

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

二氧化矽奈米粒子抗反射層與降轉螢光
應用於單晶矽太陽能電池



**Silica nanoparticle anti-reflection coating and
efficiency enhancement using phosphor
down-shifting on crystalline silicon solar cell**

研究生：林學亨

指導教授：孫建文 教授

中華民國一百零一年二月

二氧化矽奈米粒子抗反射層與降轉螢光應用於單晶矽太陽能電池

**Silica nanoparticle anti-reflection coating and efficiency enhancement using
phosphor down-shifting on crystalline silicon solar cell**

研究生：林學亨

Student: Hsueh-Heng Lin

指導教授：孫建文 教授

Advisor: Dr. Kien-Wen Sun

國 立 交 通 大 學
應 用 化 學 系 碩 士 班
碩 士 論 文



Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry
College of Science

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

February 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年二月

二氧化矽奈米粒子抗反射層與降轉螢光

應用於單晶矽太陽能電池

學生：林學亨

指導教授：孫建文 教授

國立交通大學

應用化學系碩士班

摘要

抗反射層在光電元件上扮演著一個很重要的角色，因為短路電流的增強可以經由減少光的反射來達成。本論文的研究方向為利用介電奈米粒子做為抗反射層以及利用螢光粒子來增強吸收效率。

我們成功研究出能夠有效率的塗佈二氧化矽奈米粒子至經過表面修飾以及單層膜氮化矽抗反射塗佈的單晶矽晶圓的方式。我們也同時進行了將二氧化矽以及聚苯乙烯奈米粒子塗佈在相同單晶矽晶圓上的理論模擬計算。本論文的成果成功的展現了介電奈米粒子在單晶矽晶圓上的抗反射能力。單晶矽晶圓在 300 nm 至 1200 nm 的反射率皆獲得顯著的下降，在 450 nm 至 600 nm 則顯露出了些許的持平。

此外我們還將螢光粒子應用在單晶矽太陽能電池上以提升效率。 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子可將單晶矽太陽能電池吸收效率較差的紫外光轉換成可見光，以提升紫外光應用價值。塗佈上 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子的單晶矽太陽能電池提升了約 0.75% 的光轉換效率。

Silica nanoparticle anti-reflection coating and efficiency enhancement using phosphor down-shifting on crystalline silicon solar cell

Student: Hsueh-Heng Lin

Advisor: Dr. Kien-Wen Sun

M. S. Program, Department of Applied Chemistry,

National Chiao Tung University

Abstract

Anti-reflection coating plays an important role in photovoltaic devices because the enhancement in short circuit current can be easily achieved by reducing the surface reflectance. Works reported in this thesis aim at the anti-reflection performance of spin-coated dielectric nanoparticles on Si wafers and the absorption enhancement of Si solar cells using phosphors.

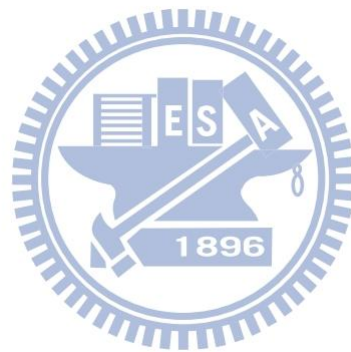
In the first part, we developed a new method that targeted at achieving monolayer (ML) silica nanoparticles on a textured single crystalline silicon (c-Si) wafer. We simulated the anti-reflection properties on two types of dielectric nanoparticles (silica and polystyrene) deposited on a textured c-Si wafer covered with an 80 nm Si_3N_4 thin film. Our results clearly demonstrated the advantages of combining dielectric nanoparticles with the textured c-Si substrate on the improvement of the surface anti-reflection properties. With the nanoparticle coating, reflectance of the textured c-Si wafer in the range of 300 nm to 1200 nm was decreased with slight compensation between 450 nm to 600 nm.

In the second part, we applied phosphors to enhance c-Si solar cell's conversion efficiency by absorbing the UV light and down-shifted to the visible, where the cell has an optimal response. The conversion efficiency of the c-Si solar cell was increased by nearly 0.75% using the phosphor down-shifting.

誌 謝

在這篇碩士論文中，首先要感謝的就是我的指導教授孫建文教授。孫老師對於學生相當信任，只要是學生感興趣的領域，不管實驗室能否提供相關設備，孫老師一律給予學生最大的支持。從大三升大四的暑假起，我就在孫老師的實驗室開始了我的研究。那個時候我僅僅只是一個小小的專題生，而我那時想要做的研究也只是從期刊上看到，孫老師實驗室並沒有人做過的研究，但是孫老師卻毫不猶豫的讓我去做我想做的研究。孫老師對於我的支持真的給我了相當大的勇氣，讓我可以全心全意的投入我想要研究的領域。我今天能夠有這樣的研究成果，都是因為有孫老師的提攜。除了最重要的孫老師，我還想要特別感謝兩位幫助我許多的博士班學長：陳政元學長以及黃昭凱學長。感謝政元學長教導我使用 SEM 以及好幾次陪我一起觀察樣本到十點、十一點。並且在我操作 SEM 的過程中，親切的指出我需要修正的動作以及給予我在操作 SEM 上相當有幫助的建議。若是沒有政元學長的建議與指教，這篇論文可能就沒有任何一張像樣的 SEM 圖可以看了。在這篇論文第一部分的實驗製程當中，很感謝政元學長提醒了我一件很重要的事情：當製程變得複雜的時候，同時也會有很多不確定因素產生。也就是因為政元學長的建議，才讓我想出這樣的單純製程方式。同時，我也相當感謝昭凱學長。因為有了昭凱學長，我才能有工研院所提供的高品質單晶矽太陽能電池樣本可以使用。昭凱學長甚至還將自己要使用的樣本分給我，因此我可以這麼說：若是沒有昭凱學長無私的研究精神，我不可能這麼順利的完成我的碩士畢業論文。同樣的，我也相當感謝昭凱學長教導我使用 spin coater，如果沒有昭凱學長教導我如何操作關鍵的 spin coater，這篇

碩士畢業論文的論文題目以及實驗製程可能就不是現在這樣了。此外，昭凱學長還分享了相當多對於奈米粒子製程的有益經驗及建議，也就是得到了昭凱學長的建議，我才能夠這麼快速的找出最佳製程參數、提高論文品質。都是有幸於在求學過程中得到孫老師的提攜，並有政元學長和昭凱學長的建議與幫助，我才能夠順利的完成研究，並且在國際期刊上與兩位學長一起有了作品發表。在此將一切的成就歸功於我的實驗室給予的支持，並特別感謝孫老師以及兩位學長對於我的親切指導與幫助。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii
符號說明	xii
一、 緒論	
1-1 抗反射結構	1
1-2 奈米粒子	1
1-3 螢光粒子	2
1-4 研究動機與目的	2
二、 原理與文獻回顧	
2-1 金屬奈米粒子抗反射原理及文獻回顧	8
2-2 介電奈米粒子抗反射原理及文獻回顧	12
2-3 理論模擬計算原理	16
2-4 以螢光粒子提升單晶矽太陽能電池效率之原理及文獻回顧	17
三、 實驗過程	
3-1 二氧化矽奈米粒子塗佈	46
3-1.1 浸泡法	46
3-1.2 旋轉塗佈法	48
3-2 理論模擬計算	48
3-2.1 單層二氧化矽奈米粒子	49
3-2.2 單層聚苯乙烯奈米粒子	49

3-3	以螢光粒子提升單晶矽太陽能電池效率-----	50
3-4	實驗藥品與設備-----	50
四、 結果與討論		
4-1	浸泡法在不同浸泡時間下所形成的二氧化矽奈米粒子層-----	58
4-2	不同高分子界面活性劑層塗佈法下所形成的二氧化矽奈米粒子層-----	59
4-3	不同二氧化矽奈米粒子塗佈法下所形成的二氧化矽奈米粒子層-----	60
4-4	不同等待時間下所形成的二氧化矽奈米粒子層-----	61
4-5	不同旋轉塗佈時間下所形成的二氧化矽奈米粒子層-----	62
4-6	不同旋轉塗佈轉速下所形成的二氧化矽奈米粒子層-----	63
4-7	理論模擬計算結果-----	64
4-8	螢光粒子塗佈結果-----	67
五、 結論		
5-1	二氧化矽奈米粒子抗反射層-----	89
5-2	理論模擬計算-----	90
5-3	以螢光粒子提升單晶矽太陽能電池效率-----	91
參考文獻-----		92



表目錄

表 2-1 不同大小聚苯乙烯粒子之效率提升整理表格	39
表 2-2 重複四十次 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粒子塗佈之效率改變	41
表 2-3 效率量測結果	43
1 : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Ho}$ 。 2、3 : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Er}$ 。 4 : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Er}$ 於背面。	
表 4-1 高分子界面活性劑層旋轉塗佈參數	69
表 4-2 微調後的高分子界面活性劑層旋轉塗佈參數	70
表 4-3 二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈參數	75
表 4-4 二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈參數	78
表 4-5 二氧化矽奈米粒子塗佈最佳化參數	80
表 4-6 螢光粒子旋轉塗佈參數	81
表 4-7 原始效率改變數據	85
表 4-8 修正後效率改變數據	86
表 5-1 不同濃度螢光粒子溶液之提升效果	91



圖目錄

圖 1-1 經過粗糙化及氮化矽單層膜製程的單晶矽太陽能電池	4
圖 1-2 經過粗糙化及氮化矽單層膜製程的單晶矽太陽能電池 SEM 圖	4
圖 1-3 銀奈米粒子	5
圖 1-4 二氧化矽奈米粒子	5
圖 1-5 氮化銦鎵轉換石榴石螢光粉白光 LED 發光原理	6
圖 1-6 具粗糙化及 80 nm 氮化矽單層膜之單晶矽太陽能電池反射率圖	6
圖 2-1 輻射性表面電漿共振示意圖	19
圖 2-2 非輻射性表面電漿共振示意圖	19
圖 2-3 單一個偶極點 scattering cross section 與矽基板間距關係圖	20
圖 2-3 經由偶極點散射進入矽基板光波與矽基板間距關係圖	20
圖 2-4 不同銀奈米結構對於各波長光散射的理論計算關係圖	20
圖 2-5 不同銀奈米結構之最大路徑增加理論計算圖(800 nm 波長光)	21
圖 2-6 具銀奈米粒子抗反射層之 SOI 薄膜型矽太陽能電池示意圖	21
圖 2-7 銀薄膜在 200°C 下退火 50 分鐘之結果	22
(a)14 nm。(b)16 nm。(c)18 nm。(d)27 nm。	
圖 2-8 不同膜厚在玻璃基板上對於光穿透率之關係圖	22
圖 2-9 銀膜厚 12 nm 以及 16 nm 於 SOI 薄膜型矽太陽能電池上之光電流變化圖	23
圖 2-10 銀膜厚 12 nm、14 nm 以及 16 nm 於矽晶圓型上之光電流變化圖	23
圖 2-11 薄膜型非晶矽太陽能電池之吸收對於覆蓋率關係圖(R=20 nm)	24
圖 2-12 薄膜型非晶矽太陽能電池之吸收對於覆蓋率關係圖(R=90 nm)	24
圖 2-13 不同半徑大小銀奈米粒子其覆蓋率對於吸收增益之關係圖	25
圖 2-14 最大吸收增益時，各大小銀奈米粒子與其覆蓋率之關係圖	25
圖 2-15 各種不同大小銀奈米粒子可達到之最大吸收增益比較圖	26
圖 2-16 Ag、Au、Cu、SiC、Si ₃ N ₄ 、TiO ₂ 以及 SiO ₂ 之最大吸收增益	26

圖 2-17	奈米粒子大小、奈米粒子覆蓋率與最大吸收增益之關係圖-----	27
圖 2-18	薄膜型非晶矽太陽能電池吸收之模擬圖譜-----	27
	(a)Ag。(b)Au。(c)Cu。(d) SiO ₂ 。(e)SiC。(e)TiO ₂ 。	
圖 2-19	不同層數(7 nm TiO ₂ /22 nm SiO ₂)於玻璃基板穿透率之比較圖-----	28
圖 2-20	塗有 5 層(7 nm TiO ₂ /22 nm SiO ₂)奈米粒子結構之玻璃基板照片-----	28
圖 2-21	利用靜電吸引力形成的二氧化矽奈米粒子 (top view)-----	29
圖 2-22	利用靜電吸引力形成的二氧化矽奈米粒子(side view)-----	29
圖 2-23	二氧化矽奈米粒子於玻璃基板上之穿透率圖譜-----	30
圖 2-24	實驗流程示意圖-----	30
圖 2-25	製程結果 SEM 圖-----	31
	(a)二氧化矽奈米粒子。	
	(b) 1 mg mL ⁻¹ 二氧化鈦奈米粒子於二氧化矽奈米粒子。	
	(c)(d) 100 mg mL ⁻¹ 二氧化鈦奈米粒子於二氧化矽奈米粒子。	
圖 2-26	不同濃度二氧化鈦奈米粒子製程結果之穿透率圖譜-----	31
	(a)玻璃基板。(b)二氧化矽奈米粒子。(c)1 mg mL ⁻¹ 二氧化鈦奈米粒子。	
	(d) 10 mg mL ⁻¹ 二氧化鈦奈米粒子。(e) 100 mg mL ⁻¹ 二氧化鈦奈米粒子。	
圖 2-27	二氧化矽奈米粒子(120 nm)於各種不同浸泡時間下之 SEM 圖-----	32
	(a)0 分鐘。(b)15 分鐘。(c)45 分鐘。(d)60 分鐘。	
圖 2-28	二氧化矽奈米粒子(120 nm)於各種不同浸泡時間下之反射率圖譜-----	32
	1 : 0 分鐘。2 : 5 分鐘。3 : 15 分鐘。	
	4 : 30 分鐘。5 : 45 分鐘。6 : 60 分鐘。	

圖 2-29 二氧化矽奈米粒子(120 nm)於各種不同浸泡時間下之穿透率圖譜-----	33
1 : 0 分鐘。2 : 5 分鐘。3 : 15 分鐘。	
4 : 30 分鐘。5 : 45 分鐘。6 : 60 分鐘。	
圖 2-30 二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈於多晶矽太陽能電池-----	34
(a)直徑 100 nm。(b)直徑 250 nm。(c)直徑 500 nm。	
圖 2-31 二氧化矽奈米粒子於多晶矽太陽能電池之反射率比較圖-----	35
圖 2-32 二氧化矽奈米粒子於多晶矽太陽能電池之效率比較圖-----	35
圖 2-33 二氧化矽奈米粒子於多晶矽太陽能電池之量子效率比較圖-----	36
圖 2-34 聚苯乙烯粒子做為砷化鎵太陽能電池之抗反射層示意圖-----	36
圖 2-35 砷化鎵太陽能電池表面之聚苯乙烯粒子-----	37
圖 2-36 不同大小聚苯乙烯粒子增加之光學吸收比較圖-----	37
圖 2-37 不同大小聚苯乙烯粒子增加之光電流比較圖-----	38
圖 2-38 不同大小聚苯乙烯粒子增加之量子效率比較圖-----	38
圖 2-39 塗佈螢光粒子流程示意圖-----	39
圖 2-40 塗佈有螢光粒子之多晶矽電池片結構-----	40
圖 2-41 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粒子之 PLE 及 PL 光譜-----	40
圖 2-42 塗佈有螢光粒子之多晶矽電池片效率改變-----	41
(a) 未塗佈螢光粒子。(b)塗佈螢光粒子。	
圖 2-43 製程流程示意圖-----	42
圖 2-44 電池片結構示意圖-----	42
(a) 螢光粒子塗佈於電池片正面。(b)螢光粒子塗佈於電池片背面。	
圖 2-45 螢光粒子之 PL 圖譜(以 980 nm 激發)-----	43
(a) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Er}$ 。(b) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Ho}$ 。	
圖 3-1 商業化二氧化矽奈米粒子水溶液-----	52
圖 3-2 工研院所提供的單晶矽太陽能電池片-----	52

圖 3-3 高分子界面活性劑浸泡流程圖	53
圖 3-4 完成十一層界面活性劑塗佈的電池片示意圖	54
圖 3-5 spin coater	54
圖 3-6 完成五層界面活性劑塗佈的電池片示意圖	55
圖 3-7 推疊而成的表面粗糙化	55
圖 3-8 堆疊而成的 80 nm 單層膜氮化矽	56
圖 3-9 具表面粗糙化、80 nm 單層膜氮化矽以及二氧化矽奈米粒子的矽晶圓	56
圖 3-10 具表面粗糙化、80 nm 單層膜氮化矽以及聚苯乙烯奈米粒子的矽晶圓	57
圖 3-11 Ba ₂ SiO ₄ : Eu ²⁺ (5%) 螢光粒子	57
圖 4-1 浸泡法之二氧化矽奈米粒子隨浸泡時間表面 SEM 圖	69
(a)30 分鐘。(b)110 分鐘。	
圖 4-2 高分子界面活性劑層塗佈方式之差異比較	70
(a)旋轉塗佈法。(b)浸泡法。	
圖 4-3 浸泡法製造之二氧化矽奈米粒子隨高分子層數改變之表面 SEM 圖	71
(a)11 層。(b)5 層。	
圖 4-4 二氧化矽奈米粒子抗反射層製造法比較	71
(a)浸泡法(b)旋轉塗佈法	
圖 4-5 等待時間 5 分鐘電池片 SEM 圖	72
圖 4-6 等待時間 7.5 分鐘電池片 SEM 圖	72
圖 4-7 等待時間 8.125 分鐘電池片 SEM 圖	73
圖 4-8 等待時間 8.75 分鐘電池片 SEM 圖	73
圖 4-9 等待時間 10 分鐘電池片 SEM 圖	74
圖 4-10 各等待時間電池片的反射率綜合比較圖	74
圖 4-11 旋轉塗佈時間 40 秒電池片 SEM 圖	75
圖 4-12 旋轉塗佈時間 120 秒電池片 SEM 圖	76
圖 4-13 旋轉塗佈時間 240 秒電池片 SEM 圖	76

圖 4-14 旋轉塗佈時間 360 秒電池片 SEM 圖-----	77
圖 4-15 各旋轉塗佈時間電池片的反射率綜合比較圖-----	77
圖 4-16 旋轉塗佈轉速 3500 轉電池片 SEM 圖-----	78
圖 4-17 旋轉塗佈轉速 4000 轉電池片 SEM 圖-----	79
圖 4-18 各旋轉塗佈轉速電池片的反射率綜合比較圖-----	79
圖 4-19 兩種介電奈米粒子的理論計算反射率比較圖-----	80
圖 4-20 二氧化矽奈米粒子抗反射層反射率實驗值與理論模擬計算值比較圖-----	81
圖 4-21 0.1 wt%樣本之 SEM 圖-----	82
圖 4-22 0.05 wt%樣本之 SEM 圖-----	82
圖 4-23 0.01 wt%樣本之 SEM 圖-----	83
圖 4-24 0.1 wt%樣本之 I-V 量測圖-----	83
圖 4-25 0.05 wt%樣本之 I-V 量測圖-----	84
圖 4-26 0.01 wt%樣本之 I-V 量測圖-----	84
圖 4-27 只塗佈高分子界面活性劑層之 I-V 量測圖-----	85
圖 4-28 0.05 wt%樣本之反射率圖譜-----	86
圖 5-1 二氧化矽奈米粒子抗反射層反射率圖-----	89
圖 5-2 利用積木堆疊法製造出的蜂巢結構-----	90

符號說明

α : polarizability。

V : 奈米粒子體積。

ϵ_p : 奈米粒子介電常數。

ϵ_m : 奈米粒子基板介電常數。

k_{1z} : 表面電漿電磁場波向量分量。

k_{2z} : 表面電漿電磁場波向量分量。

一、 緒論

1-1 抗反射結構

抗反射結構之於太陽能元件，就等同於書本對於學生一般重要。因為就像書本可以豐富學生的知識一般，抗反射結構可以增加太陽能電池的效率。當太陽光進入太陽能電池時，每經過一個介面就會有一次能量損失。若是沒有表面的抗反射層，在一開始能夠進入太陽能電池的太陽光就會因為反射而喪失掉近乎 30%。可想而知，在沒有抗反射層的情況下，能夠進入太陽能電池的太陽光量是相當稀少的。目前商業化太陽能電池較常使用的抗反射技術為利用濕式蝕刻進行表面粗糙化修飾，接著再鍍上一層 80 nm 單層膜氮化矽，以達到抗反射效果。圖 1-1 是經過粗糙化及氮化矽單層膜製程的單晶矽太陽能電池，而圖 1-2 則是經過同樣表面處理的單晶矽太陽能電池 SEM 圖。



1-2 奈米粒子

奈米粒子一直是相當熱門的研究領域，不管是金屬奈米粒子、介電奈米粒子、高分子奈米粒子，都是非常具有發展潛力的研究領域。以銀奈米粒子(圖 1-3)來舉例，當它的直徑為奈米等級的時候，其表面電漿共振效果比在微米等級下是更為優異的。而在介電奈米粒子中，以二氧化矽奈米粒子為例子，其具有相當優異的光學特性，如：高介電係數、高 scattering cross section、低光學吸收。因此在介電奈米粒子的研究領域中，二氧化矽奈米粒子一直都是相當熱門的研究方向。圖 1-4 [1] 為直徑 100 nm 的二氧化矽奈米粒子 SEM 圖。

1-3 螢光粒子

螢光粒子在顯示科技以及發光科技上是相當常見的材料。舉凡早期的真空螢光顯示器，到近期的電漿顯示器以及液晶顯示器，都可以看到螢光粒子的蹤影。發光科技則是可以追溯到早期的水銀日光燈。其發光原理就是利用電來激發水銀，而水銀再放出紫外光來激發螢光粒子，以達到照明的效果。以近代發光科技來舉例，如氮化銦鎵轉換石榴石螢光粉白光 LED 的發光原理可以由圖 1-5 來表示。而白光 LED 發光原理又可分為由發紫外光 LED 晶片來激發紅、綠、藍三色螢光粒子、由發藍光 LED 晶片來激發黃光螢光粒子以及由發藍光 LED 晶片來激發綠光、紅光螢光粒子。



1-4 研究動機與目的

以單晶矽太陽能電池來說，經過了表面粗糙化以及鍍上 80 nm 單層膜氮化矽之後，其可見光波段反射率可降至 5% 以下，如圖 1-6 所示。但是在紫外光波段以及紅外光波段，其反射率最高可以達到接近 25%。目前市面上販售的單晶矽太陽能電池，其效率大多坐落於 18 ~ 19%，而抗反射技術則是利用表面粗糙化以及 80 nm 單層膜氮化矽。若想要增加太陽能電池的效率，電池本身改質或是強化其抗反射層實為兩種較有機會的方法。但是電池改質為一相當耗費時間、金錢的研究，且以半導體特性及成本做為考量，矽基材實為一具有相當高經濟效益的材料。因此大部分的科學家都轉向研究更好的抗反射層。抗反射層研究截至目前為止，相對成本較低且效果拔群的抗反射材料還是屬單層膜氮化矽。因此如何降低單層膜氮化矽在紫外光波段以及紅外光波段的反射率就是本篇

論文第一部分的主要探討方向。

本實驗室對於旋轉塗佈二氧化矽奈米粒子具有相當深入的研究經驗，也有相關的國外期刊著作出版[2]。結合本實驗室所擁有的高規格 spin coater 以及商業化二氧化矽奈米粒子水溶液，能夠快速的在已具有表面粗糙化以及 80 nm 單層膜氮化矽的單晶矽太陽能電池上塗佈均勻的二氧化矽奈米粒子。而二氧化矽奈米粒子的球狀結構會使其表面產生一個漸變的折射係數，此一漸變的折射係數即可做為有效的抗反射手段。且二氧化矽奈米粒子與單層膜氮化矽之間的漸變折射係數也是相當有效率的抗反射手段。本論文經由結合 spin coater 以及商業化二氧化矽奈米粒子水溶液，以求強化表面粗糙化 80 nm 單層膜氮化矽的抗反射效果。希望藉由此簡單且低成本的製程，使現今的單晶矽太陽能電池具有更加優秀的抗反射層。

除了應用二氧化矽奈米粒子來加強抗反射效果，本論文第二部分也將螢光粒子應用於單晶矽太陽能電池上以提升光轉換效率。考慮一般的矽基材太陽能電池，其在可見光波段的吸收效率是較好的。但是在紫外光波段以及紅外光波段的吸收效率就不如可見光波段。若是能將這兩種波段的太陽光吸收效率提升，相信定能提升不少光轉換效率。本論文採用相當簡單的方式，將 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子塗佈在太陽能電池表面，使其吸收紫外光，並放出可見光。如此一來，對矽基材來說，吸收效率不佳的紫外光波段就轉換成了可見光波段，實為一簡單、低成本且又能夠提升紫外光波段應用價值的方式。



圖 1-1 經過粗糙化及氮化矽單層膜製程的單晶矽太陽能電池

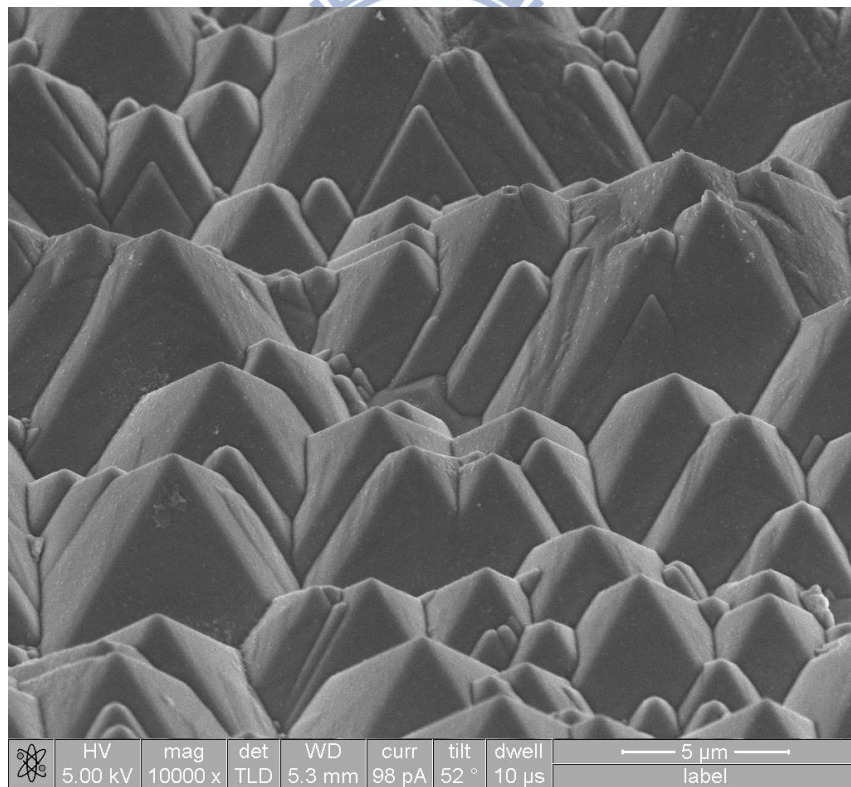


圖 1-2 經過粗糙化及氮化矽單層膜製程的單晶矽太陽能電池 SEM 圖

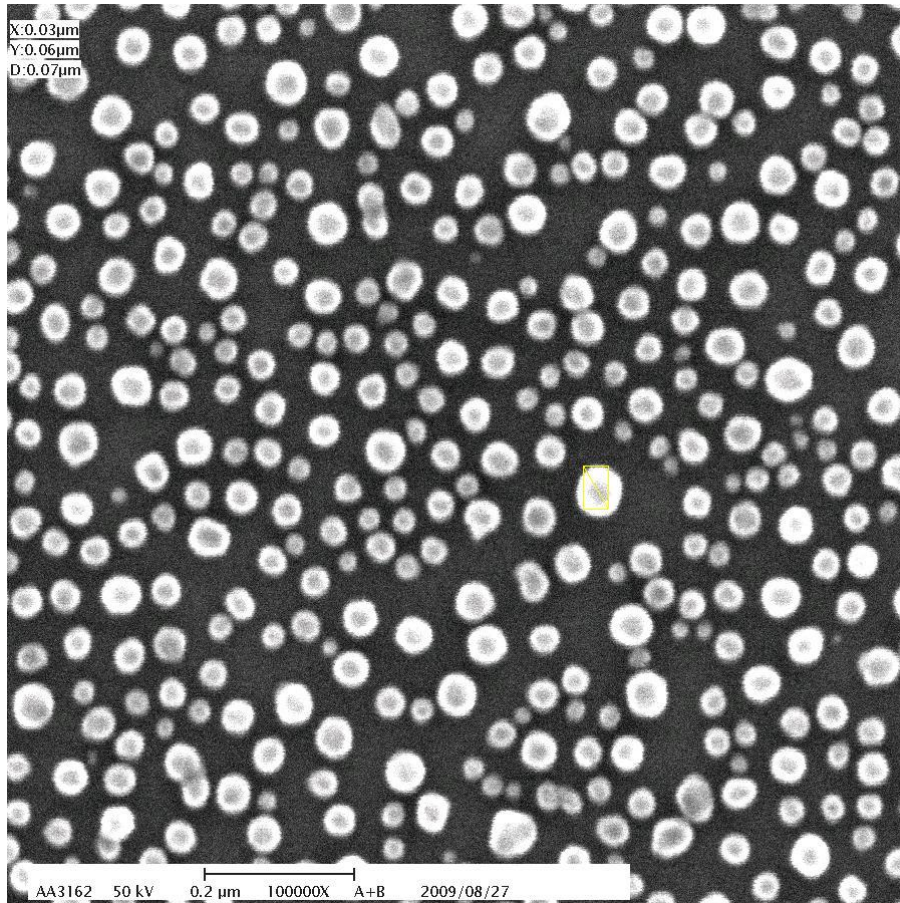


圖 1-3 銀奈米粒子

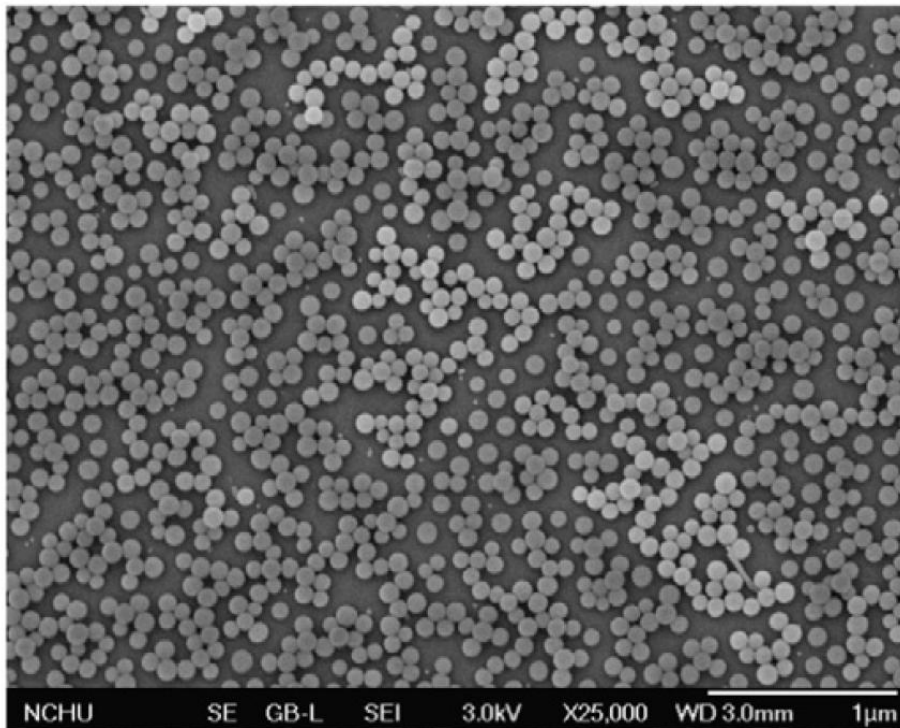


圖 1-4 二氧化矽奈米粒子[1]

InGaN-based luminescence conversion white LED

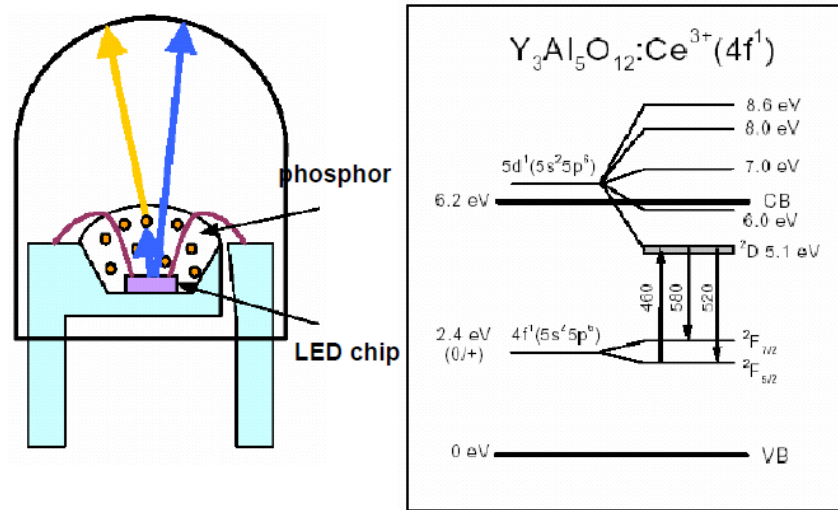


圖 1-5 氮化鎵轉換石榴石螢光粉白光 LED 發光原理

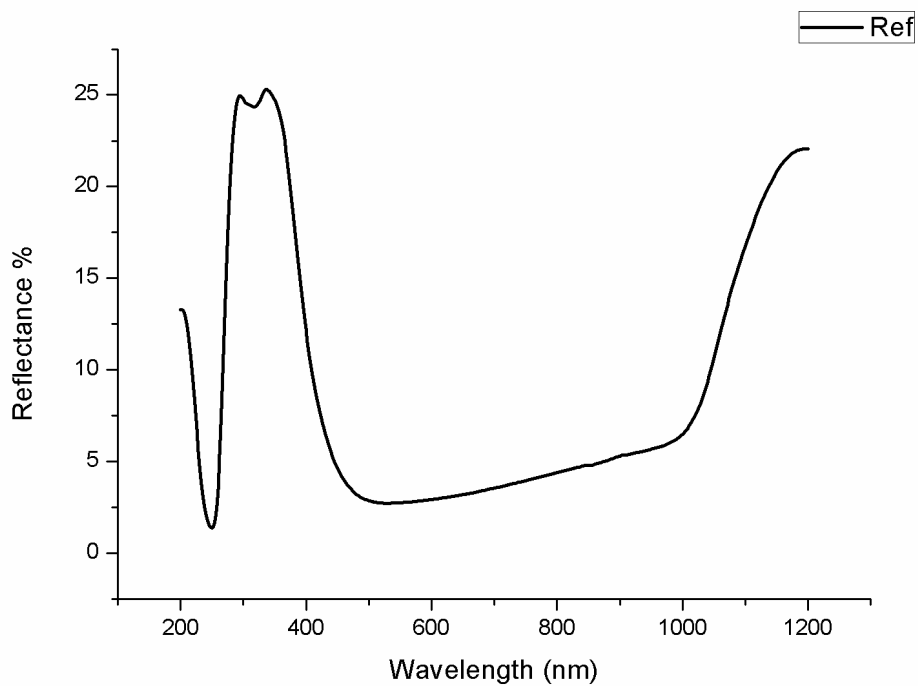


圖 1-6 具粗糙化及 80 nm 氮化矽單層膜之單晶矽太陽能電池反射率圖

參考文獻

- [1] B.T. Liu, W.D. Yeh, Antireflective surface fabricated from colloidal silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 356(2010)145.
- [2] C.K. Huang, H.H. Lin, J.Y. Chen, K.W. Sun, W.L. Chang, Efficiency enhancement of the poly-silicon solar cell using self-assembled dielectric nanoparticles, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 95(2011)2540.



二、 原理與文獻回顧

2-1 金屬奈米粒子抗反射原理及文獻回顧

藉由金屬奈米粒子來達到抗反射效果以及增強光電流輸出的原理，目前有兩個主要反應機制。一是金屬奈米粒子所本身的高散射效率，二則是入射光波藉由激發非輻射性表面電漿共振所產生的消散場電磁波[3]。影響這兩種機制的所占比重的主要因素有金屬奈米粒子的大小、所使用基板的光學吸收強度以及原件的電路構造，而金屬奈米粒子在入射光波長接近其表面電漿共振頻率的時候，其散射光的能力會有最大的表現[3]。

當金屬奈米粒子直徑遠小於入射光波時，其 scattering cross section 及 absorption

cross section 可由以下方程式來表示 [4]， $C_{sca} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2$ (1)，

$C_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha]$ (2)。其中 α 代表的是粒子的 polarizability。而 polarizability 又

可表示為， $\alpha = 3V \left[\frac{\epsilon_p / \epsilon_m - 1}{\epsilon_p / \epsilon_m + 2} \right]$ (3)。其中 V 為奈米粒子體積， ϵ_p 為奈米粒子的介電常

數， ϵ_m 為奈米粒子基板的介電常數。當 $\epsilon_p = -2\epsilon_m$ 時，金屬奈米粒子的 polarizability

將會趨近於無限，也就是我們所熟知的金屬表面電漿共振模式[3]。而在這個時候，金

屬奈米粒子的 scattering cross section 也會具有相當大的值。因此在波長接近金屬

表面電漿共振頻率時，其散射光的能力將會有最大表現。

而另外一個機制考慮的則是金屬表面電漿共振頻率以及激發波長的關係[5]。當激發能量大於金屬表面電漿共振頻率時，所產生的表面電漿電磁場波向量分量 k_{1z} 及 k_{2z} 皆為實數，此時所產生的表面電漿共振模式即為輻射性表面電漿共振，可傳播至遠離金

屬的空間中，如圖 2-1[5]所示。而當激發能量小於金屬表面電漿共振頻率時，其表面電漿電磁場波向量分量 k_{1z} 及 k_{2z} 皆為虛數，此時所產生的表面電漿共振模式為非輻射性表面電漿共振，其可在金屬與介質表面水平傳播，而在垂直方向則呈現強度隨距離指數遞減的消散場電磁波，如圖 2-2[5]所示。

圖 2-3[3]為單一個偶極點 scattering cross section 與矽基板間距的關係圖以及經由偶極點散射進入矽基板光波與矽基板間距的關係圖。由圖 2-3[3]中我們可以發現，當偶極點與矽基板間距越大時，其 scattering cross section 也同時上升。其原因可能為在方程式(3)中 polarizability 項有考慮到基板的介電常數，但是當金屬奈米粒子逐漸遠離基板時，基板對於 polarizability 的影響也逐漸減低，造成 scattering cross section 上升。另一方面，當偶極點距離矽基板越遠時，其因散射進入矽基板的光也越少。此現象可能解釋則為當偶極點距離矽基板越遠，其散射有效距離也就越短。

在 2008 年，Catchpole 以及 Polman 團隊對於利用不同銀奈米結構的表面電漿共振來增加太陽能電池光電流有了相當深入的研究[6]。圖 2-4[6]為不同銀奈米結構對於各波長光散射的理論計算關係圖，此圖理論計算的模組為：在矽基板上放置厚度 10 nm 的二氧化矽薄膜，接著再將直徑 100 nm 以及高 50 nm 的銀奈米圓柱、直徑 100 nm 銀奈米半球、直徑 100 nm 銀奈米球、直徑 150 nm 銀奈米球分別放置在二氧化矽薄膜上。除了以上銀奈米結構，Catchpole 以及 Polman 團隊也將偶極點陣列放置在距離矽基板 10 nm 處做為比較(虛線部分)。從圖中可以發現，圓柱型以及半球的散射效果最佳。Catchpole 以及 Polman 團隊將原因歸屬於圓柱與矽基板之間以及半球與矽基板之間的平均間距皆

小於球型，使得散射後的光波彼此之間可以有效的耦合並在矽基板中傳播[6]。圖 2-5[6] 為不同銀奈米結構在 800 nm 波長光下，其最大路徑增加理論計算關係圖。此圖並未考慮銀奈米結構的吸收，並假設底部反射為一理想狀態，如圖 2-5[6] 右下所示。圖 2-5[6] 左上則為偶極點陣列之散射角度分佈示意圖。從圖 2-5[6] 中可以發現，直徑 100 nm 半球型銀奈米結構可增加光路徑高達 28 倍，然而直徑 150 nm 銀奈米粒子則只有增加 5 倍的光路徑。

近年來為了降低成本，發展出了薄膜型矽太陽能電池。與傳統矽晶圓型不同的是，厚度由原本的 200~400 μm 縮減至 1~2 μm ，因此成本大幅下降。相對的也出現了許多需要克服的問題，例如傳統的濕式蝕刻就沒有辦法應用在薄膜型太陽能電池，如此一來便無法在表面形成粗糙化結構做為抗反射手段。而金屬奈米粒子製程簡易且不會導致原件表面的破壞，作為薄膜型太陽能電池的抗反射手段實為一有效方式。圖 2-6[7] 為具有銀奈米粒子做為抗反射層的 SOI 薄膜型矽太陽能電池示意圖。常見的銀奈米粒子製作方式為利用熱蒸鍍法先在基板鍍上一層銀薄膜，厚度為數奈米至數十奈米不等，端看所需銀奈米粒子大小。接著再施以高溫退火處理，此時銀薄膜會因表面張力而收縮形成粒子狀或是島狀。圖 2-7[7] 分別為 14 nm、16 nm、18 nm、27 nm 銀薄膜在 200°C 下退火 50 分鐘的結果。從 SEM 圖中可以發現，當銀薄膜厚度越厚，經過退火處理後所生成的最終結構就越接近島狀而不是粒子狀。不同厚度所成長出之不同大小形狀銀奈米粒子對於其抗反射效果也有影響，其於玻璃基板上對於光穿透率的關係圖可由圖 2-8[7] 來表示。從圖中可以發現，較薄的膜厚在 600 nm 之後有較好的穿透效果。圖 2-9[7] 則是將銀膜厚 12

nm 以及 16 nm 應用在 SOI 薄膜型矽太陽能電池上的光電流變化圖。從圖中可以發現在 300~500 nm 區間的光電流差異並不大，然而在 500 nm 之後的光電流則是逐漸提升。當達到波長 1000 nm 之後，其銀膜厚 16 nm 之光電流增強比例更是提升至 16 倍以上。

除了應用在薄膜型矽太陽能電池外，銀奈米粒子也可應用在矽晶圓型太陽能電池。

圖 2-10[7] 為應用銀膜厚 12 nm、14 nm 以及 16 nm 於 300 μm 厚矽晶圓型太陽能電池的光電流變化圖。同樣的我們可以發現主要光電流增強也是在波長 1000 nm 之後的紅外光波段，500~1000 nm 之間雖有提升但變化較不明顯，而在 300~500 nm 區間則是有光電流下降的趨勢。造成光電流下降的原因可能為矽晶圓型本身厚度就達數百微米，而短波長光的穿透力不佳，縱使藉由銀奈米粒子的高散射效率以及表面電漿共振之消散場電磁波的補助，也未必能到達 p-n 界面。除此之外，電池表面的銀奈米粒子若是太密集也會導致反射率的提升，因而造成光電流下降。因此若想利用金屬表面電漿共振來達到抗反射效果就必須考慮到金屬奈米粒子大小以及表面覆蓋率的問題。

圖 2-11[8] 及圖 2-12[8] 皆為薄膜型非晶矽太陽能電池之吸收對於其表面銀奈米粒子覆蓋率之關係圖，其中陰影部分分別代表了半徑 20 nm 以及半徑 90 nm 的銀奈米粒子表面電漿共振頻率。當金屬奈米粒子大小由小變大時，其表面電漿共振模式會由 $n=1$ 移至 $n=2$ 或是 $n=3$ 等更高的共振模式。此時的表面電漿共振頻率則會有紅位移的情況發生，如圖 2-11[8] 及圖 2-12[8] 所示。從圖中 2.0~3.0 eV 區間的吸收我們可以發現，半徑 20 nm 銀奈米粒子在覆蓋率 20% 時有較好的吸收增益；半徑 90 nm 銀奈米粒子則是在覆蓋率僅 10% 時有較好的吸收增益。圖 2-13[8] 為五種不同半徑大小銀奈米粒子其覆蓋

率對於吸收增益之關係圖。從圖中可以發現到較大的銀奈米粒子具有較大的吸收增益，其可能原因為 scattering cross section 正比於粒子體積，較大半徑進而提供了較大的 scattering cross section，造就了較佳的吸收增益。圖 2-14[8] 為當有最大吸收增益時，各大小銀奈米粒子與其覆蓋率的關係圖。從圖中我們可以發現，當銀奈米粒子半徑越大時，其所需的覆蓋率就越低。因為當半徑大且覆蓋率高時，我們可以視表面的銀奈米粒子為一連續銀膜，導致反射率提升進而降低吸收。另一方面，當銀奈米粒子半徑越小時，其所需的覆蓋率就越高，以達到有效散射及有效表面電漿共振。圖 2-15[8] 則是各種不同大小銀奈米粒子可達到的最大吸收增益比較圖。從圖中我們可以發現，半徑 80 nm 的銀奈米粒子可以獲得高達 15.15% 的吸收增益，但是當超過 80 nm 之後則呈現了逐漸降低的趨勢。可能的原因為當銀奈米粒子半徑大過一個臨界點時，不論如何改變其覆蓋率皆無法降低其反射率，因而導致吸收增益的下降。

2-2 介電奈米粒子抗反射原理及文獻回顧

在 2010 年，Akimov 團隊利用理論計算軟體 COMSOL Multiphysics 比較了金屬奈米粒子以及介電奈米粒子做為抗反射手段的優缺，並進行了最佳化的計算[9]。圖 2-16[9] 為 Akimov 團隊比較 Ag、Au、Cu、SiC、Si₃N₄、TiO₂ 以及 SiO₂ 在薄膜型非晶矽太陽能電池上最佳化之後的最大吸收增益。從圖中我們可以發現金屬奈米粒子的最大吸收增益皆比介電奈米粒子要來得小。其可能原因為部分金屬奈米粒子在可見光波段具有表面電漿共振的吸收，導致能量散失無法進入太陽能電池[9]。在另一方面，介電奈米粒子因為

大多不具有光學吸收特性或是光學吸收效率較低，所以在最大吸收增益上顯得較金屬奈米粒子來得優異一些。但是如何將上述介電材料製成奈米粒子則為一個需要克服的問題。

Akimov 團隊接著進行奈米粒子大小與最大吸收增益以及奈米粒子覆蓋率與最大吸收增益的關係研究，其結果如圖 2-17[9]所示。從奈米粒子大小與最大吸收增益關係圖中可以發現，不管是金屬奈米粒子還是介電奈米粒子其所需最佳化大小皆相去不遠。然而在覆蓋率上就顯現出非常大的差距，金屬奈米粒子若是太過密集，則容易因為表面反射以及表面電漿共振吸收而造成電池吸收增益下降，因此金屬奈米粒子所需要的覆蓋率相對於介電奈米粒子來得低。反觀介電奈米粒子，其表面反射特性不顯著且大多具低光學吸收，因此可以較大的覆蓋率來達成較高的吸收增益。

圖 2-18[9]為 Ag、Au、Cu、SiC、TiO₂ 以及 SiO₂ 在薄膜型非晶矽太陽能電池上的吸收模擬圖譜。其中實線為考慮薄膜型非晶矽太陽能電池以及奈米粒子陣列，虛線為參考試片，而虛實線則為只考慮 nondispersive term 之結果。從圖中我們可以發現，金屬奈米粒子在 2.0eV 之後的區間皆有吸收，此吸收直接造成了電池片的吸收下降，導致最大吸收增益不如預期。另一方面，介電奈米粒子除了 TiO₂ 從 2.25eV 之後即具有相當吸收之外，SiC 僅在 2.8eV 之後有些許吸收，而 SiO₂ 則是完全不吸收。介電奈米粒子具有相當高的介電係數，可能達到同等、甚至超越金屬奈米粒子的吸收增益效果，且大面積、高覆蓋率的介電奈米粒子皆可利用自組裝機制達成[10][11]，因此本篇論文選擇使用介電奈米粒子進行更深入的研究。

二氧化矽奈米粒子因其不具有任何光學吸收以及簡單、快速且低成本的應用方式，截至目前為止依然為一相當熱門的研究領域。其製程方式早在 1968 年就有期刊論文出版[12]。為了尋求趨近於零的反射率，我們需要藉由以下方程式[13]， $n_p = (n_0 n_s)^{0.5} - (4)$ ，其中 n_p 、 n_0 、 n_s 分別為奈米粒子、空氣以及基板的折射係數。由於我們使用的基板為具有表面粗糙化以及 80 nm 單層膜氮化矽的單晶矽太陽能電池，其 n_s 為~2.002，所以 n_p 應為~1.414。典型的二氧化矽奈米粒子與聚苯乙烯奈米粒子其折射係數為~1.457 以及~1.587。這兩種介電奈米粒子皆具有相當接近所需 n_p 的折射係數，因此在本篇論文中將使用這兩種介電奈米粒子進行探討。

目前較常使用的二氧化矽奈米粒子自組裝方法為利用靜電吸引力。在 1966 年，Iler 利用攜帶正電以及負電的膠體粒子(如二氧化矽、氧化鋁)來製造自組裝多層膠體粒子[14]，也是目前廣為熟知的 layer-by-layer (LbL) deposition。利用 LbL deposition 製造多層(TiO₂/SiO₂)於玻璃基板上可有效提升玻璃基板之光穿透率[15]。圖 2-19[15]為利用不同層數(7 nm TiO₂/22 nm SiO₂)增加玻璃基板穿透率之比較圖，其中細直線為未加熱之玻璃基板，粗直線則為以 550°C 加熱後之玻璃基板。從圖中可以發現，具多層奈米粒子結構的玻璃基板在可見光波段的穿透率皆獲得顯著提升。在圖 2-20[15]中，玻璃基板右側正反面皆塗有 5 層(7 nm TiO₂/22 nm SiO₂)奈米粒子結構，從照片中可以看出塗了多層奈米粒子的部位其穿透效果相當好。

接著在 2001 年，Hattori 利用帶負電膠體粒子以及帶正電高分子電解質之間的靜電吸引力來製造抗反射奈米粒子[16]，而這也是本論文製造二氧化矽奈米粒子抗反射層所

使用的原理之一。圖 2-21[16]及 2-22[16]為利用此法在玻璃基板上形成的 110 nm 二氧化矽奈米粒子。經由此方法在玻璃基板上形成的 110 nm 二氧化矽奈米粒子可有效降低反射率提升穿透率，如圖 2-23[16]所示。在圖 2-23[16]中，AR 代表的是 110 nm 二氧化矽奈米粒子，gl 代表的則是玻璃基板。

在 2005 年，Fujishima 團隊利用同樣的製程方式在玻璃基板上沉積了二氧化矽奈米粒子，接著再將二氧化矽奈米粒子以二氧化鈦奈米粒子包覆，最終形成一可自清潔且抗反射之奈米粒子結構[17] 其實驗流程示意圖如圖 2-24[17]所示。圖 2-25[17]為其製程結果 SEM 圖，其中(a)為二氧化矽奈米粒子，(b)為在二氧化矽奈米粒子上塗佈 1 mg mL^{-1} 的二氧化鈦奈米粒子，(c)(d)則為在二氧化矽奈米粒子上塗佈 100 mg mL^{-1} 的二氧化鈦奈米粒子。不同濃度二氧化鈦奈米粒子製程結果的穿透率圖譜則如圖 2-26[17]所示。由圖中可以發現，此包覆結構可有效的提升穿透率，且在 550~800 nm 更是優於單純的二氧化矽奈米粒子。

而在 2010 年，Bo-Tau Liu 團隊將此技術依玻璃基板浸泡二氧化矽奈米粒子水溶液的時間長短做了一系列的比較[1]。圖 2-27[1]為 120 nm 二氧化矽奈米粒子於各種不同浸泡時間下的 SEM 圖，浸泡時間越久，玻璃基板表面上的二氧化矽奈米粒子就越密集。而各種浸泡時間樣本的反射率以及穿透率圖譜則如圖 2-28[1]、圖 2-29[1]所示，圖中實線為實驗所得值，虛線則為理論計算所得值。從圖中我們可以發現，越接近單層二氧化矽奈米粒子，其對於抗反射的效果就越好。

除了利用靜電吸引力來製造單層二氧化矽奈米粒子，尚可利用旋轉塗佈法。旋轉塗佈法之二氧化矽奈米粒子自組裝原理為利用基板與二氧化矽奈米粒子之間的凡德瓦爾力[2][18]，此為本論文實驗所使用的第二個原理。本實驗室對於旋轉塗佈法有相當深入的研究，並有國際期刊論文的出版[2]。利用旋轉塗佈的方式可簡單且快速的在具有粗糙化結構的多晶矽太陽能電池表面塗佈二氧化矽奈米粒子，結果如圖 2-30[2]所示。利用旋轉塗佈法製造的 100 nm、250 nm、500 nm 二氧化矽奈米粒子抗反射層可有效降低多晶矽電池片表面反射率(圖 2-31[2])、增加電池片效率(圖 2-32[2])以及增加電池片量子效率(圖 2-33[2])。

除了利用二氧化矽奈米粒子做為抗反射手段，聚苯乙烯粒子也是另外一個選擇。圖 2-34[10]為利用聚苯乙烯粒子做為砷化鎵太陽能電池之抗反射層示意圖，圖 2-35[10]則為電池片表面之聚苯乙烯粒子。利用大小 0.3~5 μm 的聚苯乙烯粒子可有效降低電池片表面反射率以及增加電池片之光學吸收，如圖 2-36[10]所示。從圖中我們可以發現聚苯乙烯粒子有效的提升了砷化鎵太陽能電池之吸收、光電流(圖 2-37[10])以及量子效率(圖 2-38[10])。而表 2-1[10]則為不同大小聚苯乙烯粒子之效率提升整理表格。因此在本論文中也將探討單層聚苯乙烯奈米粒子於單晶矽太陽能電池上之抗反射效果。

2-3 理論模擬計算原理

本篇論文我們使用的理論計算軟體是 Rsoft CAD Layout DiffractMOD。DiffractMOD 為美國 RSoft Design Group, Inc. 所開發的軟體，為用於繞射光學結構，如：繞射光

學元件、次波長週期性結構、光子能隙晶體的模擬。DiffractMOD 運用了包含 Fast Fourier factorization 與 Generalized transmission line formulation 的嚴格耦合波分析技巧(Rigorous Coupled Wave Analysis)。

嚴格耦合波分析技巧為一種相當嚴謹的計算方式，其常用以解決週期性結構之電磁模式計算。此分析技巧主要為利用弗洛凱理論，因弗洛凱方程式可將週期性微分方程式的解展開。而我們所想要解的週期性結構之馬克斯威爾方程式以及其邊界條件皆可利用弗洛凱方程式展開成一近無限大的代數方程式。最後我們可以依照我們想要的精確度來決定將高階的弗洛凱方程式捨去與否，使無限大之代數方程式變為有限大，進而計算出結果。



2-4 以螢光粒子提升單晶矽太陽能電池效率之原理及文獻回顧

近年來，為了增加單晶矽太陽能電池的轉換效率，除了開發新型抗反射技術，也有許多的研究是傾向於利用螢光粒子將單晶矽吸收效率較差的紫外光轉換成可見光(Down-conversion)[19][20]；或是將單晶矽能隙以下的紅外光轉換成可見光(Up-conversion)[21][22]。在2011年，陳登銘老師團隊利用 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粒子將紫外光轉換成可見光以增加多晶矽太陽能電池效率[20]。圖2-39[20]為其流程示意圖，圖2-40[20]則為其電池片結構。圖2-41[20]為 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粒子之PLE及PL光譜。塗佈有 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粒子的多晶矽太陽能電池經由螢光粒子轉換紫外光成為可見光，因此效率獲得了0.64%的提升，如圖2-42[20]所示。接著陳登銘老師團隊將

此實驗重複了四十次以探討其再現性，其結果如表2-2[20]所示。表2-2[20]顯示出利用螢光粒子的Down-conversion可獲得平均0.48%的效率提升。

同樣的在2011年，陳登銘老師團隊再次利用 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Er}$ 以及 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Ho}$ 兩種螢光粒子的Up-conversion進行多晶矽太陽能電池的效率提升[21]。圖2-43[21]、圖2-44[21]以及圖2-45[21]為製程流程示意圖、電池片結構示意圖以及兩種螢光粒子的PL圖譜(以980 nm激發)。而表2-3[21]則為其效率量測結果，其中NO. 1為 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Ho}$ ，NO. 2、NO. 3皆為 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Er}$ ，NO. 4則為塗佈在背面的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb}, \text{Er}$ 。從表2-3[21]中可以發現，當螢光粒子塗佈在電池片背面時其效率提升效果較好。其可能原因為當螢光粒子塗佈在正面時，其入射光有部分被螢光粒子吸收，導致電池片可吸收的光量減少。反觀塗佈在背面時，因光經過了電池片本身的一次吸收才進入螢光粒子，所以電池片本身所接收的光量並未減少。此時經由螢光粒子轉換後放射出的可見光可確實增加電池片接收之可見光量，其提升效率為0.44%。

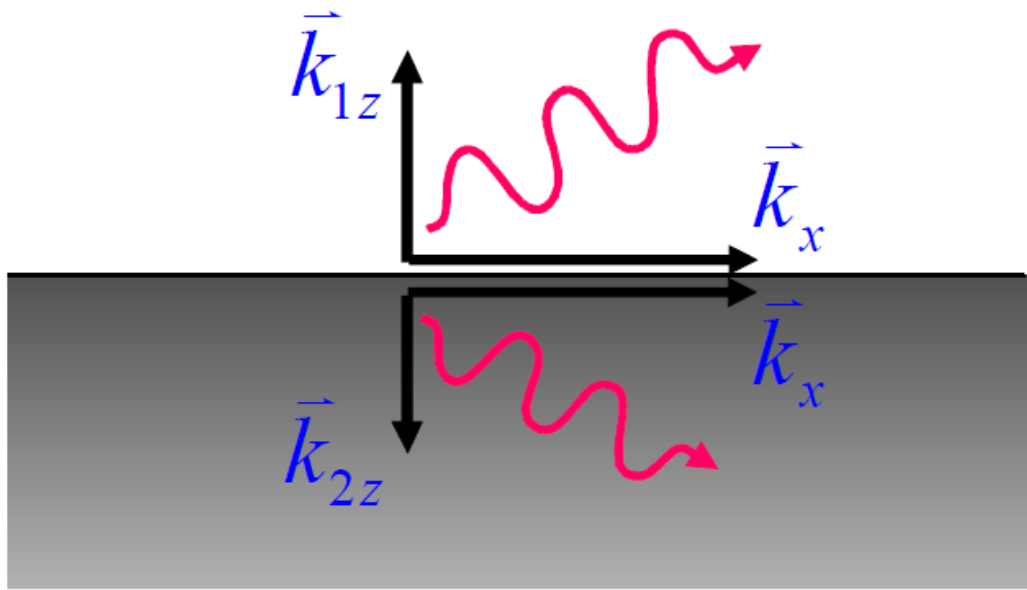


圖 2-1 輻射性表面電漿共振示意圖[5]

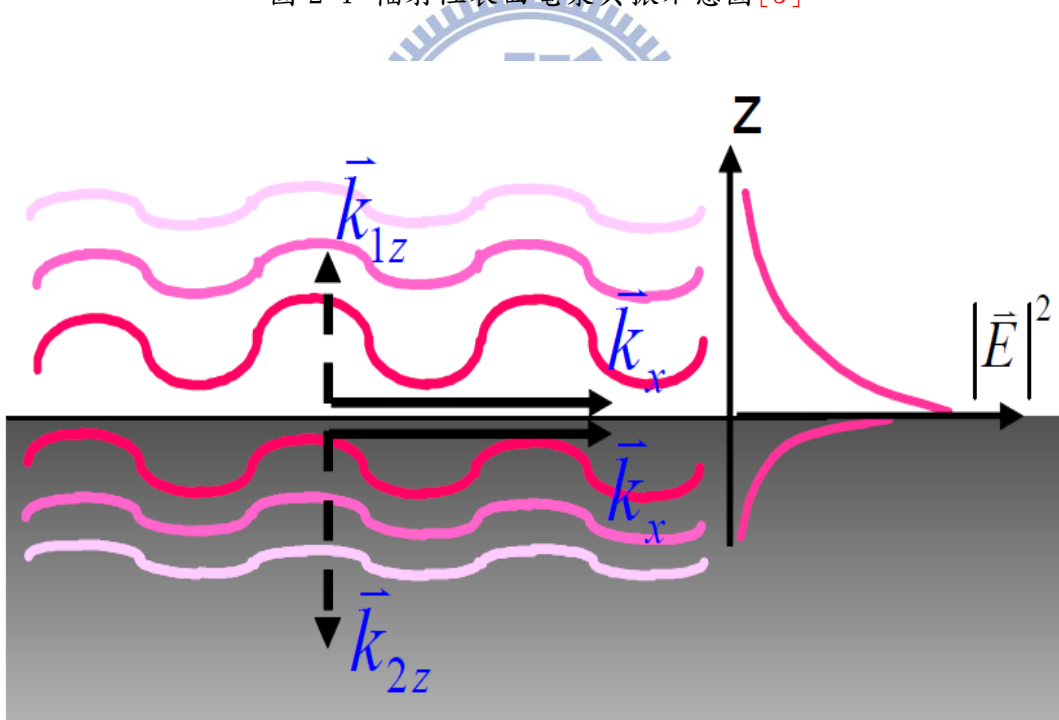


圖 2-2 非輻射性表面電漿共振示意圖[5]

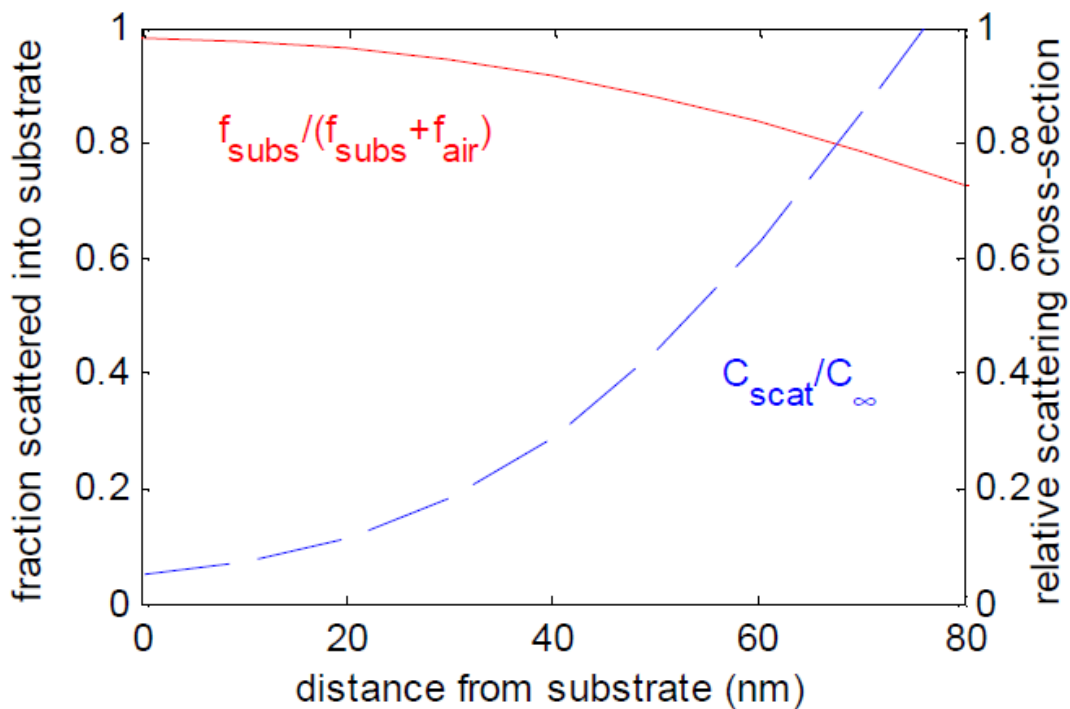


圖 2-3 單一個偶極點 scattering cross section 與矽基板間距關係圖 [3]

圖 2-3 經由偶極點散射進入矽基板光波與矽基板間距關係圖 [3]

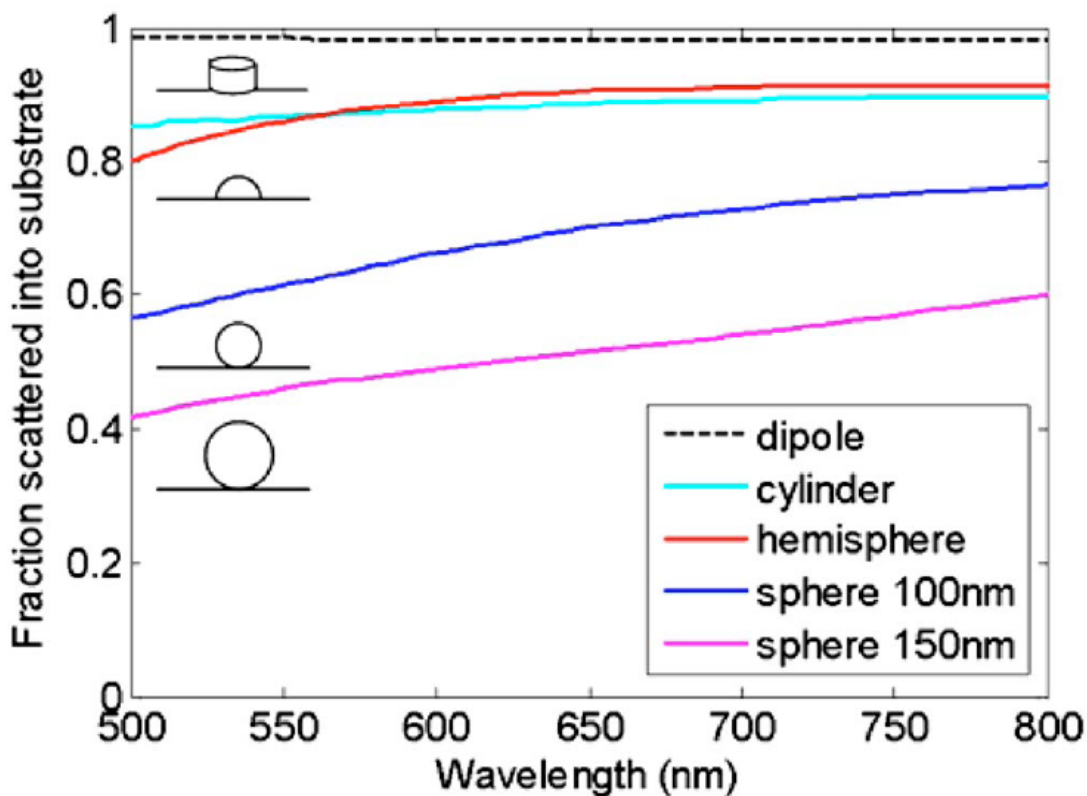


圖 2-4 不同銀奈米結構對於各波長光散射的理論計算關係圖 [6]

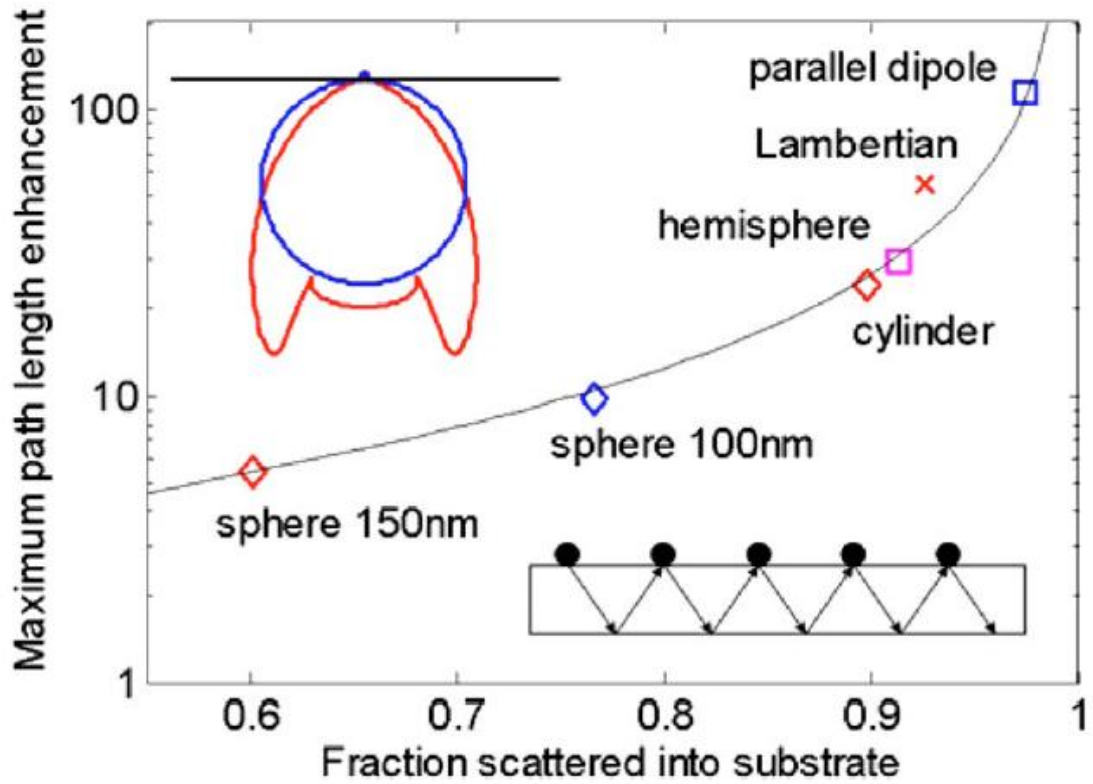


圖 2-5 不同銀奈米結構之最大路徑增加理論計算圖(800 nm 波長光)[6]

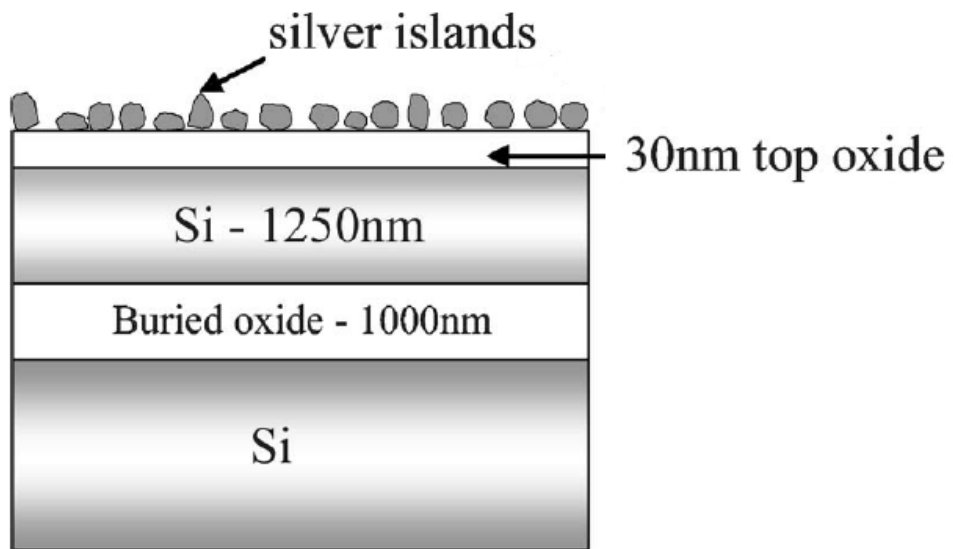


圖 2-6 具銀奈米粒子抗反射層之 SOI 薄膜型矽太陽能電池示意圖[7]

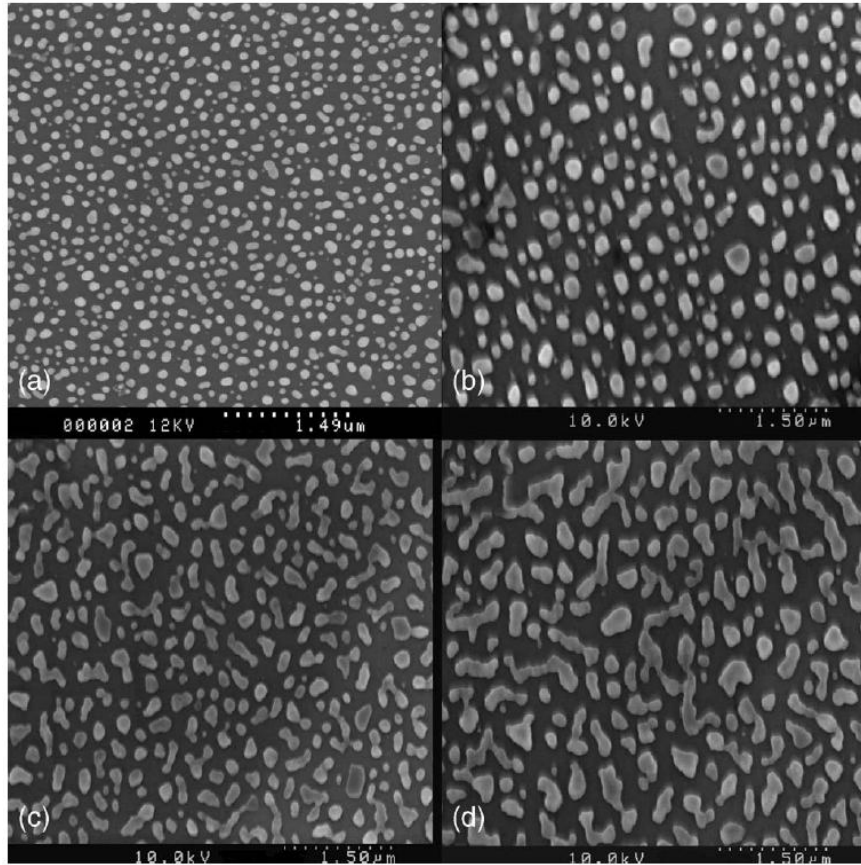


圖 2-7 銀薄膜在 200°C 下退火 50 分鐘之結果 [7]

(a)14 nm。 (b)16 nm。 (c)18 nm。 (d)27 nm。

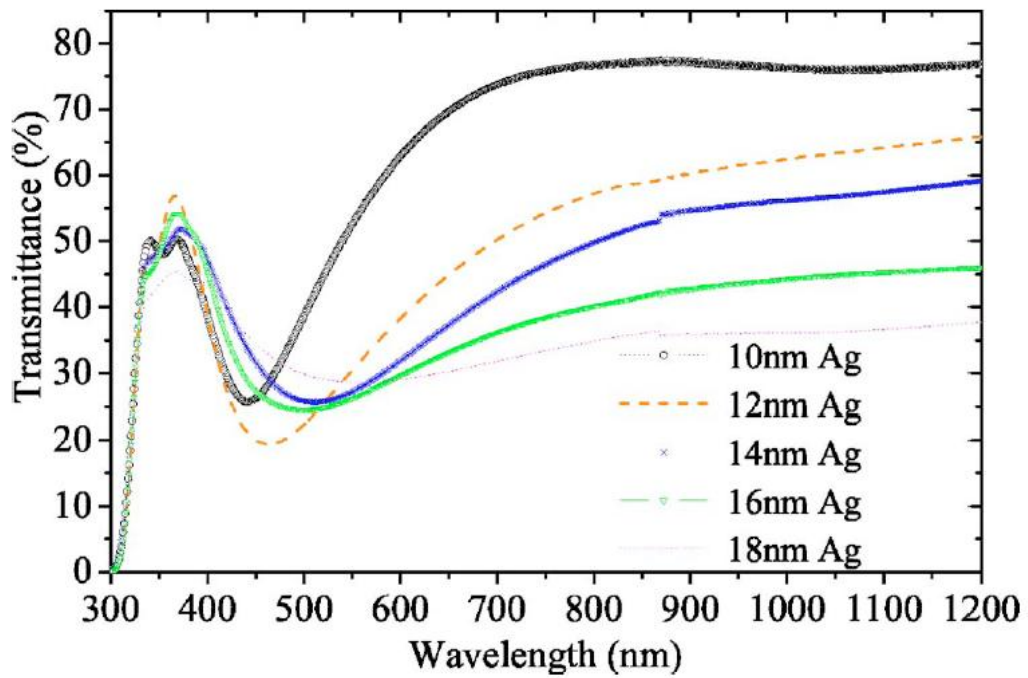


圖 2-8 不同膜厚在玻璃基板上對於光穿透率之關係圖 [7]

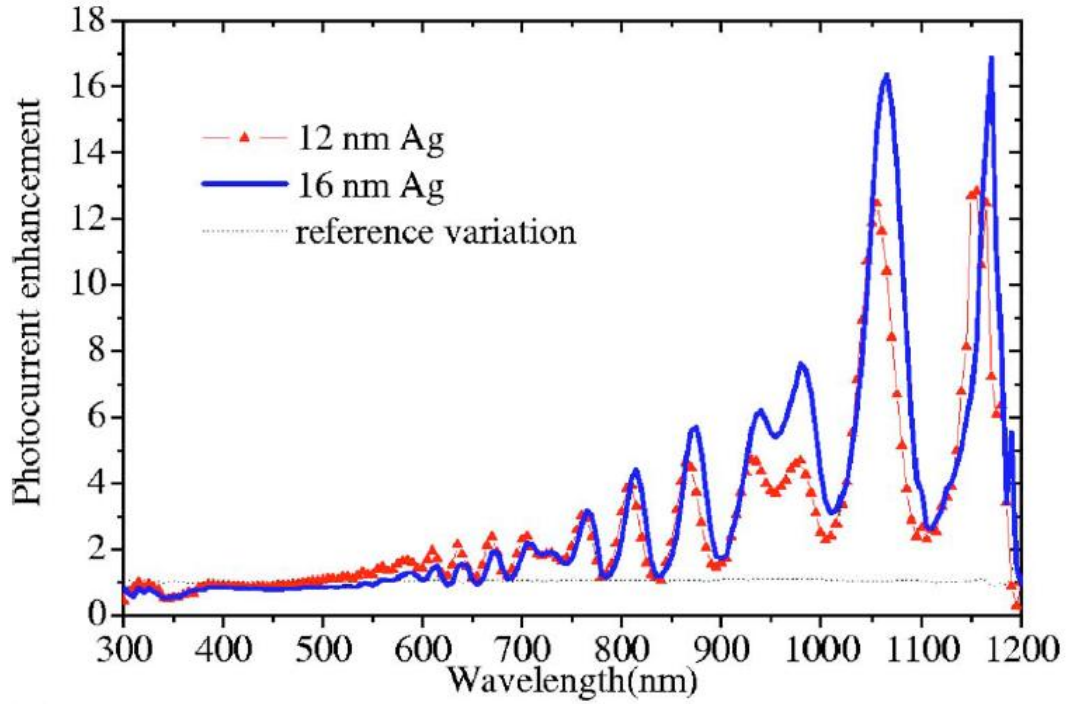


圖 2-9 銀膜厚 12 nm 以及 16 nm 於 SOI 薄膜型矽太陽能電池上之光電流變化圖 [7]

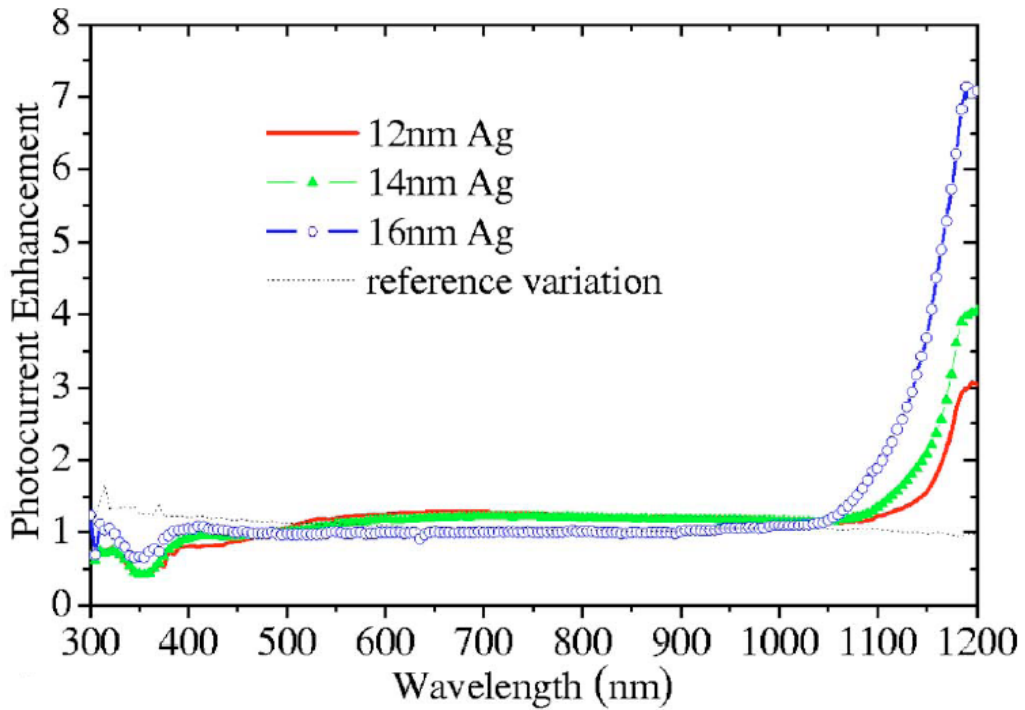


圖 2-10 銀膜厚 12 nm、14 nm 以及 16 nm 於矽晶圓型上之光電流變化圖 [7]

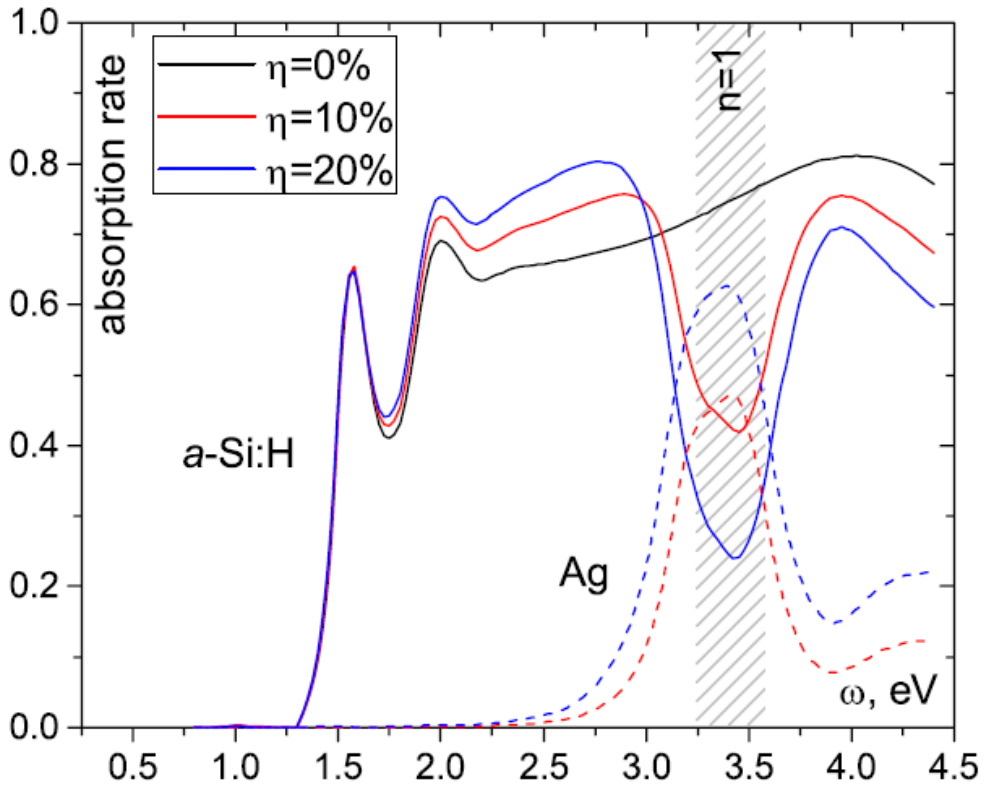


圖 2-11 薄膜型非晶矽太陽能電池之吸收對於覆蓋率關係圖(R=20 nm)[8]

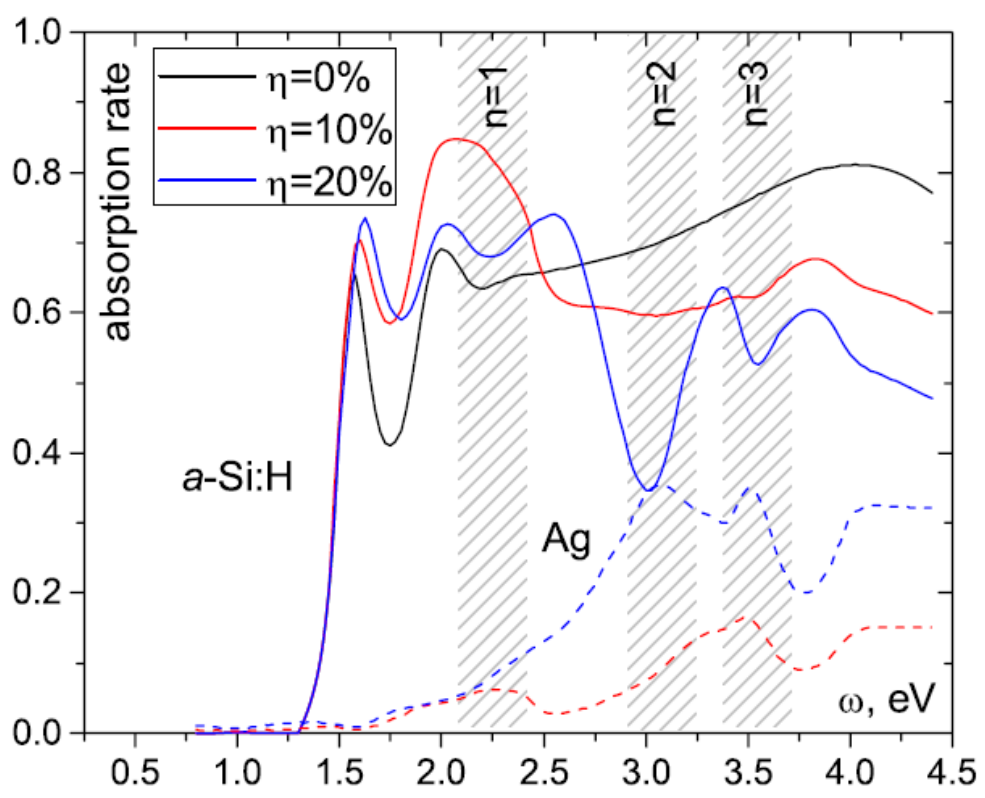


圖 2-12 薄膜型非晶矽太陽能電池之吸收對於覆蓋率關係圖(R=90 nm)[8]

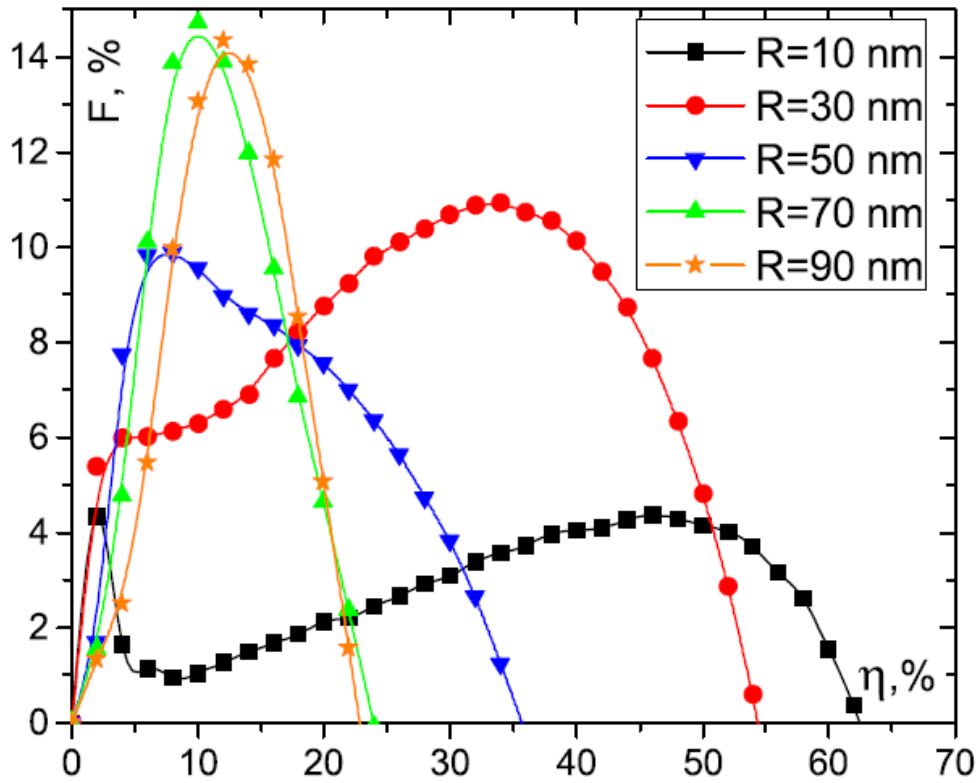


圖 2-13 不同半徑大小銀奈米粒子其覆蓋率對於吸收增益之關係圖 [8]

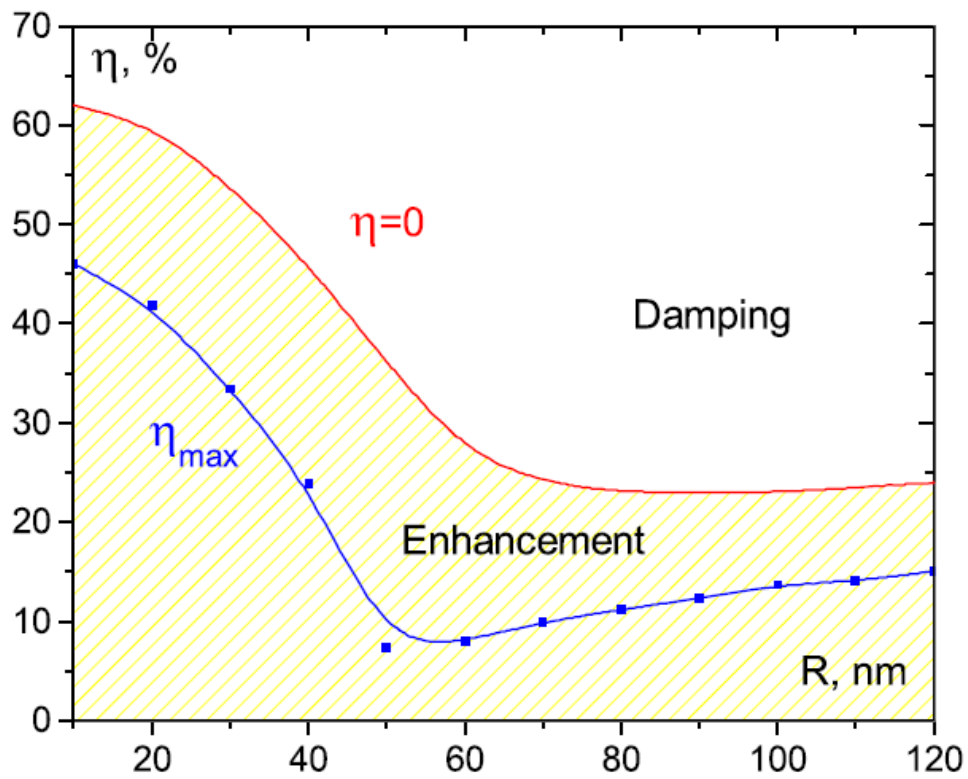


圖 2-14 最大吸收增益時，各大小銀奈米粒子與其覆蓋率之關係圖 [8]

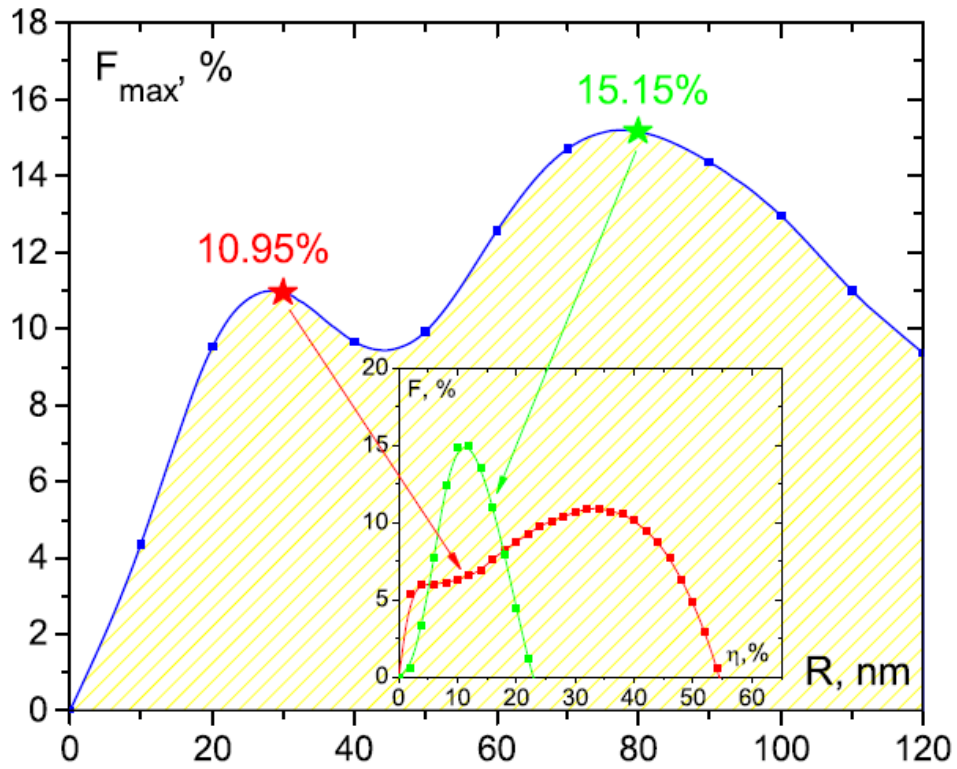


圖 2-15 各種不同大小銀奈米粒子可達到之最大吸收增益比較圖[8]

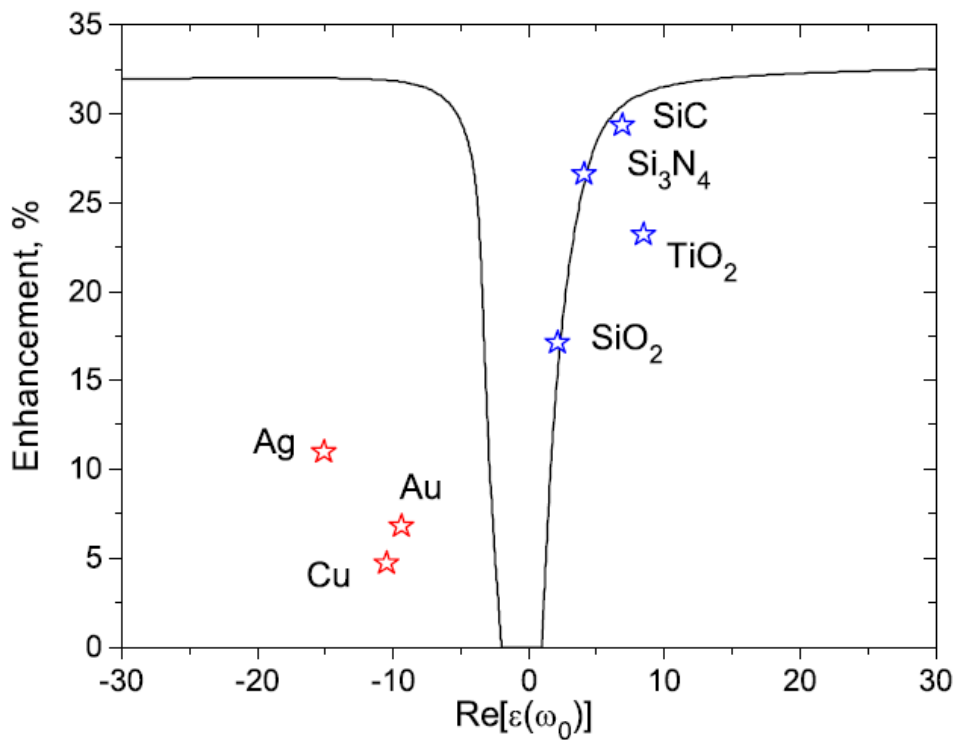


圖 2-16 Ag、Au、Cu、SiC、Si₃N₄、TiO₂ 以及 SiO₂ 之最大吸收增益[9]

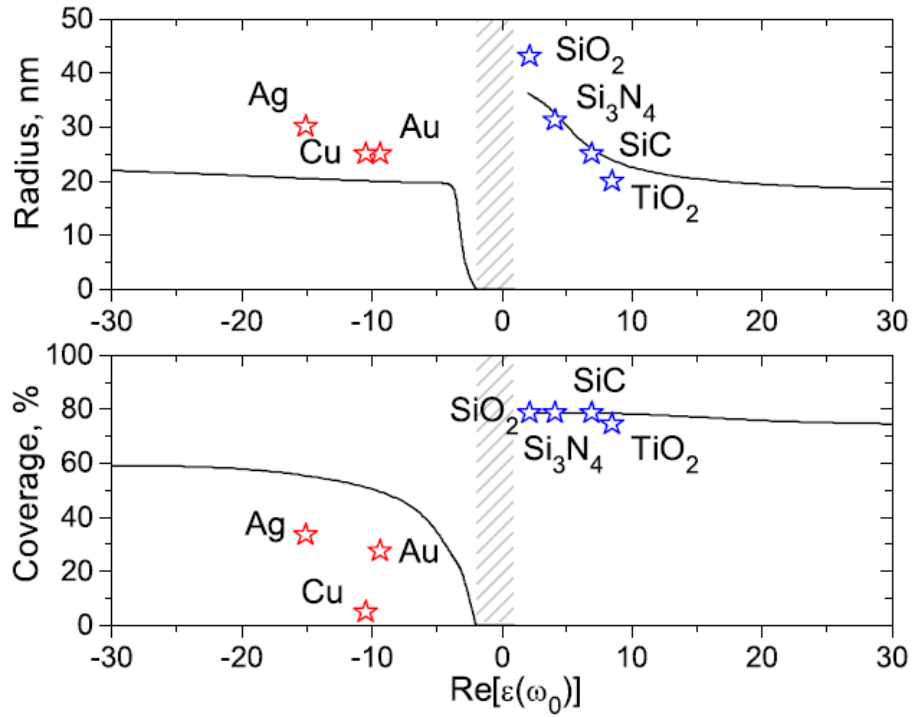


圖 2-17 奈米粒子大小、奈米粒子覆蓋率與最大吸收增益之關係圖 [9]

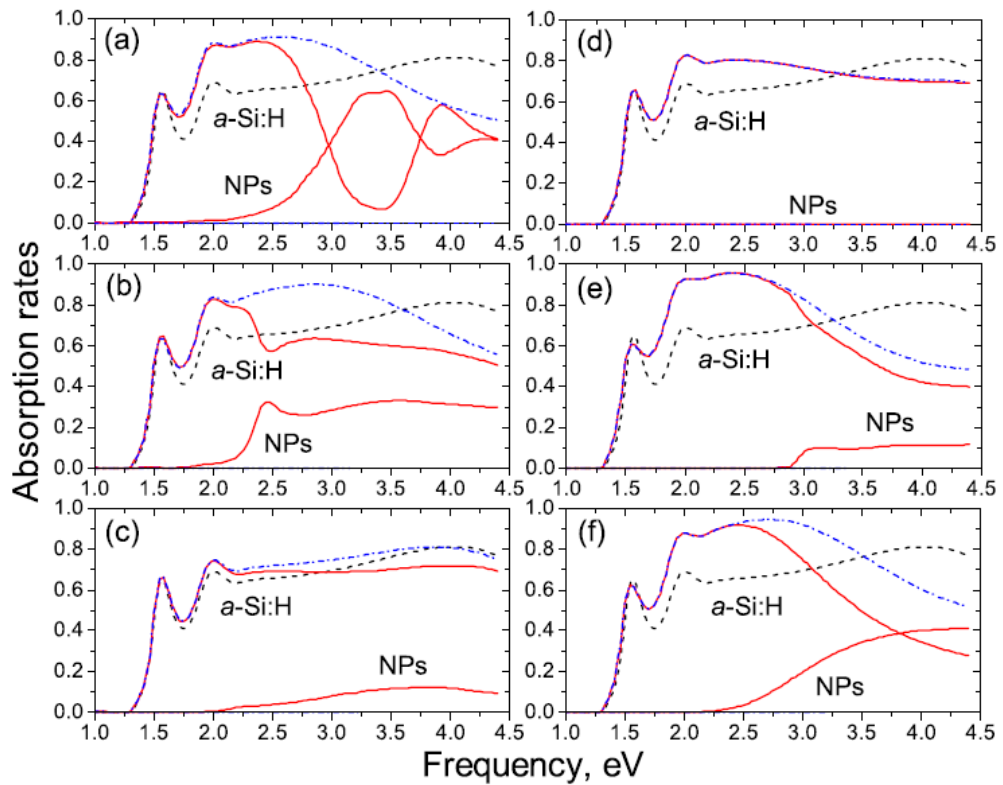


圖 2-18 薄膜型非晶矽太陽能電池吸收之模擬圖譜 [9]

(a)Ag ° (b)Au ° (c)Cu ° (d) SiO₂ ° (e)SiC ° (e)TiO₂ °

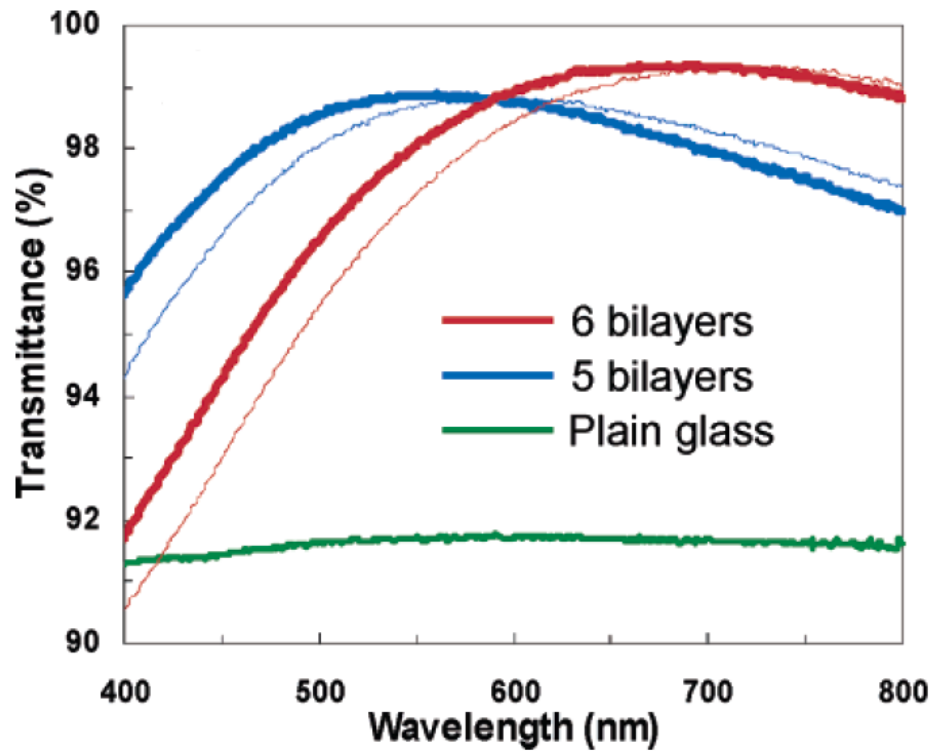


圖 2-19 不同層數(7 nm TiO₂/22 nm SiO₂)於玻璃基板穿透率之比較圖[15]



圖 2-20 塗有 5 層(7 nm TiO₂/22 nm SiO₂)奈米粒子結構之玻璃基板照片[15]

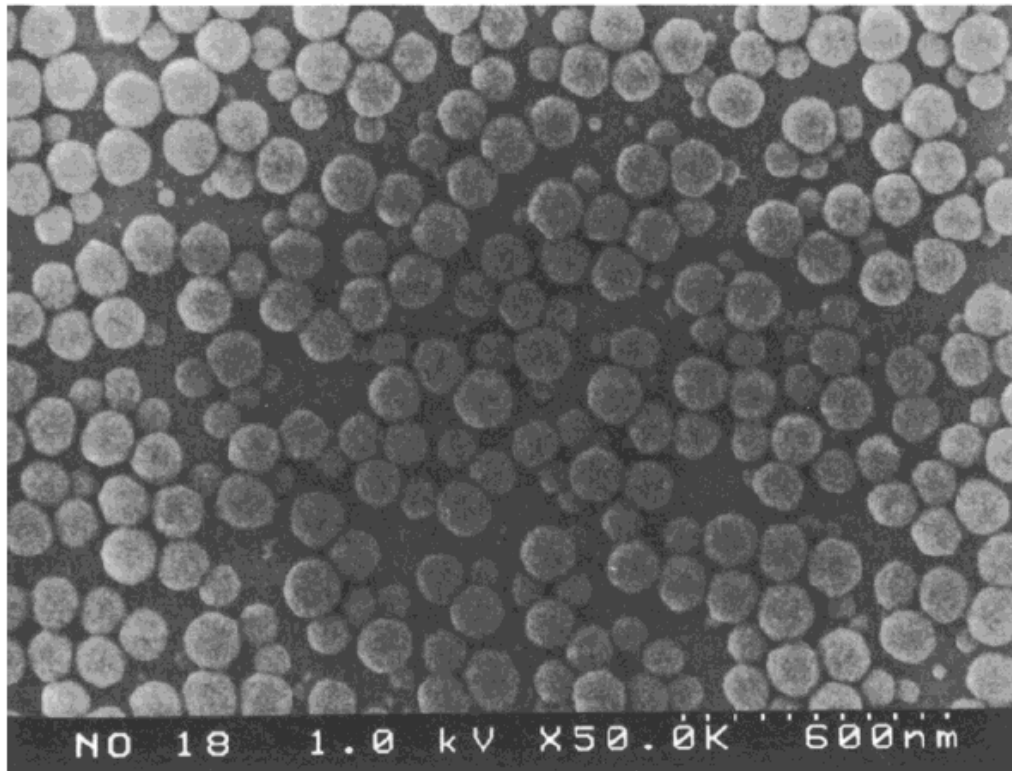


圖 2-21 利用靜電吸引力形成的二氧化矽奈米粒子 (top view) [16]

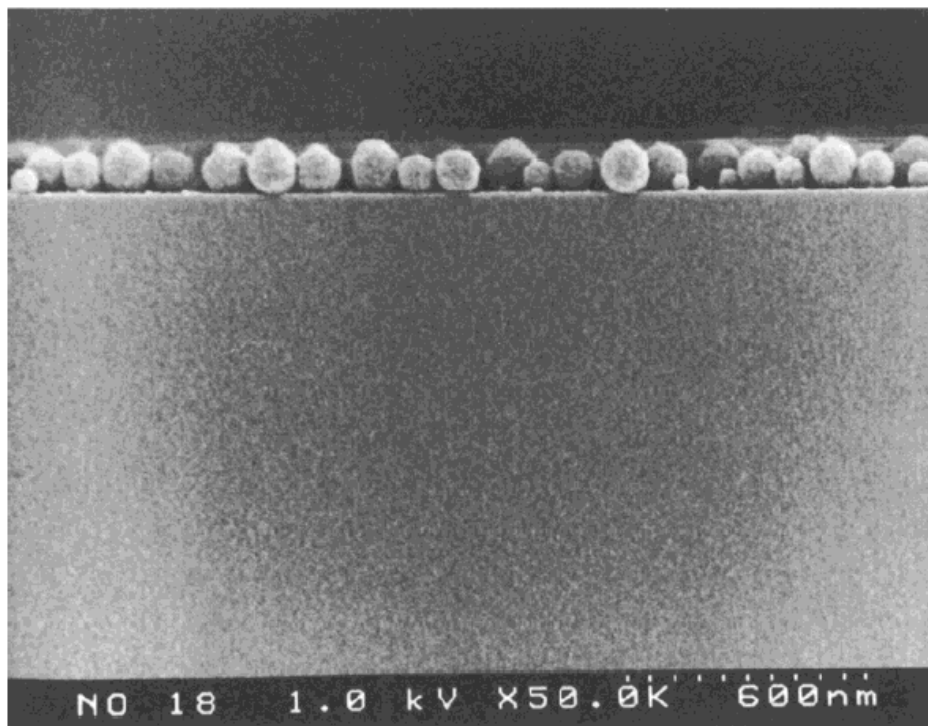


圖 2-22 利用靜電吸引力形成的二氧化矽奈米粒子 (side view) [16]

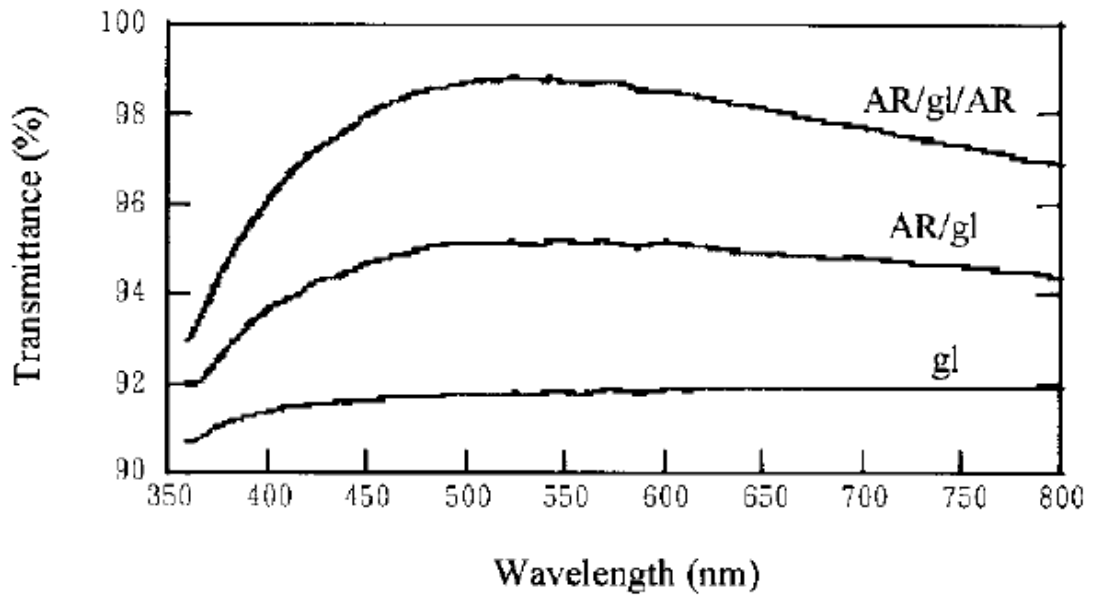


圖 2-23 二氧化矽奈米粒子於玻璃基板上之穿透率圖譜 [16]

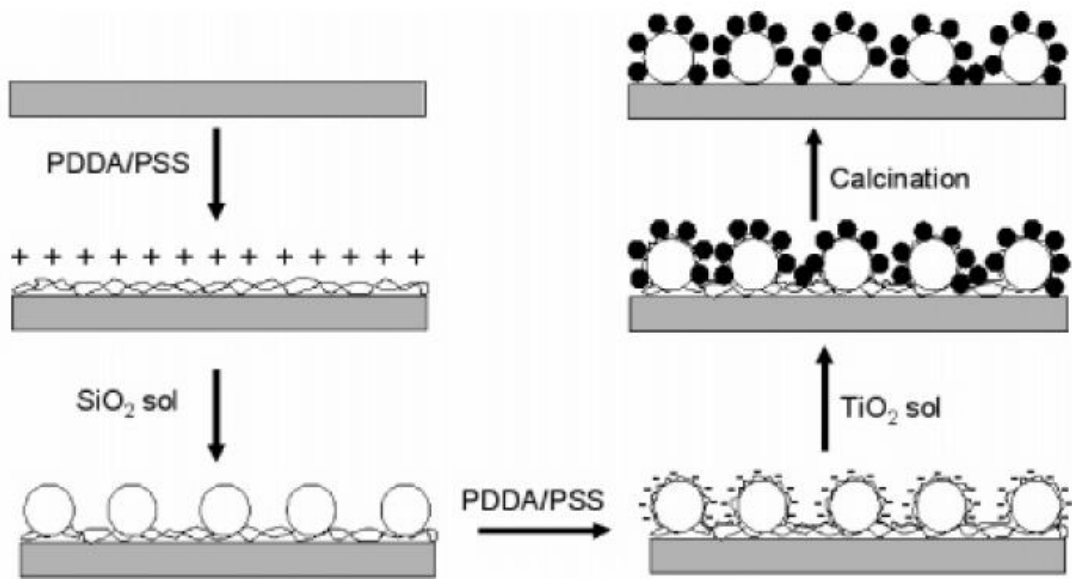


圖 2-24 實驗流程示意圖 [17]

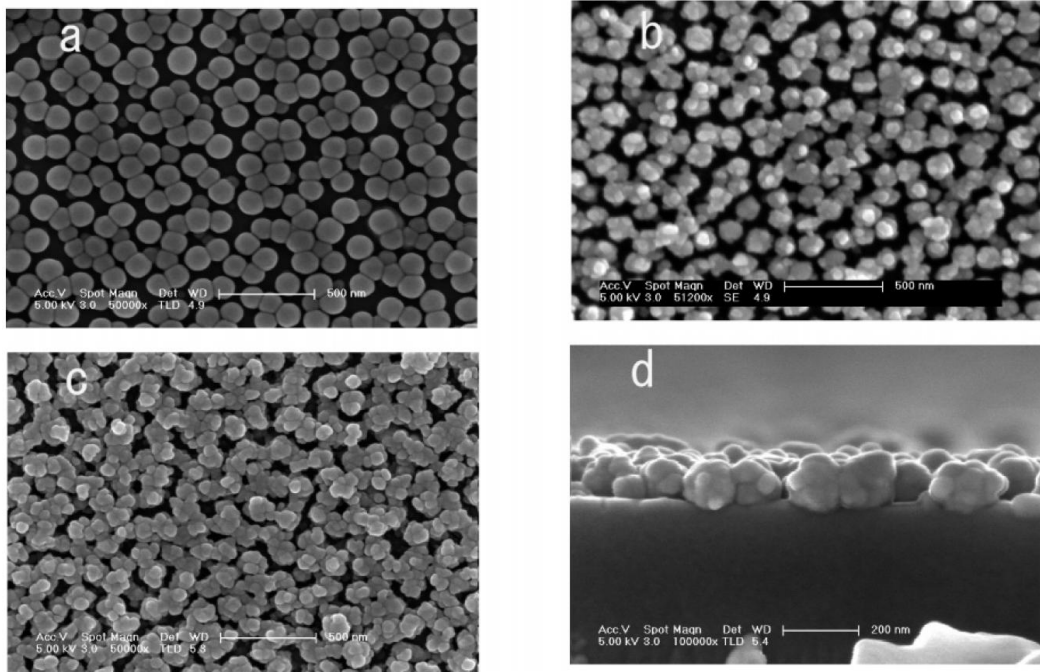


圖 2-25 製程結果 SEM 圖 [17]

- (a) 二氧化矽奈米粒子。(b) 1 mg mL^{-1} 二氧化鈦奈米粒子於二氧化矽奈米粒子。
 (c)(d) 100 mg mL^{-1} 二氧化鈦奈米粒子於二氧化矽奈米粒子。

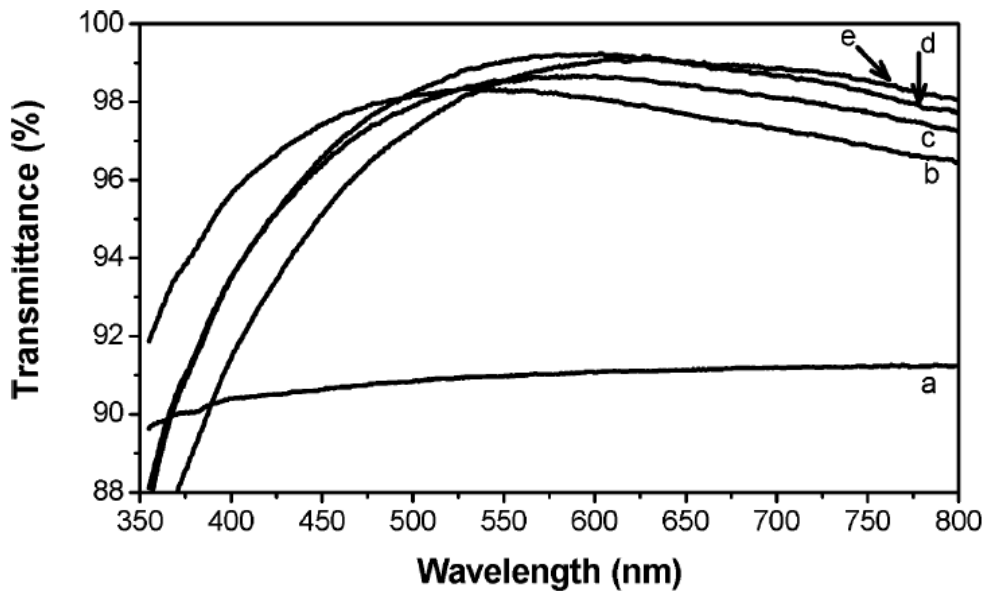


圖 2-26 不同濃度二氧化鈦奈米粒子製程結果之穿透率圖譜 [17]

- (a) 玻璃基板。(b) 二氧化矽奈米粒子。(c) 1 mg mL^{-1} 二氧化鈦奈米粒子。
 (d) 10 mg mL^{-1} 二氧化鈦奈米粒子。(e) 100 mg mL^{-1} 二氧化鈦奈米粒子。

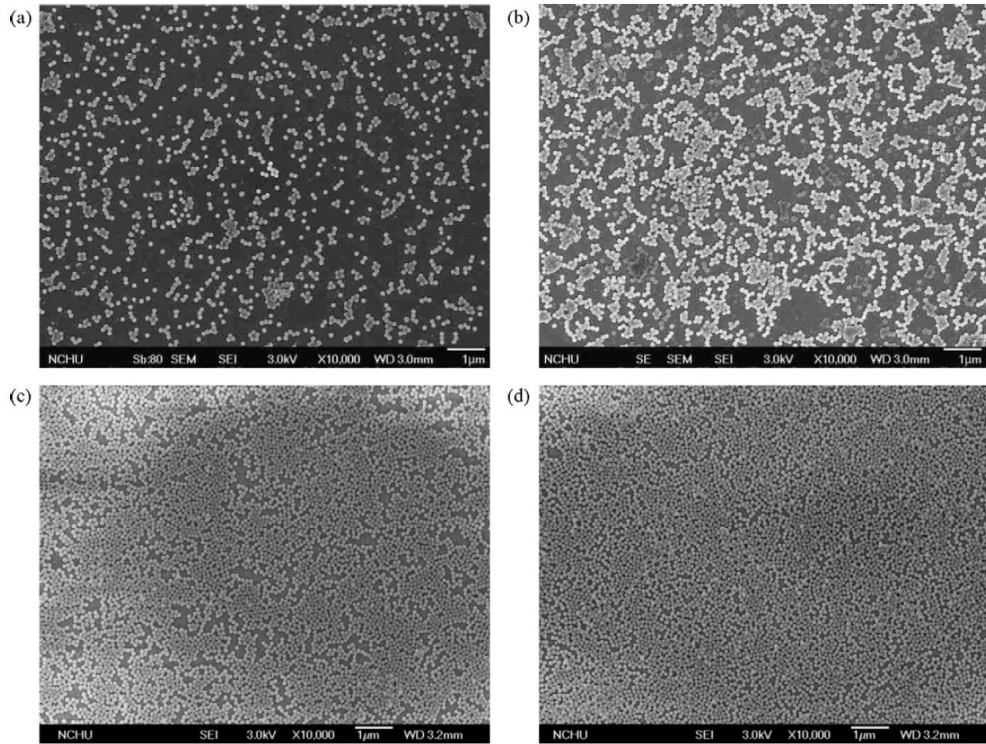


圖 2-27 二氧化矽奈米粒子(120 nm)於各種不同浸泡時間下之 SEM 圖[1]

(a)0 分鐘。(b)15 分鐘。(c)45 分鐘。(d)60 分鐘。

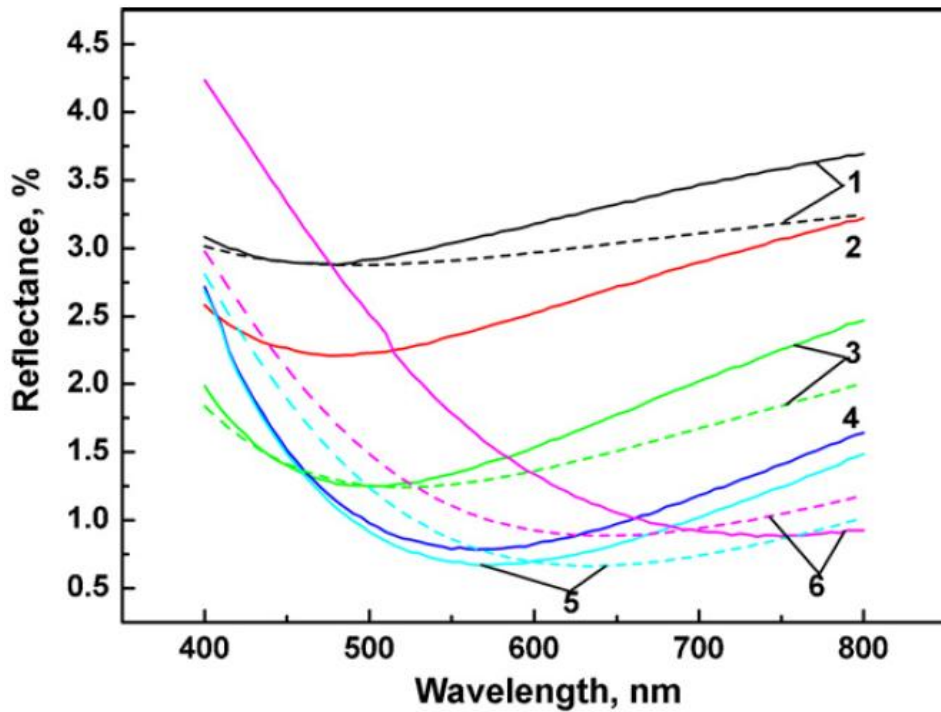


圖 2-28 二氧化矽奈米粒子(120 nm)於各種不同浸泡時間下之反射率圖譜[1]

1：0 分鐘。2：5 分鐘。3：15 分鐘。4：30 分鐘。5：45 分鐘。6：60 分鐘。

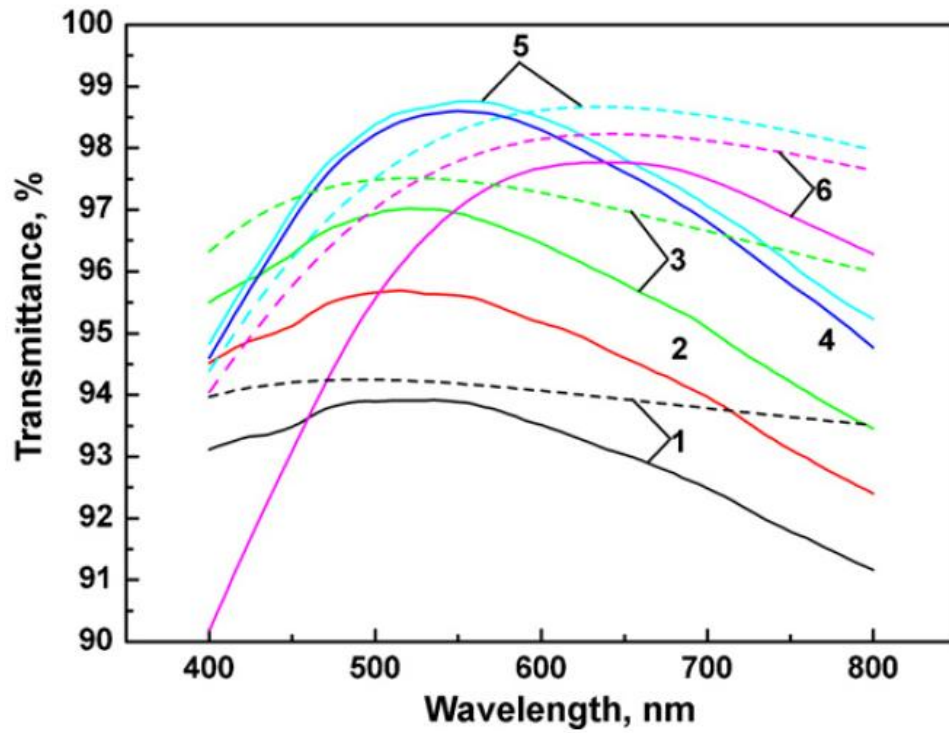


圖 2-29 二氧化矽奈米粒子(120 nm)於各種不同浸泡時間下之穿透率圖譜[1]

1 : 0 分鐘。2 : 5 分鐘。3 : 15 分鐘。4 : 30 分鐘。5 : 45 分鐘。6 : 60 分鐘。



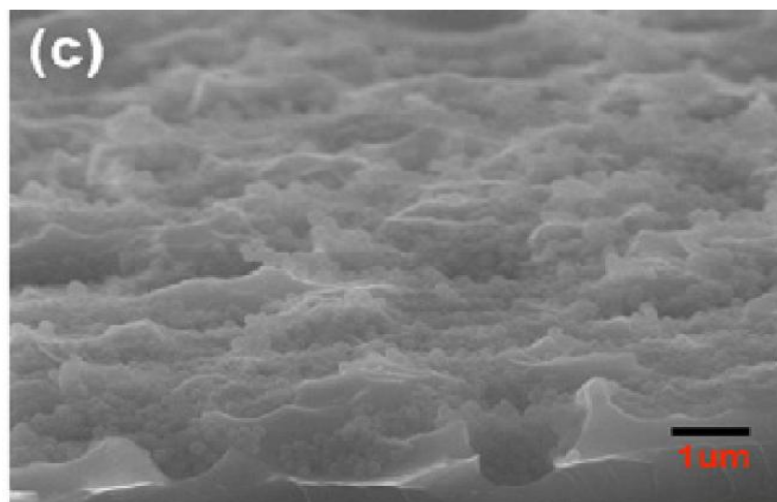
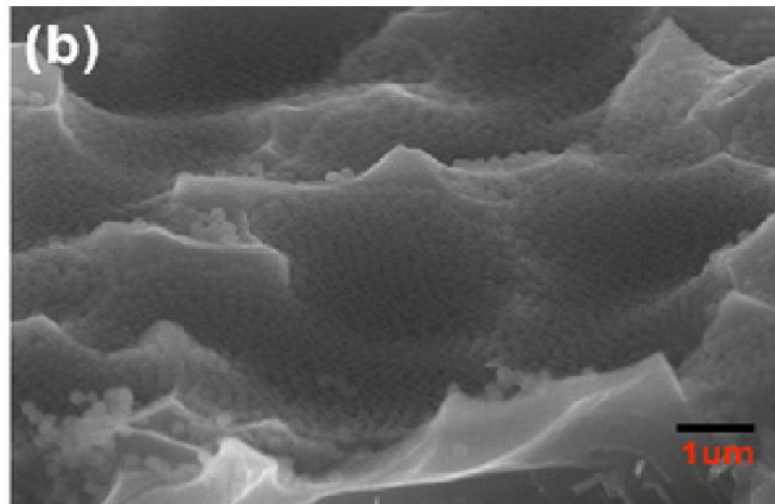
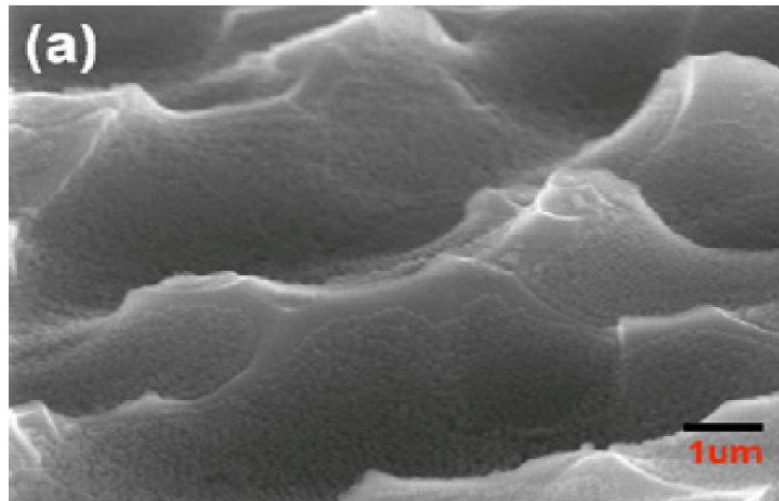


圖 2-30 二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈於多晶矽太陽能電池[2]

(a)直徑 100 nm。(b)直徑 250 nm。(c)直徑 500 nm。

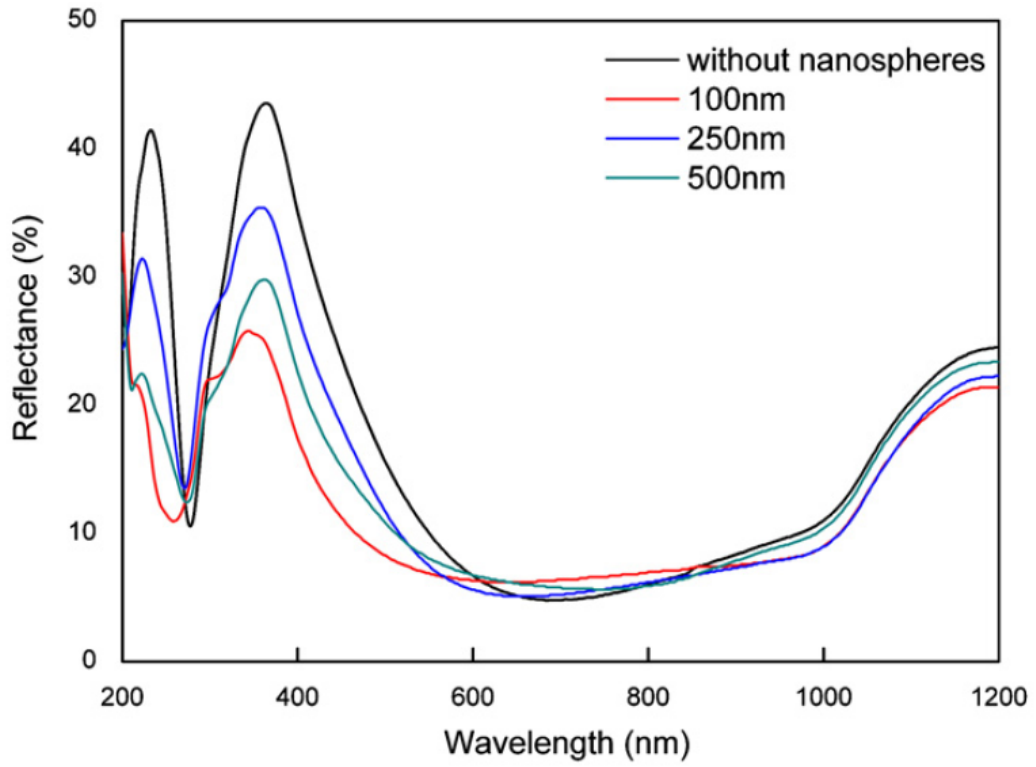


圖 2-31 二氧化矽奈米粒子於多晶矽太陽能電池之反射率比較圖[2]

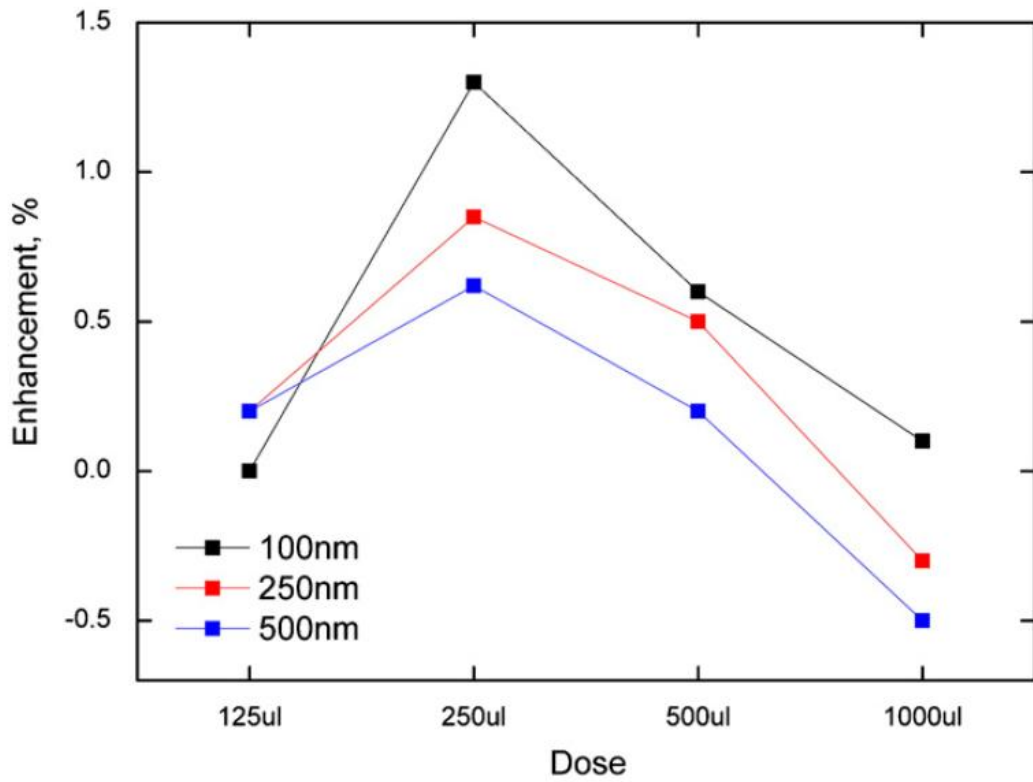


圖 2-32 二氧化矽奈米粒子於多晶矽太陽能電池之效率比較圖[2]

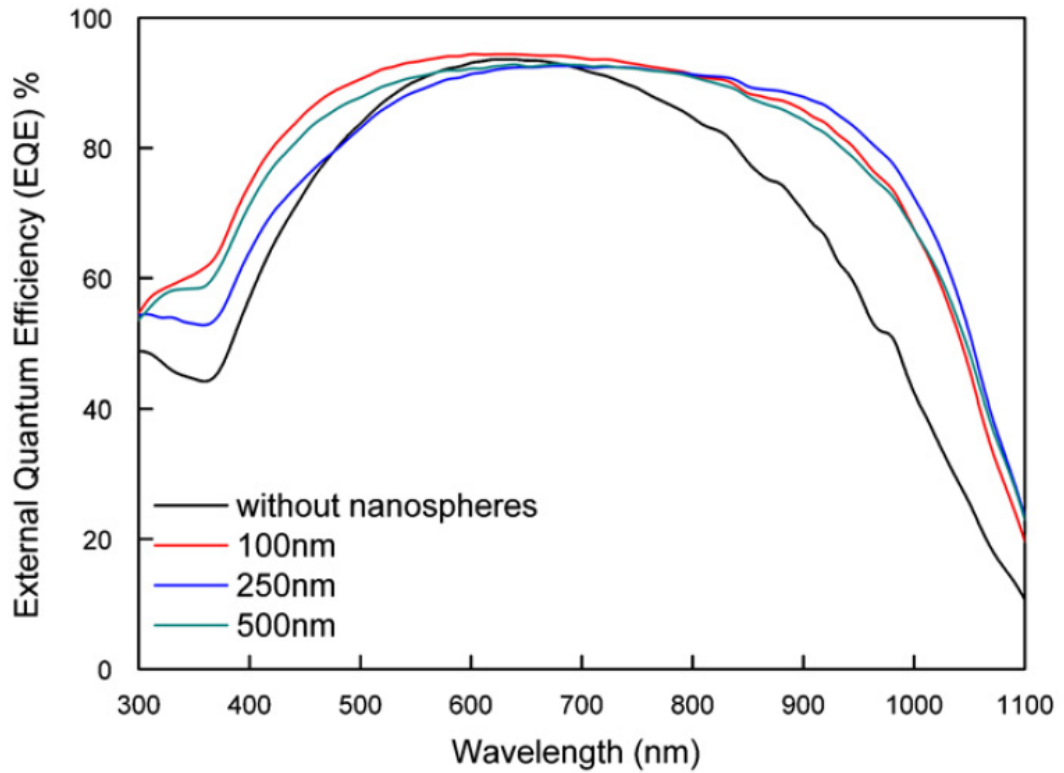


圖 2-33 二氧化矽奈米粒子於多晶矽太陽能電池之量子效率比較圖[2]

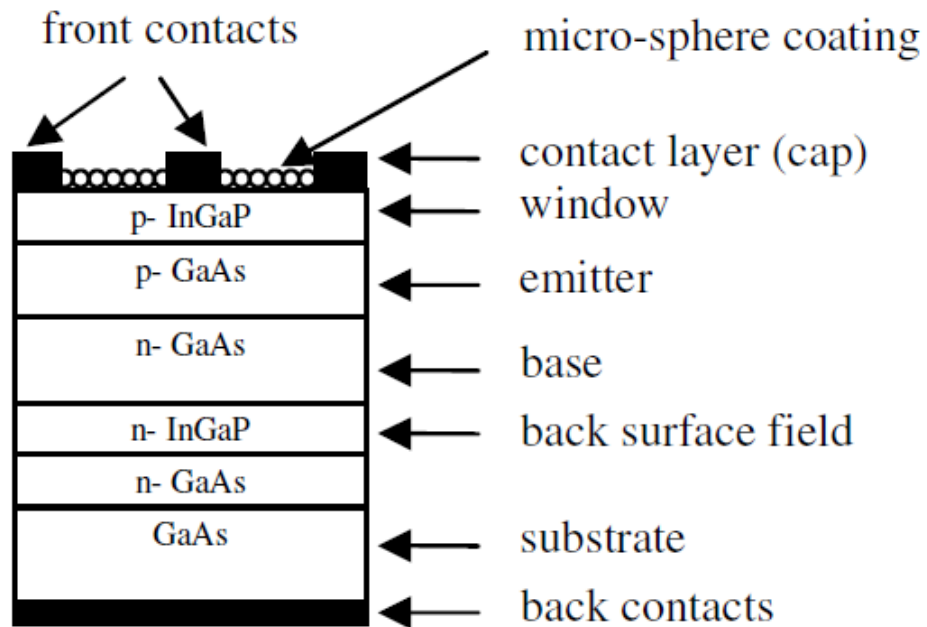


圖 2-34 聚苯乙烯粒子做為砷化鎵太陽能電池之抗反射層示意圖[10]

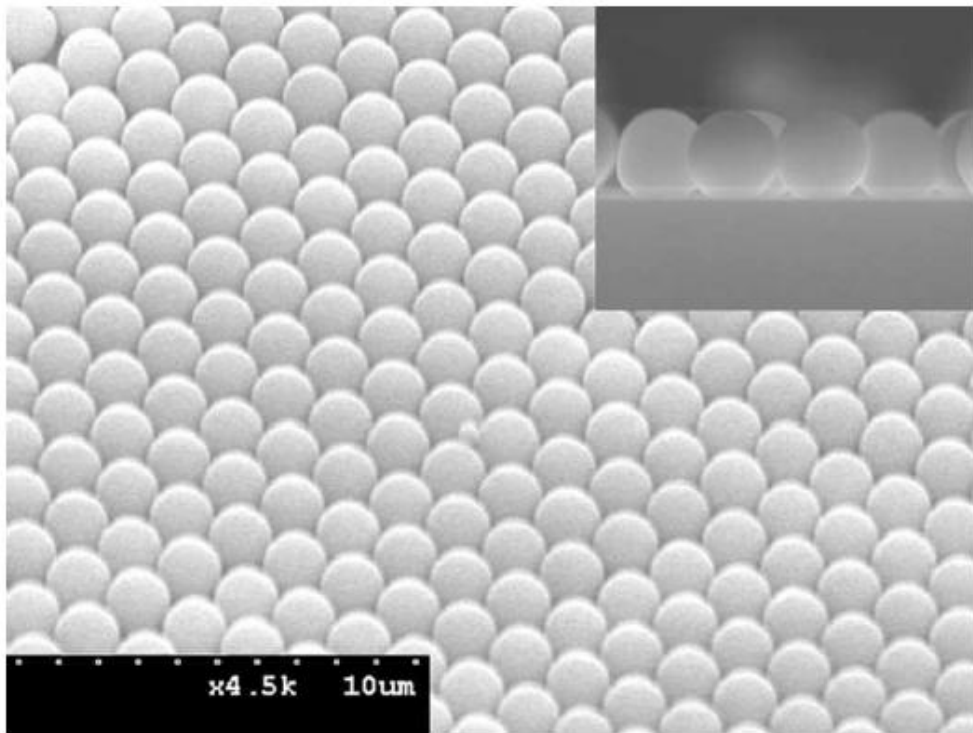


圖 2-35 砷化鎵太陽能電池表面之聚苯乙烯粒子[10]

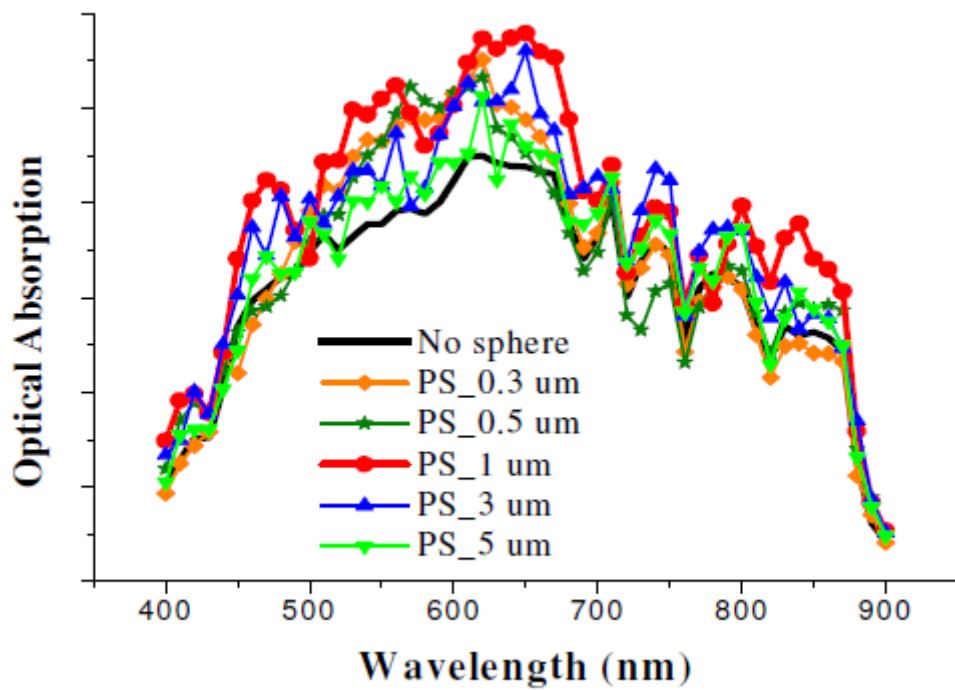


圖 2-36 不同大小聚苯乙烯粒子增加之光學吸收比較圖[10]

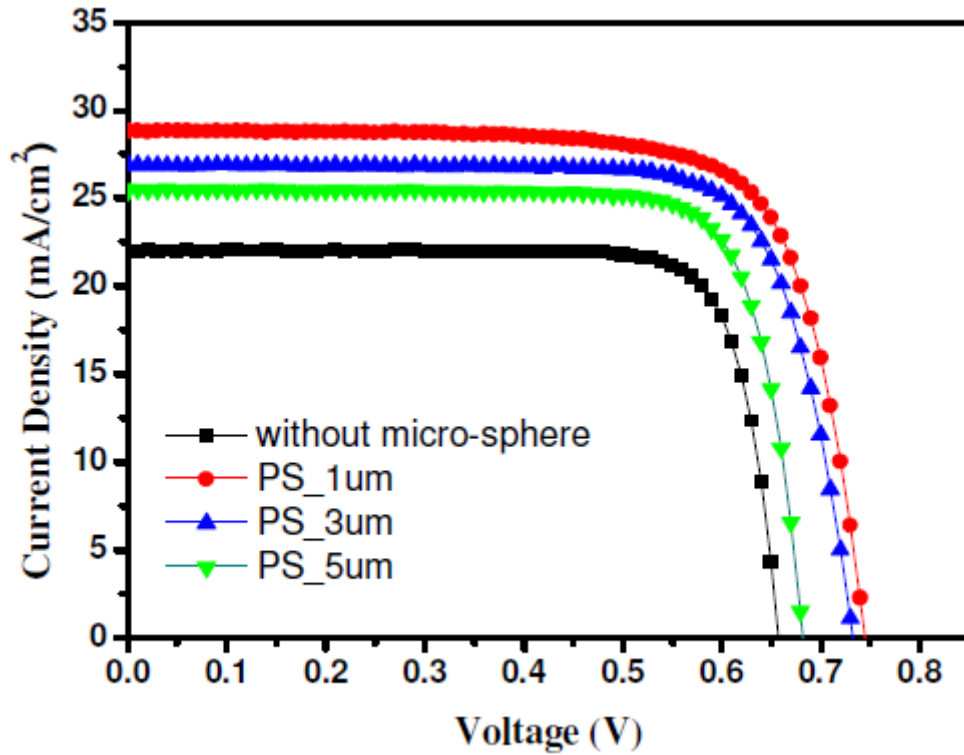


圖 2-37 不同大小聚苯乙烯粒子增加之光電流比較圖[10]

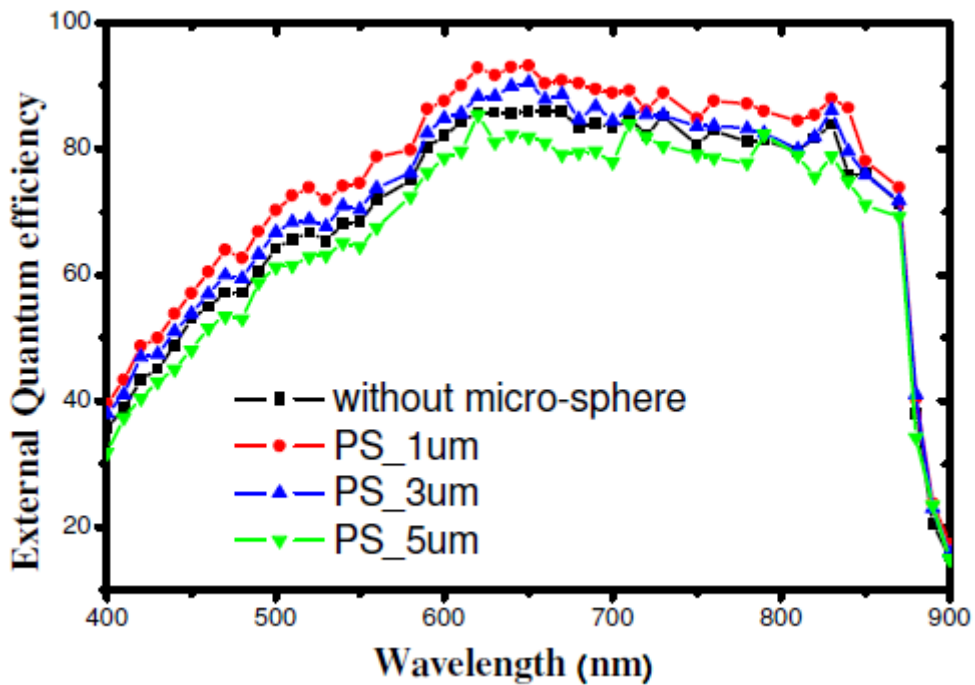


圖 2-38 不同大小聚苯乙烯粒子增加之量子效率比較圖[10]

表 2-1 不同大小聚苯乙烯粒子之效率提升整理表格[10]

Sphere size (μm)	(a) Measurement			(b) Simulation
	Efficiency without microspheres (%)	Efficiency with microspheres (%)	Relative Enhancement(%)	Relative Enhancement (%)
	A	B	$\frac{B-A}{A} \times 100\%$	
0.3	12.10	13.12	8.43	7.3
0.5	11.79	12.57	6.62	7
1	11.67	14.56	25	23.3
3	11.88	13.72	15	14.9
5	11.71	12.56	7	5.7

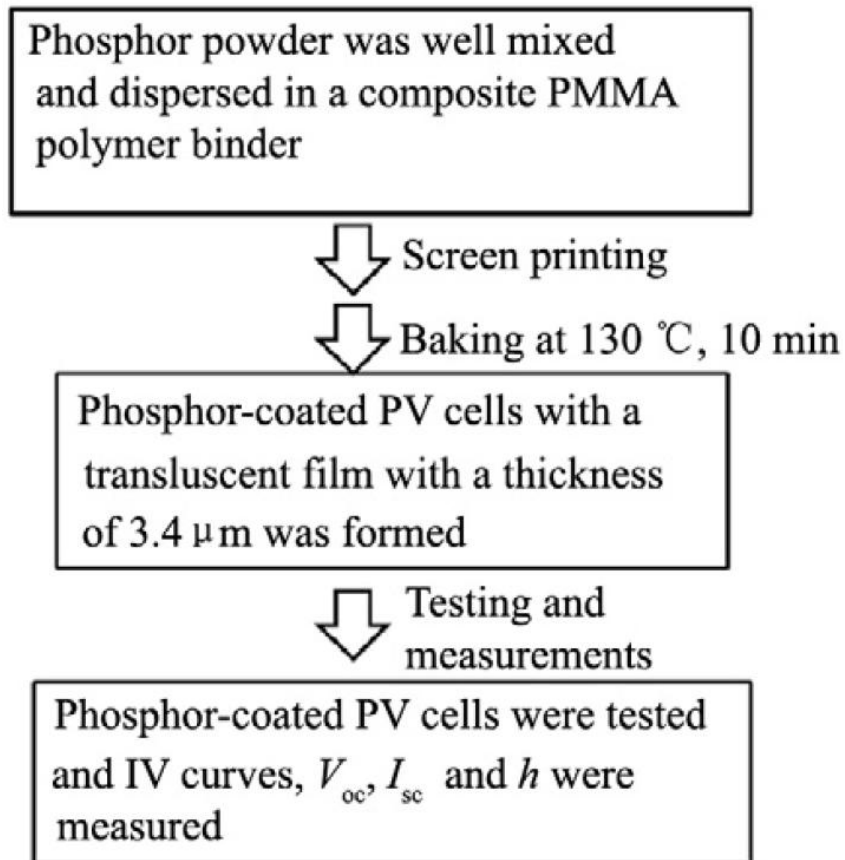


圖 2-39 塗佈螢光粒子流程示意圖[20]

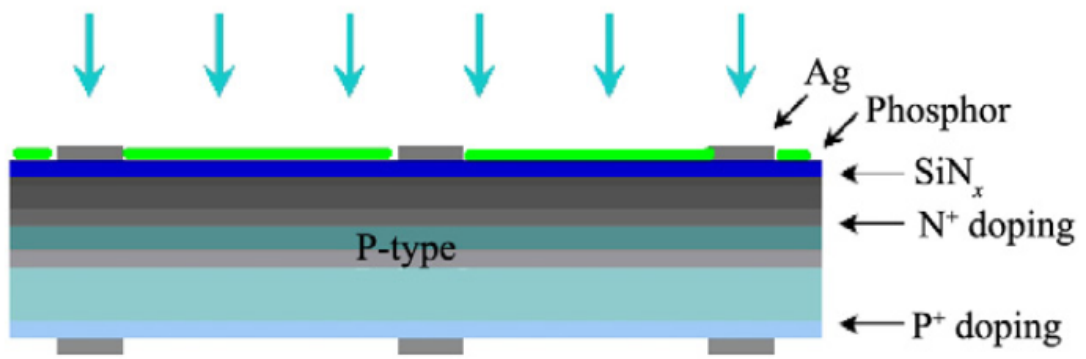


圖 2-40 塗佈有螢光粒子之多晶矽電池片結構[20]

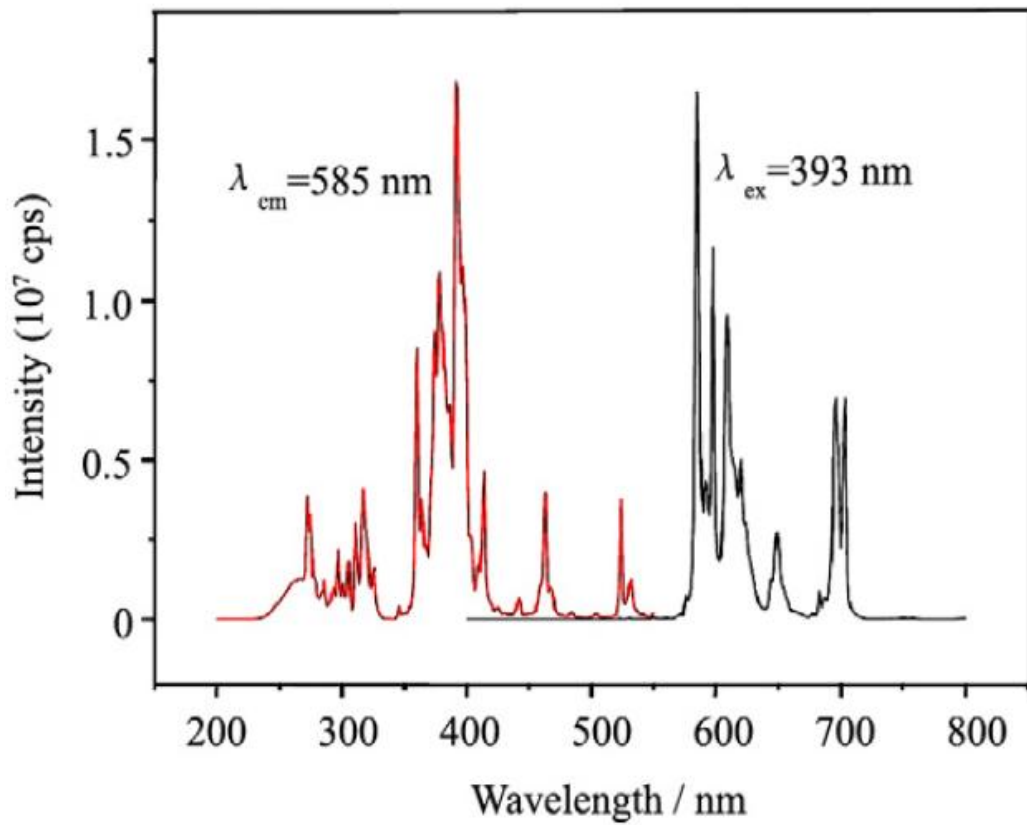


圖 2-41 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粒子之 PLE 及 PL 光譜[20]

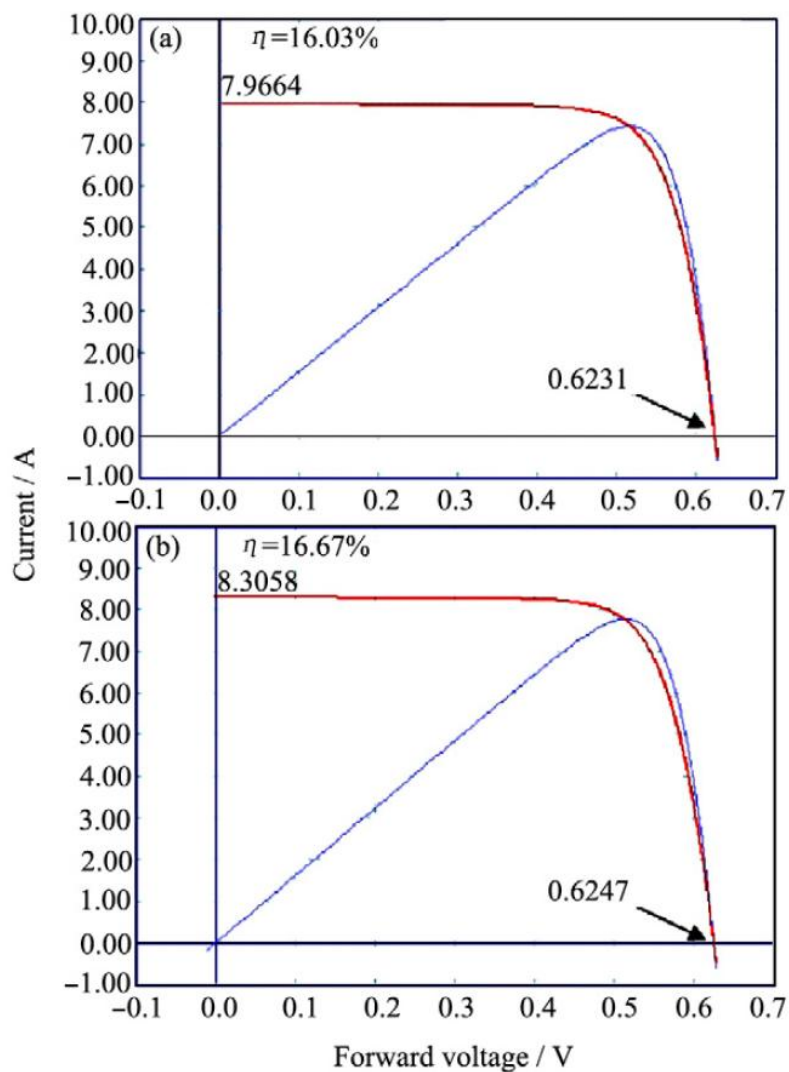


圖 2-42 塗佈有螢光粒子之多晶矽電池片效率改變 [20]

(a) 未塗佈螢光粒子。(b) 塗佈螢光粒子。

表 2-2 重複四十次 $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 螢光粒子塗佈之效率改變 [20]

	$I_{sc}(1)$	$I_{sc}(2)$	ΔI_{sc}	$V_{oc}(1)$	$V_{oc}(2)$	ΔV_{oc}	η_1	η_2	$\Delta \eta (\eta_2 - \eta_1)$
Average	8.10	8.35	0.25	0.63115	0.63200	0.00085	16.52%	17.00%	0.48%
Standard deviation	0.02	0.02		0.0010	0.0010		0.0495	0.0517	

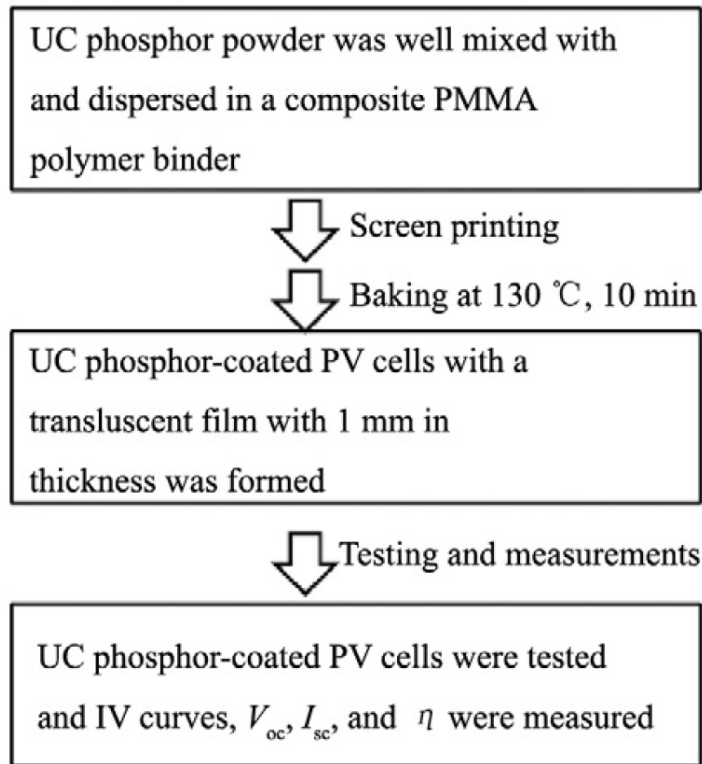


圖 2-43 製程流程示意圖 [21]

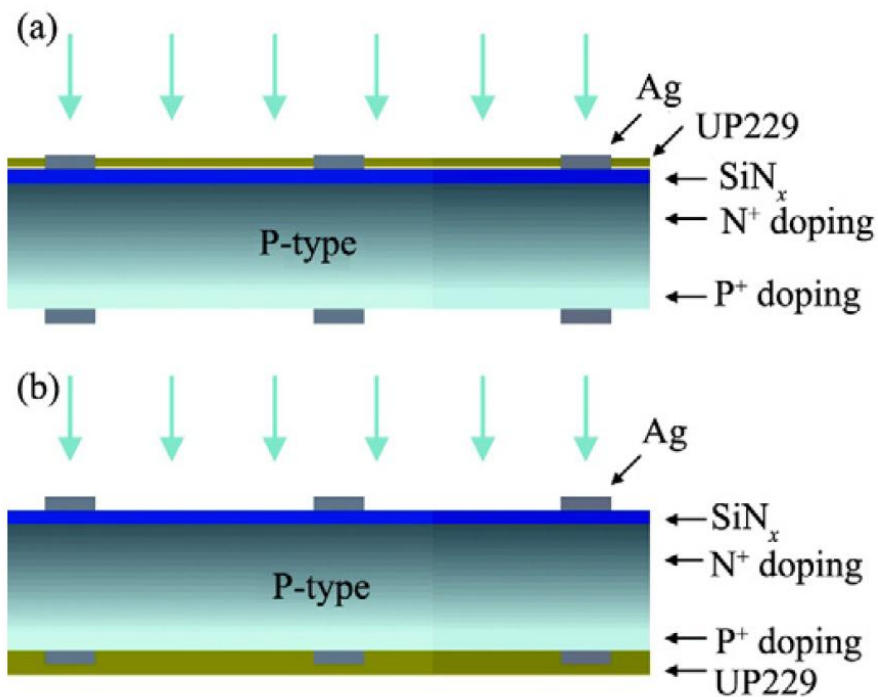


圖 2-44 電池片結構示意圖 [21]

(a) 螢光粒子塗佈於電池片正面。(b) 螢光粒子塗佈於電池片背面。

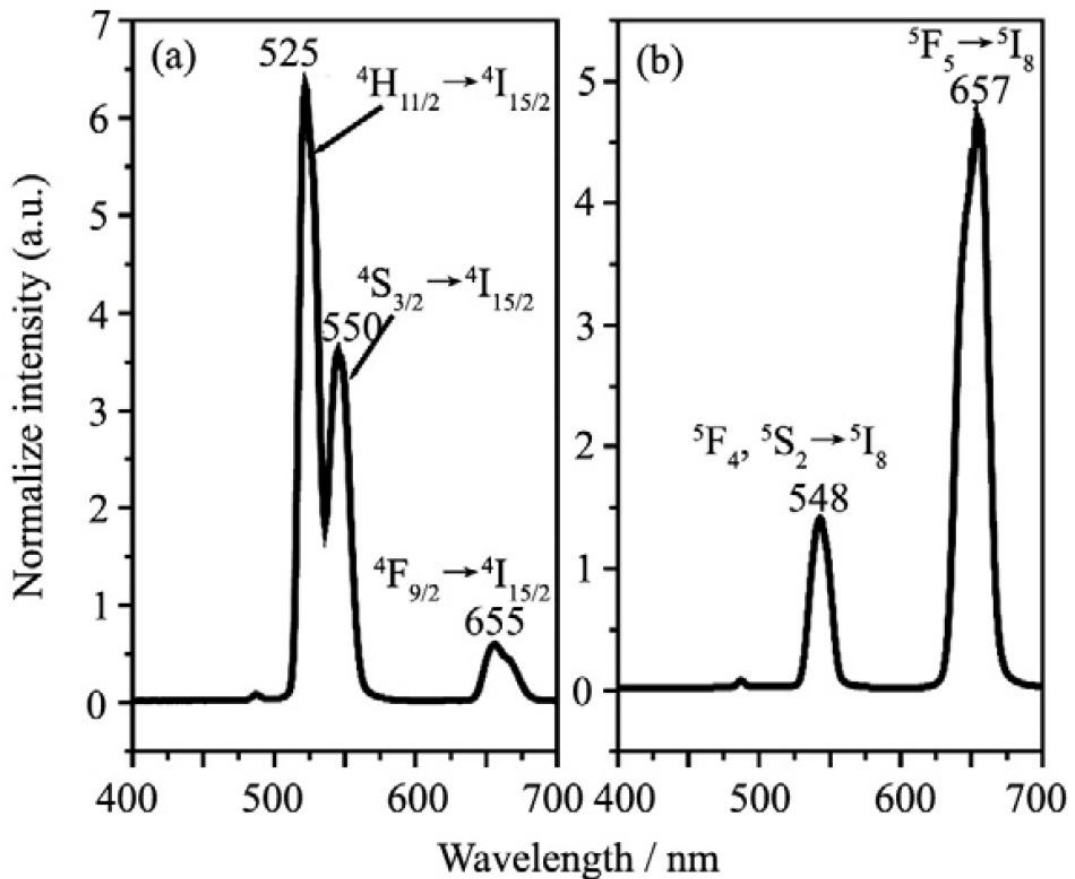


圖 2-45 螢光粒子之 PL 圖譜(以 980 nm 激發) [21]

(a) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb, Er}$ 。 (b) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb, Ho}$ 。

表 2-3 效率量測結果[21]

1 : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb, Ho}$ 。 2、3 : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb, Er}$ 。 4 : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb, Er}$ 於背面。

No.	I_{sc} (bare)	I_{sc} (coated)	ΔI_{sc}	η (bare)	η (coated)	$\Delta\eta$ (increase)
1	8.05	8.18	0.13	16.53	16.78	0.25 (+1.50%)
2	8.04	8.19	0.15	16.52	16.81	0.29 (+1.76%)
3	8.06	8.21	0.15	16.53	16.80	0.27 (+1.63%)
4	8.13	8.31	0.18	16.23	16.67	0.44 (+2.71%)

* Phosphor coated on front-side (No. 1-3) and back-side (No. 4) of cells

參考文獻

- [1] B.T. Liu, W.D. Yeh, Antireflective surface fabricated from colloidal silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 356(2010)145.
- [2] C.K. Huang, H.H. Lin, J.Y. Chen, K.W. Sun, W.L. Chang, Efficiency enhancement of the poly-silicon solar cell using self-assembled dielectric nanoparticles, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 95(2011)2540.
- [3] K.R. Catchpole, A. Polman, Plasmonic solar cells, *Optics Express*. 16(2008)21793.
- [4] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [5] 邱國斌、蔡定平著, “金屬表面電漿簡介”, *物理雙月刊* (廿八卷二期) (2006).
- [6] K.R. Catchpole, A. Polman, Design principles for particle plasmon enhanced solar cells, *Applied Physics Letters*. 93(2008)191113.
- [7] S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke and M.A. Green, Surface plasmon enhanced silicon solar cells, *Journal Of Applied Physics*. 101(2007)093105.
- [8] 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(2009)10195.
- [9] 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(2010)073111.
- [10] T.H. Chang, P.H. Wu, S.H. Chen, C.H. Chan, C.C. Lee, C.C. Chen and Y.K. Su, Efficiency enhancement in GaAs solar cells using self-assembled microspheres, *Optics Express*. 17(2009)6519.
- [11] C.P. Chen, P.H. Lin, L.Y. Chen, M.Y. Ke, Y.W. Cheng, and J.J. Huang, Nanoparticle-coated n-ZnO/p-Si photodiodes with improved photoresponsivities and acceptance angles for potential solar cell applications, *Nanotechnology*. 20(2009)245204.
- [12] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal Of Colloid And Interface Science*. 26(1968)62.
- [13] H.A. Macleod, *Thin Film Optical Filters*, vol. 3, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Pub, 2001.
- [14] R.K. Iler, Multilayers of colloidal particles, *Journal Of Colloid And Interface Science*. 21(1966)569.
- [15] D. Lee, M.F. Rubner, R.E. Cohen, All-nanoparticle thin-film coatings, *Nano Letters*. 6(2006)2305.
- [16] H. Hattori, Anti-reflection surface with particle coating deposited by electrostatic attraction, *Advanced Materials*. 13(2001)51.
- [17] X.T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, Selfcleaning particle coating with antireflection properties, *Chemistry Of Materials*. 17(2005)696.

- [18] Y. Lalatonne, J. Richardi, M.P. Pileni, Van der Waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals, *Nature Materials*. 3(2004)121.
- [19] D.C. Yu, S. Ye, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, J.R. Qiu, J. Wang, L. Wondraczek, Efficient near-infrared downconversion in $\text{GdVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for enhancing the photo-response of solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 95(2011)1590.
- [20] Y.C. Chen, W.Y. Huang, T.M. Chen, Enhancing the performance of photovoltaic cells by using down-converting $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Journal Of Rare Earths*. 29(2011)907.
- [21] Y.C. Chen, T.M. Chen, Improvement of conversion efficiency of silicon solar cells using up-conversion molybdate $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb},\text{R}$ (R=Er, Ho) phosphors, *Journal Of Rare Earths*. 29(2011)723.
- [22] F. Lahoz, C. Pérez-Rodríguez, S.E. Hernández, I.R. Martín, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, Upconversion mechanisms in rare-earth doped glasses to improve the efficiency of silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 95(2011)1671.



三、 實驗過程

本論文第一部分實驗主要分為兩個方向：(1)將二氧化矽奈米粒子塗佈至具有表面粗糙化以及 80 nm 單層膜氮化矽的單晶矽太陽能電池，觀察表面結構以及量測抗反射效果。(2)利用理論計算軟體 Rsoft CAD Layout DiffractMOD 進行單層二氧化矽奈米粒子以及聚苯乙烯奈米粒子的反射率模擬。

第二部分研究則為利用旋轉塗佈法進行螢光粒子的塗佈以提升單晶矽太陽能電池之光轉換效率。本論文實驗皆以快速、簡單且低成本的方式完成，並期有朝一日可應用至太陽能產業。

3-1 二氧化矽奈米粒子抗反射層塗佈

本部分主要分為兩種方法進行，一是以浸泡方式來進行二氧化矽奈米粒子塗佈 [1]，另一方法則是以 spin coater 來進行二氧化矽奈米粒子塗佈。

3-1.1 浸泡法

本論文所使用的二氧化矽奈米粒子水溶液是向Golden Innovation Corp. 所購買的商業化100 nm二氧化矽奈米粒子懸浮水溶液(圖3-1)。其是將二氧化矽奈米粒子以：35 (EG)/35 (ethanol)/30 (DI water)的體積混合比製造出10 wt%的二氧化矽奈米粒子懸浮水溶液。而我們使用的電池片則是工研院所提供的單晶矽太陽能電池(圖3-2)。此電池片是先將p型矽晶圓以KOH蝕刻進行表面粗糙化。接下來則是在爐管中利用POCl₃擴散

至已有表面粗糙化的p型矽晶圓中製造出200 nm的n型矽晶圓，以完成p-n接面。完成了p-n接面之後則是利用PECVD在表面成長一層80 nm的SiN_x做為抗反射層。然後再利用網印的方式完成表面及背面電極。最後則是利用532 nm Nd:YAG laser將電池片切割至適當大小。

我們首先將電池片以丙酮去除表面沾附的微小粒子，接著再以DI water沖去表面殘留的丙酮，最後放置在已先預熱至85°C的hot plate上烘乾。確定電池片的表面是潔淨的之後，我們將電池片浸泡入兩種不同的高分子界面活性劑中。首先浸入的是0.2 wt%的Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)水溶液(以下簡稱為PDDA)。我們將電池片在PDDA中靜置1分鐘，1分鐘過後再將電池片取出以DI water潤洗。接著再將潤洗過的電池片，浸入第二種高分子界面活性劑，0.2 wt%的Poly(styrene sulfonic acid) sodium salt水溶液(以下簡稱為PSS)，同樣的也是靜置1分鐘，此部分實驗流程如圖3-3所示。最後我們將會得到塗佈有11層高分子界面活性劑的單晶矽太陽能電池片，如圖3-4所示。接著進行的是二氧化矽奈米粒子的塗佈動作。我們將商業化二氧化矽奈米粒子水溶液取出2000 µl並稀釋在100 ml的DI water中，稀釋過後的奈米粒子水溶液將會輔以超音波震盪15分鐘確保其分散性。震盪完畢之後再將塗佈好高分子界面活性劑的電池片靜置在二氧化矽奈米粒子水溶液中30~110分鐘。浸泡完畢之後，將電池片取出並以hot plate於85°C烘乾五分鐘以去除剩餘水分及界面活性劑。

3-1.2 旋轉塗佈法

同樣的將單晶矽太陽能電池片以丙酮、DI water 潔淨以及烘乾。與浸泡法不同的是，此方法塗佈高分子界面活性劑以及二氧化矽奈米粒子都是使用 spin coater。圖 3-5 是本試驗室所購買的高規格 spin coater。此機台可以控制旋轉塗佈時間、旋轉加速度以及轉速。此外，這個機台的轉速範圍可以從低轉速 50 轉至高轉速 6000 轉，因此在使用上提供了更多元化的方向。

首先我們將清潔好的電池片放置在 spin coater 載台上，打開抽氣幫浦以維持負壓吸住電池片。接著我們將 0.4 wt% 的 PDPA 水溶液滴在電池片上，滴上之後等候 1 分鐘。等候完成之後，隨即開始旋轉塗佈的步驟。旋轉塗佈完畢之後我們再等待 1 分鐘，等待完畢之後再滴上 0.4 wt% 的 PSS 水溶液。重複以上步驟至電池片表面上總共有 5 層高分子層即完成高分子界面活性劑的塗佈，如圖 3-6 所示。在二氧化矽奈米粒子的塗佈過程中，我們取出 500 μ l 二氧化矽奈米粒子溶液滴在電池片上，並等待 5~10 分鐘。等待完畢之後再進行旋轉塗佈的動作。旋轉塗佈的時間以及最終轉速分別為： 30~480 秒、3500~4500 轉。當旋轉塗佈結束時，我們將電池片取下放入烘箱中以 200°C 烘烤 15 分鐘以移除剩餘的水分與界面活性劑。

3-2 理論模擬計算

此部分為本論文第一部分的理論模擬計算。在這個部分，我們將會利用 Rsoft CAD Layout DiffractMOD 進行模組建立以及計算反射率圖譜。其中包含了： (1)單層二氧

化矽奈米粒子。(2)單層聚苯乙烯奈米粒子。RCWA 理論模擬計算所使用的 harmonics 為 5、grid size 為 0.01、step 則為 0.001。

3-2.1 單層二氧化矽奈米粒子

首先我們利用 DiffractMOD 的 3D layout 功能繪製出一個立方體矽晶圓。接著我們以堆積木的方式，利用長、寬、高皆只有數 nm 的矽晶圓堆疊出表面的粗糙化結構，其結果如圖 3-7 所示。再來，我們同樣的利用長、寬、高只有數 nm 的氮化矽堆疊出表面的 80 nm 單層膜氮化矽，結果如圖 3-8 所示。最後，我們再將直徑 100 nm 的二氧化矽奈米粒子一顆一顆的堆疊上去，結果就如同圖 3-9 所示，為一個具有表面粗糙化、80 nm 單層膜氮化矽以及二氧化矽奈米粒子的矽晶圓。我們將以這個模組為基本單位，進行 x、y 兩方向的無限延伸來達到模擬真實電池片表面。



3-2.2 單層聚苯乙烯奈米粒子

如同上一個部分所採用的方式，對於單層聚苯乙烯奈米粒子的模擬，我們一樣使用堆積木的方式來建構模組，其結果如圖 3-10 所示。同樣的，我們將以這個模組為基本單位，進行 x、y 兩方向的無限延伸來達到模擬真實電池片表面。

3-3 以螢光粒子提升單晶矽太陽能電池效率

此部份我們利用 3-1.2 所研發出來的技術來進行螢光粒子的塗佈。我們所使用的螢光粒子為國立交通大學應用化學系陳登銘老師實驗室所提供之 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子，其直徑大小約為 1~5 μm ，量子效率約為 75%，而吸收與放射光譜則如圖 3-11 所示。首先我們將 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子請廠商高達光以二氧化矽包覆，增加其在乙醇溶液中的分散性，二氧化矽的厚度為數十至數百奈米。本部分實驗所使用的 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子溶液濃度為 0.1、0.05 以及 0.01 wt%，體積則為 200 μl 。

3-4 實驗藥品與設備

1. Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)

分子式： $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl})_x$

分子量：161.674

沸點：100°C

供應商：友和貿易股份有限公司

2. Poly(styrene sulfonic acid) sodium salt

分子式： $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{S}^-\text{Na}^+)_x$

分子量：206.196

沸點：100°C

供應商：友和貿易股份有限公司

3. $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子 (國立交通大學應用化學系陳登銘老師實驗室)

直徑：1~5 μm

量子效率：~75%

PLE：400 nm

PL：500 nm

4. 掃描式電子顯微鏡，提供電子顯微鏡觀察，交通大學奈米科技中心



5. 電子束微影系統 (Electron Beam System , ELS-7500EX ELS , Elionix Corp.) , 提供電子顯微鏡觀察 , 交通大學奈米科技中心
6. U4100 , 量測電池片反射率 , HITACHI , 交通大學奈米科技中心
7. 旋轉塗佈機(Spin coater)
8. 加熱板(Hot plate)
9. 烘箱
10. 超音波震盪器





圖 3-1 商業化二氧化矽奈米粒子水溶液



圖 3-2 工研院所提供的單晶矽太陽能電池片

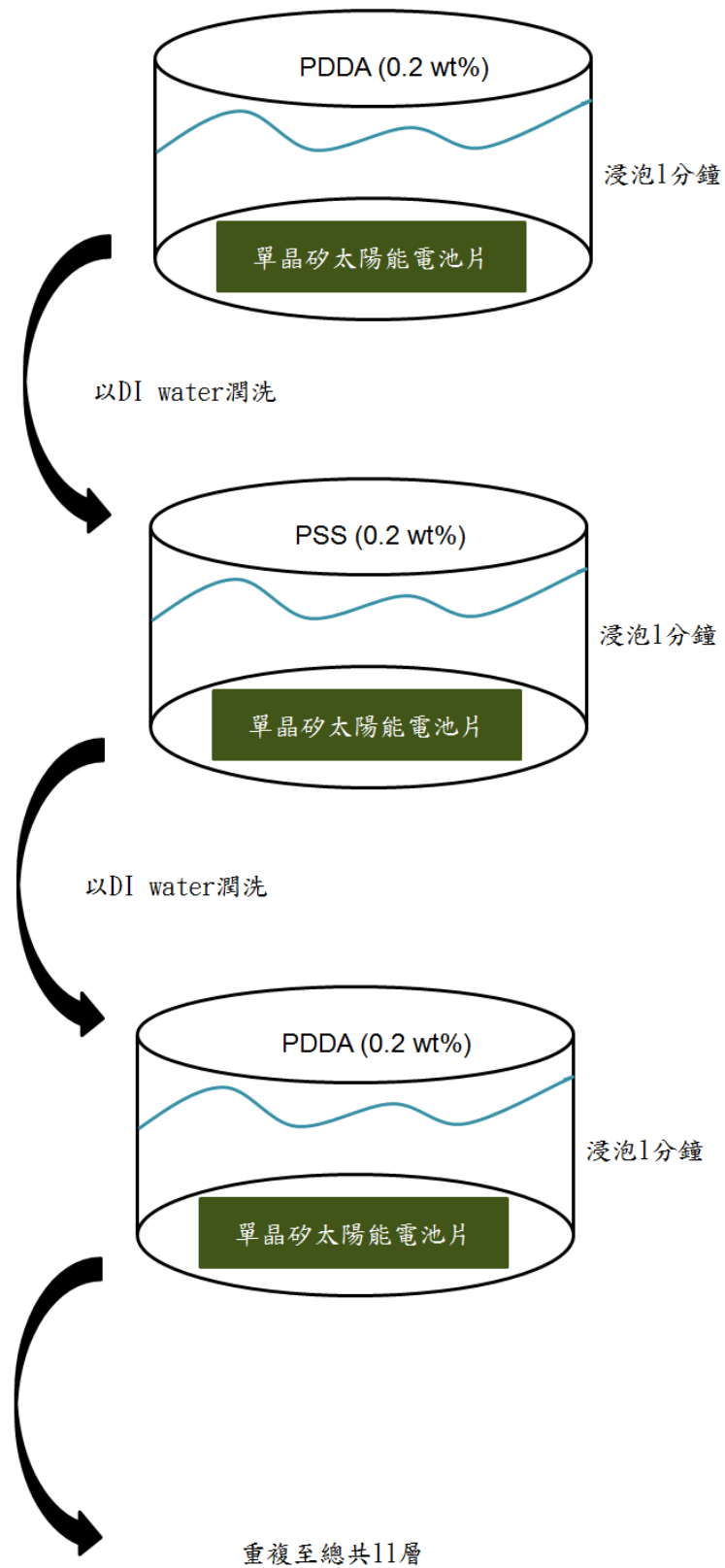


圖 3-3 高分子界面活性劑浸泡流程圖

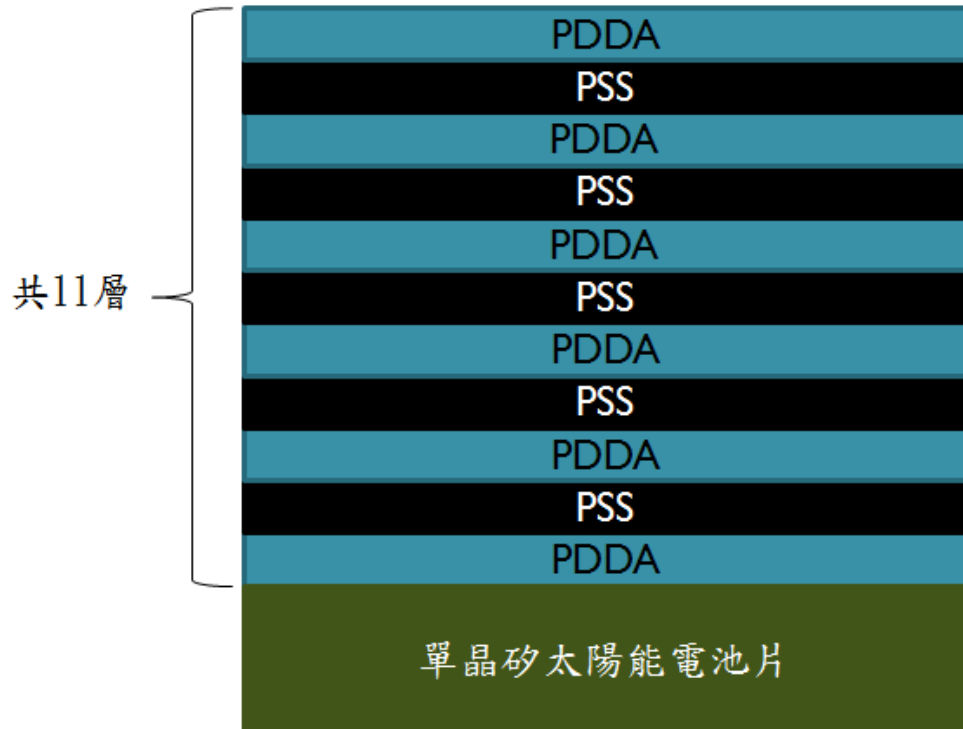


圖 3-4 完成十一層界面活性劑塗佈的電池片示意圖



圖 3-5 spin coater



圖 3-6 完成五層界面活性劑塗佈的電池片示意圖

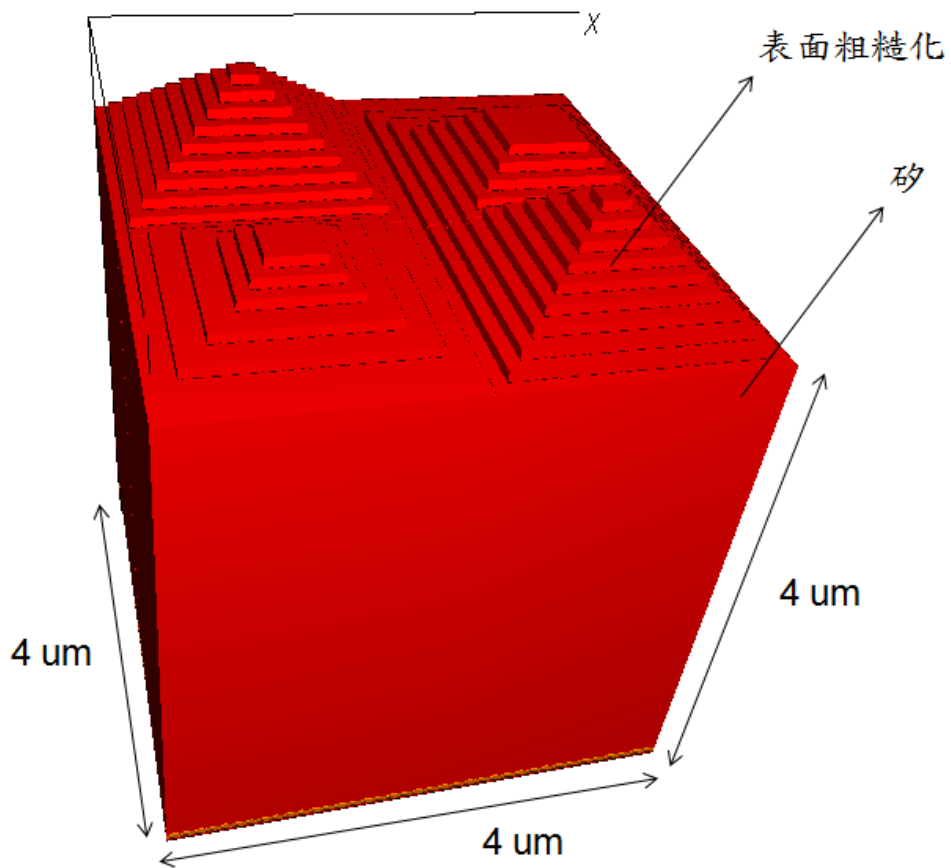


圖 3-7 推疊而成的表面粗糙化

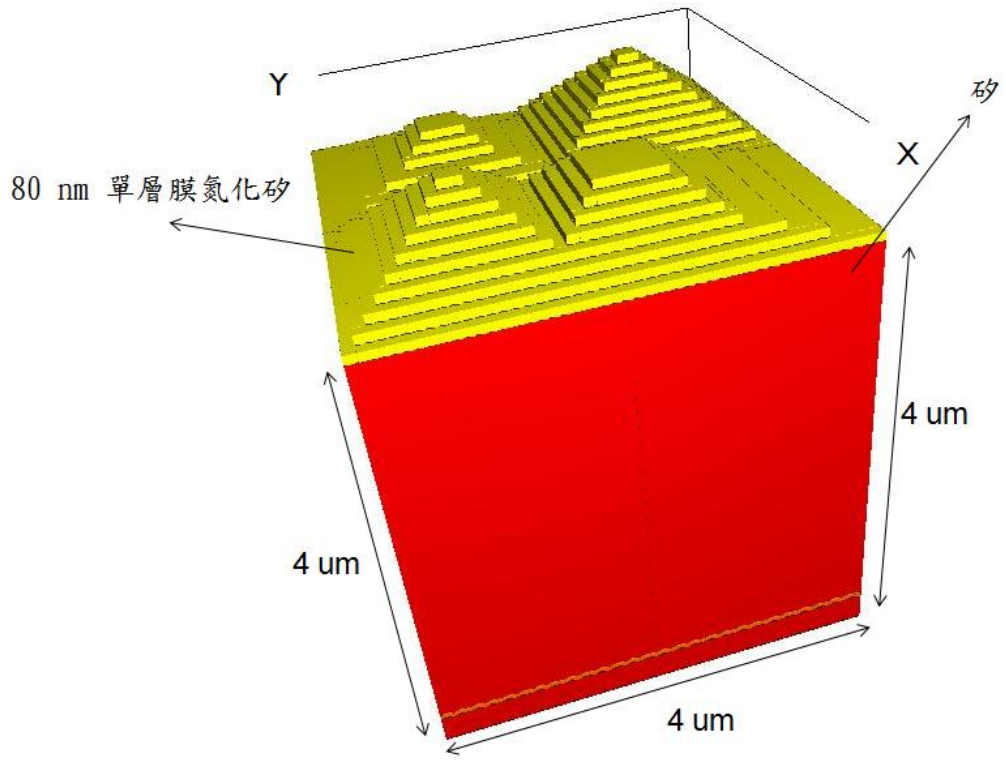


圖 3-8 堆疊而成的 80 nm 單層膜氮化矽

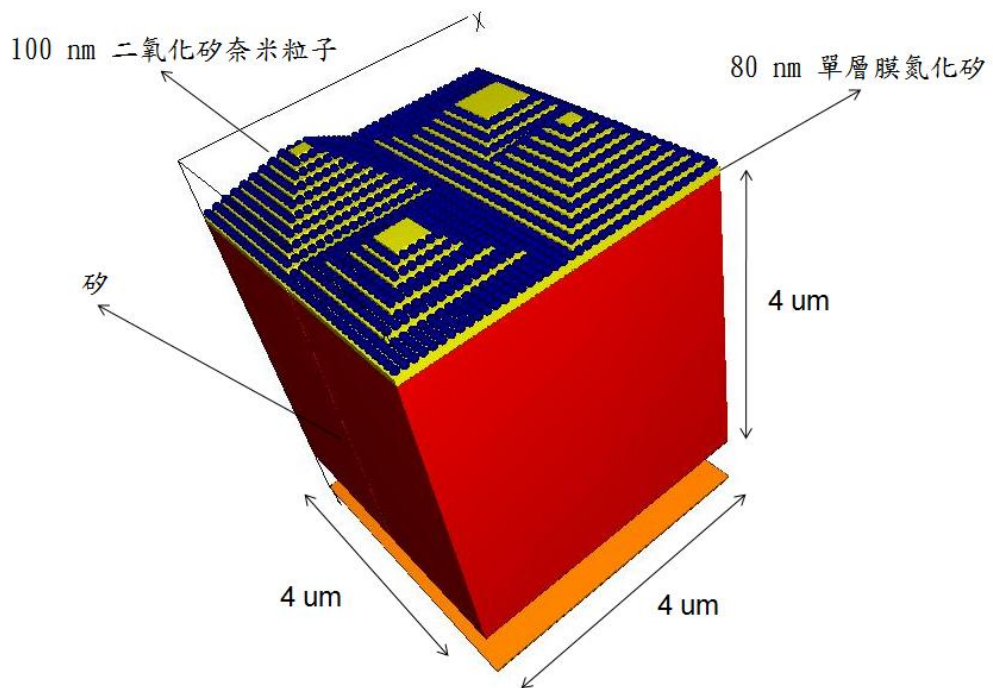


圖 3-9 具表面粗糙化、80 nm 單層膜氮化矽以及二氧化矽奈米粒子的矽晶圓

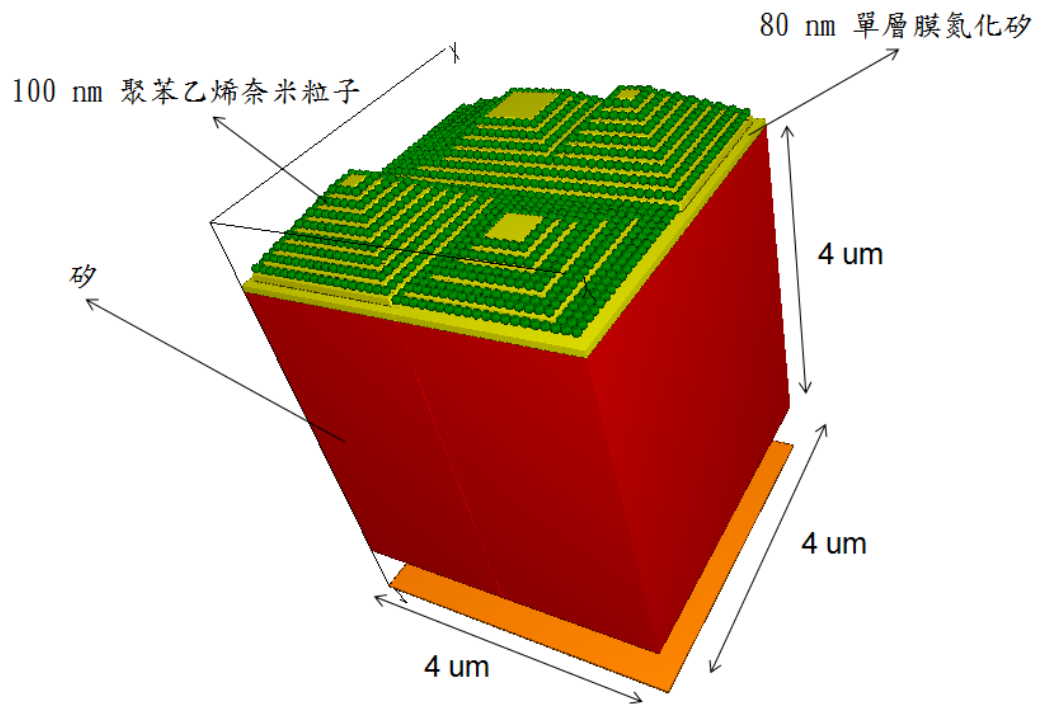


圖 3-10 具表面粗糙化、80 nm 單層膜氮化矽以及聚苯乙烯奈米粒子的矽晶圓

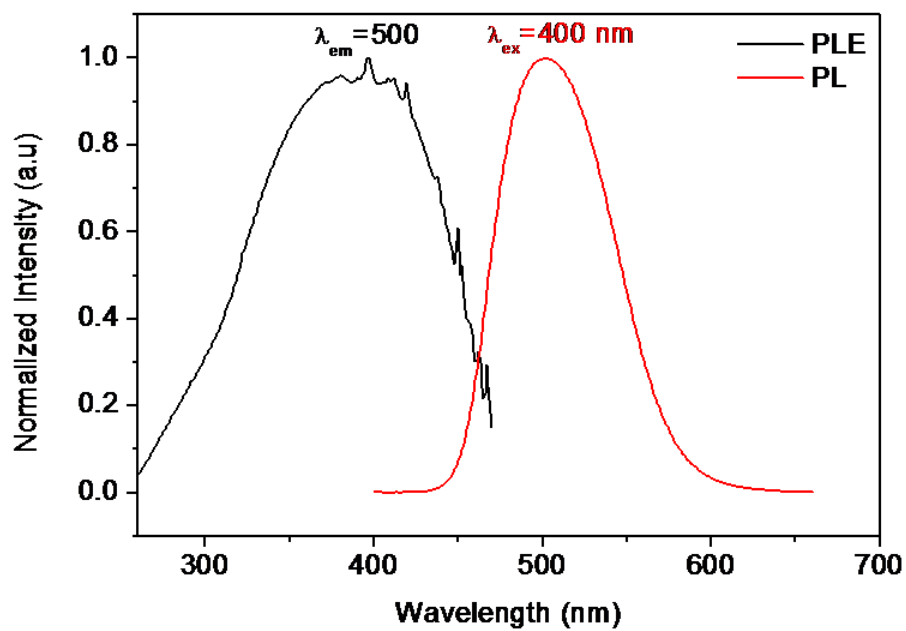


圖 3-11 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子

四、 結果與討論

4-1 浸泡法在不同浸泡時間下所形成的二氧化矽奈米粒子

在本篇論文中我們使用的第一個方法是利用浸泡法在單晶矽太陽能電池片上製做二氧化矽奈米粒子抗反射層，在靜置的過程中，須要確保幾個因素的穩定以達到每次使用浸泡法都有一定的再現性：(1)奈米粒子劑量。(2)電池片表面界面活性劑層均勻性。(3)奈米粒子水溶液分散性。

本方法是利用浸泡高分子界面活性劑的方式來塗佈界面活性劑層，共達十一層；接著再將電池片浸泡在以 DI water 稀釋過的二氧化矽奈米粒子水溶液中，靜置完畢後再用 hot plate 以 85°C 烘去殘留水份及界面活性劑。圖 4-1 為觀察浸泡奈米粒子水溶液 30 分鐘以及 110 分鐘的 SEM 圖。可以發現到浸泡 30 分鐘的樣本，其表面上吸附的二氧化矽奈米粒子相當不均勻，可能的原因是浸泡時間不夠久、界面活性劑層均勻性不佳或是二氧化矽奈米粒子水溶液分散性不佳。從 110 分鐘的 SEM 圖中可以看出，二氧化矽奈米粒子大量的附著在電池片上，但是這與我們實驗目標的單層二氧化矽奈米粒子不同。在電池片的金字塔粗糙化結構上我們可以發現，有些金字塔頂覆蓋稀疏，有些金字塔頂覆蓋密集。我們猜想是因為高分子界面活性劑層的塗佈不均勻或者是二氧化矽奈米粒子水溶液分散性不佳所導致。

4-2 不同高分子界面活性劑層塗佈法下所形成的二氧化矽奈米粒子層

因此我們嘗試了利用 spin coater 來進行高分子界面活性劑的塗佈。首先我們滴上 0.2 wt% 的 PDDA，等待 1 分鐘後，使用表 4-1 的參數進行旋轉塗佈。同樣的，我們在旋轉塗佈完畢之後也等待 1 分鐘，等待完畢之後才進行下一層高分子界面活性劑層的塗佈。完成共 11 層高分子界面活性劑層之後，再將電池片浸泡至二氧化矽奈米粒子水溶液中 110 分鐘，靜置完畢後同樣用 hot plate 以 85°C 烘去殘留水份及界面活性劑，結果如圖 4-2 所示。

從 SEM 圖上我們可以發現，使用旋轉塗佈法的二氧化矽奈米粒子層在各個金字塔頂皆較為均勻，因此使用旋轉塗佈法所製造的高分子層均勻性應是比浸泡法來得均勻許多。為了將旋轉塗佈高分子界面活性劑層最佳化，我們改變界面活性劑濃度由 0.2 wt% 至 0.4 wt%，我們期望在較高濃度時，高分子與電池片表面會有較好的親和力。因為高分子界面活性劑濃度提升了，所以我們將界面活性劑層數改變至 5 層，以降低界面活性劑堆積堵塞在電池片表面的可能性。此外，我們也微調了旋轉塗佈時的參數，以求在旋轉塗佈時各項參數有較佳的一致性，如表 4-2 所示。為了使電池片表面不要有太多的二氧化矽奈米粒子沉積，進而妨礙判斷界面活性劑之最佳化，我們將浸泡時間減少至 60 分鐘。

圖 4-3 為同樣在 0.4 wt% 之下，11 層以及 5 層高分子界面活性劑層經過浸泡 60 分鐘並烘去殘留水份及界面活性劑之後所生成的二氧化矽奈米粒子層。從 SEM 圖中我們可以發現，塗了 11 層界面活性劑層的樣本，其表面依然有相當厚實的界面活性劑殘留。

此外，二氧化矽奈米粒子在電池片表面上的沉積顯得並不均勻，可能的解釋為 11 層的界面活性劑因為太厚所以塗得並不均勻，導致各個區域對於二氧化矽奈米粒子的靜電吸引力不均。反觀只塗了 5 層的樣本，其表面二氧化矽奈米粒子沉積數雖不多，但是分散性卻較為均勻。可能的原因為 5 層的界面活性劑塗起來是較為均勻的，進而提供了均勻的靜電吸引力。在以下的實驗，我們皆會以此部分得到的最佳化旋轉塗佈參數來製造高分子界面活性劑層。

4-3 不同二氧化矽奈米粒子塗佈法下所形成的二氧化矽奈米粒子層

除了前面兩個部分所敘述到的可能影響原因，我們還尚未考慮到二氧化矽奈米粒子水溶液的分散性，因此本部分的實驗主要探討的就是如何改進分散性。若是採用浸泡法，首先要考慮的就是二氧化矽奈米粒子在水溶液中的分散性是否均勻。本論文因所使用的是商業化二氧化矽奈米粒子水溶液，我們在此認為原始溶液已經達到最佳的分散性。但是當我們需要利用稀釋的方式來處理浸泡法所使用的奈米粒子水溶液時，將會使分散性因溶劑改變而變差。此外，我們在浸泡法中所使用的稀釋二氧化矽奈米粒子水溶液為取出 2000 μl 奈米粒子水溶液後，稀釋於 100 ml 的 DI water。在如此大量稀釋的水溶液中，每一粒二氧化矽奈米粒子自懸浮液中沉積至電池片表面的時間均不一致。

為了改善分散性以及沉積時間不一致的問題，我們取出 500 μl 二氧化矽奈米粒子水溶液，不稀釋，直接滴在塗有 5 層高分子界面活性劑的電池片上。如此一來，奈米粒子水溶液分散性的問題以及沉積時間不一致的問題都應得到解決。在滴上 500 μl 二氧

化矽奈米粒子水溶液之後，我們等待 5 分鐘並以表 4-2 的參數進行旋轉塗佈。旋轉塗佈完成之後，再以烘箱在 200°C 下烘烤 15 分鐘以移除剩餘水分及界面活性劑。圖 4-4 為同樣在 0.4 wt%、利用旋轉塗佈法製造 5 層高分子界面活性劑層的條件下，比較利用浸泡法浸泡 60 分鐘以及旋轉塗佈法等待 5 分鐘所製造出的二氧化矽奈米粒子層。從圖中我們可以發現到，利用直接滴上並旋轉塗佈的方式確實有改善分散性以及沉積時間不一致的問題。因此在接下來的實驗我們皆採用旋轉塗佈的方式來製造高分子界面活性劑層以及二氧化矽奈米粒子層。

4-4 不同等待時間下所形成的二氧化矽奈米粒子層

使用旋轉塗佈法來製造二氧化矽奈米粒子層的可改變變因有：(1)滴上二氧化矽奈米粒子水溶液後的等待時間。(2)旋轉塗佈時間。(3)旋轉塗佈轉速。在這個部份我們固定奈米粒子旋轉塗佈參數與高分子界面活性劑層塗佈參數相同，如表 4-2 所示。所使用的高分子界面活性劑濃度皆為 0.4 wt%，層數 5 層。藉由改變不同的等待時間，觀察其表面結構與反射率圖譜。等待時間分別為：(1)5 分鐘。(2)7.5 分鐘。(3)8.125 分鐘。(4)8.75 分鐘。(5)10 分鐘。

圖 4-5~4-9 各為等待時間 5 分鐘、7.5 分鐘、8.125 分鐘、8.75 分鐘、10 分鐘的 SEM 圖。由圖中我們可以發現，隨著等待時間的增加，電池片上所沉積的二氧化矽奈米粒子就越多越密。當沉積時間超過 7.5 分鐘的時候，電池片表面開始出現一層以上的二氧化矽奈米粒子層。因為這個時候我們已經很難藉由肉眼觀察 SEM 影像區分出電池片上奈米

粒子的層數，所以我們測量了電池片的反射率以輔佐我們判斷奈米粒子層數。圖 4-10 為各等待時間電池片的反射率綜合比較圖。由反射率比較圖中我們可以發現，8.125 分鐘的電池片全波段反射率相較於其他電池片是高出許多的，可能的原因為在進行二氧化矽奈米粒子的塗佈製程前並未將電池片表面完全清潔，導致有許多的二氧化矽奈米粒子聚集在表面微小粒子上提高了反射率。接著看到 7.5 分鐘以及 10 分鐘的反射率曲線，其在可見光波段是最低的兩條曲線。我們的目標是在表面粗糙化的單晶矽太陽能電池片上製造出單層二氧化矽奈米粒子，7.5 分鐘的樣本因為太過稀疏，所以我們選定等待時間 10 分鐘來進行我們下一部分的實驗。

4-5 不同旋轉塗佈時間下所形成的二氧化矽奈米粒子層

在這個部分，我們固定高分子界面活性劑濃度皆為 0.4 wt%，層數 5 層、二氧化矽奈米粒子水溶液等待時間 10 分鐘，改變不同的旋轉塗佈時間來觀察其表面型態以及反射率變化。所有樣本表面的界面活性劑層皆由旋轉塗佈法完成，其旋轉塗佈參數如表 4-2 所示。此外，本部分實驗二氧化矽奈米粒子所使用的旋轉塗佈時間為：(1)40 秒。(2)120 秒。(3)240 秒。(4)360 秒，剩餘的旋轉塗佈參數(加速度、轉速)如表 4-3 所示。

圖 4-11~4-14 各為旋轉塗佈時間 40 秒、120 秒、240 秒、360 秒的 SEM 圖。而圖 4-15 則是各旋轉塗佈時間電池片的反射率綜合比較圖。從 SEM 圖中我們可以發現，當旋轉塗佈時間越短，在電池片上聚集的二氧化矽奈米粒子也就越多，並會導致反射率提升。但是在旋轉塗佈時間達到 360 秒的時候，從反射率圖譜圖 4-15 中我們可以發現到，其反

射率比旋轉塗佈時間 240 秒的電池片還要高。可能原因為過長的旋轉塗佈時間導致電池片表面沉積的二氧化矽奈米粒子不足，因而提升反射率。從這個部分的實驗我們得知了旋轉塗佈時間最佳化參數為 240 秒。我們將固定旋轉塗佈時間在 240 秒來進行我們的一個實驗。

4-6 不同旋轉塗佈轉速下所形成的二氧化矽奈米粒子層

在這一部份的實驗中，我們綜合以上所有實驗得到的最佳化參數來進行最後一個變因的最佳化。同樣的，我們固定高分子界面活性劑濃度皆為 0.4 wt%，層數 5 層、二氧化矽奈米粒子水溶液等待時間 10 分鐘、旋轉塗佈時間 240 秒。藉由改變旋轉塗佈轉速來觀察不同轉速下的表面結構以及反射率。本部分所使用的高分子旋轉塗佈參數如表 4-2 所示。表 4-4 則為二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈參數，轉速分別為 3500 轉、4000 轉。

圖 4-16 以及圖 4-17 分別為旋轉塗佈轉速 3500 轉以及 4000 轉的電池片表面 SEM 圖。由 SEM 圖中可以得知，在這兩種不同轉速下所完成的樣本已經沒有辦法讓我們用肉眼分辨哪一種樣本較接近單層二氧化矽奈米粒子，因此我們將藉由反射率圖譜來協助我們判斷。圖 4-18 為 3500 轉以及 4000 轉的反射率比較圖。由反射率比較圖中我們可以發現，3500 轉的樣本在紫外光波段以及紅外光波段的抗反射效果比 4000 轉的樣本還要優異，但是在可見光波段就比沒有加上奈米粒子的樣本還要高出許多。4000 轉的樣本在紫外光波段以及紅外光波段都有顯著的抗反射效果，而在可見光波段的反射率只有輕微的上升，因此我們判斷 4000 轉的樣本是較為接近單層二氧化矽奈米粒子的樣本。綜合以上

實驗所得到的二氧化矽奈米粒子抗反射層塗佈最佳化參數如表 4-5 所示。

4-7 理論模擬計算結果

在這個部分，我們將展示利用 Rsoft CAD Layout DiffractMOD 所計算的反射率圖譜。其中包含了：(1)單層二氧化矽奈米粒子。(2)單層聚苯乙烯奈米粒子。圖 4-19 為 DiffractMOD 所計算出的反射率圖譜。從圖 4-19 中我們可以發現，兩種單層介電奈米粒子皆大幅下降了原有電池片在紫外光波段以及紅外光波段的反射率。反射率大幅下降可能的原因有：(1)介電奈米粒子的高介電常數。(2)介電奈米粒子的單層最密堆積分佈。(3)球狀介電奈米粒子表面所產生的漸變折射係數。這三種因素很有可能在電池片表面產生大量的光散射以及光捕捉。兩種介電奈米粒子在 300~400 nm 的紫外光波段下降了反射率高達近 20%，在 1000 nm 之後的紅外光波段也有很顯著的下降。

除了介電奈米粒子的貢獻之外，80 nm 單層膜氮化矽也提供了相當優異的抗反射效果。過往研究指出，當有第二顆介電奈米粒子放置在第一顆介電奈米粒子正上方時會有更強的抗反射效果。此現象的原因是由於底部的介電奈米粒子會有將散射波收斂的效果，因而強化了抗反射能力[23]。而單層膜氮化矽或許就是扮演了第一顆介電奈米粒子的角色，因此造就了電池片反射率的大幅下降。除了散射波的收斂效果，介電奈米粒子以及單層膜氮化矽之間的漸變折射係數也對於其抗反射效果有相當大的貢獻。然而在 400~600 nm 的可見光波段，反射率則是有了上升的變化。這個令我們感到意外的結果可能是由於從空氣至單層膜氮化矽以及單晶矽晶圓之間的漸變折射係數，因為介電奈米粒

子的沉積而產生變化。原本在 400~600 nm 的最佳化漸變折射係數因為介電奈米粒子的沉積而遭到破壞，因而導致此現象。在 300 nm 以前的波段也展現出了反射率上升的趨勢，此現象很有可能是因為介電奈米粒子的沉積所造成。

在 200~950 nm 的波段區間，兩種介電奈米粒子的反射率圖譜展現了些許不同的趨勢。此現象可能的原因為在這個波段的主要影響變因為球狀介電奈米粒子所產生的漸變折射係數，因為在量子的理論中，100 nm 的粒子較能被這個波段的光“看見”。二氧化矽以及聚苯乙烯奈米粒子的折射係數各為 1.457、1.587。根據方程式(4)，介電奈米粒子最佳折射係數約為 1.414。在折射係數上，二氧化矽奈米粒子的 1.457 較為接近最佳值。在另一方面，此現象也很有可能源自於介電奈米粒子的 scattering cross section。一個球狀粒子的 scattering cross section 可用以下方程式來表示 [4][9]，

$$\sigma_{sca} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2 \quad (5)$$

其中 α 代表的是粒子的 polarizability。而 polarizability 又可表示為， $\alpha = 4\pi R^3 \frac{(\epsilon - 1)}{\epsilon + 2}$ (6)，其中 ϵ 所代表的是粒子的介電常數。具有較大

scattering cross section 的粒子可能會產生較好的抗反射效果。在本論文中，介電奈米粒子的直徑皆被選定在 100 nm，因此掌控 polarizability 的主要影響變因為 ϵ 。二氧化矽以及聚苯乙烯的介電常數約為 3.9、2.4~2.7，而二氧化矽具備有比聚苯乙烯還要高的介電常數，因此使得二氧化矽奈米粒子有較大的 scattering cross section。綜合以上兩種可能原因，造就了在 200~950 nm 的波段區間，二氧化矽奈米粒子樣本有較低的反射率。

然而在超過 950 nm 的紅外光波段，兩種介電奈米粒子卻又展現了不同的趨勢。因為 100 nm 粒子較不能被這個波段的光給“看見”，主要影響變因可能會改變為樣本表面的巨觀特性，所以我們需要仔細考慮介電奈米粒子與單層膜氮化矽的界面。在這個波段，介電奈米粒子與單層膜氮化矽之間的漸變折射係數可能轉變為主要的影響變因，進而改變反射率趨勢。二氧化矽奈米粒子、聚苯乙烯奈米粒子以及單層膜氮化矽的折射係數各為 1.457、1.587 以及 2.002。聚苯乙烯奈米粒子具備有較接近單層膜氮化矽的折射係數，因此造就了較佳的漸變折射係數並提供了較好的抗反射效果。此外，球狀介電奈米粒子所產生的漸變折射係數以及高介電常數對於抗反射效果也有相當的貢獻，因為此兩種特性應能散射更多的光進入電池片並減少光的反射。在另一方面，介電奈米粒子的單層最密堆積分佈也在全波段提供了相當優異的抗反射效果。所以介電奈米粒子應能成為單層膜氮化矽從紫外光波段至紅外光波段抗反射效果的強化手段，並且不具有任何波段的光學吸收。

圖 4-20 是二氧化矽奈米粒子抗反射層反射率實驗值與理論模擬計算值的比較圖。我們的理論模擬計算值與實驗值相當符合。然而在 200~600 nm 的趨勢有些許的位移，可能的原因為我們的理論模擬計算並沒有考慮單晶矽晶圓的光學吸收。在另一方面，紅外光波段的反射率強度也有些許的不同。造成這個分歧的可能原因為我們的實驗結果並非真正的單層二氧化矽奈米粒子，而真正的單層二氧化矽奈米粒子還需要更多的實驗研究去達成。

4-8 螢光粒子塗佈結果

在這個部份我們一樣利用旋轉塗佈法塗佈螢光粒子於單晶矽太陽能電池上，其塗佈參數如表 4-6 所示。圖 4-21、圖 4-22 以及圖 4-23 各為 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子濃度 0.1、0.05 以及 0.01 wt% 之 SEM 圖。從 SEM 圖中我們可以發現，雖然螢光粒子本身有些許的聚集，但其整體在單晶矽太陽能電池表面上的分散性顯得相當均勻。圖 4-24、圖 4-25 以及圖 4-26 則為塗佈有三種不同濃度 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子的單晶矽太陽能電池 I-V 量測圖。從圖中我們可以發現，三個樣本的 V_{oc} 皆有提升的趨勢，而單純塗佈螢光粒子應不會改變電池片本身的表面電阻，因此 V_{oc} 應不會有變動。我們猜測原因是來自於高分子界面活性劑層。只塗佈高分子界面活性劑層並以烘烤去除之後的電池片 I-V 量測圖如圖 4-27 所示。從圖中我們可以發現到其 V_{oc} 有上升的趨勢，而 I_{sc} 則是有下降的趨勢。重複進行多次實驗之後發現，每個樣本的 V_{oc} 皆有上升的趨勢，而 I_{sc} 一樣也有下降的趨勢。雖然其 V_{oc} 以及 I_{sc} 上升下降的幅度不盡相同，但是下降的效率卻大多坐落在接近的程度上，平均之後約為 0.25%。我們猜測可能的原因為本篇論文所使用的高分子界面活性劑層為 Chloride 以及 Sulfide 鹽類，其在水溶液中應有些許離子解離。解離的離子在高溫烘烤時可能會與電池片表面的懸浮鍵鍵結，因此改變了電池片的表面電阻，造成 V_{oc} 以及 I_{sc} 的改變。塗佈有三種不同濃度 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子的單晶矽太陽能電池之原始效率變化數據如表 4-7 所示，在以計算方式去除掉高分子界面活性劑的影響之後則如表 4-8 所示。其中效率提升效果最好的為濃度 0.05 wt% 之樣本，其提升之光轉換效率約為 0.75%。

我們猜測當濃度為 0.1 wt%時，由於螢光粒子是塗佈於電池片表面，因此會與電池片相互競爭吸收紫外光。但是高濃度螢光粒子在吸收大量紫外光後所放出的可見光卻無法彌補電池片吸收紫外光所產生的光電流，所以造成電池片效率提升效果不佳。另一方面，當濃度為 0.01 wt%時，雖不會像高濃度時搶奪大量紫外光，但因為螢光粒子濃度過低，不足以達到有效濃度，因而造成效率提升效果不佳。而濃度為 0.05 wt%時，因為其吸收的紫外光量對於電池片的影響較低，且同時放出適量的可見光，進而造就了最佳的效率提升效果。圖 4-28 為 0.05 wt%樣本之反射率圖譜，從圖中我們可以發現到反射率幾乎沒有改變。因此對於電池片來說，此濃度下其接受的太陽光量應沒有太大變化。



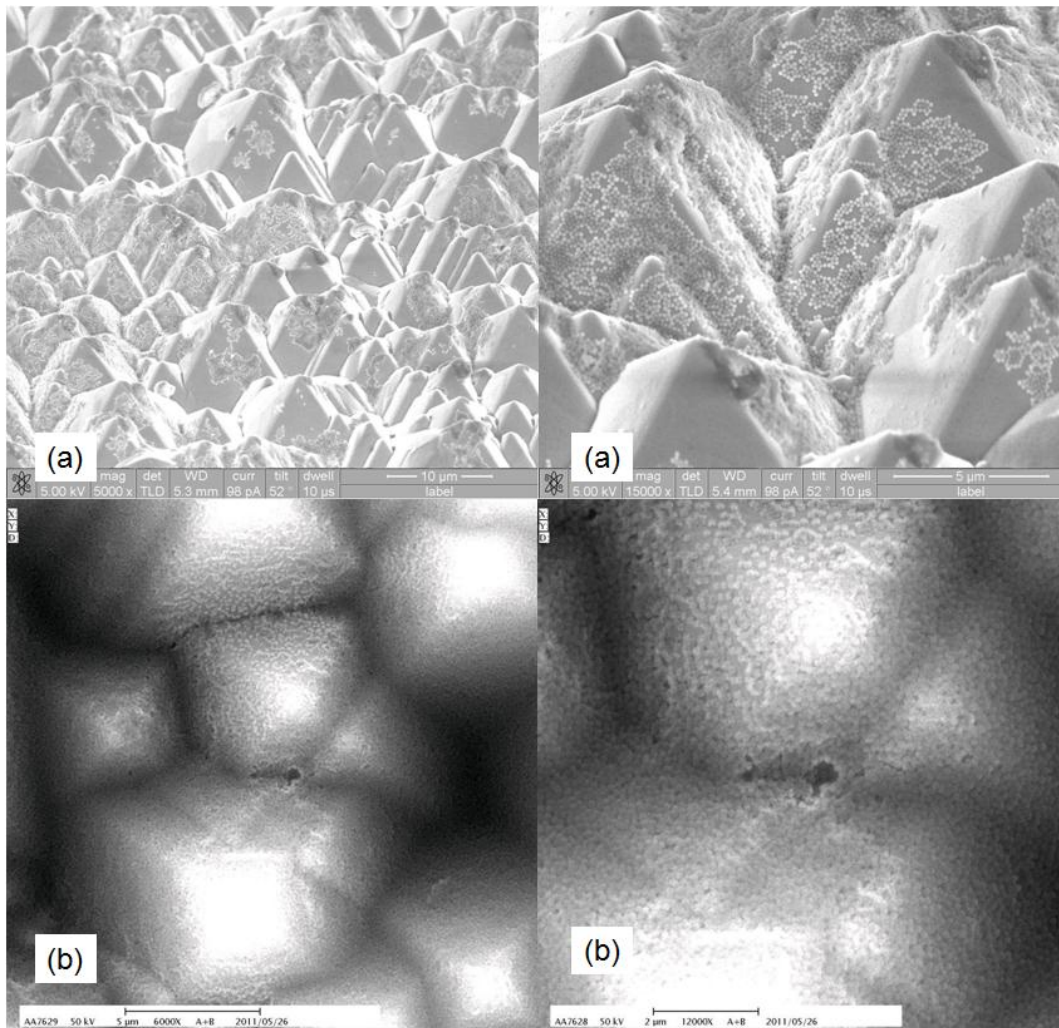


圖 4-1 浸泡法之二氧化矽奈米粒子隨浸泡時間表面 SEM 圖

(a)30 分鐘。(b)110 分鐘。

表 4-1 高分子界面活性劑層旋轉塗佈參數

Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM
Step 1	60	400	350
Step 2	30	400	3500

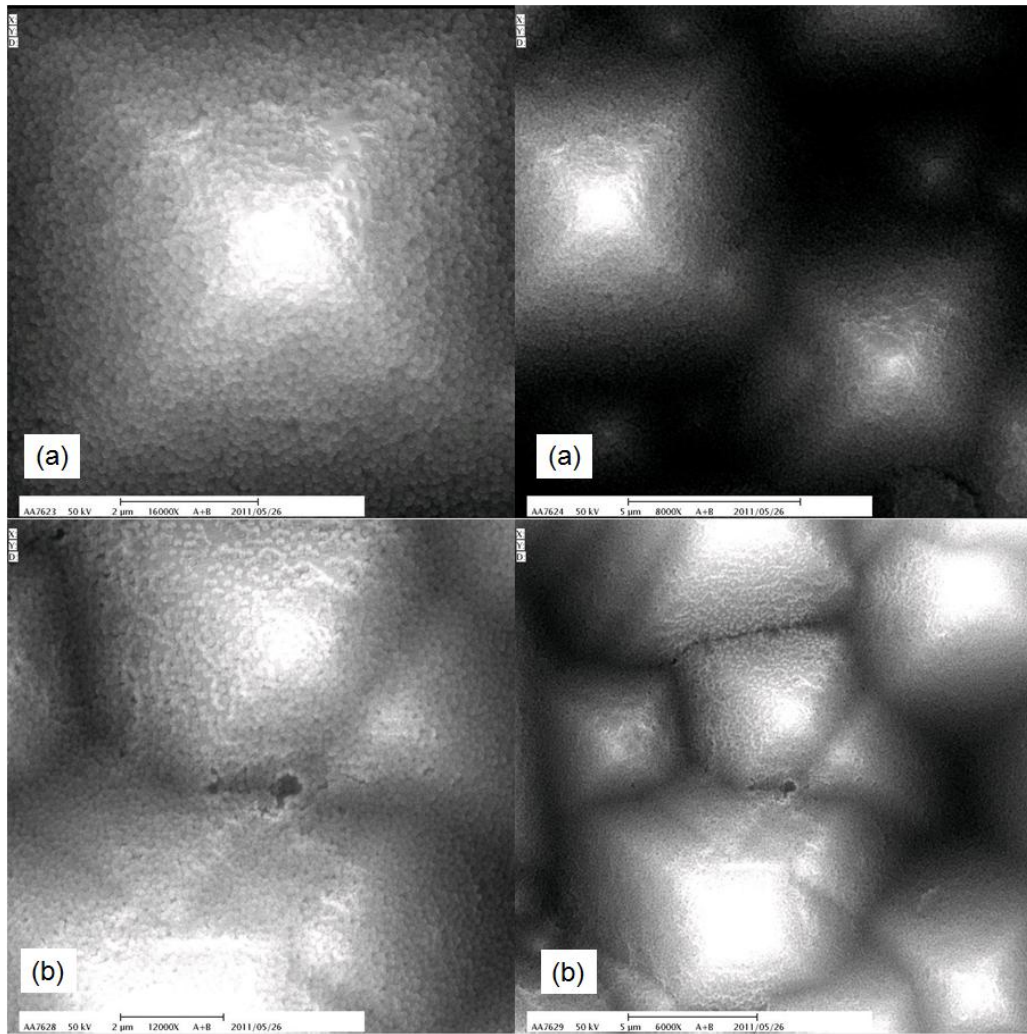


圖 4-2 高分子界面活性劑層塗佈方式之差異比較

(a)旋轉塗佈法。(b)浸泡法。

表 4-2 微調後的高分子界面活性劑層旋轉塗佈參數

Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM
Step 1	30	350	350
Step 2	30	350	3500

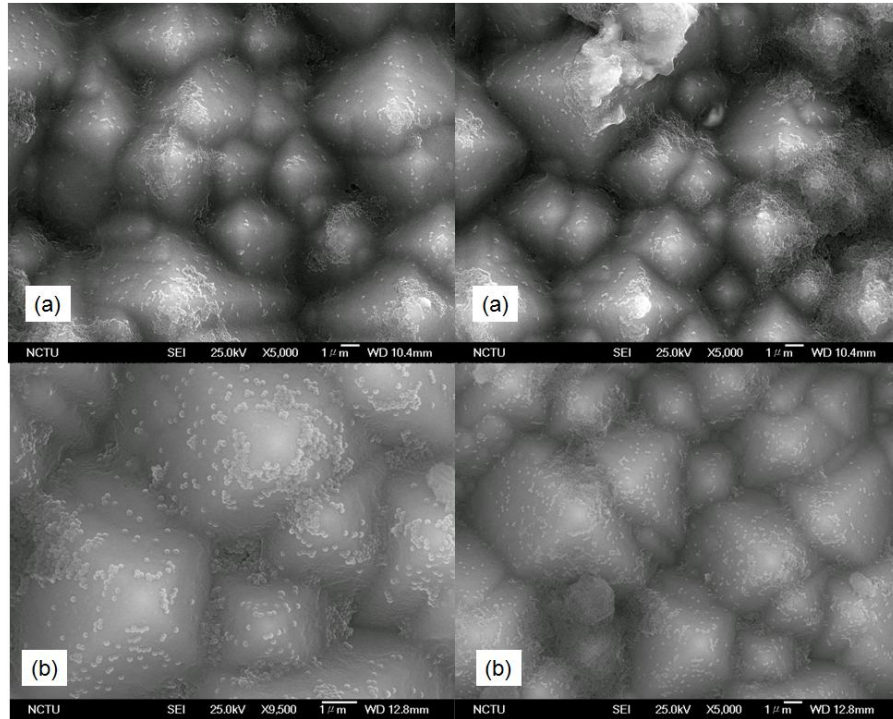


圖 4-3 浸泡法製造之二氧化矽奈米粒子隨高分子層數改變之表面 SEM 圖

(a)11層。(b)5層。

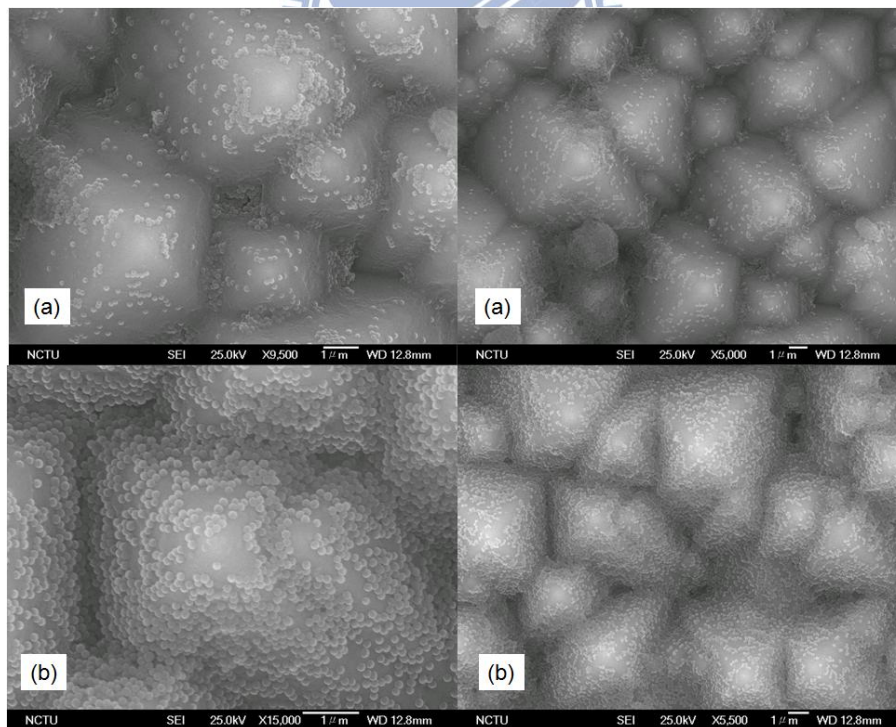


圖 4-4 二氧化矽奈米粒子抗反射層製造法比較

(a) 浸泡法。(b)旋轉塗佈法。

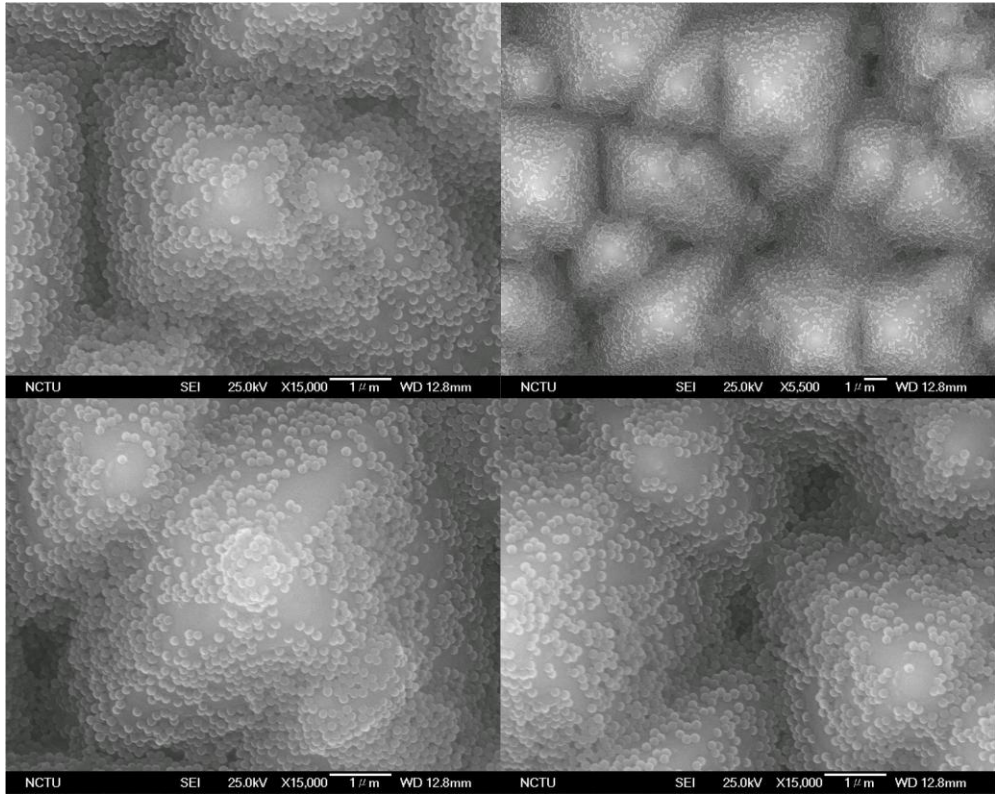


圖 4-5 等待時間 5 分鐘電池片 SEM 圖

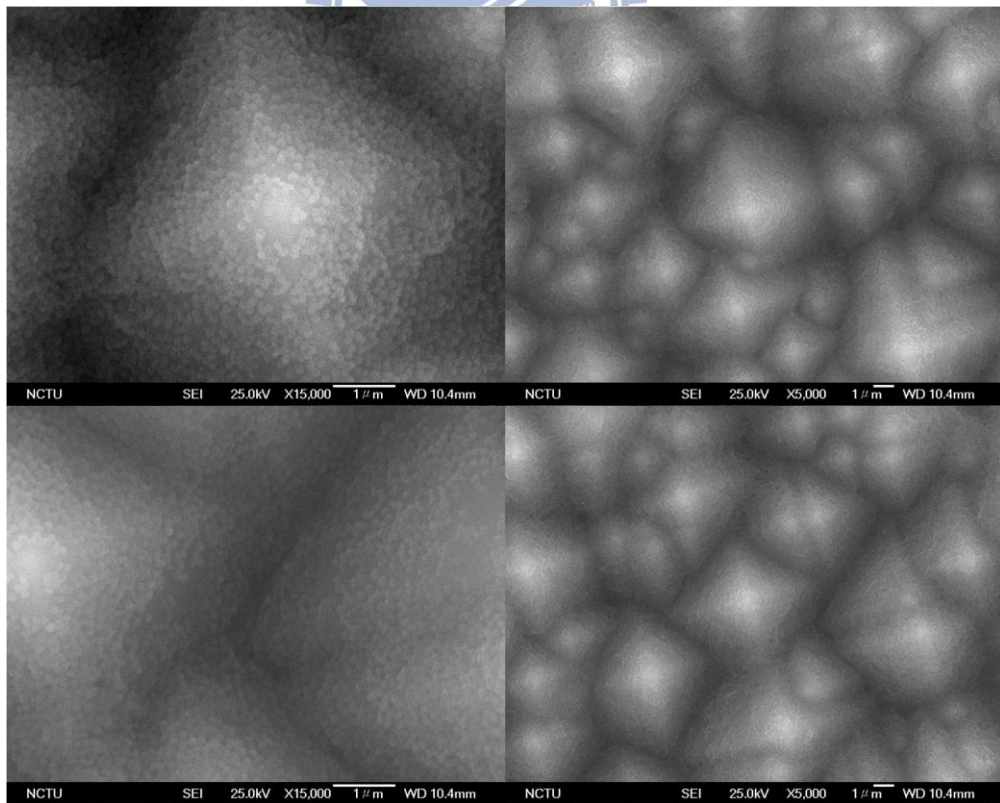


圖 4-6 等待時間 7.5 分鐘電池片 SEM 圖

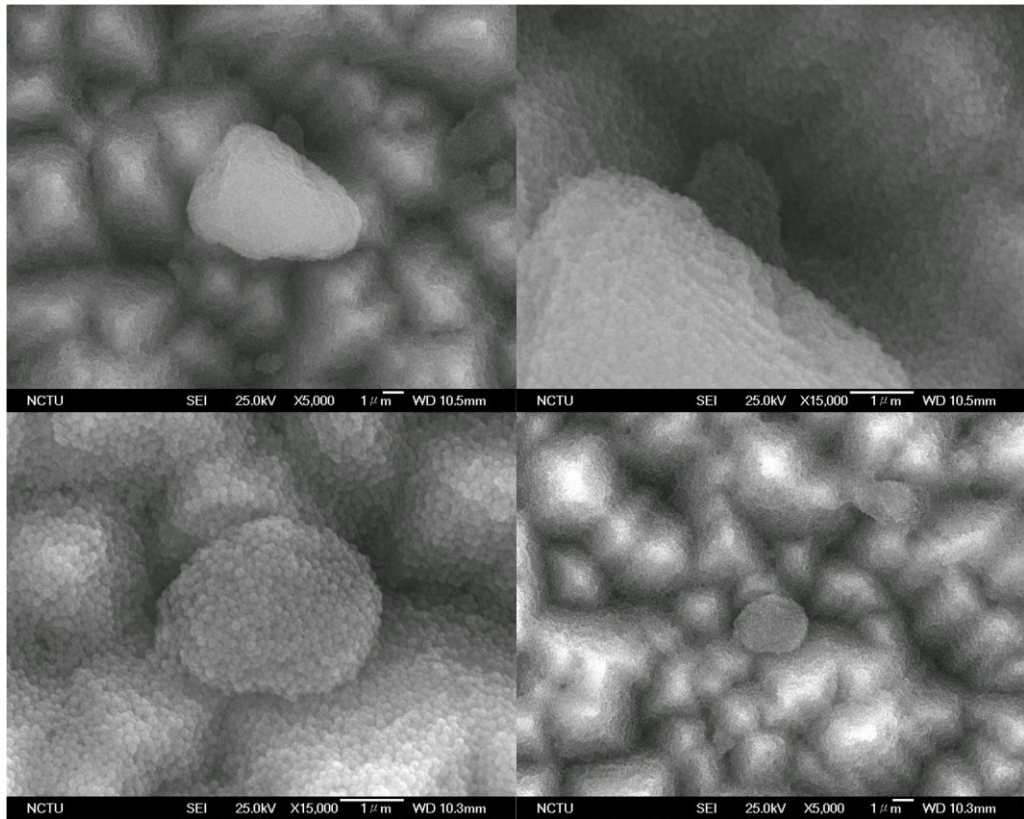


圖 4-7 等待時間 8.125 分鐘電池片 SEM 圖

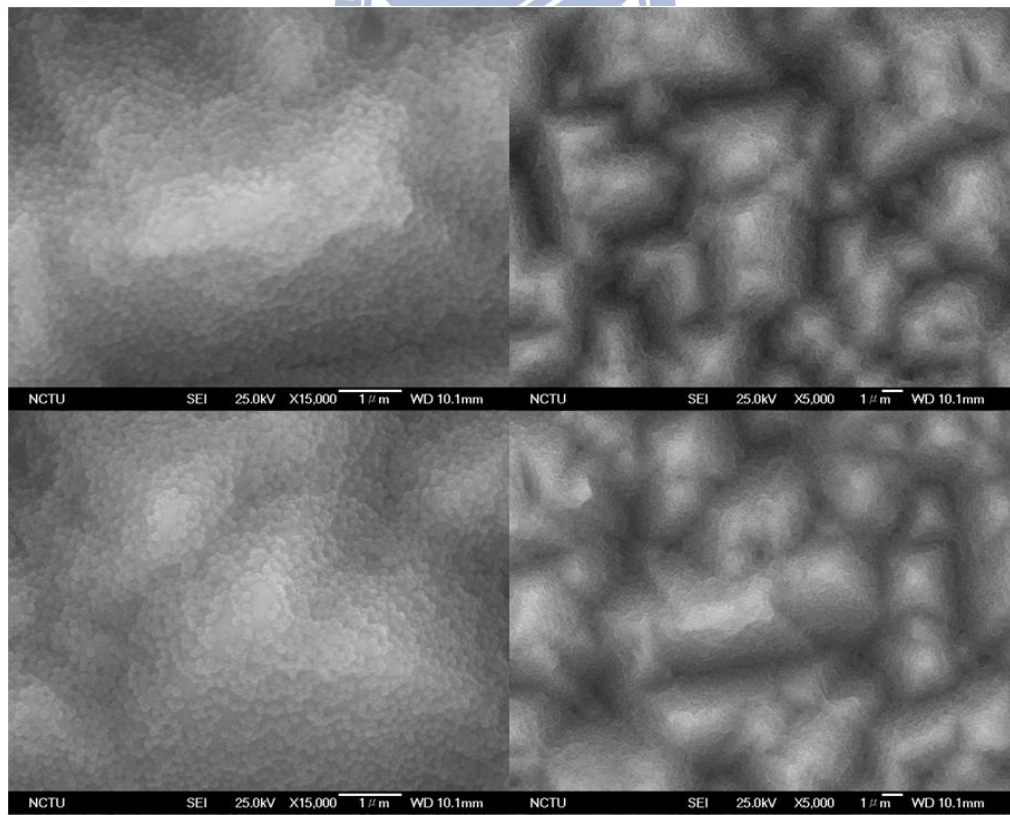


圖 4-8 等待時間 8.75 分鐘電池片 SEM 圖

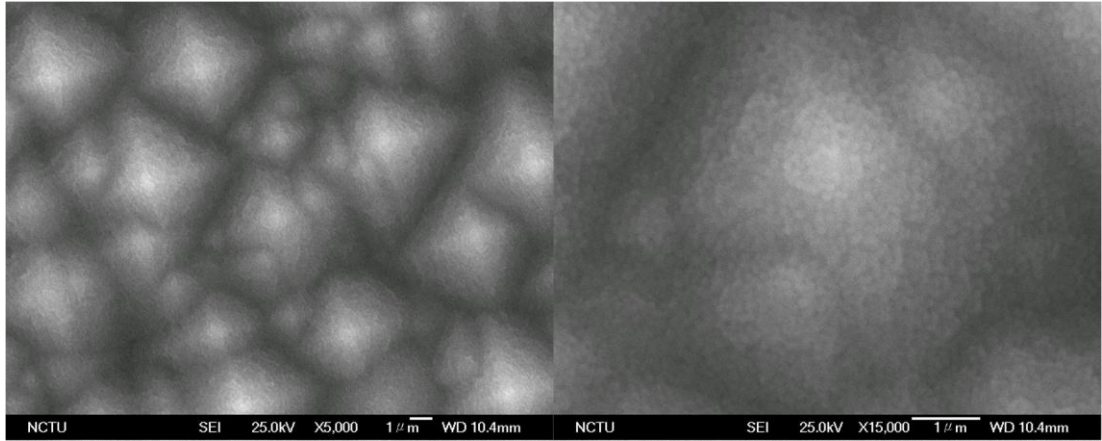


圖 4-9 等待時間 10 分鐘電池片 SEM 圖

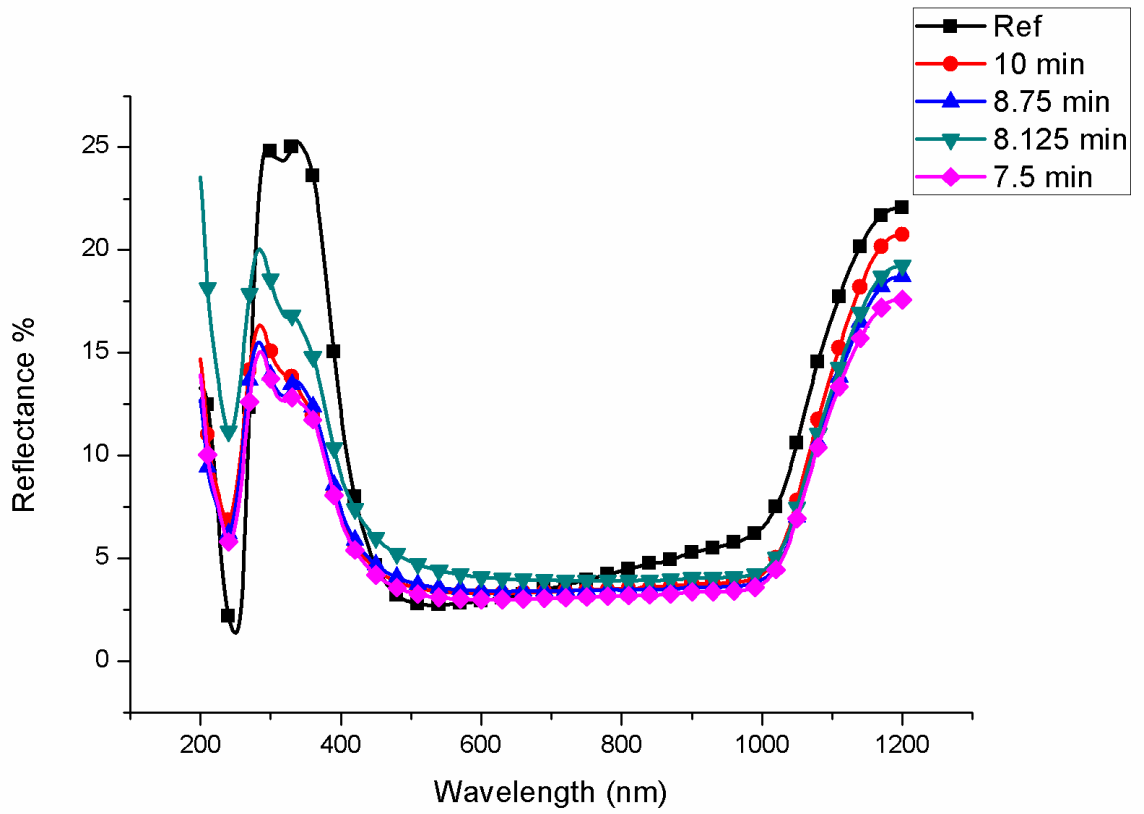


圖 4-10 各等待時間電池片的反射率綜合比較圖

表 4-3 二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈參數

Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM
Step 1	30	350	350
Step 2	40~360	350	3500

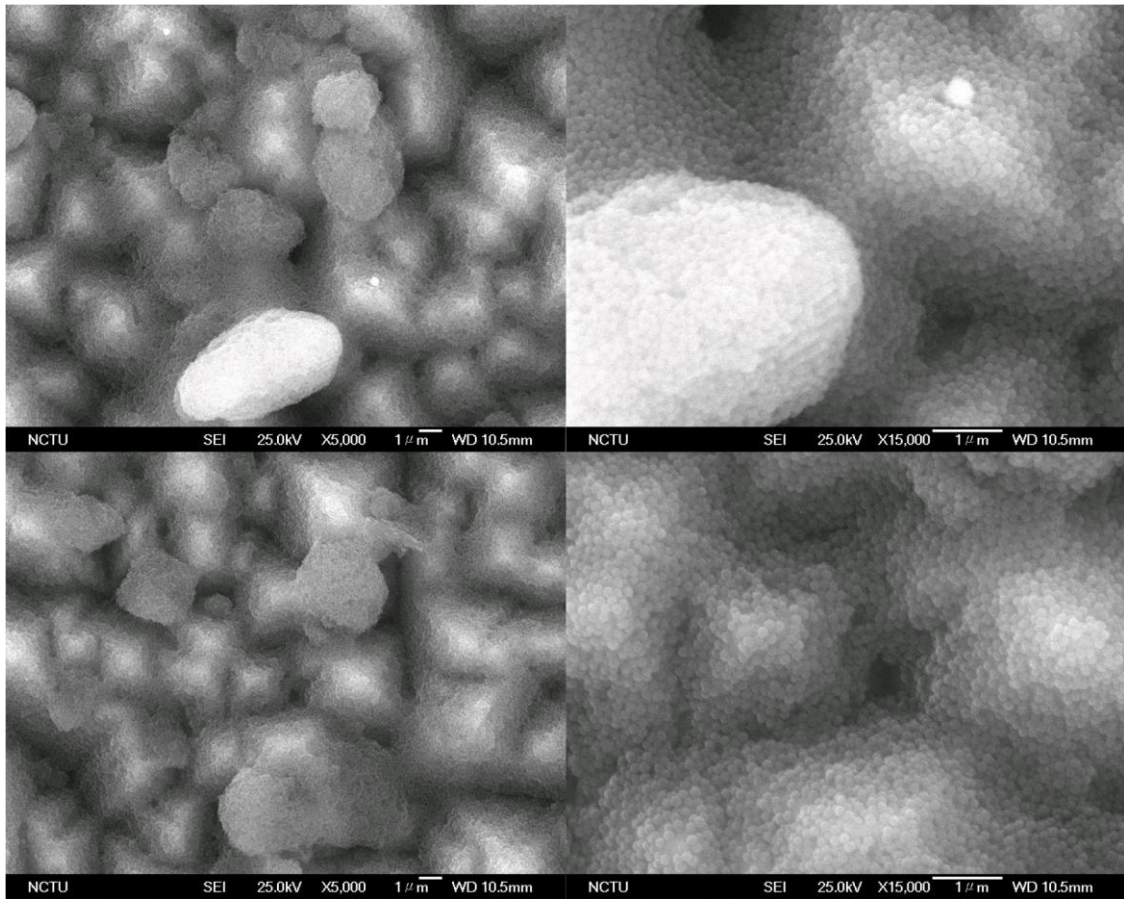


圖 4-11 旋轉塗佈時間 40 秒電池片 SEM 圖

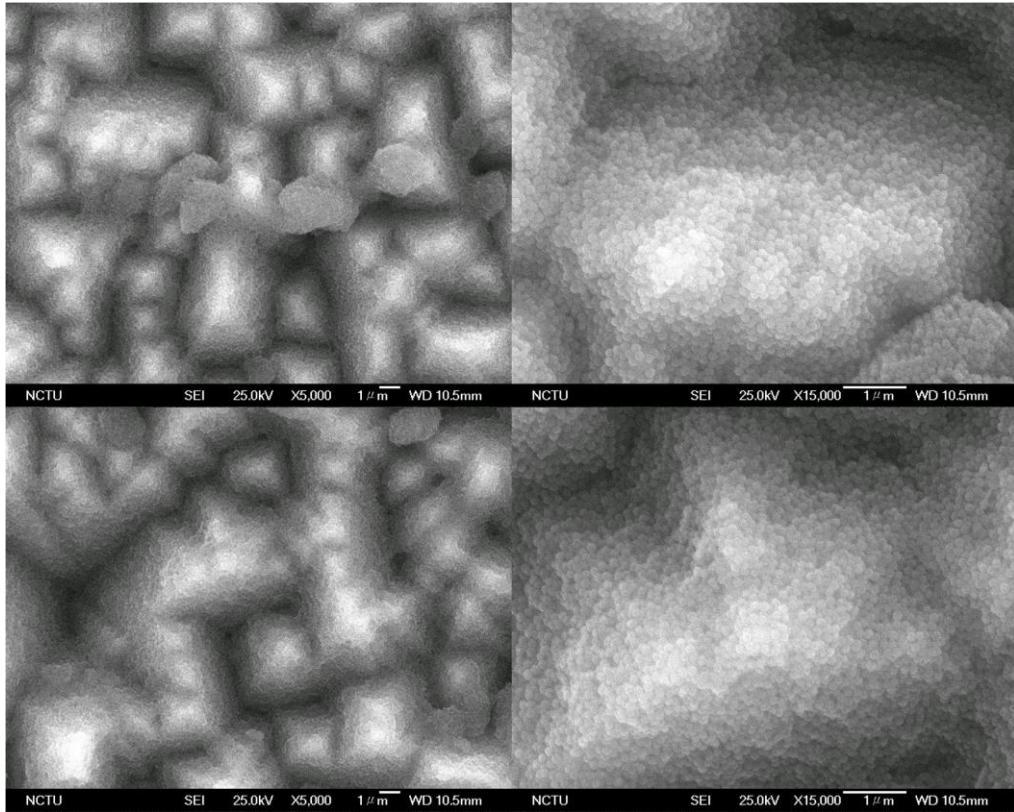


圖 4-12 旋轉塗佈時間 120 秒電池片 SEM 圖

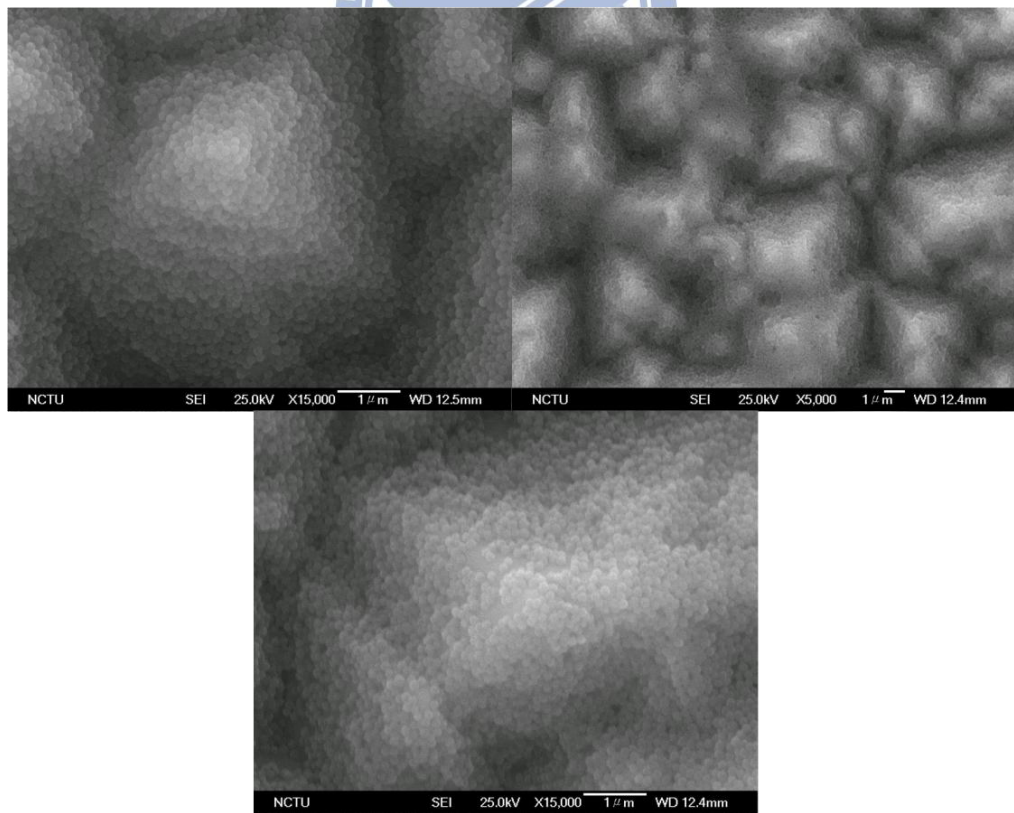


圖 4-13 旋轉塗佈時間 240 秒電池片 SEM 圖

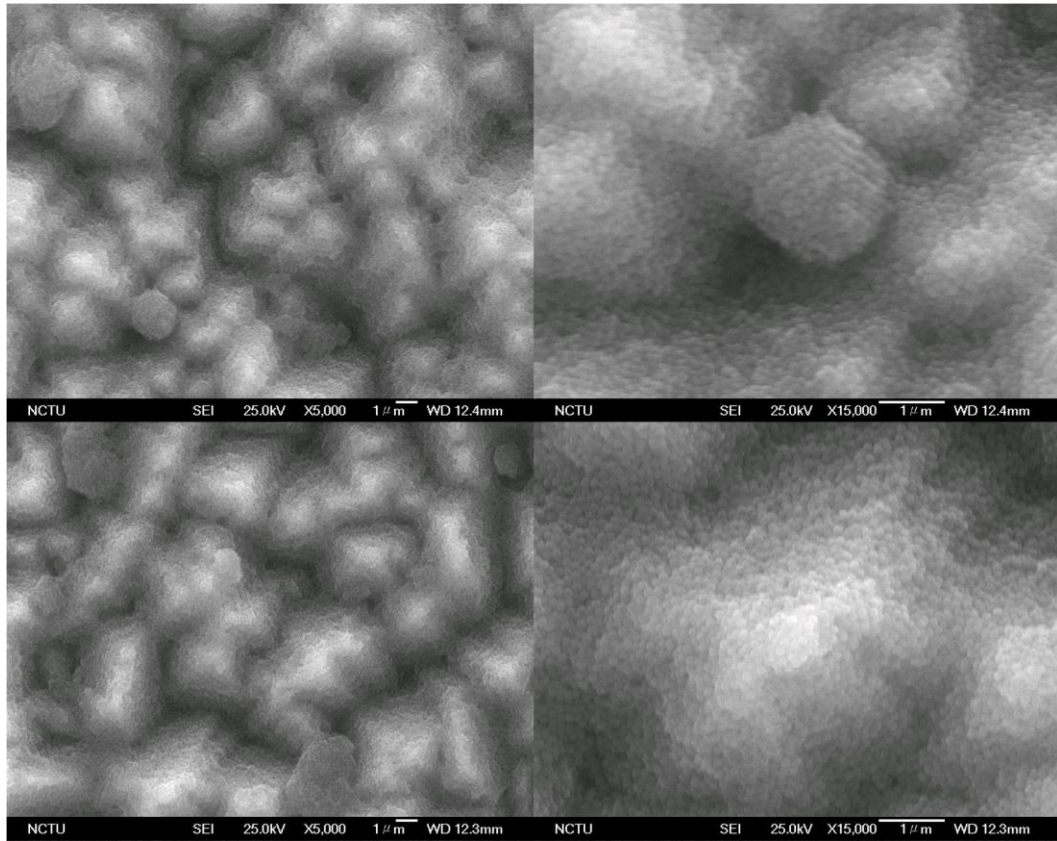


圖 4-14 旋轉塗佈時間 360 秒電池片 SEM 圖

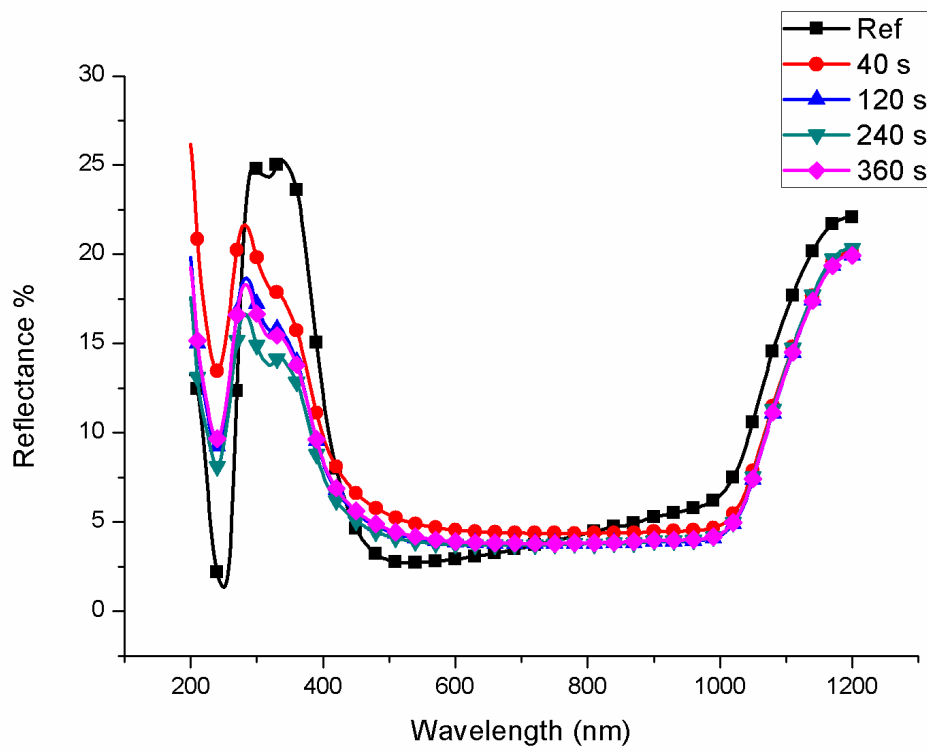


圖 4-15 各旋轉塗佈時間電池片的反射率綜合比較圖

表 4-4 二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈參數

Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM
Step 1	30	350	350
Step 2	240	350	3500~4000

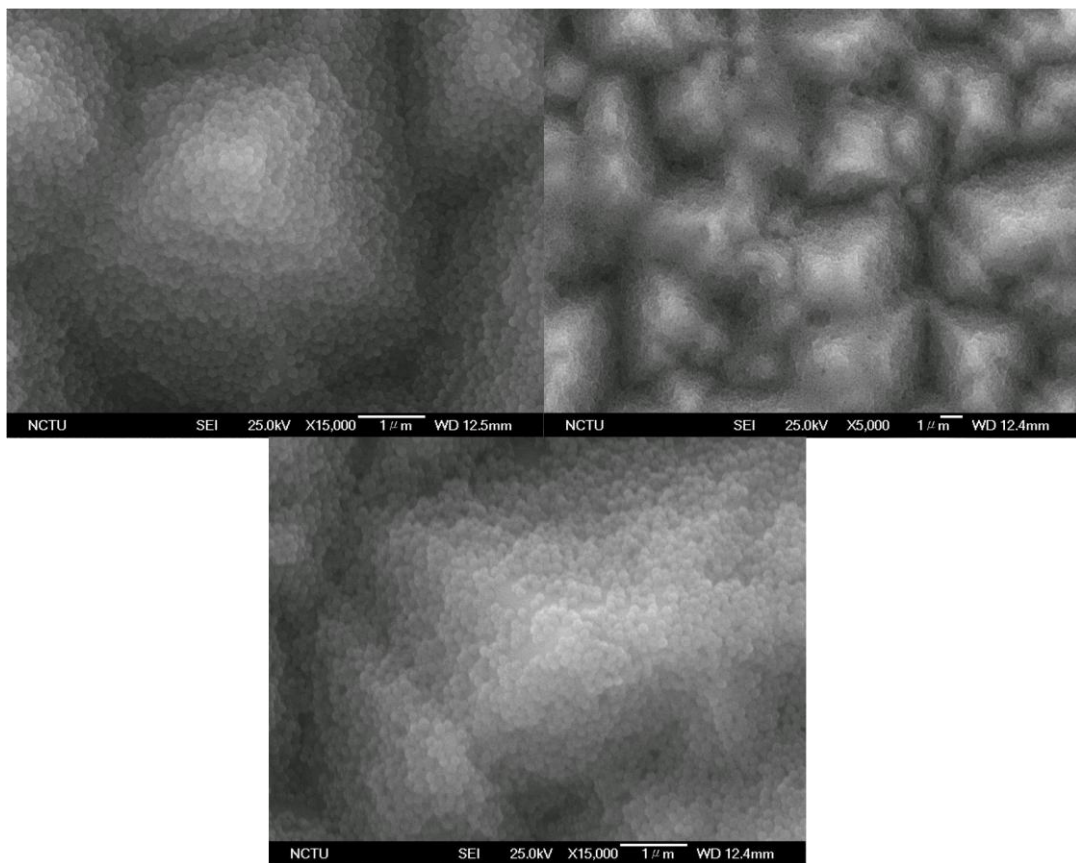


圖 4-16 旋轉塗佈轉速 3500 轉電池片 SEM 圖

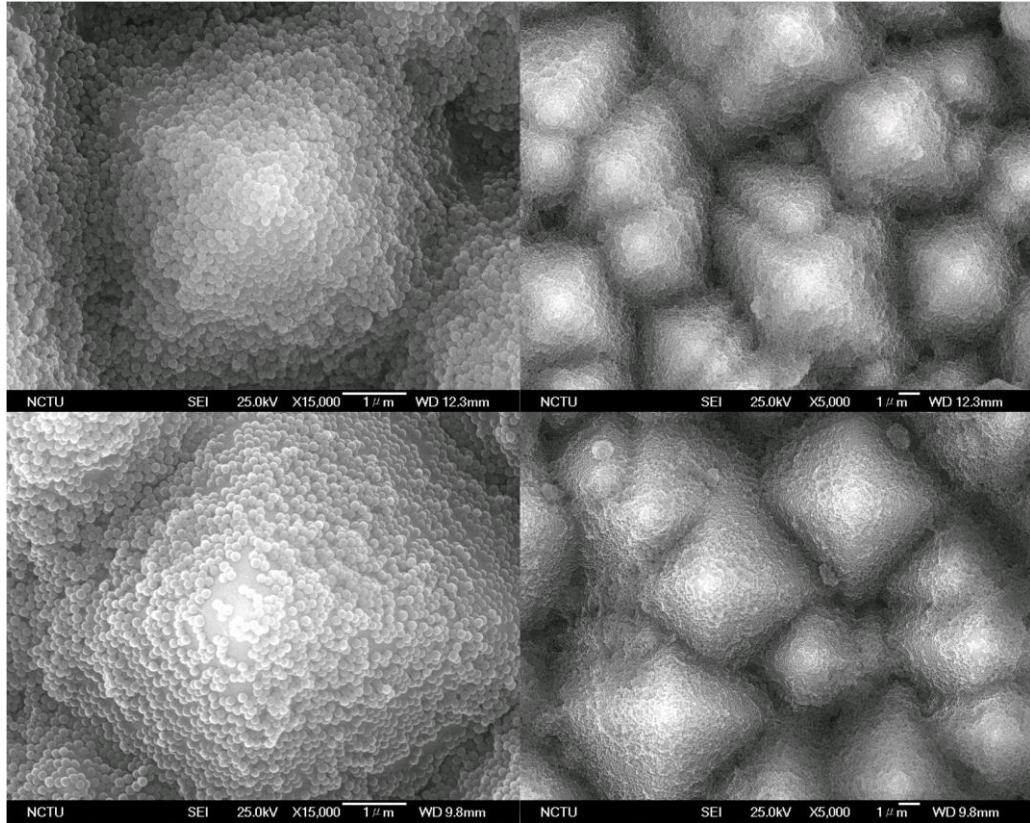


圖 4-17 旋轉塗佈轉速 4000 轉電池片 SEM 圖

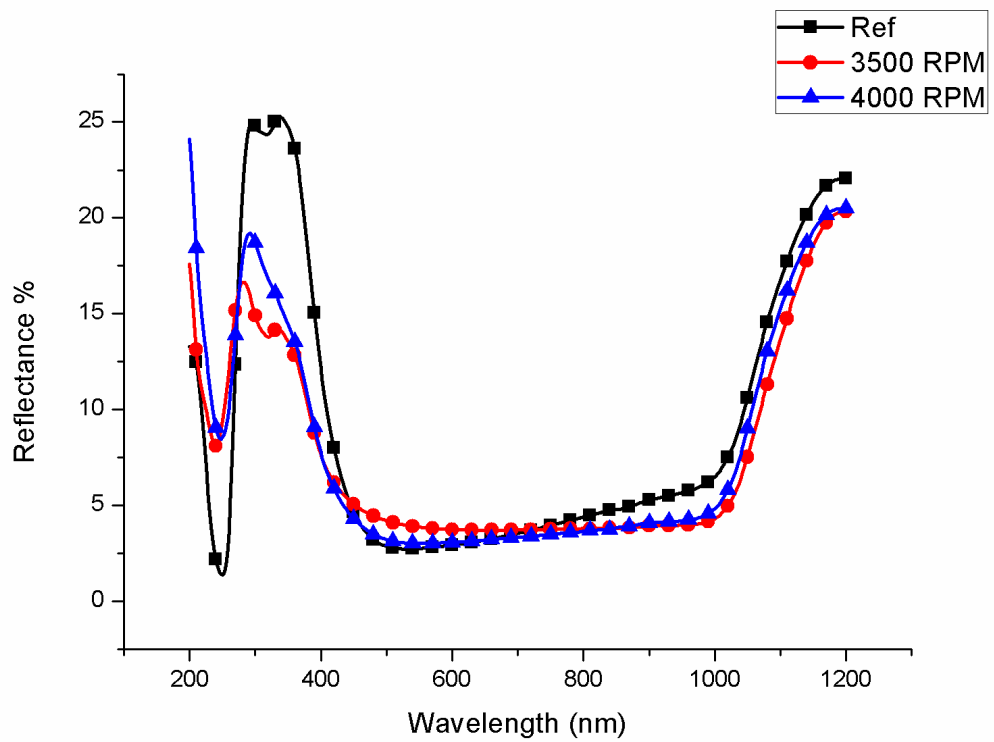


圖 4-18 各旋轉塗佈轉速電池片的反射率綜合比較圖

表 4-5 二氧化矽奈米粒子抗反射層塗佈最佳化參數

				最佳化參數			
高分子界面活性劑濃度				0.4 wt%			
高分子界面活性劑層數				5			
高分子界面活性劑旋轉塗佈參數				如下表左			
二氧化矽奈米粒子旋轉塗佈參數				如下表右			
二氧化矽奈米粒子等待時間				10分鐘			

Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM	Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM
Step 1	30	350	350	Step 1	30	350	350
Step 2	30	350	3500	Step 2	240	350	4000

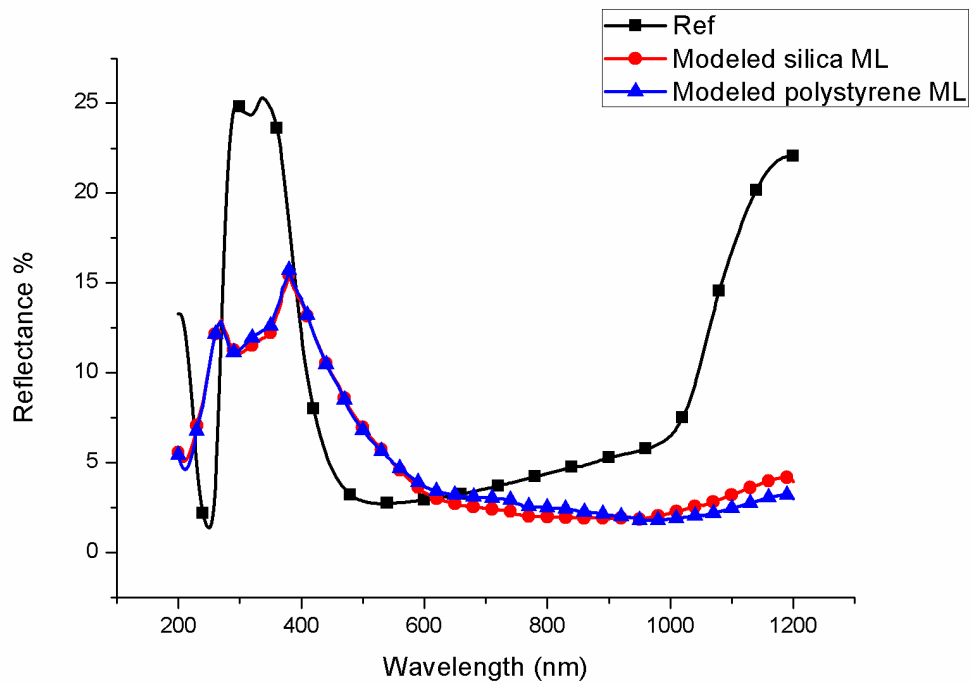


圖 4-19 兩種介電奈米粒子的理論計算反射率綜合比較圖

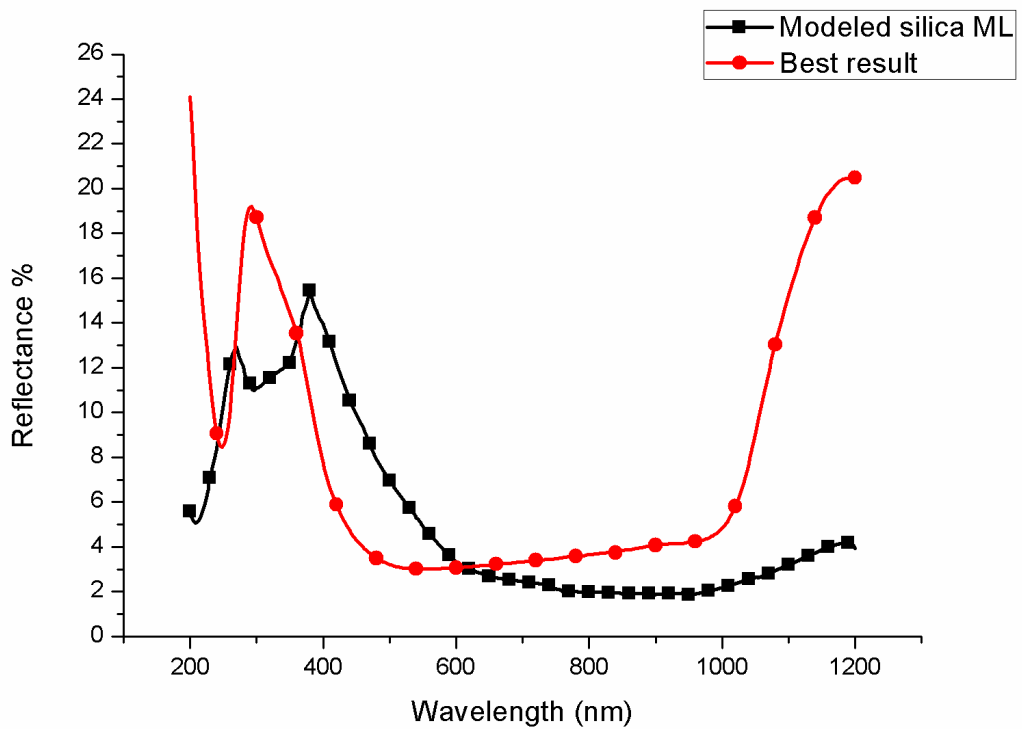


圖 4-20 二氧化矽奈米粒子抗反射層反射率實驗值與理論模擬計算值比較圖



表 4-6 螢光粒子旋轉塗佈參數

				最佳化參數			
高分子界面活性劑濃度				0.4 wt%			
高分子界面活性劑層數				5			
高分子界面活性劑旋轉塗佈參數				如下表左			
螢光粒子旋轉塗佈參數				如下表右			
螢光粒子等待時間				10分鐘			

Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM	Spin coating parameters	Time(s)	Acceleration	RPM
Step 1	30	350	350	Step 1	30	350	350
Step 2	30	350	3500	Step 2	240	350	4000

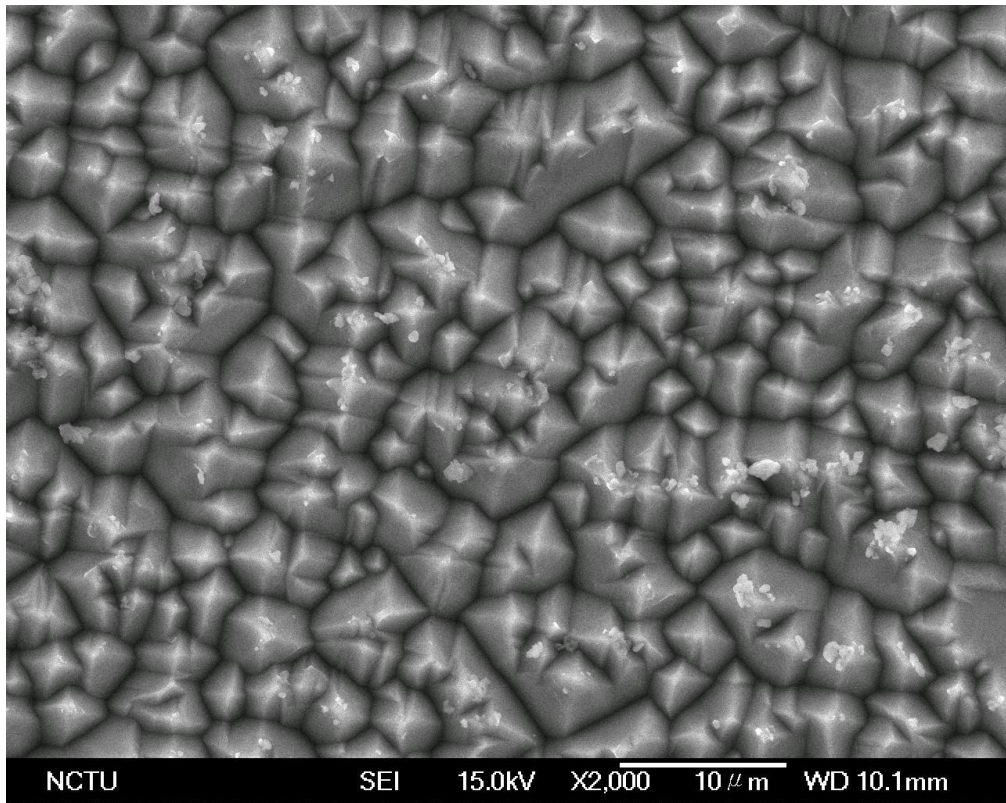


圖 4-21 0.1 wt%樣本之 SEM 圖

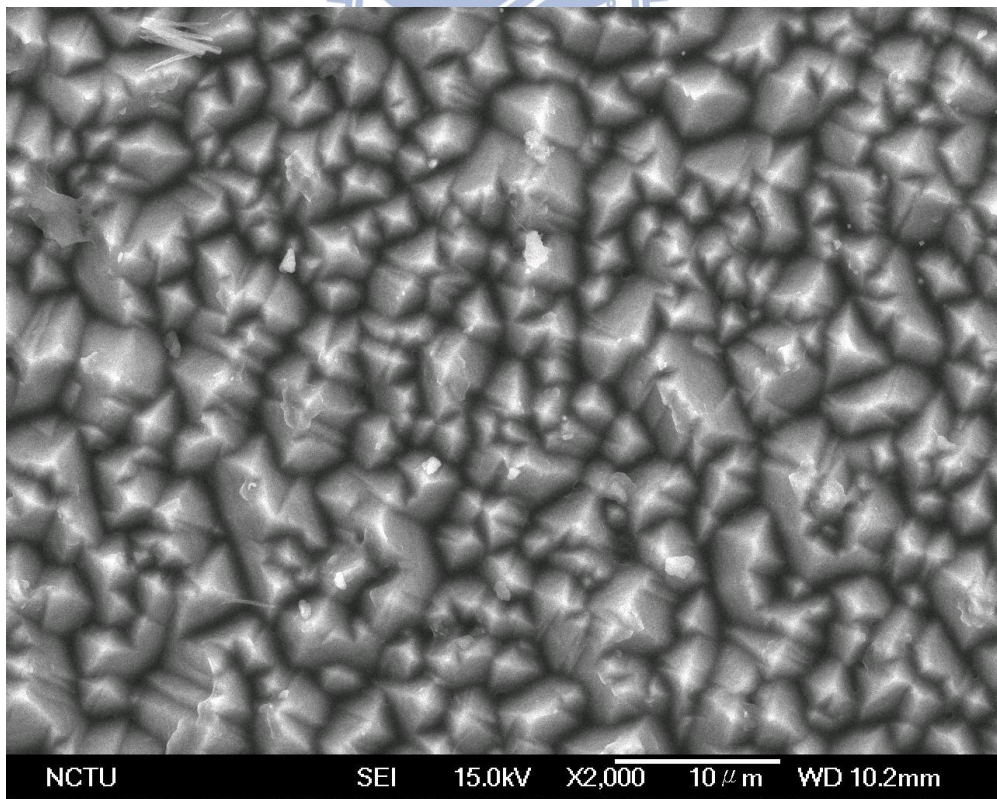


圖 4-22 0.05 wt%樣本之 SEM 圖

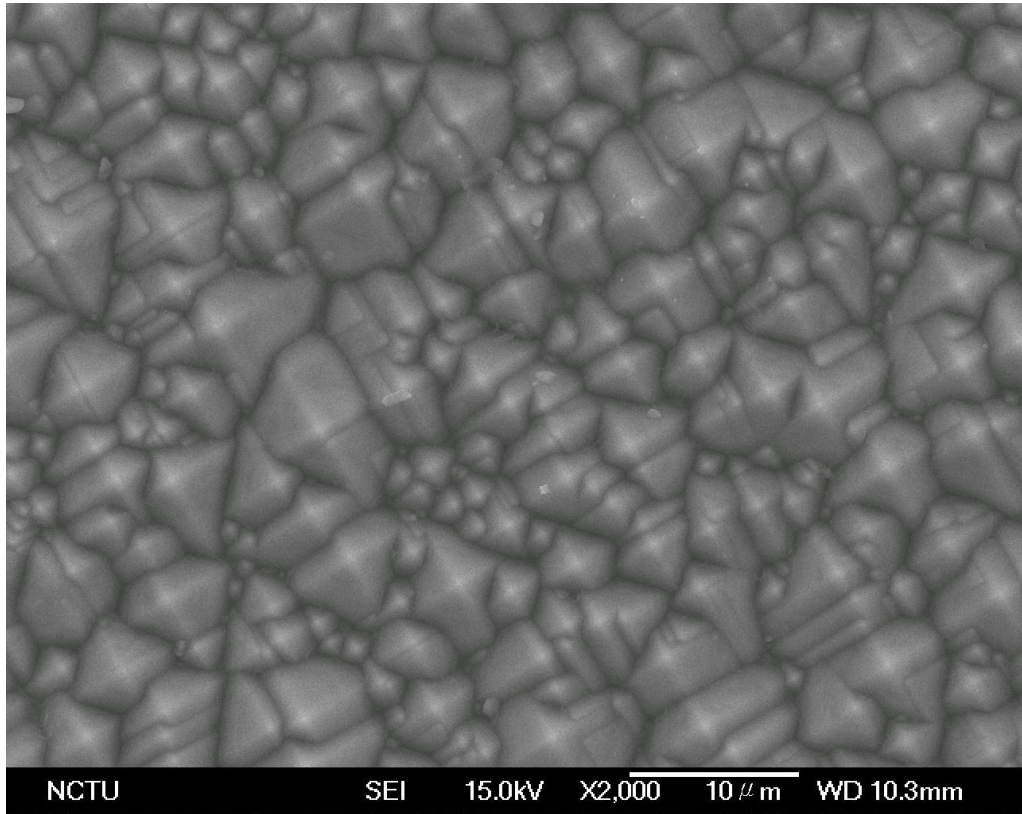


圖 4-23 0.01 wt%樣本之 SEM 圖

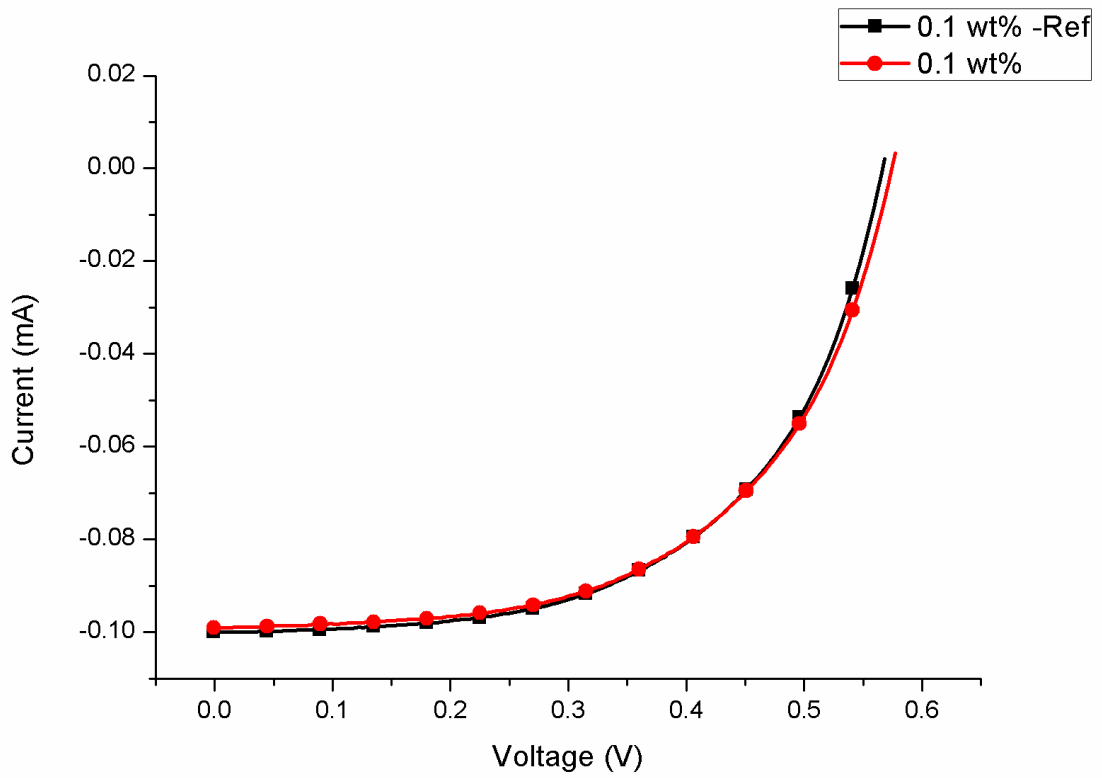


圖 4-24 0.1 wt%樣本之 I-V 量測圖

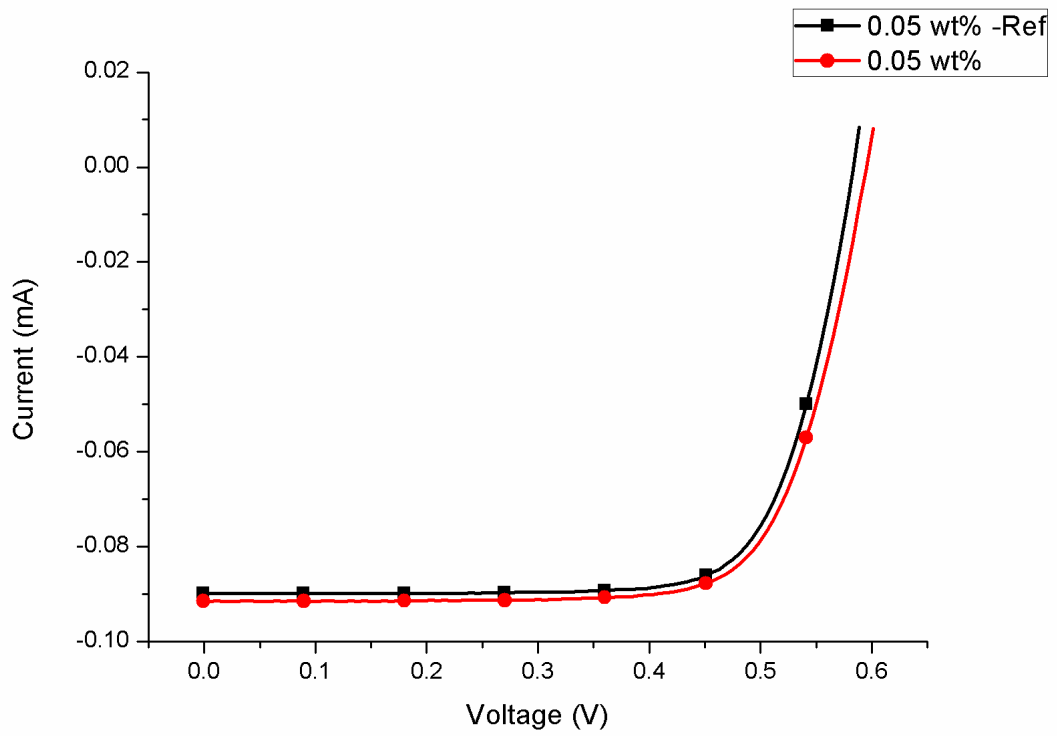


圖 4-25 0.05 wt%樣本之 I-V 量測圖

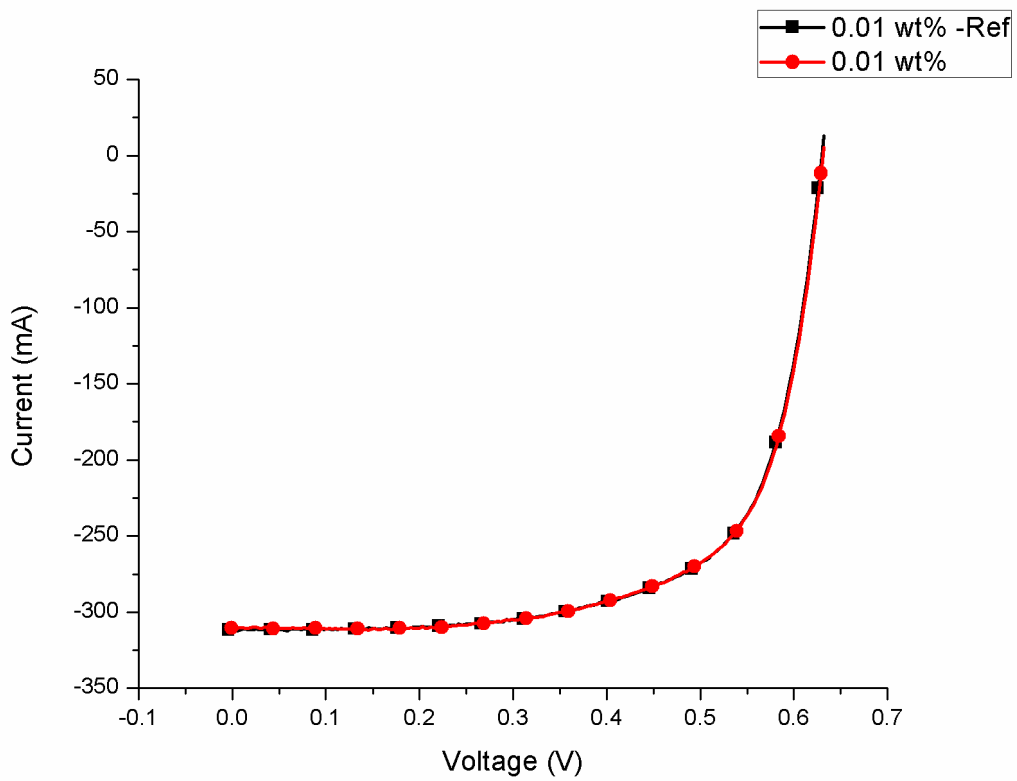


圖 4-26 0.01 wt%樣本之 I-V 量測圖

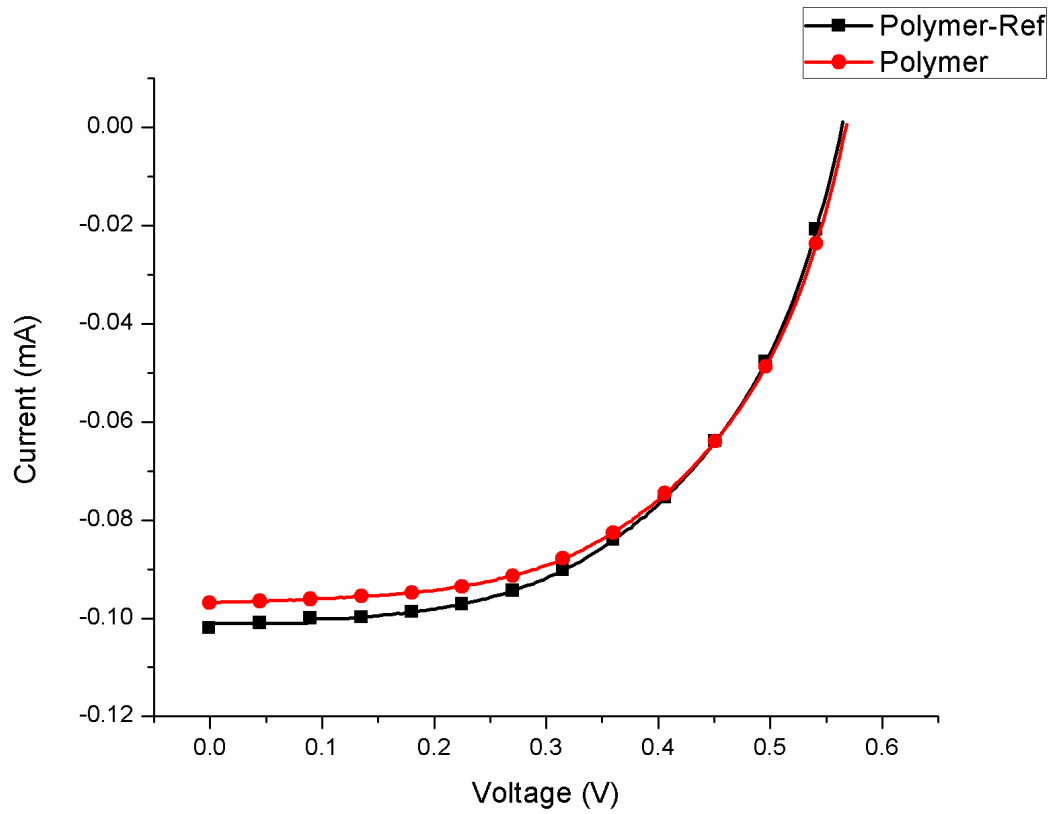


圖 4-27 只塗佈高分子界面活性劑層之 I-V 量測圖

表 4-7 原始效率改變數據

	0.1 wt% - Ref	0.1 wt%	0.05 wt% - Ref	0.05 wt%	0.01 wt% - Ref	0.01 wt%
Voc	5.67E-01 (V)	5.76E-01 (V)	5.86E-01 (V)	5.98E-01 (V)	0.62885 (V)	0.63185 (V)
Isc	-1.00E-01 (mA)	-9.90E-02 (mA)	-8.99E-02 (mA)	-9.15E-02 (mA)	-311.912 (mA)	-310.508 (mA)
η	14.3%	14.3%	17.4 %	17.9%	18.85%	18.84%

表 4-8 修正後效率改變數據

	0.1 wt% - Ref	0.1 wt%	0.05 wt% - Ref	0.05 wt%	0.01 wt% - Ref	0.01 wt%
Voc	5.67E-01 (V)	5.76E-01 (V)	5.86E-01 (V)	5.98E-01 (V)	0.62885 (V)	0.63185 (V)
Isc	-1.00E-01 (mA)	-9.90E-02 (mA)	-8.99E-02 (mA)	-9.15E-02 (mA)	-311.912 (mA)	-310.508 (mA)
η	14.3%	~14.55%	17.4%	~18.15%	18.85%	~19.09%

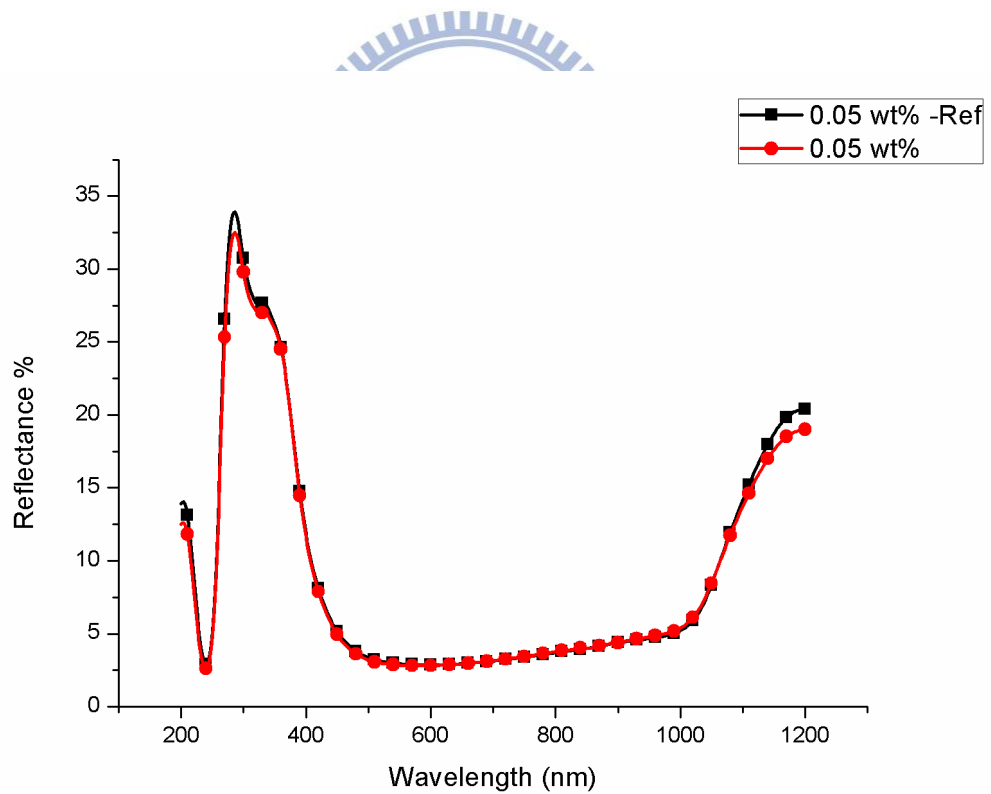
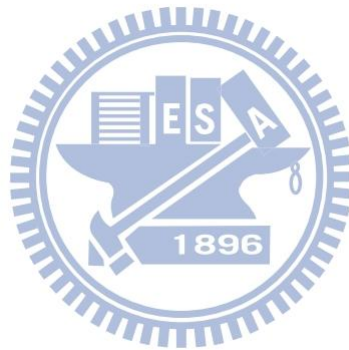


圖 4-28 0.05 wt%樣本之反射率圖譜

參考文獻

- [23] J.R. Nagel and M.A. Scarpulla, Enhanced absorption in optically thin solar cells by scattering from embedded dielectric nanoparticles, Optics Express. 18(2010)A139.



五、 結論

本論文第一部份分為兩個方向，首先是將二氧化矽奈米粒子塗佈在具有粗糙化表面結構及 80 nm 單層膜氮化矽抗反射層的單晶矽太陽能電池上以強化其抗反射能力。接著則是利用理論模擬計算軟體 Rsoft CAD Layout DiffractMOD 計算出單層二氧化矽奈米粒子以及單層聚苯乙烯奈米粒子在單晶矽太陽能電池表面的抗反射應用效果。此兩個方向皆獲得相當的成果，利用 spin coater 可有效且均勻的塗佈二氧化矽奈米粒子於單晶矽太陽能電池表面。另一方面，利用理論計算軟體所計算出的反射率圖譜與本論文實驗部分的反射率實驗值相當符合，展示出了介電奈米粒子於抗反射應用的可行性。且旋轉塗佈法為一相當快速、簡單且低成本的製程方法，利用此方法形成的二氧化矽奈米粒子抗反射層可有效降低照射太陽光時，單晶矽太陽能電池在紫外光波段以及紅外光波段的反射率。

第二部分則為利用螢光粒子轉化紫外光成為可見光，增加紫外光的應用價值，其電池片效率也得到相當的提升。本部分與第一部分實驗同樣使用旋轉塗佈法進行塗佈動作，以求達到簡單、快速且低成本的製程方法。

5-1 二氧化矽奈米粒子抗反射層

本論文中從浸泡法開始改進，研發出利用 spin coater 製造二氧化矽奈米粒子抗反射層於單晶矽太陽能電池片粗糙化表面的全新方法。並藉由改變二氧化矽奈米粒子水溶液等待時間、旋轉塗佈時間以及旋轉塗佈轉速，製造出不同覆蓋程度、不同抗反射效果的二氧化矽奈米粒子層，最後得到二氧化矽奈米粒子抗反射層製程的最佳化參數。如圖 5-1 所示，利用旋轉塗佈法所製造的二氧化矽奈米粒子抗反射層顯著地降低了單晶矽太陽能電池在紫外光至可見光(300~450 nm)以及可見光至紅外光(700~1200 nm)的反射率。然而在紅外光波段，理論模擬計算出的單層二氧化矽奈米粒子反射率比二氧化矽奈米粒子抗反射層實驗值反射率還要低上許多，這個部分仍有改善空間。如何對粗糙化表面進行真正的單層二氧化矽奈米粒子覆蓋、改變奈米粒子種類進行抗反射效果比較、利用二氧化矽奈米粒子做為粗糙化表面的再蝕刻遮罩皆可做為未來更進一步研究的方向。

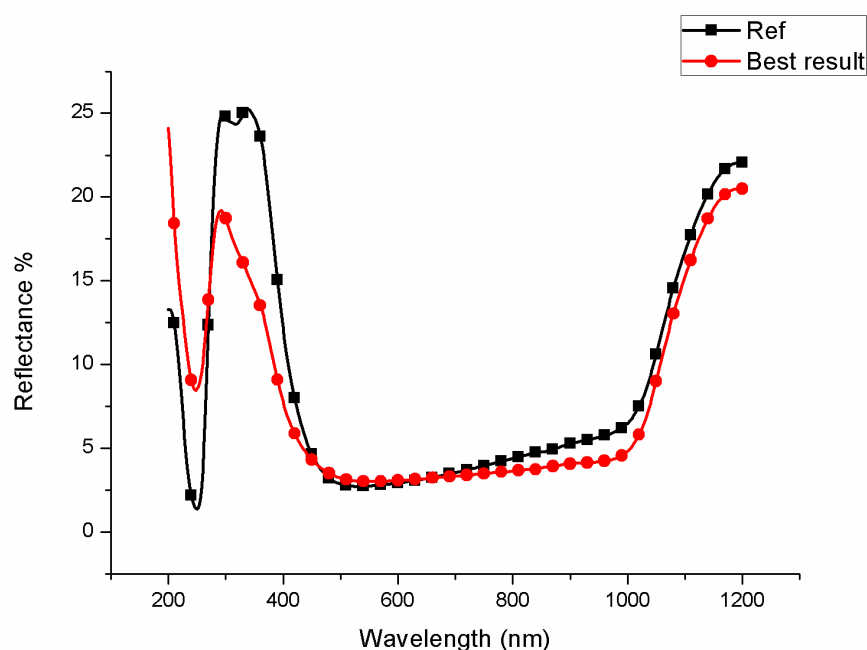


圖 5-1 二氧化矽奈米粒子抗反射層反射率圖

5-2 理論模擬計算

在本篇論文所使用的積木模組製造方法，未來可期利用在其他模組的建構上。利用堆積木的方式可以製造出更精密且更接近現實樣本的理论模組，進而達到更加精準的理論模擬結果，如圖 5-2 所示的蜂巢結構。

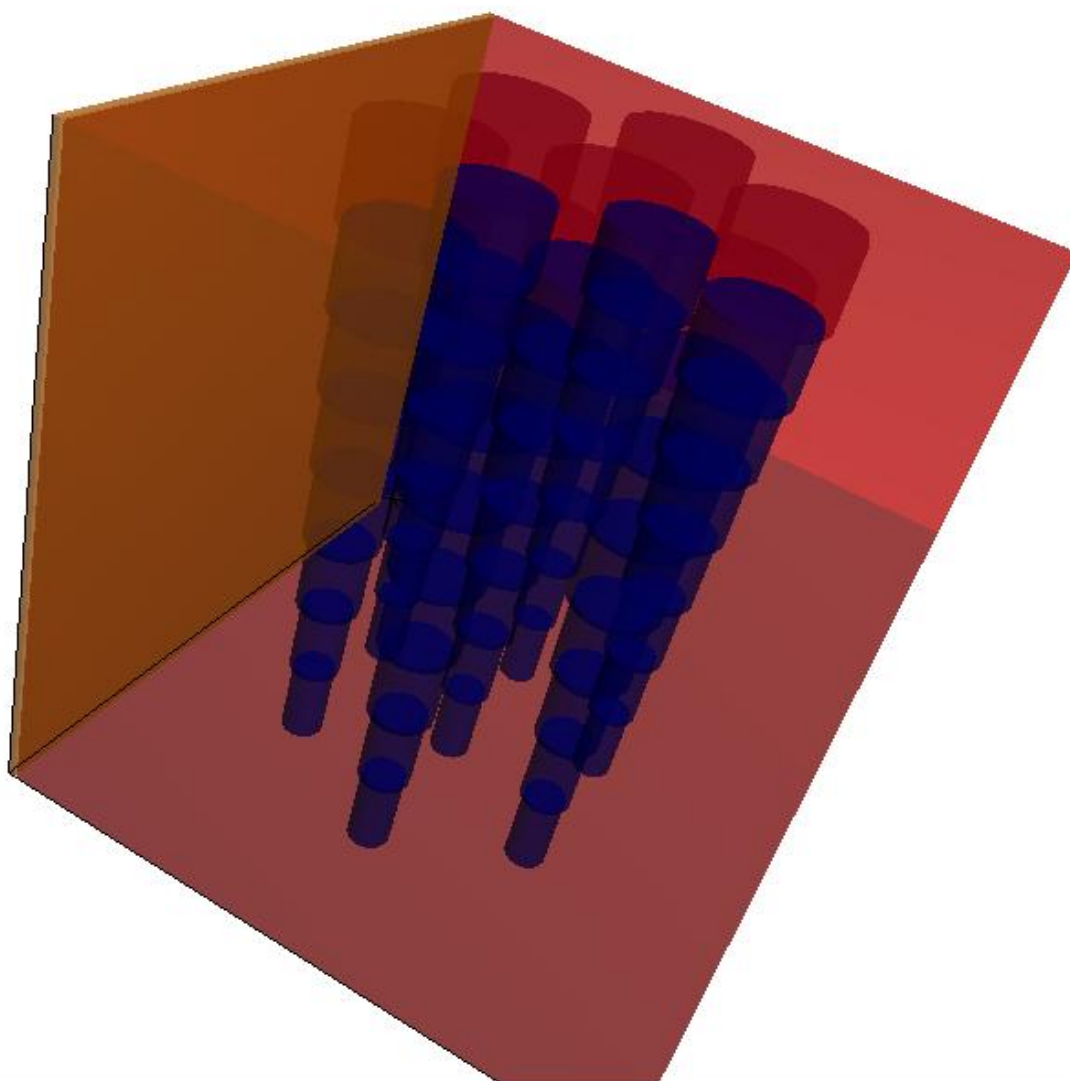


圖 5-2 利用積木堆疊法製造出的蜂巢結構

5-3 以螢光粒子提升單晶矽太陽能電池效率

在本論文中我們將 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子利用旋轉塗佈法塗佈在單晶矽太陽能電池上，改變螢光粒子溶液濃度，並獲得了相當的提升效果，如表 5-1 所示。其中以 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ (5%) 螢光粒子溶液濃度 0.05 wt% 之樣本提升效率最多，約為 0.75%。未來若能研究出不會改變電池片表面電阻的塗佈方式，定能使螢光粒子在太陽能電池上有更進一步的應用。

表 5-1 不同濃度螢光粒子溶液之提升效果

	0.1 wt%	0.05 wt%	0.01 wt%
$\Delta\eta$	~0.25%	~0.75%	~0.24%

參考文獻

- [1] B.T. Liu, W.D. Yeh, Antireflective surface fabricated from colloidal silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 356(2010)145.
- [2] C.K. Huang, H.H. Lin, J.Y. Chen, K.W. Sun, W.L. Chang, Efficiency enhancement of the poly-silicon solar cell using self-assembled dielectric nanoparticles, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 95(2011)2540.
- [3] K.R. Catchpole, A. Polman, Plasmonic solar cells, *Optics Express*. 16(2008)21793.
- [4] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [5] 邱國斌、蔡定平著, “金屬表面電漿簡介”, *物理雙月刊* (廿八卷二期) (2006).
- [6] K.R. Catchpole, A. Polman, Design principles for particle plasmon enhanced solar cells, *Applied Physics Letters*. 93(2008)191113.
- [7] S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke and M.A. Green, Surface plasmon enhanced silicon solar cells, *Journal Of Applied Physics*. 101(2007)093105.
- [8] 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(2009)10195.
- [9] 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(2010)073111.
- [10] T.H. Chang, P.H. Wu, S.H. Chen, C.H. Chan, C.C. Lee, C.C. Chen and Y.K. Su, Efficiency enhancement in GaAs solar cells using self-assembled microspheres, *Optics Express*. 17(2009)6519.
- [11] C.P. Chen, P.H. Lin, L.Y. Chen, M.Y. Ke, Y.W. Cheng, and J.J. Huang, Nanoparticle-coated n-ZnO/p-Si photodiodes with improved photoresponsivities and acceptance angles for potential solar cell applications, *Nanotechnology*. 20(2009)245204.
- [12] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal Of Colloid And Interface Science*. 26(1968)62.
- [13] H.A. Macleod, *Thin Film Optical Filters*, vol. 3, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Pub, 2001.
- [14] R.K. Iler, Multilayers of colloidal particles, *Journal Of Colloid And Interface Science*. 21(1966)569.
- [15] D. Lee, M.F. Rubner, R.E. Cohen, All-nanoparticle thin-film coatings, *Nano Letters*. 6(2006)2305.
- [16] H. Hattori, Anti-reflection surface with particle coating deposited by electrostatic attraction, *Advanced Materials*. 13(2001)51.
- [17] X.T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, Selfcleaning particle coating with antireflection properties, *Chemistry Of Materials*. 17(2005)696.

- [18] Y. Lalatonne, J. Richardi, M.P. Pileni, Van der Waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals, *Nature Materials*. 3(2004)121.
- [19] D.C. Yu, S. Ye, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, J.R. Qiu, J. Wang, L. Wondraczek, Efficient near-infrared downconversion in $\text{GdVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for enhancing the photo-response of solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 95(2011)1590.
- [20] Y.C. Chen, W.Y. Huang, T.M. Chen, Enhancing the performance of photovoltaic cells by using down-converting $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Journal Of Rare Earths*. 29(2011)907.
- [21] Y.C. Chen, T.M. Chen, Improvement of conversion efficiency of silicon solar cells using up-conversion molybdate $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Yb},\text{R}$ (R=Er, Ho) phosphors, *Journal Of Rare Earths*. 29(2011)723.
- [22] F. Lahoz, C. Pérez-Rodríguez, S.E. Hernández, I.R. Martín, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, Upconversion mechanisms in rare-earth doped glasses to improve the efficiency of silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 95(2011)1671.
- [23] J.R. Nagel and M.A. Scarpulla, Enhanced absorption in optically thin solar cells by scattering from embedded dielectric nanoparticles, *Optics Express*. 18(2010)A139.

