sub>2</sub>) 或 carboxyl (-COOH) 基，增加其應用性。(7) 無毒性，在生醫材料的應用上，可在反應後，經由泌尿系統代謝排出 [53, 66]。

### 2-3-2 聚苯乙烯奈米粒子

聚苯乙烯奈米粒子基本物性為：介電常數 ( $\epsilon$ )  $\leq 2.7$ ；折射係數 ( $n$ )  $\sim 1.59$ ；密度  $1.04 \sim 1.09 \text{ g/cm}^3$ ；燃點  $240^\circ\text{C}$ ；玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )  $95^\circ\text{C}$ ，其分子式如下所示[67]：

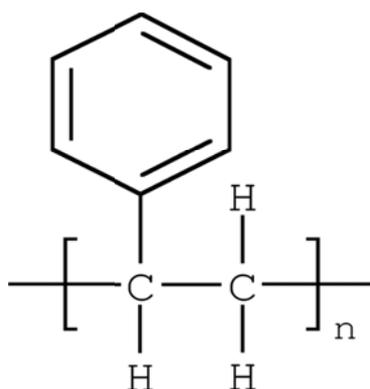


圖 2-4 聚苯乙烯分子式[67]

是一種無色、無味、有光澤的透明固體；化學穩定性較差，可以被多種有機溶劑溶解，易被強酸強鹼腐蝕，抗油脂性差，在受到紫外光照射後易變色且質地硬而脆，無色透明，可以和多種染料混合產生不同的顏色。聚苯乙烯的用途廣泛，因吸水性低，且其尺寸安定性佳，可用射模、壓模、擠壓、熱成型加工[57]。一般應用於奈米球微影技術製程，因其具有較低的玻璃轉移溫度，易透過覆蓋其它物質材料來加溫形成奈米結構圖型。

### 2-3-3 無機鈮酸鈮奈米粒子

在 1994 年，Chakoumakos 及 Abraham 等學者報導 Zircon-Type 鈮酸鈮的晶體結構（ICSD 卡號為 78074），其晶格常數分別為  $a=b=7.1183\text{\AA}$ ， $c=6.2893\text{\AA}$ ，屬於四方晶系(Tetragonal)，空間群為  $I41/amd$ ，理論密度為  $4.22\text{g/cm}^3$ 、莫氏(Mohs)硬度為 5、熔點為  $1810 \pm 25^\circ\text{C}$ 。

它在紫外光具有強烈的吸收以及極佳的能量傳遞特性，屬於非常優秀的雷射材料及稀土發光中心的主體材料。鈮酸鈮的主要激發波長為  $325\text{nm}(1A_1 \rightarrow 3T_1)$ ，而發光波長為  $420\text{nm}(3T_1 \rightarrow 1A_1)$ ，是由於 Vanadate Group 之間的躍遷所造成 [68]。

稀土元素 (Rare Earth) 屬於鑷系元素一族，共有十七類。稀土離子的電子組態乃依包利不相容原理(Pauli Exclusion Principle)分別填入 s、p、d、f 層軌域，

一般可表示為 $[Xe]4f^n5d^m6s^2$ ，其中  $n=1\sim 14$ ； $m=0$  或  $1$ 。稀土離子多為正三價，因稀土原子易失去外層 2 個 s 電子與 1 個 d 電子(如 Sc、Y、La、Ce、Gd、Lu)或內層 4f 軌域電子(其餘稀土元素)[69]。

圖 2-5 為正三價稀土離子之能階圖[69]。稀土離子的發光特性，主要取決於稀土離子 4f 殼層電子的性質，稀土離子之電子躍遷主要以下列兩種形式進行：一則為 f-f 躍遷，另一則為 f-d 躍遷。多數正三價鐳系離子以內層之 4f-4f 能階躍遷為主，根據選擇律，此種  $\Delta l = 0$  之電偶極躍遷為禁止行為(Forbidden)，但因 4f 組態與反對稱組態 g 或 d 發生混合，使原本屬於禁止的 f-f 躍遷變成可行(allowed)，且 4f 殼層上的電子受外殼層  $5s^25p^6$  遮罩，故其 f-f 能階特徵如下：(1) PL 光譜呈線性 (2) 主體晶格對 PL 波長影響不顯著 (3) 環境因素影響變小，如溫度 (4) 發光壽命較長。

至於 f-d 的躍遷行為。以  $Eu^{2+}$  為例，其 4f-5d 的躍遷，一般亦可以組態  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  來表示。依據選擇律，f-d 躍遷屬於  $\Delta l = 1$  為可允許的躍遷模式，其能階躍遷主要特徵為：(1) 具有寬譜帶之 PLE 與 PL 光譜，強度亦較 f-f 模式來得好 (2) 主體材料對整體發光波段影響甚大，透過主體材料晶格的改變，可將 PL 由紫外光調控至紅外光波段 (3) 發光壽命較短 (4) 環境因素影響變大[69]。

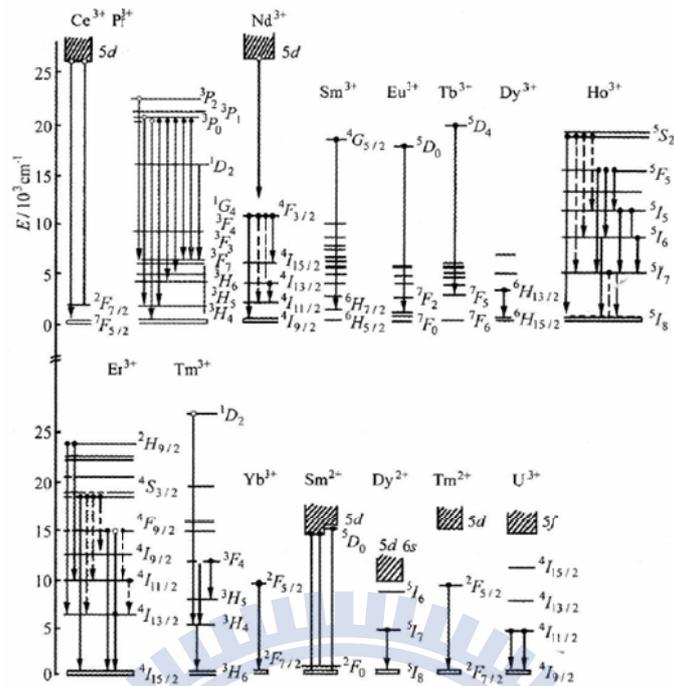


圖 2-5 正三價稀土離子之能階圖[69]

## 2-4 實驗方法介紹

以上為介紹本論文中，所使用的各式奈米粒子於合成方法及物理性質的說明。接下來，則開始敘述實驗手法。

### 2-4-1 奈米粒子自組裝技術

自組裝(Self-Assembly)一般定義為不需藉由任何外力，透過自身物理性質及環境條件，即可自行反應聚集並排列成週期有序結構的現象。在奈米尺度下，此技術相當受到重視，因為任何的加工器具或儀器，已無法在這樣的尺度下有效地控制。早期在 1946 年，Zisman 首先發現界面活性劑在乾淨的金屬表面上可以自行吸附分子形成單層膜結構。之後，Kuhn 利用氯矽烷衍生物在親水性的玻璃上也發現了自組裝特性[70]。直到 1983 年，Nuzzo 和 Allara 使用雙烷基雙硫醇分子 (di-n-alkyl disulfides) 自組裝到金表面，自此便開始了自組裝系統的研究[71]。

在 2002 年，由 Whitesides 團隊整合了自組裝整體的概念與技術[72]，裡頭將自組裝的機制分為兩大類，依據能量是否耗損來區分成動態和靜態自組裝兩類。

存有能量耗損機制的為動態自組裝，一般單指生物細胞內的反應；而靜態自組裝則不考慮能量的耗損。目前大多數的自組裝機制皆屬於靜態自組裝，在本論文中所使用得奈米球自組裝技術亦是屬於此類。

一般來說，奈米粒子自組裝技術可將微小尺寸之粒子建構成最密堆積 (Hexagonal Close Packed, HCP) 排列之二維或三維有序結構，這種所謂的由下而上法 (Down to Up) 正被廣泛地應用在製備具有光電偵測與催化功能的奈米材料[73-76]。最早發現單層有序排列最密堆積奈米粒子特性的人是 Fischer 和 Zingsheim 這兩位學者，在 1981 年提出利用 312nm 膠體奈米球的懸浮液，直接滴入玻璃表面，發現奈米球形成六方最密堆積 (Hexagonally Close Packed Arrays) 的排列現象[77]。

目前具備分散性佳且易合成的奈米粒子，包括二氧化矽 (Silica)、聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 及聚甲基丙烯酸甲酯 (PolymethylMethacrylate, PMMA)，已大大被應用在奈米球自組裝機制的研究[78-83]。以下將進一步介紹奈米球自組裝技術與原理。

#### **直接滴入法(Drop Method)：**

在 1992 年，N.D.Denkov 團隊利用如圖 2-6 的實驗架構來研究並解釋奈米球自組裝的機制[79]，裡頭的數字分別代表①乳膠懸浮液②玻璃平板③聚四氟乙烯環④斜板⑤螺絲⑥顯微鏡桌板⑦玻璃罩⑧顯微鏡物鏡。實驗的過程是把含有奈米球的水溶液直接滴在玻璃平面上，在等候蒸發乾掉的過程中，觀察其排列變化的情形。依據其說法，奈米球自組裝的過程可分成兩階段，第一階段是晶種 (Nucleus) 的產生，第二階段則是有序區域的形成。在這兩個階段的反應機制上，存有兩種不同的作用力，第一種是側邊毛細作用力 (Lateral Capillary Force)，當水溶液液面低於奈米球直徑時，球與球之間會形成一彎液面 (Menisci)，這種液面的形變會產生側邊毛細作用力，此作用力可能是斥力，也有可能是吸引力，但是當球完全在液面下時，這種力量就會完全消失[84]，在 N.D.Denkov 的實驗中，觀察到很明顯的吸引力表現，造成球體互相吸引聚合，形成晶種，如圖 2-7。第

二種機制為水流作用力(Convective Water Flux)，如圖 2-8，當晶種區的球體形成後，由於此部份的液體揮發速度較其它區域快，因此高液面的水會往晶種區（低液面）的地方補充，造成水流作用力，因此帶動了其它地方的奈米球往晶種區移動，隨著圖 2-8 的  $\theta$  角度越大，則愈容易造成雙層結構(Bilayer)，甚至三層結構以上，因此有效地控制  $\theta$  角度，可以製造出大面積的單層或雙層奈米球結構。

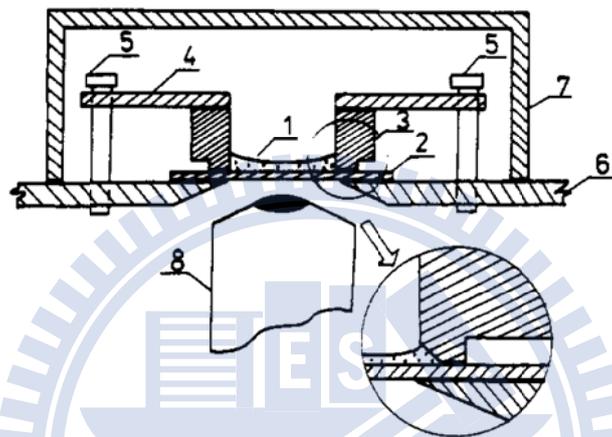


圖 2-6 N.D.Denkov 團隊的實驗架構[79]

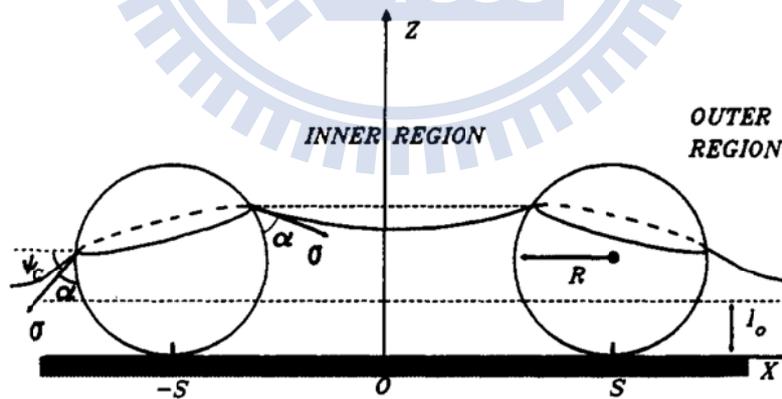


圖 2-7 球與球之間透過彎液面的吸引示意圖[79]

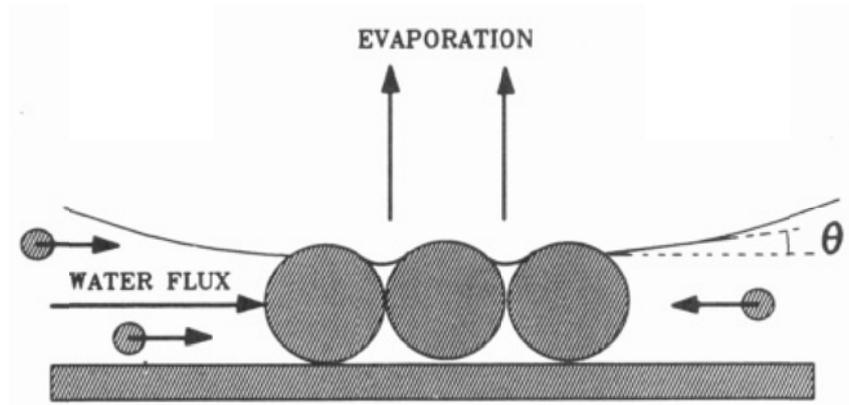


圖 2-8 水流作用力示意圖[79]

### 對流自組裝法 (Convective Self Assembly Method) :

實驗設備如圖 2-9 所示[85], 利用側邊毛細作用力當作奈米球排列的驅動力, 精確性較上述方法來得好, 藉由有效控制平台的移動速度及粒子濃度, 可針對任何基板及不同大小的奈米球體, 進行大規模的自組裝排列[86-88]。首先, 利用步進馬達控制器(Stepping Motor Controller)來控制移動平台, 用玻璃平版當作塗佈板 (Spreader) 使用, 將奈米球溶液注入塗佈板與基板之間, 此區域稱為濕反應區 (Wet Zone), 當步進馬達控制平台移動時, 溶液會溢出至塗佈板的另一側, 稱為乾反應區 (Dry Zone), 隨著塗佈板的移動, 奈米球會均勻的自濕反應區溢出至乾反應區而形成奈米球陣列。此方法有低成本易操作, 且能有效製成小區域奈米球陣列的優勢。

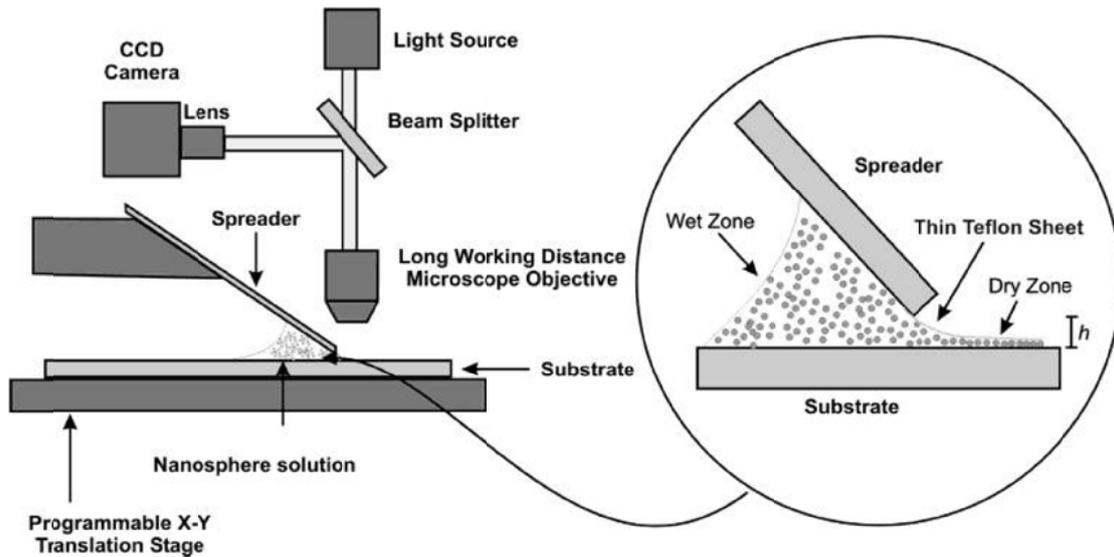


圖 2-9 對流自組裝實驗設備[85]

### 氣液介面法 (Liquid-Gas Interface Method) :

實驗步驟如圖 2-10 所示[89]，此方法由 J. Rybczynski 團隊在 2003 年所提出，首先用微量滴管吸取 3~5 $\mu$ l 的聚苯乙烯奈米球溶液，滴於基板上並靜置數分鐘使奈米球先行排列，把塗佈後的基板緩緩放入裝滿去離子水 (DI Water) 的培養皿中，此時奈米球會脫離基板浮在水面上形成不規則的單層排列，此時滴入界面活性劑來改變水面的表面張力，這時候的奈米球會受到表面張力的影響，大量聚集排列在氣相與液相之間，最後慢慢升起基板將排列完成的奈米球撈起，即可完成。此方法受限於特定奈米球體材料，但具有大面積塗佈奈米球 (50 $\mu$ m<sup>2</sup>~1cm<sup>2</sup>)，以及不受球體大小跟基材影響的優點。

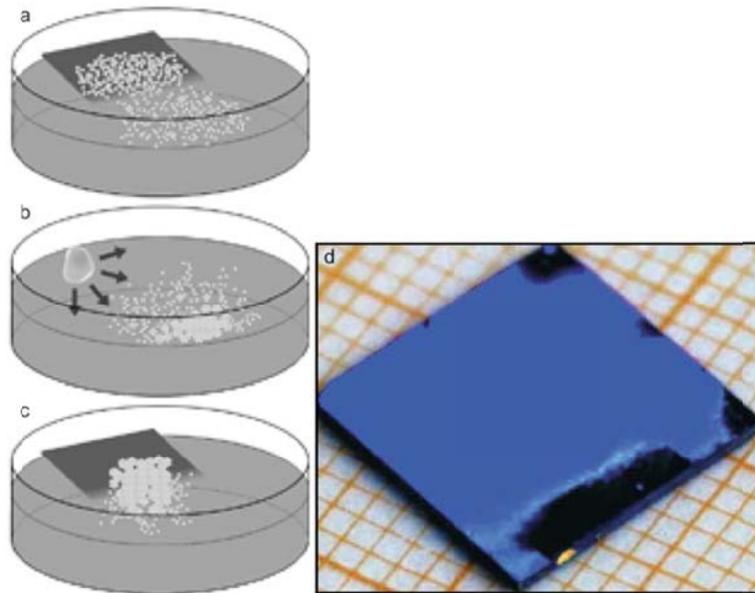


圖 2-10 氣液介面組裝法示意圖[89]

### 旋轉塗佈法 (Spin Coating Method) :

在 1983 年，Deckman 團隊提出利用旋轉塗佈法來製作奈米粒子自組裝結構 [90]，當時已能有效將 800nm 的奈米球均勻排列，如圖 2-11 所示。其塗佈機制為利用膠體溶液受慣性離心力的影響，從中心向外側旋出，此時中心的部份液面較低，因此造成固液氣三相態的形成，而奈米球將在這界面前緣，由最開始的奈米球釘住(Pinning)基板後，接下來的奈米球將會隨著三相界面態往外移時，依循一最低能階狀態的自組裝原則，有序的以最密堆積方式排列在基板上，實驗示意如圖 2-12 所示。此方法具有快速及適用於大面積塗佈的優勢。

本論文的三個研究方向皆使用此類方式進行。

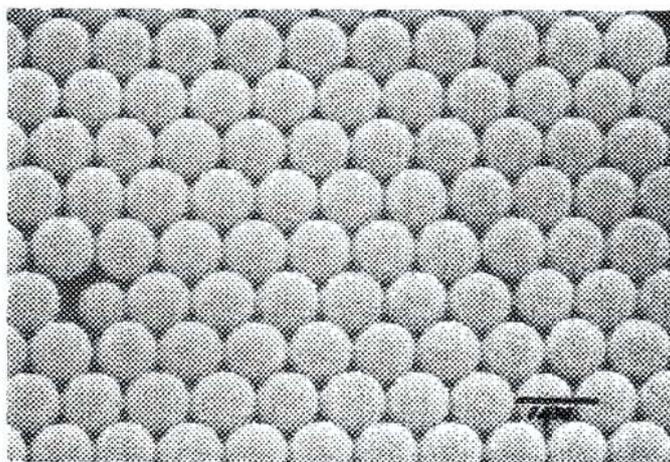


圖 2-11 旋轉塗佈法奈米球分佈情形[89]

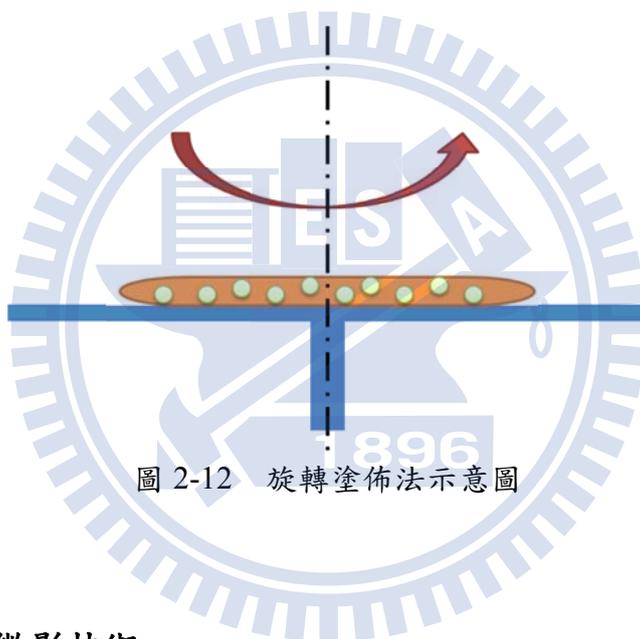


圖 2-12 旋轉塗佈法示意圖

#### 2-4-2 奈米球微影技術

光微影為半導體製程中最常用來將圖型轉移的技術。延續光微影製程的光罩 (Mask) 概念，從 1982 年開始，Deckman 團隊開始利用奈米球當作光罩，來發展出奈米球的光微影技術 (Nanosphere Lithography, NSL) [91]，當時稱為自然微影技術 (Natural Lithography)。此過程是利用顆粒直徑從幾奈米到幾微米且形狀為球形的有機分子，如聚苯乙烯，利用上述自組裝方式塗佈在基板上，使其自組裝形成六方最密堆積排列結構，並覆蓋另一材料 (可以是金屬或是氧化物)，使其填入粒子間的縫隙，此時，可以透過加溫過程使有機奈米粒子裂解消失，最後則可得到縫隙的圖型，如圖 2-13 所示[92]。並可藉由調整不同製程參數，如塗佈方式、

粒子大小及週期，來有效形成各式各樣不同的二維或是三維的結構，如圖 2-14 所示[93]。對任何基板材料而言，如矽、金屬、玻璃等等，皆可以應用此項技術快速形成奈米圖型。此法最大特色在於所需的儀器設備相當低廉且製程容易操作。

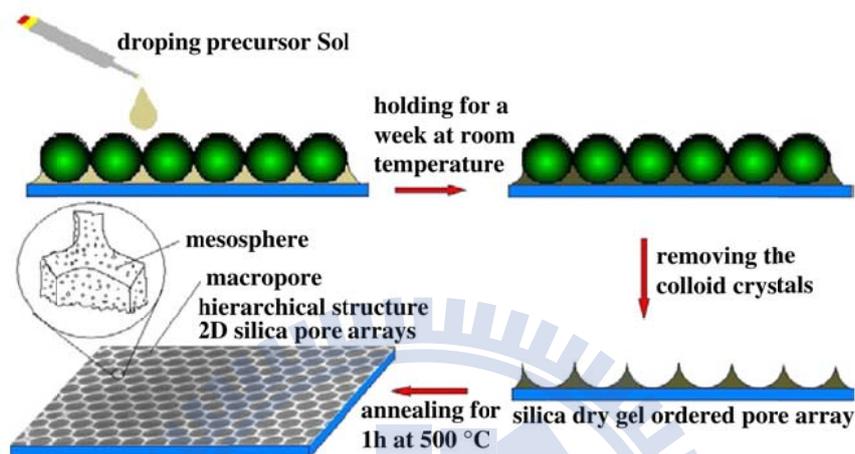


圖 2-13 不同排列方式造成不同的奈米圖型[92]

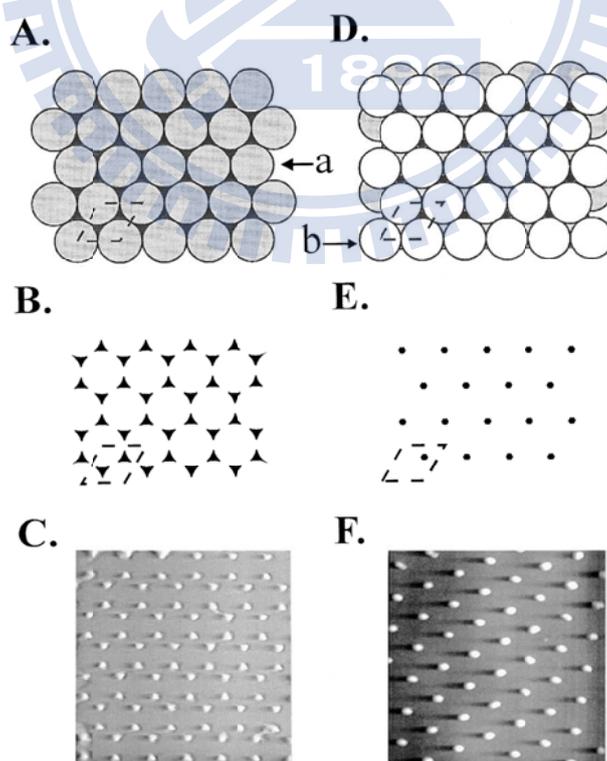


圖 2-14 不同排列方式造成不同奈米圖型[93]

另一方面，透過二維奈米球陣列，也可當作蝕刻光罩使用，藉由奈米球的沉積，有效在縫隙與球體間，造成不同的蝕刻速度，因此可產生不同的奈米圖型，如圖 2-15 所示[94]。此法適用於各種蝕刻方式，如化學及物理蝕刻，對於發展奈米結構有莫大的幫助。

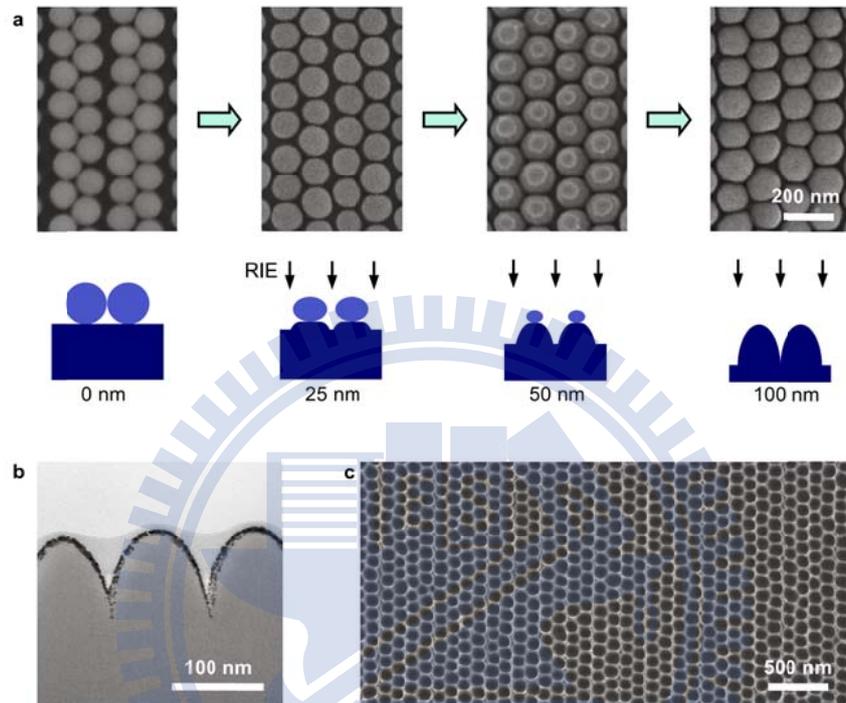


圖 2-15 塗佈奈米球的基板進行蝕刻造成不同奈米圖型[94]

## 2-5 實驗基材介紹

本論文所使用的基材，分成多晶矽跟單晶矽太陽能電池兩種，其製程方式皆為採用商業化製程技術，製造流程如圖 2-16 所示：涵蓋半導體製程中的蝕刻、擴散及薄膜技術，之後在利用網印機製作電極圖案，經由快速燒結爐形成迴路後，再將邊界絕緣即大功告成。以下簡單列出一些工業電池的製程設定參數，P-type 晶片厚度約 180~200  $\mu\text{m}$  (以 190  $\mu\text{m}$  為主)，表面粗糙化的深度約~ 4.8 $\mu\text{m}$ ，P-N 介面離表面的距離約 300nm，抗反射層的厚度約 70~90 nm。

接著，我們開始逐一介紹電池試片的各個製程步驟。

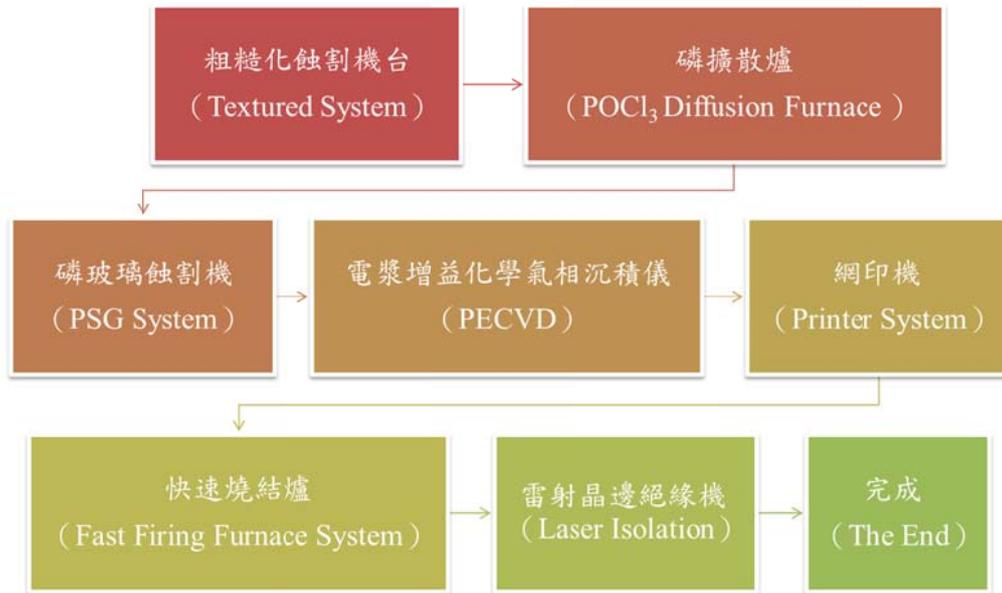


圖 2-16 矽晶太陽能電池製程步驟[94]

### 表面粗糙化：

將 P-type 矽晶片，透過化學蝕刻法形成表面粗糙化結構，此部份依據結晶性的差異，可衍生為鹼蝕刻跟酸蝕刻法兩種。

鹼蝕刻 (Base Etching)：為針對單晶矽的主要蝕刻法，屬於非等向性蝕刻方式，由於單晶矽的結晶為鑽石立方結構，所以對於一些無機鹼金屬 (Alkali) 蝕刻液可以造成蝕刻速率上的差異，一般常用於單晶矽電池片的蝕刻液為氫氧化鈉 (NaOH) 跟氫氧化鉀 (KOH)，其蝕刻製程對矽 <100> 單晶片，可蝕刻出具有一定角度 (54.74°) 的 V 型溝槽，而對矽 <110> 單晶片則可形成 90° 的溝渠。鹼蝕刻屬於氧化還原反應[3]，化學反應式如下：



其中包含的反應機制有矽氧化、水還原及水溶性矽錯化合物的生成。蝕刻結果如圖 2-17。由於多晶矽不具有規則晶向，若使用鹼蝕刻液，易造成部份晶向變為平坦亮面，導致反射率提升。

酸蝕刻 (Acid Etching)：為針對多晶矽的蝕刻法，屬於等向性蝕刻，即代表在各個晶格方向皆具有相同的蝕刻速率，一般為使用氫氟酸 (HF) 或是再加上

硝酸( $\text{HNO}_3$ )及醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )所混合的 HNA (Hydrofluoric Acid + Nitric Acid + Acetic Acid) 溶液進行反應，酸蝕刻法為電化學氧化還原反應[3]，反應式如下：



其中包含有矽陽極陰極氧化還原反應及氧化矽生成溶解反應，蝕刻結果如圖 2-18。

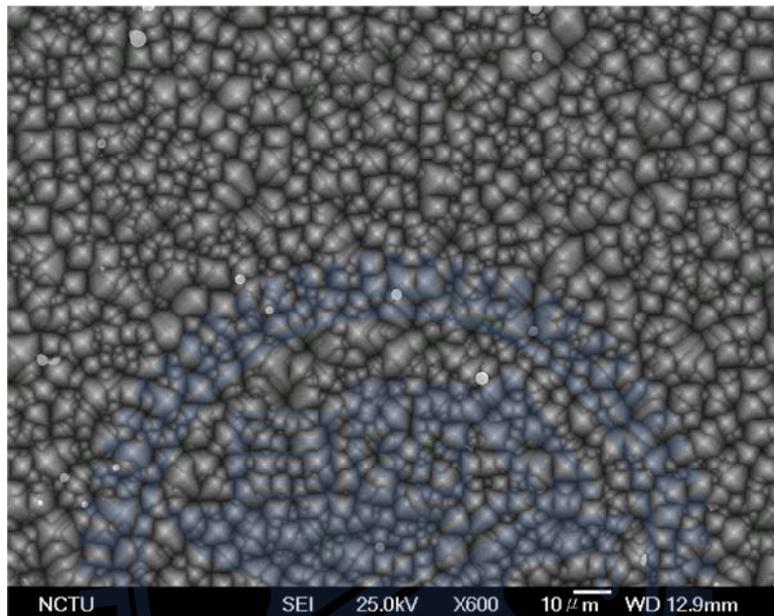


圖 2-17 單晶矽經鹼蝕刻後的表面粗糙化結構

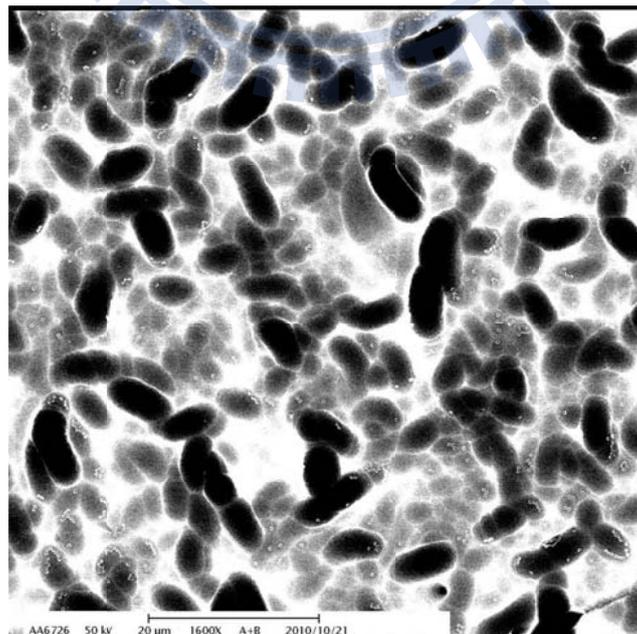


圖 2-18 多晶矽經酸蝕刻後的表面粗糙化結構

### 磷擴散：

一般業界廠商大多使用硼摻雜的 P-type 矽晶片當作基材，所以常使用含磷前驅物（如氯氧化磷， $\text{POCl}_3$ ）來製造 N-type 介面。將晶片送入擴散爐管中加溫至  $800\sim 900^\circ\text{C}$ ，使用氮氣（ $\text{N}_2$ ）通入以恆溫器控制蒸氣壓的  $\text{POCl}_3$  液體罐中，以惰性氣體氮氣當載體與氧氣（ $\text{O}_2$ ）反應形成  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，並導入爐管內與矽晶片反應，沉積出一層含矽、氧及磷的氧化矽（ $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ ）[3]，結果示意如圖 2-19。化學反應式如下：

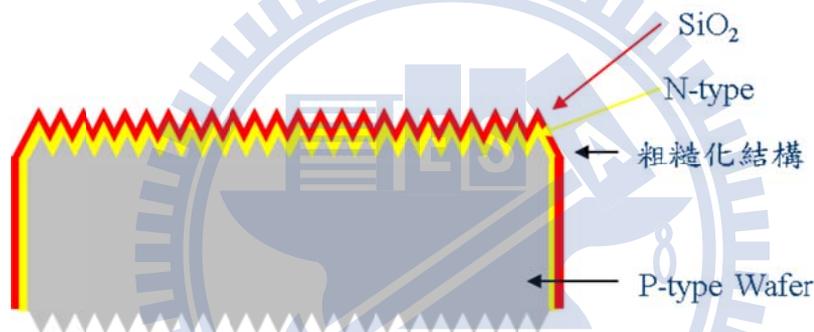
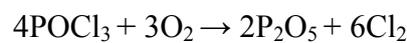


圖 2-19 矽晶片經磷擴散後示意圖

### 磷玻璃蝕刻：

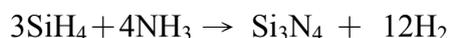
完成磷擴散製程後，由於  $\text{POCl}_3$  與矽反應形成磷矽玻璃（Phosphorous Silicate Glass, PSG），因而阻擋了下一道製程步驟，所以需將其去除。一般常用的去除方法為利用氫氟酸蝕刻液，由於氫氟酸對磷矽玻璃具有良好的蝕刻選擇比，所以只蝕刻磷矽玻璃而不會傷害到矽晶片。氫氟酸對磷矽玻璃的化學反應式為：



### 抗反射鍍膜（Anti-Reflection Coating）：

為了達到最好的抗反射效果，所以一般業界廠商除了將電池片表面粗糙化之外，還藉由薄膜技術成長抗反射鍍膜，並經由上述介紹的公式，精算出最佳化的

厚度 ( $n=2$ , 厚度為 80~100nm), 肉眼看去為海藍色或暗藍色。常用的抗反射鍍膜材料為氮化矽 ( $\text{SiN}_x$ )、二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 及二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ), 但考量整體鈍化 (Passivation) 保護機制及折射係數匹配等問題, 目前仍以氮化矽做為主要抗反射鍍膜材料。其化學反應式如下:



目前主要的鍍膜技術為使用電漿輔助化學氣相法 (PECVD) 來進行, 利用石墨置於晶片兩旁通電, 並注入  $\text{SiH}_4$  與  $\text{NH}_3$  反應沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。考量快速、表面鈍化等因素, 電漿鍍膜技術已取代傳統的高溫爐製程[3]。

### 網印電極及燒結 (Screen Printing Electrode & Firing):

製作電極為電池後段製程的關鍵, 典型摻雜硼的矽晶電池片, 正面為負極, 而背面為陽極, 背面電極由於考量歐姆接觸 (Ohmic Contact)、焊接及低串聯電阻, 採全遮蔽方式鍍上電極。正面電極則考量照光面積, 通常將電極設計成含有 Finger、Bus Bar 兩種細條狀的圖型。考量製程簡單及效能等因素, 目前皆以網版印刷技術製做電池片電極。將含有金屬粉粒的膠體, 網印成電極圖案, 經高溫爐前段燒去 (Burn Out) 樹脂及其他有機物, 並在後續急速升溫區, 令金屬粉粒融化並與矽基材形成良好的電性接觸。

目前矽晶電池正面使用銀膠, 背面則使用鋁及銀鋁混合膠。背面鋁膠除了當電極之外, 由於在後段燒結時, 鋁會摻雜進入含硼的矽晶片背部, 形成一數微米厚的  $\text{P}^+$ -type Si 背部表面場 (Back Surface Field, BSF), 其可以增加多數載子吸收, 並反彈少數載子, 也可進一步降低背面金屬的串聯電阻, 其能階圖如 2-20 所示。另外, 考量鋁的焊接困難性, 所以在背面焊接處使用銀鋁膠來代替鋁膠。正面電極為了減少遮光面積及增加良好的電性傳輸, 所以使用導電性較好的銀膠。由於正面已被鍍上抗反射層材料, 為了使正面電極能導通形成迴路, 通常會在銀膠中摻入含鉛的硼酸玻璃粉 ( $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}$ ), 使其在高溫燒結時, 與氮化矽反應蝕刻穿透, 此時銀可滲入其下方並與矽形成局部區域的電性迴路。

燒結的部份分成三段, 前段預熱區 ( $100\sim 250^\circ\text{C}$ )、中段加溫區 ( $500\sim 600^\circ\text{C}$ )

及後段瞬間升降高溫區 (700~850°C)。前段及中段的目的，皆為蒸發有機溶液及樹脂，後段則為形成導通迴路[3]。

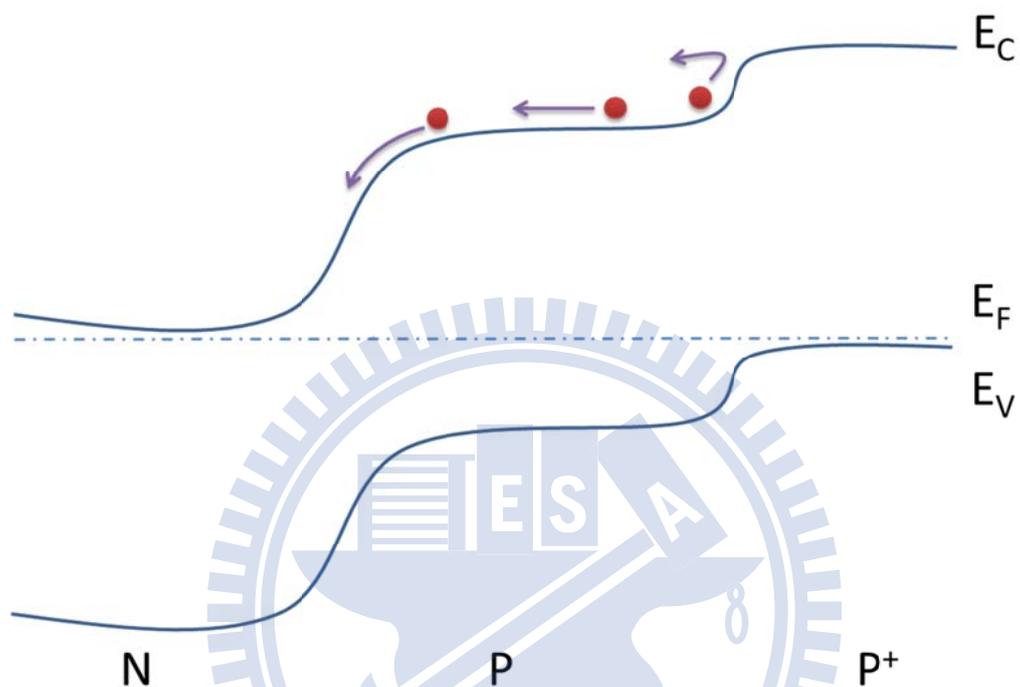


圖 2-20 背面電場能階示意圖

### 晶邊絕緣 (Edge Isolation) :

由於磷擴散製程，導致矽晶片全面皆形成 N-type，所以需透過晶邊絕緣，來有效隔離 P-N 區域，不然經由晶邊漏電會造成短路，以致效率降低。一般為採用雷射 (Nd-YAG Laser) 切割進行絕緣製程。

以上為本論文中使用基材的製程步驟介紹，至於多晶跟單晶的製程差異，只有在蝕刻方面採用不同性質的蝕刻液而已，其餘部份皆雷同。

## 第三章 實驗步驟說明

此章開始介紹三個研究主題的實驗步驟。所有製程皆是將已完成的電池試片當作基板，進行二次製程步驟，以求改善基板原有反射率及量子效率。基板的製程步驟已在上一章節介紹完畢，在此，只針對二次製程步驟做一詳述說明。

實驗方向共分為三個主題：主題（一）：利用自組裝介電質奈米粒子（Silica），提升多晶矽太陽能電池效率；主題（二）：藉由奈米級蜂巢式抗反射結構，提升單晶矽太陽能電池效率；主題（三）：透過光轉移材料提升單晶矽太陽能電池光補獲的能力。依據不同主題，分段介紹其二次製程的實驗步驟。最後則針對量測機台原理做一介紹。

### 3-1 主題（一）奈米粒子 Silica

（1）利用旋轉塗佈法，將二氧化矽奈米粒子懸浮液，藉由調控界面活性劑的比例，使奈米球在多晶矽粗糙化表面，達到最佳塗佈情形。需先在平面試片上抓到單層塗佈奈米球的最佳參數，這樣在接下來塗佈於粗糙化表面時，才能有效降低過多的奈米球沉積。此步驟存有三個可調變的參數，一為塗佈的轉速，二為懸浮液的濃度，最後則為界面活性劑的比例。

**塗佈轉速：**分成多階段慢轉跟兩階段快轉。由於此旋轉塗佈機為伺服馬達所驅動，所以可以精準的調慢轉速至幾百 rpm，使其懸浮液有足夠的時間去引發自組裝機制。

**懸浮液濃度：**由於電池試片尺寸約為  $15\text{cm}^2$ ，而過多的奈米粒子會造成反射損失，所以懸浮液不需太濃，粒子數只需足夠覆蓋整片電池試片即可。鎖定在  $\leq 15\%$  重量百分濃度。

**界面活性劑比例：**藉由使用乙二醇（Ethylene Glycol）跟乙醇（Ethanol）兩種界面活性劑的混合比例，來達到最佳化粒子分散的特性。設定參數如表 3-1 所示：

表 3-1、奈米粒子 Silica 懸浮液實驗參數

<u>塗佈轉速</u>		<u>奈米粒子懸浮液濃度</u>	
	<u>多階段慢轉</u> <u>兩階段快轉</u>	重量百分濃度 (wt%)	10%~15%
Step1	350rpm, 60s   350rpm, 60s	<u>界面活性劑比例</u>	
Step2	450rpm, 60s   3500rpm, 30s		
Step3	550rpm, 60s	體積百分濃度 (v/v%)	35:35:30
Step4	650rpm, 60s	(乙二醇：乙醇：去離子水)	
Step5	750rpm, 60s	Ps.兩階段快轉的末速可由1500rpm調變至5500rpm	
Step6	850rpm, 60s		
Step7	950rpm, 60s		
Step8	1050rpm, 60s		

以上所調控的奈米球塗佈結果，將藉由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 做觀測。

(2) 將上述最佳化的參數，應用在塗佈多晶矽太陽能電池試片上。此步驟可調變的參數為，奈米球的劑量、大小以及塗佈轉速。

**奈米球劑量：**此參數與奈米粒子表面覆蓋率有關，而覆蓋率與粒子散射強度有直接的關係，精準掌握最佳化的粒子表面覆蓋率，可有效提升電池試片的光吸收特性。

**奈米球尺寸：**不同大小的奈米粒子對散射波長有不同的效應，而且，表現出來的最佳化粒子覆蓋率也不同。

**塗佈轉速：**將平面塗佈的參數應用於粗糙化結構，仍會有不足之處，所以需再做些許微調。設定參數如表 3-2 所示：

表 3-2、奈米粒子 Silica 塗佈於電池試片實驗參數

<u>塗佈轉速</u>		<u>奈米球尺寸</u>	
	<u>多階段慢轉</u> <u>兩階段快轉</u>	尺寸 (nm)	100、250、500
Step1	350rpm, 60s   350rpm, 60s	<u>奈米球劑量</u>	
Step2	450rpm, 60s   3500rpm, 30s		
Step3	550rpm, 60s	劑量 ( $\mu$ l)	125、250、500、1000
Step4	650rpm, 60s	Ps.兩階段快轉的末速可由1500rpm調變至5500rpm	
Step5	750rpm, 60s		
Step6	850rpm, 60s		
Step7	950rpm, 60s		
Step8	1050rpm, 60s		

(3) 進行量測步驟。本實驗的量測機台，包括有太陽光譜電性量測系統 (Sun

Simulator)、外部量子效率量測機台 (External Quantum Efficiency)、反射率量測光譜儀 (UV/VIS/NIR Spectrophotometer)。透過上述量測機台，可以精準比較出粒子的散射特性，對整體電池元件的貢獻程度。

**太陽光譜電性量測系統：**借用於交通大學林明璋實驗室，型號為 (Yamashita-Denso, Model YSS-50A)，由於此機台主要作為量測染敏太陽能電池使用，所以探針設計為夾式，對本實驗的電池試片來說，存有嚴重的破壞問題(試片厚度只有約 200um，一夾就斷)。所以本實驗室自行設計一量測平台，使我們的試片能與夾式太陽光譜電性系統做整合。設計概念為，將兩片金屬平板做成凸型，使電池試片夾於其中，並在上層金屬平板中間開洞，以利照光需求，最後則放入用壓克力製作的平台，再用塑膠螺絲固定，而金屬平板凸起來的地方則可被夾式探針使用。成品如圖 3-1 所示。此平台為透過清大科學儀器中心所製造。我們有將其量測結果與純探針量測的結果做比較，發現跟純探針所量測的結果，只少了約 1%左右的光電轉換效率，原因在於兩層金屬板純粹利用外力與電池片做接觸，造成過大的接觸電阻，所以效率下降，不過由於在製程前後皆採用相同量測方式，所以仍可觀察其差異變化。設定的開孔照光面積為  $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm} = 2.15\text{cm}^2$ 。

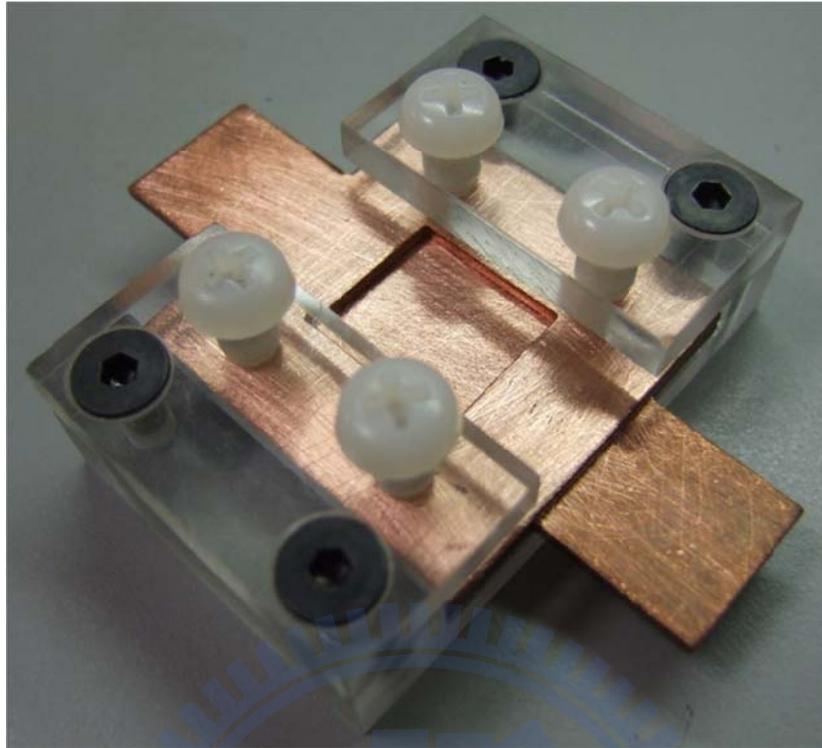


圖 3-1 自行設計整合至夾式電性量測系統平台

**反射率量測光譜儀：**為本實驗室量測機台，型號為 HITACHI, U-4100，是一台可以支援到遠紅外波段（175nm~2600nm）的光譜量測系統。透過此機台，可精準量測並比較塗佈奈米粒子對其試片自身反射率的影響關係。一般而言，量測到低得反射率，雖可證明光沒有直接被反射回來，但有沒有實際被電池片所吸收應用，仍需透過外部量子效率量測方可佐證。

### 3-2 主題（二）奈米蜂巢式結構 Honeycomb

#### （1）合成奈米蜂巢式結構：

方法可區分成兩種：一種為利用旋轉塗佈法，將聚苯乙烯奈米粒子懸浮液，依據主題一的經驗，成功使奈米球均勻塗佈在單晶矽太陽能電池表面後，再次應用旋轉塗佈法，將醋酸鋅水溶液  $Zn(CH_3COOH)_2$  填入至球體間的縫隙，並透過加溫製程，去除聚苯乙烯奈米粒子，最後則可形成氧化鋅（ZnO）奈米級蜂巢式結構，此法稱為逐次旋塗法（Coating, Step by Step）。

另一個方法，則是將奈米球與醋酸鋅水溶液混合在一起，直接將其混合溶液

旋塗至電池粗糙化表面，加熱進行後續步驟，此方法稱為混合法（Mixture）。

隨著使用方法的不同，可調變的參數也不盡相同。主要調變的參數包括：聚苯乙烯奈米粒子濃度、醋酸鋅水溶液濃度、奈米粒子與醋酸鋅兩者混合後濃度、加熱溫度及旋塗速度等等。

**奈米粒子尺寸及濃度：**由於奈米粒子在此當作遮罩使用，所以粒子的尺寸及濃度會影響到最後塗佈的層數，進而造成不同的成像結果。

**醋酸鋅水溶液濃度：**醋酸鋅濃度會直接影響後來成形的圖案，過濃會造成過度包覆奈米球體，導致聚苯乙烯無法隨著加溫過程裂解揮發乾淨，使得結構呈現凹隙的不規則球體型態；過稀的醋酸鋅溶液，則會造成結構的不完整。

**奈米粒子與醋酸鋅兩者混合後的濃度：**由於奈米粒子最終會隨著加溫過程裂解消失，所以此混合液著重在醋酸鋅的比例。

**旋塗轉速：**若為混合法的話，此步驟可以很快就抓到最佳參數；若為逐次旋塗法，則需考量醋酸鋅溶液填入球體間縫隙的問題。

**升溫過程：**主要作為讓聚苯乙烯奈米粒子裂解的方法。由於所有製程皆是應用已完成的太陽能電池片做為基板，所以加熱溫度也需精準控制在不影響既有電池試片的前提之下。設定參數如表 3-3、表 3-4 所示：

表 3-3、奈米蜂巢式結構 Honeycomb-逐次旋塗法實驗參數

<u>塗佈轉速</u>		<u>奈米球尺寸</u>	
	<u>多階段慢轉</u> <u>兩階段快轉</u>	尺寸 (nm)	100、250、500
Step1	350rpm, 60s    350rpm, 60s		
Step2	450rpm, 60s    3500rpm, 30s	<u>奈米球濃度</u>	
Step3	550rpm, 60s	濃度 (wt%)	2.5
Step4	650rpm, 60s		
Step5	750rpm, 60s		
Step6	850rpm, 60s	<u>醋酸鋅濃度</u>	
Step7	950rpm, 60s	莫耳濃度 (M)	0.02、0.05、0.1、0.15、0.2
Step8	1050rpm, 60s		
<u>升溫機制</u>		<u>奈米球與醋酸鋅旋塗劑量</u>	
	<u>過程說明</u>	劑量 ( $\mu$ l)	150、300
Step1	15min升至85°C		
Step2	在85°C停留2hr		
Step3	花1hr升至300°C		
Step4	300°C停留1hr		
Step5	停止加熱放置冷卻		
Ps.兩階段快轉的末速可由1500rpm調變至5500rpm、升溫的Step3跟4，可調變時間跟最後溫度			

表 3-4、奈米蜂巢式結構 Honeycomb-混合法實驗參數

<u>塗佈轉速</u>		<u>奈米球尺寸</u>	
	<u>多階段慢轉</u> <u>兩階段快轉</u>	尺寸 (nm)	100、250、500
Step1	350rpm, 60s    350rpm, 60s		
Step2	450rpm, 60s    3500rpm, 30s		
Step3	550rpm, 60s		
Step4	650rpm, 60s		
Step5	750rpm, 60s		
Step6	850rpm, 60s		
Step7	950rpm, 60s		
Step8	1050rpm, 60s	<u>醋酸鋅混入奈米球懸浮液劑量</u>	
		劑量 (g)	1.875、3.75、7.5
<u>升溫機制</u>			
	<u>過程說明</u>		
Step1	15min升至85°C		
Step2	在85°C停留2hr		
Step3	花1hr升至300°C		
Step4	300°C停留1hr		
Step5	停止加熱放置冷卻		
Ps.兩階段快轉的末速可由1500rpm調變至5500rpm、升溫的Step3跟4，可調變時間跟最後溫度			

(2) 進行量測步驟。本實驗的量測機台，包括有太陽光譜電性量測系統 (Sun Simulator)、外部量子效率量測機台 (External Quantum Efficiency)、反射率量測光譜儀 (UV/VIS/NIR Spectrophotometer)、X 光繞射儀 (X-Ray Diffraction, XRD)、螢光光譜儀 (Fluorescence Spectroscopy)、能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer)、共焦拉曼顯微鏡光譜儀 (Confocal Raman Microscope)。透過上述

量測機台，可以精準比較出奈米蜂巢式結構對整體電池元件的貢獻，並透過光學量測機台來判定蜂巢式結構的材料特性。

### 3-3 主題 (三) 奈米螢光粉 $YVO_4 : Bi^{3+} : Eu^{3+}$

(1) 將已最佳化合成的稀土元素奈米螢光粉  $YVO_4$ ，利用旋轉塗佈法，均勻沉積在單晶矽太陽能電池表面。奈米螢光粉在此次實驗的主要目的，在於進行光轉移機制，使提升電池於 UV 波段較弱的量子效率表現。因此主要需調控的參數為奈米螢光粉劑量及旋塗轉速。

**奈米螢光粉劑量：**沉積不同劑量的奈米螢光粉，可表現出不同光轉移強度，並造成電池試片在 UV 波段不同的量子效率結果。依據其粒子的結構型態，也可產生格外的光散射機制，提升電池元件光補獲的特性。

**旋塗轉速：**螢光粉在此的目的為光轉移，所以塗佈上去的量必需在不影響既有電池元件的前提下進行，影響的判定主要以反射率做為參考依據。所以透過最佳化的旋塗轉速設定，可以有效的將影響因素降至最低。另一方面，過度沉積螢光粉於電池表面上，相信會造成電池試片在 UV 波段原有的量子效率，所以精準控制塗佈螢光粉的劑量，對整體效率表現相當重要。設定參數如表 3-5 所示：

表 3-5、奈米螢光粉  $YVO_4 : Bi^{3+} : Eu^{3+}$  實驗參數

<b>塗佈轉速</b>				
	<u>多階段慢轉</u>	<u>兩階段快轉</u>		
Step1	350rpm, 60s	350rpm, 60s		
Step2	450rpm, 60s	3500rpm, 30s		
Step3	550rpm, 60s		<b>奈米螢光粉劑量</b> 劑量 (mg/ml)      2.5、5、7.5	
Step4	650rpm, 60s			
Step5	750rpm, 60s			
Step6	850rpm, 60s			
Step7	950rpm, 60s			
Step8	1050rpm, 60s			
Ps.兩階段快轉的末速可由1500rpm調變至5500rpm				

(2) 進行量測步驟。本實驗的量測機台，包括有太陽光譜電性量測系統 (Sun Simulator)、外部量子效率量測機台 (External Quantum Efficiency)、反射率量測

光譜儀(UV/VIS/NIR Spectrophotometer)、X 光繞射儀(X-Ray Diffraction, XRD)、螢光光譜儀(Fluorescence Spectroscopy)。

由於此次實驗，最主要是透過螢光粉的光轉移機制來增加光電流表現，進而提升電池效率，因此，最直接地判斷依據在於外部量子效率的量測結果，因為理論上來說，當量測到 UV 波段的電流表現時，由於部份 UV 光被轉移成可見光輸出，所以此時量測到的電流，為原本 UV 加上轉移成可見光這兩部份電流的加總，此結果會直接表現在外部量子效率量測的 UV 波段，因此可做為判定的標準。

### 3-4 分析機台原理簡介

#### 3-4-1 X 光繞射儀

通常用於 X 射線光譜學的波段範圍大約為  $0.1\text{\AA}\sim 25\text{\AA}$ 。其應用的理論為布拉格定律。當 X 射線光束以一角度  $\theta$  撞擊在一晶體表面時，一部分會被表面的原子層所散射，而未被散射的部分會穿透到第二原子層，在此又有一部分被散射，剩下的則穿透到第三原子層，如圖 3-2 所示。而這種由晶體內部規則性間隔中心所散射的累積效果稱為光的繞射。理論說明為，當一輻射光束以  $\theta$  角度打在晶體表面時，輻射光束會與 O、P 和 R 處的原子作用而造成散射；如果距離  $AP+PC=n\lambda$ ，而  $AP=PC=d\sin\theta$ ，其中  $d$  為結晶平面間的距離。所以建設性干涉的條件則為  $n\lambda=2d\sin\theta$ 。此式即為布拉格方程式 (Bragg Equation)，所以當入射角滿足  $\sin\theta=n\lambda/2d$  時，X 射線才會被晶體反射造成繞射結果。而其它角度則會發光破壞性干涉。

X 射線繞射的必要條件為 (1) 原子層之間間隔必須與輻射的波長大約相同。(2) 散射中心的空間分布必須具有高度的規則性。

由於每個晶體物質都有其獨特的 X 射線繞射圖式。因此，若未知物與已知物的繞射圖式能完全匹配，則可辨識為相同成分。

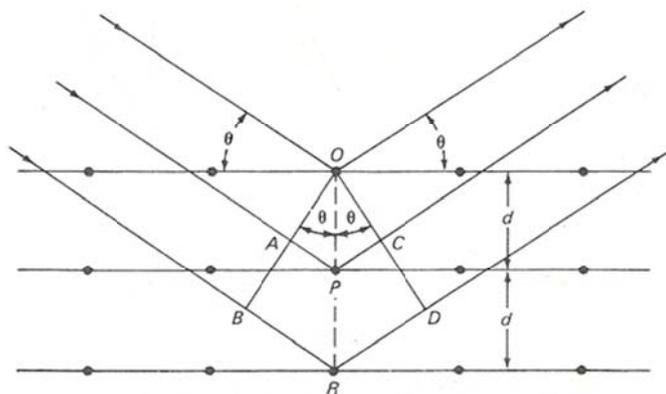


圖 3-2 X 射線經晶體的繞射[95]

### 3-4-2 拉曼光譜儀

拉曼(Raman)光譜是藉由聲子 (Phonon) 和光子 (Photon) 的交互作用，測量散射後的光子，再經電腦運算光子作用前後的能量差，來求得聲子的振動模式 (Vibration Mode)，不同的分子結構會造成不同的聲子振動模式，因此可做為定性分析上的應用。而在光子和聲子碰撞時，聲子可能吸收部份光子能量，也有可能釋放部分能量給予光子，所以在分類上，我們稱這兩種機制的對應譜線為 Stoke Line 跟 Anti-Stoke Line，如圖 3-3 所示[96]。拉曼光譜的單位為波數，其定義為與激發光源的波數差 ( $\text{cm}^{-1}$ )。

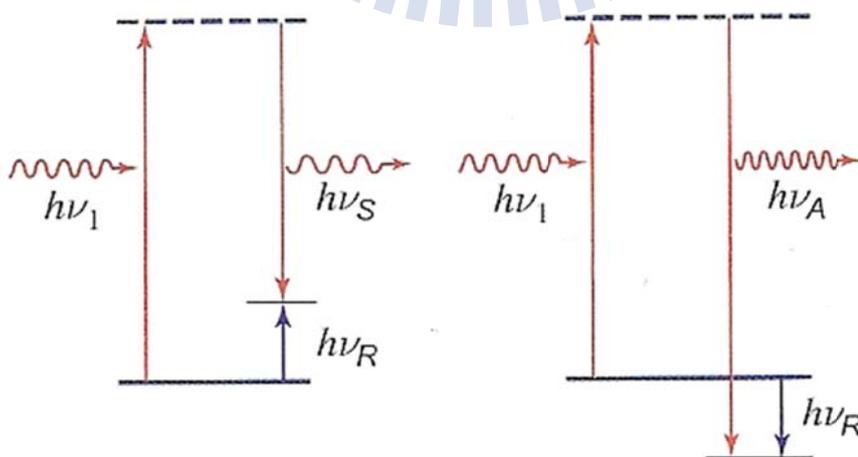


圖 3-3 Stoke Line (左) & Anti-Stoke Line (右) 示意圖[96]

### 3-4-3 能量散佈光譜儀

能量散射光譜 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 屬於定性分析，是藉由判斷電子束與試片作用所產生特定能量的特徵 X 光，進而推測樣品為何種元素組成。X 光的產生是入射電子將原子中的內層電子撞離原有軌域，此時該原子會處於一個不穩定狀態，因此外層電子會遷移進入內層軌域來保持系統的穩定，由於外層電子能量較高，當外層電子遷移進入內層軌域時會釋放能量，形成特徵 X 光，如圖 3-4 所示[97]。

所以依據產生的 X 光能量差異，來偵測不同的脈衝強度，並經過放大器整理後送入分析器，區分其 X 光的能量和數目，每一種元素的 X 光有其特定的能量  $\Delta E = E_{n1} - E_{n2}$ ，不同能量的 X 光會在多道分析器上的不同位置出現，然後在 X-Y 記錄儀上將脈衝數與能量曲線顯示出來，此為 X 光的能譜曲線，一般來說，能譜曲線的橫座標為 X 光能量，縱坐標為 X 光的數目。

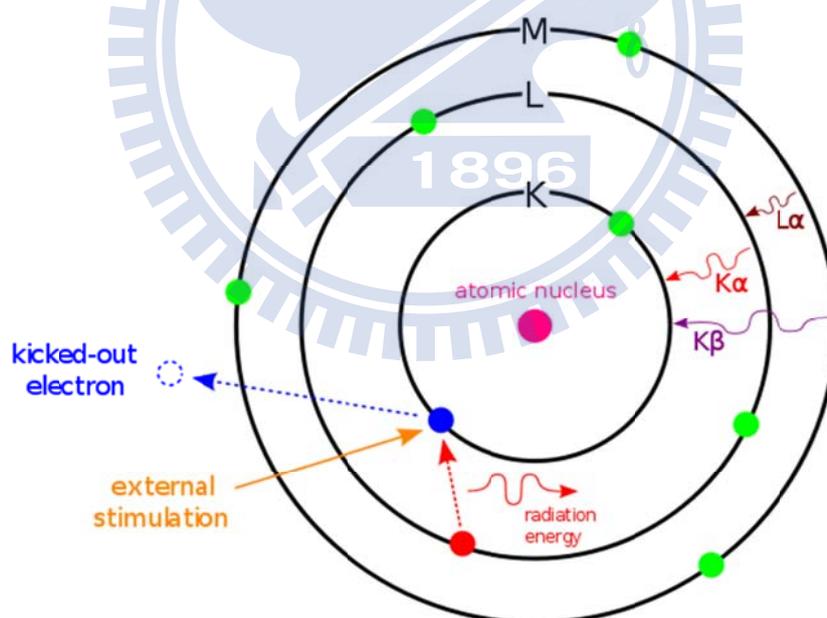


圖 3-4 X-ray 形成示意圖[97]

### 3-4-4 量子效率量測機台

在太陽能電池領域中，量子效率定義為輸出電子被入射光子激發的最大比例，而入射的光子數則是依據太陽頻譜來決定。可分為外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)及內部量子效率(Internal Quantum Efficiency, IQE)。

外部量子效率：激發的電子數與入射光子的比例，考量實際電池元件的所有情形，如反射跟穿透，為最直接的量測結果。

$$EQE = \frac{\text{electrons/sec}}{\text{photons/sec}} = \frac{\text{current}}{\text{total power of photons}}$$

因其表現的電子數是電壓為零下的電流值，所以可以藉由其 EQE 量測結果來推估電池元件的短路電流密度 (Short-Circuit Current Density)。公式如下：

$$J_{sc} = q \int \varphi(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda$$

$q$  為電荷， $\varphi$  為光通量 ( $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{eV}^{-1}$ )。外部量子效率的量測結果，是透過頻率響應(Spectral Response,  $SR(\lambda)$ )的數值來轉換得知。頻率響應的單位為每單位瓦數產生的電流安培數 (A/W)，公式如下：

$$QE(\lambda) = \frac{qSR(\lambda)}{\lambda hc}$$

內部量子效率：一樣為激發的電子數與入射光子的比例，但只單純反應載子復合損失的效應，其它外部環境影響全部忽略。與 EQE 的關係為

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

## 第四章 結果與討論

此章節開始針對各主題所設定的實驗參數，呈現其最佳的實驗結果，並逐一做出分析及討論。

### 4-1 主題（一）奈米粒子 Silica

主要為利用奈米粒子的散射機制，提升電池的光補獲特性。藉由實驗不同尺寸的奈米粒子、劑量等等參數，來有效達到最佳的散射表現，進而提升電池效率。實驗示意如圖 4-1 所示。

#### 4-1-1 均勻奈米粒子塗佈

奈米粒子懸浮液的濃度，由於考量需在試片面積  $15\text{cm}^2$  上達到完全覆蓋，所以最佳的濃度設定為 10wt%。至於界面活性劑的比例，經由反覆測試後，發現在乙二醇/乙醇/去離水呈 35:35:30 的體積百分率比例時，分散性可達到最佳狀態。

過度沉積奈米粒子於電池表面，勢必會造成光反射率的提升。因此我們先在平面上抓到均勻塗佈單層奈米粒子的參數，最後旋塗出來的最佳塗佈參數為：350rpm, 60s → 3500rpm, 30s，結果如圖 4-2 所示。此圖呈現的是 250nm 二氧化矽粒子在平面上單層塗佈的結果。本實驗中所使用不同大小的奈米粒子皆可應用此參數達到最佳的單層塗佈效果，但仍會有些許的差異。

接著將這樣的塗佈參數，應用於具有粗糙化表面的多晶矽電池試片，結果如圖 4-3 所示。可由圖 4-3 觀察得知，粗糙化表面由於高低起伏的關係，所以很難完全達到單層奈米粒子的分佈情形，但是藉由上述在平面塗佈的參數調整，已能有效降低過多奈米粒子的殘留。

#### 4-1-2 奈米粒子劑量

奈米粒子懸浮液的劑量決定了覆蓋率的參數，而覆蓋率則決定了單位面積所沉積的奈米粒子數，即為粒子密度。從 Yu. A. Akimov 團隊於 2010 年所發表的文章 “Nanoparticle-enhanced thin film solar cells: Metallic or dielectric nanoparticles?” [98] 中可了解，粒子覆蓋率會影響介電係數 ( $\text{Re}[\varepsilon(\omega_0)]$ )，而這個值會反應在光

散射的強度上。不同粒子覆蓋率所造成的光散射強度也不同。從文章中的模擬結果可看出，二氧化矽的粒子覆蓋率達到 80%時，會有最佳的效率提升反應。所以藉由塗佈不同奈米粒子懸浮液劑量，來產生不同的散射強度結果，相信也可以對既有電池試片的效率表現，產生不同的提升幅度。本實驗設定的劑量區間為( 100、250、500、1000  $\mu\text{l}$  )，希望能藉由劑量的參數調整，抓出各式粒子其最佳粒子密度的散射強度。

藉由各個劑量的溶液比重，來求出不同劑量下溶質（奈米粒子）的總重量，在除以單顆小球的重量，即可以反推出各個劑量下的球體數目。表 4-1 呈現不同劑量與不同大小奈米粒子的球體數量結果。由於粒子皆為使用旋轉塗佈法來沉積，因此在旋塗的過程中，就會將大量的懸浮粒子溶液甩出，因此利用上述方法所推估的粒子數，仍會與實際沉積的量有所差異。所以使用此四個注入劑量參數，只是想比較出四個不同的粒子數層級，進而觀察其變化的情形。

表 4-1、估算各奈米粒子在各個劑量下塗佈於電池試片上的粒子數目

Dose/Size	125 $\mu\text{l}$	250 $\mu\text{l}$	500 $\mu\text{l}$	1000 $\mu\text{l}$
100nm	1.13E+12	1.76E+12	2.51E+12	4.02E+12
250nm	7.24E+10	1.13E+11	1.61E+11	2.58E+11
500nm	9.05E+09	1.41E+10	2.01E+10	3.22E+10
				(/cm <sup>2</sup> )

圖 4-4 呈現出不同劑量跟不同尺寸的奈米粒子，在電池效率上提升的情形。圖中曲線已經是由所有實驗組當中平均出來的提升結果。可從圖中觀察出，各式奈米粒子皆在劑量 250  $\mu\text{l}$ ，達到最佳的效率提升表現。而且提升幅度與粒子大小成反比關係，原因在於散射強度跟表面分佈的差異。100nm 的粒子，由於球體較小，所以相同劑量下，其粒子密度較其它尺寸來的大，因此達到的最佳散射強度也最強，又因為粒子較小，所以排列上也較均勻（較不影響原本試片的反射率），因此提升的效率也較其它兩種尺寸的奈米粒子來的高。然而，在超過了最佳粒子密度後，可發現到試片的整體效率下降，因為此時的粒子數以過度填補了表面抗反射的粗糙化結構，造成反射率提升及白化的表面特徵。圖 4-5 呈現出不同大小

的奈米粒子，在劑量  $1000 \mu\text{l}$  時，於多晶矽粗糙化表面過度沉積的情形，其中最為明顯的為塗佈  $500\text{nm}$  粒子的電池試片，可觀察出奈米粒子已過度填補並破壞了粗糙化抗反射結構，造成整體效率不升反降，而其它試片亦有效率損失的趨勢。

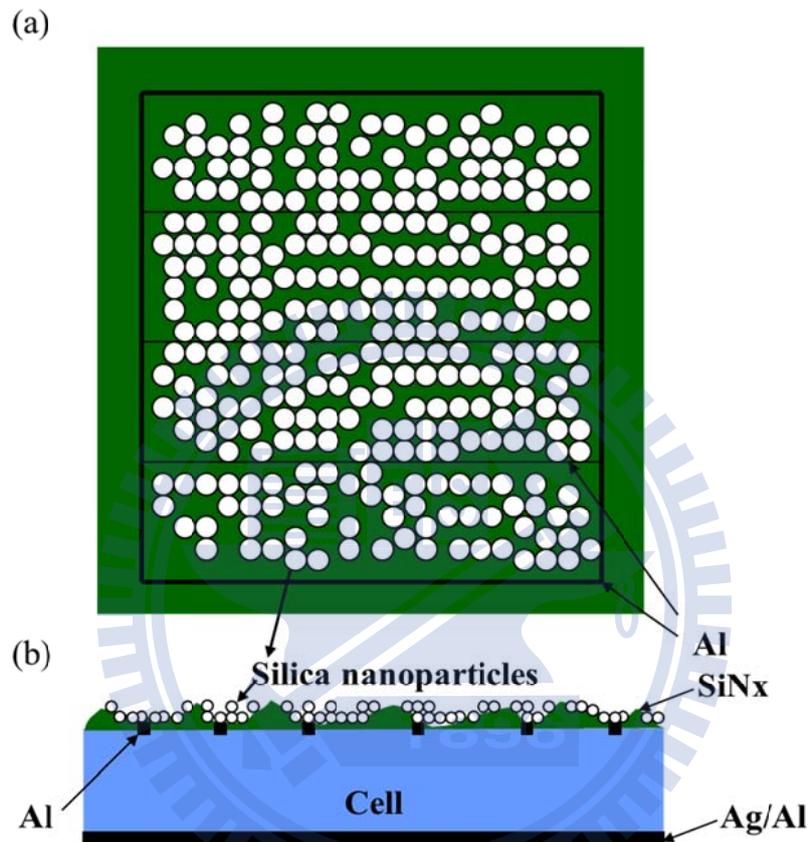


圖 4-1 (a)奈米球分佈於多晶矽表面俯視圖(b)側視圖

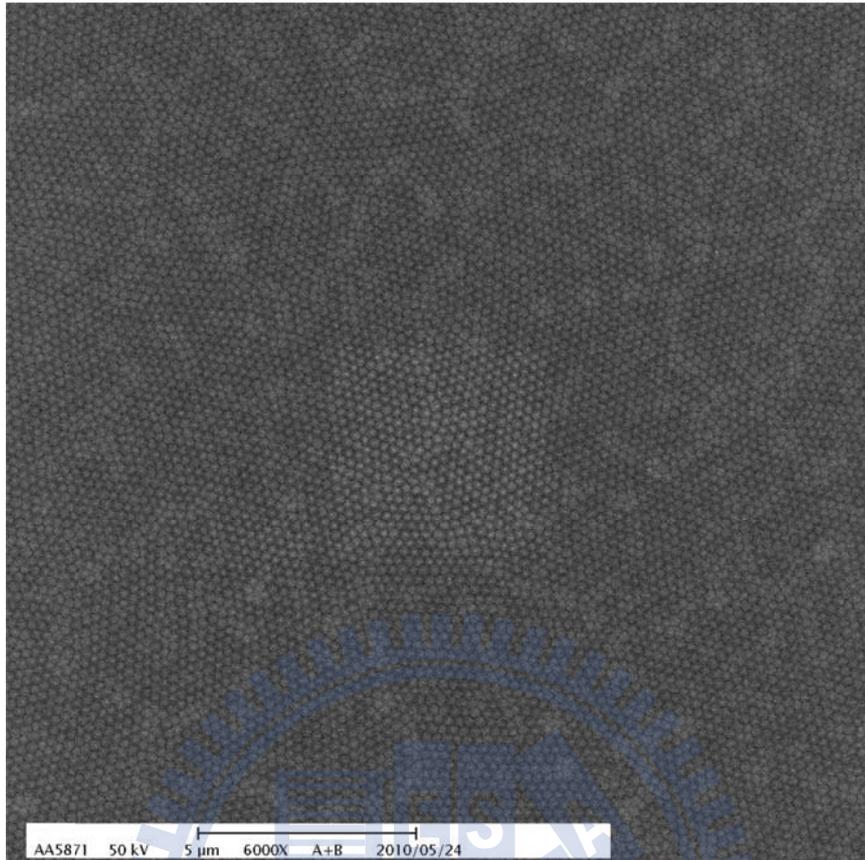


圖 4-2 平面上塗佈單層奈米球圖

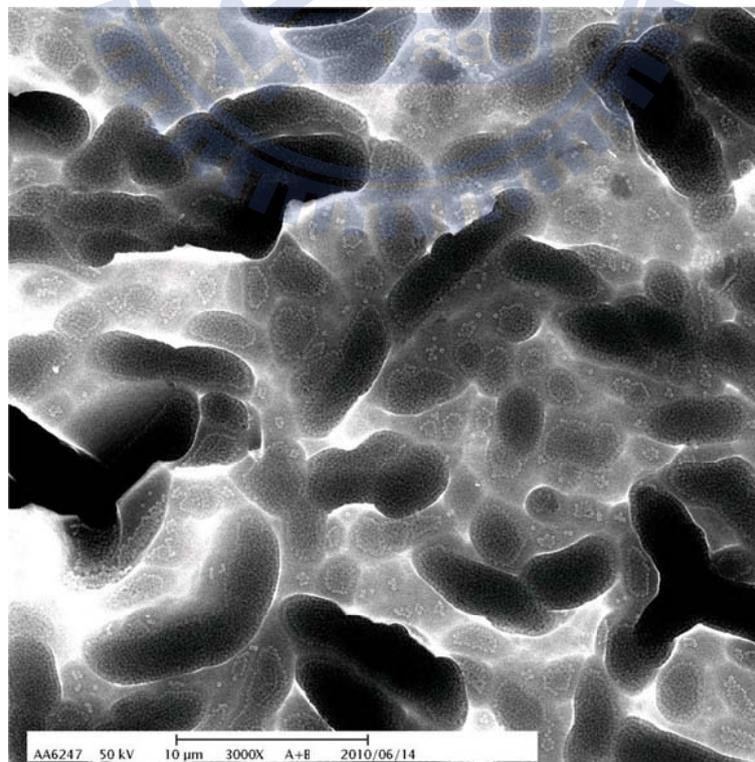


圖 4-3 奈米球塗佈在多晶矽粗糙化表面俯視圖

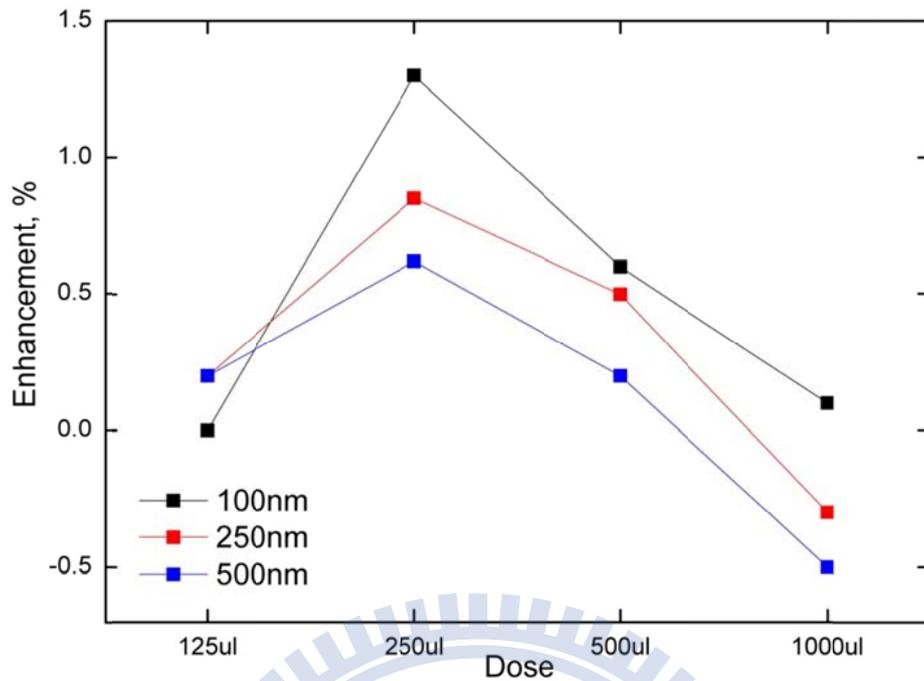


圖 4-4 各式奈米粒子於不同摻入劑量下，提升電池效率比較圖

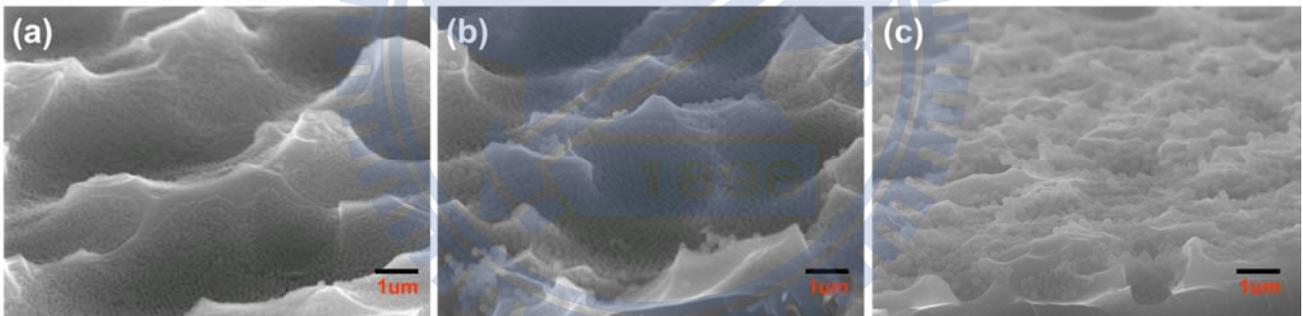


圖 4-5 在劑量  $1000 \mu\text{l}$  下，奈米球塗佈於粗糙化結構圖。粒子大小分別為：  
(a)100nm；(b)250nm；(c)500nm

### 4-1-3 電性量測表現

藉由電性量測結果分析，如圖 4-6 所示，發現其效率的提升只與短路電流有關，其餘電性參數如開路電壓 ( $V_{oc}$ )、填充因子 (FF) 皆沒有太大的改變之處。原因在於整體製程只針對抗反射結構做出進一步地改良，所以增加部分為光補獲的量，因此整體效率提升的地方只會集中在短路電流密度 ( $J_{sc}$ ) 上，因為沒有改變內部元件架構，所以開路電壓跟填充因子不會有太大的變化。圖中表格代表不

同粒子的最佳參數表現結果。接著我們將透過量測反射率跟外部量子效率，來分析其光電效率提升的原因。SNP 為 Silica Nano-Particles 的縮寫。

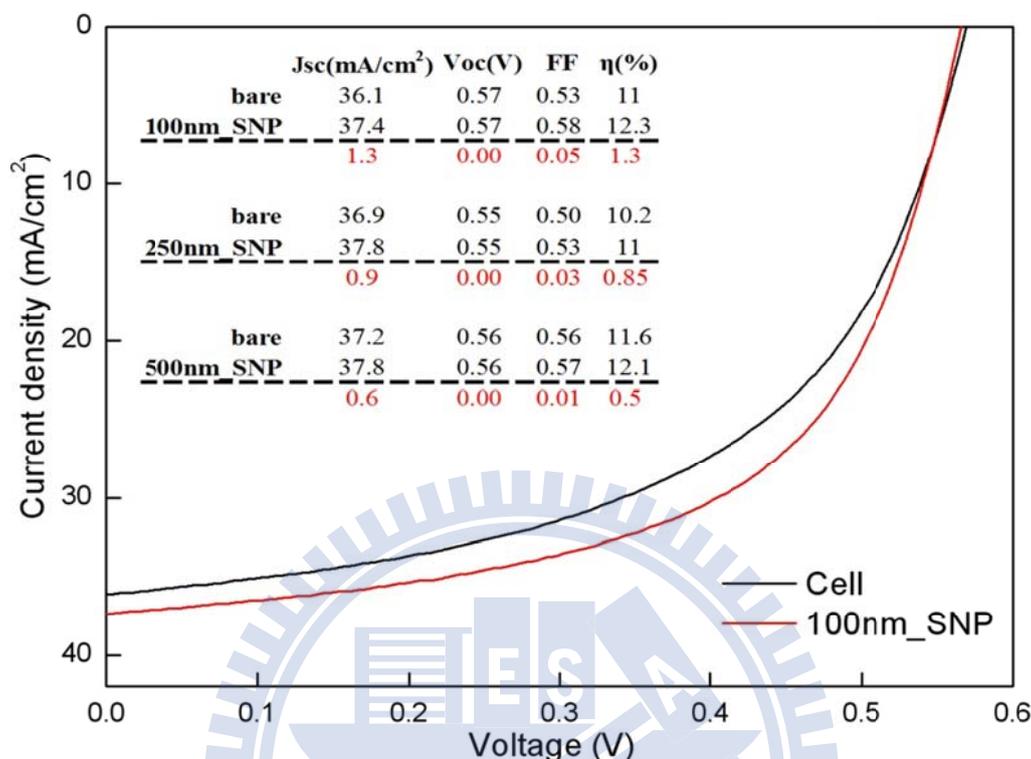


圖 4-6 沉積 100nm 粒子試片於 I-V 電性表現比較圖。圖內表格為各項電性參數於不同奈米粒子的比較結果。

#### 4-1-4 反射率表現

當奈米粒子劑量及塗佈參數呈現最佳表現後，開始進行量測反射率的分析步驟。由圖 4-7 可發現，凡是塗佈奈米粒子的電池試片，在反射率上，皆具有不錯的表現，不管是在 UV 跟 NIR 的範圍內，皆表現出比原有試片較佳的反射率值。其中可發現在波長約 700nm 的範圍，塗佈奈米粒子的試片在反射率上有提升的情形，原因在於電池試片既有最佳抗反射層 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 的設定，剛好做落在這個範圍，所以造成了些許提升的情形。至於其它的部份，可觀察到奈米粒子充分發揮其光散射特性，造成 UV 跟 NIR 低反射率的表現。

至於粒子尺寸與反射率的關係，我們可以藉由散射截面的公式來做進一步的說明，如下所示

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2, \quad \alpha = 4\pi R^3 \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)}$$

由公式可看出  $\alpha$  與粒子體積跟介電係數有關。當粒子的體積越大其內含的 High Order Dipole 也越多，同時介電係數也會有所改變。所以隨著粒子尺寸愈大，其  $\sigma_{\text{sca}}$  也會越大。而  $\sigma_{\text{sca}}$  越大，其抗反射效果也會越好。

因此，500nm 粒子應具有最佳的  $\alpha$  值。而且在 UV 區域內，由於散射截面與波長的負四次方成正比 ( $\sigma_{\text{sca}} \propto \left(\frac{1}{\lambda}\right)^4$ )，所以整體而言：500nm 粒子會比 250nm 粒子具有較大的散射強度，反射率值也較小。反觀 100nm 粒子電池試片，雖然此時的  $\alpha$  值較小，但由於球體分佈呈現幾近均勻單層的型態，不像其它粒子有過多團聚等問題。所以整體而言的反射率仍具有較佳的表現。至於 NIR 區域則與表面型態分佈有關，由於此波段的  $\left(\frac{1}{\lambda}\right)^4$  跟  $\alpha$  兩個值，對  $\sigma_{\text{sca}}$  影響幅度較小，所以分佈型態為主要的光散射考量因素，因此反射率表現隨著粒子尺寸變大而提升。

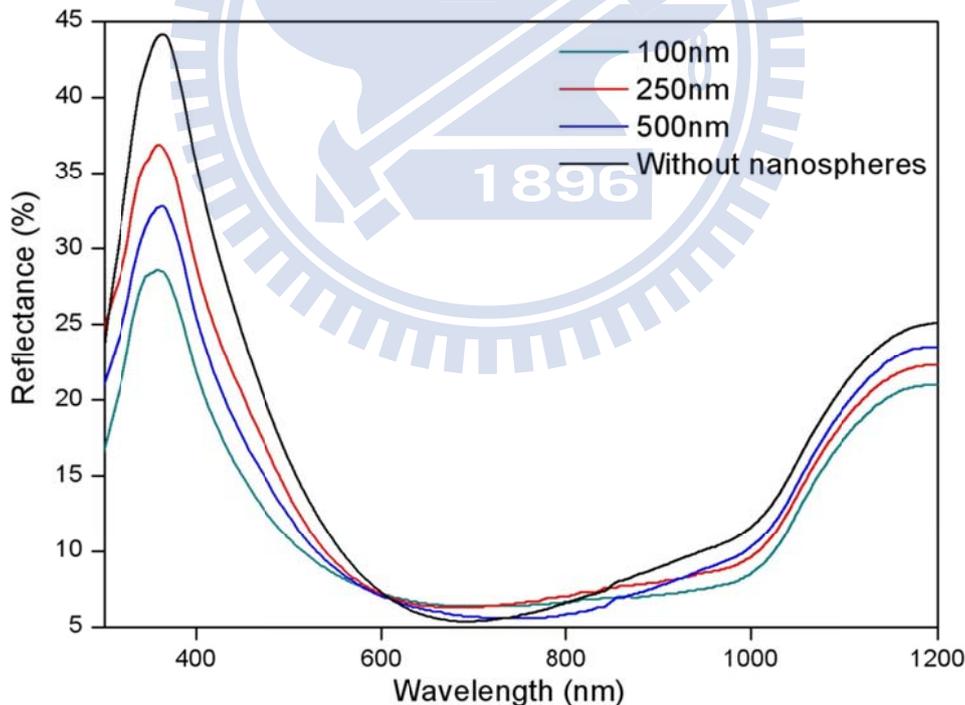


圖 4-7 沉積各式奈米粒子於多晶矽電池試片表面上，反射率表現比較圖

#### 4-1-5 外部量子效率表現

由於量測反射率的結果，只能初步證實入射光可被奈米粒子補獲，但是否能夠確實達到 p-n 介面被元件所利用，則需透過量測外部量子效率來證明。

圖 4-8 為沉積不同奈米粒子在外部量子效率上的最佳反應結果，可從中發現其量測圖譜，幾乎與反射率結果相同，證明入射光確實能夠被奈米粒子散射進入元件內，讓 p-n 介面能更有效地進行光電轉換步驟，因而提升量子效率。

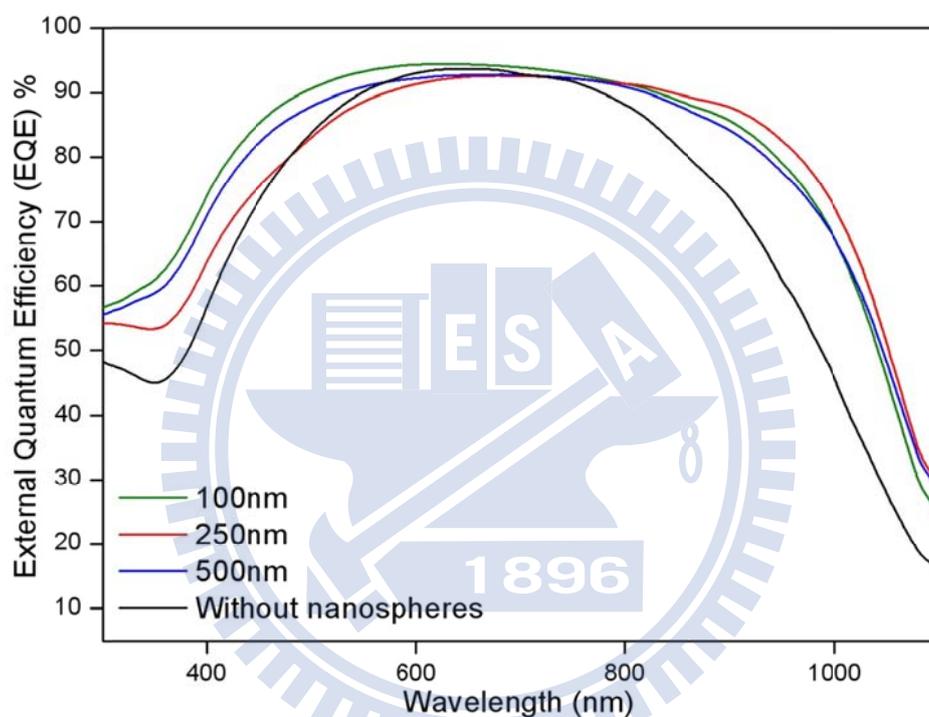


圖 4-8 沉積各式奈米粒子在多晶矽電池試片表面上，量子效率表現比較圖

## 4-2 主題 (二) 奈米蜂巢式結構 Honeycomb

主要為利用聚苯乙烯奈米粒子進行奈米球微影技術，再透過加溫製程的控制，進而在單晶矽電池粗糙化表面形成蜂巢式結構。並藉由實驗不同大小的奈米粒子，來形成不同尺寸的蜂巢式結構，研究比較出其最佳的參數表現，進而達到提升光電轉換效率的成果。實驗流程示意如圖 4-9 所示。

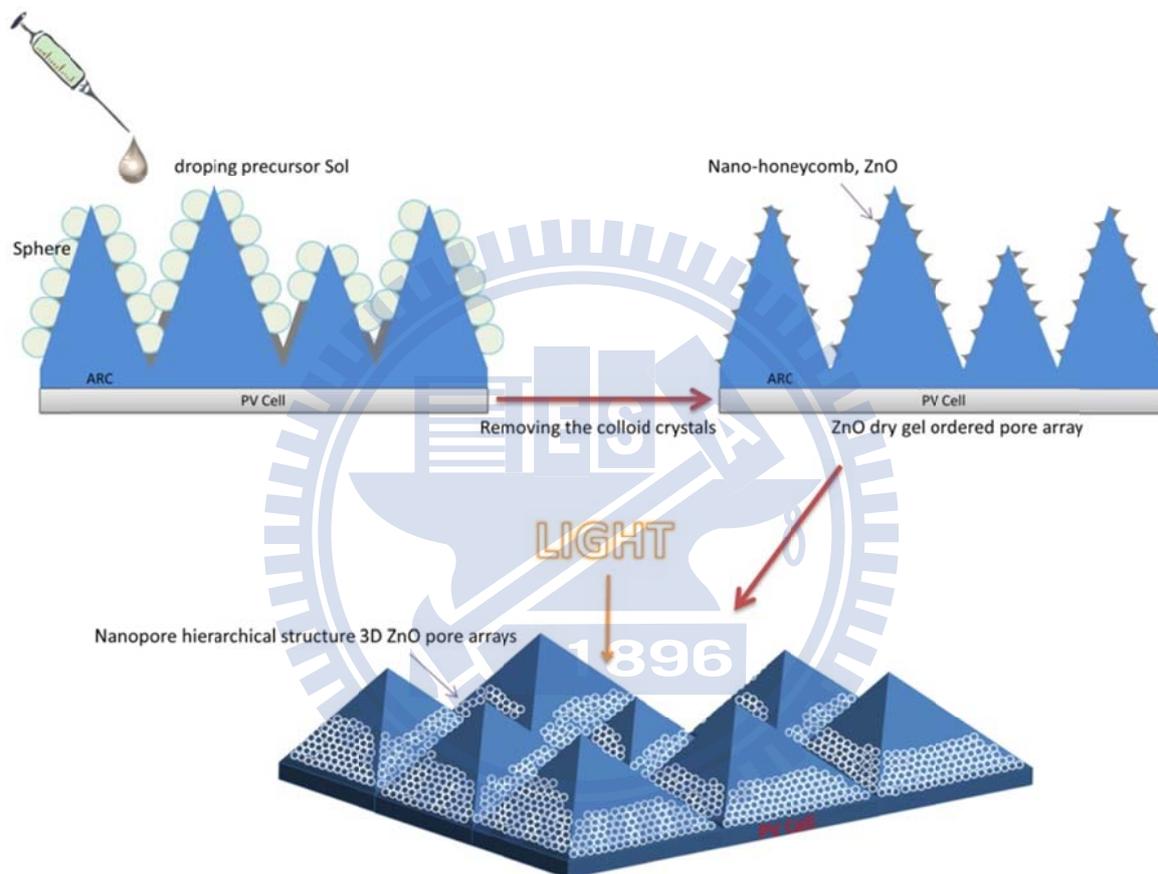


圖 4-9 蜂巢式結構製程步驟示意圖

### 4-2-1 加溫參數

由於此次製程步驟需透過加溫反應來形成蜂巢式圖形，所以我們需精準抓到聚苯乙烯奈米粒子的裂解溫度，並且考量既有電池試片所能承受的溫度範圍，希望能有效做到將奈米粒子裂解揮發，又不破壞既有試片的結果。經由實驗測試發現，聚苯乙烯奈米粒子可在 300°C 完全裂解，所以接著我們開始實驗最佳的升溫

步驟，來有效抓出電池試片不被破壞的升溫模式。

圖 4-10 為實驗升溫模式對電池試片效率的影響結果，我們藉由電池效率的變化，來觀察升溫步驟對電池試片的影響情形。可從結果發現，在 300°C 的粒子裂解溫度下，若超過持溫 1 個小時的限制，整體電池試片少了將近 2% 的效率。估計過度持溫於 300°C 下，會造成既有電池試片的電極吃穿到元件結構裡層，破壞了既有的電性迴路，使得效率下降。所以我們將最佳化的升溫模式定為：從室溫花 15 分鐘到 85°C，在 85°C 停留 2 小時，之後花 1 小時升溫至 300°C，在 300°C 持溫 1 小時，然後就冷卻至室溫。當確保此升溫模式不會破壞既有試片，又能達到裂解聚苯乙烯奈米粒子後，就可以開始進行一系列的實驗步驟。

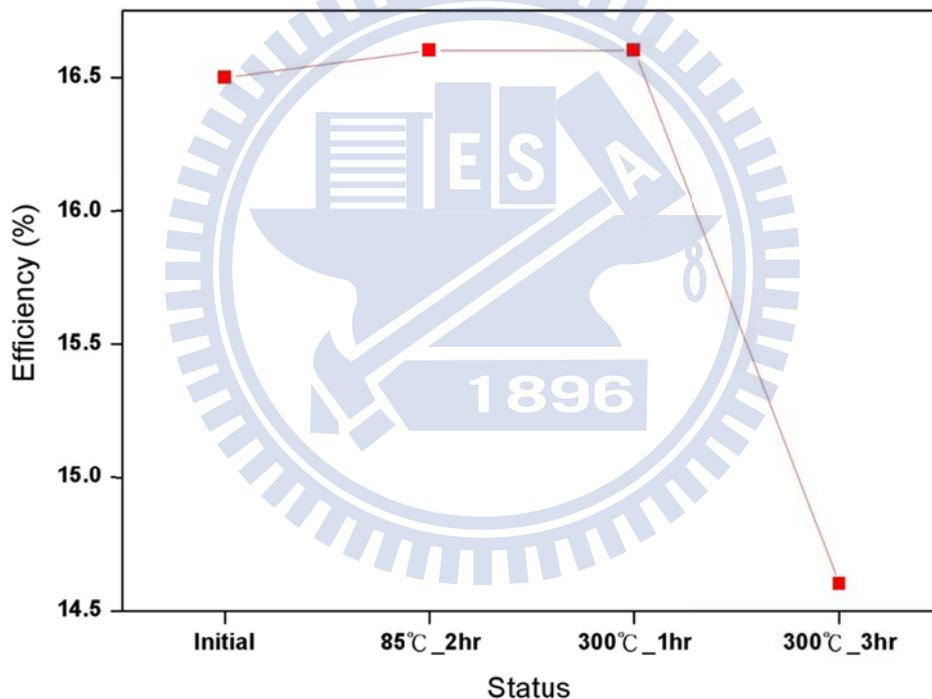


圖 4-10 實驗升溫步驟對單晶矽電池試片的效率影響結果

在上一章節中有做過介紹，形成蜂巢式結構的方法可區分成兩種：一為混合法，另一為逐次旋塗法。所以接下來則分別針對此兩種方法的實驗結果，做出比較並討論。

#### 4-2-2 混合法-蜂巢式結構

將奈米粒子與醋酸鋅溶液互相混合，藉由改變添入的醋酸鋅克數，來有效調控蜂巢式結構的形成。添入醋酸鋅的量設定為 1.875 到 7.5g。經由旋轉塗佈的方式來進行沉積此混合液的步驟。最後再透過上述的升溫模式來有效形成蜂巢式結構。

圖 4-11 為不同轉速下，將 250nm 聚苯乙烯粒子添入 7.5g 醋酸鋅的混合液，沉積反應於單晶矽表面的結果。旋塗得初速皆設定為 350rpm, 60s，目的在於使混合液能先達到一個最佳的平衡狀況，使其分佈較均一。而末速則分別設定為(a) 2500rpm, 30s (b) 3500rpm, 30s (c) 4500rpm, 30s。從圖 4-11 可看出，添入 7.5g 醋酸鋅於 250nm 粒子混合液的實驗結果，呈現過厚且結構大多被氧化鋅包覆的情形，即使將轉速調快至 4500rpm，其結果仍顯示有過多的氧化鋅結構堆積。因此我們將添入的醋酸鋅克數調降至 3.75g，如圖 4-12 所示。發現最後呈現的結構較為明顯，雖然仍有些許氧化鋅包覆的情形發生，但已可看出粒粒分明的結果，不存有像圖 4-11 那般完全被覆蓋的情形。因此，接著我們將這樣的參數應用於 100nm 跟 500nm 的粒子，觀察其結構變化的情形。

由圖 4-13 可看出，經由控制不同的旋塗轉速，可使不同尺寸的粒子形成不同的表面結構。其中最似蜂巢式結構的圖案，應是如圖 4-13 (d、e、f) 所示。但仍有過度氧化鋅殘留的問題。附帶一提，SEM 圖由於只是呈現其表面型態，所以在觀察倍率上皆沒有統一，目的只在於方便分辨其型貌而已。

經由圖 4-11、4-12、4-13 的觀察，可發現混合法存有一個嚴重問題，就是會發生氧化鋅過度包覆奈米粒子的情形，由於醋酸鋅溶液與奈米粒子混合後，就已經將粒子充分地包覆住，所以即使透過後來的加溫步驟，仍形成類似像空心圓球的結果，隨著粒子愈小，形成空心圓球的比例就愈大。即使是經由粒徑 500nm 粒子所形成較為完整的結構，仍存有過度氧化鋅殘留問題。

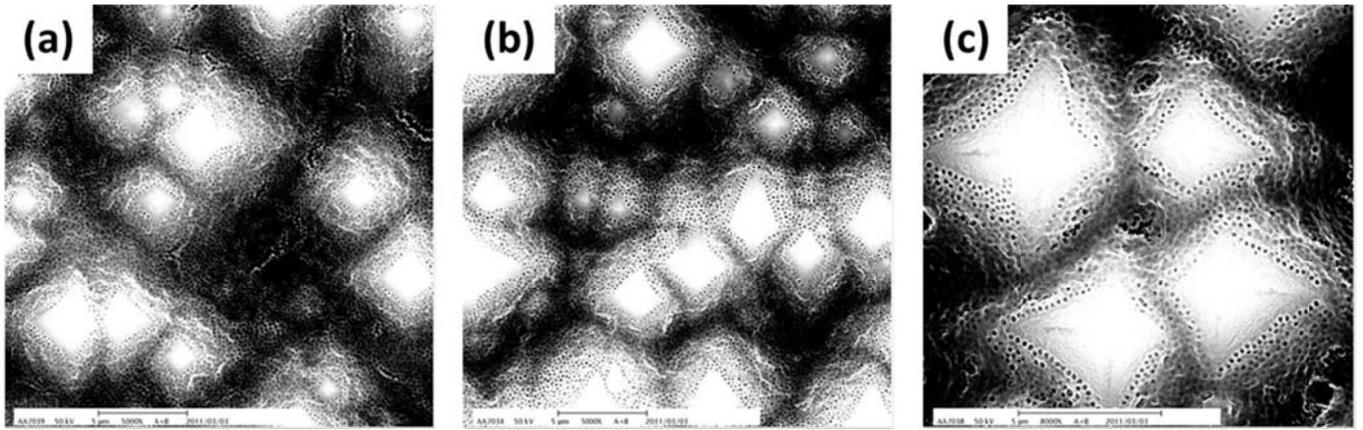


圖 4-11 添入 7.5g 醋酸鋅於 250nm 聚苯乙烯粒子混合液，在不同轉速下反應出來的結果。(a) 2500rpm (b) 3500rpm (c) 4500rpm

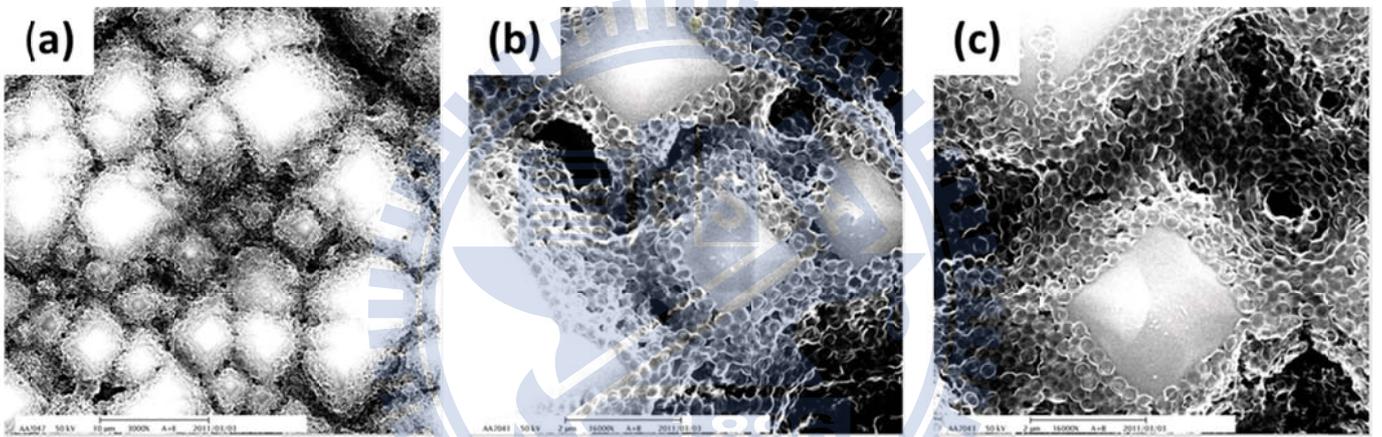


圖 4-12 添入 3.75g 醋酸鋅於 250nm 聚苯乙烯粒子混合液，在不同轉速下反應出來的結果。(a) 2500rpm (b) 3500rpm (c) 4500rpm

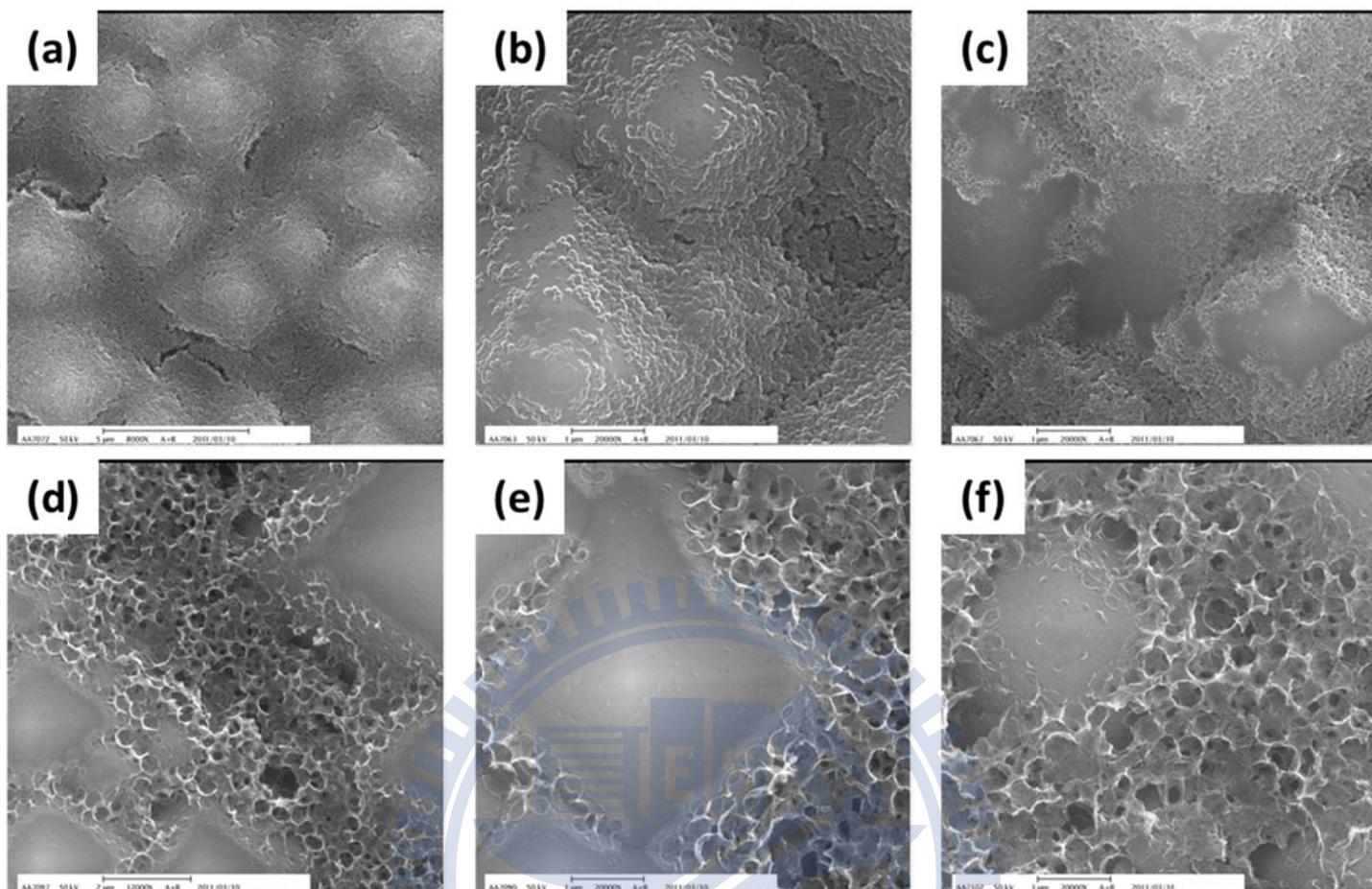


圖 4-13 添入 3.75g 醋酸鋅於 100、500nm 聚苯乙烯粒子混合液，在不同轉速下反應出來的結果。(a)100nm\_3500rpm (b)100nm\_4500rpm (c)100nm\_5500rpm；  
(d) 500nm\_1500rpm (e) 500nm\_2500rpm (f) 500nm\_3500rpm

接著我們把用混合法完成的試片，進行光電效率的量測分析，發現這樣的表面結構不僅無法提升原有試片表現，反而在效率上還產生下降的趨勢，即使像結構較為完整的 500nm 試片，也存在損耗的情形，如圖 4-14 所示，圖中的 NHSL 為 Nano-Honeycomb Structure Layer 的縮寫。

接著我們將用混合法完成的試片，進行反射率量測分析，發現其結果呈現異常好的抗反射效果，如圖 4-15 所示。但即使像這麼好的反射率仍無法提升電池原有效率，代表入射光應該只單純被表面氧化鋅結構吸收或陷在蜂巢式結構內部，而沒有充份進入元件 p-n 介面去進行反應。

因此我們判定利用混合法所做出來的蜂巢式結構，存有過度氧化鋅殘留的問

題，雖然這樣的結構會有良好的抗反射效果，但其低反射的表現意義只是將入射光限制在蜂巢式結構中或是將其吸收，所以對整體電池的光電效率表現沒有正面幫助，反而造成原有試片對入射光吸收的損耗，使得整體效率下降。

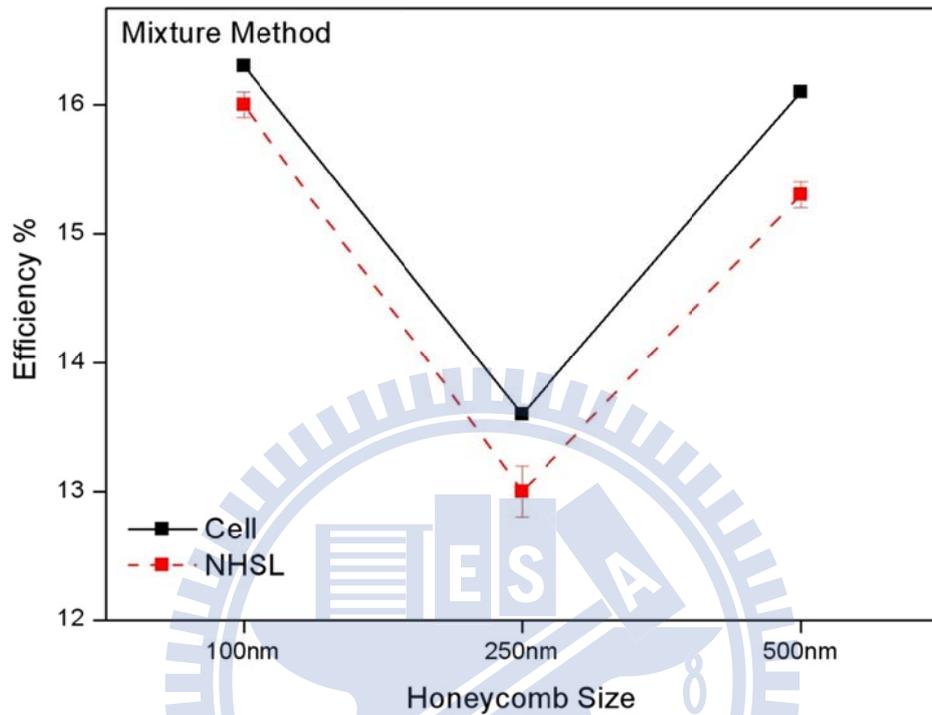


圖 4-14 利用混合法，比較不同尺寸的蜂巢式結構在光電效率的表現

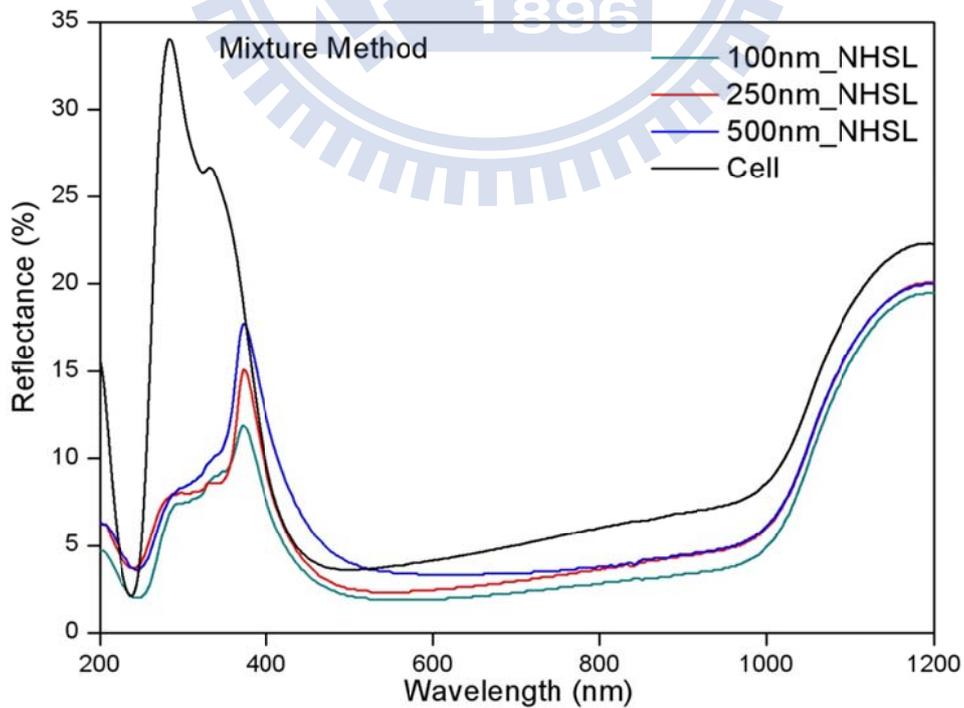


圖 4-15 利用混合法，比較不同尺寸的蜂巢式結構在反射率上的表現

### 4-2-3 逐次旋塗法-蜂巢式結構

將奈米粒子跟醋酸鋅溶液逐次旋塗至單晶矽電池試片表面，藉由改變醋酸鋅溶液的莫耳濃度跟旋塗轉速，來有效調控蜂巢式結構的形成。醋酸鋅莫耳濃度設定從 0.05 到 0.30M。經由旋轉塗佈的方式來進行逐次旋塗的步驟。最後再透過上述的升溫模式來有效形成蜂巢式結構。其結果呈現如圖 4-16。

圖 4-17 為相同轉速下，比較醋酸鋅莫耳濃度跟粒子尺寸在不同條件下所形成的蜂巢式結構圖，裡頭各 SEM 圖分別代表：(a) 100nm\_0.05M (b) 100nm\_0.1M (c) 100nm\_0.15M (d) 250nm\_0.10M (e) 250nm\_0.15M (f) 250nm\_0.2M (g) 500nm\_0.15M (h) 500nm\_0.2M (i) 500nm\_0.3M，可從 SEM 圖發現，當抓到各式粒子最佳的醋酸鋅莫耳濃度時，則可形成各式尺寸的完整蜂巢式結構圖型，且不存在有氧化鋅過厚跟過多的殘留問題。因此我們設定對不同粒子的最佳對應醋酸鋅莫耳濃度為：100nm\_0.05M，250nm\_0.1M，500nm\_0.15M。

接著我們把用逐次旋塗法完成的最佳結構試片，進行光電效率的量測分析，發現呈現完整蜂巢式結構試片，皆有提升光電效率的趨勢，如圖 4-18 所示。證明透過此法所形成的蜂巢式結構，能有效將入射光導入元件內部，並增加光電流的產生，使得改善既有元件效率。

圖 4-19 為 100nm 蜂巢式結構的電流電壓表現圖，圖內表格為比較各尺寸蜂巢式結構的電性參數值。跟主題（一）的情形相同，由於皆是製作表面結構使其光入射量提升，所以改變的幅度皆與電流有關，對於其它電性參數則沒有太大影響。可發現效率提升的比例與形成的蜂巢式尺寸成反比關係。接下來則開始進行反射率跟外部量子效率的分析比較。

我們將利用此法所形成的蜂巢式結構，進行量測反射率的分析。可由圖 4-20、4-21、4-22 來觀察相同粒子在不同醋酸鋅莫耳濃度下的反射率結果。從這三張比較圖可看出，當對應到最佳醋酸鋅莫耳濃度時，其表現的反射率值也愈好。反射率結果與我們所觀察到的 SEM 結果雷同，皆在 100nm\_0.05M，250nm\_0.1M，

500nm\_0.15M 呈現較佳的表現，證明當形成完整結構時，就可以達到最佳的抗反射效果。

透過量測最佳結構試片的外部量子效率，來進一步分析提升效率的波段範圍，結果如圖 4-23 所示。可發現到其結果與反射率相同，不同尺寸的蜂巢式結構皆能有效提升光電轉換效率，並且提升的波長範圍含蓋 UV、可見光到 NIR。

因此，從電性量測到反射率結果分析，我們可以認定透過此法所做出來的蜂巢式結構，能表現出最佳化的完整結構圖型，不會造成過多跟過厚氧化鋅沉積情形發生，並且此最佳化蜂巢式結構，所展現出來的低反射率表現，經由分析光電效率的結果，證明入射光確實能靠此表面結構，更有效導入元件裡層，被 p-n 介面吸收利用。

針對提升效率的原因，我們論點有二：(一) 此多層蜂巢式結構類似多孔性 (porous) 結構，對於入射光具有多次散射跟高受光比表面積 (Surface to Volume Ratio) 的特性[12-14]，並且隨著尺寸愈小，則相對的受光比表面積也愈大，因此有良好的光補獲效果。(二) 此多層蜂巢式結構具有量好的漸近折射係數改變 [99]，所以對於全波段的光都能達到最佳抗反射表現。隨著蜂巢式結構尺寸縮小，其漸近折射係數改變幅度也愈明顯，因而造成各式尺寸在效率提升上的不同結果。

藉由比較混合法跟逐次旋塗法的各個結果，可了解不管是在結構完整性、電性及反射率的表現上，逐次旋塗法皆能做到最佳的抗反射結果，而且對於不同尺寸的奈米粒子，皆能應用此方法達到完整的蜂巢式結構圖型。

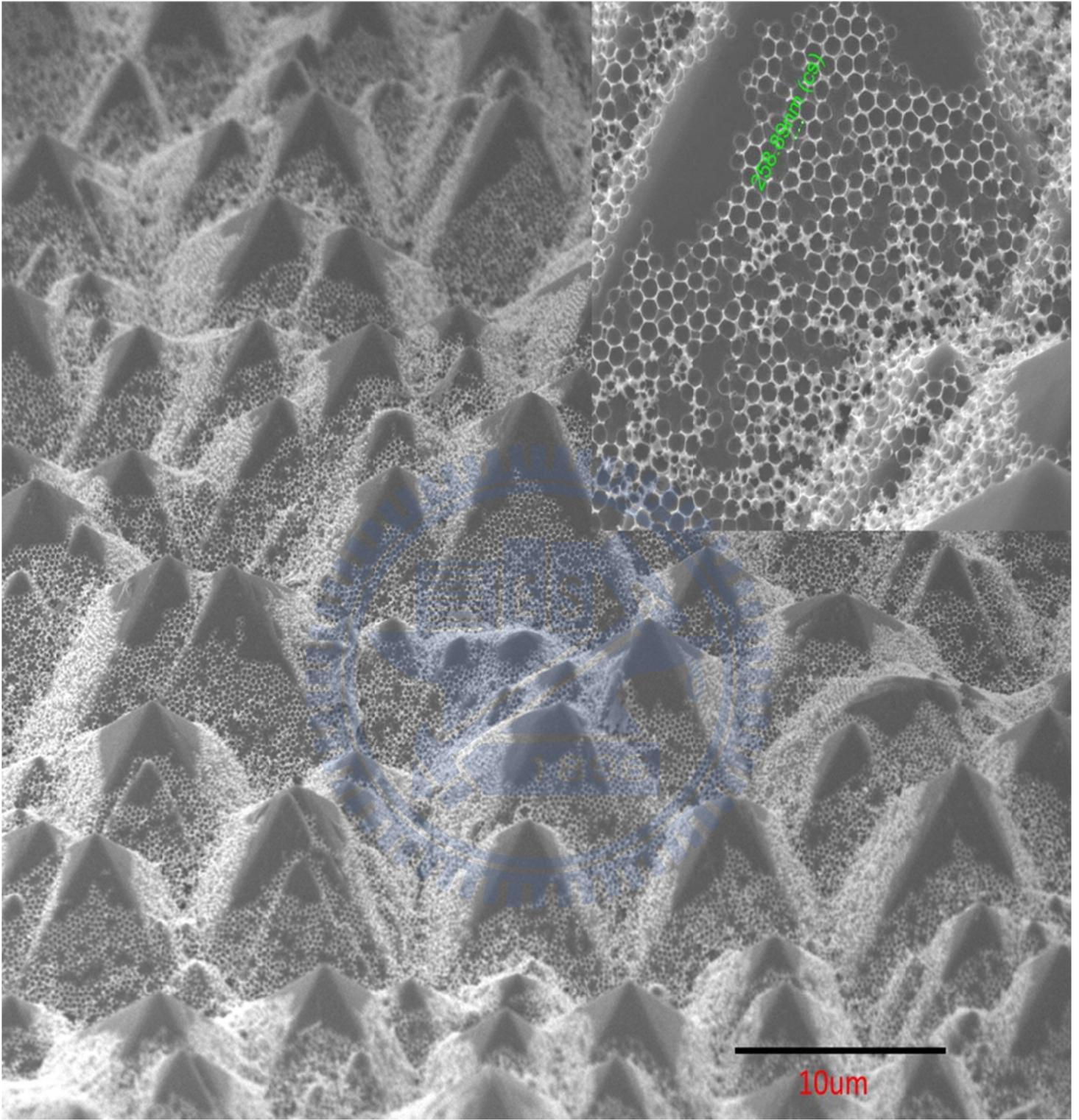


圖 4-16 利用逐次旋塗法，所呈現出來的 SEM 結果，內圖為局部放大圖

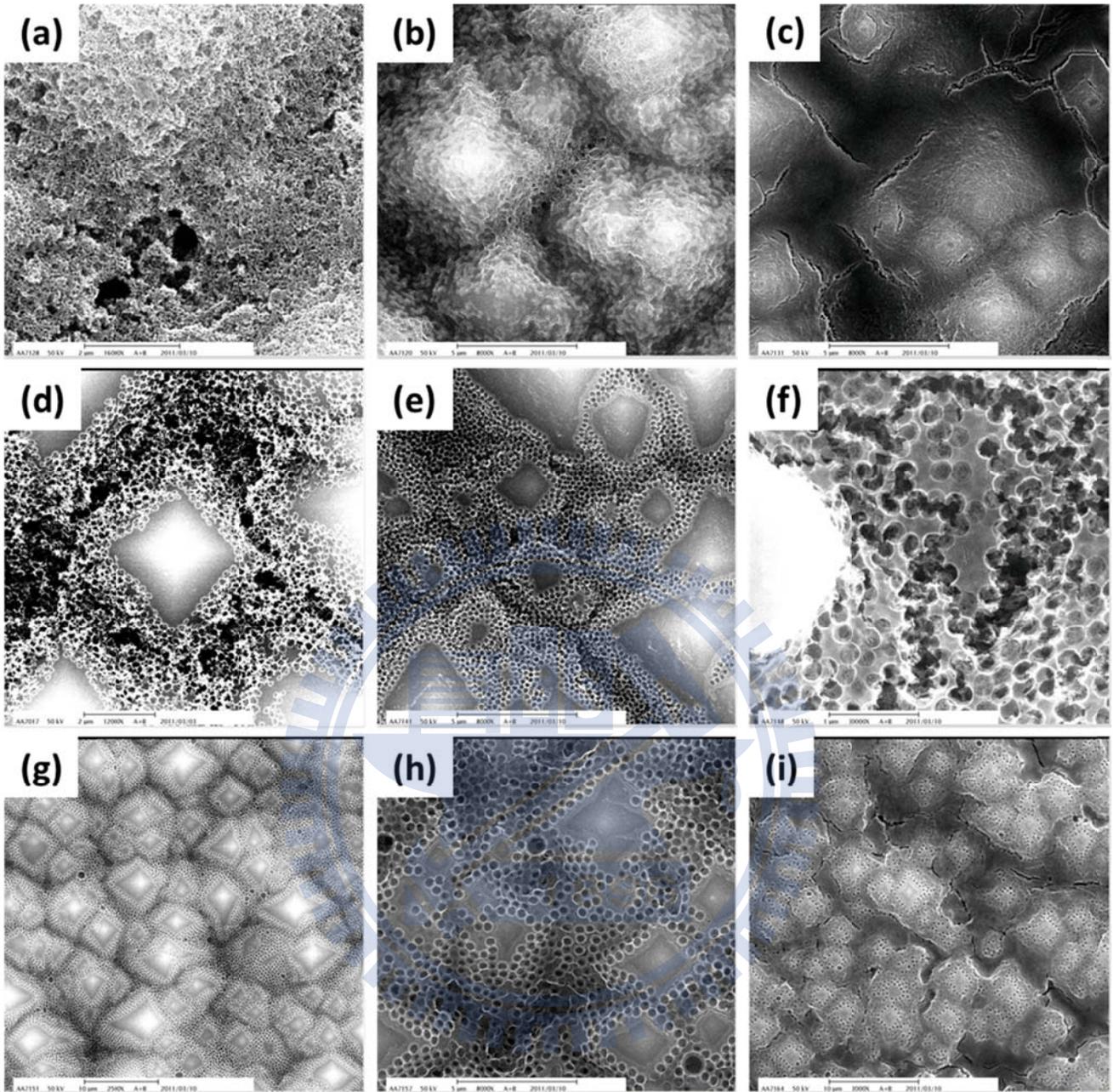


圖 4-17 利用逐次旋塗法，比較醋酸鋅莫耳濃度跟粒子尺寸在不同條件下所形成的蜂巢式結構 (a) 100nm\_0.05M (b) 100nm\_0.1M (c) 100nm\_0.15M (d) 250nm\_0.10M (e) 250nm\_0.15M (f) 250nm\_0.2M (g) 500nm\_0.15M (h) 500nm\_0.2M (i) 500nm\_0.3M

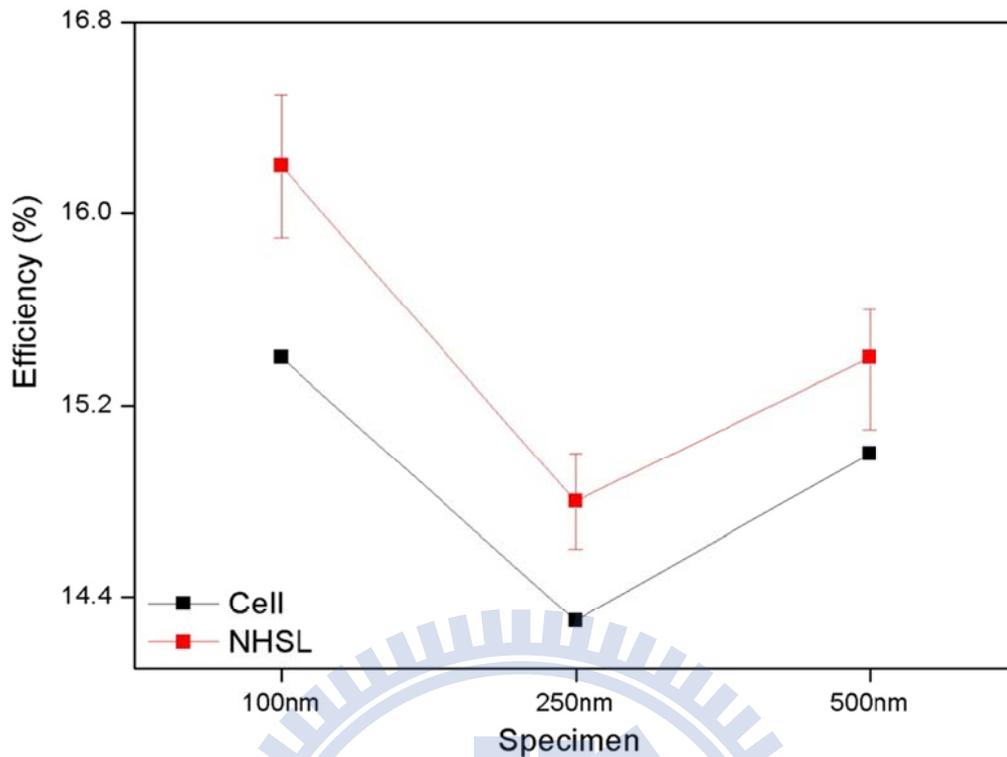


圖 4-18 利用逐次旋塗法，比較不同尺寸的最佳蜂巢式結構在光電效率的表現

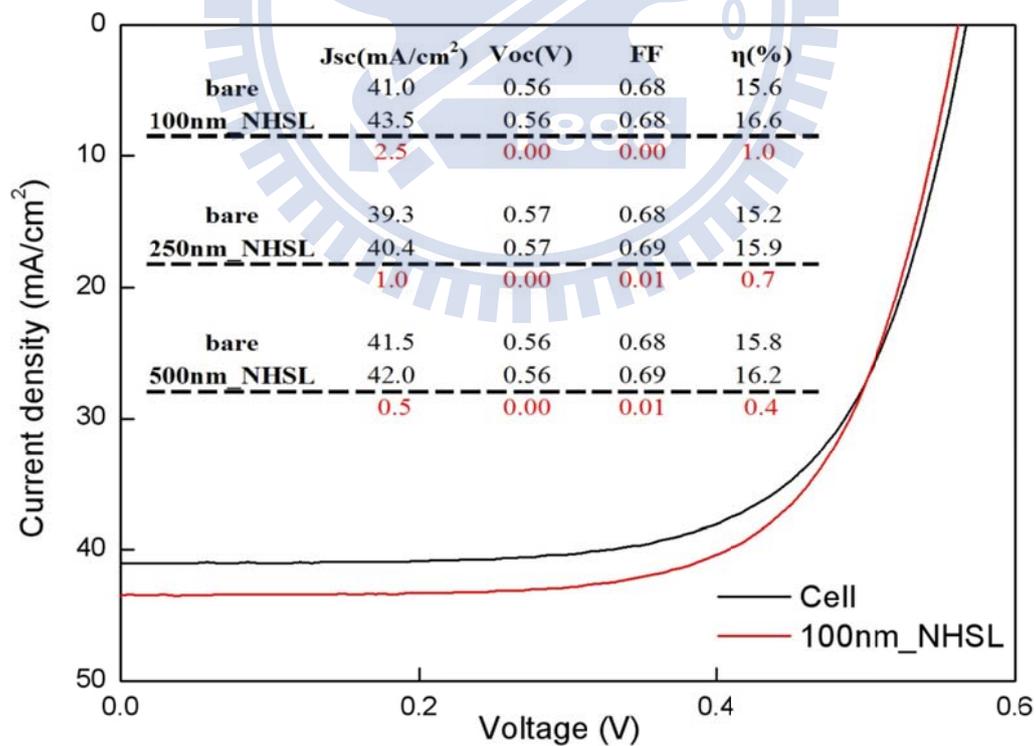


圖 4-19 100nm 蜂巢式結構於 I-V 電性表現比較圖。圖內表格為各項電性參數於不同蜂巢式結構的比較結果。

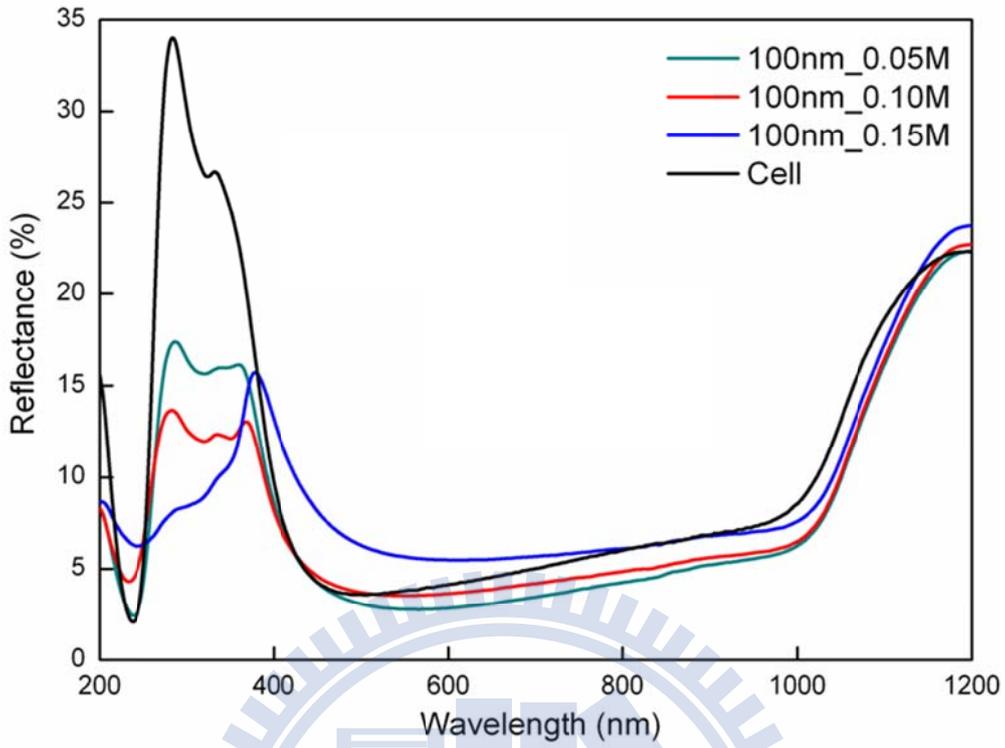


圖 4-20 比較不同醋酸鋅莫耳濃度下，形成 100nm 蜂巢式結構的反射率圖

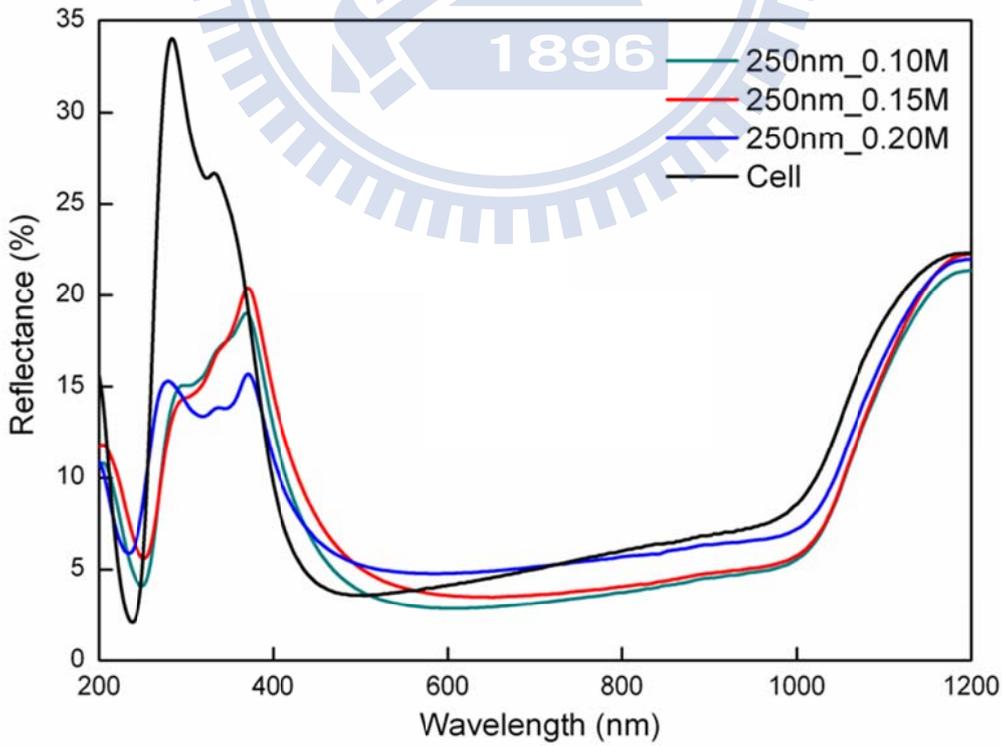


圖 4-21 比較不同醋酸鋅莫耳濃度下，形成 250nm 蜂巢式結構的反射率圖

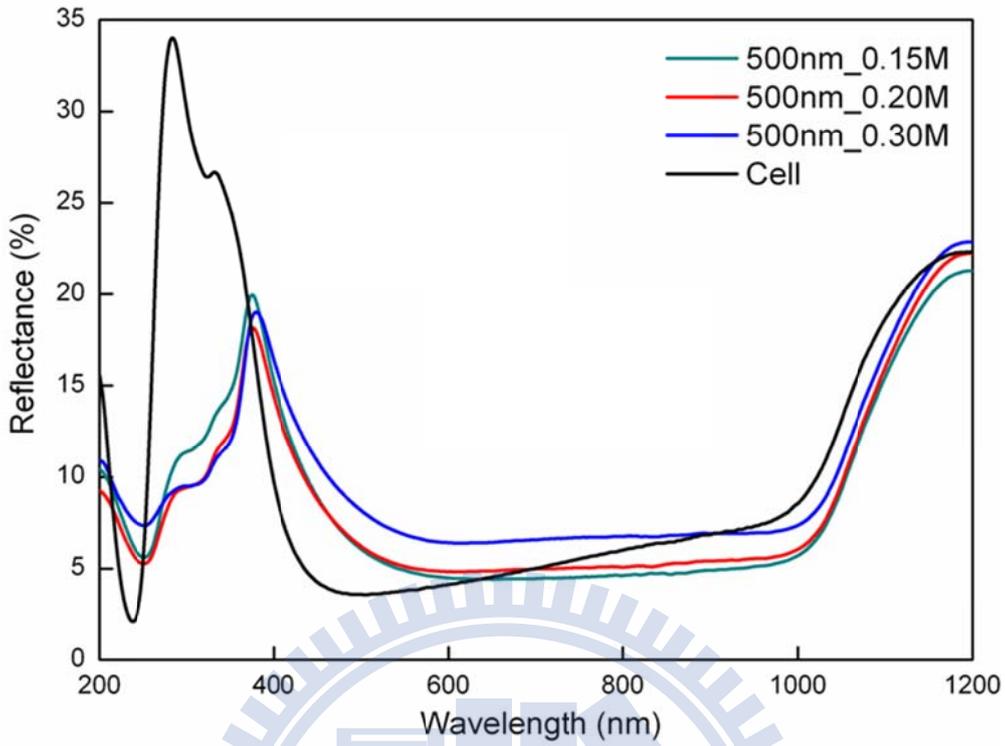


圖 4-22 比較不同醋酸鋅莫耳濃度下，形成 500nm 蜂巢式結構的反射率圖

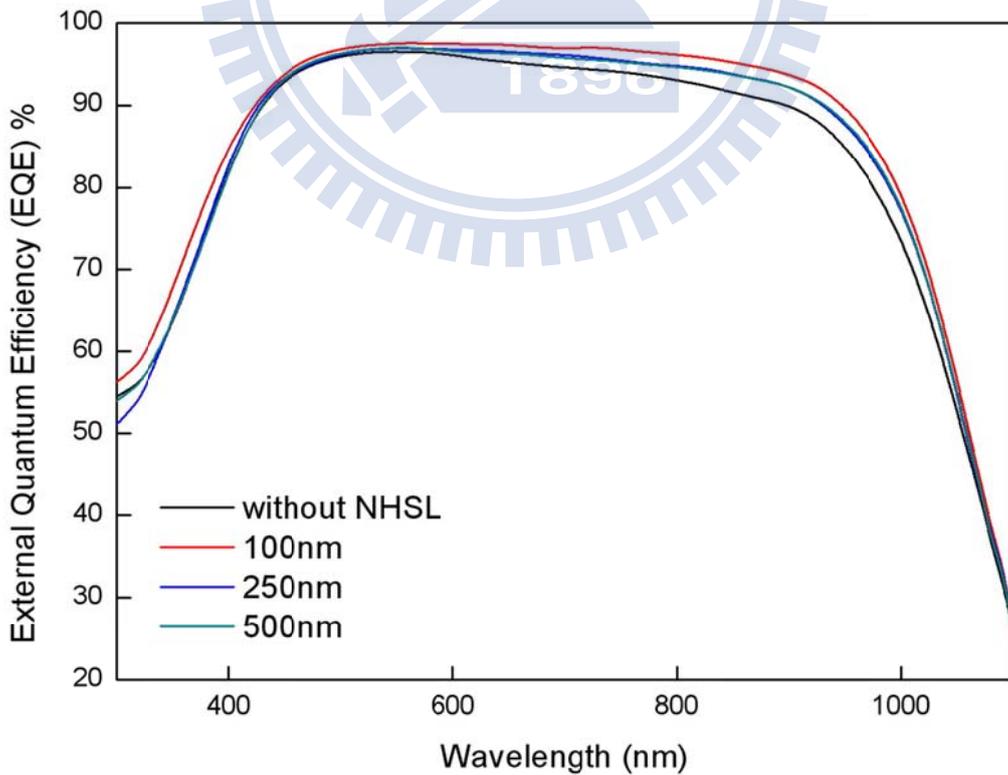


圖 4-23 比較不同尺寸的蜂巢式結構，在外部量子效率上的表現

#### 4-2-4 氧化鋅材料判定

接著我們透過 XRD、拉曼、PL 及 EDS 光譜來判定我們的蜂巢式結構材料，由於製程步驟為使用化學法來將醋酸鋅加溫形成氧化鋅，所以在 PL 的表現上，可觀察到化學法所呈現的特有波譜[100, 101]，其 570nm 的訊號來自於氧間隙 (Oxygen Interstitials, Oi) 的貢獻，如 4-24 所示。

由於整個升溫製程的最高溫度設定為 300°C，所以在這個溫度下所成形的氧化鋅仍不足以形成單晶結構，因此在 XRD 量測下，無法偵測到單晶氧化鋅的 XRD 訊號，如圖 4-25 所示。所以我們認定在此升溫模式下長出來的氧化鋅，屬於非晶結構。

透過量測拉曼光譜可進一步證明此一論點，如圖 4-26 所示。氧化鋅蜂巢式結構在  $436\text{ cm}^{-1}$  跟  $576\text{ cm}^{-1}$  的訊號，為  $E_2(\text{high})$  及  $A_1(\text{LO})$  聲子的貢獻，其結果與非晶結構的奈米氧化鋅晶體相同[102]。皆沒有單晶氧化鋅的 TO 聲子存在，所以可認定在此升溫條件下所成長的氧化鋅為非晶型態。並藉由 EDS 的量測結果可得知，此蜂巢式結構存有 Zn 跟 O 的訊號，如圖 4-27 所示。

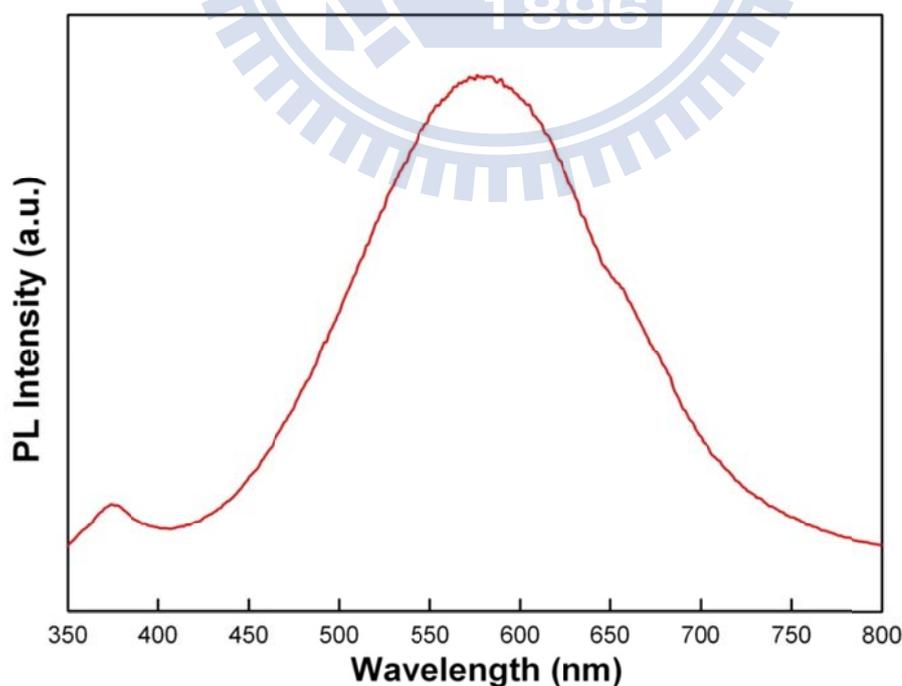


圖 4-24 氧化鋅蜂巢式結構的 PL 訊號

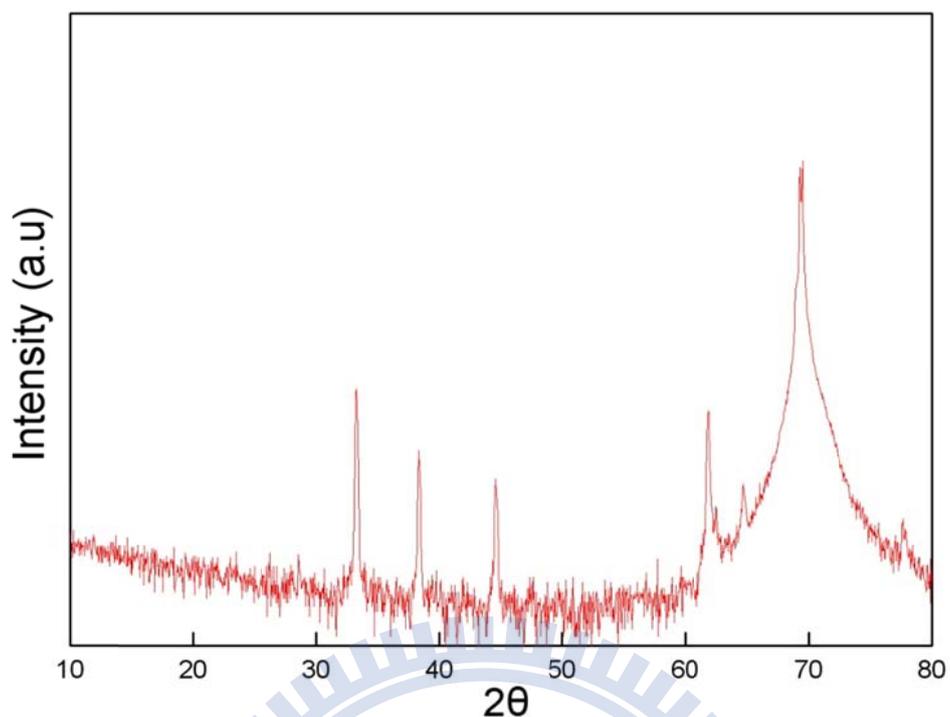


圖 4-25 氧化鋅蜂巢式結構的 XRD 訊號

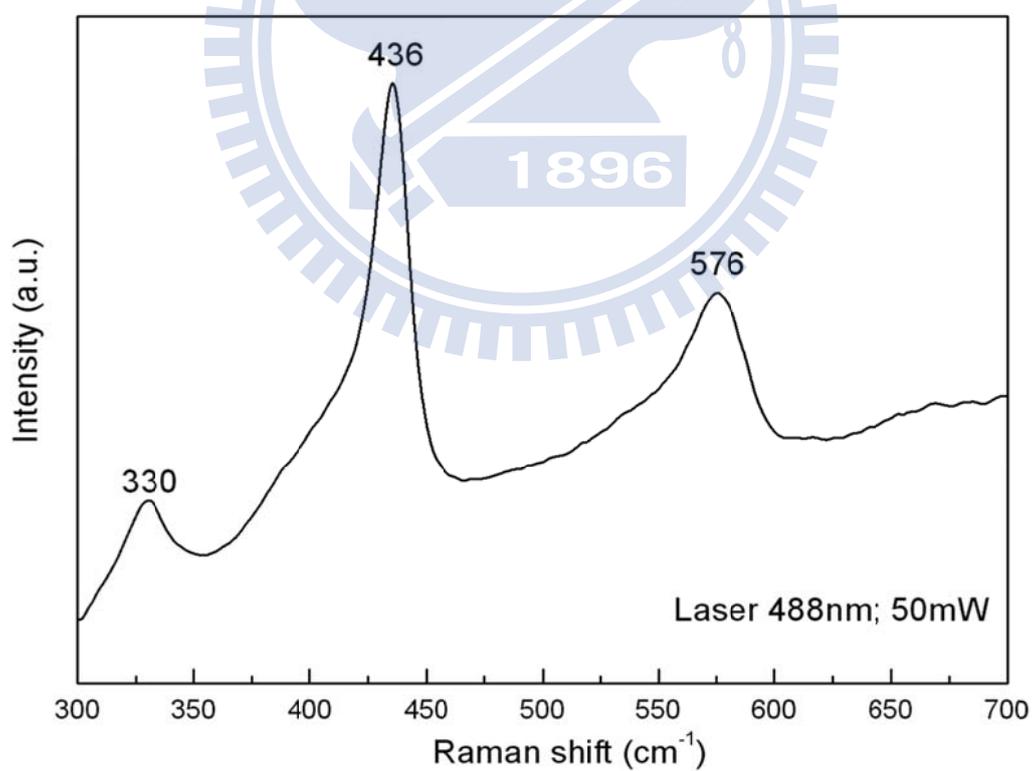


圖 4-26 氧化鋅蜂巢式結構的拉曼訊號

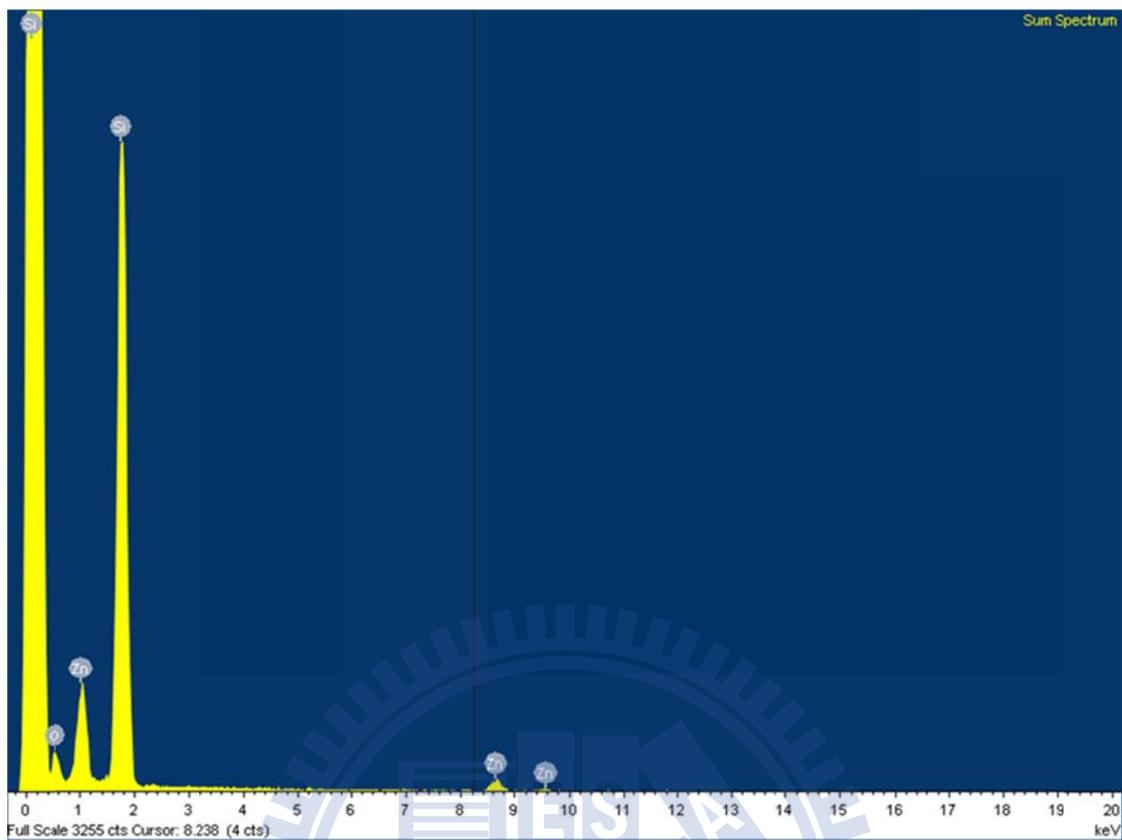


圖 4-27 氧化鋅蜂巢式結構的 EDS 訊號

### 4-3 主題 (三) 奈米螢光粉 $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$

主要為利用奈米螢光粉的光轉移特性，提升既有單晶矽電池試片在 UV 區域較差的量子轉換效率。藉由實驗不同奈米螢光粉劑量及塗佈參數，來有效達到最佳的光轉移機制，以此提升 UV 區域的電流表現，進而改善整體電池試片的光電效率。實驗示意如圖 4-28 所示，表面角錐為示意單晶矽特有的粗糙化結構。

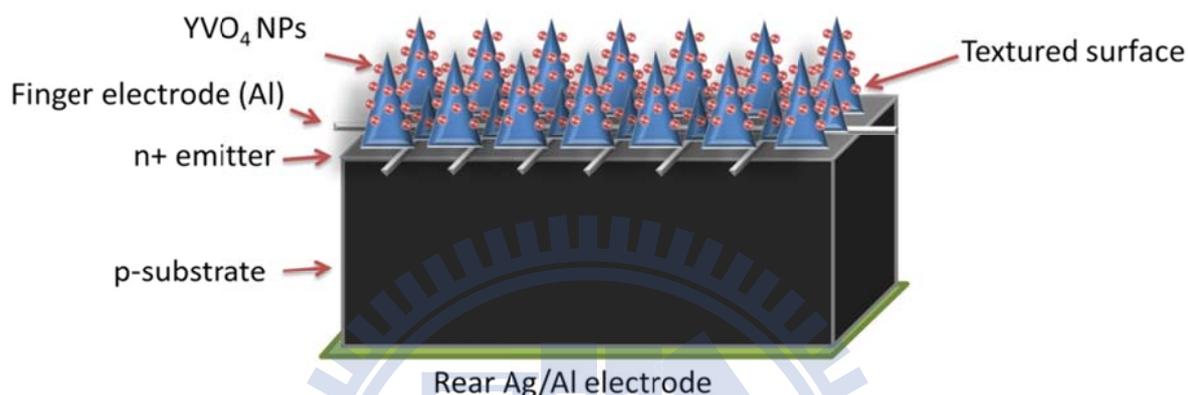


圖 4-28  $\text{YVO}_4$  奈米螢光粉沉積於單晶矽電池試片示意圖

#### 4-3-1 奈米螢光粉材料判定

本實驗所應用的奈米螢光粉材料為  $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$ ，單顆粒子大小約為 20.3nm，如圖 4-29 所示。將圖 4-29 (a) 的 XRD 結果與 ICSD 卡號 78074 四方晶系  $\text{YVO}_4$  標準卡片比對分析，可了解此奈米螢光粉材料確實具有  $\text{YVO}_4$  晶相。並可透過量測 PLE 跟 PL 光譜，來確認  $\text{YVO}_4$  螢光粉吸放光位置。從圖 4-29 (b) 可得知，PLE 跟 PL 的光譜位置分別為 352nm、619nm，可發現其 PLE、PL 光譜位置分得很開，不存有其它發光材料明顯的吸放光波段重疊問題，因此不會有轉移的光被重覆吸收浪費等情形發生。而且寬域的 PLE 表現，可讓此奈米螢光粉充分應用在電池試片微弱量子效率的 UV 波段。

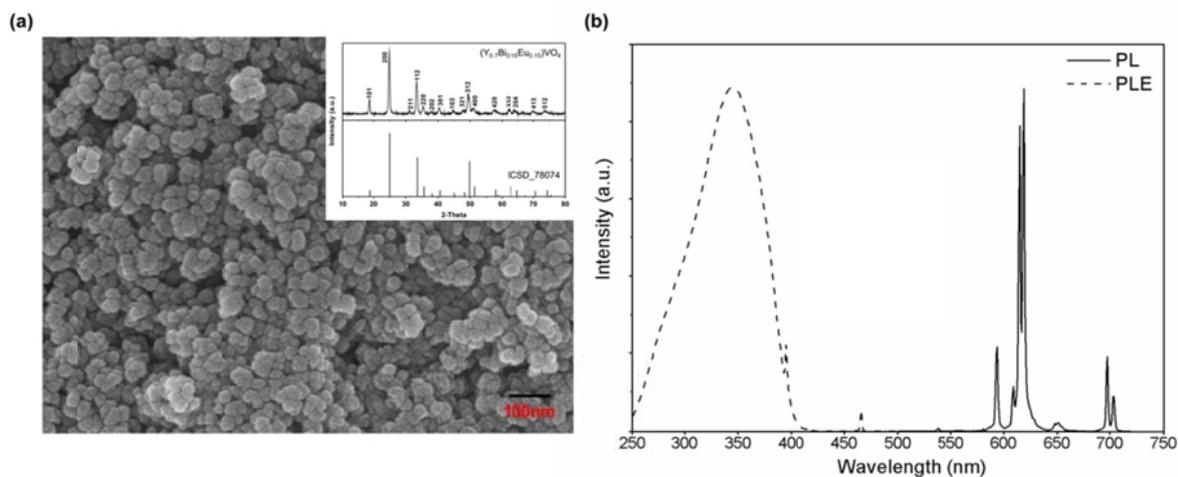


圖 4-29 (a) YVO<sub>4</sub>外觀，圖內為 XRD 量測結果 (b) YVO<sub>4</sub>的 PLE 跟 PL 光譜

#### 4-3-2 旋塗參數

由於合成出來的奈米螢光粉大小約為 20.3nm，受到稀土離子 Eu<sup>3+</sup>的電子躍遷限制 (f-f)，以及奈米尺度下的表面缺陷問題，造成此發光材料的螢光轉換效率 (Luminescent Quantum Efficiency, LQE) 較低 (約 15%)，所以若要充分發揮其光轉移機制的表現，則需沉積足夠的奈米螢光粉。因此我們旋塗的參數使用多階段慢轉的方式進行，使電池表面能有較多的奈米螢光粉沉積。圖 4-30 為利用多階段慢轉的方式，沉積 YVO<sub>4</sub> 螢光粉的結果。

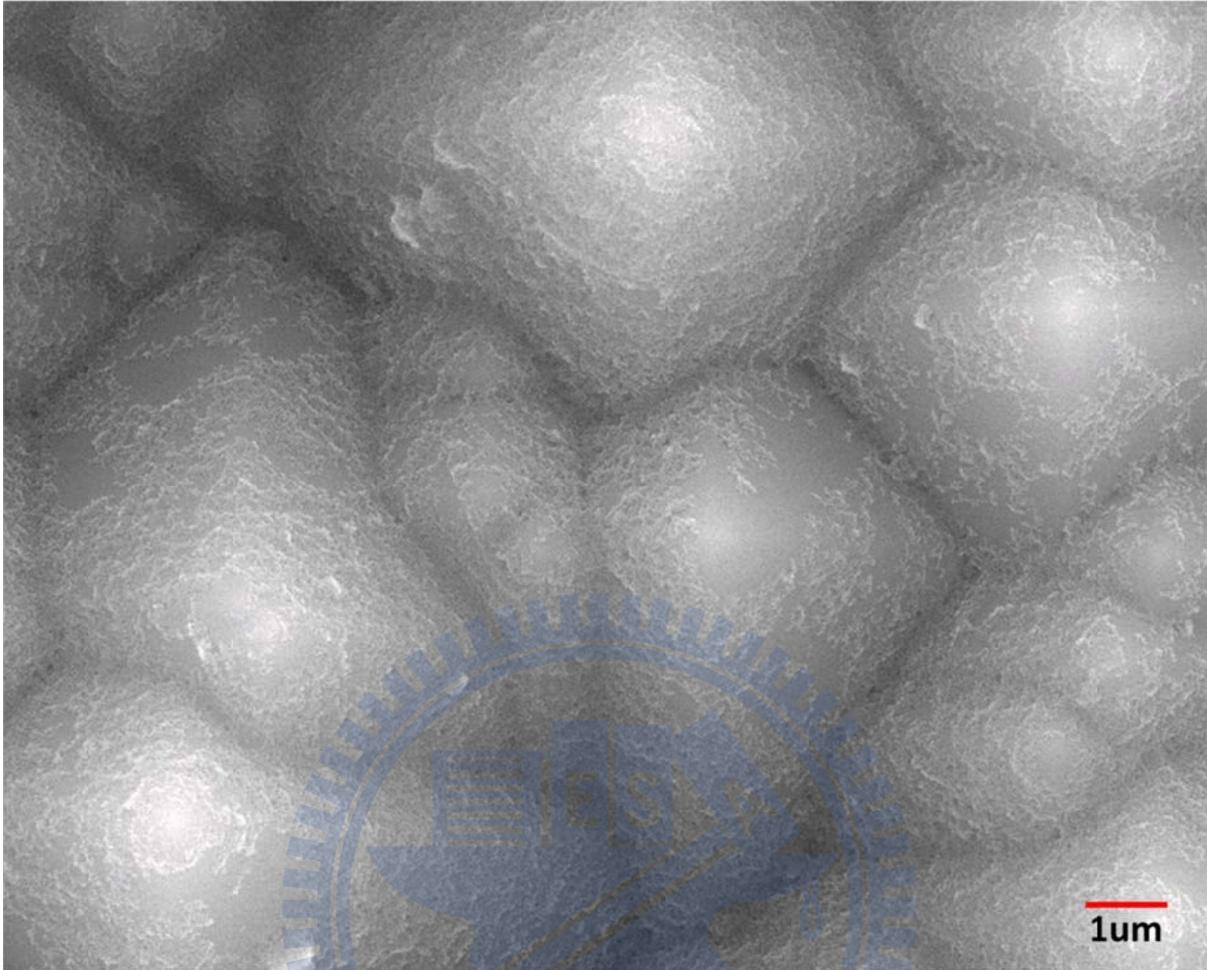


圖 4-30 YVO<sub>4</sub> 奈米螢光粉沉積於單晶矽電池試片圖

### 4-3-3 奈米螢光粉劑量

當抓到最佳塗佈參數後，我們則開始調控摻雜螢光粉的劑量，相信不同劑量對於光轉移的強度也有所不同。劑量調控的範圍為 2.5 ~7.5 mg/ml，並透過光電效率跟短路電流密度（Short Circuit Current Density）來比較其差異，如圖 4-31 所示。可發現當達到最佳摻雜劑量時（5mg/ml），提升的電池轉換效率跟電流密度，也相對達到最大值，此結果為所有實驗組平均出來的數值。當沉積劑量超過最佳摻雜值後，則產生既有電池效率不增反降的現象。

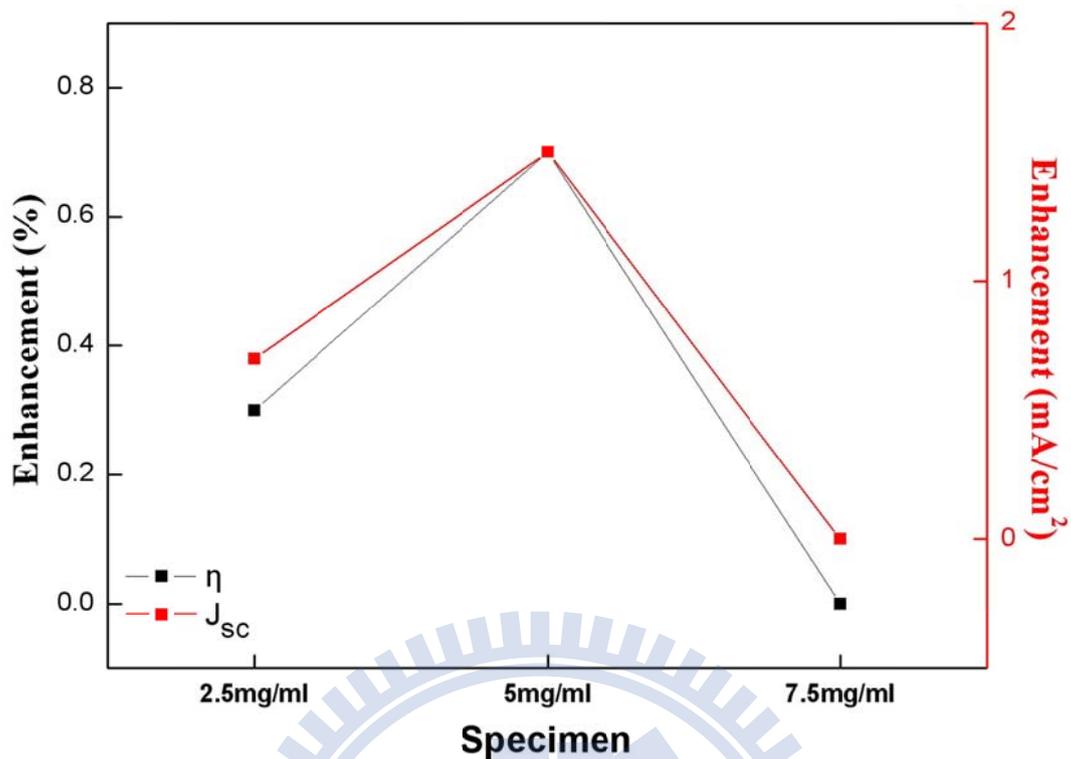


圖 4-31 比較不同  $\text{YVO}_4$  劑量在光電效率及短路電流密度上的表現

#### 4-3-4 電性量測表現

藉由電性量測結果分析，如圖 4-32 所示，發現其效率的提升與短路電流密度有關，其餘參數如開路電壓、填充因子皆沒有太大的改變。原因在於整體製程只針對光轉移的部份做改善，所以增加的部分為光轉移的量，因此整體效率改變的地方只會集中在電流值的表現上，對於開路電壓跟填充因子不會有太大的影響。圖中表格代表不同奈米螢光粉劑量的各項電性參數表現結果。接著我們將透過量測反射率跟外部量子效率，來分析其光電效率提升的原因。NPs 為 Nano-Phosphors 的縮寫。

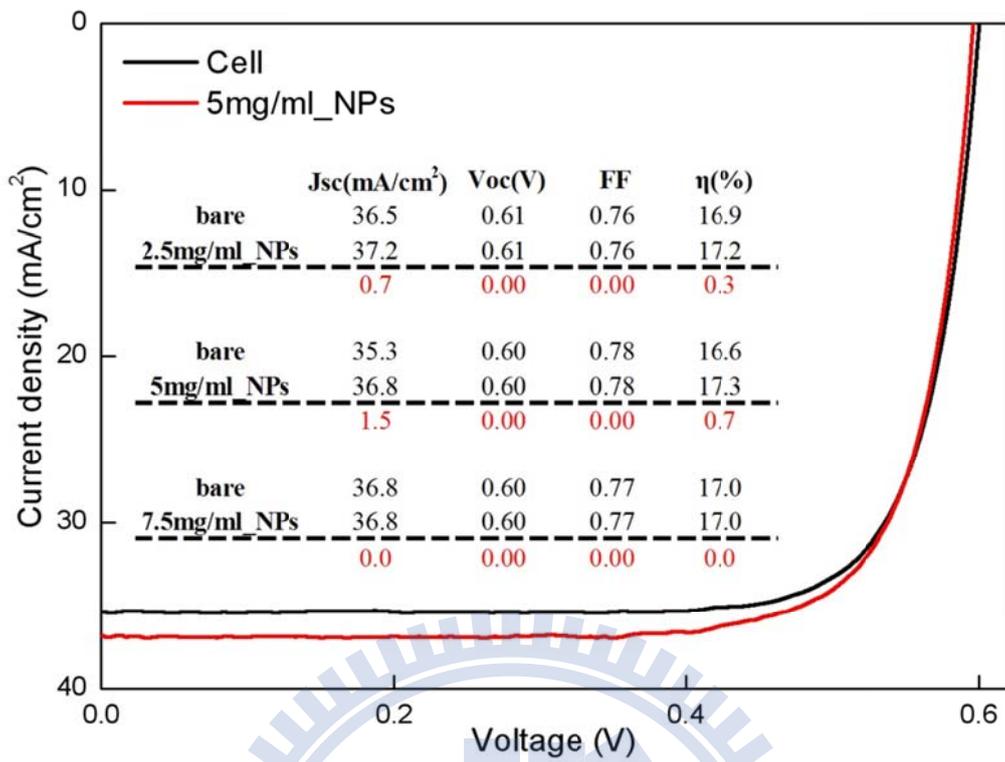


圖 4-32 摻雜劑量 5mg/ml 奈米螢光粉於 I-V 電性表現比較圖。圖內表格為各項電性參數於不同摻雜劑量的比較結果。

#### 4-3-5 反射率量測表現

圖 4-33 為沉積不同劑量奈米螢光粉粒子在反射率上的表現行為，可發現到凡是塗佈螢光粉奈米粒子的電池試片，在反射率上，皆具有不錯的表現。UV 區域的反射率值與劑量成反比關係，代表 UV 光被大量的奈米螢光粉吸收，所以反射率值較低。此次實驗方針著重在光轉移的部份，但由於本身奈米螢光粉粒子也具有對光散射的特性，所以在可見光的區域可觀察到低反射率值的表現行為。所以沉積奈米螢光粉，即不會影響既有電池試片的抗反射率，又可以在可見光區域造成光散射特性，產生光補獲的額外價值。

由於此奈米螢光粉的 PLE 位置在 UV 波段，所以一開始在量測反射率圖譜時，以為會發生 UV 波段反射率提升的情形，因為螢光粉的吸放光會同時發生，而且螢光粉的放光應為全面向發散，所以按照道理說，隨著沉積螢光粉的劑量增加，在 UV 波段被積分球所收到得光，應該也會增加。但從反射率的圖譜卻未觀

察到此一現象。原因在於，我們是將奈米螢光粉沉積於電池既有的抗反射結構中，所以即使螢光粉以全面向進行放光機制，絕大多數的光仍會被電池抗反射結構導入元件內部，所以外部積分球才無法量測到螢光粉的放光行為。而這樣的結果也顯示出，依照我們的實驗架構，不僅能進行奈米螢光粉的光轉移機制，且能有效將其轉移出來的光，透過電池抗反射結構來充分導入元件裡層吸收利用。

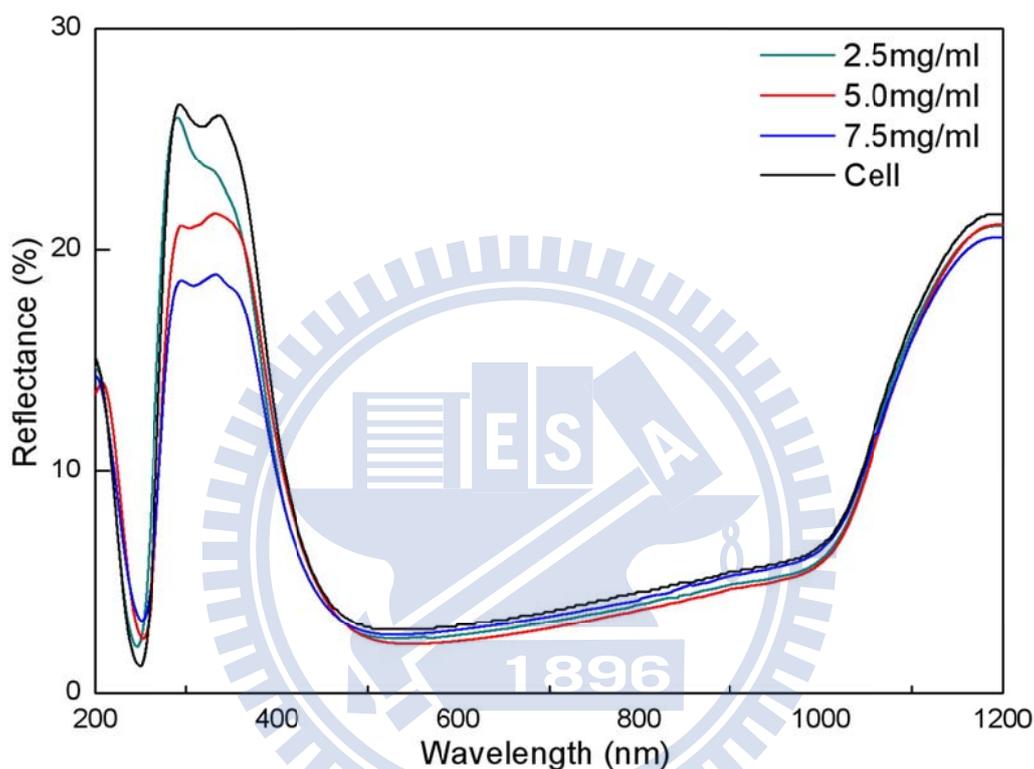


圖 4-33 沉積不同奈米螢光粉劑量在反射率的表現情形

#### 4-3-6 外部量子效率量測表現

圖 4-34 為沉積不同奈米螢光粉粒子在外部量子效率上的最佳反應結果，可從中發現其量測圖譜，在 UV 區域確實有提升光轉移的效果。證明 UV 光確實能夠被奈米螢光粉轉移成可見光，並進入元件內被 p-n 介面利用。可見光區域的量子效率也可發現有提升的現象，證明奈米螢光粉存有光散射的特性，額外增加了光吸收的量。

當沉積奈米螢光粉劑量在 7mg/ml 時，可發現在 UV 區域的外部量子效率有

下降的情形，將此結果與反射率比對，證明此時的奈米螢光粉劑量已過度吸收掉原有電池試片的 UV 入射光，造成原有試片損失了此區域的量子轉換效率，因此無法對其整體元件產生增益的表現，但在靠近 NIR 的區域，又因為粒子的散射因素，造成量子效率提升的情形，所以經由此截長補短的表現結果，塗佈 7mg/ml 劑量的奈米螢光粉電池試片，其整體電性增益及損耗幅度為零。

圖 4-35 為各波段量子效率提升的比例，可發現提升的地方剛好與材料本身 PLE 波譜位置相同，證明提升的原因確實是經由奈米螢光粉進行光轉移機制所造成的結果。

針對提升效率的原因，我們在此提出兩個論點：(一) 透過發光材料的光轉移機制，使提升既有電池較弱的 UV 轉換區域，因而提升整體電池試片效率。(二) 沉積奈米螢光粉所造成的多孔性表面特徵，可以有效形成漸近折射係數改變，因而使得各波段的光皆能達到最佳抗反射的表現，使得整體接收的入射光量得到提升，因此增加了既有電池的表現。

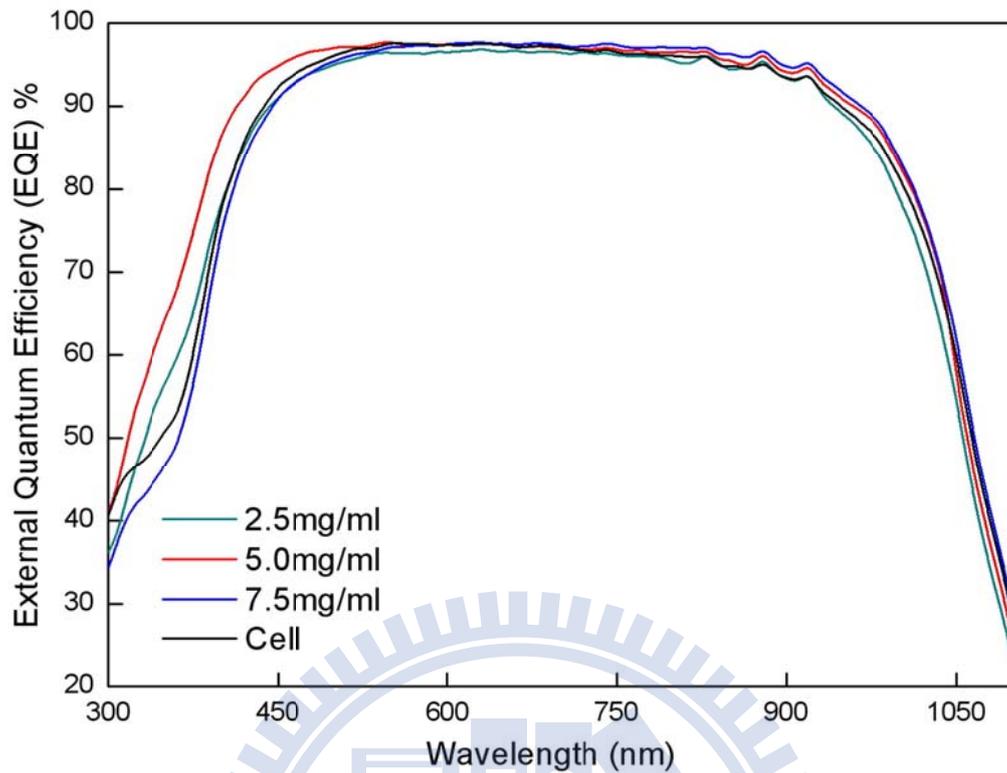


圖 4-34 沉積不同奈米螢光粉劑量在外部量子效率的表現

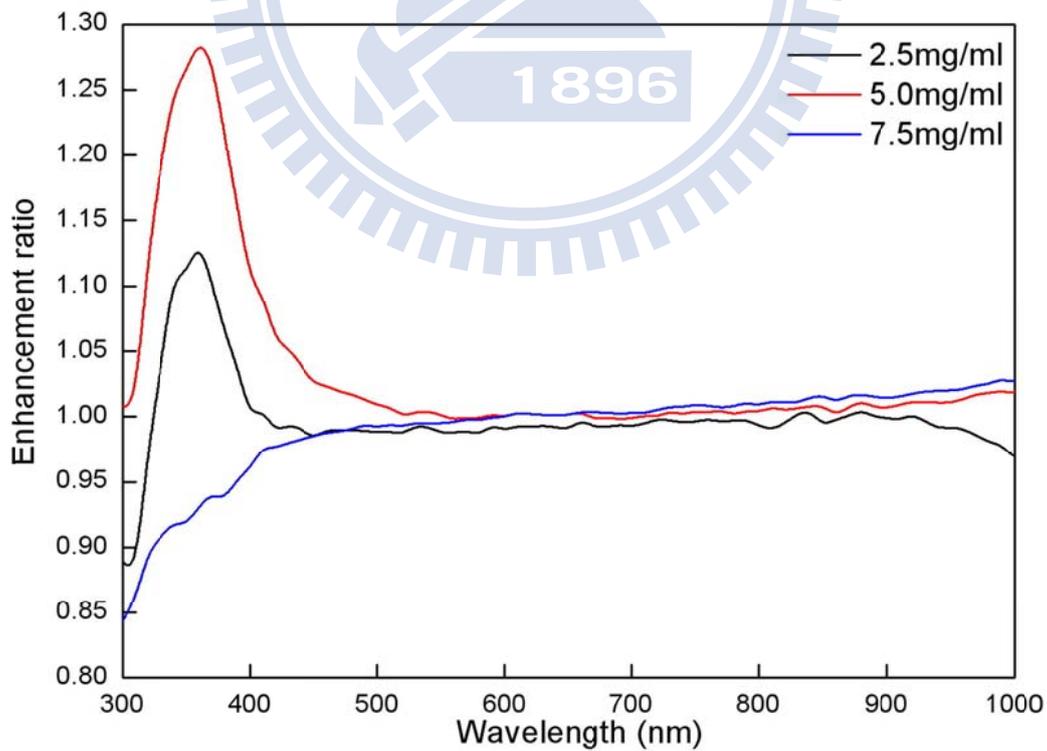


圖 4-35 在不同沉積劑量下，各波段量子效率提升的比例

## 第五章 總結

此章節中，我們將會把前述的實驗結果在此做一總整。以利能更清楚表達所有研究的成果。

### 5-1 各研究主題結論總整

#### 5-1-1 主題（一）奈米粒子 Silica

- (1) 透過介電質二氧化矽奈米粒子的光散射特定，確實能夠做到抗反射跟光吸收的改良。我們調控了不同尺寸的粒子跟劑量，藉由效率的變化，來有效抓出其最佳的參數。
- (2) 經由我們實驗的結果顯示，沉積劑量在  $250\ \mu\text{l}$  的 100、250、500nm 粒子試片，在電池效率增幅的表現分別為 1.3、0.85、0.5%。改變的因素皆為電流提升，增加的短路電流密度分別為 1.3、0.9、 $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 。當沉積的劑量超過此最佳設定值時，由於奈米粒子過度填補原有試片的抗反射結構，所以造成高反射的表現，進而損耗掉原有試片的效率。
- (3) 藉由量測反射率圖譜分析，可了解到不同粒子的散射強度皆不相同。大粒子雖可產生較大的散射強度，但愈大的粒子對既有電池表面結構也易造成過度填補的問題，因而產生高反射率的表現。小粒子雖然散射強度較差，但對整體結構而言卻較匹配，從 SEM 跟反射率的觀察中可了解，沉積小粒子的表面分佈，主要呈現均勻的六方緻密堆積型態，不存有大粒子過度填補既有電池表面結構的情形，所以在反射率的表現呈現優於其它粒子的效果。
- (4) 外部量子效率的實驗結果，可證實入射光確實能有效經由奈米粒子散射進入試片，而不是被局限於表面結構當中。其結果與粒子的反射率圖譜相呼應，所以可更加的确信透過光散射機制，確實提升了元件吸收入射光子的數量。

## 5-1-2 主題 (二) 奈米蜂巢式結構 Honeycomb

- (1) 透過奈米級蜂巢式抗反射結構，確實能夠降低既有電池試片的反射率表現。經由奈米球微影技術，我們調控不同粒子尺寸，來形成不同大小的蜂巢式結構，並製程在單晶矽電池試片的粗糙化表面，最後藉由量測效率的改變來比較不同尺寸結構的差異變化。
- (2) 從電性表現跟反射率的對照，能證明逐次旋塗法比混合法來得更適合應用於製程奈米蜂巢式結構，原因在於應用此法不會有過多氧化鋅殘留並造成結構不完整的問題，完整的結構能使入射光更有效進入元件內部被吸收。由逐次旋塗法的實驗結果可得知，尺寸為 100、250、500nm 的蜂巢式結構，在光電效率提升的幅度分別為 1.0、0.7、0.4%，改變的因素與主題 (一) 相同，皆為電流提升，增加的短路電流密度分別為 2.5、1.0、0.5mA/cm<sup>2</sup>。
- (3) 藉由量測反射率圖譜分析，可了解到各尺寸蜂巢式結構的抗反射效果。此結構所表現出來的低反射率值，可歸因於兩部份，一則為受光的比表面積，二則為漸進式折射係數的改變。蜂巢式結構的表面型態類似奈米孔洞，隨著尺寸愈小，其受光的比表面積就愈大，因此具有較佳的光補獲特性；並且，小尺寸的蜂巢式結構在漸近折射係數的改變上也較為明顯，使得各波段的光皆能達到最低抗反射特性，因而使得反射率的表現與蜂巢式結構的尺寸成正比關係。
- (4) 外部量子效率的實驗結果，可證實入射光確實能透過此表面結構更有效的進入試片內部，而不是將入射光局限於表面。蜂巢式結構為氧化鋅成份組成，所以原本擔心會影響到 UV 光增益的部份，但藉由觀察外部量子效率的量測結果，可發現幾乎沒有受到材料本身的吸光特性影響，估計是因為此表面結構具有良好的光補獲及漸近折射係數的特性，所以能有效的將材料本身吸收的影響因素降至最

低。

- (5) 最後我們透過拉曼、XRD、PL 及 EDS 的光譜量測來進行材料分析，可藉由 XRD 的量測結果判定此蜂巢式結構不具有氧化鋅晶相，並進一步從拉曼光譜的波數位置來證實其結構晶相與一般單晶塊材氧化鋅不同，其拉曼結果較類似於奈米氧化鋅晶體。並可從 PL 的波譜位置，觀察到用化學合成法生成氧化鋅的特有訊號，而從 EDS 的量測結果可分析到此結構含有 Zn 跟 O 的訊號。因此，經由以上的量測結果分析，在製程溫度 300°C 下，所生成的蜂巢式結構是由非晶型態的氧化鋅所組成。

### 5-1-3 主題 (三) 奈米螢光粉 $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+} : \text{Eu}^{3+}$

- (1) 透過沉積奈米螢光粉來進行光轉移步驟，確實能夠提升既有電池試片在 UV 波段的量子轉換效率。經由比較不同劑量的奈米螢光粉，來調控不同轉移的光強度，相信不同的光轉移強度在效率提升幅度上也有所不同。透過量測電池效率的變化，來有效定義出其最佳的光轉移強度劑量。
- (2) 經由我們實驗的結果顯示，沉積劑量 2.5、5、7.5mg/ml 的  $\text{YVO}_4$  螢光粉試片，在電池效率增幅的表現分別為 0.3、0.7、0.0%。改變的因素皆為電流提升，增加的短路電流密度分別為 0.7、1.5、0.0mA/cm<sup>2</sup>。當沉積螢光粉劑量超過最佳設定值 (5mg/ml) 時，由於過量的螢光奈米粒子會造成過度吸收 UV 光的情形，導致破壞電池試片原有的 UV 量子效率。
- (3) 藉由量測反射率圖譜，可發現凡是塗佈奈米螢光粉的試片，皆具有較低的反射率表現，UV 波段的反射率結果與沉積劑量成反比關係，此低反射率的表現源自奈米螢光粉的自體吸收，大量的螢光粉沉積於電池表面，造成大幅度的吸光效應，使得此區域的反射率值偏低。

NIR 的低反射率表現，則是因為奈米粒子的散射特性所造成的結果，與螢光粉的自體吸光效應無關。此反射率結果證實，塗佈奈米螢光粉於電池試片表面，並不會影響原有試片的抗反射率表現。而從反射率圖譜也可顯示出，經由電池的抗反射結構，對於奈米螢光粉所發散出來得光，具有大量補獲的特性，使其能有效將其轉移出來的光導入元件裡層吸收。

- (4) 外部量子效率的實驗結果，可證明入射光確實能透過此發光材料進行光轉移機制，使得 UV 波段的量子效率達到最佳的提升表現。並與反射率圖譜比較得知，過量沉積奈米螢光粉，對於電池的效率提升沒有幫助，反而損耗了原有電池的量子效率。大量的螢光粉粒子會吸收掉原本要給予電池試片的 UV 光，進而影響到原有電池於 UV 區域的量子效率表現。而 NIR 波段的量子效率提升，歸功於粒子的光散射特性，此一表現為應用發光粒子材料的額外價值。
- (5) 藉由換算量子效率於各波段提升的幅度，可了解到最佳量子效率提升的波段範圍。經由結果得知，其提升波段正好與發光材料的 PLE 波段相符，證實電池試片的光電效率提升與發光材料的光轉移機制有關。並透過沉積粒子所造成的多孔性表面特徵，來有效形成漸近折射係數的改變，使得整體入射的光量得以提升。

#### 5-1-4 結論

本論文的研究方向，一開始為利用奈米粒子進行光散射機制，使其降低原有試片的反射率，接著衍生應用奈米粒子進行奈米球微影技術，形成奈米級蜂巢式結構，目標仍是鎖定在改良既有電池試片的抗反射率表現。經由上述兩個研究主題的實驗分析，我們發現到現今矽晶電池的商業化製程技術，已能大幅度地降低入射光的反射率表現，因此繼續著墨於降低既有電池反射率的研究，似乎不在存有發展的價值。

因此，我們開始將研究方向放到光轉移的機制，將矽晶電池試片浪費掉的 UV 波段，轉移成可被利用的可見光波段，使得既有電池試片的量子效率得以提升。此研究方向仍具有強大的發展潛力，原因在於矽晶電池片於 UV 跟 NIR 區域，仍存有大量的光浪費情形，即便是商業化電池試片也存有將近 50% 的 UV 浪費，所以若能透過更有效的發光材料，將其成功轉移至矽晶更好吸收的可見光波段，相信對提升電池效率表現，會有莫大的幫助。

## 5-2 未來展望

有鑑於此，未來發展的研究方向，我們仍會放在發光材料的光轉移機制上，藉由測試比較不同放光強度的無機螢光粉，實驗出最佳提升電池效率的試片。

奈米螢光粉的量子效率與摻雜的元素跟表面積的缺陷有關，若要成功提升奈米螢光粉的發光量子效率，除了從材料端著手外，也可透過外在環境作用力來改變，例如表面電漿共振效應。目前已有許多專家學者，開始利用奈米金屬粒子來提升發光材料的量子效率[26, 103, 104]，經由沉積不同劑量的金屬粒子，造成不同量子效率的提升幅度，進而增加發光材料的放光強度。

因此，我們將未來研究方向分成兩部份延伸：一為利用表面電漿共振效應來提升螢光粉的發光量子效率，藉此達到提升光電轉換效率的成果。二為利用 Breath Figures 技術，製作更均勻的蜂巢式結構於玻璃或醋酸乙烯共聚物(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)的材料表面，因此基材為實際應用於電池封裝模組的材料，所以若能將材料本身的透光度經由蜂巢式結構來提升，這樣於商業化的應用價值會更有效益。

現階段，本實驗室已規劃出應用金屬粒子提升螢光粉量子效率的實驗步驟，首先，我們會將螢光粉先均勻地塗佈在電池試片表面，並考量共振能量轉移的問題，所以在金屬粒子跟螢光粉之間隔幾奈米的介電材料如二氧化矽，之後則塗佈不同劑量的金屬粒子，藉此比較出不同電漿共振強度在效率提升上的改變情形。最後在經由量測材料的 PL 時間解析，來有效證實螢光粉確實能與金屬粒子的電

漿共振反應。

至於第二部份，因考量既有電池模組化材料的光浪費，所以若能成功提升模組表面材料如玻璃跟化學接合劑 EVA 的入射光穿透率，則對實際的商業化應用價值有莫大的幫助。利用 Breath Figures 的技術，可以更快速製作均勻的二維、三維抗反射蜂巢式結構，如圖 5-1 所示。其原理為將高揮發性溶劑與高分子混合，藉由溶劑揮發使高分子表面溫度降低，進而凝結水滴分子於高分子表面，再經由水滴分子的自組裝機制來產生蜂巢式結構。此方法具有簡單、快速及均勻等製程優勢，所以透過此一技術能更有效的達到製程結構上的目的。

一開始的實驗基材仍會鎖定在太陽能電池試片，並將這樣的技術應用於既有電池的粗糙化表面，觀察是否能將此一技術做在凹凸不平的結構上，並進一步地縮小孔洞尺寸，觀察不同孔洞尺寸對光的穿透變化情形。接下來則將實驗基材換成玻璃或是其它高分子材料，比較不同基材及表面結構對此技術的影響行為。

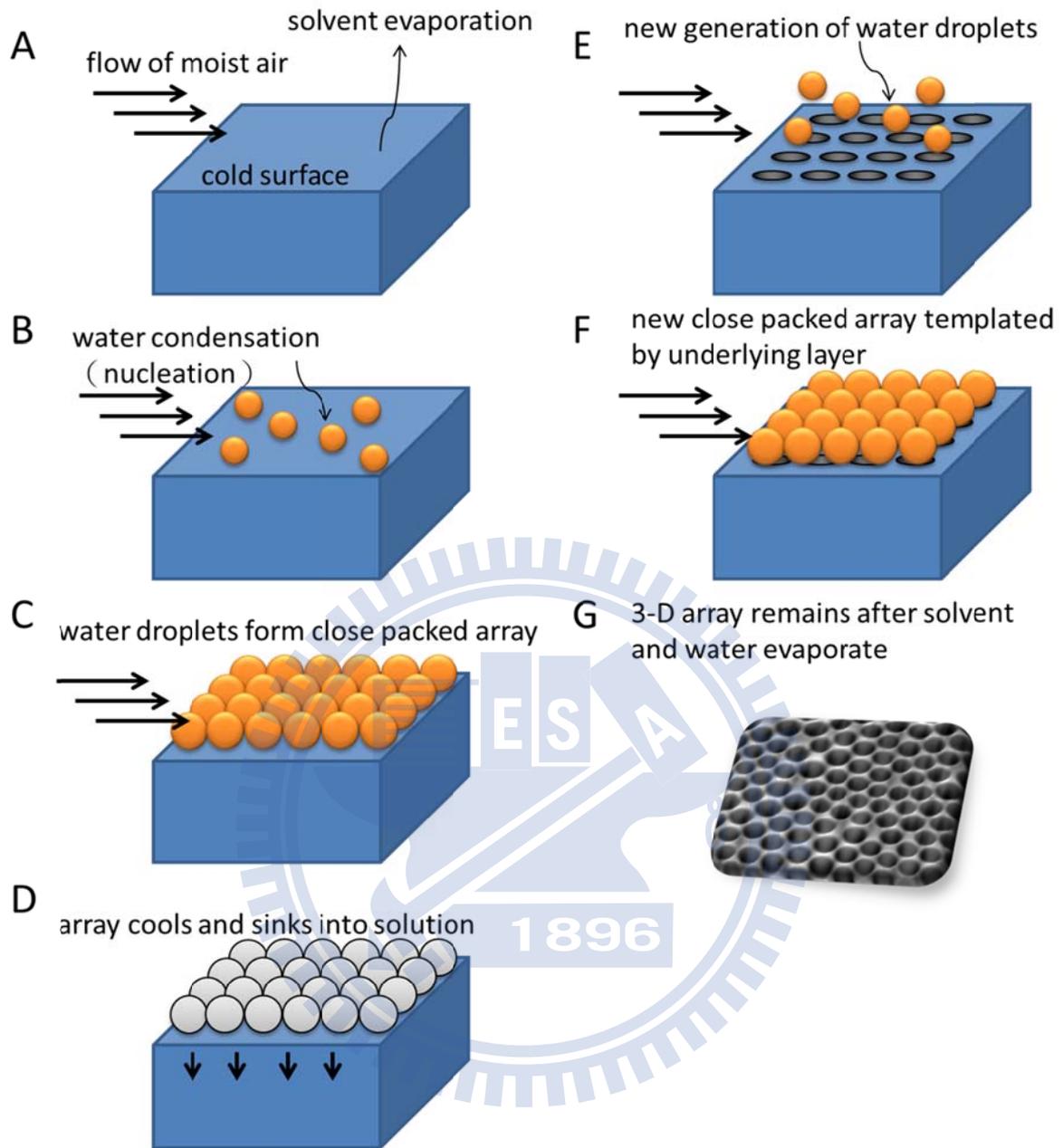


圖 5-1 利用 Breath Figures 技術，製程 2-D、3-D 蜂巢式結構示意圖

## 著作列表

- [1] **C.K. Huang**, Y.C. Chen, W.B. Hung, T.M. Chen, K.W. Sun, and W.-L. Chang, "Enhanced Light Harvesting of Si Solar Cells via Luminescent Down-Shifting Using  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors, " **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. (under revision)
- [2] **C. K. Huang**, K. W. Sun, and W.-L. Chang, "Efficiency enhancement of silicon solar cells using a nano-scale honeycomb broadband anti-reflection structure," **Optics Express** 20, A85-A93 (2012).(SCI, IF : 3.753 ; OPTICS\_Rank Factor : 5/78)
- [3] **C. K. Huang**, H. H. Lin, J. Y. Chen, K. W. Sun, and W. L. Chang, "Efficiency enhancement of the poly-silicon solar cell using self-assembled dielectric nanoparticles," **Solar Energy Materials and Solar Cells** 95, 2540-2544 (2011). (SCI, IF : 4.746 ; ENERGY & FUELS\_Rank Factor : 7/79)
- [4] J. Y. Chen, W. L. Chang, **C. K. Huang**, and K. W. Sun, "Biomimetic nanostructured antireflection coating and its application on crystalline silicon solar cells," **Optics Express** 19, 14411-14419 (2011). (SCI, IF : 3.753 ; OPTICS\_Rank Factor : 5/78)

## 參考文獻

1. W. Hoffmann, "PV solar electricity industry: Market growth and perspective," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 3285-3311 (2006).
2. W. S. a. H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics* **32**, 510-519 (1961).
3. 戴寶通, 鄭晃忠, "太陽能電池技術手冊" 台灣電子材料與元件協會, 1-433 (2008).
4. S. F. J. C. Goldschmidt, P. Löper, K. W. Krmer, D. Biner, M. Hermle, S. W. Glunz, "Proc. 25th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition (25th EU PVSEC) Goldschmidt," P.229 (2010).
5. 鐘允昇, "矽晶太陽能電池用抗反射層鍍膜技術與設備探討" *機械工業雜誌* **290**, 50-52 (2007).
6. "Optical coating," Wikipedia Database.
7. S. Winderbaum, O. Reinhold, and F. Yun, "Reactive ion etching (RIE) as a method for texturing polycrystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **46**, 239-248 (1997).
8. P. Panek, M. Lipinski, and J. Dutkiewicz, "Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells," *Journal of Materials Science* **40**, 1459-1463 (2005).
9. E. Manea, E. Budianu, M. Purica, C. Podaru, A. Popescu, I. Cernica, F. Babarada, and C. C. Parvulescu, "SnO<sub>2</sub> thin films prepared by sol gel method for "Honeycomb" textured silicon solar cells," *Romanian Journal of Information Science and Technology* **10**, 25-33 (2007).
10. J. H. Zhao, A. H. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, "19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells," *Applied Physics Letters* **73**, 1991-1993 (1998).
11. A. Parretta, A. Sarno, P. Tortora, H. Yakubu, P. Maddalena, J. H. Zhao, and A. H. Wang, "Angle-dependent reflectance measurements on photovoltaic materials and solar cells," *Optics Communications* **172**, 139-151 (1999).
12. K. Kon, K. Nakajima, and O. Karthaus, "Polymer Honeycomb Templated Microporous TiO<sub>2</sub> Films with Enhanced Photocatalytic Activity," *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **6**, 161-163 (2008).
13. K. Kon, C. N. Brauer, K. Hidaka, H.-G. Löhmannsröben, and O. Karthaus, "Preparation of Patterned Zinc Oxide Films by Breath Figure Templating," *Langmuir* **26**, 12173-12176 (2010).
14. F. Sun, W. Cai, Y. Li, L. Jia, and F. Lu, "Direct Growth of Mono- and Multilayer Nanostructured Porous Films on Curved Surfaces and Their Application as Gas Sensors," *Advanced Materials* **17**, 2872-2877 (2005).

15. T. C. Choy, "Effective medium theory: principles and applications " Oxford university press (1999).
16. O. Levy and D. Stroud, "Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Application to conducting polymers," *Physical Review B* **56**, 8035-8046 (1997).
17. D. G. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **68**, 313-336 (2001).
18. M. L. Schattenburg, R. J. Aucoin, and R. C. Fleming, "Optically matched trilevel resist process for nanostructure fabrication," *Journal of Vacuum Science & Technology B* **13**, 3007-3011 (1995).
19. K. Hadobas, S. Kirsch, A. Carl, M. Acet, and E. F. Wassermann, "Reflection properties of nanostructure-arrayed silicon surfaces," *Nanotechnology* **11**, 161-164 (2000).
20. H. Yugami, K.-i. Kobayashi, H. Sai, Y. Kanamori, and K. Hane, "A Broadband antireflection for GaSb by means of subwavelength grating (SWG) structures," *AIP conference proceedings* **653**, 482 -487 (2003).
21. M. Y. Chiu, C. H. Chang, M. A. Tsai, F. Y. Chang, and P. C. Yu, "Improved optical transmission and current matching of a triple-junction solar cell utilizing sub-wavelength structures," *Optics Express* **18**, A308-A313 (2010).
22. A. Kaless, U. Schulz, P. Munzert, and N. Kaiser, "NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers," *Surface and Coatings Technology* **200**, 58-61 (2005).
23. K. Nishioka, T. Sueto, and N. Saito, "Formation of antireflection nanostructure for silicon solar cells using catalysis of single nano-sized silver particle," *Applied Surface Science* **255**, 9504-9507 (2009).
24. Y. H. Ko and J. S. Yu, "Design of hemi-urchin shaped ZnO nanostructures for broadband and wide-angle antireflection coatings," *Optics Express* **19**, 297-305 (2011).
25. H. R. Stuart and D. G. Hall, "Absorption enhancement in silicon-on-insulator waveguides using metal island films," *Applied Physics Letters* **69**, 2327-2329 (1996).
26. 傅睿涵, 韓建中, "銀奈米粒子表面電漿共振效應對鈮鋁石榴石螢光強度的影響" 國立清華大學碩博士論文 1-154 (2010).
27. J. R. Lakowicz, "Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence," *Plasmonics* **1**, 5-33 (2006).
28. 黃文賢, 陳彥佑, 游文謙, 沈昌宏, 謝嘉民, "以奈米材料技術發展第三代高效率薄膜太陽能電池" 國研科技 **27**, 44-51 (2010).
29. K. Nakayama, K. Tanabe, and H. A. Atwater, "Plasmonic nanoparticle enhanced

- light absorption in GaAs solar cells," *Applied Physics Letters* **93**, 121904 (2008).
30. D. Derkacs, W. V. Chen, P. M. Matheu, S. H. Lim, P. K. L. Yu, and E. T. Yu, "Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of quantum-well solar cells," *Applied Physics Letters* **93**, 091107 (2008).
  31. C. O. McPheeters, C. J. Hill, S. H. Lim, D. Derkacs, D. Z. Ting, and E. T. Yu, "Improved performance of In(Ga)As/GaAs quantum dot solar cells via light scattering by nanoparticles," *Journal of Applied Physics* **106**, 056101 (2009).
  32. S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, "Surface plasmon enhanced silicon solar cells," *Journal of Applied Physics* **101**, 093105 (2007).
  33. D. M. Schaadt, B. Feng, and E. T. Yu, "Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles," *Applied Physics Letters* **86**, 063106 (2005).
  34. 萬德輝, 陳學禮, 林金福, "利用奈米粒子開發新型化學感測器與光電元件" 臺灣大學碩博士論文, 1-200 (2010).
  35. Y. A. Akimov, K. Ostrikov, and E. P. Li, "Surface Plasmon Enhancement of Optical Absorption in Thin-Film Silicon Solar Cells," *Plasmonics* **4**, 107-113 (2009).
  36. Y. A. Akimov, W. S. Koh, and K. Ostrikov, "Enhancement of optical absorption in thin-film solar cells through the excitation of higher-order nanoparticle plasmon modes," *Optics Express* **17**, 10195-10205 (2009).
  37. B. C. Heinze and J. Y. Yoon, "Nanoparticle immunoagglutination Rayleigh scatter assay to complement microparticle immunoagglutination Mie scatter assay in a microfluidic device," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **85**, 168-173 (2011).
  38. "Rayleigh and Mie Scattering," *HyperPhysics Concepts - HyperPhysics - Georgia State University*.
  39. H.-Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, and C. J. Brabec, "Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for Photovoltaic Applications," *Advanced Materials* **23**, 2675-2680 (2011).
  40. H.J. Hovel, R.T. Hodgson, J.M. Woodall, "The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response," *Solar Energy Materials* **2**, 19-29 (1979).
  41. Ze'ev R. Abrams, A. Niv, and X. Zhang, "Solar energy enhancement using down-converting particles: A rigorous approach," *Journal of Applied Physics* **109**, 114905 (2011).
  42. T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons," *Journal of Applied Physics* **92**, 1668-1674 (2002).
  43. N. Bloembergen, "Solid State Infrared Quantum Counters," *Physical Review Letters* **2**, 84-85 (1959).

44. F. Wang and X. G. Liu, "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals," *Chemical Society Reviews* **38**, 976-989 (2009).
45. E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, and B. S. Richards, "Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1182-1194 (2009).
46. C.-P. Chen, P.-H. Lin, L.-Y. Chen, M.-Y. Ke, Y.-W. Cheng, and J. Huang, "Nanoparticle-coated n-ZnO/p-Si photodiodes with improved photoresponsivities and acceptance angles for potential solar cell applications," *Nanotechnology* **20**, 245204 (2009).
47. H. Morikawa, D. Niinobe, K. Nishimura, S. Matsuno, and S. Arimoto, "Processes for over 18.5% high-efficiency multi-crystalline silicon solar cell," *Current Applied Physics* **10**, S210-S214 (2010).
48. X. D. Pi, Q. Li, D. S. Li, and D. R. Yang, "Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2941-2945 (2011).
49. Z. Cheng, F. Su, L. Pan, M. Cao, and Z. Sun, "CdS quantum dot-embedded silica film as luminescent down-shifting layer for crystalline Si solar cells," *Journal of Alloys and Compounds* **494**, L7-L10 (2010).
50. K. R. McIntosh, G. Lau, J. N. Cotsell, K. Hanton, D. L. Bätzner, F. Bettiol, and B. S. Richards, "Increase in external quantum efficiency of encapsulated silicon solar cells from a luminescent down-shifting layer," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**, 191-197 (2009).
51. H. Giesche, "Synthesis of Monodispersed Silica Powders .2. Controlled Growth Reaction and Continuous Production Process," *Journal of the European Ceramic Society* **14**, 205-214 (1994).
52. A. F. Werner Stöber, Ernst Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of Colloid and Interface Science*. **26**, 62-69 (1968).
53. 詹啟舜, 季昀, "二氧化矽奈米粒子的製備及其應用" 國立清華大學碩博士論文, 1-79 (2006).
54. K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, and K. Makino, "A novel method for synthesis of silica nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science* **289**, 125-131 (2005).
55. S. Santra, P. Zhang, K. M. Wang, R. Tapeç, and W. H. Tan, "Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers," *Analytical Chemistry* **73**, 4988-4993 (2001).
56. G. Yao, L. Wang, Y. R. Wu, J. Smith, J. S. Xu, W. J. Zhao, E. J. Lee, and W. H. Tan, "FloDots: luminescent nanoparticles," *Analytical and Bioanalytical*

- Chemistry **385**, 518-524 (2006).
57. 洪珮珊, 劉宗榮, "奈米二氧化鈦與聚苯乙烯在大鼠的發炎反應" 國立陽明大學碩博士論文, 1-58 (2008).
  58. W. H. Ming, J. Zhao, X. L. Lu, C. C. Wang, and S. K. Fu, "Novel characteristics of polystyrene microspheres prepared by microemulsion polymerization," *Macromolecules* **29**, 7678-7682 (1996).
  59. M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, and Y. C. Han, "Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) Phosphor Films via Sol-Gel soft lithography," *Chemistry of Materials*. **14**, 2224-2231 (2002).
  60. Z. H. Xu, X. J. Kang, C. X. Li, Z. Y. Hou, C. M. Zhang, D. M. Yang, G. G. Li, and J. Lin, " $\text{Ln}(3+)$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{and Er}$ ) Ion-Doped  $\text{YVO}_4$  Nano/Microcrystals with Multiform Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties," *Inorganic Chemistry* **49**, 6706-6715 (2010).
  61. F. Wang, X. J. Xue, and X. G. Liu, "Multicolor tuning of  $(\text{Ln}, \text{P})$ -Doped  $\text{YVO}_4$  nanoparticles by single-wavelength excitation," *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 906-909 (2008).
  62. D. Q. Chen, Y. L. Yu, P. Huang, H. Lin, Z. F. Shan, L. W. Zeng, A. P. Yang, and Y. S. Wang, "Color-tunable luminescence for  $\text{Bi}(3+)/\text{Ln}(3+)$ :  $\text{YVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) nanophosphors excitable by near-ultraviolet light," *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7775-7778 (2010).
  63. K. Riwozki and M. Haase, "Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $\text{YVO}_4 : \text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$ )," *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 10129-10135 (1998).
  64. 陳怡親, 陳登銘, "奈米級鈮酸鹽螢光體之水熱合成與其在綠能科技及生物檢測之應用" 國立交通大學碩博士論文, 1-47 (2011).
  65. "Silicon dioxide," Wikipedia database.
  66. 黃威琳, 葉晨聖, "多殼層二氧化矽奈米粒子之合成與螢光/藥物標定載體應用" 國立成功大學博碩士論文, 1-74 (2010).
  67. "Polystyrene," Wikipedia Database.
  68. B. G. and G. B.C., "Luminescent Materials," Springer-Verlag, Berlin. (1994).
  69. 吳義森, 朱聖緣, "鈮酸鈣摻雜稀土元素螢光粉與薄膜之發光特性探討" 國立成功大學碩博士論文 (2008).
  70. 許雅婷, 吳劍侯, "烷基硫醇修飾金奈米粒子自組裝多層膜於毛細管電層析之研究" 國立清華大學碩博士論文 (2005).
  71. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, "Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces," *Journal of the American Chemical Society* **105**, 4481-4483

- (1983).
72. G. M. Whitesides and B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science* **295**, 2418-2421 (2002).
  73. S. M. Yang, N. Coombs, and G. A. Ozin, "Micromolding in inverted polymer opals (MIPO): Synthesis of hexagonal mesoporous silica opals," *Advanced Materials* **12**, 1940-1944 (2000).
  74. H. J. Nam, D. Y. Jung, G. R. Yi, and H. Choi, "Close-packed hemispherical microlens array from two-dimensional ordered polymeric microspheres," *Langmuir* **22**, 7358-7363 (2006).
  75. F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, and G. A. Ozin, "Redox-tunable defects in colloidal photonic crystals," *Advanced Materials* **17**, 2455-2458 (2005).
  76. Joydeep Dutta and Heinrich Hofmann, "Self-Organization of Colloidal Nanoparticles," *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **X**, 1-23 (2003).
  77. U. Ch. Fischer and H. P. Zingsheim, "Submicroscopic pattern replication with visible light," *Journal of Vacuum Science & Technology B* **19**, 881 (1981).
  78. F. Jarai-Szabo, S. Astilean, and Z. Neda, "Understanding self-assembled nanosphere patterns," *Chemical Physics Letters* **408**, 241-246 (2005).
  79. O. V. N. Denkov, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, "Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates," *Langmuir* **8**, 3183-3190 (1992).
  80. P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, I. B. Ivanov, and K. Nagayama, "Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid—fluid interface," *Journal of Colloid and Interface Science* **151**, 79-94 (1992).
  81. P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov, I. B. Ivanov, and K. Nagayama, "Energetical and Force Approaches to the Capillary Interactions between Particles Attached to a Liquid Fluid Interface," *Journal of Colloid and Interface Science* **155**, 420-437 (1993).
  82. P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, "Capillary Forces between Colloidal Particles," *Langmuir* **10**, 23-36 (1994).
  83. K. Nagayama, "Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films," *Colloids and Surfaces A*:**109**, 363-374 (1996).
  84. G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications," (2004).
  85. A. D. Ormonde, E. C. M. Hicks, J. Castillo, and R. P. V. Duyne, "Nanosphere Lithography : Fabrication of Large-Area Ag Nanoparticle Arrays by Convective Self-Assembly and Their Characterization by Scanning UV–Visible Extinction

- Spectroscopy," *Langmuir* **20**, 6927-6931 (2004).
86. B. G. Prevo and O. D. Velev, "Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions," *Langmuir* **20**, 2099-2107 (2004).
  87. E. Adachi and K. Nagayama, "Formation of holoferritin hexagonal arrays in secondary films due to Alder-type transition," *Langmuir* **12**, 1836-1839 (1996).
  88. Y. Wang, L. Chen, H. Yang, Q. Guo, W. Zhou, and M. Tao, "Spherical antireflection coatings by large-area convective assembly of monolayer silica microspheres," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 85-91 (2009).
  89. J. Rybczynski, U. Ebels, and M. Giersig, "Large-scale, 2D arrays of magnetic nanoparticles," *Colloids and Surfaces A* **219**, 1-6 (2003).
  90. H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir, "Applications of Surface Textures Produced with Natural Lithography," *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1**, 1109-1112 (1983).
  91. H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir, "Natural Lithography," *Applied Physics Letters* **41**, 377-379 (1982).
  92. Y. Li, W. Cai, B. Cao, G. Duan, F. Sun, C. Li, and L. Jia, "Two-dimensional hierarchical porous silica film and its tunable superhydrophobicity," *Nanotechnology* **17**, 238-243 (2006).
  93. J. C. Hulteen and R. P. Vanduyne, "Nanosphere Lithography - a Materials General Fabrication Process for Periodic Particle Array Surfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **13**, 1553-1558 (1995).
  94. H. Oshima, H. Tamura, M. Takeuchi, A. Inomata, Y. Yanagida, N. Matsushita, H. Komoriya, T. Uzumaki, and A. Tanaka, "Nanopattern transfer from high-density self-assembled nanosphere arrays on prepatterned substrates," *Nanotechnology* **20**, 455303(5pp) (2009).
  95. D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis," (2006).
  96. B. E. A. Saleh, and M. C. Teich, "FUNDAMENTALS OF PHOTONICS," WILEY-INTERSCIENCE (2007).
  97. "Energy-dispersive X-ray spectroscopy," Wikipedia Database.
  98. Y. A. Akimov, W. S. Koh, S. Y. Sian, and S. Ren, "Nanoparticle-enhanced thin film solar cells: Metallic or dielectric nanoparticles?," *Applied Physics Letters* **96**, 073111 (2010).
  99. W. Joo, H. J. Kim, and J. K. Kim, "Broadband Antireflection Coating Covering from Visible to Near Infrared Wavelengths by Using Multilayered Nanoporous Block Copolymer Films," *Langmuir* **26**, 5110-5114 (2010).
  100. D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, and W. K. Chan, "Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures

- fabricated by the chemical and evaporation methods," *Applied Physics Letters* **85**, 1601 (2004).
- 101.L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, "Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays," *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 3031-3034 (2003).
- 102.K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, and A. A. Balandin, "Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals," *Journal of Applied Physics* **97**, 124313 (2005).
- 103.J. Zhang, Y. Fu, and J. R. Lakowicz, "Luminescent Silica Core/Silver Shell Encapsulated with Eu(III) Complex," *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19404-19410 (2009).
- 104.J. Zhang, Y. Fu, M. H. Chowdhury, and J. R. Lakowicz, "Single-molecule studies on fluorescently labeled silver particles: Effects of particle size," *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 18-26 (2008).

