

國立交通大學

電子工程學系電子研究所

碩士論文

低成本介電質反射鏡應用於薄膜太陽能電池的模擬特

性分析與實驗討論

Low Cost All-Dielectric Thin-Film Solar Cell Using

Diffuse Medium Reflectors

研究生：曾紀維

指導教授：林詩淳教授

沈昌宏博士

中華民國一〇三年八月

低成本介電質反射鏡應用於薄膜太陽能電池的模擬特性分析與實驗討論
Low Cost All-Dielectric Thin-Film Solar Cell Using Diffuse Medium Reflectors

研究生：曾紀維

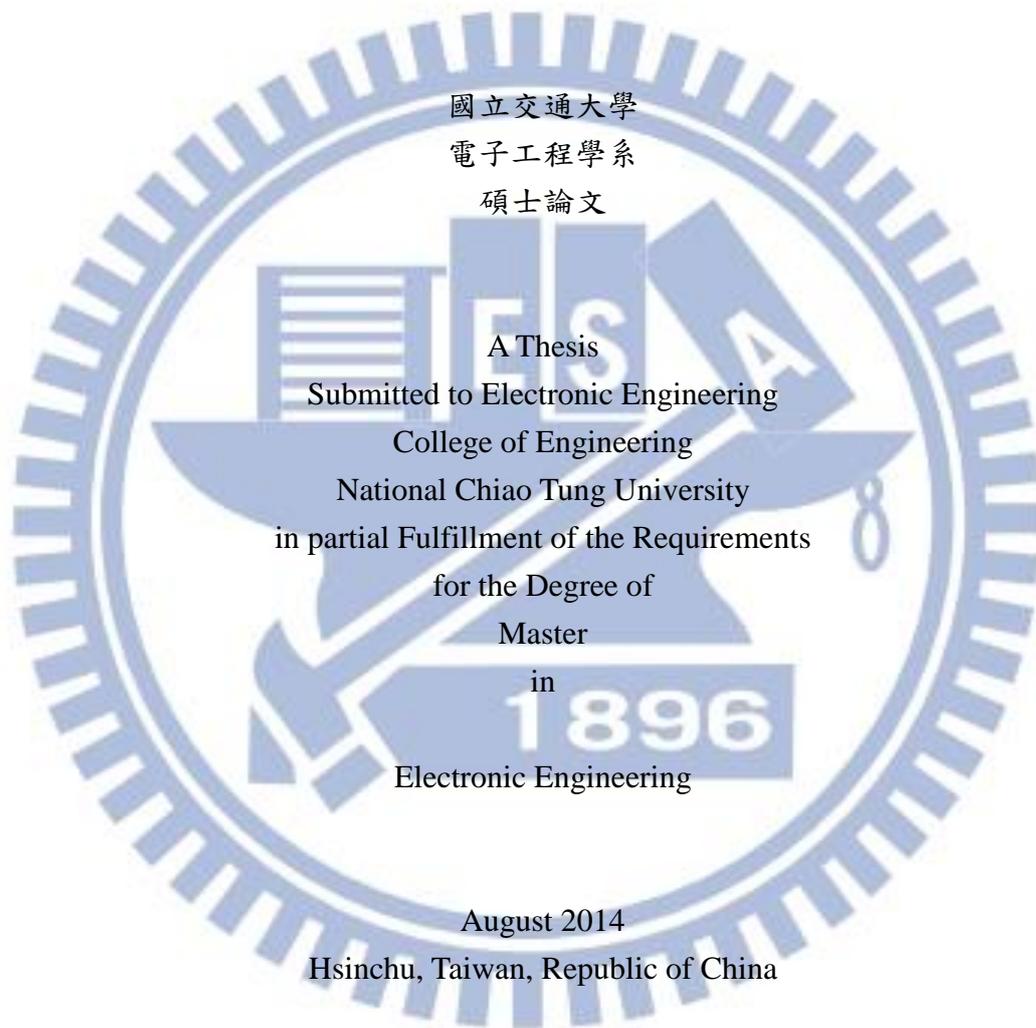
Student：Chi-Wei Tseng

指導教授：林詩淳

Advisor：Albert Lin

沈昌宏

Chang Hong Shen



中華民國一百零三年八月

學生：曾紀維 指導教授：林詩淳博士
沈昌宏博士

國立交通大學電子工程學系電子研究所碩士班

摘要

本論文前兩個章節對於太陽能電池進行基本介紹，簡介太陽能電池原理以及文獻回顧，發現介電質鏡近年來經常出現在太陽能電池的應用，因為成本低、製成溫度低、高產出、和傳統金屬比較下，沒有金屬電漿吸收造成的損失，另外，鑲嵌的在漫反射器中的散射物質，能提高光捕捉機制。並且發現漫反射器提供隨機的光散射，散射的太陽光子是往隨機方向，這項特性造成漫反射器優越的光捕捉特性。然而，過去不論怎麼樣的努力，都無法將介電反射鏡結合太陽光電系統，因為反射帶的頻寬不足，光線散射也不足，讓介電反射鏡的廣泛用途受阻。

第三章中，利用頻域耦合波方法，針對兩種漫反射器進行反射率的模擬，分別模擬有序陣列及無序陣列的二氧化鈦漫反射器，發現無序陣列的二氧化鈦漫反射器所得到的寬反射帶。同時發現散射物質二氧化鈦的幾何形狀非常重要，在特定的半徑與高度範圍內，才能提供所需的寬反射帶，因此只要使二氧化鈦的幾何形狀最佳化後，將其隨機分佈做為漫反射器，便能得到寬反射帶的反射鏡。最後使用時域有限差分法來驗證結果。

在第三章第二段接著模擬漫反射鏡利用在薄膜太陽能電池上的效能，並和傳統金屬背反射器進行光捕捉機制的比較，最後利用近場角度輻射，畫成單位時間內電磁場的能量通量的波印庭向量(Poynting vector)，比較反射鏡的光散射性質。證實漫反射鏡優越的光散射性質，儘管沒有表面電漿子激發，仍然能讓大幅度提升太陽能電池的轉換效率，並發現金屬鏡和漫反射鏡的矽積分吸收率大約相同，代表兩者具有相同的光捕捉能力，但太陽光電系統未來應該選用介電反射鏡，因為成本低、低溫製成、高產出、沒有電漿吸收損失的優點，而這些優點是金屬反射鏡所無法達到的。

第四章透過實驗製作出薄膜矽太陽能電池，並將數個不同的金屬以及油漆(漫反射器)作為反射鏡沉積塗佈在下方，藉此比較金屬與油漆的反射率，以及應用在太陽能電池上的能力。而實驗結果發現漫反射器能使薄膜太陽能電池效率提升最多，因為它沒有電漿吸收所造成的損失，又具有成本低、低溫製成、高產出等優點，未來能夠通過波動光學設計和最佳化，改善反射率和霧度的參數，應用在光伏效應上。

Low Cost All-Dielectric Thin-Film Solar Cell
Using Diffuse Medium Reflectors

Student : Chi-Wei Tseng Advisors : Dr. Albert Shihchun Lin
Dr. Chang-Hong Shen

Department of Electronics Engineering & Institute of Electronics Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In first two chapters of thesis, basic introduce solar cells and do some literature review. Dielectric mirrors have recently emerged for solar cells due to the advantages of lower cost, lower temperature processing, higher throughput, and zero plasmonic absorption as compared to conventional metallic counterparts. The light trapping mechanism is enhanced by embedded TiO₂ scatterers.

In chapter 3, used RCWA calculate the reflectance of an ordered and disordered TiO₂ array and found the disordered one had much wider reflectance. A randomly distributed TiO₂ diffuse reflector will be discussed, and the result is then confirmed by a time domain method using FDTD calculation. In this work, it is shown that scatterers geometry is very important for diffuse reflector.

Last part of chapter 3 has been proven that dielectric mirrors can be widely applicable to thin-film and thick wafer-based solar cells to provide for light trapping comparable to conventional metallic back reflectors at their respective optimal geometries. Finally, the near-field angular emission plot of Poynting vectors is conducted, and it further confirms the superior light-scattering property of dielectric mirrors, especially for diffuse medium reflectors, despite the absence of surface plasmon excitation. The experimental results also confirm the high feasibility of dielectric mirrors for photovoltaics.

誌謝

很開心兩年的碩士生活順利結束，能夠如期完成研究與論文。首先，謝謝指導老師林詩淳教授這些年的教導與幫助，讓我學習到許多專業知識，自由的教學方法，並適時的給予建議和鼓勵，讓人不自覺的充滿成就感。很謝謝實驗室的各位，在任何時候都帶有默默的溫馨，生日時的慶生大會、實驗室出遊看煙火、咪挺完後的談天說地，總是許多美好回憶。實驗室同學兼宿舍室友的賴詩韻，美麗又大方，隨時隨地都帶來歡樂，認真做事又負責，還能互相談心。賴偉銘同學雖然有的時候很惡霸、很奧客、還會把腳舉起來給人聞腳臭，但是樂天的態度總是讓人又好氣又好笑。也謝謝鐘彥凱在課業方面不吝惜的給予幫助，討論實驗問題。還有學弟嚴聖倫，謝謝你經常陪我、幫我做實驗，一起腳短，一起帶賽。謝謝陳柏宇帶好吃的家鄉伴手禮來，還幫臭鼻頭澆水曬太陽。以及朱念平學弟這麼任命的幫度過爐石難關。

此外，也要感謝新竹國家奈米實驗室謝嘉民博士，提供我充分的資源與製程機台讓我能沒有在太多顧慮的情況下能全心全意的作實驗，沒有他全力支持我的研究，就沒有撰寫這篇論文的機會以及這一年來寶貴且難忘的半導體製程實作經驗。也謝謝奈米元件實驗室工程師沈昌宏研究員、黃文賢、吳宗達及楊智超副研究員等大師們，由於你們的大力相助與廣大的脈絡，讓我在無塵室內做實驗能無往不利，而也很感謝你們在實驗上對我的指導及使用實驗儀器上的幫助，你們的經驗與指教幫助我度過不少難關。也很感謝博士班的高明璿學姐，在過程當中的引領與陪伴，在很多關鍵的問題上提供想法與解答；而你們在太陽能電池製程提供許多的寶貴經驗與意見也確實讓我受益良多。也謝謝NDL實驗室的好同學們，黃國偉、賴彥承、吳思諭、許仲豪，有你們的陪伴，一年的實驗生活更加多姿多采，經常聽你們互相打嘴砲，講些糟糕事也是很有趣。再來也要謝謝碩一的學弟陶立康，幫我們分擔工作。

最後，謹將本論文獻給我的父母及哥哥。我的父母從來不給我任何壓力，只要我放鬆心情且注意自身健康的去盡力做研究，謝謝他們一路辛苦的扶養與栽培以及從不間斷的鼓勵與關心。感謝我的家人全力的支持，每當聽到你們有所成長，都令我非常的感動，今天才能順利地拿到學位。感謝所有關心我的人。

目次

摘要.....	I
Abstract.....	II
致謝.....	III
目次.....	IV
圖目次.....	VI
表目次.....	IX
第一章緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 太陽能電池介紹.....	2
1.3 低成本動機.....	4
1.4 超寬頻反射率動機.....	6
第二章太陽能電池原理及文獻回顧.....	7
2.1 太陽能電池.....	7
2.1.1 太陽能電池原理.....	7
2.1.2 太陽光譜介紹.....	8
2.1.3 太陽能電池特性與效率.....	10
2.2 反射鏡.....	13
2.2.1 金屬鏡.....	13
2.2.2 介電反射鏡.....	15
2.3 儀器簡介.....	16
2.3.1 高密度電漿化學氣相沈積系統.....	16
2.3.2 多功能電子濺鍍沉積系統.....	17
2.3.3 電子束金屬蒸鍍沉積系統.....	17
2.3.4 冷場發射電子束顯微鏡.....	18
第三章理論模擬實驗方法與結果與討論.....	19
3.1 模擬過程與實驗方法.....	19
3.1.1 漫反射器模擬方法.....	19
3.1.2 太陽能電池反射器模擬方法.....	22
3.2 漫反射器模擬結果與討論.....	27
3.2.1 有序陣列.....	27
3.2.2 無序陣列.....	28
3.2.3 時域有限差分法驗證.....	29
3.2.4 隨機性漫反射器.....	30

3.2.5 散射物質的幾何形狀	31
3.2.6 結論	31
3.3 太陽能電池反射器模擬結果與討論	32
3.3.1 介電質反射器	32
3.3.2 金屬反射器	33
3.3.3 油漆反射器與金屬反射器角度輻射比較	34
3.3.4 結論	36
第四章實驗結果與討論	37
4.1 矽薄膜太陽能電池實驗方法	37
4.2 矽薄膜太陽能電池反射器實驗結果與討論	38
4.2.1 反射器反射率	39
4.2.2 矽薄膜太陽能電池效率	41
4.2.3 結論	44
第五章結論	45
參考文獻	46



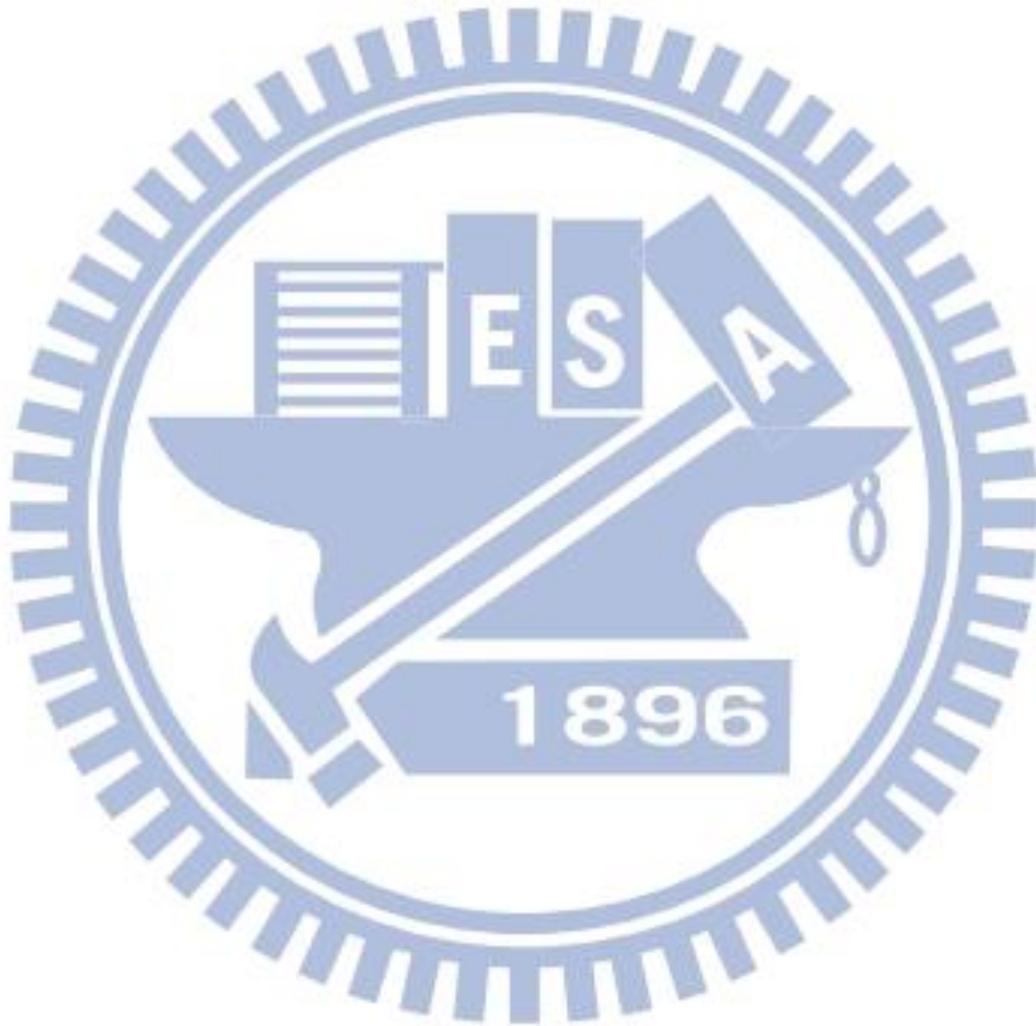
圖目次

圖 1 經由電腦模擬，得到經人為因素的影響後的全球平均溫，與沒有人為因素影響的全球平均溫度。(資料來源：維基百科，作者 Rebecca Lindsey)	1
圖 2 台電系統由民國 34 年到 102 年發電構成比(資料來源：台灣電力公司).....	2
圖 3 不同種類的太陽能電池，在不同年份的最高效率統計圖。.....	2
圖 4 各種不同半導體材質的能隙與理論效率[9].....	4
圖 5 太陽能電池頻譜特徵圖.....	4
圖 6 利用表面的抗反射膜(Anti-reflection)與底部的反射鏡(Reflector)，將入射光局限制住，提高光的捕獲量。.....	5
圖 7 布拉格反射鏡結構示意圖.....	5
圖 8 p-n 界面示意圖，空乏區內產生內建電場，在平衡環境下，飄移電流與擴散電流大小相同方向相反。.....	8
圖 9 太陽輻射光譜圖(資料來源：維基百科).....	8
圖 10 太陽光入射基準.....	9
圖 11 太陽能電池元件照光吸收光子能量：(a)開路電路情況 (b)短路電路情況.....	11
圖 12 太陽能電池的等效電路：(a)有(b)無串聯和分流電阻的情況。.....	11
圖 13 太陽電池在照光下和未照光下時的電壓-電流曲線.....	12
圖 14 常用金屬膜，在不同入射波長下的反射率， $\theta_0=0^\circ$ 。.....	14
圖 15 不同粗糙程度的銀，在不同波長下金屬吸收率。.....	15
圖 16 (a)背反射器的太陽能電池結構示意圖，分為(b)一維週期性奈米牆和(c)二維奈米柱，拱型圓頂的非晶矽太陽能電池做成光柵，在矽吸收層上方沉積 ITO.....	15
圖 17 油漆漫反射器對玻璃與薄膜矽太陽能電池的操作原理，漫反射器中包括懸浮中的顏料.....	16
圖 18(a)真實的油漆在三維中的光散射 (b)近似於一維光學模型.....	16
圖 19 高密度電漿化學氣相沉積系統.....	17
圖 20 電子束金屬蒸鍍沉積系統.....	18
圖 21 漫反射器結構圖，高折射係數 n_H 為二氧化鈦奈米粒子，低折射係數 n_L 定義在 1.4 到 1.7 的範圍內。.....	19
圖 22 有序陣列的漫反射器結構圖，其中 d_V 為散射物質的間距， d_H 為散射物質水平間距，而第一排散射物質頂端到主要材料的上方邊界距離為 d_V ，而最後一排散射物質底端到主要材料的下方邊界距離也是 d_V 。.....	20
圖 23 無序陣列的漫反射器結構圖，其中 d_V 為散射物質的間距， d_H 為散射物質水平間距， $d_V(1)$ 、 $d_V(2)$ 、...、 $d_V(N)$ ，是隨機分布的二氧化鈦垂直方向的間距，藉此產生出無序陣列的漫反射器。.....	21
圖 24 描繪出在模擬部分太陽能電池的堆疊，左圖為上層結構。米氏共振器(Mie resonator)被選來做為太陽能電池表面的奈米結構，正方體晶格排列，形成能	

夠等同於光子晶體的環形光柵。.....	22
圖 25 描繪出油漆漫反射器太陽能電池的堆疊。漫反射器中二氧化鈦是圓柱狀，能提升反射率。.....	24
圖 26 不同結構的金屬反射器，為太陽能電池背反射器。(a)平面金屬鏡加上光柵介電質隔離層 (b)光柵金屬鏡 (c)光柵金屬鏡加上包覆的介電質隔離層 (d)平面金屬鏡.....	25
圖 27 畫出金屬鏡的太陽能電池結構圖，所選擇使用的金屬背反射鏡，是基於電漿光散射以及金屬吸收損失兩者經取捨後，得到最好的結果。.....	25
圖 28 散射角度示意圖，散射角度通常是指，垂直於基板的法線和反射線的夾角，因此，較大的 θ_{scatt} 或較小的 θ_{avg} 表示更強的光散射。.....	27
圖 29(a)二氧化鈦有序陣列的漫反射器經過最佳化後的反射率頻譜圖，(b)1-R 的頻譜對數圖.....	28
圖 30(a) 二氧化鈦無序陣列的漫反射器，經過最佳化後的反射率頻譜圖反射率 (b)1-R 的頻譜對數圖.....	29
圖 31 在不同頻率下量測到的反射率。.....	29
圖 32 隨機亂數決定的無序漫反射器反射率頻譜圖.....	30
圖 33 包含不同結構散射物質的漫反射器的反射率頻譜圖.....	31
圖 34(a) 油漆漫反射器的太陽能電池吸收光譜。(b) 油漆漫反射器的反射率。33	
圖 35 (a)金屬反射器的太陽能電池吸收率頻譜圖 (b)金屬鏡的反射率與金屬吸收率.....	34
圖 36 金屬反射鏡在波長 $\lambda=1\mu\text{m}$ 時的角度輻射圖，屬於長波長角度輻射圖。(a) 平面金屬鏡堆疊上光柵介電質隔離層 (b)金屬光柵反射鏡加上介電質包覆住光柵 (c)純金屬光柵鏡.....	35
圖 37 漫反射鏡在波長 $\lambda=1\mu\text{m}$ 時的角度輻射圖，屬於長波長角度輻射圖。.....	35
圖 38 矽薄膜太陽能電池製程與實驗流程圖.....	37
圖 39 矽薄膜太陽能電池結構圖，矽薄膜 p-i-n 層的厚度分別為 8nm、300nm 與 20nm，ITO 做為透光接觸層，厚度為 180nm。反射器在玻璃下方，入射光由 ITO 處入光。.....	39
圖 40(a)反射器鍍在玻璃上，進行全反射率(Total Reflectance)測量的結構圖。(b) 入射光透過玻璃，量測不同波長下的的全反射率。(c)反射器鍍在 FTO 玻璃上，進行全反射率測量的結構圖。(d)入射光透過 FTO 玻璃，量測不同波長下的的全反射率。.....	40
圖 41(a)由 20 度入射角入光，經過 FTO 與玻璃後，被背反射器反射，量測在不同波長下，15 度到 30 度的反射率，其量測架構示意圖 (b)油漆反射器的反射率 (c)銀反射器的反射率 (d) 鋁反射器的反射率 (e)鈦反射器的反射率 (f) 鎳反射器的反射率.....	41
圖 42 不同反射器對非晶矽太陽能電池特性的影響，(a)矽薄膜太陽能電池結構圖，反射器佈滿整面的玻璃，超過單個元件 (b)油漆反射器，使效率提升 63.07%	

(c)銀反射器，使效率提升 20.74% (d)鋁反射器，使效率提升 7.1% (e)鎳反射器，使效率提升 3.04% (f)鈦反射器，使效率提升-8.64%.....42

圖 43 不同反射器對非晶矽太陽能電池特性的影響，(a)矽薄膜太陽能電池結構圖，反射器只在單個元件下方(b)油漆反射器，使效率提升 21.7%(c)銀反射器，使效率提升 12.33% (d)鋁反射器，使效率提升 1.8%43



表目次

表 1、不同材料的太陽能電池平均效率比較表.....	3
表 2、使用不同反射器的太陽能電池，其最大積分吸收率(A_{INT})的比較表.....	34
表 3、比較不同介電反射鏡和金屬鏡在 $\lambda=1\text{MM}$ ，長波長散射角度，其中散射角度越大，會有越強的光散射。.....	36
表 4、反射器佈滿整面的玻璃，不同反射器對非晶矽太陽能電池特性的影響比較.....	43
表 5、比較反射器只位於在單個元件下方，以及反射器佈滿整面的玻璃的提升率.....	44



第一章緒論

1.1 前言

近年來，全世界有許多能源消耗問題，隨著人口快速成長，及科技迅速發展，能源的需求也不斷的向上攀升，造成「能源不足」以及「全球暖化」兩個重大的問題。

自從十八世紀的工業革命開始，以機器取代人力，現代化交通工具便利人類，人類的經濟迅速提升。然而，大量使用化石燃料的結果，使二氧化碳含量自工業革命開始由 275ppm 上升到 389ppm，二氧化碳提升造成全球暖化、冰山溶解、海平面上升。現在的平均溫度比起工業革命以前上升約 0.8 度，海平面每年平均上升 2.39 毫米，並解仍舊持續上升，全球氣候變遷加劇，而陸地上升溫度又比海水上升速度快了一倍，近年來的室溫不斷打破歷史高溫紀錄，在 2013 年八月，台北竟出現 39.3 度最高溫。圖 1 全球平均溫度圖，若以模擬去除人為影響因素後，會發現全球溫度區是幾乎沒有改變，這是人類文明發展所帶來的衝擊，該如何改善這項衝擊，也是人類的責任。

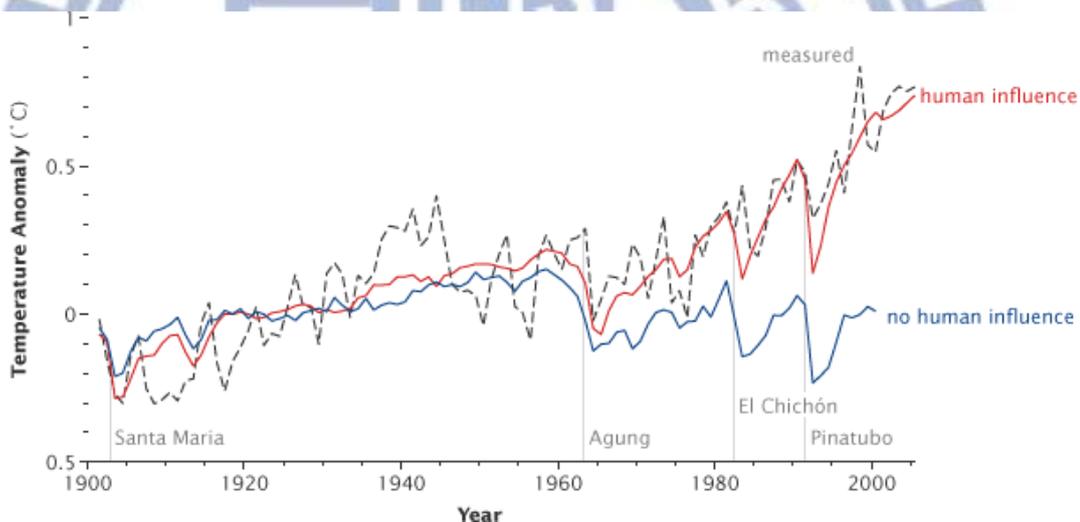


圖 1 經由電腦模擬，得到經人為因素的影響後的全球平均溫，與沒有人為因素影響的全球平均溫度。(資料來源：維基百科，作者 Rebecca Lindsey)

現今，人們主要使用的傳統能源存量有限，包含煤炭、天然氣與石油，又因為石油與天然氣的體積輕巧而輸出功率極大，漸漸取代了煤炭的地位，並在二十世紀初成為主要的工業能源，卻因為開採過度，使石油與天然氣的儲藏量減少，需求量依舊，造成能源價格日益高漲。這些能源還能使用多久？依據 2013 年 BP 世界能源統計年鑑估算，石油儲存量約可使用 54 年；天然氣儲藏量約可使用 62 年。石油與天然氣不僅存量有限，更重要的是會對生態環境造成嚴重的破壞。因此，替代能源的發展必定為未來能源趨勢，是我們需要不斷持續探討與研究的議題。

替代能源包含核能、水能、風能、地熱能、生物質能等，依台電歷年發電過程(圖 2)，除了火力發電外，核能發電佔所有電量中的 18.8%，其於再生能源發展比例是少之

又少。然而，核能發電一直是充滿爭議的議題，核能，可以利用最少的資源得到大量的能量，但核能危險性遠高於傳統再生能源，經歷過近年來的德國及福島核災後，讓更多的人民們開始反思核能所衍生的問題，擔心輻射外洩、燃料棒後續處理問題。對台灣而言，台灣是地震海嘯風險最高、人口過度密集、經濟損失嚴重的所在，核電意外一旦發生將為台灣帶來毀滅性的後果。台灣的再生能源比例少，若能夠進一步提升再生能源的發電效率，增加人民對於環保議題重視程度，並與環保建設相輔相成，相信能改善能源不足的問題，降低能源對於環境的種種衝擊。

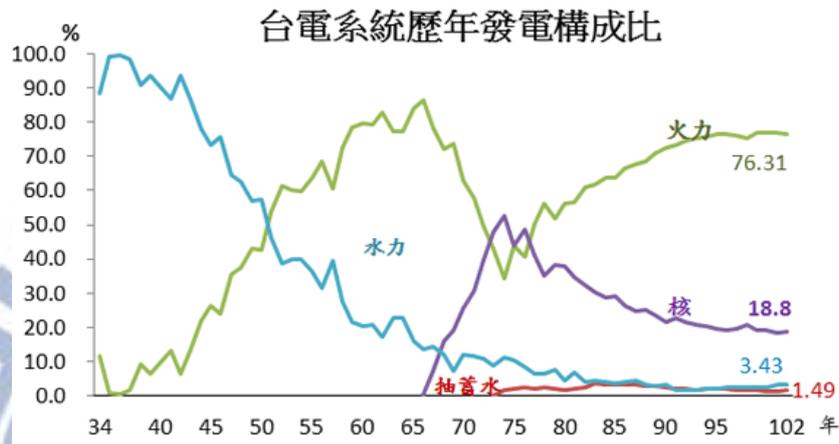


圖 2 台電系統由民國 34 年到 102 年發電構成比(資料來源：台灣電力公司)

1.2 太陽能電池介紹

太陽能電池種類繁多，目前研發成功的太陽能電池種類已有一百多種，如圖 3，包括各種不同材料與結構的太陽能電池，其中最常見的種類是以矽基板為主的太陽能電池、III-V 族、II-VI 族、化合物半導體以及有機材料的太陽能電池[1-3]，如表 1。

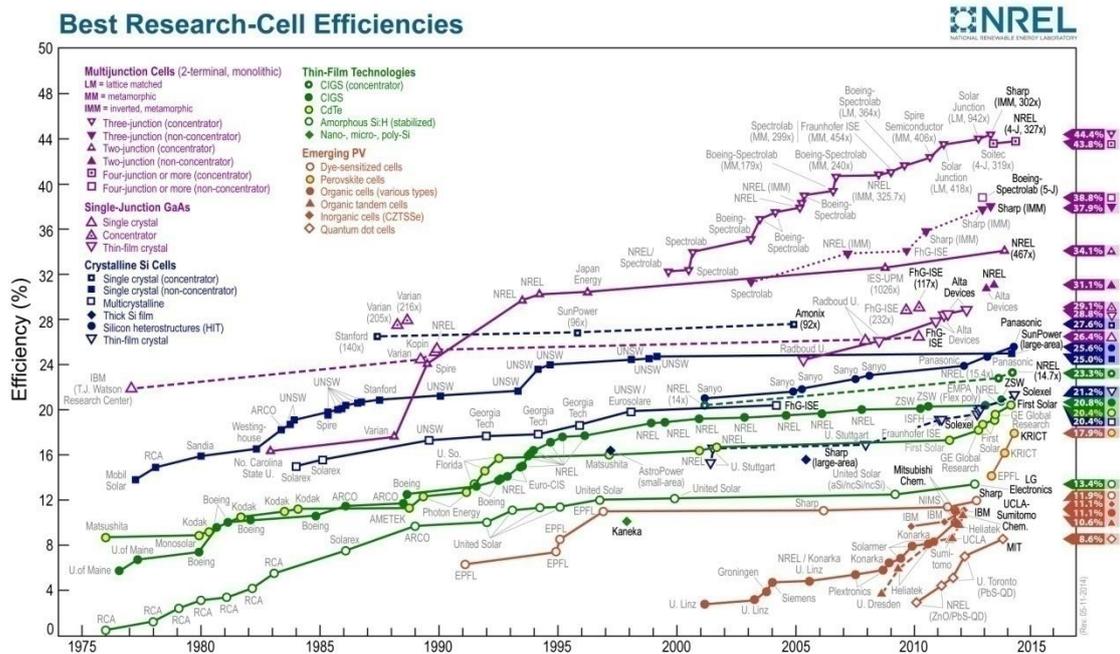


圖 3 不同類型的太陽能電池，在不同年份的最高效率統計圖。

(資料來源：美國國家能源部可再生能源實驗室, NREL)

表 1、不同材料的太陽能電池平均效率比較表

太陽能電池種類		半導體材料	電池轉換效率	模組轉換效率
矽	結晶矽	單晶矽	15~20%	14~18%[4]
		多晶矽	12~17%	10~16%
	非晶矽	a-Si, SiC	8~13%	6~9%
化合物半導體	III-V 族	GaAs	18~35%	[5, 6]
	II-VI 族	CdS、CdTe	10~14%	[7]
有機物		二氧化鈦/Dye	7~11%	4~8%

儘管矽的數量繁多，但由於在歐、日、美、德等政府的能源補助政策下，矽基太陽能電池更蓬勃發展，依材料分類，又可分為單晶矽(single crystal silicon: c-Si)、多晶矽(polycrystalline silicon: poly-Si)、非晶矽(amorphous silicon: a-Si)。由於矽為地殼元素含量排名第二多的元素，具有先天優勢，又因為它是 IC 半導體的主要原料，是 IC 元件製程發展已久的基本材料，因此人們對於矽的製程過程，已累積許多相當成熟的經驗。其中，純度極高的單晶矽以規則的方式排列，是最早被研究和應用的太陽能電池，其轉換效率約 15~20%，使用壽命長，但因單晶製程過程複雜，需要先把二氧化矽純化，經精煉製程才能形成單晶，因此成本較高。多晶矽的轉換效率雖然略低於單晶矽約為 12~17%，但因製作過程較簡單，成本與所需製作的能量較低，因而不斷擠進單晶市場。非晶矽源起於 20 世紀 70 年代，雖然轉換效率與壽命都比晶矽來的差，約為 8~13%，但其製作成本與最低，因具有獨特的物理特性，如圖 4、圖 5，可以看出非晶矽在可見光譜中，其吸收系數最大，約只需要數千個 Å 即可有效吸收太陽光，大大降低了矽材料的成本，且可用大型廠房進行連續生產，並利用濺鍍或是化學氣象沉積法，在玻璃或金屬板上進行大面積的製程，其生產方式成熟且成本低廉，材料成本相較於其他化合物半導體材料也便宜，亦可應用於可撓式基板上，易於與電子元件整合，故有廣泛的應用。但是，非晶矽薄膜太陽能電池轉換效率低，而且會產生嚴重的光劣化現象(Staebler-Wronski effect, SWE)，表示太陽能電池長期受到太陽光照射，會使其光導電性逐漸低落，造成光轉換效率逐漸降低，此現象產生的原因，目前還是無法確切被了解，然而，此現象造成太陽能電池壽命降低，也是非晶矽薄膜太陽能電池遇到的最大障礙。微晶矽其是由多種不同結晶方向之單晶矽所組成，內部因此存在許多晶界 (grain boundary)，晶界大小在 5 至 50nm 間[8]。

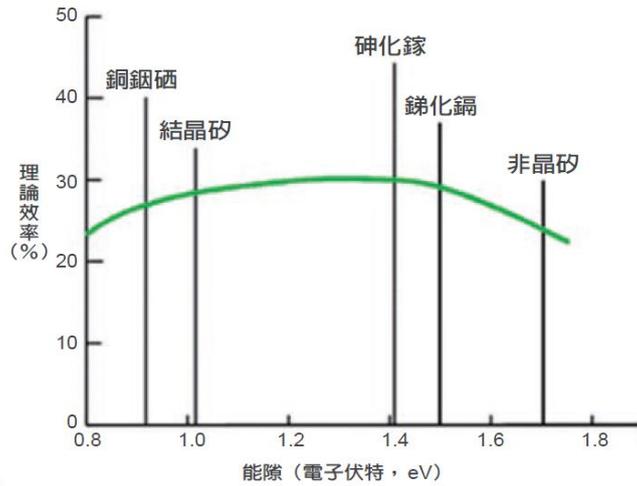


圖 4 各種不同半導體材質的能隙與理論效率[9]

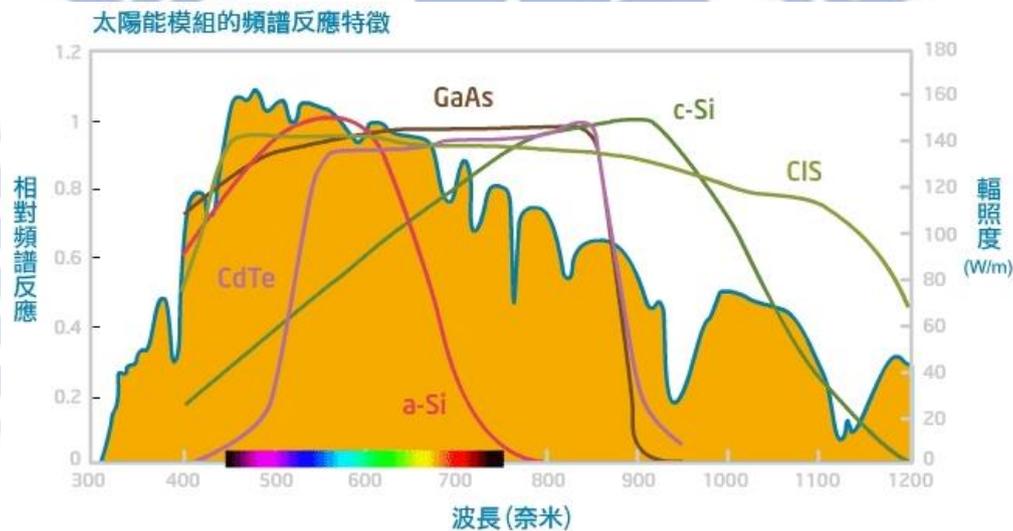


圖 5 太陽能電池頻譜特徵圖

1.3 低成本動機(Low Cost)

太陽能電池是利用太陽光做為主要轉換能量來源，對於其它化石能源來說，相對環保並能減少污染。然而，陽光雖然是取之不盡用之不竭的能源，但由於每日日照時間有限，加上太陽能電池必須使用到較大的面積進行設置。而普通的消費者對於加裝裝太陽能電池的目的，除了環保節能外，最重要的是要能夠節省開銷，降低使用電費用，因此收支方面的考量也是必要了解的面向。

一個普通的太陽能電池，除了電池製作成本費用外，還需要負擔安裝電池的工本費，並且要有定期進行維修、清潔與保養等費用支出。因此，對於電池生產者來說，如何製作太陽能電池是一門很大的學問，必須讓消費者安裝電池後能夠回本，甚至是獲益，有諸多問題需要進行考量。就目前來說，太陽能電池的發展與目標十分清晰，包含增加電池的使用壽命，降低電池備製成本，並提升電池的轉換效率。

其中，降低成本的方法，包含使用價格低廉的原物料—矽作為主要的材料，而為了有效減少原物料使用量，並提升電池轉換效率，因此研發出許多不同型式的太陽能電池，而許多時候當光進入吸收層後，無法被利用完全，因此研發出抗反射膜(Anti-reflection Coating, ARC)增加穿透率、降低反射率，使入射光進入太陽能電池的比例上升。並透過反射率高的反射鏡(Reflector)，在太陽能電池底，使仍具有能量的光能夠反射回太陽能電池內。利用抗反射膜與反射鏡，能有效將光侷限在太陽能電池中，如圖6，增加光在吸收層的路徑，提升光捕獲量(Light capture)，使電池的轉換效率增加。

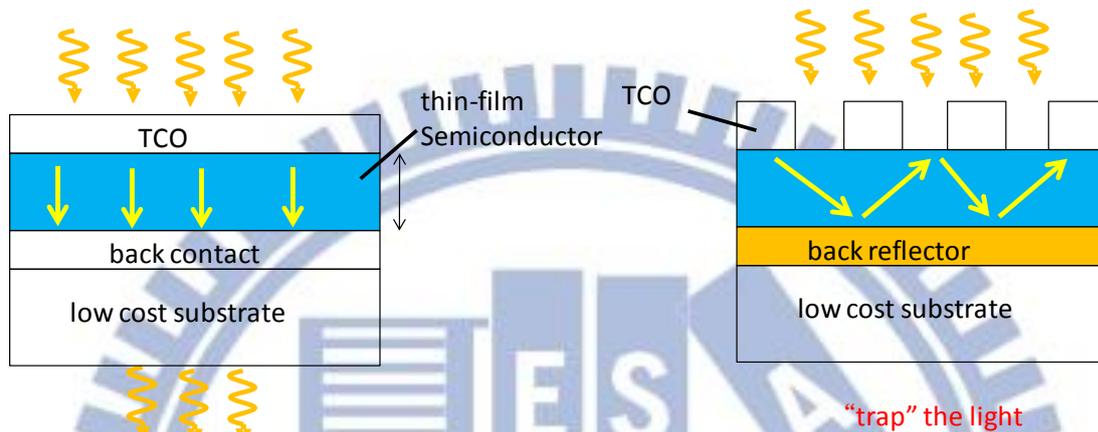


圖6 利用表面的抗反射膜(Anti-reflection)與底部的反射鏡(Reflector)，將入射光局限制住，提高光的捕獲量。

反射鏡包含布拉反射鏡(Distributed Bragg Reflector, DBR)、金屬反射鏡(metal reflector)、光柵、漏水模式(leaky-mode-based) 光柵或等同於高折射率鏡[10](High contrast grating, HCG)等[11]。布拉格反射鏡屬於介電反射鏡的一種，是由兩種不同介電係數的材料交替排列組成，如圖7，每層的厚度為四分之一材料內部的光波長，因此只要決定好反射波段，經過計算，控制薄膜厚度與材料的折射係數，便能使不同反射層，反射後的平面光波產生建設性干涉，提高反射率。而金屬反射器，則是利用其高反射率的特性，將光反射回太陽能電池內部。然而，光和金屬物質的交互作用複雜，因為金屬中具有能自由移動的自由電子，經過外在電磁波作用後，會形成表面電漿共振，由於表面電漿之電磁場為一消散場，當其受外來電磁波激發而產生共振時，激發源的電磁場能量會被其吸收，並侷限於產生表面電漿之奈米尺度結構附近，因此在產生共振處的光學近場範圍內，電磁波能量會顯著地增強，再加上表面電漿電磁場具有較大之波向量。

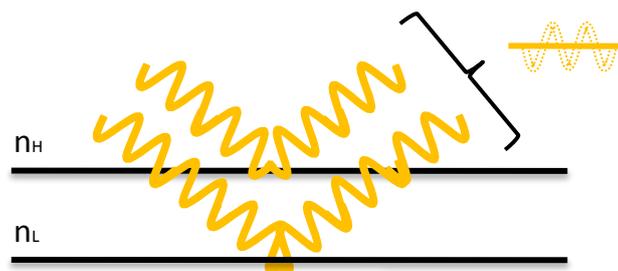


圖7 布拉格反射鏡結構示意圖

1.4 超寬頻反射率動機(Ultra-Broad band)

介電反射鏡有低價、低溫製程、高產出的優點，且不會因為電漿吸收造成能量損失[12, 13]，但當介電反射鏡應用在太陽能電池上時，卻會因為頻寬不足而被限制[14, 15]，而且在部分狀況下，因為缺乏表面電漿輻射造成散射光不足。然而，許多太陽能電池需要超寬頻，像是三節電池(triple-junction cells)或是中間能帶太陽能電池(intermediate-band solar cells, IBSC)[71-73]，因為第二晶圓或是額外的中間狀態的聯合效應，會造成寬吸收坡長，波段大約在 400-1000nm[16-18]。在這種情況下，反射鏡應該包含很廣的光譜範圍。

早期設計的布拉格繞射鏡結構通常導致有限的頻寬[14, 15]，像是使用二氧化矽和二氧化鈦薄膜交錯成長，其頻寬大約 300nm 左右。其他的介電材料，像是漏水模式[17]光柵，或利用二氧化矽/矽成長的高折射率鏡(HCG)，反射頻寬大約 200nm，其反射頻寬對於太陽能電池依舊不足，無法提供充足的反射頻寬給太陽光電系統。另外，整合介電質鏡到太陽能電池中，需要考量主動吸收材料[19]。除此之外，難以找到折射係數大於 3 的寬頻材料讓高折射率鏡使用，因為大部分的寬能帶半導體的折射率是小於 3。

以製程觀點來看，布拉格繞射鏡的厚度需要精確控制，因為要得到超高反射率，需要在材料表面的反射波，在特定入射光波長下才會形成建設性干涉，而其他光波長下反射率則會降低。但無規則性排列的漫反射鏡製造過程簡單，製程方法能使用溶膠-凝膠法(sol-gel)[13-15]，或是其他濕蝕刻能製程，相對容易製造出反射鏡，不需要進行複雜的微影、蝕刻，並且因為製程溫度低，夠進行大面積高效率產出等優點。而同時無序陣列的反射鏡能夠得到寬反射率[20-26]，因此，漫反射鏡的設計需要進行更詳細的分析，以了解高反射率背後的設計限制、最佳化及物理機制。特別是嵌入的二氧化鈦散射物質，其幾何形狀的設計與最佳化研究非常重要。

第二章太陽能電池原理及文獻回顧

2.1 太陽能電池

本論文主要利用非晶矽薄膜太陽能電池，針對如何降低太陽能電池製程成本為目的，進行背反射層的研究與探討。

2.1.1 太陽能電池原理

太陽能電池的原理起源於光電效應(Photoelectric Effect)，1887年由海因里希·赫茲(Heinrich Hertz)實驗中發現，當輻射光照射在金屬板表面，會使金屬板射出電子。而愛因斯坦(Albert Einstein)於1905年使用光亮子理論給予解釋，說明輻射光本身是由不連續的光子組成，光子能量與光頻率成正比，當光子照射到金屬板表面，能讓金屬內的電子得到光子能量，若是吸收到的能量大於金屬板的束縛能，便能成功脫離金屬板表面，產生光電效應[27]。

而太陽能電池的原理是將太陽的光能，利用半導體的光伏打效應(Photovoltaic Effect)轉為電能的裝置。光電效應與光伏打效應的原理相似，但在金屬的光電效應中，光子的能量被吸收，讓電子從費米能階(Fermi level)附近躍升至真空能階(Vacuum level)。而半導體的光伏打效應中，光子的能量被吸收，讓電子從價電子帶(Valence band)附近躍升過能隙至導電帶(Conduction band)。一般的矽及 III-V 族半導體能隙約為 1~2V，可吸收的光是紅外線或可見光，因此最大光電轉換效率遠超過金屬，因此目前所均使用半導體材料，而非金屬材料。

光伏打效應微光子射到半導體 p-n 二極體後，兩端的電極產生可輸出功率的電壓。由於 p 型半導體以電洞為主要載子，n 型半導體以電子為主要載子。當 p-n 二極體形成界面後，兩端的多數載子開始向界面擴散，為擴散電流 I_{diff} (Diffusion current)，並發生複合，如圖 8 所示。達到熱平衡狀態時，界面處會形成空乏區(Depletion region)，及內建電場，此電場會使二極體內部發生飄移電流 I_{drift} (Drift current)，在任一位置的漂移和擴散電流會完全抵消[28]。若將 p-n 二極體拿去照光，則空乏區的內建電場會使入射光子被吸收，產生電子-電洞對，並在複合(recombination)前被分開，而產生光電流，分別記為 $i_{e,ph}$ 和 $i_{h,ph}$ ，因為照光產生的電子電洞漂移量，會讓半導體元件產生一組光電流 i_{ph} ，可表示成下式：

$$i_{ph} = i_{e,ph} + i_{h,ph} \quad (1)$$

光電流再經由金屬接觸(metal contact)傳輸至負載(load)，這也是光伏打電池的基本工作原理。

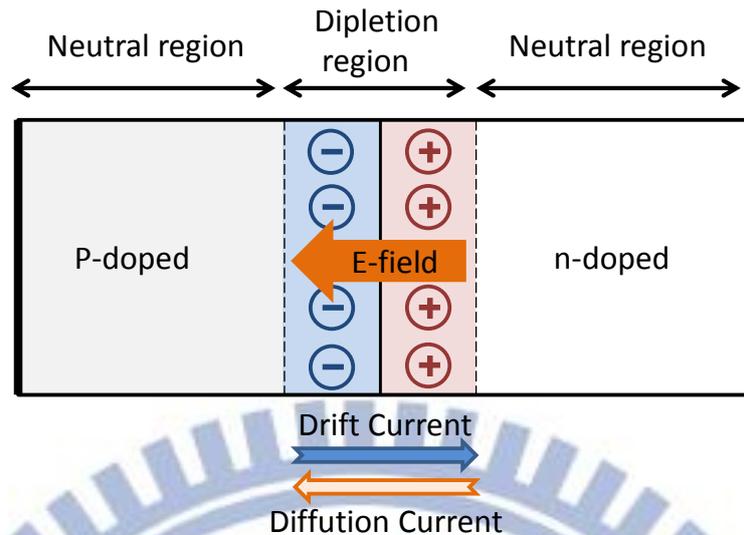


圖 8 p-n 接面示意圖，空乏區內產生內建電場，在平衡環境下，飄移電流與擴散電流大小相同方向相反。

2.1.2 太陽光譜介紹

太陽能電池主要是吸收太陽光源，將光能轉為電能，因此太陽的強度與光譜 (spectrum) 對太陽能電池的輸出功率有很大的影響。圖 9 為太陽輻射光譜圖，縱軸為頻譜輻射照度 (spectrum irradiance)，顯示出每單位波長、每單位面積的光照功率。橫軸為入射光波長，單位為奈米 (nm)。而太陽光強度則為所有波長的頻譜輻射照度的總和，單位為 W/m^2 。

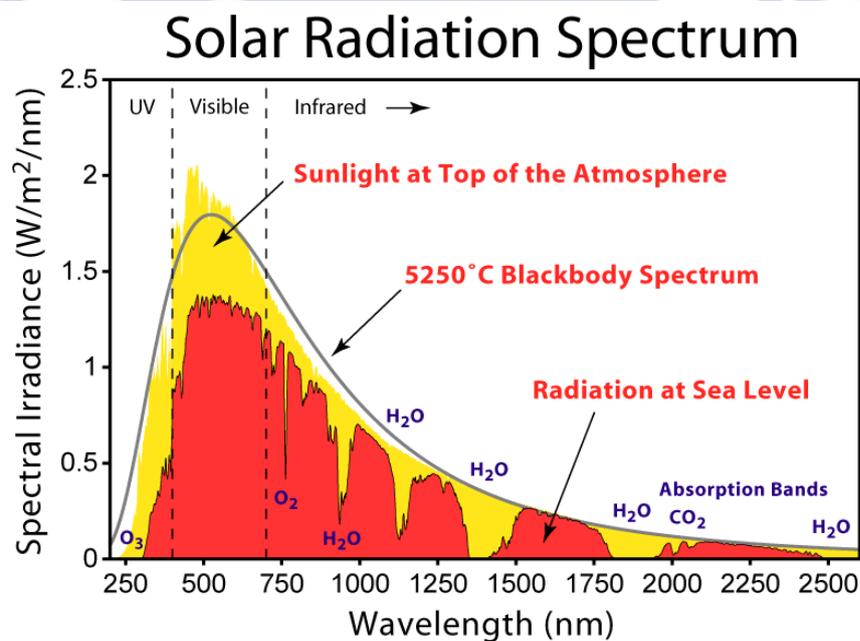


圖 9 太陽輻射光譜圖(資料來源：維基百科)

當太陽光由太陽入射到地球表面，受到大氣層中的空氣分子吸收、塵埃微粒的散射，而隨著照射路徑的長短，會有不同程度的衰減，因此使用空氣質量(air mass)來定義太陽光能量的衰減程度[29]。當太陽光經過一個大氣層厚度距離，垂直入射於地球的水平面，將此空氣質量定義為 AM1，由此推算空氣質量公式如下：

$$AirMass = 1/\cos\theta \quad (2)$$

其中 θ 為垂直線與太陽方位角的夾角，如圖 10 太陽光入射基準示意圖所示。美國太空總署(NASA)訂出空氣質量與單位面積入射功率的標準如下：

AM0：太陽光照射於地球大氣層表面，入射功率密度約為 $135\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

AM1：太陽光穿越大氣層垂直入射照於水平面的位置，入射功率密度約 $92.25\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

AM2：太陽光入射與垂直法線有著 60 度的夾角，其入射光路徑經過大氣層約多兩倍的距離，輻射能量也因此衰減，入射功率密度約為 $69.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

AM1.5：太陽光入射與垂直法線有著 48 度的夾角，入射功率密度約為 $84.4\text{mW}/\text{cm}^2$ ，較符合一般地球環境的真實輻射能量。

AM 1.5G:除了直接入射的太陽光能量外,地球表面也會接收到許多散射的太陽光能量。為了量測光源基準測定照度，另外定義了 AM 1.5G 的太陽光能量基準，其單位面積內入射功率為 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

實驗室量測太陽電池的效率轉換，一般都會採用氙氣燈 (XE Lamp) 作為模擬太陽光譜的光源量測。而我們在實驗上採用 AM1.5 的入射光，模擬地球環境的真實輻射能量。

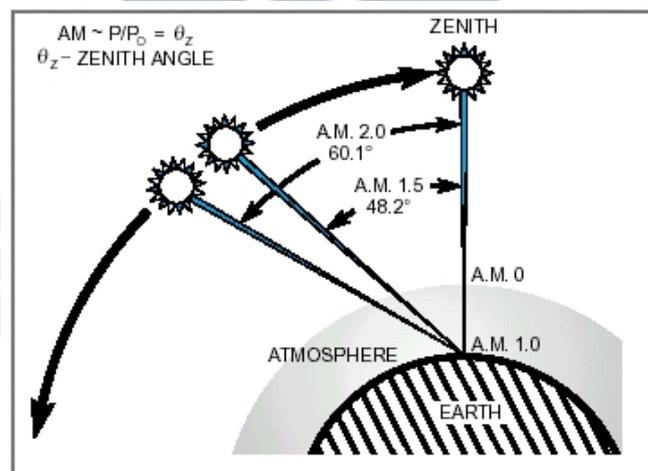


圖 10 太陽光入射基準

2.1.3 太陽能電池特性與效率

太陽能電池在未照光的情況下，它的特性為理想二極體，承接上負載後，電流方向是定義在元件內 p 型流向 n 型，而電壓的正負值，則定義為 p 型端電壓減去 n 型端電壓。因此太陽能電池工作時，其電壓值為正，電流值為負[27, 30]。而電流-電壓關係可表示為[31]：

$$I_{dark}(V) = I_s(e^{V/V_T} - 1) \quad (3)$$

$$V_T = \frac{qV}{nk_B T} \quad (4)$$

其中各項參數表示意義如下：

I_{dark} ：二極體順偏電流，暗電流

q_0 ：單位電荷電量，約 1.6×10^{-19} C

I_s ：二極體逆向飽和電流(Saturation current)

T：二極體操作絕對溫度

K_B ：波茲曼常數(Boltzmann constant)

n：二極體理想因子，約 1~2 間

當太陽電池照光時，光子能量被吸收，產生電子電洞對，由於二極體在 p-n 接面處具有內建電場(圖 2-1)，電場方向是從 n 型指向 p 型，因此產生的電子會往 n 型端跑，電洞會往 p 型端跑，形成光電流。因為一般二極體的正電流方向是定義為由 p 型流到 n 型，因此相對於原本的理想二極體，太陽能電池照光產生的光電流乃一負向電流。而太陽能電池的電流-電壓關係就是理想二極體加上一個負向的光電流 I_L ：

$$I(V) = I_s(e^{V/V_T} - 1) - I_L \quad (5)$$

由公式(4)來看，未照光的情況下 $I_L=0$ ，太陽能電池可以看成是一個普通的二極體。若將太陽能電池短路($V=0$)，如圖 12(b)，是當太陽電池照光時的短路電路情形，此時電池可以在零電壓情況下輸出最大量的電流。在不考慮內部接面電阻和外加偏壓時，短路電流(short-circuit current, i_{sc})，可以記為為 $I = I_{sc} = -I_L$ ，表示因入射光能量而產生的光電流，即為電路短路時得到的短路電流。

當太陽能電池在開路的情況下($I=0$)，如圖 11(a)，沒有電流被吸引出形成迴路，產生的光電流會因為電子-電洞再復合(recombination)而流失掉，此時開路電壓(open-circuit voltage, V_{oc})為則為

$$V_{oc} = V_T \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \quad (6)$$

而太陽能電池輸出功率為：

$$P = IV = I_S V \left(e^{V/V_T} - 1 \right) - I_L V \quad (7)$$

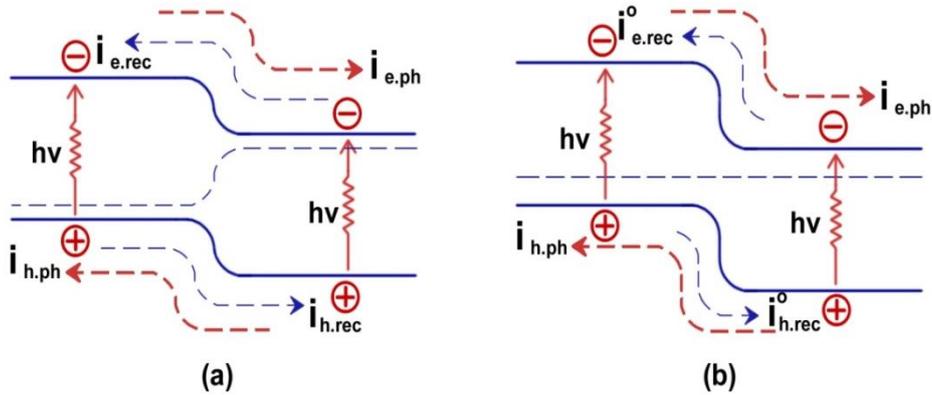


圖 11 太陽能電池元件照光吸收光子能量：(a)開路電路情況 (b)短路電路情況

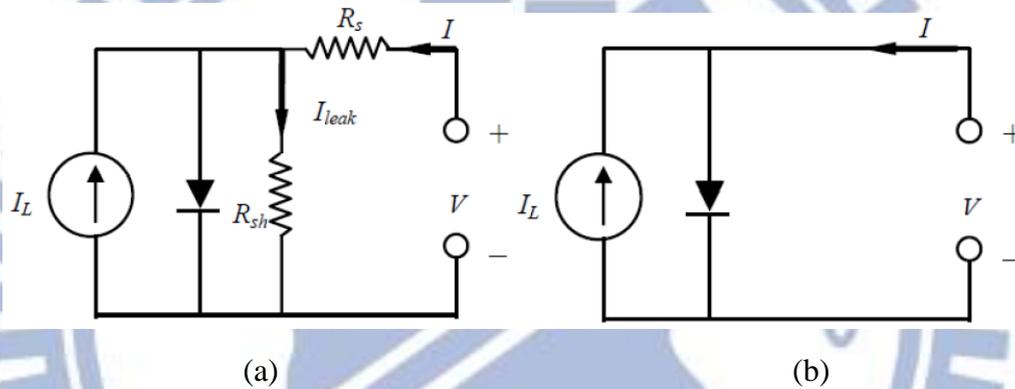


圖 12 太陽能電池的等效電路：(a)有 (b)無串聯和分流電阻的情況。

然而，太陽能電池輸出的功率並非是個固定值，太陽電池元件在未照光和照光時的電流-電壓關係如圖 13，它在某個電流-電壓工作點達到最大值，而這最大輸出功率 P_{max} ，則可由 $dP/dV=0$ 來決定。我們可以推導出最大輸出功率 P_{max} 時輸出電壓為

$$V_{P_{max}} = V_T \ln \left(\frac{I_L/I_S + 1}{V_{P_{max}}/V_T + 1} \right) \quad (8)$$

輸出電流為

$$I_{P_{max}} = I_S \frac{V_{P_{max}}}{V_T} e^{V_{P_{max}}/V_T} \quad (9)$$

太陽能電池最大輸出功率就是

$$P_{max} = I_{P_{max}} V_{P_{max}} \quad (10)$$

太陽能電池的效率(efficiency)就是指太陽能電池將入射光的功率 P_{in} 轉換成最大輸出電功率的比例，也就是

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (11)$$

一般的太陽能電池的效率量測，都是使用 $P_{in}=100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的類似太陽光的燈光光源。

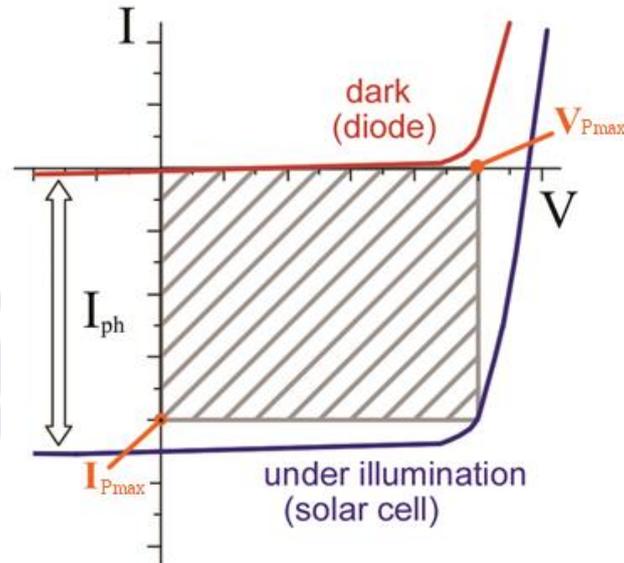


圖 13 太陽電池在照光下和未照光下時的電壓-電流曲線

實驗上，太陽能電池的電流-電壓關係並沒有百分之百遵循上述的理論描述，這是因為光伏特元件本身存在所謂的串聯電阻(series resistance)和分流電阻(shunt resistance)，如圖 12。因為任何半導體材料本身，或是半導體與金屬的接觸，無可避免的都會有或多或少的電阻，如此就會而形成光伏特元件的串聯電阻。另一方面，光伏特元件的正負電極間，存在任何非經由理想 p-n 二極體的其他電流的通道，都會造成所謂的漏電流(leakage current)，例如元件中的產生-複合(generation-recombination)電流，表面複合(surface recombination)電流，元件的邊緣隔離(edge isolation)不完全，和金屬接觸穿透 p-n 介面。通常，我們使用分流電阻(shunt resistance)用來定義太陽電池的漏電流大小，也就是 $R_{sh} \equiv V/I_{leak}$ 。分流電阻越大，就表示漏電流越小。如果考慮串聯電阻 R_s 和分流電阻 R_{sh} ，太陽電池的電流-電壓關係則可寫成

$$I = I_s \left[e^{(V-IR_s)/V_r} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} + I_L \quad (12)$$

另外，定義填充因子(Fill factor, FF)，其數學關係可以寫為來同時概括串聯電阻與分流電阻二個效應，為

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (13)$$

若沒有串聯電阻，且分流電阻無窮大(沒有漏電流)時，填充係數最大。

任何的串聯電阻的增加或分流電阻的減少，都會減少填充係數。如此一來，太陽電池的效率就可以由三個重要參數：開路電壓 V_{oc} 、短路電流 I_{sc} 、和填充係數

FF 來表達。

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (14)$$

如以上所述，當光子被太陽能電池吸收時會產生電子-電洞對。當載子(少數載子)達到 p-n 二極體時會產生電流；反之，若載子釋出他的能量與原子結合時，則他的電流就不會被收集，這個過程稱之為復合(recombination)。量子效率(quantum efficiency)是一種當太陽能電池操作在短路情況下衡量光子轉換為電子比例的參數。外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)是指入射光子轉換成電子的比例，而內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)是指被吸收的光子被轉換成電子的比例。我們可以使用反射(reflectance, R)及穿透(transmittance, T)來連接 EQE 與 IQE。

$$IQE = EQE / (1 - R - T) \quad (15)$$

習慣上，我們會把 EQE 簡化為 QE。

$$QE = \frac{\text{electrons/sec}}{\text{photons/sec}} = \frac{\text{current}/(\text{charge of 1 electron})}{(\text{total power of photons})/(\text{energy of 1 photon})} \quad (16)$$

很明顯的，要提高太陽能電池的效率，則要同時增加其開路電壓、短路電流(亦即光電流)，和填充係數(亦即減少串聯電阻與漏電流)。

2.2 反射鏡(Reflector)

為了降低太陽能電池的成本，矽薄膜太陽能電池被熱烈研究與發展，希望能夠減少吸收層的厚度，並且有效利用入射光子的能量，以達到最大的轉換效率。然而當入射光進入吸收層之後，部分光子能量尚未完全被轉換為電能，因此將光限制在電池內部的「光捕捉機制」就變得十分的重要。光捕捉機制一般是利用反射鏡將穿透矽吸收層的太陽入射光反射回去，進行二次吸收。除了薄膜太陽能電池外，像是三節電池(triple-junction cells)或是中間能帶太陽能電池(intermediate-band solar cells, IBSC)，因為第二晶圓或是額外的中間狀態的聯合效應，都會造成寬吸收坡長，波段大約在 400-1000nm[16-18]，非常需要寬反射率能帶的反射鏡來搭配應用。

2.2.1 金屬反射鏡(Metal Reflector)

太陽能電池發展至今，最常被拿來使用的反射鏡就是金屬鏡，利用金屬具有高反射率的特性，作為背反射層(back reflector)，然而，金屬在不同的波長下會有不同的反射率，如圖14所示。比較所有金屬反射率後發現銀的反射率最高，但是在波長小於340nm的紫外光區反射率會迅速下降，之後的可見光到紅外光區都有很高的反射率，然而銀雖然具有高反射率但價格昂貴，對於低成本的太陽能電池來說較不適合。僅次於銀的是鋁，雖然反射率沒有到最好，但是在所有的入射波長中，都能維持一定的反射效率[32]，價格成本較為低廉，經常被拿來作為反射鏡使用。然而金屬受到外加電場的激發而發生電偶

極振盪，稱之「表面電漿震盪」，這是因為金屬內具有自由電子可以任意移動，而這種激發貴金屬材料表面而形成的自由電子密度集體震盪波，會以表面波形式沿著金屬介面傳播，影響元件的特性。

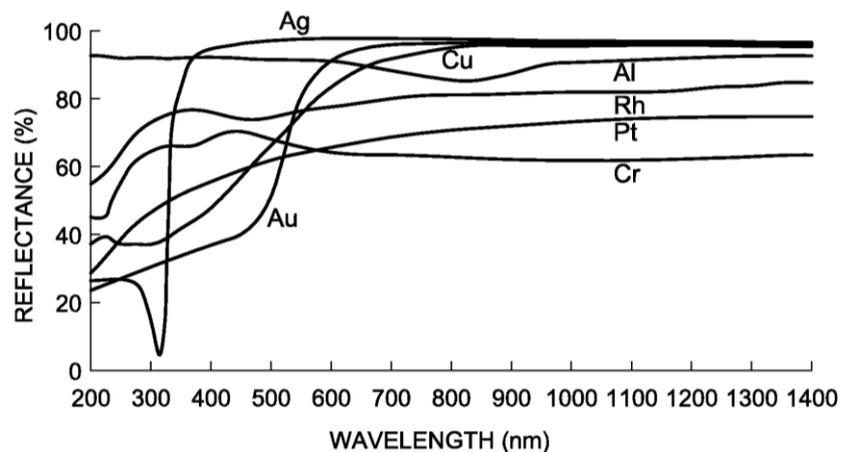


圖 14 常用金屬膜，在不同入射波長下的反射率， $\theta_0=0^\circ$ 。

2004年J.Springer團隊比較不同粗糙度的銀[33]，主要量測金屬吸收損失(total absorption loss)的比例，討論吸光程度的不同，如圖15，在量測時銀會與介電質接觸，並發現當介電質折射係數越大，吸收率的峰值便會往長波長的方向移動，是因為表面電漿子(surface plasma)共振會隨著介電質折射係數變大，而往長波長移動。2011年，Hung-Yu Lin團隊，針對銀背反射器的太陽能電池進行表面電漿的研究，其結構分為一維週期性奈米牆和二維奈米柱，拱型圓頂的非晶矽太陽能電池做成光柵，在矽吸收層上方沉積ITO，如圖16所示。發現非晶矽在短波常範圍內具有高吸收率，其吸收率的增加和頻率相關性較微弱，因為反射率的寬頻效果是通過表面奈米結構的光柵產生。而在長波常範圍時吸收率會減少，其吸收提升率對於頻率非常敏感，這是因為Fabry-Perot共振以及表面電漿子相互作用的關係。表面電漿子相互作用包含表面電漿極化現象及局部區域表面電漿[36]。在2013年，Albert Lin發現，金屬吸收性一般會優於表面電漿子輻射，平面的金屬半導體界面，讓金屬吸收散失率變得很小，也同時能得到較高的積分吸收度。證實表面紋路在介電質隔離層上的效果，比紋路出現在金屬上的效果來的更好，較適合太陽能電池，設計上是能夠使電池吸收增強的結構[34]，尤其是銀反射器能夠表現出優異的電與光學性能，然而，在表面有紋路的情況下，他們會有表面電漿吸收的效應，可能會降低反射率特性。除此之外，金屬背反射器也有其他缺點，像是需要相對較高的成本，如果沒有密封好，接觸的材料對於環境中的水分的敏感度很高，因此產生出替代品—油漆介電反射鏡[35]

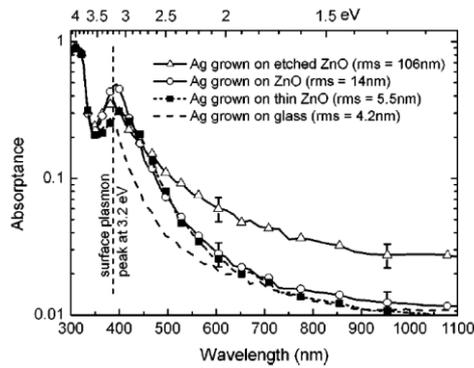


圖 15 不同粗糙程度的銀，在不同波長下金屬吸收率。

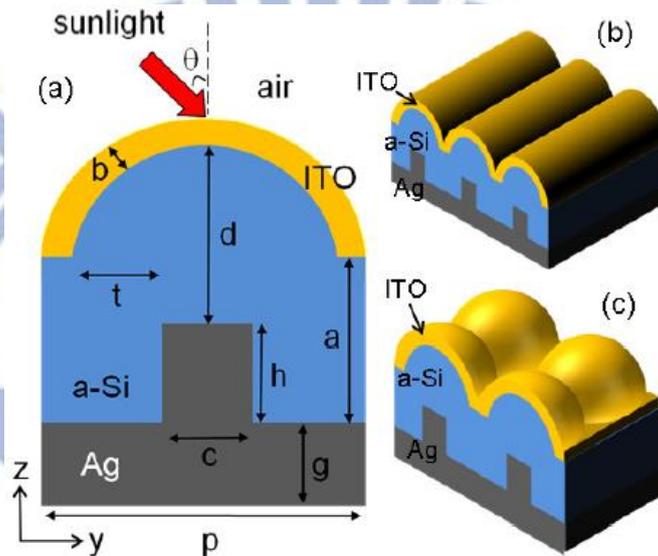


圖 16 (a)背反射器的太陽能電池進結構示意圖，分為(b)一維週期性奈米牆和(c)二維奈米柱，拱型圓頂的非晶矽太陽能電池做成光柵，在矽吸收層上方沉積 ITO

2.2.2 介電反射鏡(Dielectric Reflector)

最先設計給太陽能電池的介電質反射器，主要因為頻寬而被限制[14, 15]，傳統上最常見的介電反射鏡是布拉格繞射鏡(Distributed Bragg Reflector, DBR)，然而，布拉格繞射鏡通常無法提供充足的反射頻寬給太陽能光電系統應用[16-18, 36]。

在2007年，Olaf Berger團隊[37]，將油漆作為色素漫反射器應用在矽薄膜太陽能電池上，其中的色素被定義為圓形球體，如圖17，並利用實驗證實出油漆相較於鋁、空氣或是TCO/Al的堆疊，更能夠提升短路電流。2010年，Benjamin Lipovšek進一步針對油漆反射器進行研究[13]，模擬其光學特性，由於油漆的內容物是二氧化鈦奈米粒子，鑲嵌在低折射率為主的材料中，因此作者用一維系統的隨機近似法，利用半相干涉光學模型進行模擬，如圖18，並搭配實驗結果輔助，證實出油漆的高反射率能提高太陽能光電系統，而且油漆屬於介電反射鏡的一種，具有許多優點，像是成本低、能使用低溫製程、高產出，而且沒有電漿吸收造成的損失。

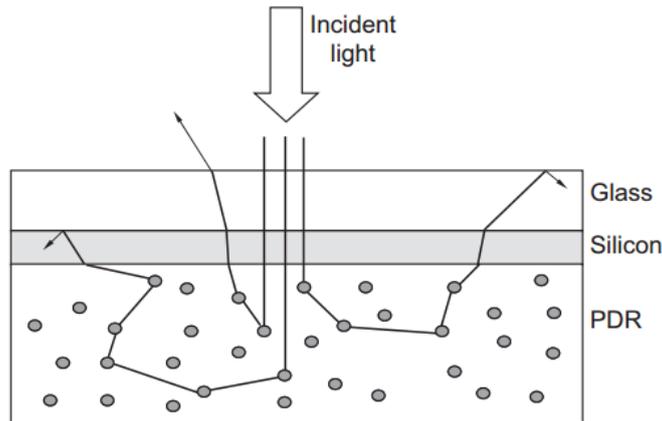


圖 17 油漆漫反射器對玻璃與薄膜矽太陽能電池的操作原理，漫反射器中包括懸浮中的顏料

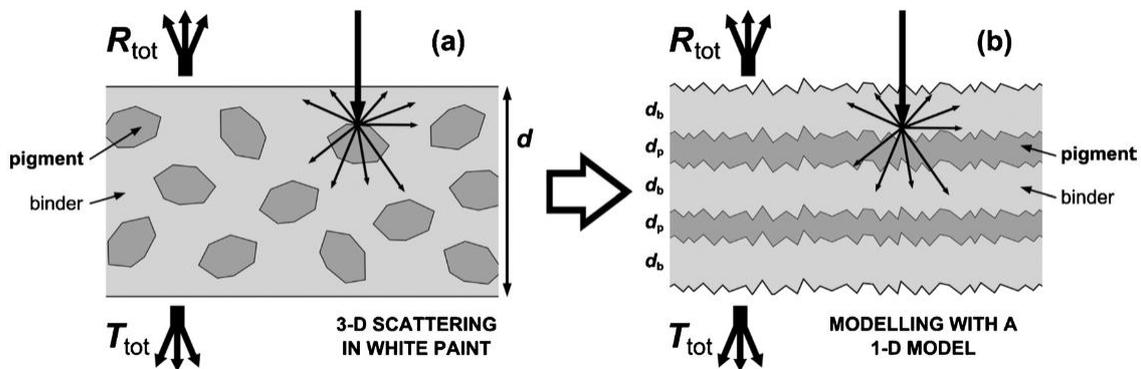


圖 18(a)真實的油漆在三維中的光散射 (b)近似於一維光學模型

2.3 儀器簡介

2.3.1 高密度電漿化學氣相沈積系統

本實驗所用的薄膜沉積系統為高密度電漿化學氣相沉積系統(High-density plasma chemical vapor deposition system, HDPCVD)，又稱感應耦合型電漿化學氣相沉積系統(Inductively-coupled plasma chemical vapor deposition system)圖 19。其反應所需的活化能主要是由外加射頻電源(RF Power)，使反應氣體離子化，並產生輝光(glow discharge)，讓其成為活性的反應基(radicals)，加速反應而達成沈積固體生成物的目的。有些鍵結較強的氣體分子，需在高溫才易進行反應，使用電漿幫助薄膜沉積或乾蝕刻時，氣體分子在電漿活化能和熱能下解離並進行反應，電漿密度愈高則系統反應溫度就可愈低，因此高密度電漿化學氣相沉積系統在低溫製程(<100°C)具有極大的優勢。

在此高密度電漿化學氣相沉積系統中，RF 電源接於感應線圈，並加一介質窗與電漿分隔，系統中另加一 RF 電源對基板偏壓，高頻交流在線圈內有磁通量變化，此磁通量變化率產生法拉第感應電場以加速電子，封閉迴路之感應電場平行於晶片表面，此感應電場會對電子或離子加速使導入之氣體充分解離而不傷晶片表面，加大輸入之 RF 功

率則磁場、電場都會增強，可產生相當高的電漿密度，系統功率消耗低，故系統操作溫度可更低，易得較低應力、階梯覆蓋性和附著性佳的薄膜[38]。

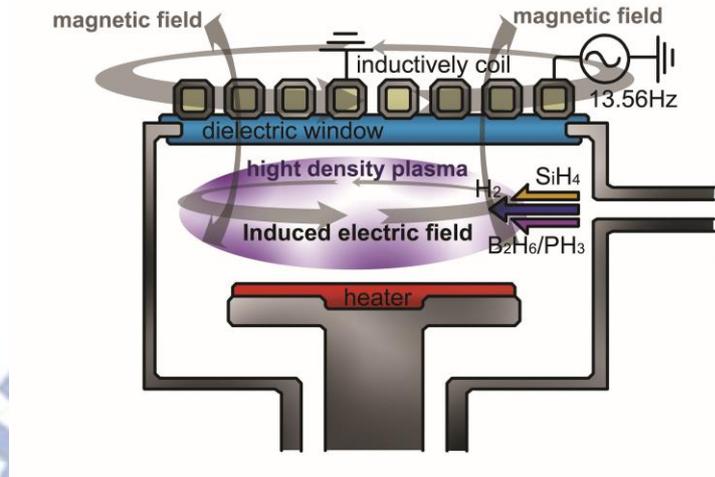


圖 19 高密度電漿化學氣相沉積系統

2.3.2 多功能電子濺鍍沉積系統

本實驗所用的電子濺鍍系統為 ULVAC Sputter SBH-3308RDE，此系統主要是用來沉積銦錫氧化層(ITO)薄膜，銦錫氧化層為透明導電層，可當作太陽能電池的電極。此機台使用直流電漿(DC Plasma)作為電漿泛注源，最大直流功率為 3 KW，濺鍍時則以 Ar、O₂ 為濺鍍反應氣體，基本的真空能力(base pressure)約為 5E-7 torr，濺鍍時維持在 6E-3 torr。

在真空反應室中，入射離子碰到靶的表面，將動量、能量傳給最鄰近的原子，沿緊密堆積方向拉出靶材原子，若靶材是單晶則濺射出來的原子會有方向性，故用非晶形靶材，粒子才可能均勻向外濺射。在濺鍍應用中，靶接陰極，基板與器壁接地。

2.3.3 電子束金屬蒸鍍沉積系統

本實驗太陽能電池元件電極部份使用 AST PEVA 600I 電子束金屬蒸鍍系統，主要蒸鍍金屬有 Al、Ni、Ti、Ta 等其他金屬，而本實驗主要做用不同金屬做為背反射器。此機台使用電子束作為蒸鍍源，最大直流功率為 10 KW，基本真空能力(base pressure)約為 5E-7 torr，濺鍍時維持在 8E-6 torr。

電子束蒸鍍屬於物理氣相沉積系統，以直流電源加熱鎢絲會使外層電子得到動能，當動能大於束縛能電子則會發射出來，在陰極及陽極間施加數千伏特之直流電壓，陰極面積越大，其電流強度越大；陰陽極之電位差越大，其電流強度亦越大；電流強度與陰陽極之間之距離平方成反比，利用高電位差加速電子並利用磁場控制電子束軌跡，使其撞擊到蒸鍍源產生高熱讓蒸鍍源部分蒸發為氣體，並在高真空的環境下附著在被鍍物上，

如圖 20。由於此系統是利用電子束加熱靶材，所以靶材的熔點不能太高。

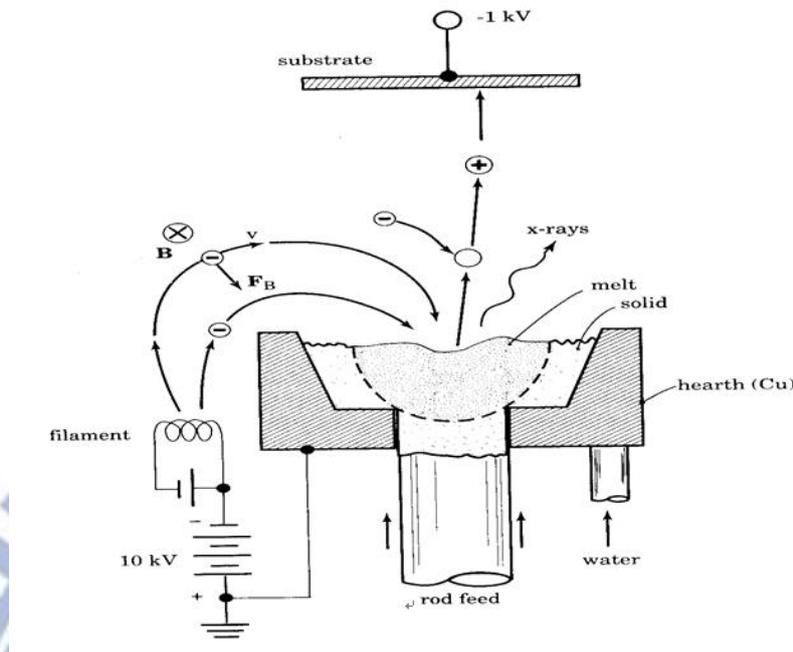


圖 20 電子束金屬蒸鍍沉積系統

2.3.4 冷場發射電子束顯微鏡

SEM 主要是利用電子槍利用場發射效應激發電子，使電子在真空中射出，經過電磁透鏡聚集成直徑極細的電子束，當電子束在樣品上面掃描照射下，會產生出不同的量子，像是二次電子、背向散射電子、吸收電子、特徵 X 光等...，本實驗中主要使用的是二次電子偵測儀觀察樣品。樣品在電子束的照射下，表面的電子被撞擊而釋放出來，稱為二次電子，其能量約為 50eV，因此只有樣品表面約 5~50nm 的二次電子，才有機會脫離樣品表面被偵測。

相較於其他的表面觀測儀器，SEM 偵測二次電子後所呈現的圖景深大，立體感很強適合觀察高低起伏的表面而不會失焦。光學顯微鏡的解析度受到波長繞射的影響，使一般的光學顯微鏡解析度約在 300nm 左右，但因電子的波長遠小於可見光，使 SEM 的解析度大為提升。而樣品的製作與更換很方便，若樣品為金屬或導電性良好的話，就不需要經過事前處理，而非導體只要鍍上一層金屬薄膜即可。

第三章理論模擬實驗方法與結果與討論

3.1 模擬過程與實驗方法

3.1.1 漫反射器模擬方法

漫反射結構中包含高折射係數的二氧化鈦奈米粒子，鑲嵌在低折射率為主的材料中，像是有機聚合物或氧化物介電質[13]，而散射物質的分佈，在現實中使用的製程方法來看，屬於無序陣列。在這部分的研究中，我們會利用頻域耦合波方法，針對兩種漫反射器進行反射率的模擬，分別模擬有序陣列的二氧化鈦漫反射器，以及無序陣列的二氧化鈦漫反射器。漫反射結構如圖 21 所示，嵌入的二氧化鈦奈米粒子為高折射係數物質，有超優異的光散射特性，造成高反射率以及光捕捉機制。設定上，將高折射係數 n_H 定義為二氧化鈦奈米粒子，低折射係數 n_L 定義在 1.4 到 1.7 的範圍內。[39, 40]

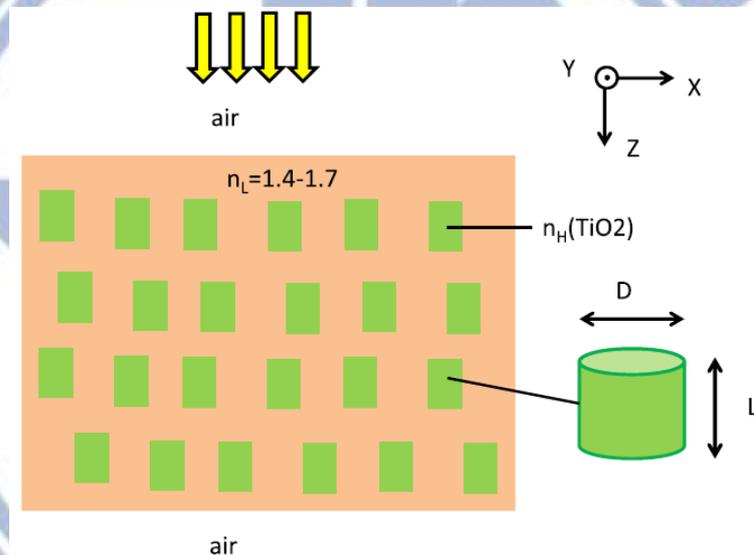


圖 21 漫反射器結構圖，高折射係數 n_H 為二氧化鈦奈米粒子，低折射係數 n_L 定義在 1.4 到 1.7 的範圍內。

其中的二氧化鈦散射物被假設為圓柱狀。在過去的實驗中，圓柱狀二氧化鈦奈米柱已經被精確的研究過了[41]。二氧化鈦散射物也可能為球狀或是空心柱狀，對應到奈米小球、奈米管，但對於實驗結果來說，即使是球狀散射物，也會有適合的最佳化結構，能夠得到高反射率。但柱狀物的優點是他能夠針對兩個結構參數進行調整——柱高與半徑，不像球狀散射物，只有一項參數。之前研究過的蒙特卡羅法[39]、藉由輻射傳播方程的 N-flux 方法[40, 42, 43]、半相干光學的一維近似模型[13]，這些方法中的散射物，並不會直接影響到計算結果。而二氧化鈦的幾何形狀會直接影響到波動光學的結果，進而影響頻譜響應，因此應該保留結構的三維性質。以製程觀點來看，有秩序的二氧化鈦奈米柱在低折射率材料中的排列方式，雖然能夠達成，但其製作方法卻十分複雜[41, 44]，而最佳化的二氧化鈦排列結構在現實中也是難以實現。

低折射係數的主要材料，其折射率範圍在 1.4-1.7。他是以聚合物為底，便於溶液處理。他可以是氧化物，像是 SiO_2 或是石英玻璃，能夠兼具目前的矽太陽能光電系統的技術。然而，氧化物的製程需要更多的考量。事實上，因為大多數的高分子材料和氧化物材料，折射率大約在 1.5 上下，我們在這篇文章中得到的結果，可以提出主要材料的需求範圍，接著再進行低折射係數材料的應用。該材料的折射率和消光係數參考 Rsoft 材料資料庫[45]，模擬的設定則將二氧化鈦能隙訂為 385nm。實驗模擬為三維結構，z 方向軸上為有限的厚度結構，x 和 y 方向上則是無限延伸，對於產生低反射率的入射波長，其入射光子會產生耦合，形成波導模式；對於產生高反射率的入射波長會進入光子能隙中，藉此產生高反射率[46, 47]。

本模擬為了進一步了解漫反射器，我們進行以下五項實驗：

1. 有序陣列的漫反射器：

將有序陣列的二氧化鈦介電質鑲嵌在低折射率的材料中計算其反射率頻譜。圖 22 為有序陣列的漫反射器結構圖，其中 d_v 為散射物質的間距， d_H 為散射物質水平間距， D 是半徑， L 是長度。二氧化鈦的層數和反射器的厚度與垂直間距 d_v 有關。真實的漫反射器的厚度大約是數十到數百個微米。在這項研究中，我們設定模擬變數 $N=64$ ，第一排散射物質頂端和主要材料上方邊界間距為 d_v ，而最後一排散射物質底端和主要材料下方邊界間距也是 d_v ，因此對於整個低折射係數板的厚度為 $N \times (L + d_v) + d_v + d_v$ 。 D 、 L 、 d_v 和 d_H 能計算出色素(二氧化鈦)在主要材料中的體積濃度。透過基因演算法(GA)，進行結構最佳化，以得到有序陣列介電質反射器的最寬反射帶，並繪出反射率頻譜圖，接著將反射率轉為 $1-R$ 的半對數圖，進一步顯示出光譜響應的高反射率相對值。當中的低折射係數主要材料設為二氧化矽(SiO_2)，折射率 n_L 在此頻譜範圍中大約為 1.45。

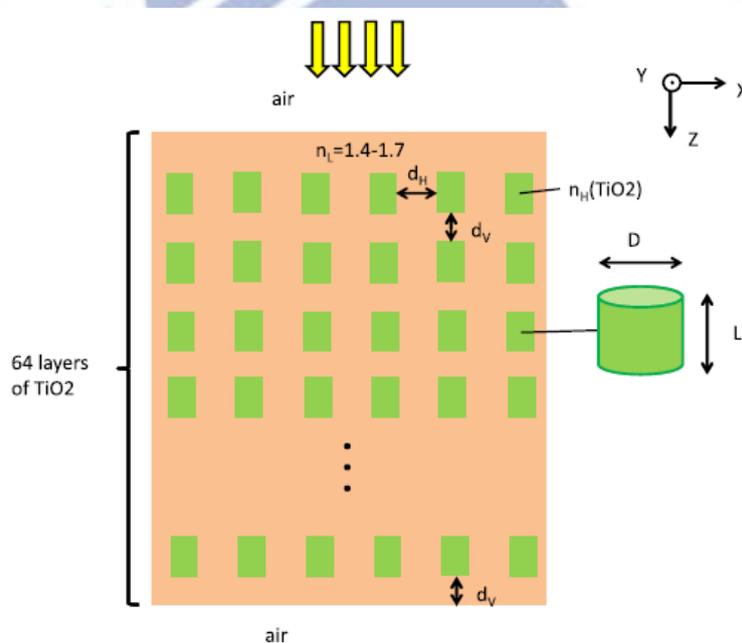


圖 22 有序陣列的漫反射器結構圖，其中 d_v 為散射物質的間距， d_H 為散射物質水平間距，而第一排散射物質頂端到主要材料的上方邊界距離為 d_v ，而最後一排排散射物質底端到主要材料的下方邊界距離也是 d_v 。

2. 無序陣列的漫反射器：

對於真實的漫反射器，三維空間中都存在著無規則性陣列，但是模擬無法計算三維空間的無規則性，因此這部分實驗是為了和有規則性陣列的二氧化鈦奈米粒子進行比較，而三維空間中的無規則性陣列則能夠更進一步提升漫反射器的特性。模擬三維空間中，無規則性漫反射器的剖面圖，將z軸改為無秩序的排列方式，近似於[4]的實驗方法，藉由調整之間間隔 $d_v(N)$ ，產生無規則性排列的二氧化鈦。如圖23所示， $d_v(1)$ 、 $d_v(2)$ 、 \dots 、 $d_v(N)$ 是隨機分布的二氧化鈦垂直方向的間距。因為無規則性陣列出現在垂直方向， d_v 是長度為64的陣列，每個元素利用 $d_v(1)$ 、 $d_v(2)$ 、 \dots 、 $d_v(N)$ 表示， d_H 是二氧化鈦水平方向上的間距， D 是半徑， L 是長度，其中低折射係數主要材料設為二氧化矽(SiO_2)，折射率 n_L 在此頻譜範圍中大約為1.45。利用基因演算法進行結構最佳化，以得到有序陣列介電質反射器的最寬反射帶，並繪出反射率頻譜圖，接著將反射率轉為 $1-R$ 的半對數圖，進一步顯示出光譜響應的高反射率相對值。

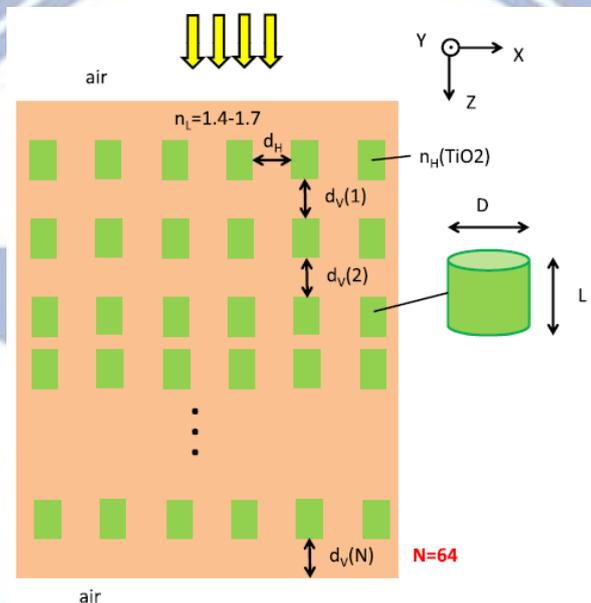


圖 23 無序陣列的漫反射器結構圖，其中 d_v 為散射物質的間距， d_H 為散射物質水平間距， $d_v(1)$ 、 $d_v(2)$ 、 \dots 、 $d_v(N)$ ，是隨機分布的二氧化鈦垂直方向的間距，藉此產生出無序陣列的漫反射器。

3. 時域有限差分法驗證：

為了證實嚴格耦合波分析(rigorously coupled wave analysis, RCWA)計算結果的合理性，我們使用時域有限差分法(finite-difference time-domain, FDTD)來驗證結果，由於模擬的漫反射器是三維結構，使模擬區域範圍廣大，又包含了64層的二氧化鈦散射物質陣列。因此，時域有限差分法驗證是一個很耗時間的任務，但基於漫反射器的設計對於未來的應用非常重要，因此非常需要證實頻域的計算方法準確性，我們使用時域有限差分法驗證結果。

時域有限差分法模擬z軸方向，z軸方向的頂部和底部的邊界條件屬於完全匹配層(Perfectly matched layer, PML)，總散射場(total field scattered field, TFSF)被拿來模擬漫反

射器上方的入射場，週期性邊界條件則是模擬三維空間中的x、y方向。由於中央處理器在運行大型結構的時間很漫長，因此只針對幾個特定頻率的反射率進行運算，以驗證時域有限差分法的結果。

4. 隨機漫反射器：

在現實中，漫反射器的製作過程包含溶膠-凝膠法或其他溶液製程，散射物質在主要材料中屬於隨機無序排列，其製程過程中無法準確控制散射物質的精準位置，也無法實現最佳化後的散射物質排列方式，因此有序排列的漫反射器難以實現。為了表示無規則性漫反射器，在不是最佳化的情況之下，二氧化鈦優秀的反射率特性依舊不會消失，因此進行模擬數個隨機分佈的漫反射器反射率頻譜。對於隨機分佈的二氧化鈦，如圖 23 所示，在這裡， $d_v(1)$ 、 $d_v(2)$ 、 \dots 、 $d_v(N)$ 都是由 10nm 到 300nm 間隨機選取，他們沒有經過基因演算法進行最佳化。 D 、 L 、 d_H 參數和無序陣列的漫反射器中的設定相同。

5. 散射物質的幾何形狀：

由於二氧化鈦的幾何形狀會直接影響到波動光學結果，進而改變頻譜響應，因此進一步了解幾何形狀對於反射率頻寬的影響。在這邊，設定 $d_H=25.4\text{nm}$ ， $d_v(1)$ 、 $d_v(2)$ 、 \dots 、 $d_v(N)$ 所使用的參數和無序陣列的漫反射器中最佳化的設定相同，並改變數個不同的散射物質長度(L)與散射物質寬度(D)，並得到頻譜反射圖，進行分析與比較。

3.1.2 太陽能電池反射器模擬方法

在第二階段模擬實驗中，將漫反射器設定為油漆反射器，漫反射器進行週期性與非週期性調變，並將漫反射器搭配在不同厚度的太陽能電池上，進行吸收率的應用比較。而金屬鏡則是搭配介電質隔離層，做成四種不同結構進行比較，圖26所示，以得到金屬鏡最佳化的結構。最後，呈現出反射器和金屬鏡的光捕捉機制比較結果，並進行分析與討論。太陽能電池表面的奈米結構，主要選擇使用米氏共震器(Mie resonator)，能夠等同於光子晶體的環形光柵[48]，如圖24所示。

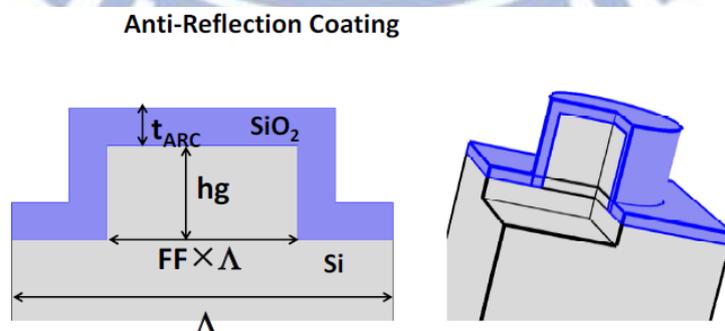


圖 24 描繪出在模擬部分太陽能電池的堆疊，左圖為上層結構。米氏共震器(Mie resonator)被選來做為太陽能電池表面的奈米結構，正方體晶格排列，形成能夠等同於光子晶體的環形光柵。

由於基因演算法在科學和工程上有不需要猜測初始值的優點[49-52]，因此以下四個實驗過程中，皆使用基因演算法進行全局優化算法(global optimization)，找出不同材料反射器的最佳結構。其中，材料的參數是來自 Rsoft 材料資料庫[45]和文獻[53-56]。太陽能電池中主要調變厚和薄的吸收層，吸收層使用結晶矽的參數，因為矽基板為底的 c-Si 太陽能電池，或是多層多晶矽太陽能電池(multi-crystalline)都是光電市場的主流，雖然範例中是使用結晶矽材料為主，但其他非有機半導體，像是單晶矽(p-Si)或非晶矽(a-Si)、砷化鎵(GaAs)、碲化鉍(CdTe)，也可以拿來證明介電反射鏡在這項研究中的有效性，期比較結果都會相同，因為在非有機太陽能電池中仍具有相似的光捕捉行為。計算的方法是通過繞射光學結構模擬(RsoftDiffraMod)實施嚴格耦合波分析法 (rigorously coupled wave analysis, RCWA) [57-60]，此處使用的方法和平常用在光柵上的方程是差不多[61]，偏振角為 45 度，因此其結果是 s-和 p-偏振的平均值。吸收率的計算是積分矽內部能量的損失：

$$A(\lambda) = \frac{\frac{1}{2} \int_v \omega \epsilon_0 \epsilon''(\lambda) |\vec{E}(\vec{r})|^2 dv}{\frac{1}{2} \int_s \text{Re} \{ \vec{E}(\vec{r}) \times \vec{H}^*(\vec{r}) \} \cdot d\vec{s}} \quad (17)$$

其中各項參數的意義如下：

ω ：角頻率

λ ：自由空間中的波長

ϵ_0 ：真空中的介電常數

ϵ'' ：是半導體介電常數的虛部

由 AM1.5 光譜做吸收率積分加權，可以得到：

$$A_{int} = \frac{\int_{\lambda} \frac{\lambda}{hc} \Omega(\lambda) A(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda} \frac{\lambda}{hc} \Omega(\lambda) d\lambda} \quad (18)$$

其中各項參數的意義如下：

$\Omega(\lambda)$ ：AM1.5 $s^{-1} nm^{-1} m^{-2}$ 太陽頻譜

h ：普朗克常數

λ ：自由空間中的波長

c ：光速 3×10^8 m/s

由於 AM1.5 太陽能光譜是用光子數，如果假設它能理想的收集電荷，那麼他可以看做是光電流。

1. 漫反射器：

太陽能電池的結構，如圖 24 所示，表面為抗反射膜，吸收層的材料為多晶矽薄膜，矽薄膜與油漆背反射器的結構如圖 25 所示。油漆反射器中通常包含二氧化鈦奈米粒子，二氧化鈦會鑲嵌在低折射率為主的材料，像是有機聚合物或氧化物介電質[13]，嵌入的

二氧化鈦奈米粒子有超優異的光散射特性，造成高反射率以及光捕捉機制。而在模擬的設定中，二氧化鈦奈米粒子間垂直的間距為 d_v ，在10-300nm隨機變化，垂直方向上的總數量 $N=64$ ，水平方向的二氧化鈦奈米粒子，在真實的漫反射鏡中也該假設為隨機分佈，但是如果三個維度皆為隨機，電腦會無法計算管理。因此，這裡使用B.Lipovšek等人研究的一維系統的隨機近似法[13]，模擬漫反射器的基本物理。而垂直間隔 d_v ，使用基因演算法來進行優化，找出漫反射器的最佳反射率結構，以及太陽能電池最佳積分吸光度的結構。

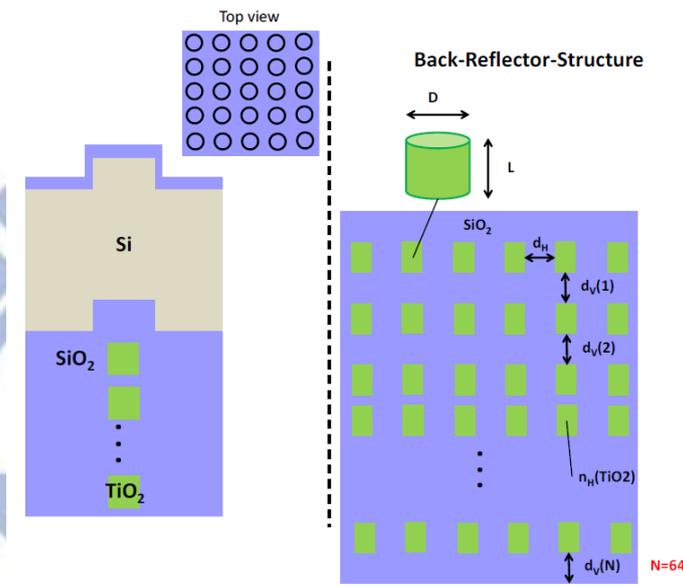


圖 25 描繪出油漆漫反射器太陽能電池的堆疊。漫反射器中二氧化鈦是圓柱狀，能提升反射率。

2. 金屬反射鏡：

為了比較介電反射鏡和傳統的金屬反射鏡的差別，探討兩種反射器應用在太陽能電池上的反射率頻譜響應及積分吸光度。太陽能電池使用抗反射膜覆蓋在表面，抗反射膜的結構如圖24所示，矽吸收層以及油漆背反射器的結構如圖27所示。並使用基因演算法進行幾何形狀的優化，找出漫反射器的最佳反射率結構，以及太陽能電池最佳積分吸光度的結構。

然而，金屬反射器有許多不同樣式，如圖26，呈現出不同金屬背反射器的設計，部分包含介電質，部分沒有。因此必須了解不同的金屬結構的差異，才能選擇應用在太陽能電池的金屬鏡。對於現今的製程技術來說，圖26中所有結構都能輕易的實現，但最常用在矽薄膜太陽能電池反射器的結構是圖26(c)[62]，光柵金屬鏡加上介電質隔離層做包覆。對於圖26 (b)的光柵金屬背反射器來說，金屬吸收率會優於表面電漿子輻射[38]。圖26(d)中的平面金屬反射器，霧度(Haze)和光散射量皆不足，因此平面金屬結構只能用在一種情況，即抗反射膜本身已經提供一個足夠大的散射角，確保太陽能電池吸收增加的幅度。圖26中，有兩種被介電質隔開的金屬鏡結構，一個是金屬光柵由電介質隔離層包覆，如圖26(c)；另外一種是平面金屬板，堆疊上光柵的介電質隔離層，如圖26(a)。在

Albert Lin的研究中，已經證明出平面金屬鏡加上光柵介電質隔離層的結構，是最適合應用在太陽能電池上，使電池吸收增強的結構[34]，因為金屬平板造成的電漿吸收損耗在裡面是最低的。另外，雖然圖26(a)結構和(c)中的金屬鏡相比，(c)可以提供更強的電場輻射，但是電漿吸收造成的損失，會大於角度散射所提升的量。就結果來說，圖26(a)可做為金屬背反射器的最佳結構。因此，我們選擇圖26的金屬鏡做太陽能電池的配置，以達到最大吸光效果，進行幾何形狀的優化，來得到最大積分吸收率。其中金屬鏡或是介電反射鏡上方的折射係數被設定為 $n_1=3.1$ ，用來模擬真實太陽能電池的光子由半導體入射到背反射器，這項測試已經被Paetzold等人所採用[63]。

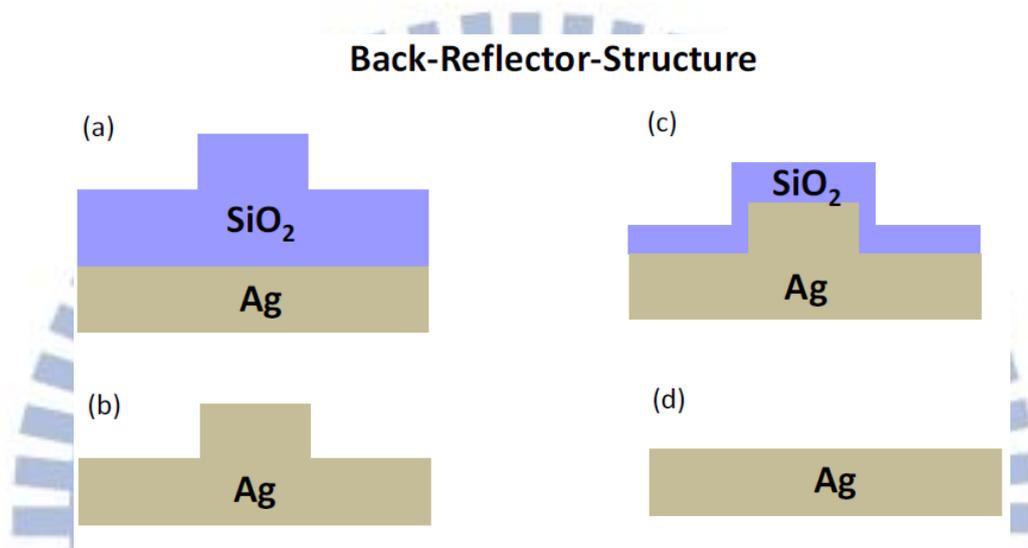


圖 26 不同結構的金屬反射器，為太陽能電池背反射器。(a)平面金屬鏡加上光柵介電質隔離層 (b)光柵金屬鏡 (c)光柵金屬鏡加上包覆的介電質隔離層 (d)平面金屬鏡

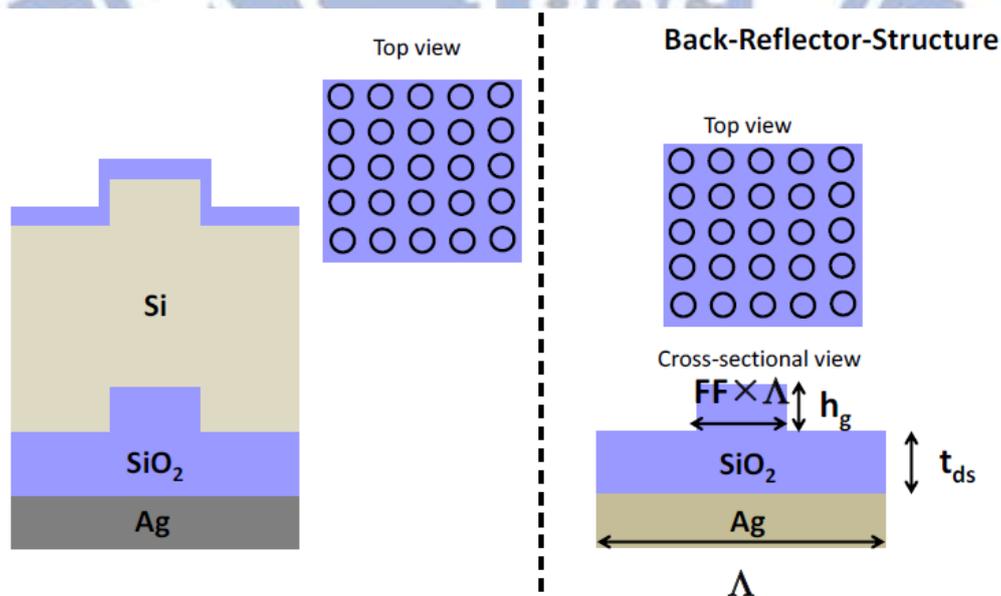


圖 27 畫出金屬鏡的太陽能電池結構圖，所選擇使用的金屬背反射鏡，是基於電漿光散射以及金屬吸收損失兩者經取捨後，得到最好的結果。

3. 輻射圖：

為了了解不同的電介質和金屬反射鏡在長波長角度的輻射圖，我們畫出不同背反射器的太陽能電池在 $\lambda=1\mu\text{m}$ 長波長角度輻射圖。其中金屬反射器所使用的是圖26(c)所得到金屬反射器的最佳結構，而介電質的厚度為50nm。事實上，針對不同形狀的選擇，只要其結構為次波長繞射機制的合理範圍內，金屬鏡和介電反射鏡的比較結果不會改變[63-68]。一般來說，霧度參數是用來表現太陽能電池背反射鏡在不同角度輻射量。在奈米光子的機制下，霧度參數可能無法清楚描述太陽能電池中-rapping的特性。因此，將近場發射圖，繪製成極座標中平均時間下的波印亭向量：

$$\begin{aligned}\bar{P}_{\text{poynting,avg}} &= P_{\text{poynting,avg,x}} + P_{\text{poynting,avg,y}} \\ &= \frac{1}{2} \text{Re} \{ E_y(\vec{r}) * H_z^*(\vec{r}) \} - \frac{1}{2} \text{Re} \{ E_x(\vec{r}) * H_z^*(\vec{r}) \},\end{aligned}\quad (19)$$

他也可以計算遠場角度的輻射量，事實上，即使使用遠場輻射作為替代，不同金屬鏡和介電反射鏡的比較結果依舊不會改變。但是，近場角度輻射包括了平面內傳播逐漸消失模式(evanescent modes)的優點，可透過固有模式擴展的配方進行設想：

$$\begin{aligned}\bar{E}(x, y, z) &= \sum_n \sum_m a_{n,m} \exp(jk_z z) \exp(jk_n x) \exp(jk_m y) \\ &= \sum_n \sum_m a_{n,m} \exp(jk_z z) \exp(j \frac{2\pi n}{\Lambda_n} x) \exp(j \frac{2\pi m}{\Lambda_m} y)\end{aligned}\quad (20)$$

$$k_z = \sqrt{k_0^2 - \left(\frac{2\pi n}{\Lambda_n}\right)^2 - \left(\frac{2\pi m}{\Lambda_m}\right)^2}$$

k_0 ：自由空間中的波向量

Λ_n ：x方向週期

Λ_m ：y方向週期

z 、 n 、 m ：擴散速度指數

k_z ：z方向的波向量在(垂直於基板)

當 k_z 到達高階模態，像是較大的 n 和 m ， k_z 可以變成虛部，對應到消散模態(evanescent modes)；對於遠場角度圖，這些模態不會被反射。然而，不論是近場還是遠場角度圖的構造進行比較，不同反射鏡的比較結果依舊會相同。而散射角度和平均輻射場發角度的關係計算，利用波印亭向量可得：

$$\theta_{\text{scatt}} = 90^\circ - \theta_{\text{avg}}\quad (21)$$

這是因為極座標通常由正x軸方向零開始，在反射或繞射的專門用語中，散射角度通常是指，垂直於基板的法線和反射線的夾角，因此，較大的 θ_{scatt} 或較小的 θ_{avg} 表示更強的光散射，如圖28所示。

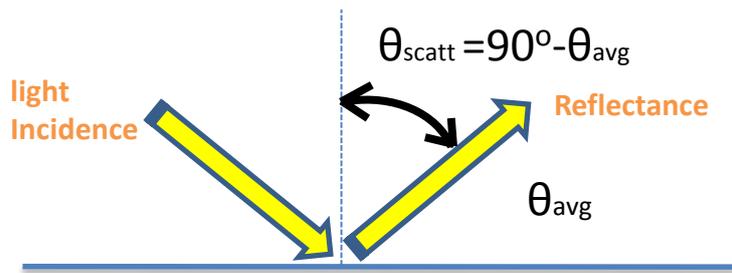


圖 28 散射角度示意圖，散射角度通常是指，垂直於基板的法線和反射線的夾角，因此，較大的 θ_{scatt} 或較小的 θ_{avg} 表示更強的光散射。

將金屬反射鏡與漫反射器應用在太陽能電池的結構，進行矽積分吸收率、反射率、金屬吸收率以及散射角度比較，其金屬反射鏡與漫反射器的結果不論使用在何種太陽能電池結構上，比較結果都不會改變，因為此處所選擇的結構介在次波長散射區域內[63, 67, 69]。

3.2 漫反射器模擬結果與討論

漫反射器具有低溫製成、低成本、高產出的優點，製程方法能使用溶膠-凝膠法 (sol-gel)[13-15]，或是其他濕蝕刻製程，相對容易製造出反射鏡，不需要進行微影、蝕刻。但是仍需要進行更詳細的分析，以了解高反射率背後的设计限制、最佳化及物理。特別是嵌入的二氧化鈦散射物質，其幾何形狀的设计與最佳化研究非常重要。

因此在這部分的研究中，我們會利用頻域耦合波方法，針對兩種漫反射器進行反射率的模擬，分別模擬有序陣列的二氧化鈦漫反射器，以及無序陣列的二氧化鈦漫反射器，接著，利用時域有限差分法計算，進行驗證。漫反射結構如圖 21 所示，包含高折射係數的二氧化鈦奈米粒子，鑲嵌在低折射率為主的材料中，像是有機聚合物或氧化物介電質[13]。嵌入的二氧化鈦奈米粒子有超優異的光散射特性，造成高反射率以及光捕捉機制。設定上，將高折射係數 n_H 定義為二氧化鈦奈米粒子，低折射係數 n_L 定義在 1.4 到 1.7 的範圍內。

3.2.1 有序陣列

透過基因演算法(GA)進行結構最佳化後，得到 $d_V=0.188\mu\text{m}$ 、 $d_H=0.161\mu\text{m}$ 、 $D=0.396\mu\text{m}$ 、 $L=0.2768\mu\text{m}$ ，能得到最佳的寬頻反射率。圖 29(a)呈現出二氧化鈦規則陣列的漫反射器，經過最佳化後的反射率圖。圖 29(b)，1-R 的半對數圖，進一步顯示出光譜響應的高反射率相對值。由於二氧化鈦散射物質的能隙約為 385nm，因此二氧化鈦介電鏡的應用會被小於能帶的光子能量給限制。圖 29 無法達到非常寬的高反射率帶，因此對於規則性陣列的二氧化鈦來說，建設性干涉只能存在於很窄的波段內。1-R 的反射能帶由 822.5nm 到 902.5nm， $1-R_{\text{avg}}=2.9264\times 10^{-7}$ ，這是很高的反射率，但是高反射率只限制在很窄的頻寬內，無法達到太陽能光電系統所要求的頻寬。

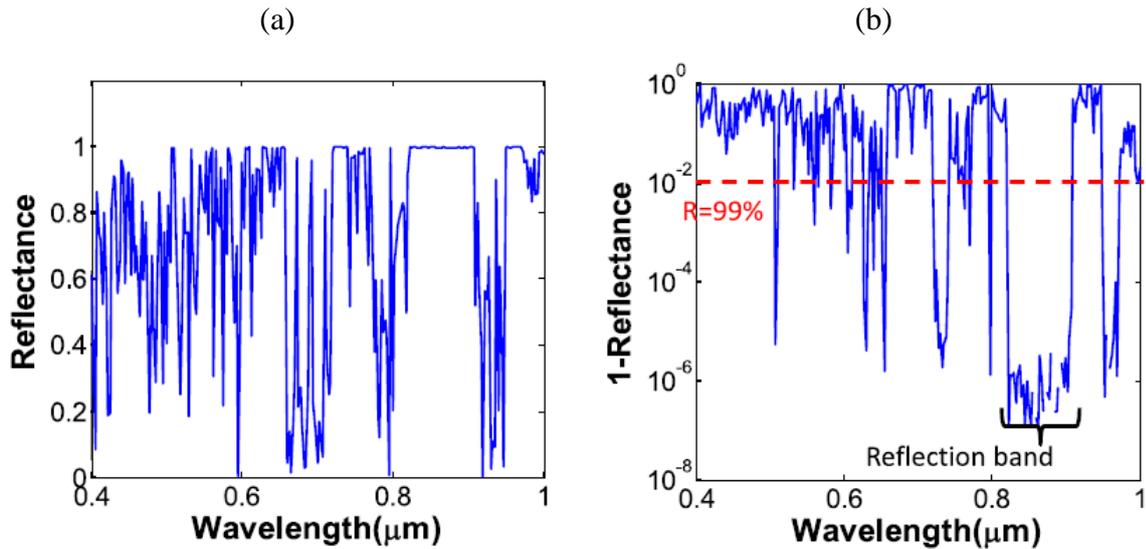


圖 29(a)二氧化鈦有序陣列的漫反射器經過最佳化後的反射率頻譜圖，(b)1-R 的頻譜對數圖

3.2.2 無序陣列

透過基因演算法進行結構最佳化後，得到 $d_H=25\text{ nm}$ 、 $D=0.229\mu\text{m}$ 、 $L=0.071\mu\text{m}$ ，能得到最佳的寬頻反射率，而 d_V 是 64 個參數陣列。圖 30 中，表示出二氧化鈦漫反射器的反射率的頻譜圖，顯示出反射率、吸收率以及穿透率。可以發現最佳化之後，反射率在 10nm 到 300nm 的頻譜間大幅降低，在圖 30(b)，1-R 的半對數圖，進一步顯示出光譜響應的高反射率相對值，大部分的反射率會超過 0.99，約佔整個頻譜的 80%，證實漫反射器能得到超高寬頻。1-R 的反射能帶由 387.5nm 到 1202.5nm， $1-R_{\text{avg}}=0.0087$ ， $1-R_{\text{avg}}$ 的反射率值比有序陣列的二氧化鈦散射物質大，表示其反射率比起有序陣列的二氧化鈦漫反射器更低，但是反射帶卻更寬了許多。雖然反射率會在 λ 小於 400nm 處迅速降低，因為在這波長下的光會被二氧化鈦給吸收掉，但對於太陽能電池有興趣的頻譜範圍，是 400nm 到 1200nm，因此，無規則性陣列的二氧化鈦反射鏡，非常適合需要寬頻的光電系統進行實現與應用。而大部分的反射帶中，無規則陣列的反射鏡頻寬佔了總頻寬的 80%，反射帶中的反射率皆大於 0.99，代表它具有優秀的光捕捉機制。而他會具有非常寬的反射帶，是因為沒有金屬吸收造成的損失。

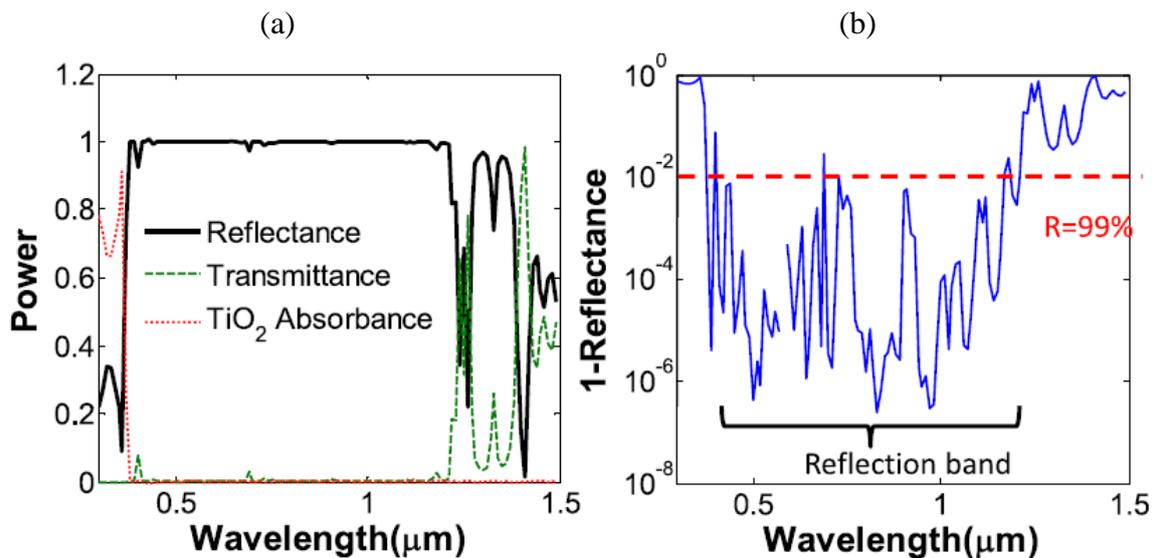


圖 30(a) 二氧化鈦無序陣列的漫反射器，經過最佳化後的反射率頻譜圖反射率(b)1-R 的頻譜對數圖

3.2.3 時域有限差分法驗證

為了證實時域有限差分法計算結果的合理性，我們使用時域有限差分法來驗證結果，在本實驗中，模擬的區域很大，包含 $N=64$ 層的二氧化鈦散射物質陣列，又使用三維結構，使中央處理器在運行大型結構的時間很漫長，但基於波動光學在未來會需要漫反射器設計，因此非常需要頻率為主的計算方法。因此，這裡只針對幾個特定頻率的反射率進行運算，以驗證時域有限差分法的結果。在這項實驗中使用和上一章節3.2.2無序陣列相同的模擬條件，可以看出圖31整個都處於高反射帶，時域有限差分法模擬也同時呈現非常高的反射率，接近1，和頻域耦合波的計算分析結果是一致的。

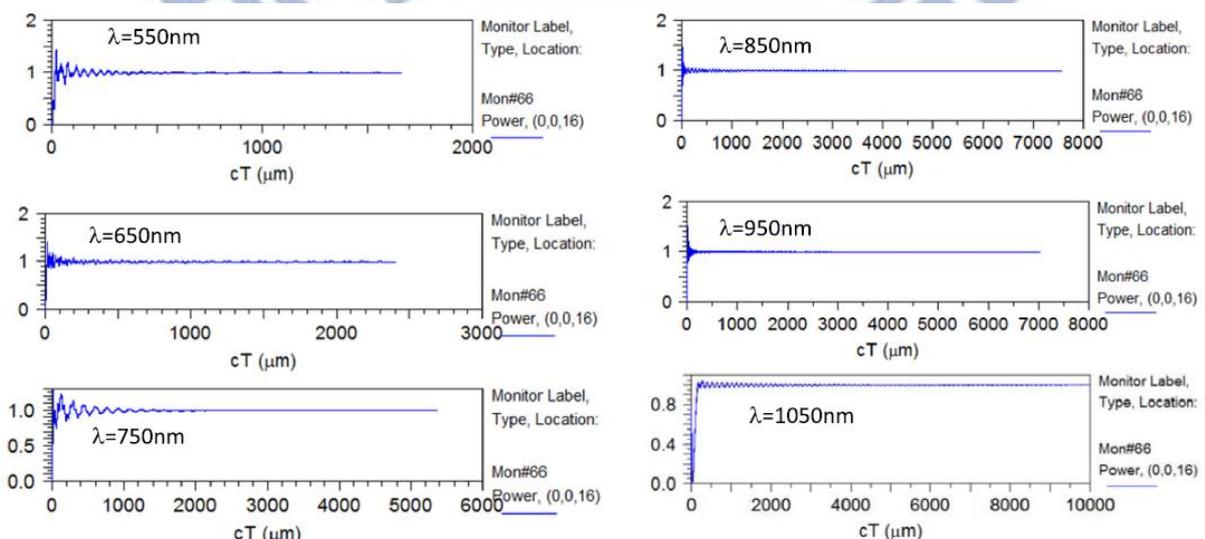


圖 31 在不同頻率下量測到的反射率。

3.2.4 隨機性漫反射器

對於無序漫反射器的關鍵問題，是在現實中，最佳化的間距可能無法被實現，這取決於製程過程控制。為了表示無規則性漫反射器，在不是最佳化的情況之下，二氧化鈦優秀的反射率特性依舊不會消失，因此進行模擬許數個隨機分佈的漫反射器反射率頻譜。在這裡， $d_v(1)$ 、 $d_v(2)$ 、 \dots 、 $d_v(N)$ 都是由 10nm 到 300nm 間隨機選取，他們沒有經過基因演算法進行最佳化。 D 、 L 、 d_H 參數則和無序陣列中的最佳結構參數相同。

圖 32 呈現數個反射率頻譜圖，每個結果都是是隨機亂數決定散射體的二氧化鈦之間的垂直間隔，雖然沒有進行最佳化，但結果仍然顯示出寬能帶反射率。和最佳化的二氧化鈦漫反射器的反射率頻譜比較後，發現亂數決定的漫反射器，只有在某些波長下反射率才有些微降低，表示未來非常有希望實現漫反射器製成，因為現實中二氧化鈦在低折射係數的主要材料中是隨機分佈的，在無法實現最佳化的情況下，依舊能得到寬反射能帶。

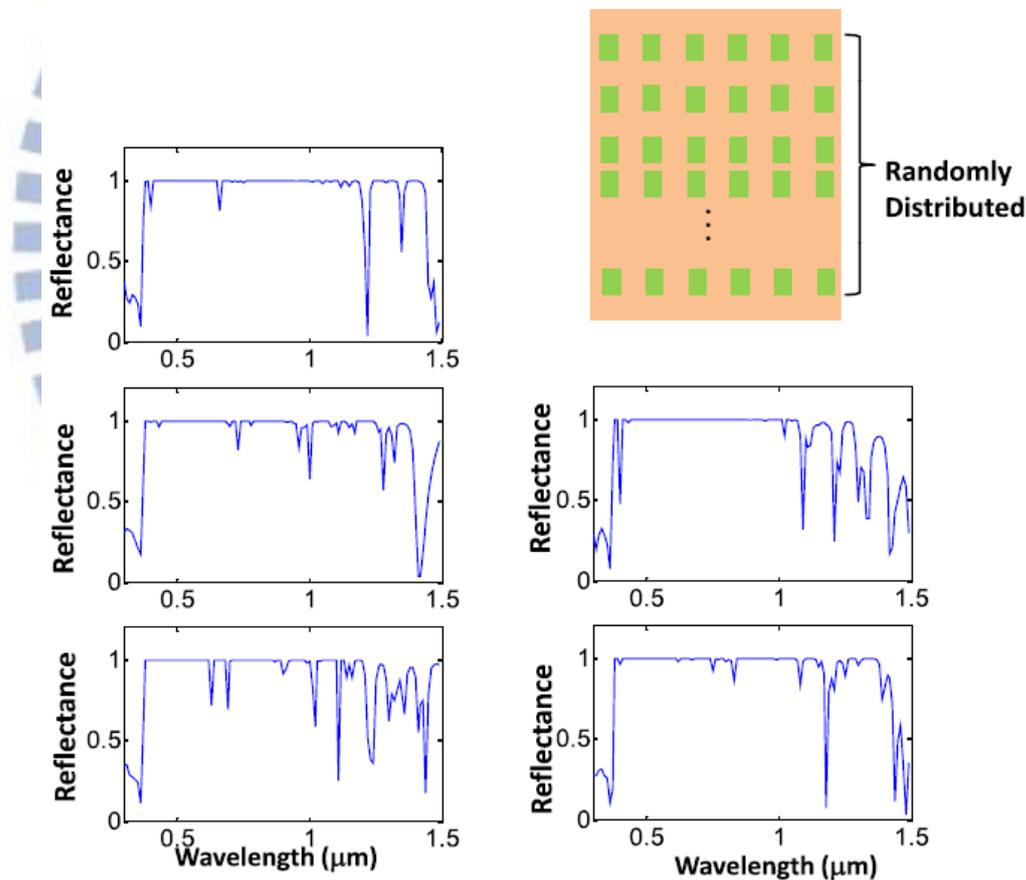


圖 32 隨機亂數決定的無序漫反射器反射率頻譜圖

3.2.5 散射物質的幾何形狀

二氧化鈦的幾何形狀，會直接影響到波動光學的結果，進而影響頻譜響應。在這裡設定 $d_H=25.4\text{nm}$ ， $d_V(1)$ 、 $d_V(2)$ 、 \dots 、 $d_V(N)$ 所使用的參數，和無序陣列的漫反射器中最佳化的設定相同，分別改變數個不同的散射物質長度(L)與散射物質寬度(D)，如圖33所示，不合適的幾何形狀會使反射率降低，同時頻譜反射帶也會變差，這項結果顯示出最佳化系統的重要性。若能夠生產出最佳化的二氧化鈦幾何形狀，即使無法控制二氧化鈦鑲嵌在材料中的位置，也能夠的到良好的反射帶。

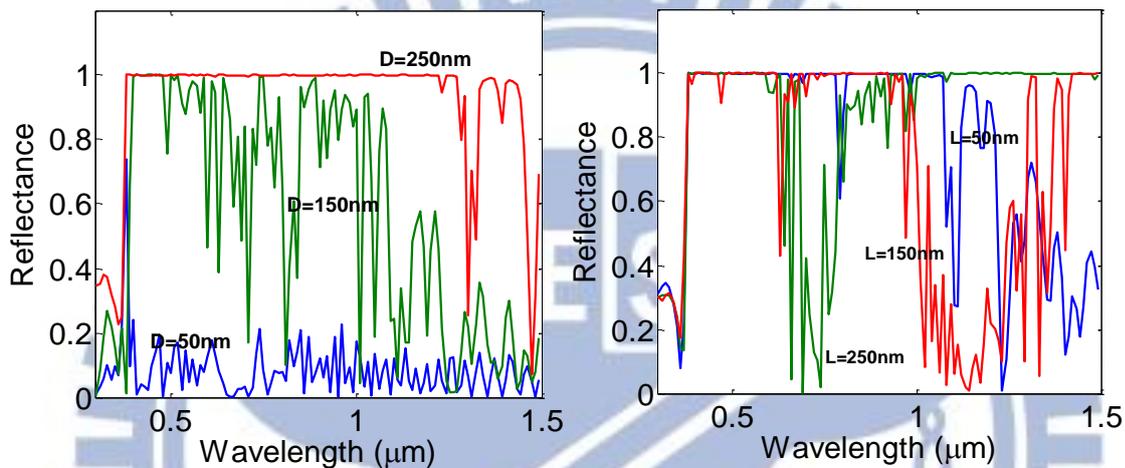


圖 33 包含不同結構散射物質的漫反射器的反射率頻譜圖

3.2.6 結論

過去使用半相干設或是幾何光學對漫反射器進行分析，得到的反射率在80%左右。而這裡，使用波動光學進行分析三維空間中的漫反射鏡，發現大於99%的反射率佔了整個頻譜的80%，證實漫反射器能得到超高寬頻。其中，漫反射器內的散射物質，二氧化鈦的幾何形狀非常重要，才能提供所需的寬反射帶。無序陣列的二氧化鈦漫反射器所得到的寬反射帶，遠比最佳化有序陣列的二氧化鈦漫反射器得到的反射帶要來的更寬。而對於一個無序陣列的二氧化鈦反射器，只要對散射物質二氧化鈦進行結構優化後，二氧化鈦隨機的排列都能夠得到寬反射帶。因為在一個有規則性陣列的二氧化鈦漫反射器的情況下，反射波在特定波長下可以有建設性干涉，但同時也會造成離散的高反射波段。在一個無規則性陣列的二氧化鈦反射器的情況下，隨機的相位都具有寬反射帶。

對於太陽能電池的應用而言，漫反射器的反射率可以覆蓋整個太陽光譜中400nm到1000nm，是太陽能光電系統所感興趣的頻譜範圍。相較於金屬背反射器，漫反射器同時具有低成本、低溫製程、高產量的優點。

3.3 太陽能電池反射器模擬結果與討論

在這篇論文中，全部的太陽能電池堆疊，都選擇米氏共振器(Mie resonator)為基礎為設計，試圖使光子在矽層得吸收路徑增加。為了公平性，金屬反射層和介電層會並列顯示其數據，而表面的奈米結構如圖24所示。

首先，我們會模擬漫反射器在週期性與非週期性的反射率頻寬，並進行比較。金屬鏡的部分，會先針對四種不同的光柵結構進行模擬，其中兩種結構包含介電質隔離層與金屬層堆疊出不同的光柵，得到金屬反射器的最佳結構。最後，將介電反射鏡與金屬鏡，進行角度輻射圖模擬，繪成平均時間下的波印亭向量，並進行比較分析與討論。

3.3.1 介電質反射器

漫反射器經過最佳化後， $d_H=25\text{nm}$ 、 $D=229\text{nm}$ 、 $L=71\text{nm}$ 能得到最大反射率，其中 d_V 是在 10nm 到 300nm 間隨機變化，由圖34(b)介電質反射器的反射率曲線，可看出頻寬波長介於 400nm 到 1000nm ，覆蓋了整個可用的光譜範圍，甚至能夠超過 1000nm 。在頻寬外的反射率峰值，是因為輻射共振的關係，但是其共振強度會比頻寬內的耦合強度要來的弱。在反射頻譜中，反射率驟降，是因為在反射鏡結構中是以 Bloch 傳播模式(Bloch propagation modes)在傳遞[70]。當漫反射鏡的反射率頻寬不更夠時，只要在波傳遞方向上增加散射位置點，也等於是增加固定的折射率比值的數量，便能增加寬度，因此通過增加油漆反射器的厚度，能使光子因為碰到更多的漫介質而更加散射。但這種作法不適用於週期性的結構，例如 DBR 或是週期性漫反射器。

積分吸收率如圖34(a)， A_{int} 是積分吸收率的最大值，因此這裡的最佳結構，和最佳反射頻率的結構略有不同，因為反射率作圖是為了呈現出漫反射鏡優異的反射能力。漫反射器的太陽能電池，經過幾何形狀最佳化後能得到積分吸收率的最大值。在這裡分別在兩種不同厚度的矽吸收層，進行金屬背反射器的最佳化分析，以得到最大積分吸收率。在 300nm 的薄吸收層時， $\Lambda=624\text{nm}$ 、 $t_{\text{ARC}}=97\text{nm}$ 、 $D=553\text{nm}$ 、 $L=277\text{nm}$ 、 $d_H=70\text{nm}$ 、 $\text{FF}=0.62$ 、 $h_g=135\text{nm}$ ；在 $30\mu\text{m}$ 厚吸收層時， $\Lambda=359\text{nm}$ 、 $t_{\text{ARC}}=126\text{nm}$ 、 $D=244\text{nm}$ 、 $L=376\text{nm}$ 、 $d_H=115\text{nm}$ 、 $\text{FF}=0.45$ 、 $h_g=89\text{nm}$ 。

表 2 則比較了 AM1.5 頻譜下的太陽能電池搭配不同金屬背反射層與介電反射鏡的積分吸收率的量質，在下個章節中會繼續進行討論。

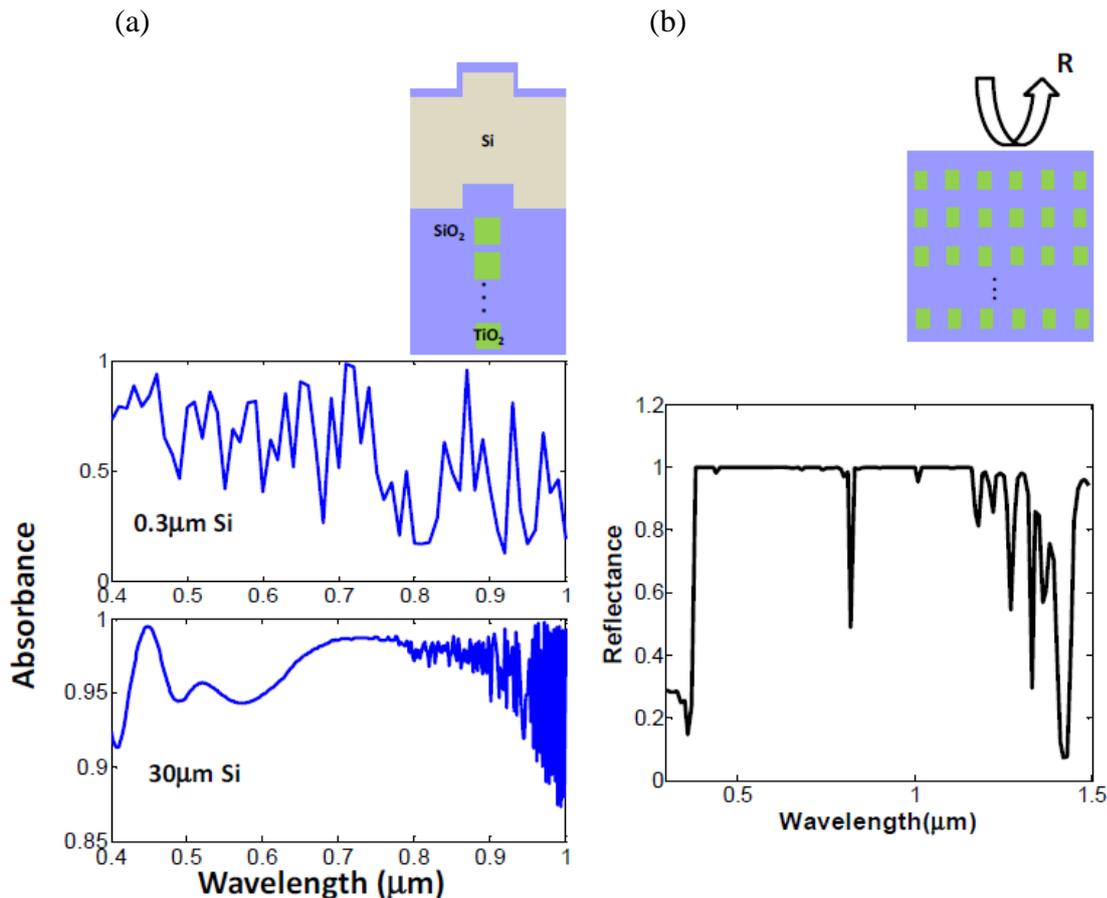


圖 34(a) 油漆漫反射器的太陽能電池吸收光譜。(b) 油漆漫反射器的反射率。

3.3.2 金屬反射器

這一節是為了比較介電反射鏡和傳統的金屬反射鏡，探討兩種反射器應用在太陽能電池上的反射率頻譜響應及積分吸光度。在圖35和表 2中呈現其反射率與太陽能電池積分吸收率。我們選擇使用3.1.2太陽能電池反射器模擬方法中，所討論的圖26(a)平面金屬加上光柵介電質隔離層的金屬反射鏡，作為太陽能電池的反射器配置，以達到最大吸光效果，並進行幾何形狀最佳化，來得到最大積分吸收率。

圖35顯示出圖26(a)金屬背反射器的反射率，他雖然涵蓋了400-1000nm整個可用的光譜範圍，但在整個頻譜中呈現顯著的電漿吸收，即使上方有介電質隔離層光柵在金屬上方，仍擋不住電漿吸收的損失。接著將圖26(a)的金屬反射器結構，太陽能電池的反射器配置，分別在兩種不同厚度的矽吸收層，進行金屬背反射器的最佳化分析，以得到最大積分吸收率。在30nm薄吸收層時， $\Lambda=539\text{nm}$ 、 $t_{\text{ARC}}=59\text{nm}$ 、 $\text{FF}=0.38$ 、 $h_g=194\text{nm}$ ；在30 μm 厚吸收層時， $\Lambda=400\text{nm}$ 、 $t_{\text{ARC}}=98\text{nm}$ 、 $\text{FF}=0.77$ 、 $h_g=88\text{nm}$ 、 $t_{\text{ds}}=82\text{nm}$ ，其結構參數如圖24與圖27所示。並將結果紀錄在

，比較了AM1.5頻譜下的太陽能電池搭配不同金屬背反射層與介電反射鏡的積分吸收率的量，發現在厚吸收層的情況下，金屬反射器太陽能電池有較大的積分吸收率，但在薄吸收層時卻會小於漫反射器太陽能電池，這是因為金屬反射器會因電漿吸收而造成損失。但兩者的積分吸收率差異不大，說明圖26(a)最佳金屬結構中，平面金屬半導體的

表面，只有微弱的金屬吸收。

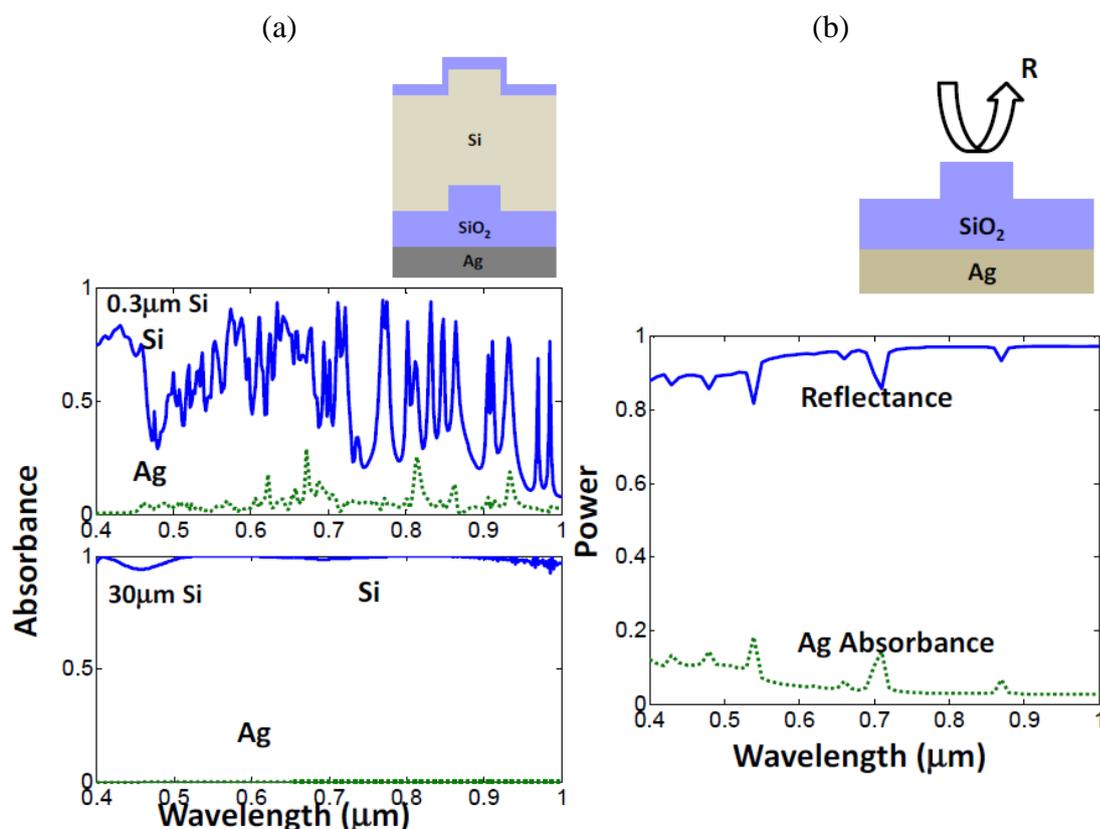


圖 35 (a)金屬反射器的太陽能電池吸收率頻譜圖 (b)金屬鏡的反射率與金屬吸收率

表 2、使用不同反射器的太陽能電池，其最大積分吸收率(A_{Int})的比較表

Mirror Type	WP Mirror (300nm)	Metallic (300nm)	WP Mirror (30μm)	Metallic (30μm)
A_{Int}	0.588	0.543	0.971	0.988

3.3.3 油漆反射器與金屬反射器角度輻射比較

在圖36和圖37中，畫出不同背反射器的太陽能電池在 $\lambda=1\mu\text{m}$ 長波長角度輻射圖。圖36(a)和(c)以及表 3，可以看出圖36(c)純金屬光柵結構，可提供更強的光散射量，以及更大的光散射角 θ_{scatt} ，但相對的，金屬吸收率卻也相當大，如表 3所示，因此純金屬光柵無法獲得極大的積分吸光度。圖36(a)的配置中，使用了平面的金屬半導體界面，讓金屬吸收散失率變得很小，同時得到較大的積分吸收度。另一方面，經常被拿來進行太陽能電池實驗的圖36(b)，其散射角與金屬吸收率，介於結構(a)和(c)之間。對於介電質鏡，其散射角度呈現在圖37，而表 3中列出散射角度。通常一般會認為，電介質奈米粒子的光散射效率，應該要比電漿散射來的低，但這裡可以發現，沒有電漿激發的漫反射器，

也具有優異的散射性質。

儘管游介電反射鏡和金屬鏡的散射和光捕捉機制綜合來看，介電反射鏡的積分吸收度會比較高，因為介電反射鏡不會因為電漿吸收而造成損失。然而，表 2 卻顯示出介電反射鏡和金屬鏡的積分吸收度是相似的，這是因為圖 36(a) 最佳金屬結構中，平面金屬半導體的表面，只有微弱的金屬吸收，也可以從表 3 數據證明，平面金屬加上光柵介電質隔離層的結構中，金屬吸收率是金屬結構中最小的。

雖然介電反射鏡和最佳結構金屬鏡，都可以達到光捕捉的效應，其積分吸收率也相同，但相比較之下，介電質具有優異的附加功能，是金屬鏡無法比擬的，包含低成本、低溫製成、高產出的優點[12, 13]。又因介電反射鏡提供不會造成電漿吸收損失，對於超薄太陽能電池或是多接面太陽能電池的分光，有更大的利用價值。就分光的情況下，必須多一個窄帶率光反射鏡，金屬鏡即使是使用最好的結構設計，依舊會因累積的金屬吸收損失，而使特性變差。

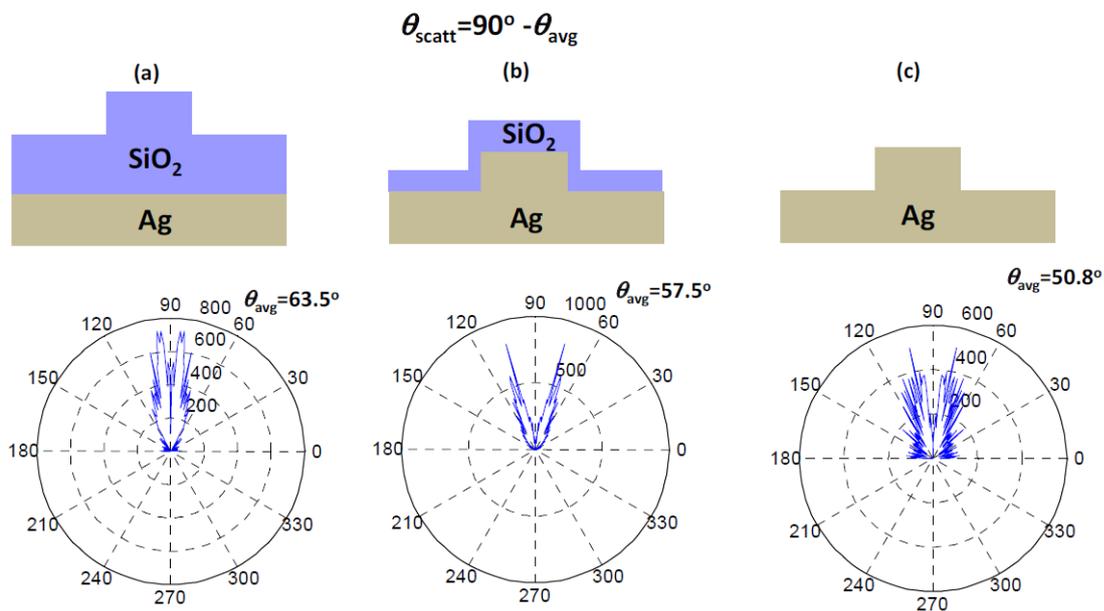


圖 36 金屬反射鏡在波長 $\lambda=1\mu\text{m}$ 時的角度輻射圖，屬於長波長角度輻射圖。(a) 平面金屬鏡堆疊上光柵介電質隔離層 (b) 金屬光柵反射鏡加上介電質包覆住光柵 (c) 純金屬光柵鏡

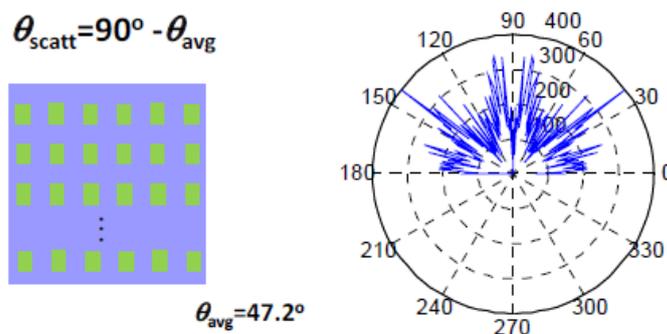


圖 37 漫反射鏡在波長 $\lambda=1\mu\text{m}$ 時的角度輻射圖，屬於長波長角度輻射圖。

表 3、比較不同介電反射鏡和金屬鏡在 $\lambda=1\mu\text{m}$ ，長波長散射角度，其中散射角度越大，會有越強的光散射。

Mirror Type	WP Mirror	Planar Metallic With Grated Dielectric Spacer	Grated Metallic Wrapped by a Dielectric Spacer	Bare Metallic with Grating
θ_{scarr}	42.8°	26.5°	32.5°	39.2°
Metallic Absorbance (%)	0	1.4	12.3	23.3

3.3.4 結論

介電反射鏡提供超高頻寬的反射率，只要透過適當的非週期性變化或是隨機的結構，設計出介電反射鏡，便能讓頻寬變得比傳統介電反射鏡大，可以應用在需要光捕捉效應的太陽能電池上。另外，分別取不同介電反射鏡與金屬鏡，做成最佳結構的太陽能電池，並拿來做比較，發現介電反射鏡較適合應用在薄膜太陽能電池上。

單位時間的角度輻射波印廷向量圖，證明出儘管介質鏡不會產生電漿輻射，仍然可以提供高效率的光散射。也能觀察到金屬鏡和介電反射鏡兩者都有相同的光捕捉能力，但太陽光電系統未來應該選用介電反射鏡，因為成本低、低溫製成、高產出、沒有電漿吸收損失的優點，而這些優點是金屬反射鏡所無法達到的。

第四章實驗結果與討論

4.1 矽薄膜太陽能電池實驗方法

薄膜矽太陽能電池與一般單晶矽或多晶矽太陽能電池的工作模式不太一樣。多晶矽和單晶矽 p-n 太陽能電池照光產生的少數載子主要是透過擴散過程移動至空乏區，因為 n 型中的電洞擴散長度和 p 型中電子的擴散長度遠大於空乏區的寬度，電子和電洞可以有有效的擴散至空乏區在透過漂移過程被外接電路萃取出來。但薄膜太陽能電池由於少數載子的擴散長度很短，照光產生的少數載子主要是利用空乏區內的漂移過程被收集出來，故薄膜太陽能電池不能僅以 p-n 二極體做為電池結構，必須在 p 型層和 n 型層間插入一個本質層，此目的是為了加大空乏區的寬度，使得照光後載子在此空乏區內的收集增加，故 p-i-n 結構為薄膜太陽能電池最主要的結構。

本實驗所使用的基板是鍍上氟二氧化錫透明導電薄膜(FTO)的玻璃，整個實驗過程如圖 38 實驗流程圖所示。

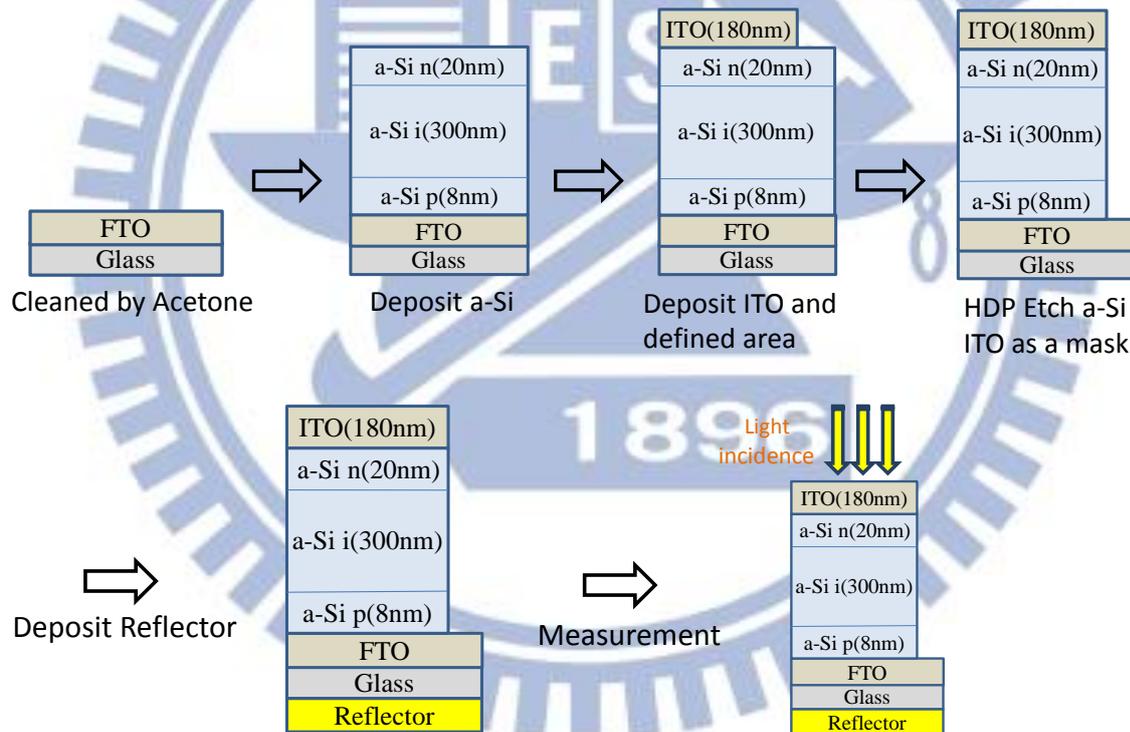


圖 38 矽薄膜太陽能電池製程與實驗流程圖

1. 清洗基板：

將玻璃放入裝有丙酮(Acetone, ACE)的燒杯震盪 5 分鐘，以去除表面的雜質污漬。接著，將震洗完丙酮的玻璃放到 DI water 的燒杯中，震洗 5 分鐘，洗去丙酮。待試片清洗乾淨後，用氮氣槍將水分吹乾。

2. 成長 p-i-n 矽薄膜：

利用高密度電漿化學氣相沉積系統(very high frequency, VHF)沉積非晶矽 p-i-n

薄膜。在鍍膜之前，先使用高能量電漿清潔腔體，除去腔體內的氧化物和管線中殘餘的氣體，保持腔體的乾淨。前置的清潔步驟完成後，就開始成長 p-type 薄膜，長完利用粗抽與細抽維持管路和腔體的潔淨度，接著成長 i 層膜薄，與 n-type 薄膜，成長溫度固定為 250 度。

3. 背面透明導電層薄膜沉積：

p-i-n 矽薄膜使用多功能電子濺鍍系統(Sputter)依序成長完畢後，立即接著貼上遮罩(shadow mask)，用此遮罩的目的是為了定義電池面積，接著放入電子濺鍍沉積系統成長透明導電層(ITO)，此透明導電層也拿來作為背電極使用，成長溫度為 200 度。

4. 蝕刻 p-i-n 矽薄膜：

鍍完 ITO 後，將試片上的遮罩取下，接著進入把試片放至高密度電漿(High density plasma ,HDP)中，通入蝕刻氣體 Ar、CF₄，流量分別為 20、180sccm。電漿蝕刻的選擇比大，且為非等向性蝕刻，能夠利用 ITO 當作遮罩，蝕刻時不會去除 ITO 與 FTO，因此能夠定義出電池面積，並吃到 FTO 處就停止。其中一片玻璃上會有八個電池，其中四個大面積為 0.25cm²，另外四個小面積為 0.09cm²。

5. 背反射器：

在製作出一個完整的電池之後，將電池放至電子束蒸鍍系統(E-gun system)，在玻璃面使用單電子束槍沉積 2000 Å 金屬薄膜作為背反射器。對於漫反射器則是使用無塵紙將油漆塗在玻璃上，其厚度以不透光為主。

6. 樣品量測分析：

成品做完之後，量測 I-V 電性效率與特性；利用量子效率量測儀(Solar Cell Quantum Efficiency Measurement System, EQE)量測太陽能電池外部量子效率。並且利用反射霧度光澤儀(Haze)，量測入射光經過 FTO 薄膜之後，被不同金屬反射器的反射率值。最後，比較不同的金屬反射器，所製成的太陽能電池分析，並進行結果討論。

4.2 矽薄膜太陽能電池反射器實驗結果與討論

此實驗主要利用非晶矽薄膜太陽能來進行實驗，如圖 39 所示，以 p-i-n 非晶矽薄膜的堆疊，製成太陽能電池元件，其厚度分別為 8nm、300nm、20nm，另外可透光又能做為傳導接觸層的 ITO，其厚度為 180nm。最後，將不同的反射器鍍在玻璃下方，由 ITO 面入光，目的是為了將吸收層未吸收完的光，能夠經過反射器反射回太陽能電池內部，以提升太陽能電池的轉換效率。比較各個金屬的反射率之後，可以發現銀以及鋁的反射率最高，適合作為非晶矽薄膜太陽能電池的反射鏡。另外，近年來油漆反射器被發現，由於製程過程更加簡單，成本低，又因其材料屬於非金屬，沒有表面電漿子造成的吸收損失，因此在實驗中會針對金屬與非金屬反射器之間的差別，做進一步的研究與探討。

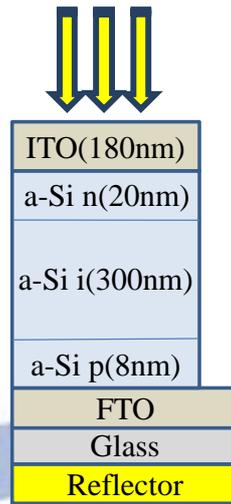


圖 39 矽薄膜太陽能電池結構圖，矽薄膜 p-i-n 層的厚度分別為 8nm、300nm 與 20nm，ITO 做為透光接觸層，厚度為 180nm。反射器在玻璃下方，入射光由 ITO 處入光。

4.2.1 反射器反射率

因分析反射器的反射特性，主要透過 Haze 量測入射光打到反射器後反射回來的全反射量，如圖 40(a)與(c)所示，分別量測透過玻璃反射的全反射量；以及光經過 FTO 玻璃後反射的全反射率。另外，量測由 20 度入射角入光，經過 FTO 與玻璃後，被背反射器反射，量測在不同波長下，15 度到 30 度的反射率，其量測架構示意圖如圖 41(a)。

結果如圖 40(b)圖，可以發現經過玻璃的反射率如原本的金屬特性的反射率頻譜圖(圖 14)，其中油漆的反射率在波長 450nm 之後，大約有 80-90%的反射率，其中反射效果最好的是銀金屬。而圖 40(d)是經過 FTO 玻璃後的全反射率頻譜圖，由於 FTO 表面粗糙，會改變入射光的路徑，造成折射與繞射，降低反射率，另外也因為 FTO 會吸收光，造成光損失，因此其反射率遠比透過玻璃的反射光來的低，但仍然是銀的反射率最高。而圖 41 是將入射光以 20 度角入射，接著針測 15 度到 30 度反射角的反射率，由於總反射率的數據可以看出銀的反射率最好，其次是鋁及油漆的反射率是最好的。然而圖 41 可以發現，銀和鋁在小角度的反射率大，但油漆在小角度下的反射率小，代表油漆在大角度散射的反射率更多，同時也應證了章節 3.3.3 油漆反射器與金屬反射器角度輻射比較中模擬的數據結果。

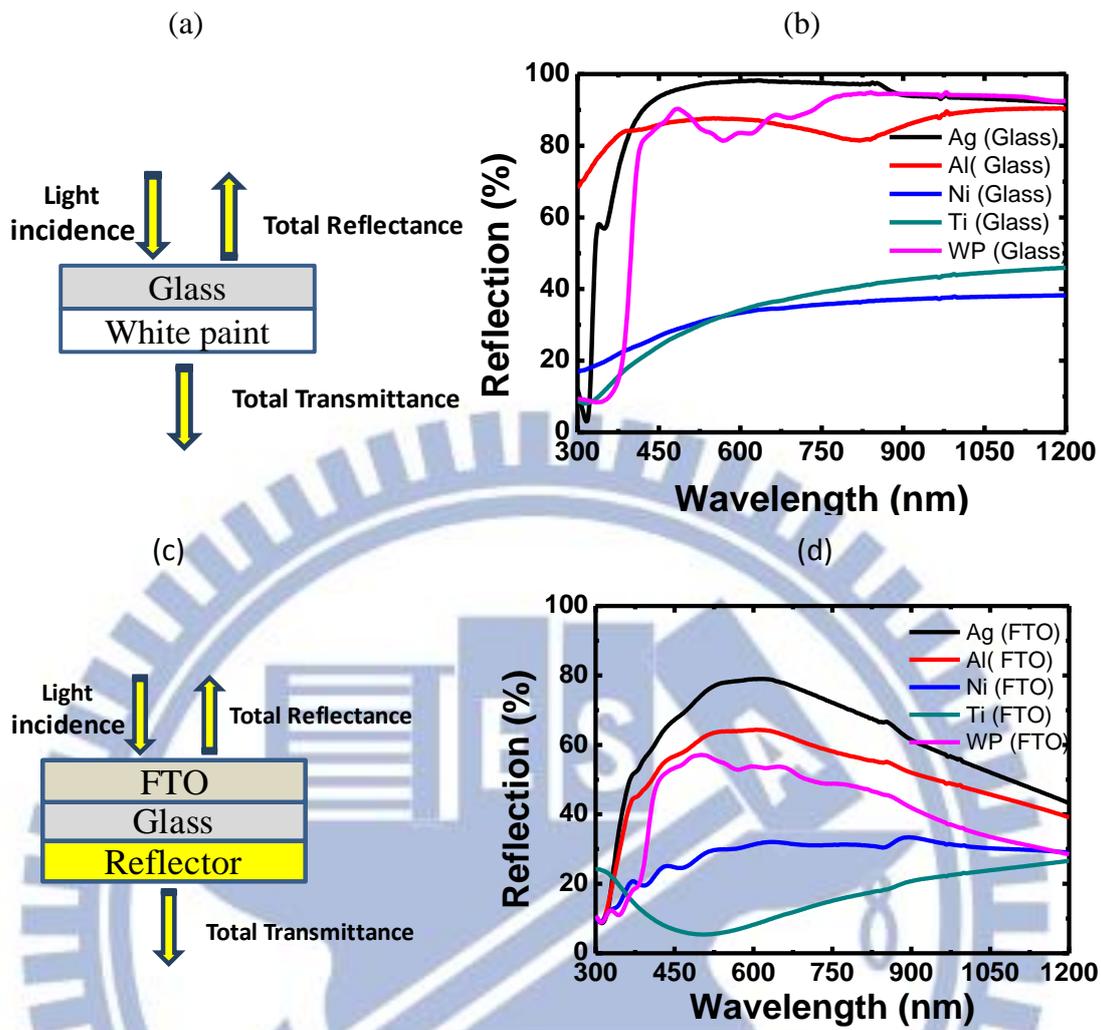
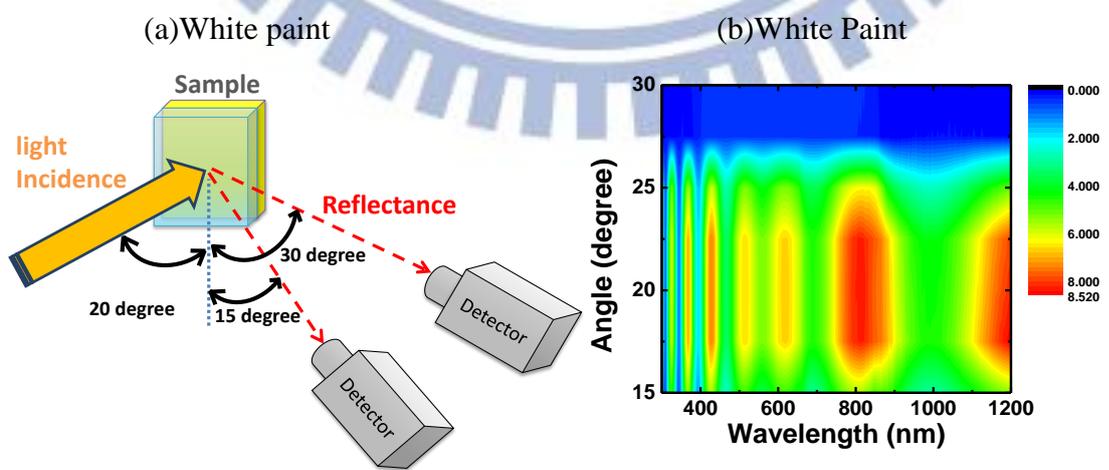


圖 40(a)反射器鍍在玻璃上，進行全反射率(Total Reflectance)測量的結構圖。(b)入射光透過玻璃，量測不同波長下的的全反射率。(c)反射器鍍在FTO 玻璃上，進行全反射率測量的結構圖。(d)入射光透過FTO 玻璃，量測不同波長下的的全反射率。



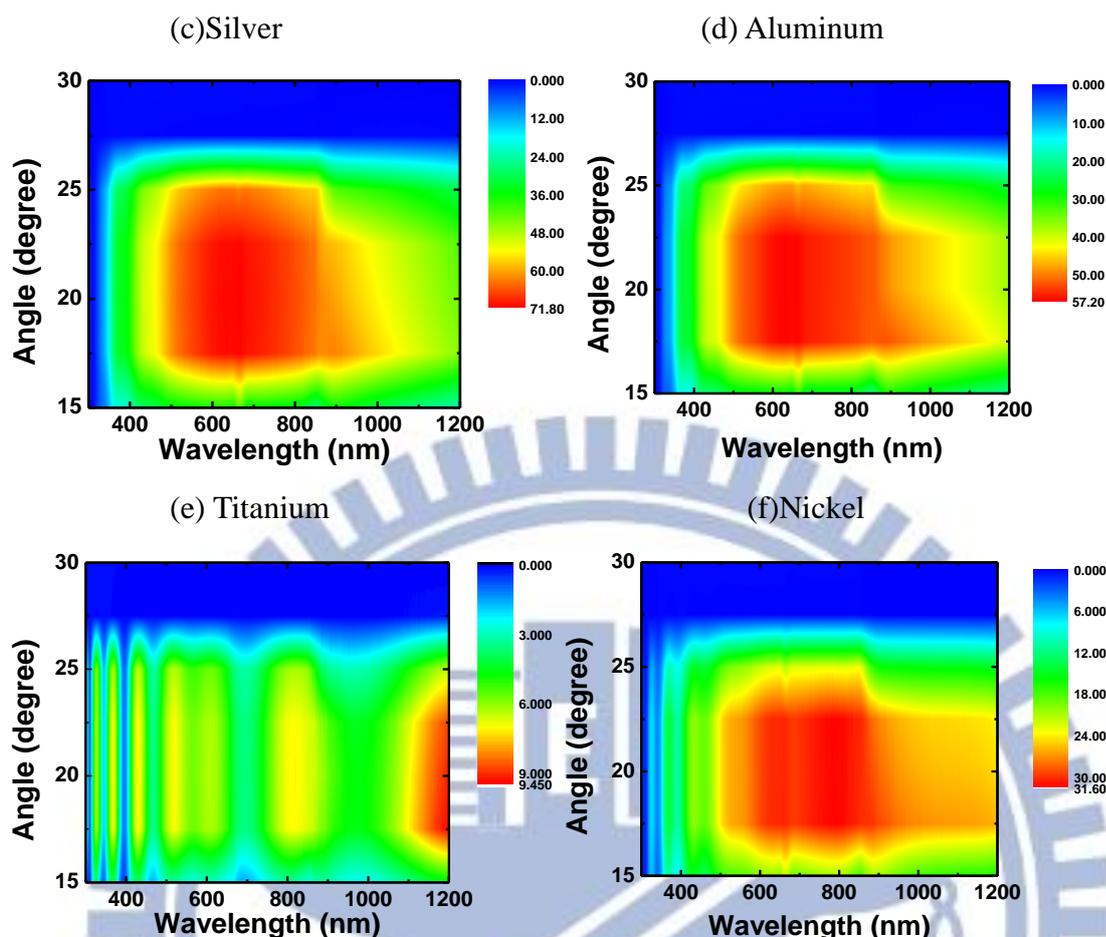


圖 41(a)由 20 度入射角入光，經過 FTO 與玻璃後，被背反射器反射，量測在不同波長下，15 度到 30 度的反射率，其量測架構示意圖 (b)油漆反射器的反射率 (c)銀反射器的反射率 (d) 鋁反射器的反射率 (e)鈦反射器的反射率 (f)鎳反射器的反射率

4.2.2 矽薄膜太陽能電池效率

在此實驗中，主要是將背反射器，應用在吸收層為 300nm 矽薄膜太陽能電池上，實驗分成兩個部分，第一個是大面積的背反射層，反射器會佈滿整面玻璃，超過單個晶圓，如圖 42(a);第二種則是小面積的背反射層，反射器只會出現在單個晶圓背面，如圖 43(a)。根據數據整理後，呈現在表 4 及表 5，實驗發現大面積的背反射器來說，油漆會讓效率提升 63.07%、銀會讓效率提升 20.74%、鋁會讓效率提升 7.1%、鎳會讓效率提升 3.04%、鈦則會讓效率降低 8.64%。對於小面積反射器來說，油漆使效率提升 21.7%，銀使效率提升 12.33%，鋁使效率提升 1.8%。這些數據顯示，油漆反射器能夠使太陽能電池提升最多效率，儘管上一節實驗中，量測銀的反射率比油漆佳。這是因為金屬具有電漿吸收損失，而油漆是介電質沒有電漿損失。另外，大面積反射器提升的效率，遠大於小面積，推測是因為電池外部的入射光也會藉由反射器而進入電池內，提高太陽能電池效率，因此可以考慮將背反射製作的比晶圓要大。整體來說，雖然銀的反射率高，但銀的成本也高，且無法超越油漆反射器所提升的效率。因此，拿油漆背反射相較於金屬鏡來說，最適合拿來應用在太陽光電系統上。

由於漫反射器沒有電漿損失、成本低、低溫製成、高產出。由此實驗更驗證出漫反射器介質的概念可以應用在未來的光伏系統，並且並通過波動光學設計和最佳化，可以使反射率和霧度(Haze)的參數將不斷得到改善。

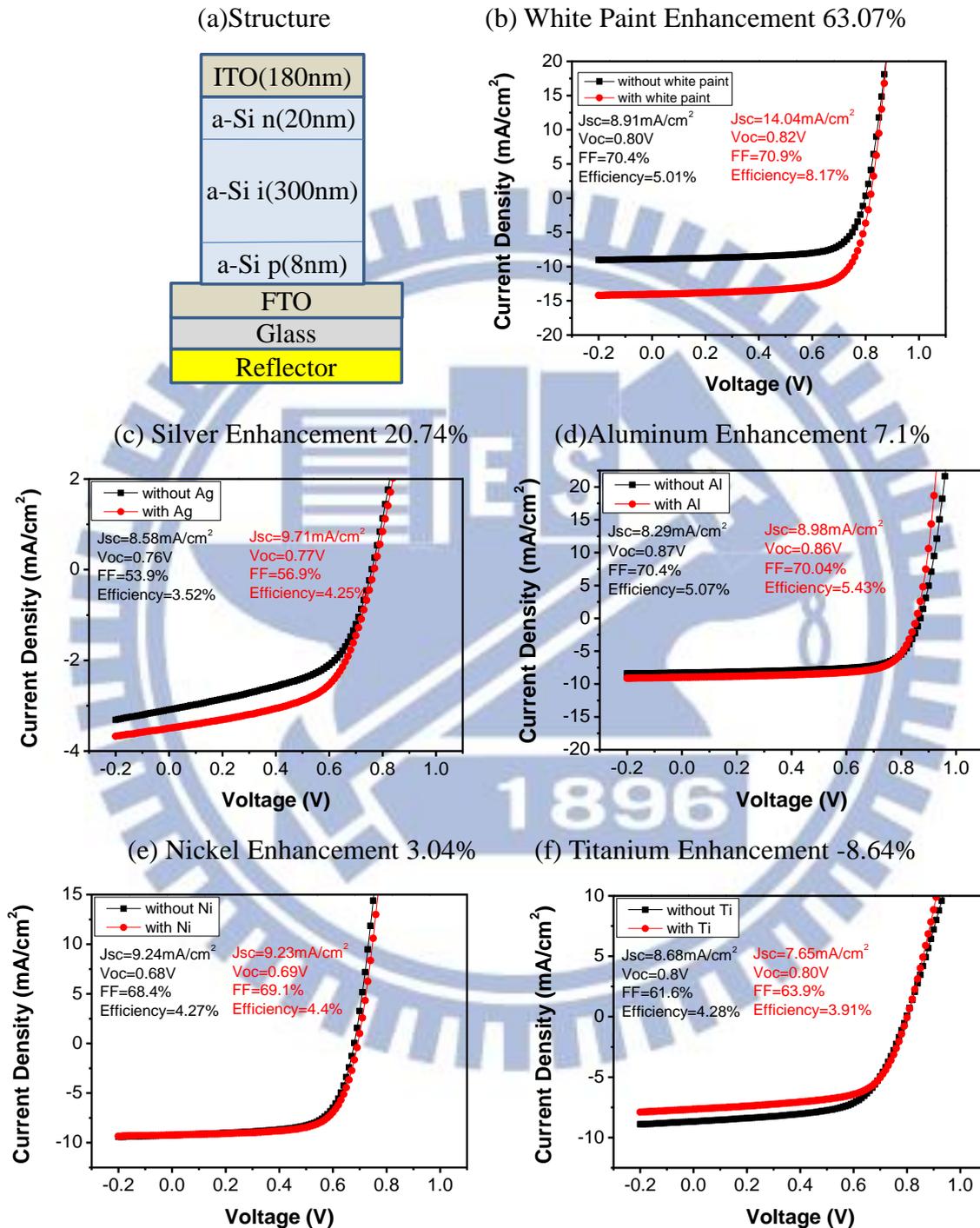


圖 42 不同反射器對非晶矽太陽能電池特性的影響，(a)矽薄膜太陽能電池結構圖，反射器佈滿整面的玻璃，超過單個元件 (b)油漆反射器，使效率提升 63.07% (c)銀反射器，使效率提升 20.74% (d)鋁反射器，使效率提升 7.1% (e)鎳反射器，使效率提升 3.04% (f)鈦反射器，使效率提升-8.64%

表 4、反射器佈滿整面的玻璃，不同反射器對非晶矽太陽能電池特性的影響比較

	Jsc(mA*cm ²)	Voc(V)	FF(%)	Efficiency(%)	Enhancement(%)
Without WP	8.36	0.87	68.8	5.001	63.07
With WP	14.06	0.88	63.9	7.9	
Without Ag	8.58	0.76	53.9	3.52	20.74
With Ag	9.71	0.77	56.9	4.25	
Without Al	8.29	0.87	70.4	5.07	7.1
With Al	8.98	0.86	70.04	5.43	
Without Ni	9.24	0.68	68.4	4.27	3.04
With Ni	9.23	0.69	69.1	4.4	
Without Ti	8.68	0.8	61.6	4.28	-8.64
With Ti	7.65	0.8	63.9	3.91	

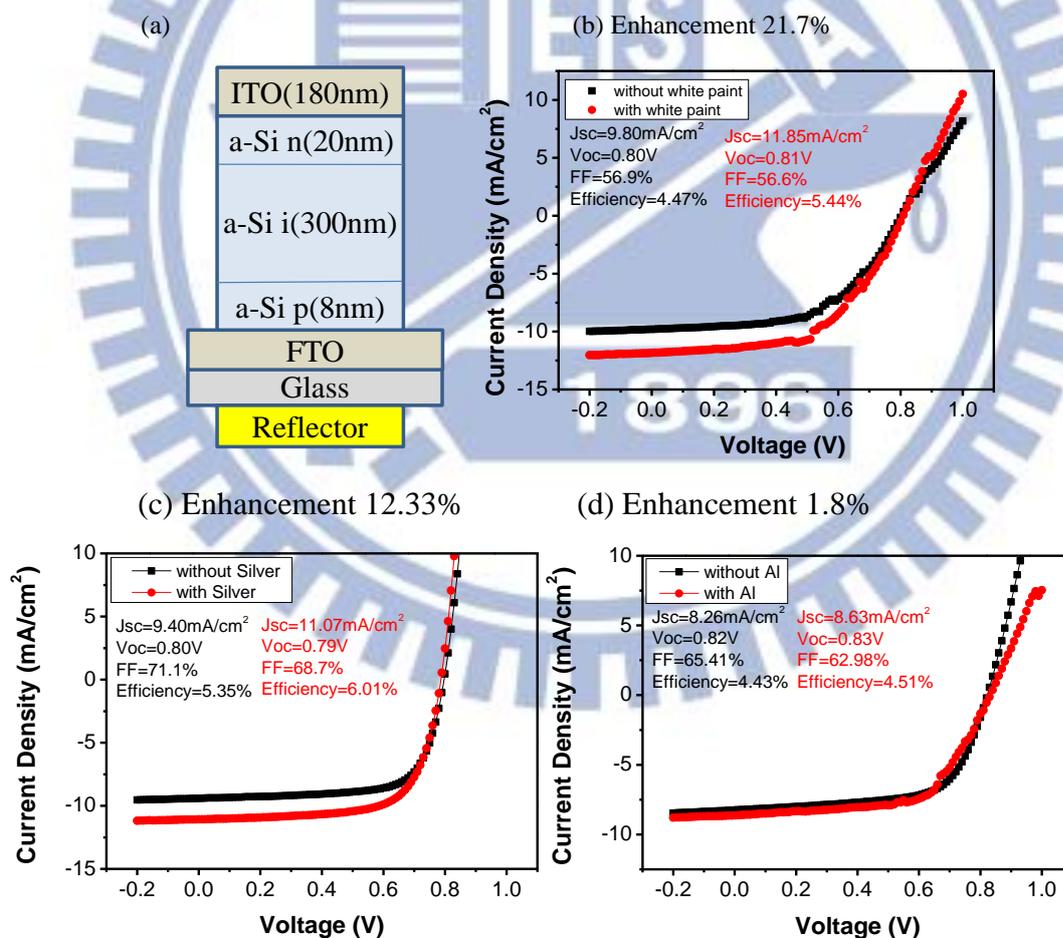


圖 43 不同反射器對非晶矽太陽能電池特性的影響，(a)矽薄膜太陽能電池結構圖，反射器只在單個元件下方(b)油漆反射器，使效率提升 21.7%(c)銀反射器，使效率提升 12.33% (d)鋁反射器，使效率提升 1.8%

表 5、比較反射器只位於在單個元件下方，以及反射器佈滿整面的玻璃的提升率

	Jsc(mA*cm ²)	Voc(V)	FF(%)	Efficiency(%)	Enhancement(%)
Full of WP	14.06	0.88	63.9	7.9	63.07
Single of WP	11.85	0.81	56.6	5.44	21.7
Full of Ag	9.71	0.77	56.9	4.25	20.74
Single of Ag	11.07	0.79	68.7	6.01	12.33
Full of Al	8.98	0.86	70.04	5.43	7.1
Single of Al	8.63	0.83	62.98	4.51	1.8

4.2.3 結論

此實驗結果，發現油漆反射器相較於金屬鏡，應用在薄膜太陽能電池上能最有效提升效率，因為油漆的材料中只有介電質，因此不會因電漿吸收造成損失。而反射器也藉由小角度反射率量測，證實油漆在大角度散射能力高。並且因為漫反射器同時具有成本低、低溫製程、高產出等優點，未來能夠通過波動光學設計和最佳化，改善反射率和霧度(Haze)的參數，應用在光伏效應上。

第五章結論

使用波動光學進行分析三維空間中的漫反射鏡，證實在寬頻光譜中的反射率可以大於99%。其中，漫反射器內的散射物質，二氧化鈦的幾何形狀非常重要，才能提供所需的寬反射帶。無序陣列的二氧化鈦漫反射器所得到的寬反射帶，遠比最佳化有序陣列的二氧化鈦漫反射器得到的反射帶要來的更寬。而二氧化鈦隨機排列都能夠得到寬反射帶，因為規則性陣列的二氧化鈦漫反射器的情況下，反射波在特定波長下才會產生建設性干涉，但同時也會造成離散的高反射波段。在一個無規則性陣列的二氧化鈦反射器的情況下，隨機的相位都具有寬反射帶。

對於太陽能電池的應用而言，漫反射器的反射率可以覆蓋整個太陽光譜中 400nm 到 1000nm，能夠應用在需要光捕捉效應的太陽能電池上。另外，分別取不同介電反射鏡與金屬鏡，做成最佳結構的太陽能電池，並拿來做比較，由單位時間的角度輻射波印廷向量圖，證明出儘管介質鏡沒有電漿輻射，仍然可以提供高效率的光散射。也能觀察到金屬鏡和介電反射鏡兩者都有相同的光捕捉能力，雖然兩者造成的的矽積分吸收率大略相同，但介電反射鏡有許多優點是金屬鏡所沒有的，包含低成本、低溫製成、高產出量以及沒有金屬吸收率，因此更合適應用在薄膜太陽能電池上。



參考文獻

- [1] 林明獻, *太陽能電池技術入門*. 全華圖書股份有限公司, 1998.
- [2] 戴寶通 and 鄭晃忠, *太陽能電池技術手冊*. 台灣電子材料與元件協會, 1998.
- [3] 黃惠良, *太陽電池*. 五南圖書出版股份有限公司, 1998.
- [4] "Solar generation V-2008/Solar electricity for over one billion people and two million jobs by 2020," 2008.
- [5] M. Yamaguchi, "GaAs solar cells grown on Si substrates for space use," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 9, pp. 191-201, 2001.
- [6] M. Yamaguchi, "III-V compound multi-junction solar cells: present and future," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 75, pp. 261-269, 2003.
- [7] H. Ullal, "Current status of polycrystalline thin-film PV technologies," pp. 301-306, 1997.
- [8] J. Meier, R. Flückiger, H. Keppner, and A. Shah, "Complete microcrystalline pin solar cell—Crystalline or amorphous cell behavior?," *Applied Physics Letters*, vol. 65, p. 3, 1994.
- [9] 劉智生 and 洪儒生, "太陽能電池的高效率化," *科學發展* 2009.
- [10] "<Broadband and Compact 2-D Photonic.pdf>".
- [11] P. Spinelli, M. A. Verschuuren, and A. Polman, "Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators," *Nature Communications*, vol. 3, Feb 2012.
- [12] S. Hänni, G. Bugnon, G. Parascandolo, M. Boccard, J. Escarré, M. Despeisse, *et al.*, "High-efficiency microcrystalline silicon single-junction solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pp. n/a-n/a, 2013.
- [13] B. Lipovšek, J. Krč, O. Isabella, M. Zeman, and M. Topič, "Modeling and optimization of white paint back reflectors for thin-film silicon solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 103115, 2010.
- [14] P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, and J. D. Joannopoulos, "Improving thin-film crystalline silicon," *OPTICS EXPRESS*, 2007.
- [15] X. Sheng, S. G. Johnson, L. Z. Broderick, J. Michel, and L. C. Kimerling, "Integrated photonic structures for light trapping in thin-film Si solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 111110, 2012.
- [16] S. L. Chuang, *Physics of Photonic Devices*: Wiley, 2009.
- [17] P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronic Devices*: Prentice-Hall, 2006.
- [18] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystal: Molding the Flow of Light*: Princeton University Press, 2008.
- [19] Y. C. Lee, C. F. Huang, J. Y. Chang, and M. L. Wu, "Enhanced light trapping based on guided mode resonance effect for thin-film silicon solar cells with two

- filling-factor gratings," *Optics Express*, vol. 16, pp. 7969-7975, May 26 2008.
- [20] M. Burrese, F. Pratesi, K. Vynck, M. Prasciolu, M. Tormen, and D. S. Wiersma, "Two-dimensional disorder for broadband, omnidirectional and polarization-insensitive absorption.pdf," *Opt Express*, 2013.
- [21] E. R. Martins, J. Li, Y. Liu, V. Depauw, Z. Chen, J. Zhou, *et al.*, "Deterministic quasi-random nanostructures for photon control," *Nat Commun*, vol. 4, 10/24/online 2013.
- [22] A. Bozzola, M. Liscidini, and L. C. Andreani, "Broadband light trapping with disordered photonic structures in thin-film silicon solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pp. n/a-n/a, 2013.
- [23] F. Pratesi, M. Burrese, F. Riboli, K. Vynck, and D. S. Wiersma, "Disordered photonic structures for light harvesting in solar cells," *Opt Express*, vol. 21 Suppl 3, pp. A460-8, May 6 2013.
- [24] K. Vynck, M. Burrese, F. Riboli, and D. S. Wiersma, "Photon management in two-dimensional disordered media," *Nat Mater*, vol. 11, pp. 1017-22, Dec 2012.
- [25] A. Oskooi, P. A. Favuzzi, Y. Tanaka, H. Shigeta, Y. Kawakami, and S. Noda, "Partially disordered photoniccrystal thin films for enhanced and robust photovoltaics," *Applied Physics Letters*, 2012.
- [26] E. R. Martins, J. T. Li, Y. K. Liu, J. Y. Zhou, and T. F. Krauss, "Engineering gratings for light trapping in photovoltaics: The supercell concept," *Physical Review B*, vol. 86, Jul 9 2012.
- [27] S. Sze and K. Ng, *Physics of semiconductor devices: Wiley-Blackwell*, 2007.
- [28] S. O. Kasap, "Prentice Hall," *Optoelectronics*, 1999.
- [29] 楊德仁, *太陽能電池材料*, 2 ed.: 五南圖書出版股份有限公司, 2009.
- [30] D. Neamen, *Semiconductor physics and devices: McGraw-Hill*, 2002.
- [31] A. Sturiale, Hongbo T. Li, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, and F. A. Rubinelli, "Exploring dark current voltage characteristics of micromorph silicon tandem cells with computer simulations," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 10, 2009.
- [32] 李正中, "金屬反射鏡," *光學工程*, vol. 25, 1987.
- [33] J. Springer, "Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 1427, 2004.
- [34] A. Lin, Y. K. Zhong, and S. M. Fu, "The effect of mode excitations on the absorption enhancement for silicon thin film solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, Dec 21 2013.
- [35] J. Meie, U. Kroll, J. Spitznager, S. Benagli, T. Roschek, G. Pfanner, *et al.*, "Progress in up-scaling of thin film silicon solar cells by large-area PECVD KAI systems," *IEEE*, 2005.
- [36] M. Y. Kuo, J. Y. Hsing, T. T. Chiu, C. N. Li, W. T. Kuo, T. S. Lay, *et al.*, "Quantum efficiency enhancement in selectively," *OPTICS EXPRESS* vol. 20, 2012.

- [37] O. Berger, D. Inns, and A. G. Aberle, "Commercial white paint as back surface reflector for thin-film solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1215-1221, 2007.
- [38] 蕭宏, *半導體製程技術導論*, 3rd ed.: 學銘圖書有限公司, 2007.
- [39] P. Nitz, J. Ferber, R. Stangl, H. R. Wilson, and V. Wittwer, "Simulation of multiply scattering media," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 54, pp. 297-307, Aug 1998.
- [40] W. E. Vargas, P. Greenwood, J. E. Otterstedt, and G. A. Niklasson, "Light Scattering in Pigmented Coatings:: Experiments and Theory," *Solar Energy*, vol. 68, pp. 553-561, // 2000.
- [41] Y. Han, C. Fan, G. Wu, H.-Z. Chen, and M. Wang, "Low-Temperature Solution Processed Ultraviolet Photodetector Based on an Ordered TiO₂Nanorod Array-Polymer Hybrid," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 13438-13445, 2011.
- [42] W. E. Vargas, A. Amador, and G. A. Niklasson, "Diffuse reflectance of TiO₂ pigmented paints: Spectral dependence of the average pathlength parameter and the forward scattering ratio," *Optics Communications*, vol. 261, pp. 71-78, 5/1/ 2006.
- [43] J. E. Cotter, "Optical intensity of light in layers of silicon with rear diffuse reflectors," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 618-624, Jul 1 1998.
- [44] C. Y. Kuo, W. C. Tang, C. Gau, T. F. Guo, and D. Z. Jeng, "Ordered bulk heterojunction solar cells with vertically aligned TiO₂ nanorods embedded in a conjugated polymer," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 033307, 2008.
- [45] Rsoft, *Rsoft CAD User Manual*: Rsoft Design Group, 2010.
- [46] Vadim Karagodsky, Forrest G. Sedgwick, and C. J. Chang-Hasnain, "Theoretical analysis of subwavelength high contrast grating reflectors " *OPTICS EXPRESS*, vol. 18, 2 August 2010.
- [47] Vadim Karagodsky, Forrest G. Sedgwick, and C. J. Chang-Hasnain, "Theoretical analysis of subwavelength high contrast grating reflectors " *OPTICS EXPRESS*, vol. 18, 2 August 2010
- [48] e. a. C. F. R. Mateus, "Ultrabroadband mirror using low-index cladded subwavelength grating," *Photonics Technology Letters*, vol. 16, p. 3, 2004.
- [49] J. B. Pollack and H. Lipson, *Automatic design and manufacture of robotic life forms* vol. 406. Nature, 2000.
- [50] L. Shen, Z. Ye, and S. He, "Design of two-dimensional photonic crystals with large absolute band gaps using a genetic algorithm," *Physical Review B*, vol. 68, p. 035109, 07/17/ 2003.
- [51] B. Deken, S. Pekarek, and F. Dogan, "Minimization of field enhancement in multilayer capacitors," *Computational Materials Science*, vol. 37, pp. 401-409, Sep

- 2006.
- [52] S. Preble, M. Lipson, and H. Lipson, "Two-dimensional photonic crystals designed by evolutionary algorithms," *Applied Physics Letters*, vol. 86, Feb 7 2005.
- [53] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, and M. Tanemura, "Preparation and characterization of rutile-TiO₂ nanorods," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 20, pp. 59-62, Dec 2004.
- [54] J. R. Devore, "Refractive indices of rutile and sphalerite," *J. Opt. Soc. Am.*, pp. 416-419, 1951.
- [55] O. S. o. America, *Handbook of Optics*: McGraw-Hill Professional, 1994.
- [56] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*: (Academic Press Handbook Series, 1985.
- [57] Vadim Karagodsky, Forrest G. Sedgwick, and C. J. Chang-Hasnain, "Theoretical analysis of subwavelength high contrast grating reflectors " *OPTICS EXPRESS*, vol. 18, 2 August 2010.
- [58] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, "Rigorous modal method for the analysis of lamellar metallic gratings for surface plasmon resonance sensing," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 3, pp. 1780-1787, 1986.
- [59] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, "Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, pp. 811-818, 1981.
- [60] "<THE BELL SYSTE M.pdf>."
- [61] Carlos F. R. Mateus, Michael C. Y. Huang, Y. Deng, A. R. Neureuther, and C. J. Chang-Hasnain, "Ultrabroadband Mirror Using Low-Index Cladded Subwavelength Grating," *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY*, vol. 16, 2004.
- [62] V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, C. van Lare, R. E. I. Schropp, A. Polman, and H. A. Atwater, "Conformal plasmonic a-Si:H solar cells with non-periodic light trapping patterns," presented at the Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011.
- [63] U. W. Paetzold, E. Moulin, B. E. Pieters, R. Carius, and U. Rau, "Design of nanostructured plasmonic back contacts for thin-film silicon solar cells," *Optics Express*, vol. 19, pp. A1219-A1230, Nov 7 2011.
- [64] S. Pillai, F. J. Beck, K. R. Catchpole, Z. Ouyang, and M. A. Green, "The effect of dielectric spacer thickness on surface plasmon enhanced solar cells for front and rear side depositions," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, Apr 1 2011.
- [65] C. Battaglia, C. M. Hsu, K. Soderstrom, J. Escarre, F. J. Haug, M. Charriere, *et al.*, "Light Trapping in Solar Cells: Can Periodic Beat Random?," *Acs Nano*, vol. 6, pp. 2790-2797, Mar 2012.
- [66] K. Soderstrom, F. J. Haug, J. Escarre, O. Cubero, and C. Ballif, "Photocurrent increase in n-i-p thin film silicon solar cells by guided mode excitation via grating coupler," *Applied Physics Letters*, vol. 96, May 24 2010.
- [67] U. W. Paetzold, E. Moulin, D. Michaelis, W. Bottler, C. Wachter, V. Hagemann, *et al.*,

- "Plasmonic reflection grating back contacts for microcrystalline silicon solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 99, Oct 31 2011.
- [68] H. Y. Lin, Y. Kuo, C. Y. Liao, C. C. Yang, and Y. W. Kiang, "Surface plasmon effects in the absorption enhancements of amorphous silicon solar cells with periodical metal nanowall and nanopillar structures," *Optics Express*, vol. 20, pp. A104-A118, Jan 2 2012.
- [69] A. Lin, Y.-K. Zhong, and S.-M. Fu, "The effect of mode excitations on the absorption enhancement for silicon thin film solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 233104, 2013.
- [70] O. Deparis and O. El Daif, "Optimization of slow light one-dimensional Bragg structures for photocurrent enhancement in solar cells," *Optics Letters*, vol. 37, pp. 4230-4232, Oct 15 2012.
- [71] J. Hwang, K. Lee, A. Teran, S. Forrest, J. D. Phillips, A. J. Martin, et al., "Multiphoton Sub-Band-Gap Photoconductivity and Critical Transition Temperature in Type-II GaSb Quantum-Dot Intermediate-Band Solar Cells," *Physical Review Applied*, vol. 1, p. 051003, 2014.
- [72] W. Wang, J. D. Phillips, S. J. Kim, and X. Pan, "ZnO/ZnSe/ZnTe heterojunctions for ZnTe-based solar cells," *Journal of electronic materials*, vol. 40, pp. 1674-1678, 2011.
- [73] J. Hwang, A. J. Martin, J. M. Millunchick, and J. D. Phillips, "Thermal emission in type-II GaSb/GaAs quantum dots and prospects for intermediate band solar energy conversion," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 074514, 2012.