

國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

次波長金屬孔洞陣列結構

應用於太陽能電池電極之研究



Study of Sub-Wavelength Metallic Hole-Arrays on
Electrode Layouts of Solar Cells

紀益民

Yi-Min Chi

指導教授：陳學禮 博士

Advisor: Hsuen-Li Chen, Ph.D.

中華民國 100 年 4 月

April, 2011

誌謝

在我的碩士生涯中，獲得許多新的知識及體悟，首先由衷的感謝指導教授陳學禮博士及賴宇紳博士，兩位悉心及不厭其煩的教導，使我得以對材料科學中光學領域及電子元件領域具有相當的認知，對於在研究生所應該具備條件的訓練，也耐心的給予指導，不時的討論並指點我正確的方向，使我在碩士生活中獲益匪淺。兩位對學問及做研究的嚴謹更是我需要學習的目標。

感謝坤哲、尚餘、德輝、代良、紹欽、宇倫、紹良、奕鈞、奕博學長們對我研究中有困惑部分的指導及解答，的指出我研究中所應注意的細節；也感謝浩偉及鈺民學長，讓我能在樣品製作及量測都得以順利的進行，且總能在我迷惘時為我解惑；也感謝偉銘、泰祥、展維學長及巧芸學姐對我研究中的建議；也要感謝我最有義氣的兩位同學，仰淳及振傑，不論是在研究還是課業都給予我最寶貴的意見；當然也要謝謝德宸、致宇、耕德、泰言、程毅、宜群及懋全學弟及禹萱學妹在實驗及事務的協助，讓我無後顧之憂的進行研究；最後要感謝國家奈米元件實驗室感謝國家奈米實驗室的宋金龍先生、林婉貞小姐、趙子綾小姐、劉正財先生、邱文政先生，及所有的研究員、工程師及作業小姐，有你們在製程上的幫忙與指導，使我的實驗能夠順利的完成。

在研究之餘，也要謝謝我五專現在陪伴我的好友詩典、志謙、承育及和彥的相伴，在台北的日子與你們一起打拼、嘻笑怒罵，讓我更有努力的衝勁；最後要誠摯感謝我的父母及家人，在背後的默默支持更是我前進的動力；還有我的女友宴如，有妳的體諒、包容及陪伴，讓我的碩士生活過的充實又多采多姿，得以在研究所這頁充滿色彩。

紀益民

2011.6.21

摘要

太陽能電池中金屬電極部分為不透光之區域，將造成光電轉換上能量之損失。本論文將應用近年來已廣泛研究之表面電漿現象於金屬電極上，及有利於元件擷取能量之金屬電極佈局方式，設計實驗並討論其光電轉換效率增益之能力。對於太陽能電池，有效利用光能產生載子，且有效收集載子產生電能，為提升太陽能電池效率之基本原則。藉由金屬電極上製作二維次波長孔洞陣列產生之表面電漿共振現象，將可於金屬電極下方之區域產生載子，且經由P-N接面深淺之調整，將能達成載子有效產生之目的；而改善金屬電極於太陽能電池上之佈局方式，如接觸窗口(Contact Window)，將能達到載子有效收集之效果。

在此論文中，主要探討由孔洞陣列所貢獻之光電流增益，並搭配其他布局方式，故定義出孔洞陣列區域之電流密度，與矽吸收區之電流密度比值(J_{Ratio} , $J_{\text{Hole}}/J_{\text{Test}}$)，以突顯電極上孔洞陣列對元件光電轉換之貢獻，亦為本論文探討之重要依據。首先針對電極接觸窗口佈局做設計並實驗，發現具有在相同孔洞陣列形式之金屬電極，在相同接觸窗口面積之情況下，增加接觸窗口與晶片之接觸面積將有利於載子之收集，但同時必須考慮孔洞陣列之連續程度。其中以三條長形之接觸窗口形式(Contact III)具有最佳之效果。

二維次波長孔洞陣列形式之設計將利用嚴格耦合分析模擬軟體(RCWA)與三維有限差分時域(3D-FDTD)模擬，模擬孔洞陣列結構形式為矩陣型(Matrix)及最密堆積型(Hexagonal)，於太陽光AM1.5之光譜中，何者較有利於太陽能電池工作波段下光能之利用，並以實際製作元件加以驗證。結果發現，最密堆積型具有較好之效果，當孔洞陣列為400nm直徑、800nm周期時，其 J_{Ratio} 更可達1.84。P-N接面之深淺亦會影響載子產生之能力，於實驗中發現太深及太淺皆不能使元件有較好之光電轉換能力。最後針對不同金屬電極面積比例之太陽能電池量測及分析，

其中也包含了具實際太陽能電池電極面積比例15%之元件，由此部分之實驗也可得知，金屬電極面積所佔比例與孔洞陣列所佔比例間具有一最佳之狀態，且不論多少金屬電極比例，其 J_{Ratio} 都約在1.4~1.6附近，及對面積歸一化後之外部量子效率圖譜(Normalized EQE)也都趨於一致，此結果也可與異常穿透現象所定義之有效孔徑比(Effective Cross Section)相呼應，也代表製作二維次波長孔洞陣列於太陽能電池之金屬電極上具有增加光電轉換能力之貢獻。



Abstract

The area of the metal electrode on a solar cell is an opaque region, and that causes the efficiency lost. In this study, we applied the surface plasmon resonance (SPR) phenomenon on electrodes of solar cells to improve the incident light collection. We designed the layout of metal electrodes to find the enhancement of efficiency on the solar cells. Utilizing the sub-wavelength metallic hole arrays to induced SPR phenomenon, the carrier could generate just below the electrode region, and via adjust the depth of P-N junction in device, the efficiency enhancement could be achieve.

We designed the devices with different contact window types, the arrangement of metallic hole arrays was simulated by Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA) and Three Dimensional Finite-Difference Time-Domain (3D-FDTD) methods. According to the simulation, we fabricated the device and found that the hexagonal hole array structure possesses better efficiency than other structures. Furthermore, the depth of P-N junction also affects the carrier generated ability. We measured and analyzed the device with different metal electrode area ration, and found that had an optimum condition between the ration of metal electrode and the ration of hole arrays. The normalized external quantum efficiency (EQE) also demonstrated the similar relation between ration of metal electrode area and efficiency. The efficiency enhancement in this study might come from the “effective cross section” increased for the SPR phenomenon.

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	XI
第一章 序論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機.....	1
1-3 論文架構.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 表面電漿理論.....	3
2-1.1 表面電漿現象.....	3
2-1.2 單一孔洞與周期性結構表面電漿的近場行為.....	10
2-2 太陽能電池原理和構造.....	15
2-2.1 太陽能電池設計原理.....	15
2-2.2 太陽能電池常見構造.....	16
2-2.3 太陽能電池電極種類.....	18
2-2.4 太陽能電池應用公式.....	23
2-3 表面電漿現象於光電元件上應用之文獻.....	25
第三章 太陽能電池之設計及製程步驟.....	29
3-1 動機與目的.....	29
3-2 使用之實驗設備、用品及軟體.....	30
3-3 元件製作流程及步驟.....	31

第四章 元件電性量測及分析.....	37
4-1 孔洞陣列之簡稱說明.....	37
4-2 金屬電極與 P-N 接面接觸窗口形式之影響.....	38
4-2.1 不同接觸窗口元件設計之動機.....	38
4-2.2 不同接觸窗口元件設計之參數.....	38
4-2.3 不同接觸窗口 I-V Curve 量測與分析.....	40
4-2.4 光電流與收光面積的關係.....	45
4-2.5 不同接觸窗口之外部量子轉換效率.....	46
4-3 金屬電極上孔洞陣列形式之影響.....	49
4-3.1 設計金屬孔洞陣列形式之動機.....	49
4-3.2 不同金屬孔洞陣列形式之光學模擬.....	50
4-3.3 不同金屬孔洞陣列形式元件電性量測.....	54
4-3.3.1 在指狀電極上之金屬製作孔洞陣列之元件電性量測.....	54
4-3.3.2 指狀電極與製作孔洞陣列之電性關係.....	58
4-4 不同 P-N 接面深淺之影響.....	63
4-4.1 不同 P-N 接面深淺設計之動機.....	63
4-4.2 P-N 接面深度及濃度計算方式.....	63
4-4.3 不同 P-N 接面深度設計之電性量測結果.....	66
4-4.4 金屬電極上製作孔洞陣列後對不同 P-N 接面深淺電性之影響.....	68
第五章 改變金屬電極分布比例及應用於實際太陽能電池.....	77
5-1 改變金屬電極分布比例與其電性關係.....	77
5-2 改變金屬電極比例所對元件效率之影響.....	86
第六章 總結與未來展望.....	88
參考文獻.....	90

圖目錄

圖 2-1 古典繞射理論(Bethe's Theory)中孔洞半徑與其穿透頻譜的關係[5]	4
圖 2-2 二維週期性結構之穿透頻譜[6]	4
圖 2-3 表面電漿特性 (a) 電磁波與金屬表面電荷交互作用 (b) 垂直界面方向的波向量為虛部，以漸逝波形式消散 (c)表面電漿的色散曲線[7]	5
圖 2-4 週期性孔洞排列的金膜[9]	6
圖 2-5 金膜上加入不同折射率液體時的穿透頻譜，(a) $\epsilon_L \leq \epsilon_s$ 和(b) $\epsilon_L \geq \epsilon_s$ [9] ...	8
圖 2-6 金或銀膜上利用原子層沉積方式沉積不同厚度之氧化鋁薄膜[12]	9
圖 2-7 金及銀膜上沉積不同厚度之氧化鋁薄膜之表面電漿異常穿透圖譜[12]	9
圖 2-8 單一孔洞面對不同偏振與入射光方向之近場光學影像 (a)、(b)為垂直入射 (c)(d)則為傾斜小角度入射 (e) 量測架構示意圖[30]	10
圖 2-9 金屬平板上的單一孔洞(半徑 R / 平板厚度 t)[31]	11
圖 2-10 空間電場強度於孔洞上的分布情形[31]	11
圖 2-11 水平與垂直介面方向的電場分布情形[31]	12
圖 2-12 不同形狀的單一孔洞對不同入射光偏極化的表面電漿現象[5]	13
圖 2-13 橢圓孔洞對不同入射光偏極化的穿透頻譜圖[32]	13
圖 2-14 橢圓孔洞對不同入射光偏極化的 SNOM 近場觀測圖[32]	14
圖 2-15 太陽光在大氣圈外及地球內時的放射分佈	15
圖 2-16 PESC 構造太陽電池[33]	16
圖 2-17 BCSC 埋入式電極太陽電池[33]	17
圖 2-18 PERL 構造太陽電池[33]	17
圖 2-19 背部接觸式電極形式太陽能電池結構[34]	18
圖 2-20 利用 ITO 薄膜製作多晶矽太陽能電池之導電電極結構圖[35]	19
圖 2-21 利用 ITO 薄膜製作多晶矽太陽能電池之導電電極之元件效率圖[35]	19

圖2-22 石墨烯薄膜實圖及其TEM圖[36]	20
圖2-23 石墨烯之穿透圖譜[36]	20
圖2-24 石墨烯與ITO薄膜之電性比較[36]	21
圖2-25 銅奈米線利用轉印技術製成之奈米網狀電極[37]	21
圖2-26 銅奈米線網狀電極與ITO薄膜之穿透度比較[37]	22
圖2-27 銅奈米線網狀電極與ITO薄膜之元件電性比較[37]	22
圖2-28 太陽電池在電性曲線(I-V curve)上的名詞說明	24
圖2-29 奈米粒子沈積在SOI 元件示意圖[38]	25
圖 2-30 銀奈米粒子沈積後光子轉換電子增加倍率[38]	26
圖 2-31 金奈米棒在蕭特基二極體光偵測器上之示意圖及表面電漿共振波段[39]	26
圖 2-32 散佈上金奈米棒之蕭特基二極體上之光電流增益曲線[39]	27
圖2-33 (a)整個元件示意圖(b)左圖為沈積直徑直徑 100nm 金奈米粒子的SEM圖， 右圖為沈積直徑150nm 奈米粒子的SEM [40]	27
圖 2-34 金奈米粒子與二氧化矽奈米粒子的光電效應的比較[40]	28
圖 3-1 接觸窗口蝕刻後之 SEM 剖面圖	34
圖 3-2 金屬指狀電極上所製作出的次波長孔洞陣列 (a)矩陣形式孔洞陣列 (b)六 方最密堆積形式孔洞陣列	36
圖 4-1 為三種接觸窗口形式 (a) Contact I (b) Contact III (c) Contact H 之示意 圖	39
圖 4-2 為三種接觸窗口形式 (a) Contact I (b) Contact III (c) Contact H 之 OM 圖	39

圖 4-3 接觸窗口與孔洞陣列分布示意圖(a) Contact I Test (b) Contact III Test (c) Contact H Test (d) Contact I H03P06 Mat. (e) Contact III H03P06 Mat. (f) Contact H H03P06 Mat.	40
圖 4-4 不同接觸窗口之元件的暗電流曲線.....	41
圖 4-5 不同接觸窗口之元件的光電流曲線.....	41
圖 4-6 不同接觸窗口之元件的光電流密度曲線.....	42
圖 4-7 不同接觸窗口 H03P06 實際孔洞之 SEM 圖(a)Contact I H03P06 Mat. (b)Contact III H03P06 Mat. (b)Contact H H03P06 Mat.	43
圖 4-8 不同種類接觸窗口配合孔洞陣列之元件運作示意圖(a) Contact I 型(b) Contact III 型.....	44
圖 4-9 不同接觸窗口，有無孔洞陣列之外部量子效率圖譜.....	47
圖 4-10 (a)以 RCWA 模擬 H03P06 Mat.結構之反射光譜(b)以 RCWA 模擬 H03P06 Mat.結構之穿透光譜.....	47
圖 4-11 具指狀電極，計算外部量子效率對面積歸一化之有效吸光面積定義圖..	48
圖 4-12 具指狀電極，計算外部量子效率所對面積歸一化之 EQE 圖譜.....	49
圖 4-13 元件利用 RCWA 模擬設計之示意圖(a)結構剖面圖(b)矩陣型 Mat. 上視圖 (c)最密堆積型 Hex.上視圖.....	50
圖 4-14 (a)以 RCWA 模擬各孔洞陣列結構之反射光譜(b)以 RCWA 模擬各孔洞陣列結構之穿透光譜.....	51
圖 4-15 使用 FDTD 在各結構之(1,0)模態時矩陣型及最密堆積型之能量模擬圖 (a)H03P06 Mat.(b)H03P06 Hex.(c)H04P08 Mat.(d)H04P08 Hex.色彩越亮代表強度越強.....	53
圖 4-16 在金屬電極上製作孔洞陣列之元件(a)Test(b)矩陣形孔洞陣列(c)最密堆積形孔洞陣列.....	55

圖 4-17 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件暗電流曲線.....	56
圖 4-18 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件光電流密度曲線.....	57
圖 4-19 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件對有效吸光面積歸一化後外部量子效率圖譜.....	58
圖 4-20 單純在金屬上製作孔洞陣列之元件(a)Test(b)矩陣形孔洞陣列(c)最密堆積形孔洞陣列.....	59
圖 4-21 單純於電極區域(不製作指狀電極時)製作孔洞陣列元件之 EQE 圖譜.....	60
圖 4-22 完整具孔洞陣列於指狀電極之元件 EQE 圖譜.....	60
圖 4-23 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件外部量子效率圖譜.....	61
圖 4-24 單純於電極區域(不製作指狀電極時),計算外部量子效率對面積歸一化之有效吸光面積定義圖.....	62
圖 4-25 不具指狀電極上製作各孔洞陣列之元件對有效吸光面積歸一化後外部量子效率圖譜.....	62
圖4-26 離子佈植時離子投影範圍[48]	64
圖4-27 做兩次離子佈植後之濃度分布圖.....	65
圖 4-28 不同 P-N 接面深度元件之暗電流曲線比較.....	67
圖 4-29 不同 P-N 接面深度元件照光後電流曲線比較.....	67
圖 4-30 為各元件上各孔洞陣列之 SEM 圖 (a)H03P06 Mat. , (b)H03P06 Hex. , (c)H04P08 Mat. , (d)H04P08 Hex. , (e)H05P10 Mat.	69
圖 4-31 為各接面深度元件,金屬電極上製作不同孔洞陣列光電流密度曲線比較圖, (a)28nm, (b)13nm, (c)7nm.....	70,71
圖 4-32 同為 H04P08 Hex.之孔洞結構對不同接面深度之光電流密度曲線圖....	72
圖 4-33 H05P10 Mat.之 RCWA 模擬穿透頻譜.....	73

圖 4-34 P-N 接面深度 13nm 之元件製作不同孔洞陣列，對有效吸收面積歸一化後外部量子效率圖譜.....	75
圖 5-1 設計不同之金屬電極比例示意圖(a)80%(b)50%(c)15%.....	77
圖 5-2 50%電極比例之元件其暗電流曲線圖.....	79
圖 5-3 50%電極比例之元件其光電流密度曲線圖.....	79
圖 5-4 15%電極比例之元件其暗電流曲線圖.....	80
圖 5-5 15%電極比例之元件其光電流密度曲線圖.....	80
圖 5-6 50%電極比例之元件其 EQE 圖譜(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構.....	82
圖 5-7 15%電極比例之元件其 EQE 圖譜(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構.....	82
圖 5-8 15%電極比例不做指狀電極的各元件 EQE 圖譜.....	83
圖 5-9 (a)週期為 600nm 最密堆積形式下不同電極比例之 EQE 比較圖(b)週期為 800nm 矩陣形式下不同電極比例之 EQE 比較圖.....	84
圖 5-10 50%電極比例之元件其對面積歸一化後之 EQE 圖譜(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構.....	85
圖 5-11 15%電極比例之元件其對面積歸一化後之 EQE 圖譜(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構.....	85

表目錄

表 4-1 不同接觸窗口形式之電性比較表.....	44
表 4-2 不同接觸窗口形式之電流密度增益比比較表.....	45
表 4-3 不同孔洞結構下其空氣與鋁膜各模態波段對照表.....	52
表 4-4 指狀電極上製作各孔洞陣列元件電性及效率比較表.....	57
表 4-5 離子佈植使用之參數及 P-N 接面深度.....	66
表 4-6 不同接面深度元件電性及效率比較表.....	68
表 4-7 接面深度為 28nm 之元件電性及效率量測結果.....	73
表 4-8 接面深度為 7nm 之元件電性及效率量測結果.....	74
表 4-9 不同孔洞陣列搭配不同 P-N 接面深度效率比較表.....	74
表 4-10 H04P08 Hex. 於不同接面深度之電流密度比.....	76
表 5-1 50% 電極比例各元件之電性比較表.....	81
表 5-2 15% 電極比例各元件之電性比較表.....	81
表 5-3 (a)80%、(b)50%及(c)15%金屬電極面積比例製作孔洞陣列元件之效率比較表.....	87

第一章 序論

1-1 前言

近年來因石油的大量使用，未來將產生能源匱乏之情況，替代能源之開發成為現在研究之重要課題，其中以消耗後可以自然地恢復補充，產生較少的污染，或是一些使用後產生較少廢棄物對環境污染較小的綠色能源為主，所以太陽能電池為現在發展快速之能源形式。目前太陽能電池種類大部分分成有機及無機太陽能電池，其中又以無機單晶矽為轉換效率較好。但因為其高的成本，比起其他能源形式轉換效率較低，所以提升其光電轉換效率，使用將會更普及，成為繼石油後主要之能源形式。

現在太陽能電池提升效率之方式，最常見之方式就是增加元件有效之收光面積，或在矽晶片表面製作光學之抗反射層，但作為電荷汲取之金屬電極仍佔一定之比例，在市售之太陽能電池中約有佔整體元件10~15%之金屬電極，而當光源照射在太陽能電池上時，在電極部分之光能將因金屬電極之反射，無法進入元件內部，成為能量上之損失。在本論文將以金屬電極為討論主體，在電極上製作孔洞陣列，達到有效產生及有效收成載子之目的。

1-2 研究動機

將損失於金屬電極上之光能，有效收集並有效產生載子，加上金屬電極布局之改善，增加載子之收集產生電能，為此論文所要研究之動機。表面電漿效應伴隨之異常穿透現象，已經有許多研究及文獻探討，藉由太陽能電池上之金屬電極製作二維週期性孔洞陣列，提升光電元件效率已為可行且有效之方式，而孔洞陣列排列的形式之差異將會造成異常穿透量之差異，進而影響元件光電轉換效率之大小。本研究將利用元件之製作、分析及討論。當不同形式之孔洞陣列製作於太

陽能電池之電極上時，電極與矽基板接觸之接觸窗口及 P-N 接面之深度是否存在一最佳條件，這也是本論文之討論重點。金屬電極上製作孔洞陣列有助於光電元件效率之提升，在實際太陽能電池之狀態下能提升之情形將由此驗證。

1-3 論文架構

本論文總共分為六章，第一章為緒論，分別敘述前言，實驗動機及本論文之架構。第二章為文獻回顧，共有兩部分，第一，先介紹表面電漿現象產生之機制，數學上之推導計算，其伴隨之異常穿透現象及其於實際之應用；第二，將介紹太陽能電池之設計與原理，常見之太陽能電池構造，其電極種類及效率計算方式。第三章介紹本論文中實驗所設計之太陽能電池及其製作步驟。第四章開始為實驗部分，將討論不同金屬電極之接觸窗口形式，及不同 P-N 接面深度，配合模擬及實驗之方式，針對不同形式之孔洞陣列時，對元件本身效率之差異，並找出最佳之組合。第五章將討論不同金屬電極面積比例，及接近真實太陽能電池之分布比例時，於金屬電極上製作二維次波長孔洞陣列結構，對元件效率表現之影響。第六章為本論文及實驗部分之總結及此論文對未來之展望。

第二章 文獻回顧

2-1 表面電漿理論

2-1.1 表面電漿現象

表面電漿子(Surface Plasmon)是存於金屬與介電質介面上的表面電磁波。約在二十世紀初，在金屬光柵的反射光譜中觀察到表面電漿子相關的光學現象。表面電漿子共振的高靈敏度與異常穿透現象，也被廣泛利用於化學、光電元件與生物感測上[1-3]。舉例來說，近來有文獻提出以週期性孔洞結構的表面電漿現象應用於偵測蛋白質間的鍵結型式[1-3]。而表面電漿子模式會侷限在金屬表面附近，形成高度增強的近場電場(enhanced near-field)。這表面近場增強的特性已經被利用於各類表面光譜的測量上，例如表面增強拉曼光譜學(Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)。

表面電漿振盪(Surface Plasmon Oscillate)，是指在金屬與介電物質(或是真空)之間形成的介面，金屬的電荷密度發生集體式電偶極振盪的現象。金屬平面上的表面電漿子以表面波(surface wave)的形式生成，稱為表面電漿極化波(surface plasmon polariton wave)，且在金屬與介電物質形成的介面上水平傳播[4]。要激發金屬平面上的表面電漿子的震盪現象，主要有兩種方法：第一，利用全反射產生消散波 (evanescent wave)，即 ATR (Attenuated Total Reflection)，而消散波具有較大的平面波向量以激發表面電漿子之震盪。第二，便是在金屬表面製作結構 (ie..光柵,孔洞陣列…)來產生額外的波向量以激發表面電漿子之震盪。此兩種方式都是使得入射光的波向量趨近於可激發表面電漿子震盪波向量之方式。

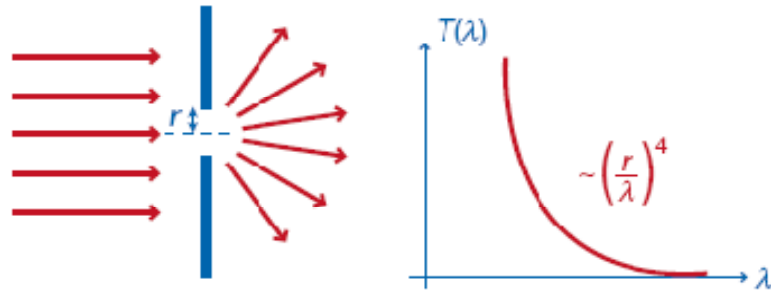


圖 2-1 古典繞射理論(Bethe's Theory)中孔洞半徑與其穿透頻譜的關係[5]

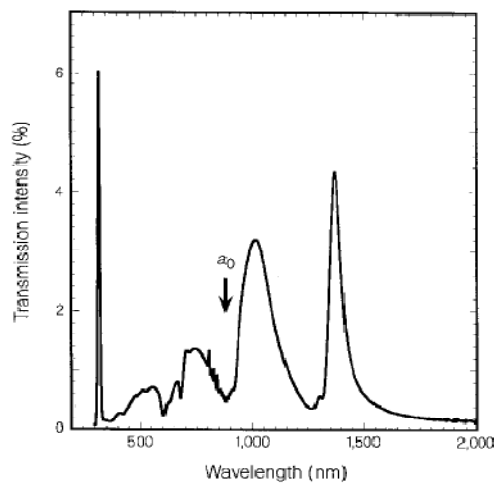


圖 2-2 二維週期性結構之穿透頻譜[6]

異常穿透現象

於古典理論(Bethe's Theory)中[5]，穿透率與入射光波長呈現 4 次方反比，即對於一小孔洞而言，越長波段的光穿透率是越低的。然而，此理論在二維次波長孔洞陣列(sub-wavelength hole array)之實際量測時所得的結果卻有所差異。1998 年 T.W. Ebbesen 等人於 Nature [6]中發表，在石英基材鍍上銀膜(200nm)，並以聚焦離子束(Focused Ion Beam)製作孔洞直徑(d) 150 nm，週期(a_0) 900 nm 二維孔洞陣列。光以垂直入射方式量測結構的穿透光譜圖，如圖 2-2，發現在特定波長的入射光，其穿透量有異常增加的現象。發生異常穿透量的波長約大於孔洞直徑十倍，其穿透的能量大於古典繞射理論對次波長孔洞的預測，對每一個孔洞而言，穿透光的能量甚至大於有效孔徑面積比(effective cross section)。

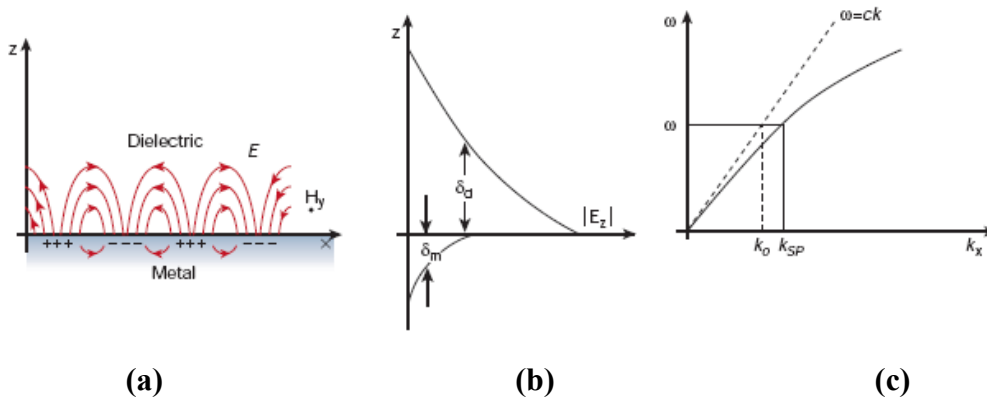


圖 2-3 表面電漿特性 (a) 電磁波與金屬表面電荷交互作用 (b) 垂直界面方向的波向量為虛部，以漸逝波形式消散 (c)表面電漿的色散曲線[7]

當平面偏振光(plane-polarized Light)垂直入射至金屬表面，因電場的垂直分量不連續(即 $z=0$ 處)，所以會在表面上造成電荷的累積，產生表面電荷。表面電荷在某一區被極化，另一區就會有過剩的電子，形成一種隨時間、位置做週期性變化的模式，如圖2-3 (a)[7]。表面電漿存在於金屬與介電材料之間，由電磁波與金屬表面電荷交互作用產生，其垂直介面方向的波向量 k_z 為虛部，以衰逝波形式消散，如圖2-3 (b)所示。圖2-3 (c)為表面電漿的色散曲線圖，當金屬表面有週期性結構時，會使入射光在金屬表面上的波向量達到發生表面電漿的條件。依照 Ebbesen 的實驗[6,8]，以二維孔洞陣列來增加入射光波向量的x分量。其公式推導如下：

入射光與表面電漿交互作用之表面電漿色散關係式(2-1.1)和(2-1.2)

$$K_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (2-1.1)$$

其式中 ω 為激發頻率， K_{sp} 為表面電漿的波向量， ϵ_d 為介電質的介電常數， ϵ_m 為金屬介電常數， c 代表光速。

根據表面電漿色散曲線，圖 2-3 (c)，在同一入射光頻率下，無法直接激發金屬表面的表面電漿，因為它們的波向量不相符。當金屬表面粗糙或製成週期性一維之光柵或二維之孔洞排列，如圖 2-4 [9]，使光的波向量和表面電漿的波向量相等，便可以激發金屬表面的表面電漿，而表面電漿共振是異常穿透現象主因。

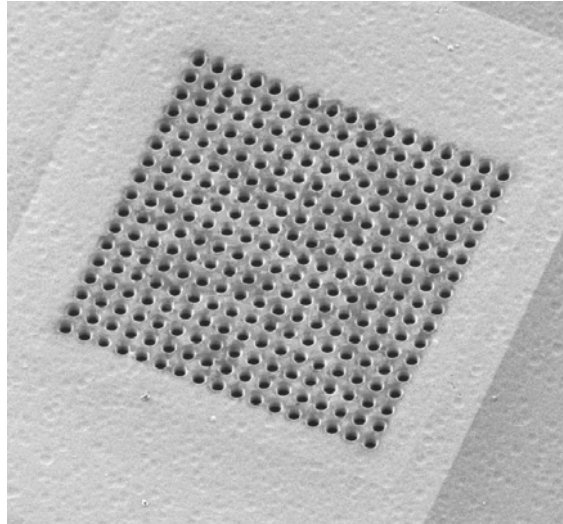


圖 2-4 週期性孔洞排列的金膜[9]

$$K_s = k_0 \sin \theta + iG_x + jG_y \quad (2-1.2)$$

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2-1.3)$$

式中 K_s 是光在結構平面上的波向量總和， $k_0 \sin \theta$ 是入射光的波向量， θ 為入射光與平面法線之夾角， i 和 j 是表面電漿的模態指數， G_x 和 G_y 為二維之孔洞陣列結構，週期為 a 在 x 與 y 方向上的倒晶格向量。

$$G_x = \left(\frac{2\pi}{a}\right)x \quad (2-1.4)$$

$$G_y = \left(\frac{2\pi}{a}\right)y \quad (2-1.5)$$

當入射光是垂直入射時， θ 值為零， $\sin \theta$ 值為零， K_s 僅為結構的倒晶格向量所

貢獻，如下所示：

$$|K_s| = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\sqrt{(i^2+j^2)} \quad (2-1.6)$$

表面電漿發生時的必要條件，即是結構平面上的波向量總和與表面電漿的波向量相符：

$$|K_s| = |K_{SP}| \quad (2-1.7)$$

經由公式(2-1.1)和(2-1.6)合併換算，可得表面電漿共振模態與波長的關係式：

$$\lambda = \frac{a}{\sqrt{(i^2+j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (2-1.8)$$

也由於不同的二維孔洞結構排列型式有著不同的倒晶格向量，所以在二維之孔洞排列上的變化，會使的最長波長的異常穿透峰值出現在不同的波段上，以下為另外一個最常見的孔洞排列行型式：最密堆積的二維孔洞結構(Hexagonal Arrays)[5,10-11]

$$G_x = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)x + \left(\frac{2\pi}{a}\right)y \quad (2-1.9)$$

$$G_y = -\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)x + \left(\frac{2\pi}{a}\right)y \quad (2-1.10)$$

同樣當入射光是垂直入射時， θ 值為零， $\sin \theta$ 值為零， K_s 僅為結構的倒晶格向量所貢獻，如下所示：

$$|K_s| = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\sqrt{\frac{4(i^2+ij+j^2)}{3}} \quad (2-1.11)$$

同樣運算如式(2-1.7)，合併公式(2-1.1)和(2-1.11)，可得最密堆積的二維孔洞結構

其表面電漿共振模態與波長的關係公式：

$$\lambda = \frac{a}{\sqrt{\frac{4(i^2+ij+j^2)}{3}}} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (2-1.12)$$

折射率匹配現象

A. Krishnan et. al.在Opt. commun.中發表他的研究結果[9]，如圖2-4，以石英玻璃($\epsilon_s = 2.31$)基材鍍上250-300 nm的金膜，以聚焦離子束在金膜上製作孔洞直徑200 nm，週期600 nm 的週期性孔洞排列。把石英玻璃基材固定，於金膜上方加入不同折射率的液體($\epsilon_L = 1.0-3.24$)，量測其光學性質。其穿透頻譜，如圖2-5所示，當金膜上方及下方的介電常數趨近於匹配時，可以引起更大的表面電漿的穿透強度。

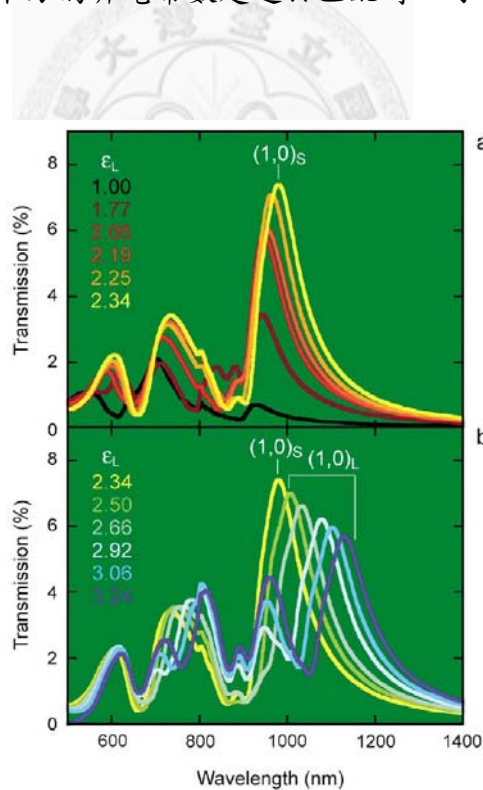


圖2-5 金膜上加入不同折射率液體時的穿透頻譜，(a) $\epsilon_L \leq \epsilon_s$ 和(b) $\epsilon_L \geq \epsilon_s$ [9]

在2010年，Hyungsoon Im 及Sang-Hyun Oh等人，在ACS Nano期刊上發表了[12]利用奈米孔洞陣列上的介電質沉積，增進表面電漿共振之光學性質之研究。他們利用了原子層沉積方式在金及銀孔洞陣列上沉積氧化鋁，如圖2-6所示，利用不同沉積厚度能使其表面電漿共振之異常穿透現象，因折射率匹配之效果增加其異常穿透之量，如圖2-7所示

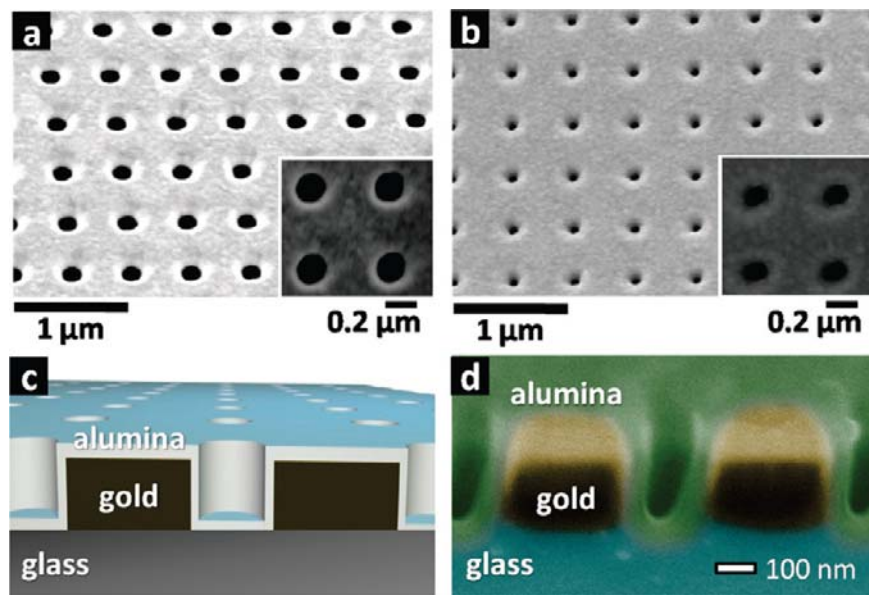


圖2-6 金或銀膜上利用原子層沉積方式沉積不同厚度之氧化鋁薄膜[12]

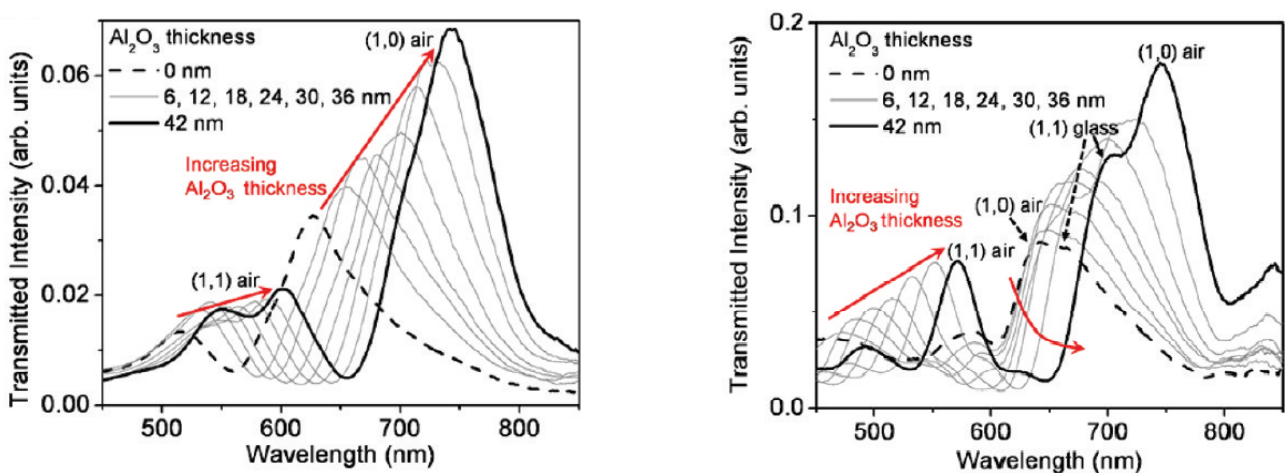


圖2-7 金及銀膜上沉積不同厚度之氧化鋁薄膜之表面電漿異常穿透圖譜[12]

相關於表面電漿的穿透頻譜，其頻寬較窄且穿透率峰值的大小和位置，主要受下列幾個因素影響：

- (1)材料本質及環境的折射率[9,12-14]。
- (2)金屬膜的厚度[15]。
- (3)孔洞的幾何排列、形狀和大小[16-29]。

2-1.2 單一孔洞與周期性結構表面電漿的近場行為

L. Yin 等人在 2004 年發表[30]，利用近場光學顯微鏡及鋁膜纖維探針(Al coated fiber probes)，探測 100nm 金膜上單一孔洞表面電漿現象隨孔洞位置分佈的變化，並提出單一孔洞本身便是一個表面電漿源(SPP source)。如圖 2-8[30]所示；入射光源以(a)(b)垂直或是小角度傾斜入射(c)(d)，黑色箭頭則為入射光偏極化的方向，(e)為其測量架構示意圖。在 2007 年 nature reviews[5]中，T. W. Ebbesen 也提到對於單一孔洞表面電漿現象的解釋：它們亦認為單一孔洞的本身即是一表面電漿發散源。

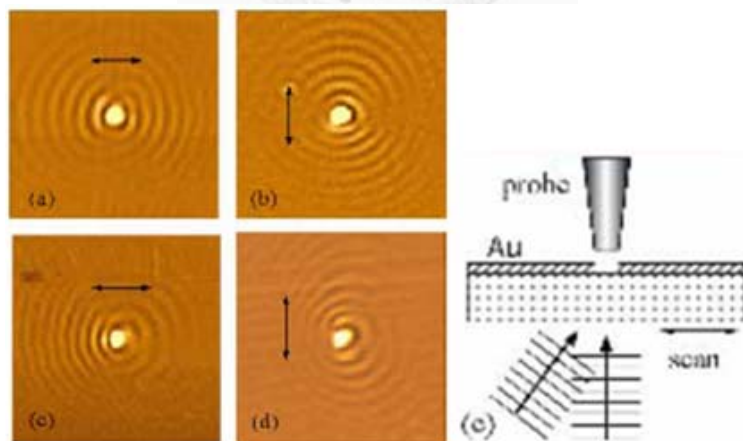


圖 2-8 單一孔洞面對不同偏振與入射光方向近場光學影像 (a)、(b)為垂直入射 (c)(d)則為傾斜小角度入射 (e) 量測架構示意圖[30]

另外，關於單一孔洞下光透過孔洞時的電磁場變化，在 2005 年 Evgeny Popov

[31] 等人指出，當偏極化入射光藉由表面電漿的方式通過孔洞時，電場於孔洞兩端有高度集中現象，相較於孔洞中心甚至有兩倍以上的差距，如圖 2-9 與 2-10[31]。而圖 2-11[31]所表示的，z-dependence 代表沿垂直方向電場強度隨距離的變化，x-dependence 則代表沿水平方向電場強度的變化。如理論預期的，表面電漿波在沿介面垂直方向以消逝波(evanescent wave)行進，能量隨垂直軸距離下降極快。

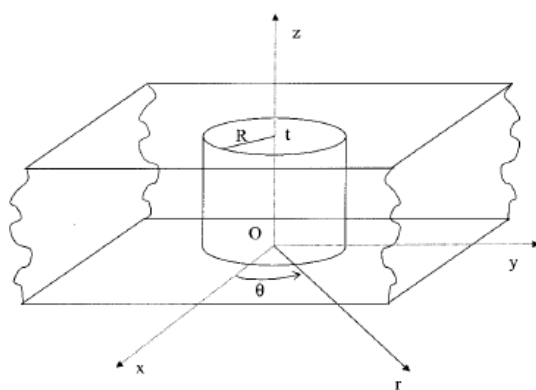


圖 2-9 金屬平板上的單一孔洞(半徑 R / 平板厚度 t)[31]

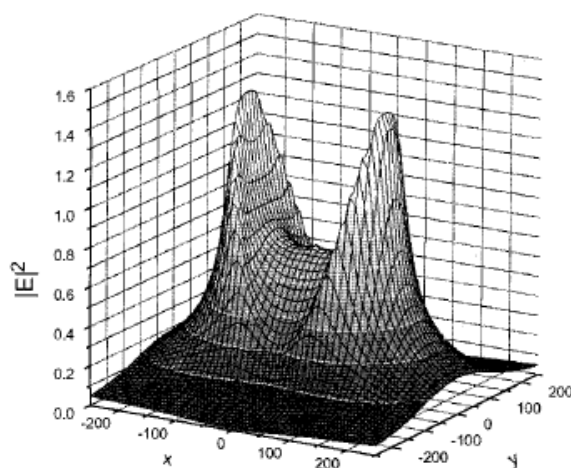


圖 2-10 空間電場強度於孔洞上的分布情形[31]

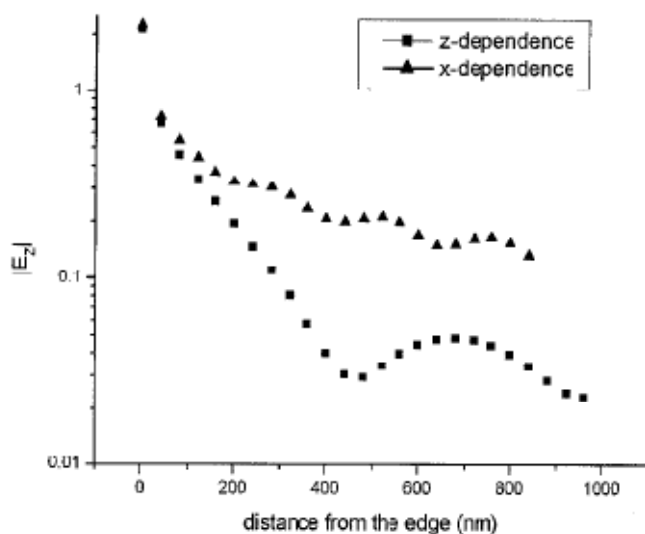


圖 2-11 水平與垂直介面方向的電場分布情形[31]

而在 2007 年的 nature reviews[5] 中，T. W. Ebbesen 也進一步的解釋對於單一孔洞表面電漿現象與入射光偏極化的關係。如圖 2-12[5] 所示，此為單一金屬膜孔洞下，不同形狀的孔洞及其對應的穿透率頻譜，其中以圓形孔洞直徑為 200nm，入射光為白光。我們可以發現在穿透頻譜上 600nm~800nm 間有著一個特殊的穿透峰值，此與古典繞射理論的預測是相矛盾的。然而對於圓型的孔洞而言，不同極化方向(polarization)的光，光頻譜的變化並不大；但對於方形孔洞來說，入射光的極化方向的确是決定其穿透率重要的因素之一，在電場極化方向與方型孔洞的長軸垂直時，會有最明顯的表面電漿異常穿透現象的發生。

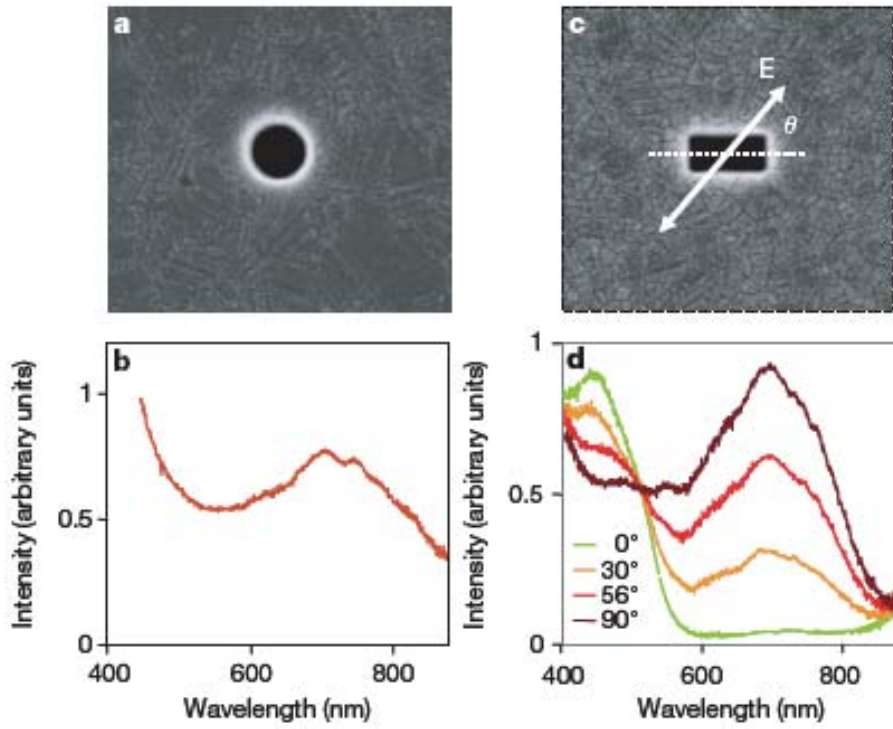


圖 2-12 不同形狀的單一孔洞對不同入射光偏極化的表面電漿現象[5]

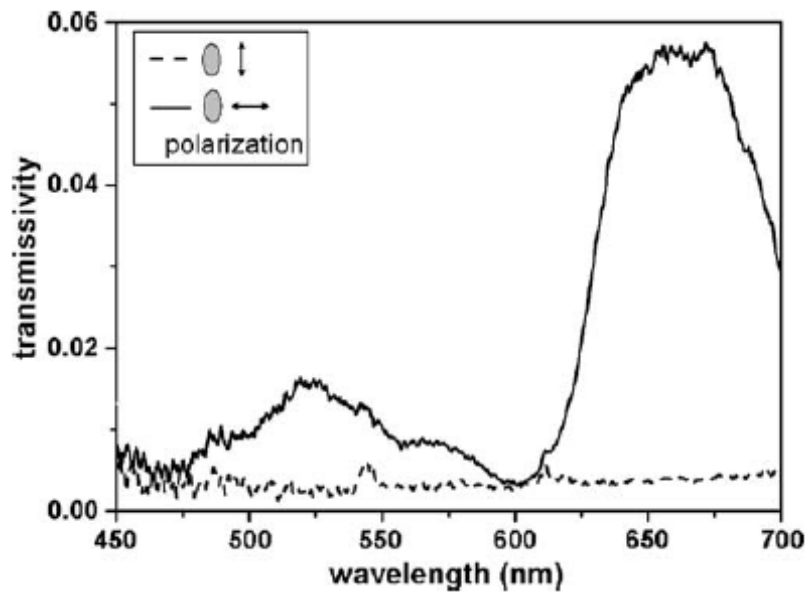


圖 2-13 橢圓孔洞對不同入射光偏極化的穿透頻譜圖[32]

同樣在 2007 年，J. Y. chu, T. J. wang [32] 等人提出利用 SNOM 對於遠場的穿透頻譜作比較，並且觀察週期性孔洞陣列結構其表面電漿能量傳播的近場影像。以橢圓型的孔洞作週期性排列，其短軸 110nm、長軸 240nm、週期 535nm 所對應的遠場穿透頻譜，如圖 2-13[32]。圖中，定義 S-偏極化為垂直孔洞長軸的電場方向；P-偏極化則為平行孔洞長軸的電場方向。可看出當入射光為 S-偏極化時，可以在表面電漿的共振波段上發現異常穿透的峰值，而當入射光為 P-偏極化時並無發現表面電漿異常穿透現象。

圖 2-14[32] 為 SNOM(Scanning Near-field Optical Microscopy) 觀察近場光之影像。(a) 與 (c) 分別為入射光 S-偏極化與 P-偏極化的光場強度分佈圖，(b) 與 (d) 分別為入射光 S-偏極化與 P-偏極化相位圖。白色箭頭標式方向為表面電漿的傳遞方向，可以發現在只有在 S-偏極化時有表面電漿能量傳播的現象，與遠場的穿透光頻譜正好相對應。同時也與 T. W. Ebbesen[2-3] 對於單一孔洞的表面電漿現象，與入射光偏極化的關係非常吻合，由此可知，若是非再圓形孔洞的前提下，入射光偏極化方向將會是影響最終頻譜圖上表面電漿異常穿透現象的重要因素之一。

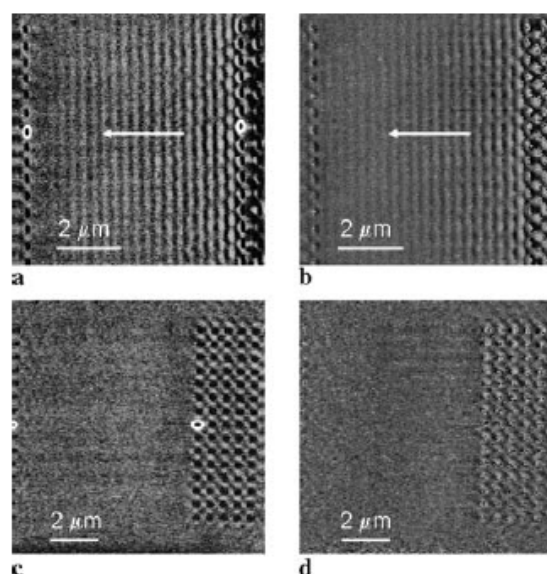


圖 2-14 橢圓孔洞對不同入射光偏極化的 SNOM 近場觀測圖[32]

2-2 太陽能電池原理和構造

2-2.1 太陽能電池設計原理

大氣中通過的空氣質量，稱為空氣質量 (Air Mass, AM)，其單位是從天頂垂直入射通過空氣為基準，稱為AM-1，在大氣圈外稱做AM-0，在晴天時白天直射日光為AM-1.5 (圖2-15)，因此在量測太陽能電池時通常以AM-1.5 為基準。太陽能電池的光敏感度，是與材料的禁制帶寬與 P-N 接面深度有關。當光照射至矽太陽能電池上的表面上，含有大於禁制帶寬的能量之光子，會在矽內部產生電子電洞對，其中一部分由 P-N 接面的空乏區內建電場作用而分離，造成電子與電洞傳輸至負載而產生電流。一般室溫下矽的禁制帶寬約為1.1 eV，在高摻雜時為1.02eV，而1.02 eV 相當於波長的1.2 μm ，理論上，波長1.2 μm 以下的光可產生電子電洞對，但實際太陽能電池上，超過1.02eV的能量會變為熱能散失掉而無用處。在短波長時，矽的消光係數大，因此只在表面光會被吸收產生電子電洞對，若 P-N 接面太深時，會使得表面生成之少數載子不易到達，再加上表面再復合速率大時，生成的電子電洞對將會消失，使到達PN 接面處之少數載子降低。

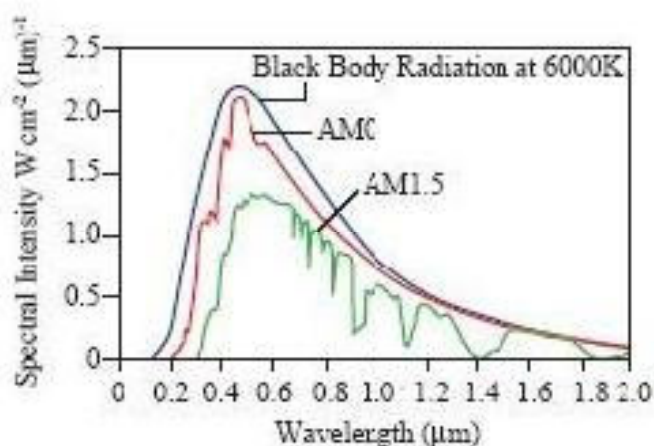


圖2-15 太陽光在大氣圈外及地球內時的放射分布

對長波長而言，矽的吸收係數低，故長波長的光可從表面到達材料較深的位置，從圖2-15來看，太陽光的能量集中在可見光的波段，所以設計太陽能電池時，需要考慮欲吸收何種波段範圍的光來決定 P-N 接面的深度。

2-2.2 太陽能電池常見構造

PSEC (Passivation Emitter Solar Cell)

屬於太陽電池的基本類型，如圖2-16，在表面用熱氧化的方法成長一層極薄的二氧化矽做為表面的鈍化層，為了減少光電流因為穿隧方式到達電極，因此將金屬電極和矽晶圓表面的接觸限制在微小的範圍，而此構造的抗反射層採用 ZnS 與 MgF_2 之兩層構造，這種太陽電池轉換效率在19%內。

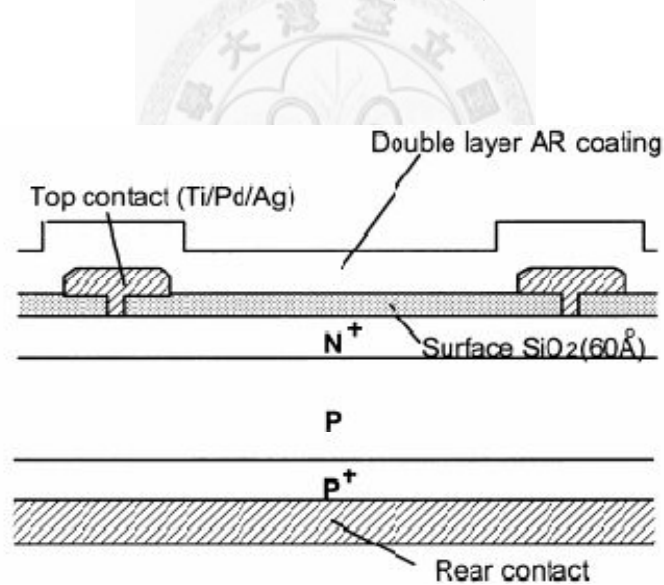


圖2-16 PESC 構造太陽電池[33]

BCSC (Buried Contact Solar Cell)

埋入式電極太陽電池，如圖2-17，此製造方法為先用蝕刻液將晶圓表面蝕刻成結構化結構，再以擴散形成 P-N 接面後做表面氧化，並蝕刻出一條溝，把電極做在溝裡面。這種埋式方法，可降低金屬電極蓋住發光面積的損失，而電極是

使用電鍍形成，厚度大故其電阻低是其特點，這種設計的轉換效率可以達到20%左右。

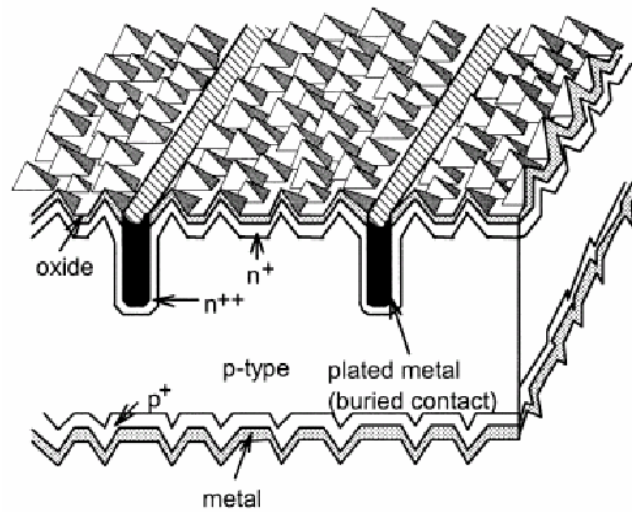


圖2-17 BCSC 埋入式電極太陽電池[33]

PERL(Passivation Emitter Rear Rocally diffused) Solar Cell

圖2-18 為太陽電池，此設計是在晶圓表面和裡面用二氧化矽做鈍化的效果，並在表面形成逆轉型金字塔，可減少表面反射，接著在二氧化矽上開窗，再鍍上金屬，電極部份為金屬與半導體接觸再結合，這種設計可降低元件內部的結合速率，而逆轉型金字塔為光封存最佳的結構，此種設計轉換效率可達到24%左右。

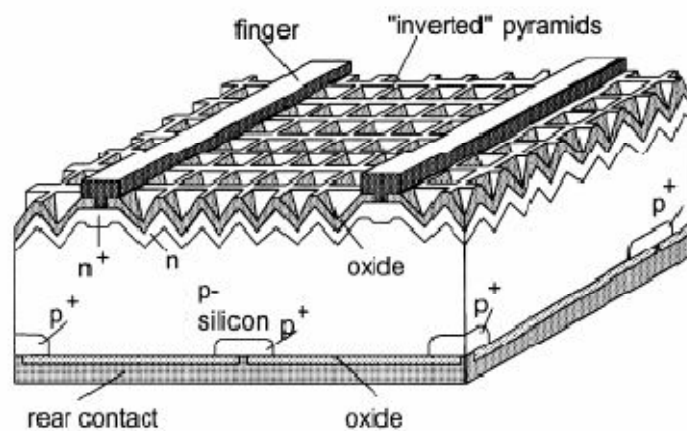


圖2-18 PERL 構造太陽電池[33]

2-2.3 太陽能電池電極種類

常見之太陽能之電極，多為金屬電極形式。除了在元件正面製作金屬電極此種常見之形式外，還有一種將電極皆設計在元件背部之電極形式(Interdigitated Back Contact Solar)[34]，如圖2-19所示。此設計可以使光由元件正面進入且不會有金屬電極產生之光能損失，加上設計抗反射之結構，可以使光能利用大大提升，且能有效降低串聯電阻，增進太陽能電池之效率。但此設計必須考慮矽基材之體生命期(Bulk Lifetime)，即少數載子對再結合之機會，將會牽涉到基材厚度，摻雜元素之濃度...等。因此背部接觸式電極太陽能電池若要達到高轉換效率，技術的複雜度相當高，所以設備投入成本是重要的考量，此形式之太陽能電池亦較不普遍。

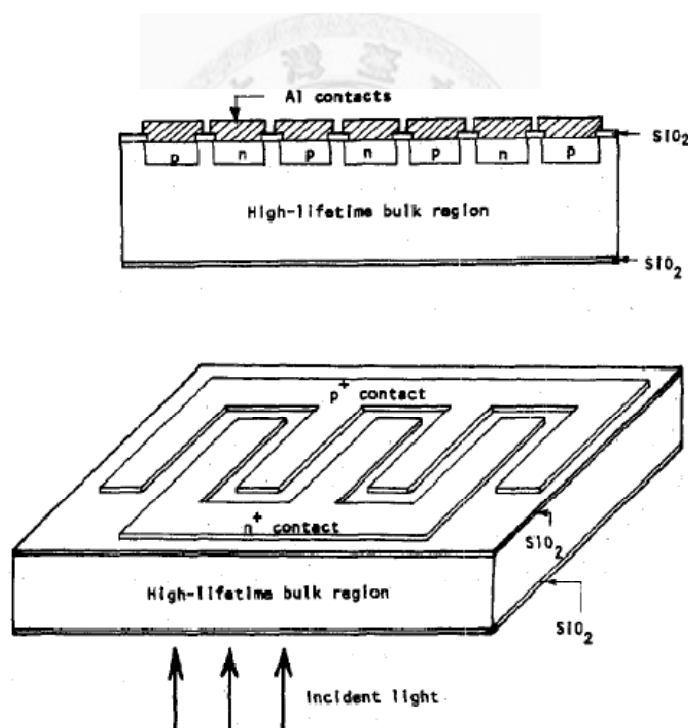


圖2-19 背部接觸式電極形式太陽能電池結構[34]

在最近之研究中，都以增加電極穿透量為目標設計太陽能電池之電極，大部分都以透明之導電氧化物為主，如ITO(Tin-doped indium-oxide)或Zno(Zinc-oxide)透明導電氧化物。在2002年，Dong Gun Lim等人在Solar Energy Materials & Solar

Cells期刊上發表[35]，於多晶矽的太陽能電池上對晶界做蝕刻處理並使用透明導電氧化物ITO當作電極，其結構如圖2-20所示。藉由晶界之蝕刻處理，改善接收載子之能力，可以有效減少由晶界之自然缺陷所造成之位能障，有效提升短路電流及效率，並藉由ITO之高的光穿透性，在 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 之光源強度下有可16.62%之轉換效率，其電性效果如圖2-21所示。但因其高的成本使ITO薄膜在使用上並不普及，在矽晶太陽能電池上仍以金屬電極之使用為主。

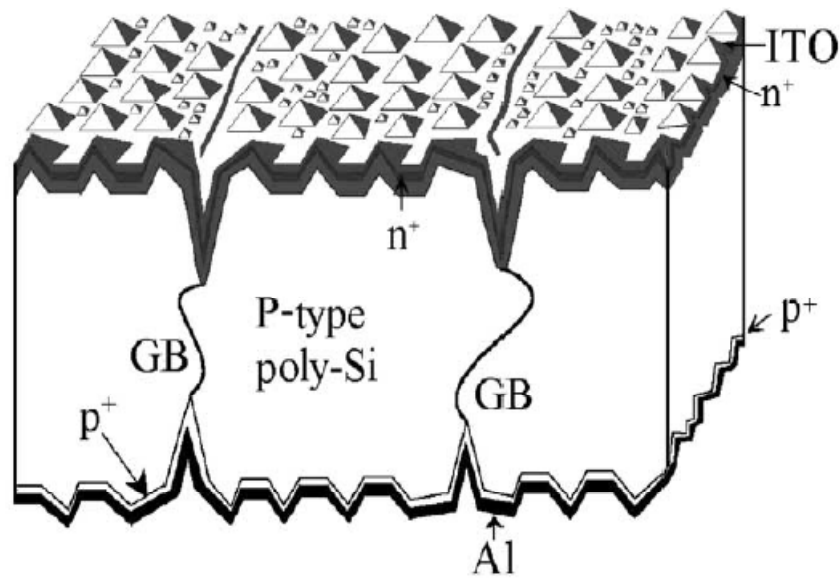


圖2-20 利用ITO薄膜製作多晶矽太陽能電池之導電電極結構圖[35]

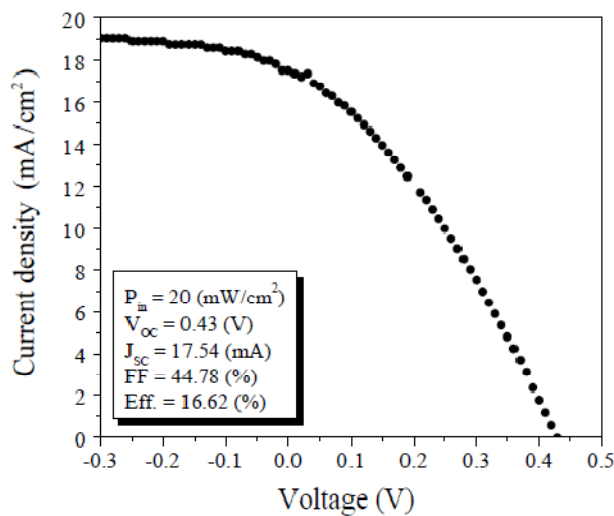


圖2-21 利用ITO薄膜製作多晶矽太陽能電池之導電電極之元件效率圖[35]

除了透明導電氧化物製作成電極外，近幾年石墨烯(Graphene)也成為製作透明導電薄膜熱門之研究題材。在2010年Golap Kalita,及 Masahiro Matsushima 等人在Journal of Materials Chemistry[36]期刊中提到，利用石墨烯薄膜，如圖2-22，當作導電電極應用在P3HT:PCBM之有機太陽能電池系統中。利用石墨烯之高穿透性如圖2-23，在550nm具有81%之穿透度，極其優異之導電性，亦能應用於太陽能電池中。其與ITO製程之電性比較如圖2-24所示但其轉換效率仍較ITO製程低，石墨烯薄膜結構之轉換效率約為0.68%，而ITO結構則為1.21%，故石墨烯電極在太陽能電池電極之發展仍有很大的進步空間。

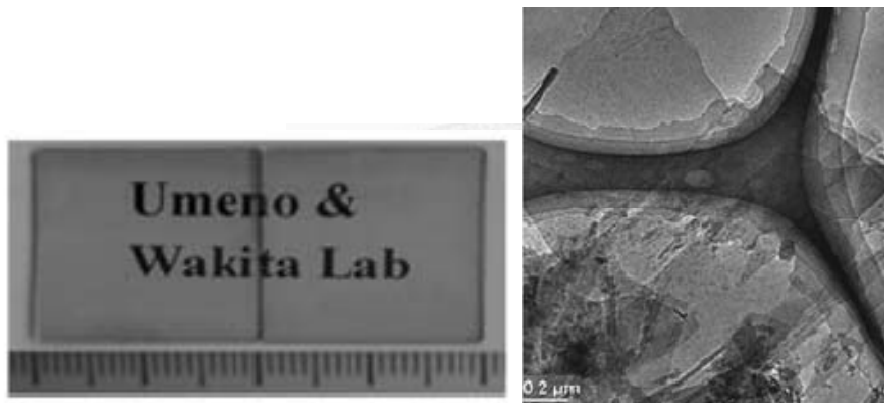


圖2-22 石墨烯薄膜實圖及其TEM圖[36]

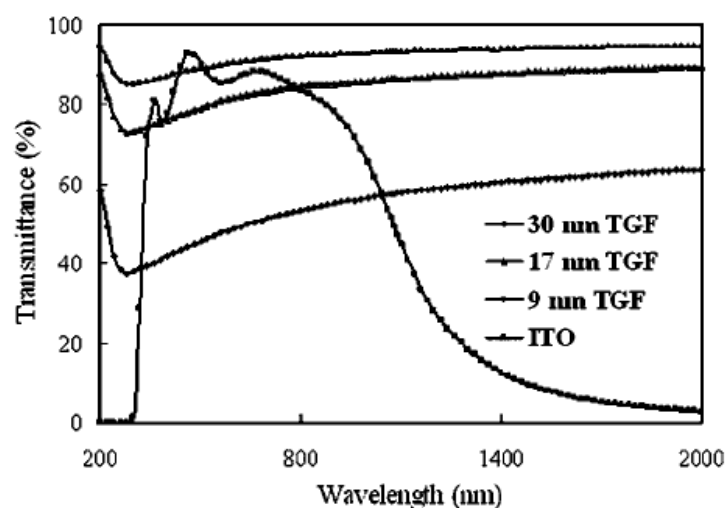


圖2-23 石墨烯之穿透圖譜[36]

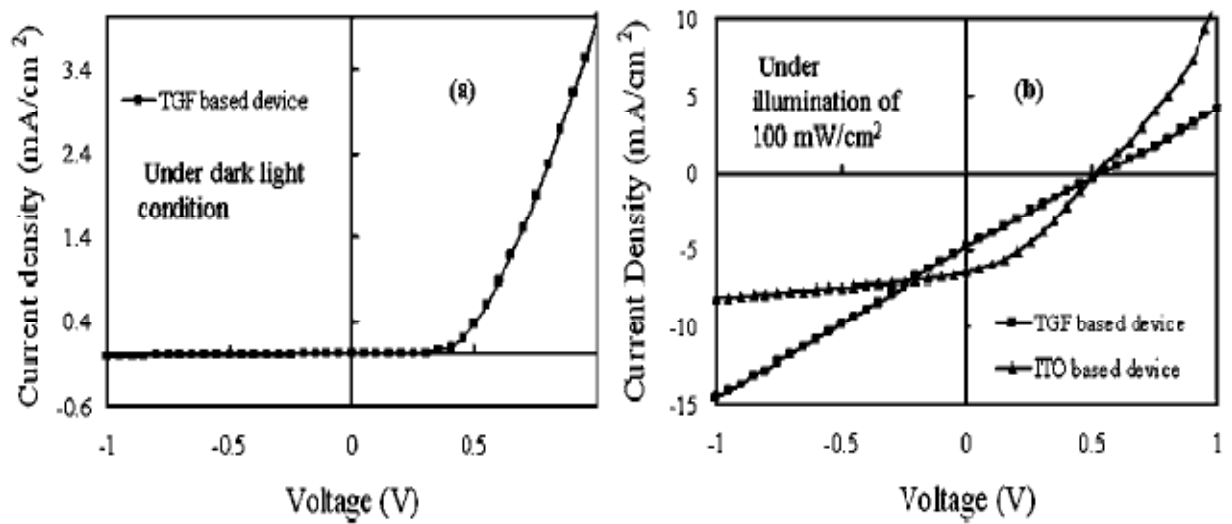


圖2-24 石墨烯與ITO薄膜之電性比較[36]

在2010年的Solar Energy Materials & Solar Cells的期刊中，Myung-Gyu Kang及 L. Jay Guo等人提出[37]，利用銅的奈米線藉由奈米轉印，製作成網狀的電極應用於有機太陽能電池，如圖2-25所示。

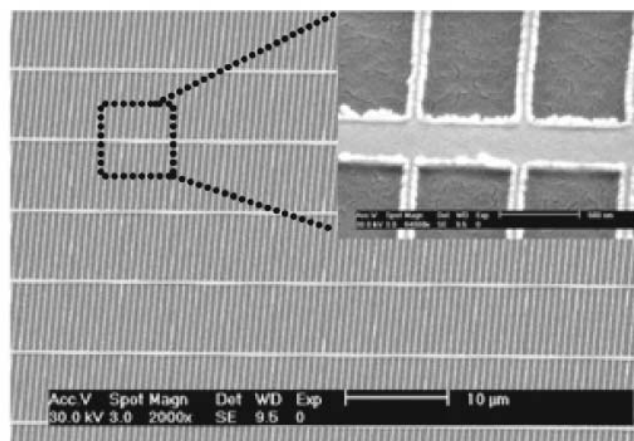


圖2-25 銅奈米線利用轉印技術製成之奈米網狀電極[37]

由此方式製作成之電極之穿透度與ITO薄膜之比較示於圖2-26，ITO薄膜在PET板上之平均穿透值約為82%，片電阻大約為60Ω/□，而銅奈米網狀電極之元

件，利用銅奈米網狀電極在PEDOT及PET板之情況下之穿透平均約為78%，片電阻大約為 $22\Omega/\square$ ，穿透度已與ITO薄膜之值相去不遠，且其元件效率也非常接近，如圖2-27。說明此方式能夠達到與ITO薄膜接近之效果，利用銅奈米網狀電極將可在大面積之製程下，有效降低成本

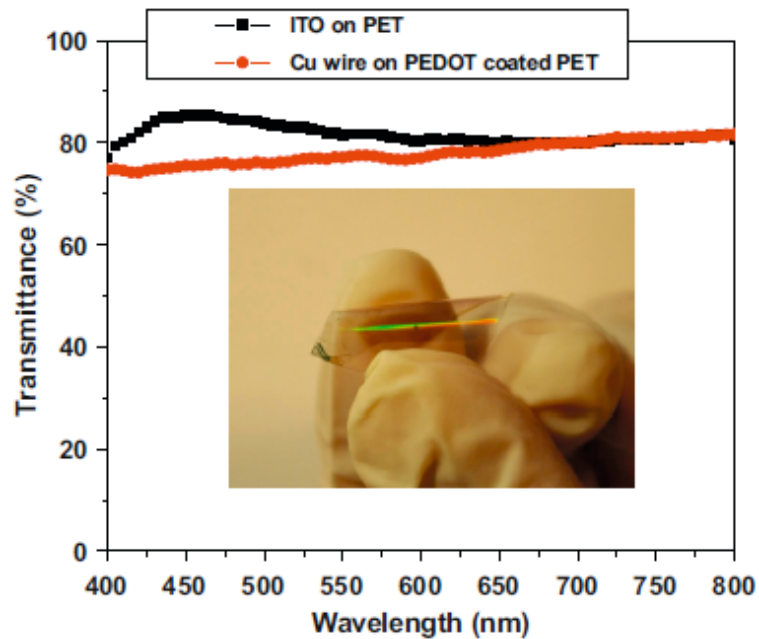


圖2-26 銅奈米線網狀電極與ITO薄膜之穿透度比較[37]

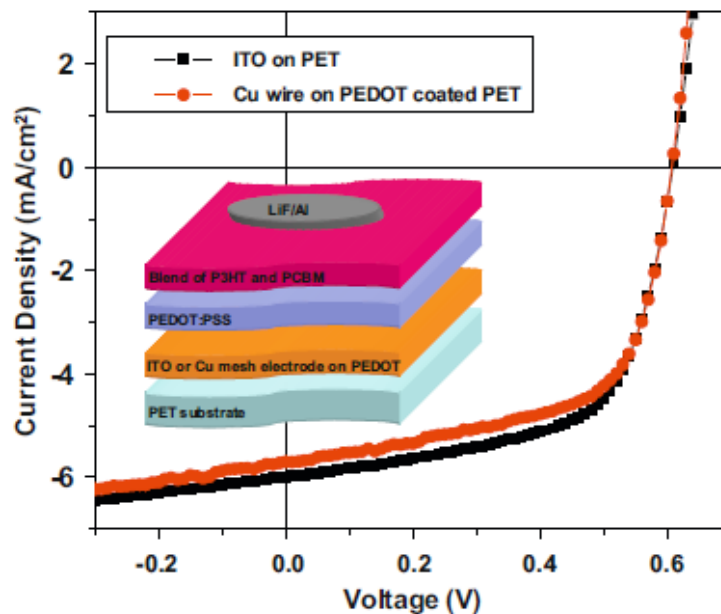


圖2-27 銅奈米線網狀電極與ITO薄膜之元件電性比較[37]

上述電極結構之目的都是要讓更多之光進入元件本身，但以非金屬之導電薄膜而言，其導電性必定劣於金屬；而對金屬導電電極而言，電極所在之部位必定造成光能之損失。故利用金屬電極收成載子之最佳化，並結合表面電漿效應之異常穿透現象有效產生載子應用於太陽能電池，就為本論文之研究目標。

2-2.4 太陽能電池應用公式

太陽能電池架構像一個二極體，其計算理想電流的公式為：

$$I = I_S \left(e^{\frac{V}{V_t}} - 1 \right) \quad (2-2.1)$$

$$V_t = \frac{k_B T}{q_0} \quad (2-2.2)$$

其中 I 為二極體電流， I_S 為飽和電流， V_t 為臨界電壓，而 k_B 為波茲曼常數， q_0 為電荷量， T 是溫度。一般室溫下， $V_t = 26\text{mV}$ 。當太陽電池照光後，元件內會產生出光電流，其流動方向與二極體電流相反，主要是受到內建電場的影響，當吸收光後產生的電子會向 N 型區跑，電洞會向 P 型區跑，因此元件內就有二個不同方向的電流，所以(式2-2.1)要修正：

$$I = I_S \left(e^{\frac{V}{V_t}} - 1 \right) + I_L \quad (2-2.3)$$

其中 I_L 是光電流，為一個和二極體方向相反的電流。

填充係數 (Filling Factor)

太陽電池中常用填充係數 (Filling Factor) 代表太陽電池的優劣，其定義是照光後在第四象限 IV 曲線所包圍最大矩形面積(圖2-28)的區域除以開路電壓與短路電流的乘積：(式2-2.4)

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (2-2.4)$$

其中 P_{max} 為最大輸出功率點， I_{sc} 為短路電流， V_{oc} 為開路電壓。

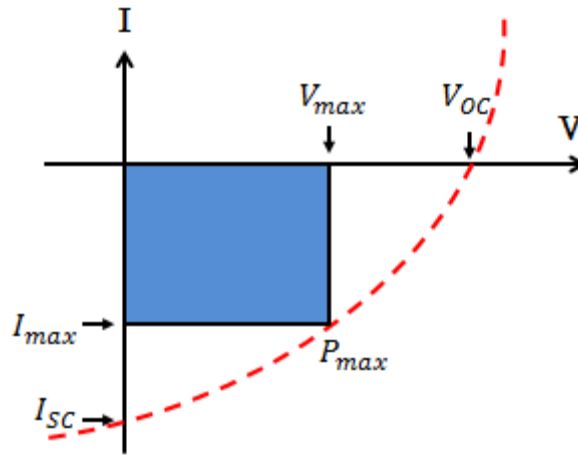


圖2-28 太陽電池在電性曲線(I-V curve)上的名詞說明

太陽電池效率

一般計算太陽電池效率為元件照光後輸出至負載之功率，也就是照光後在第四象限IV 曲線所包圍最大矩形面積，除以所提供光源之功率，其公式為：

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in} \cdot A} \quad (2-2.5)$$

式2-2.4代入式2-2.5中可簡化成：(式2-2.6)

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in} \cdot A} \quad (2-2.6)$$

其中 P_{in} 每單位面積下輸出光源功率， A 為太陽電池總面積。

太陽能電池外部量子效率(External quantum efficiency)

太陽能電池之外部量子效率是針對特定入射光之波長產生之光電流產生之光電轉換效率做電性之量測。由此量測可知元件於工作光源下對何波段產生之光

電轉換效率較高，藉由量測結果再利用光學結構之最佳化能有效提升其外部量子效率。其基本運算公式為：

$$EQE = \frac{\text{The Number of charge carriers collected per second}}{\text{The Number of photons absorption from outside per second}} \quad (2-2.7)$$

經由實際的電性量測結果，換算可得：

$$EQE = \frac{1240 \times I_{SC}}{\lambda \times P_{in}} \quad (2-2.8)$$

其中 I_{SC} 為短路電流， λ 為入射光波長， P_{in} 為入射光功率。

2-3 表面電漿現象於光電元件上應用之文獻

銀奈米粒子(Nano Particle)應用於SOI光電元件

2006 年澳大利亞 New South Wales 大學在 Luminescence 期刊上發表，將奈米銀粒子鋪在水平 P-N 接面結構的 SOI 光電元件上，照光後利用奈米粒子產生局部表面電漿現象，發現在波長900nm 時的光電轉換較無奈米粒子之元件高達 8 倍之多(圖2-30)[38]。

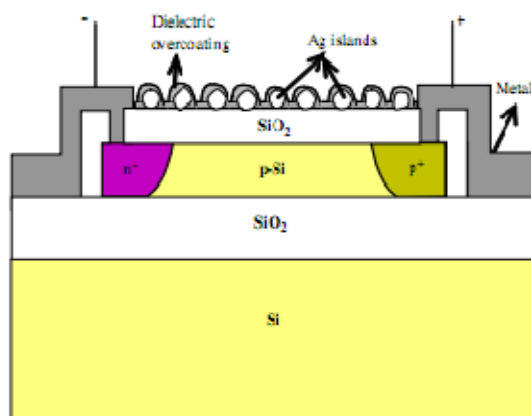


圖2-29 奈米粒子沈積在SOI 元件示意圖[38]

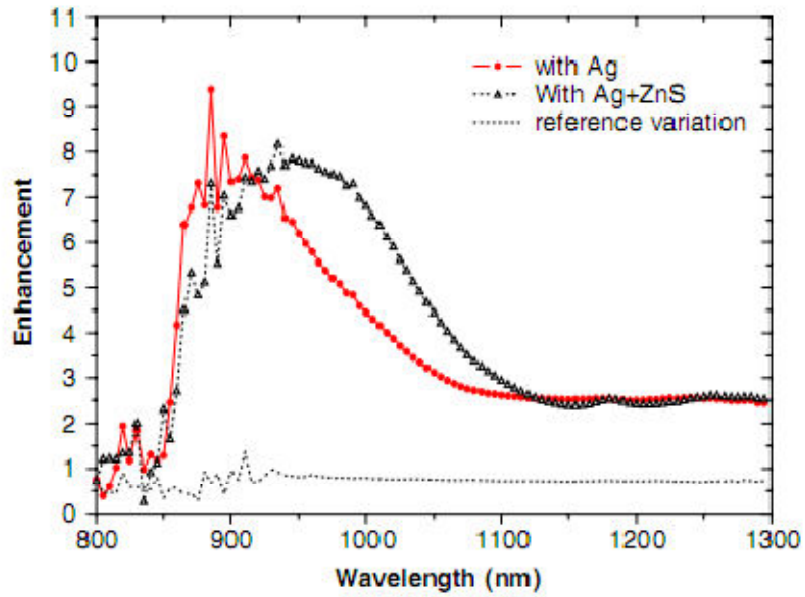


圖 2-30 銀奈米粒子沈積後光子轉換電子增加倍率[38]

利用金奈米棒(Nano Rod)提升光偵測器反應度

2010 年 Mitsuo Fukuda 及 Takuma Aihara 等人在 APPLIED PHYSICS LETTERS 期刊上發表，利用金奈米棒經由在 1300~1500nm 範圍的雷射光照射後將產生表面電漿共振現象，使利用蕭特基界面(Schottky junction)特性之光偵測器的光電流值能有效提升，增進其對光之反應度(圖 2-32)[39]。

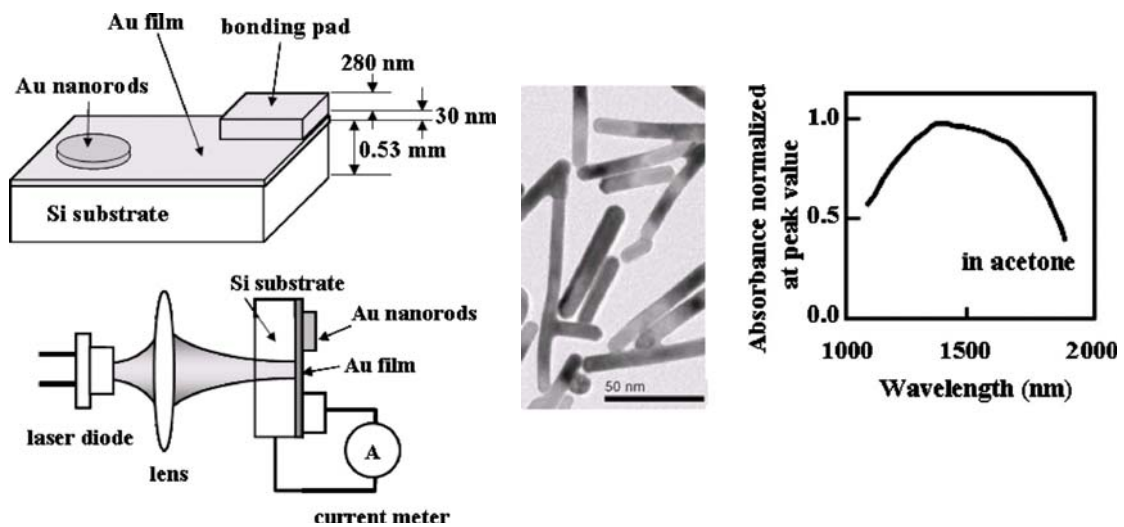


圖 2-31 金奈米棒在蕭特基二極體光偵測器上之示意圖及表面電漿共振波段[39]

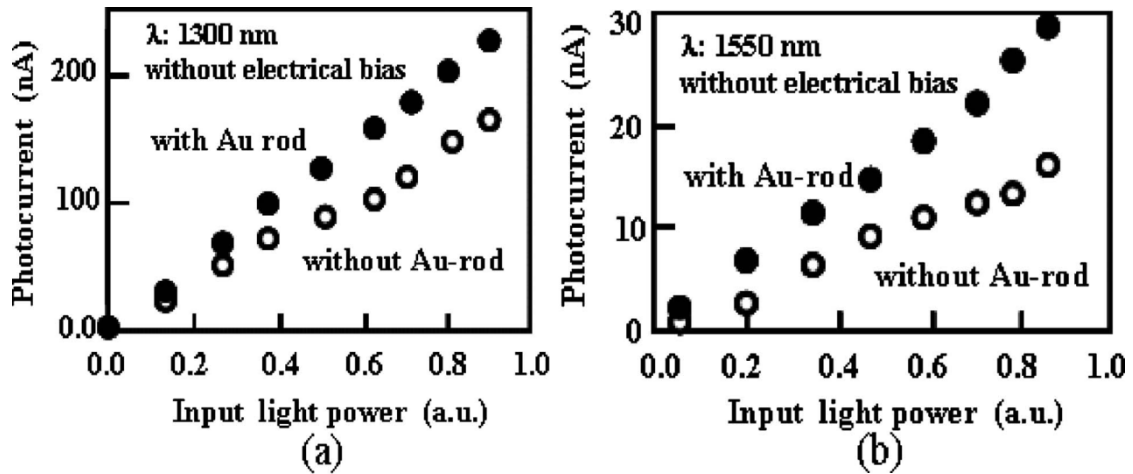


圖 2-32 散佈上金奈米棒之蕭特基二極體上之光電流增益曲線[39]

金奈米粒子應用於太陽電池

這研究是在 InP/ InGaAsP 量子井太陽電池上沈積奈米粒子應用在太陽電池上[40]，而其轉換效率可達到 17%。如圖2-34，這是以二種不同材質的奈米粒子來作比較，發現金奈米粒子在波長 570nm~900nm 有一個因表面電漿現象而引起的峰值，而這個波段恰好是太陽光入射至地球內最高的峰值的範圍，但二氧化矽奈米粒子則無特殊的峰值，推測是沒有產生出表面電漿的關係[41]。

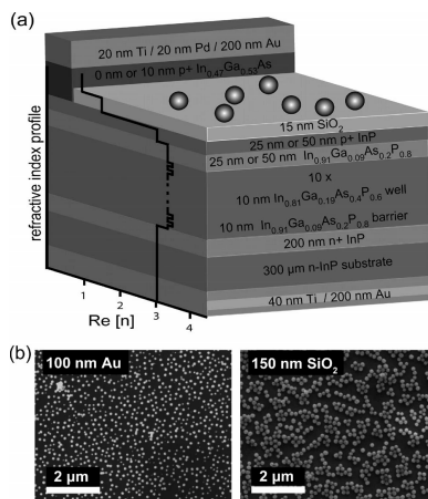


圖2-33 (a)整個元件示意圖(b)左圖為沈積直徑直徑 100nm 金奈米粒子的SEM 圖，右圖為沈積直徑150nm 奈米粒子的SEM 圖。[40]

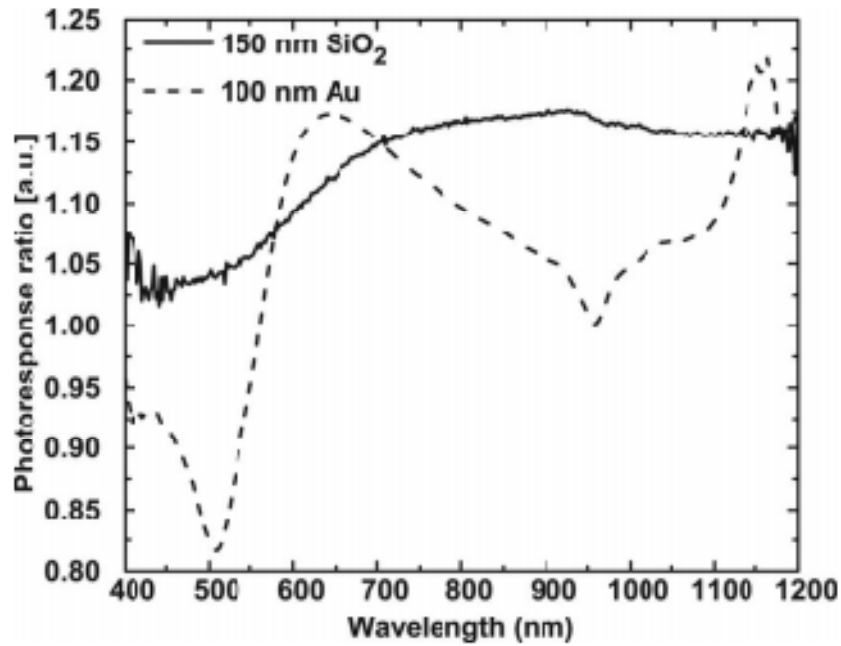


圖2-34 金奈米粒子與二氧化矽奈米粒子的光電效應的比較[40]

由上述介紹可知，利用表面電漿共振現象增進光電或太陽能元件效能是可行及有明顯效果之方式，既有之文獻中大多以奈米粒子散佈於元件上方之形式應用於太陽能元件中。雖然提升太陽能電池效率之光學結構已有成熟之技術，如光學抗反射結構，或奈米粒子之表面電漿共振效應等。但太陽能電池上連結P-N界面與外加負載元件之金屬電極仍是光能利用上之損失。截至目前為止，市售矽基太陽能電池金屬電極面積仍占有元件整體面積的15%，相當於有效收光產生能量的面積只占元件的85%。所以我們將利用在金屬電極上製作次波長孔洞陣列，誘發表面電漿現象及其異常穿透之效果，使金屬電極造成之光能損耗，能做有效之補救，提升元件光電轉換之效率。

第三章 太陽能電池之設計 及製程步驟

3-1 動機與目的

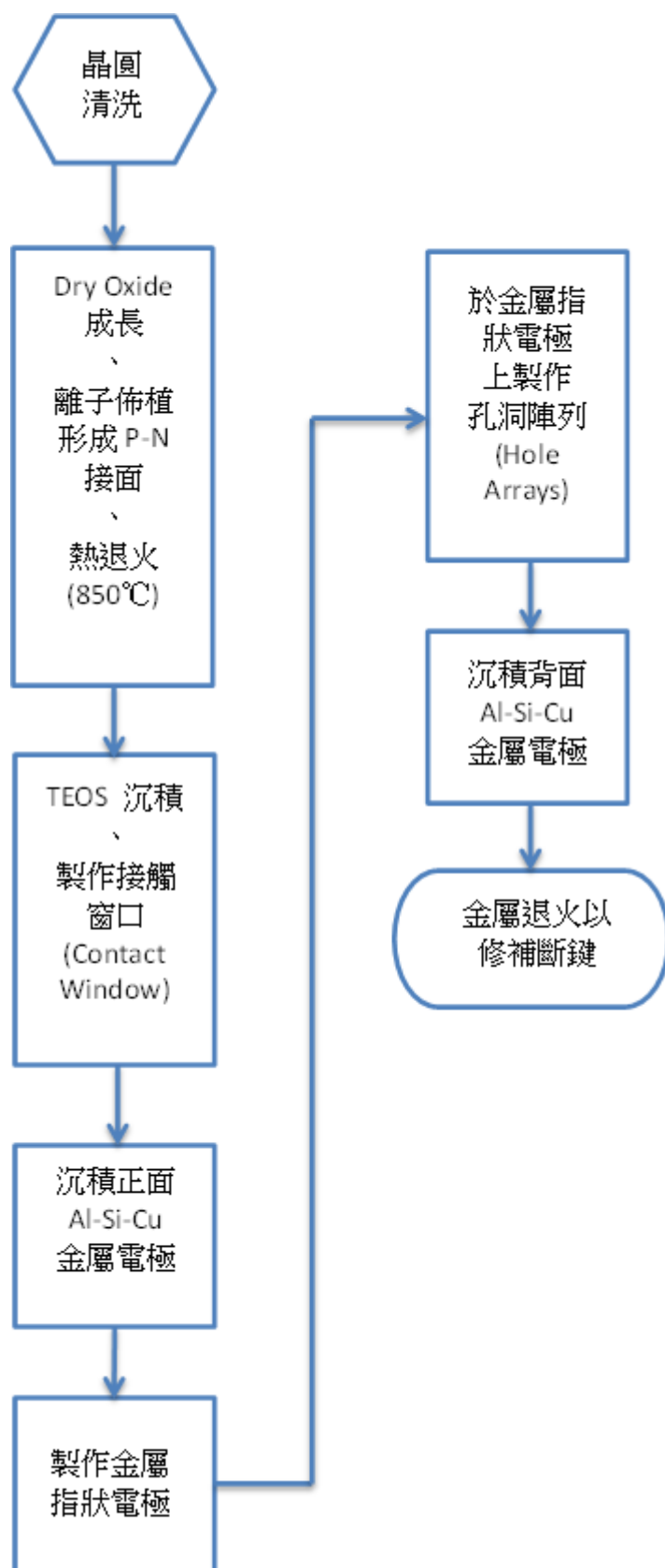
一般單晶矽基太陽能電池設計，金屬電極之作用是用來接收元件受光後產生之光電流，故在元件受光面之金屬電極大多屬於指狀結構。一般金屬電極與 P-N 接面接觸之形式大多是在氧化矽保護層上蝕刻開一條接觸窗口，但單一的一條接觸窗其能有效收集載子之表面積將受到限制。對金屬電極分佈面積而言，面積越多將越能更有效收集 P-N 接面產生之光電流，但這同時也將減少光經由指狀電極間之收光區進入 P-N 接面之量。

針對太陽能電池將光能更有效率的轉換成電能之設計，是基於能有效產生及有效收集載子為出發點，以減少光電轉換時所產生之能量損失。對於此實驗目的，在元件之設計將分成兩部分(I)改變金屬電極與 P-N 接面接觸之接觸窗口形式及 P-N 接面之深淺:在相同接觸窗口面積之情況下，增加可收集載子之表面積，配合最佳 P-N 接面之深度，達到有效收集載子之目的。(II)金屬電極上製作次波長孔洞陣列:利用金屬與介電質之間表面電漿共振之異常穿透之現象，設計元件可產生光電流波段之孔洞陣列，達到有效產生載子之目的。最後將分析改變此實驗金屬電極分布之比例，並將實驗結果應用於市售太陽能電池金屬電極分布之規格時，其光電轉換效率之影響及增益情況。

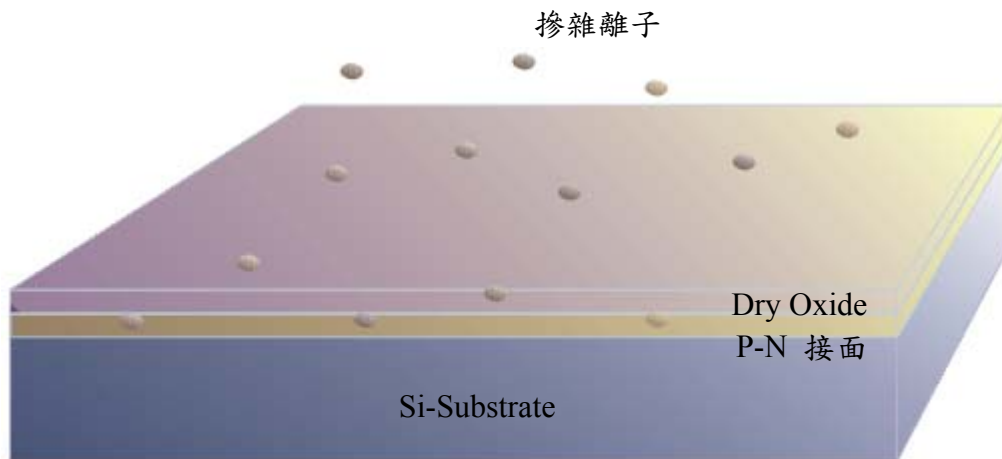
3-2 使用之實驗設備、用品及軟體

- (1)矽晶圓(Silicon Valley Microelectronic 公司出產之 P 型晶片)。
- (2)中電流離子佈值機(Implantation E500HP)。
- (3)高溫與低壓水平爐管(ASM/LB45 Furnace system)。
- (4)自動化光阻塗佈及顯影系統(TEL CLEAN TRACK MK-8)。
- (5)正型光阻阻劑。
- (6)顯影液(成分為2.38%的tetramethylammonium hydroxide(TMAH)，日本 Fujifilm 公司出品)。
- (7)電子束直寫系統(Leica e-beam)。
- (8)線上型電子顯微鏡(In-line SEM)。
- (9)清洗、蝕刻工作台。
- (10)乾式光阻去除機(Mattson ASPEN Asher)。
- (11)金屬乾式蝕刻機(TCP 9600SE)。
- (12)氧化矽乾式蝕刻機(TEL Oxide Etcher)。
- (13)多層金屬濺鍍系統(FSE Cluster PVD)。
- (14)電漿輔助化學氣相沉積系統(Oxford PECVD)。
- (15)場發射掃描式電子顯微鏡(HITACHI S-4000)。
- (16)電性量測機台(Keithley2400)。
- (17)太陽光模擬器與IV 量測系統。
- (18)全波段入射光子轉換效率光度計(IPCE)。
- (19)RCWA(Rigorous Coupled Wave Analysis)模擬軟體。
- (20)FDTD(Finite-difference time-domain)模擬軟體。

3-3 元件製作流程及步驟



1. 於水平爐管成長一層乾式氧化層(Dry Oxide)，其目的是為了保護矽晶片表面，以避免在離子佈植時傷害矽表面層。接著送進離子佈植機，在晶片表面佈植 N^+ 使之形成 P-N 接面，再將乾式氧化層以濕式蝕刻 BOE 去除。

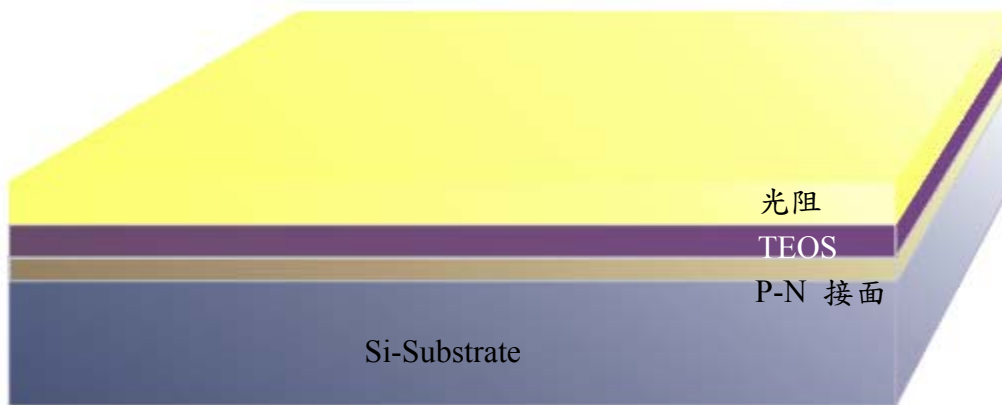


2. 在晶圓表面成長絕緣氧化層 1000\AA 的TEOS oxide，其階梯覆蓋率較好且能當做太陽電池的抗反射層及形成金屬介電質介面，產生表面電漿現象。

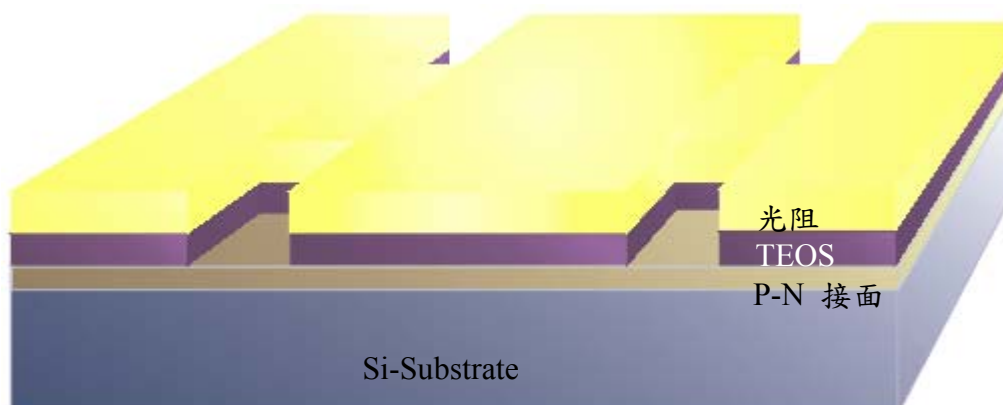


3. TEOS 氧化層會阻絕矽與電極接觸，必須利用黃光製程先在 TEOS 氧化層開出接觸窗口。(1)塗佈 HMDS 使晶圓表面由疏水性轉成親水性，

以增加光阻和晶圓表面的附著力。(2)塗佈正光阻，之後軟烤，其目的為去除殘餘在晶圓周圍的光阻與消除阻劑內應力，以增加阻劑對晶圓的附著力。



4. 利用電子束曝光系統，定義金屬與晶片之接觸窗口的圖形，接著”曝後烤”消除駐波反應和進行光酸放大及擴散反應。利用顯影液將以曝光出來的圖形，顯現出來。硬烤將殘餘顯影液及清洗液蒸乾，使阻劑中的聚合物結構更緊密以減少阻劑的針孔缺陷，提高抗蝕刻性、抗離子佈植及增加平坦度。最後利用氧化矽乾式蝕刻機將未定義部分的 TEOS 蝕刻去除。



5. 利用光阻乾式蝕刻機與硫酸將光阻去除，如圖 3-1 所示。

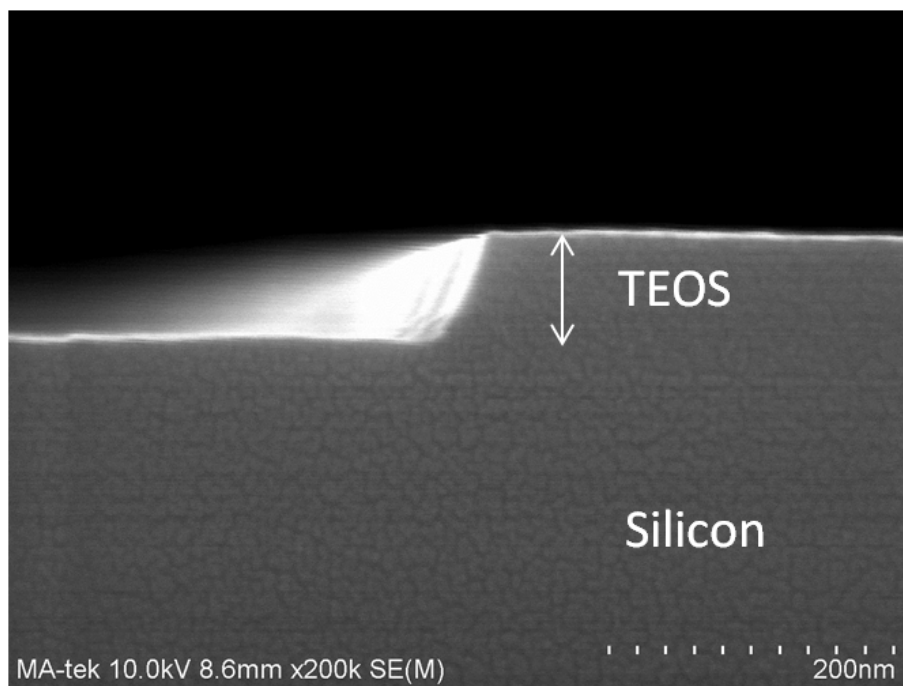
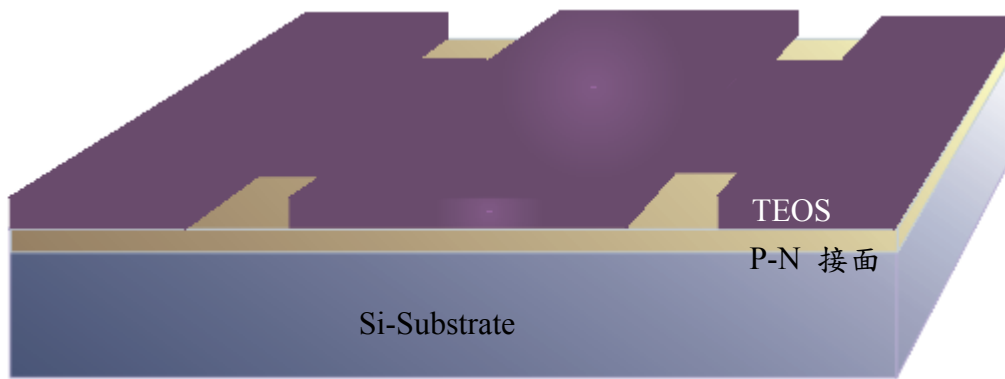
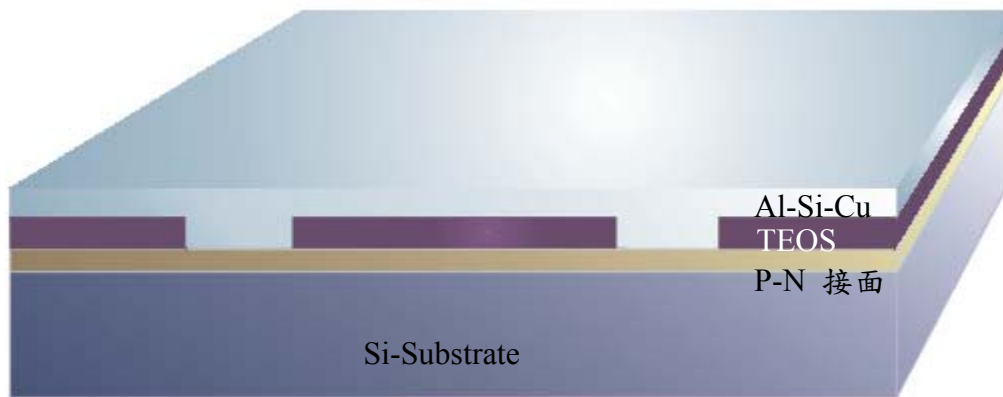
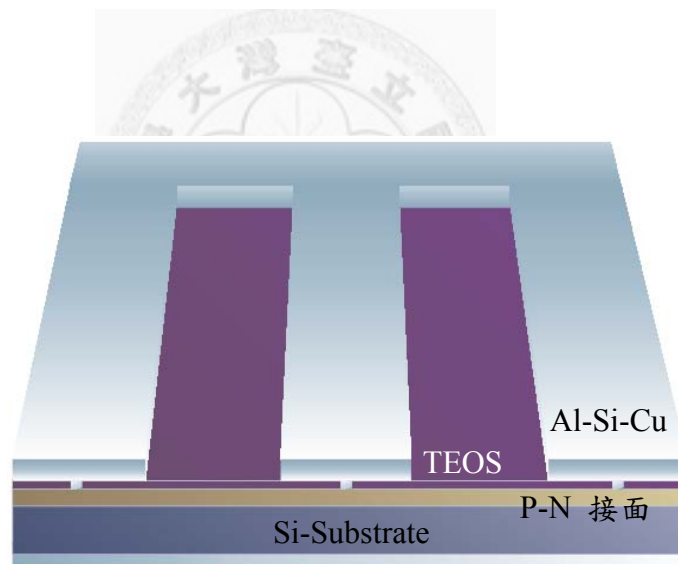


圖 3-1 接觸窗口蝕刻後之 SEM 剖面圖

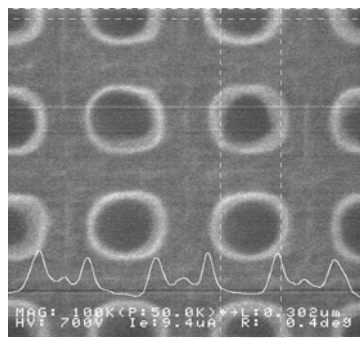
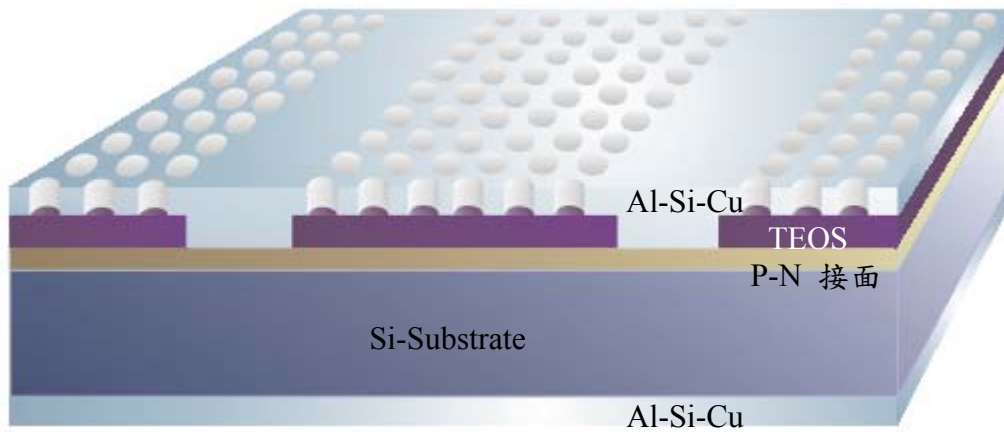
6. 鍍上鋁-矽-銅 (Al-Si-Cu) 做為太陽電池的正面金屬電極。若使用純鋁 (Pure Al) 在退火後會易形成鋁尖端現象 (Al spiking) 將 P-N 接面刺穿，另一方面也是用於形成表面電漿現象使用的金屬材料。



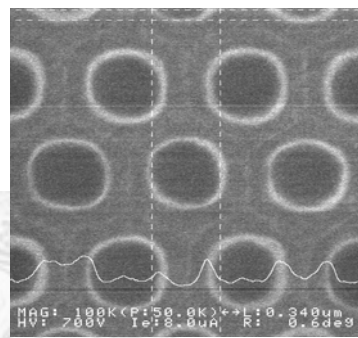
7. 如同接觸窗口之黃光製程，使用電子束曝光定義正面金屬上指狀電極的圖形，並使用金屬乾式蝕刻系統蝕刻出圖形，定義出太陽電池的收光區。



8. 再次利用黃光製程在，於指狀電極上製作出次波長二維孔洞陣列，如圖 3-2 (a), (b)所示，使其金屬、空氣與二氧化矽形成折射率匹配，產生表面電漿現象。晶圓背面鍍上鋁-矽-銅厚度 1500\AA ，形成背電極將電流導出。最後做金屬退火，加熱到 400°C ，30 分鐘，通入 $5\% \text{H}_2 / 5\% \text{N}_2$ 之氣體，可以修補金屬沈積在矽表面時，金屬和矽介面接觸情況不良產生之斷鍵。



(a)



(b)

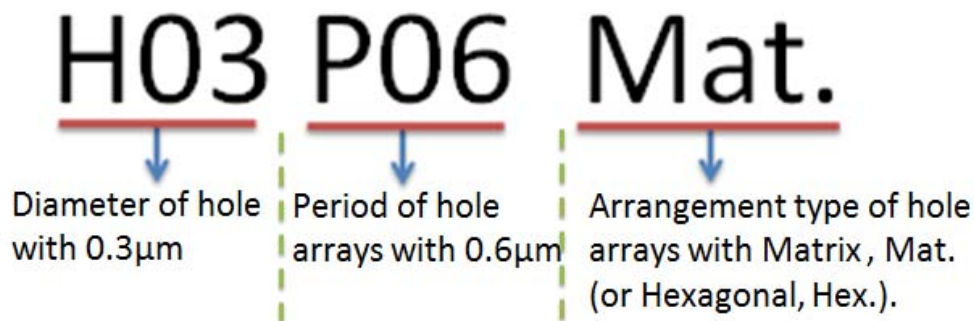
圖 3-2 金屬指狀電極上所製作出的次波長孔洞陣列 (a)矩陣形式孔洞陣列 (b)六方最密堆積形式孔洞陣列

第四章 元件電性量測及分析

本章將製作完成之太陽能電池，以電性量測系統量測。將由(A)有效載子收集(Carrier Collection)及(B)有效載子產生(Carrier Generation)兩方面分別探討及分析。有效載子收集想要探討的是(I)在不同形式的金屬電極 P-N 接面之接觸窗口與(II)最佳的離子佈值深度對於載子收集的影響。有效載子產生想要探討的是，利用金屬電極上不同形式之二維次波長孔洞陣列的製作，分析於金屬電極區域對入射光生成載子之影響。

4-1 孔洞陣列之簡稱說明

本實驗所用到之孔洞陣列於設計圖形時，對其孔洞直徑、陣列週期大小及其排列形式將作簡短方便之命名。如孔洞(Hole)直徑 $0.3\mu\text{m}$ 、陣列週期(Period)大小 $0.6\mu\text{m}$ 、排列形式為矩陣型 (Matrix) 時，如圖 3-2(a)，簡稱為 H03P06 Mat.，若排列形式為緊密堆積型 (Hexagonal) 時，如圖 3-2(b)，則簡稱為 H03P06 Hex.，其餘尺寸則依此規則類推，如 H04P08 Mat.，H04P08 Hex.。



4-2 金屬電極與 P-N 接面間接觸窗口形式之影響

4-2.1 不同接觸窗口元件設計之動機

接觸窗口(Contact Window)為金屬電極與 P-N 接面接觸，其腳色為扮演接收 P-N 接面受光後產生之載子，生成電流之重要橋樑，對於一般常見之太陽能電池而言，僅簡單的於二氧化矽保護層上蝕刻一條的接觸窗口，若能增加接觸窗口接收載子的效率，將能增進元件光電轉換之能力。所以此階段之實驗將利用增加接觸窗口接收載子之表面積，加強對載子的收成效益，以增進太陽能電池之光電轉換效率。

4-2.2 不同接觸窗口(Contact Window)元件之設計參數

本實驗所設定之元件參數為在矽基板上沉積二氧化矽(TEOS Oxide) 200nm，利用砷(As)及磷(P)混和佈植[42]之 P-N 接面深度再回火前為，13nm，蝕刻完接觸窗口後沉積上厚度為 100nm 的 Al-Si-Cu 金屬電極，接觸窗口蝕刻成三種不同形式，如圖 4-1 所示，其中藍色區域為金屬指狀電極間可供太陽能電池收光之區域，而綠色區域所示的就是金屬電極與 P-N 接面之接觸窗口，金屬指狀電極面積佔整體元件面積約 80%。圖 4-1 (a)表示在每條金屬指狀電極之接觸窗口為一條之形式，大部分太陽能電池之接觸窗口都以此形式設計，以 Contact I 表示，圖 4-1(b)表示在每條金屬指狀電極之接觸窗口為三條之形式，以 Contact III 表示，圖 4-1(c)表示在每條金屬指狀電極之接觸窗口為條狀緊密堆積(Hexagonal)之形式，以 Contact H 表示。在這三個形式設計中，其接觸窗口總面積都相同，以利後續之電性比較。而次波長二維孔洞陣列則分布在沒有接觸窗口之金屬部分，接觸窗口與最接近之孔洞距離約 10 μ m。圖 4-2 (a)，(b)，(c)分別為三種形式二氧化矽蝕刻開出接觸窗之 OM 圖。

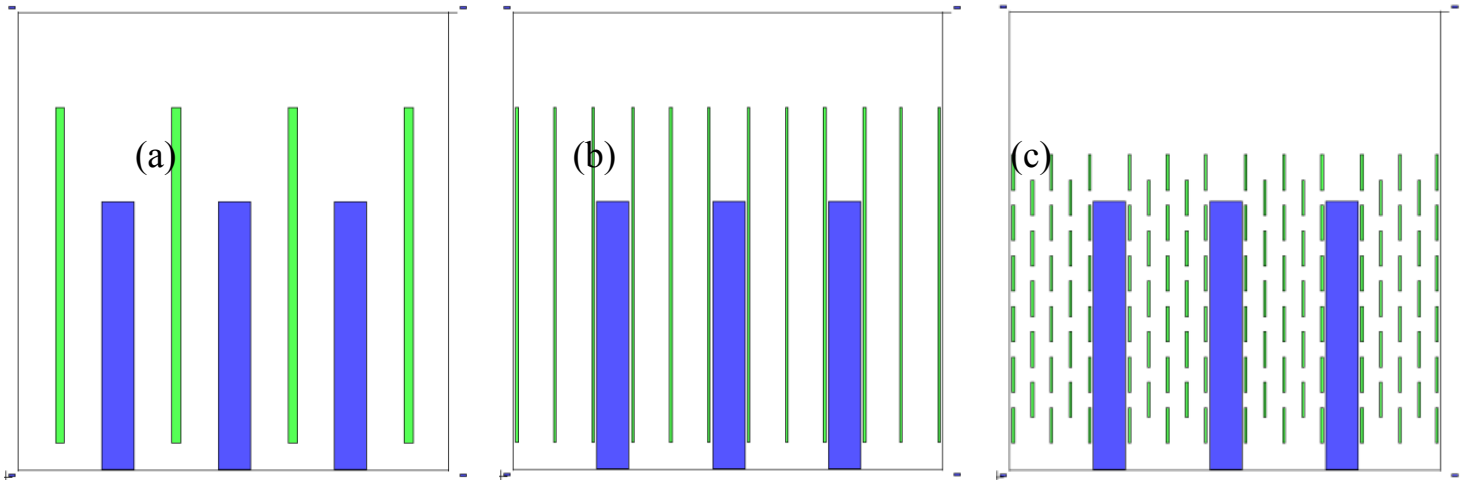


圖 4-1 為三種接觸窗口形式 (a) Contact I (b) Contact III (c) Contact H 之示意

圖

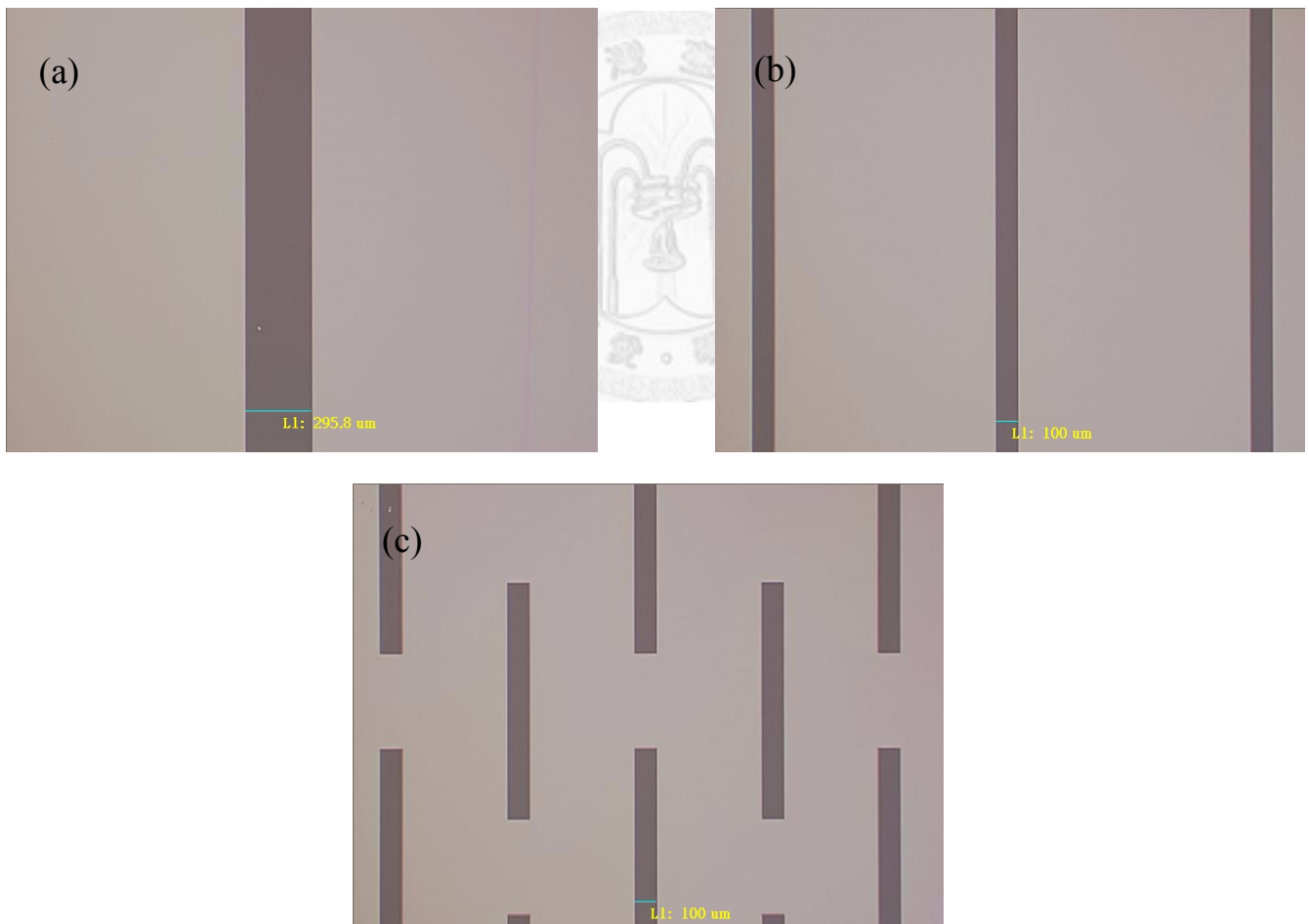


圖 4-2 為三種接觸窗口形式 (a) Contact I (b) Contact III (c) Contact H 之 OM

圖

4-2.3 不同接觸窗口元件 I-V Curve 量測與分析

此部分量測之條件為，以模擬太陽光 AM1.5 光譜之濾片，且在光強度(Power Density)為 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 下，以 Keithley 2400 電性量測系統測量。圖 4-3 為三種接觸窗口形式，有製作孔洞陣列之元件(H03P06 Mat.)及沒有做孔洞陣列之元件(Test)之元件，由先前之文獻提到[42]，在電極上製作孔洞陣列已能有效增加光電轉換效率，故在此將固定由文獻中已知金屬電極的上孔洞陣列結構，孔洞直徑為 300nm ，週期大小為 600nm ，矩陣型式排列的元件，與 Test 之元件作不同接觸窗口種類電性之比較。由其二極體特性可用電性量測系統測量其暗電流特性，如圖 4-4 所示，I-V Curve 幾乎重疊在一起且切入電壓點(Cut-In Voltage)也在同一點，這表示同一晶片上製作之元件電性質大致相同。僅有在約 $0.5\text{ V}\sim 0.8\text{ V}$ 間之斜率有些許不同，這有可能是在製作過程時所造成：

1. 離子佈植時晶圓位置各點的不均勻
2. 金屬電極與矽晶圓接觸位置各點的不均勻

雖然有此斜率的不同，但這些元件之電阻值還是相近的，仍然可以視為同一個比較的起始標準來做分析。

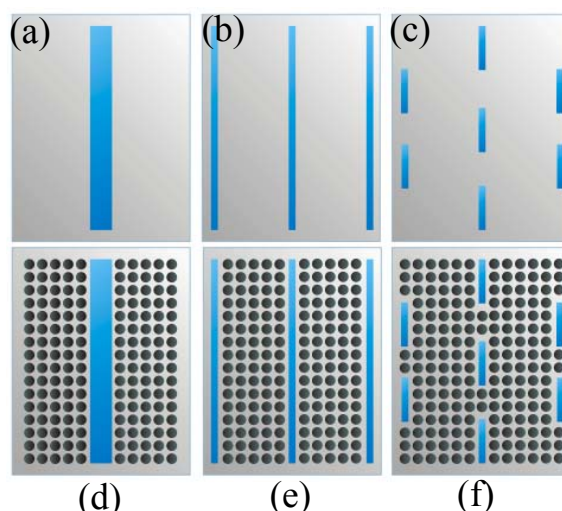


圖 4-3 接觸窗口與孔洞陣列分布示意圖(a) Contact I Test (b) Contact III

Test (c) Contact H Test (d) Contact I H03P06 Mat. (e) Contact III H03P06 Mat.

(f) Contact H H03P06 Mat.

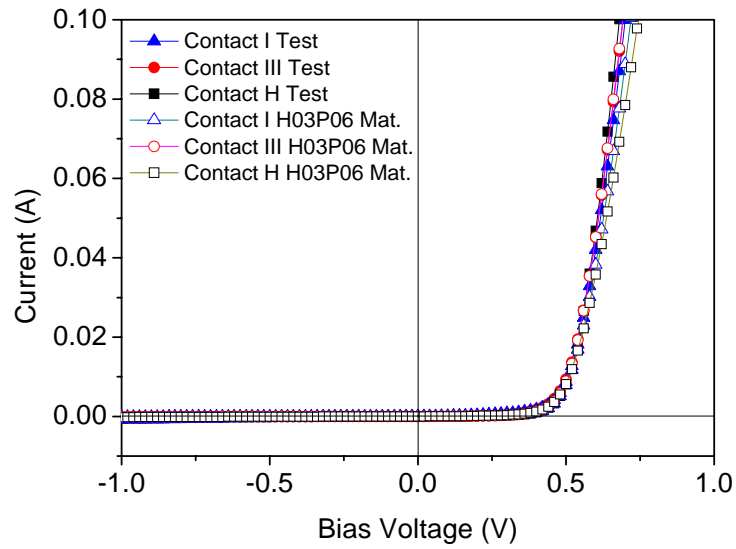


圖 4-4 不同接觸窗口之元件的暗電流曲線

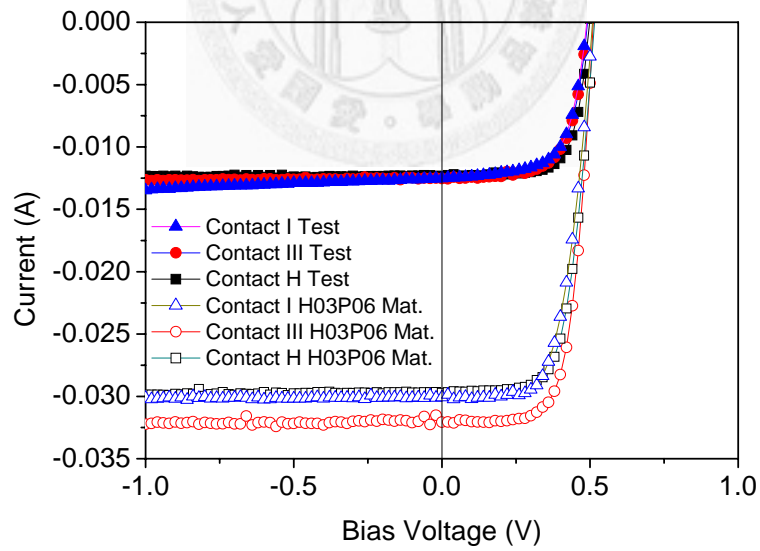


圖 4-5 不同接觸窗口之元件的光電流曲線

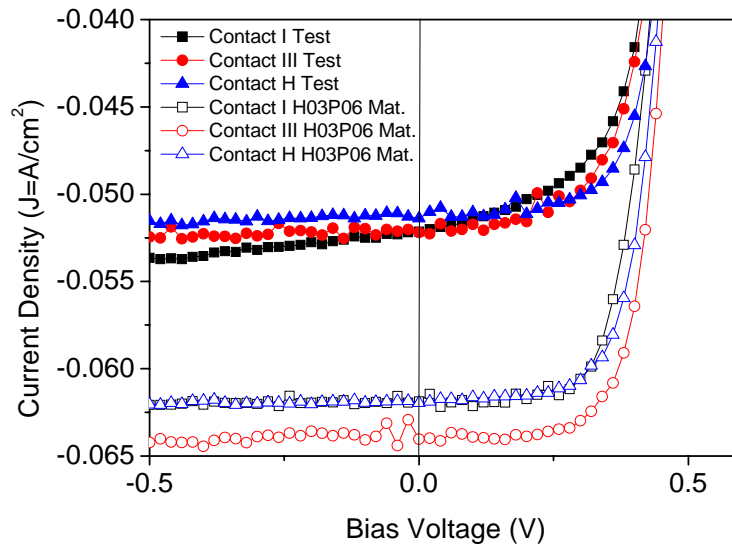


圖 4-6 不同接觸窗口之元件的光電流密度曲線

各元件在照光情況下之二極體特性由圖 4-5 所示，可以發現 Test 元件仍是大致重疊之狀態，其 I_{sc} 值約在 0.0121A 左右，由於金屬電極上還未開任何孔洞，對不同接觸窗形式而言，主要的載子接收都是由指狀電極所開之收光區所提供，雖未達到增加接觸窗口表面積真正之主要目的，但由元件之比較來看，如表 4-1，以 Contact III 之接觸窗口形式，則有小幅之光電轉換效率增益之貢獻；元件因三者之 FF 值各不相同，效率三者差異不大。而針對金屬電極上有製作孔洞陣列結構 H03P06 Mat. 之元件而言，Contact III H03P06 Mat. 的光電流值增益最大，其 I_{sc} 為 0.0321A。Contact H H03P06 Mat. 及 Contact I H03P06 Mat. 的光電流值增益則較小，其 I_{sc} 分別為 0.0297A 及 0.0301A。由於製作孔洞陣列蝕刻時可能會造成孔洞直徑大小不一之狀況，如圖 4-7 所示，所以將電流對實際元件有接收到光之面積作歸一化，光電流轉換成電流密度曲線 J-V Curve，如圖 4-6，發現仍然是以 Contact III H03P06 Mat. 具有最大之電流密度。

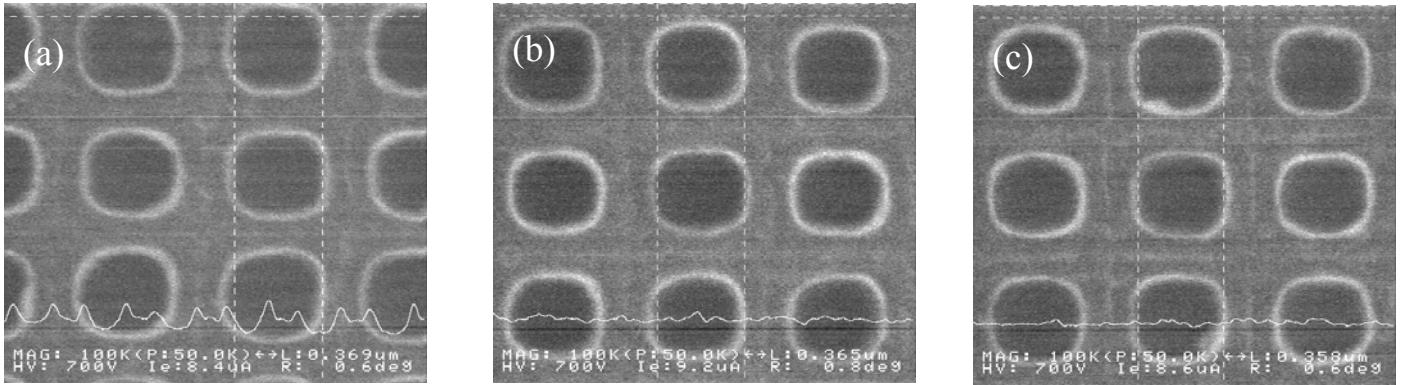


圖 4-7 不同接觸窗口 H03P06 實際孔洞之 SEM 圖(a)Contact I H03P06 Mat.

(b)Contact III H03P06 Mat. (b)Contact H H03P06 Mat.

金屬電極上之孔洞陣列分布在各個接觸窗口周圍，如圖 4-8，在金屬電極正下方之 P-N 接面是藉由其上方金屬電極之表面電漿共振效果，造成特定波段之光異常穿透而產生電子-電洞對分離，此分離之載子再藉由接觸窗口及背面之金屬電極接收產生電流。若想要在相同接觸窗口之面積下有效收集載子，可以藉由較多的接觸窗口之接收面，讓 P-N 接面一產生電子-電洞對之後能馬上被電極接收，增加有效接收載子之能力，如圖 4-8(b)。對 Contact I 而言，其接觸窗口之總周長為 8.24cm，對 Contact III 而言為 24.24cm，對 Contact H 而言為 26.2cm。由照光後不同接觸窗口形式且配合具有孔洞陣列之元件比較可以發現，一般太陽能電池所之電極形式，如 Contact I，約有 4.85%效率之增益，而增加載子接收面積形式之 Contact III 具有 6%之增益，Contact H 亦有 5.47%之增益，如表 4-1 所示。

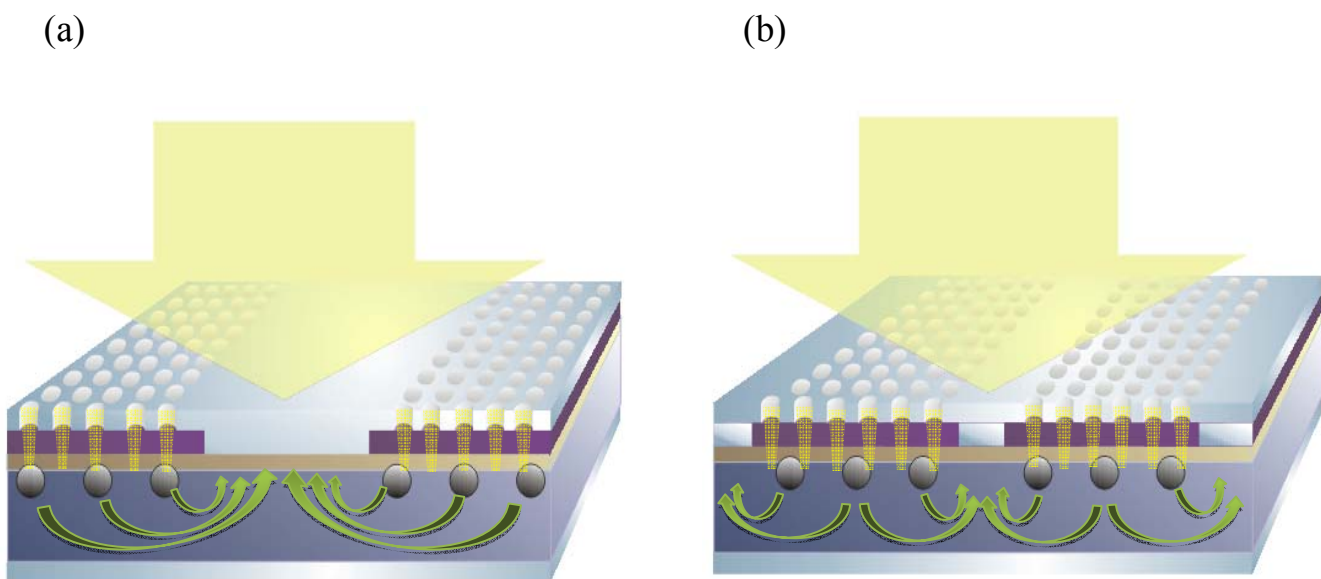


圖 4-8 不同種類接觸窗口配合孔洞陣列之元件運作示意圖(a) Contact I 型(b)

Contact III 型

表 4-1 不同接觸窗口形式之電性比較表

	Contact I Test	Contact III Test	Contact H Test	Contact I H03P06 Mat.	Contact III H03P06 Mat.	Contact H H03P06 Mat.
Voc(V)	0.49	0.49	0.49	0.51	0.51	0.52
Isc(mA)	12.52	12.53	12.33	30.1	32.1	29.7
Jsc(mA/cm ²)	52.14	52.22	51.4	62	64	62
η (%)	3.42	3.39	3.56	8.27	9.38	8.53

4-2.4 光電流與收光面積的關係

由 4-2.3 小節可知，金屬電極上有次波長二維孔洞陣列之元件相較於無孔洞陣列之元件，其光電流有明顯之增益。針對 H03P06 Mat. 在不同佈局之接觸窗口之光電流值之差異，可能是由於實際元件於金屬孔洞曝光過程中劑量之不同，造成蝕刻過後金屬上孔洞面積不一所造成，如果利用電流密度之觀念分析則可以排除孔洞面積不一之疑慮。在相同接觸窗口形式之元件中，利用有孔洞陣列的元件 (H03P06) 之光電流 I_{ph} 扣除沒有做孔洞陣列的元件 (Test) 之光電流 $I_{ph\ of\ test}$ ，可以得到純粹由孔洞陣列所產生之光電流值 ΔI_{sc} ，接著除以實際孔洞之總面積 $Area_{Hole}$ ，可以得到由孔洞陣列所提供之電流密度 J_{Hole} (式 4-4.1)。而此電流密度與沒有做孔洞陣列之 Test 元件的電流密度 J_{Test} (式 4-4.2) 相除所得之比值 J_{Ratio} ，就為利用製作二維次波長結構後電流密度比上指狀電極間矽收光區電流密度之增益比 J_{Hole}/J_{Test} (式 4-4.3)，計算結果整理於表 4-2。

$$J_{Hole} = \frac{I_{ph} - I_{ph\ of\ test}}{Area_{Hole}} = \frac{\Delta I_{sc}}{Area_{Hole}} \quad 4-4.1$$

$$J_{Test} = \frac{I_{ph\ of\ test}}{Area_{test}} \quad 4-4.2$$

$$J_{Ratio} = \frac{J_{Hole}}{J_{Test}} \quad 4-4.3$$

表 4-2 不同接觸窗口形式之電流密度增益比比較表

	Contact I H03P06 Mat.	Contact III H03P06 Mat.	Contact H H03P06 Mat.
J_{Hole}/J_{Test}	1.45	1.52	1.4

由此結果可觀察出，除了在金屬電極上做孔洞陣列之太陽能電池元件之電流

密度有顯著之提升外，孔洞陣列所貢獻之電流密度比上指狀電極所開之收光區域之電流密度有 1.4~1.5 倍之增益，這代表的是孔洞陣列區域在單位面積下之收光產生載子能力較一般指狀電極間之收光區來的好。預期效果較好，也就是接觸窗口表面積最多的元件 Contact H H03P06 Mat.，卻沒有較高之電流密度增益，推測可能是因為週期性孔洞陣列的連續程度在 Contact H 的情況下較不如 Contact I 及 Contact III 連續，造成表面電漿共振效果降低所致。這個量測結果也證明具有孔洞陣列金屬電極之表面電漿共振的異常穿透現象，提供了較一般太陽能元件指狀電極收光區增益接近 1.5 倍的電流密度，也更增加了在金屬電極上製作二維次波長孔洞陣列的實用性。

4-2.5 不同接觸窗口元件之外部量子轉換效率

經由外部量子轉換效率(EQE, External Quantum Efficiency)之量測可得知元件在不同波段之入射光照射下，對於何波段之量子轉換效率較佳。如圖 4-9 所示，沒有做孔洞陣列的三種接觸窗口，其圖形呈現一般太陽能電池所有之趨勢，在金屬電極面積佔元件 80%之情況下，最高之 EQE 值約在 20%左右，而 Contact I Test、Contact H Test 及 Contact III Test 三者之值都趨接近。具有孔洞陣列之元件因為表面電漿異常穿透之現象，整體 EQE 值提升了約一倍多。如同利用 RCWA 模擬軟體之反射及穿透光譜結果，如圖 4-10(a)(b)，在 550nm 及 690nm 處有異常穿透現象產生之波峰，此兩個波峰為 H03P06 Mat.結構中，空氣與金屬孔洞陣列介面所產生之 Air/Al (1,1)及 Air/Al (1,0)模態，在金屬電極為整體元件面積 80%之比例下，Air/Al(1,0)模態產生之 EQE 值更可提升達到約 65%。對於相同孔洞陣列之條件下，Contact III 在全波段之量測中，表現出較好之外部量子轉換效率。

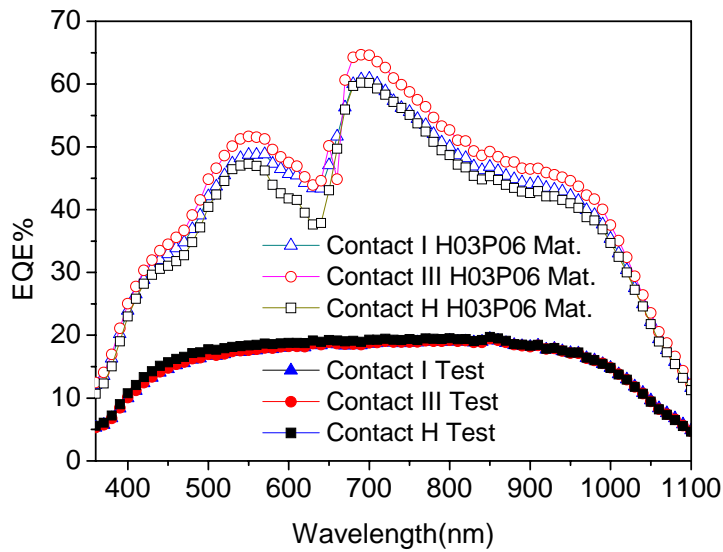


圖 4-9 不同接觸窗口，有無孔洞陣列之外部量子效率圖譜

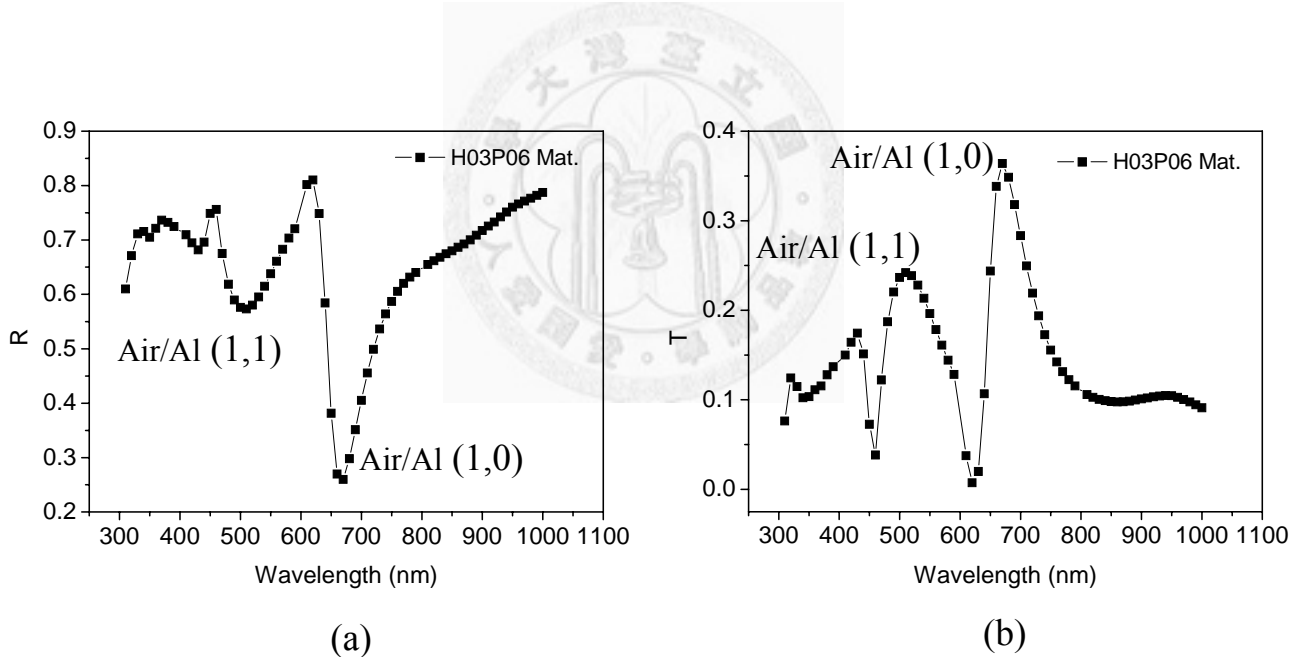


圖 4-10(a)以 RCWA 模擬 H03P06 Mat.結構之反射光譜(b)以 RCWA 模擬 H03P06 Mat.結構之透光譜

為了使 EQE 量測結果在異常穿透現象之波段，能呈現出製作孔洞陣列後，其透光能量大於有效孔徑比之效果，在此針對元件實際收光面積做歸一化之處理，也就是對金屬指狀電極間之吸收區(Oxide Area)及所有孔洞(Hole Area)總和之

有效收光面積修正，此面積歸一化之修正在此稱為 Normalized EQE，在具有金屬指狀電極之元件下，其面積定義如圖 4-11 所示，其計算方式如下：

$$Normalized\ EQE\% = \frac{1240 \times I_{SC}}{\lambda \times P_{in} \times \frac{A_{absorption\ region}}{A_{total\ Device}}} \quad 4-4.4$$

其中 $A_{absorption\ region}$ 為元件實際吸收光之面積，也就是圖中之 Oxide Area 及 Hole Area 之總和；而 $A_{total\ Device}$ 為綠色實線所圍成區域之面積。

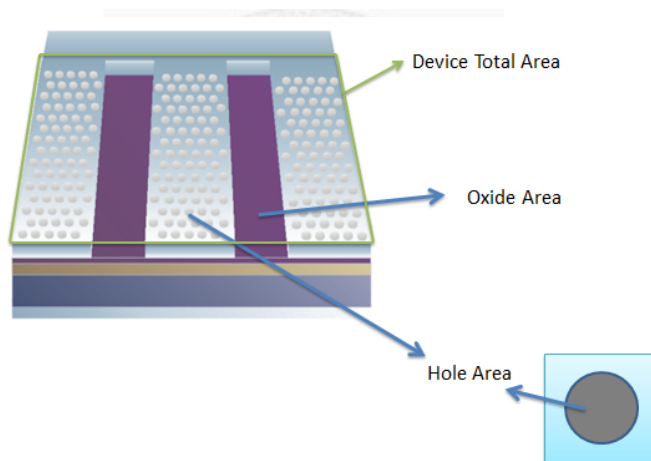


圖 4-11 具指狀電極，計算外部量子效率對面積歸一化之有效吸光面積定義圖

修正後之 Normalized EQE 圖譜如圖 4-12 所示，圖中可以觀察出在具有表面電漿之異常穿透現象的模態波段，即位於 690nm 之 Air/Al (1,0) 模態與 550nm 之 Air/Al (1,1) 模態，其值皆大於 100%，對效果較佳之 Contact III 接觸窗口形式之元件，其 Air/Al (1,0) 模態值約為 161%，而 Air/Al (1,1) 模態值約為 129%。由此結果也可說明，製作二維次波長孔洞陣列後之異常穿透現象的確能貢獻及反映在元件之光電轉換效率上，由此 Normalized EQE 結果亦可與 T.W. Ebbesen 等人在

Nature[6]所提出之穿透光能量大於有效孔洞面積比之效果相呼應。

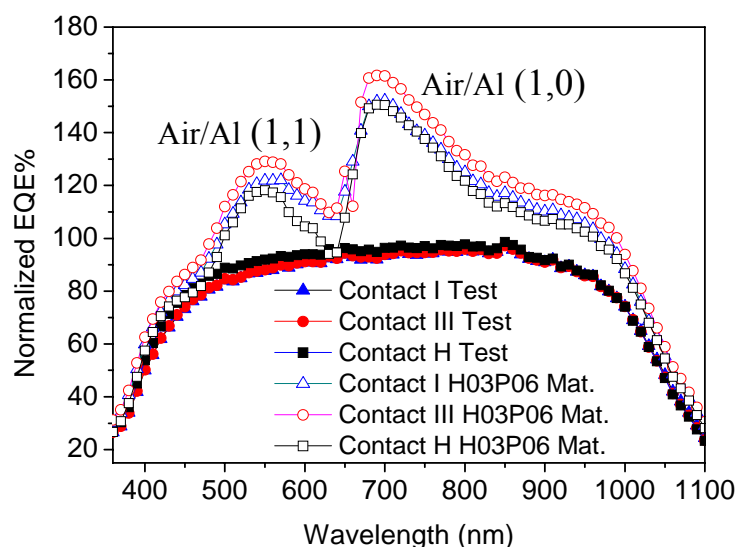


圖 4-12 具指狀電極，計算外部量子效率所對面積歸一化之 EQE 圖譜

經由本小節之實驗結果可知，利用接觸窗口之調整，並配合二維次波長孔洞陣列伴隨異常穿透現象，以增加元件在接收每個波段之光產生載子後收集之效果的想法，將有助於太陽能電池整體元件光電轉換效率之提升。在此部分因實驗之元件條件，金屬指狀電極佔整體元件 80%，故在此部分之 EQE 值會較實際太陽能電池比例 15%時低，如圖 5-9 所示。

4-3 金屬電極上孔洞陣列形式之影響

4-3.1 設計金屬孔洞陣列形式之動機

由前幾節之討論可以發現，在金屬電極上製作二維次波長孔洞陣列所產生之表面電漿效應，對於元件整體效率之幫助非常明顯，但所用孔洞陣列之週期大小及排列形式仍是未經過最佳化之設計的。若針對太陽光 AM1.5 之光譜設計孔洞陣列之各種參數，將可以利用金屬電極上表面電漿現象之效果，達到有效收集入射光損耗在金屬電極上之光能，及選擇異常穿透現象之入射光波段之效果，有效

於 P-N 接面產生載子，增進元件光電轉換效率之能力。

4-3.2 不同金屬孔洞陣列形式之光學模擬

此小節將利用 RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis)及 3D-FDTD (Three dimensional finite-difference time-domain)模擬軟體，對矽基板吸收之中心波，即太陽光 AM1.5 光譜中波段之分布(400nm~900nm)設計可以產生表面電漿現象之孔洞陣列形式，其中以 H03P06 及 H04P08 系列為最適合設計於此波段分布之週期性孔洞陣列，在此將分別模擬 H03P06 及 H04P08 矩陣型(Mat.)及最密堆積型(Hex.)之結構，模擬之元件結構如圖 4-13 所示。

在此結構中最上層及孔洞為空氣(Air)，鋁膜(Al)之厚度設定為 100nm，二氧化矽(Oxide)之厚度設定為 100nm，基板設定為矽(Si)，孔洞與週期之比值皆設定為 1:2，圖 4-14(a)(b)為 H03P06 Mat. 和 H03P06 Hex.及 H04P08 Mat.和 H04P08 Hex.之反射及穿透模擬光譜。

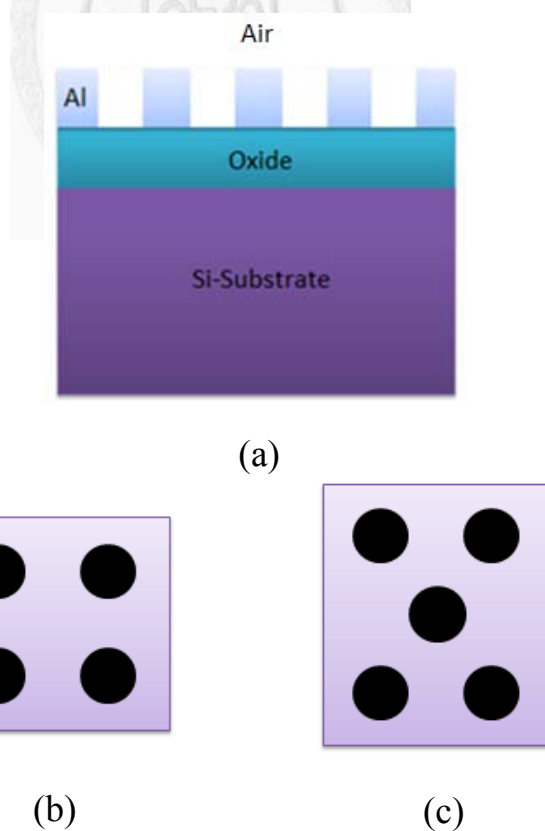
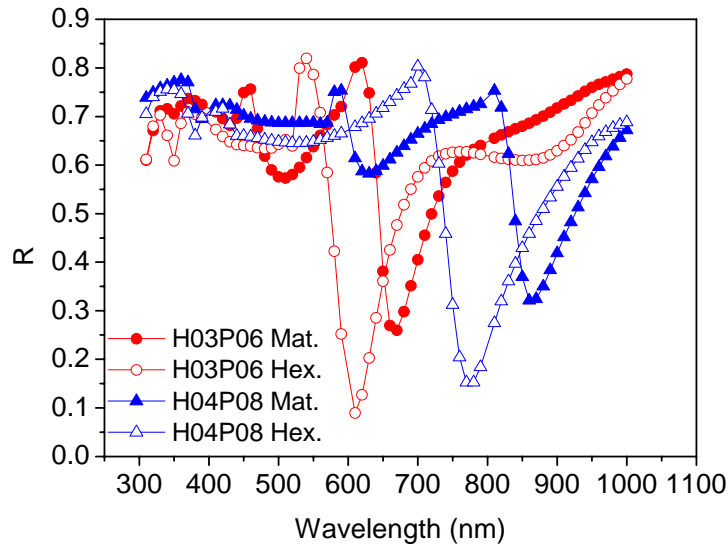
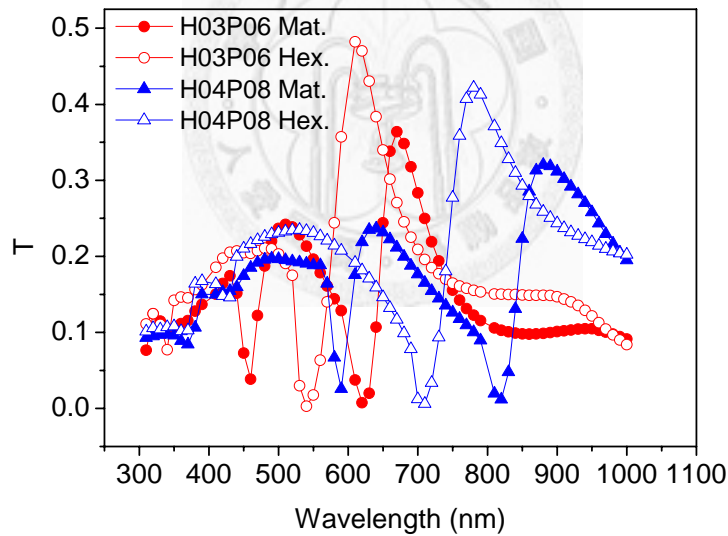


圖 4-13 元件利用 RCWA 模擬設計之示意圖(a)結構剖面圖(b)矩陣型

Mat. 上視圖(c)最密堆積型 Hex.上視圖



(a)



(b)

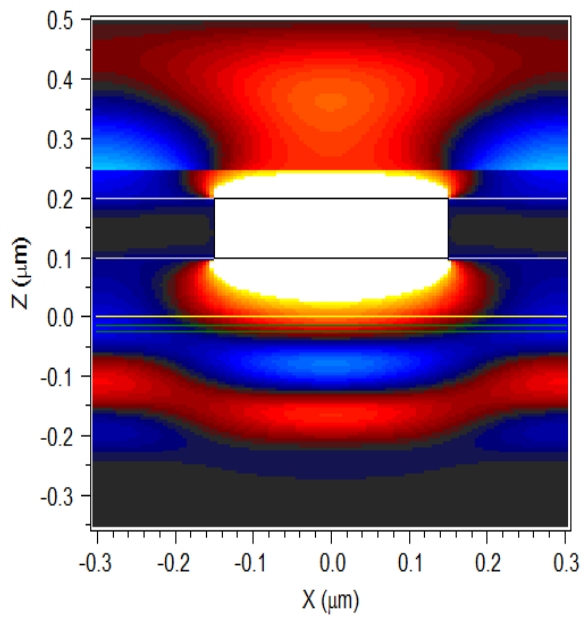
圖 4-14 (a)以 RCWA 模擬各孔洞陣列結構之反射光譜(b)以 RCWA 模擬各孔洞陣列結構之穿透光譜

由圖中可以觀察出反射光譜中波谷之部分即為穿透光譜中之波峰部分，也就是異常穿透現象將導致反射率下降，此位置就為表面電漿共振發生之波段，在這

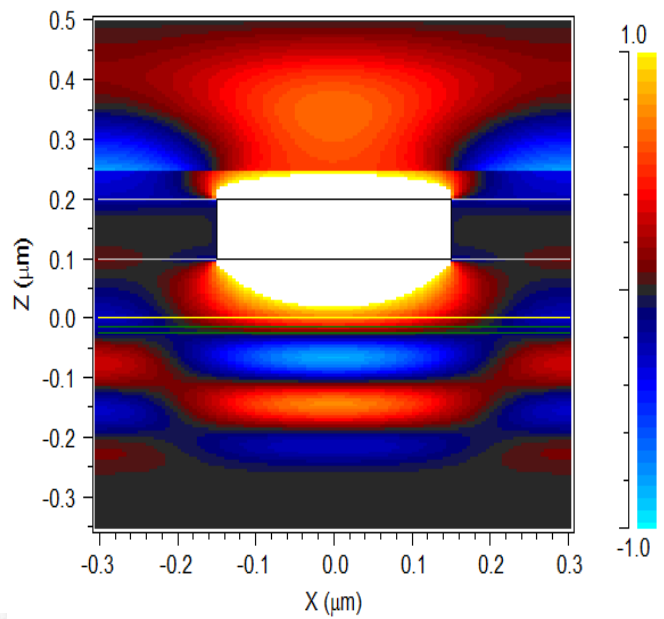
兩種孔洞結構下，於不同模態產生之共振波段整理於表 4-3。不論是 H03P06 或 H04P08 系列，矩陣型與最密堆積型間存在著空氣與金屬介面的(1,0)波峰位置之差異，如 H03P06 Mat.(1,0)模態波峰位置在 670nm 而 H03P06 Hex.(1,0)模態波峰位置在 610nm，H04P08 Mat.(1,0)模態波峰位置在 880nm 而 H04P08 Hex.(1,0)模態波峰位置在 780nm。造成不同波峰位置的原因，來自於不同排列型式的孔洞陣列，其倒晶格向量不同，所增加結構波向量將有所差異，使表面電漿空氣與金屬介面之(1,0)模態發生的波段位置不同。以穿透強度來看，最密堆積形式之排列(Hex.)之空氣與金屬介面的(1,0)表面電漿共振模態，具有最大的穿透峰值，對 H03P06 Hex.而言穿透值可達 48%，對 H04P08 Hex.而言穿透值可達 42%，且有較窄之半高波寬(FHWM)，對於此結果之差異，T.W. Ebbesen 等人於 2008 年提到 [19]，在對面積因素做修正之後，週期性金屬孔洞結構在相同週期的孔洞間相鄰數越多，其對應的異常穿透模態穿透強度越強，即越多的表面電漿波，貢獻在相同週期的異常穿透模態上，越能使表面電漿現象明顯且異常穿透強度增強，類似的理論與實驗結果，在許多的文獻中也記載到[43-45]。

表 4-3 不同孔洞結構下其空氣與鋁膜各模態波段對照表

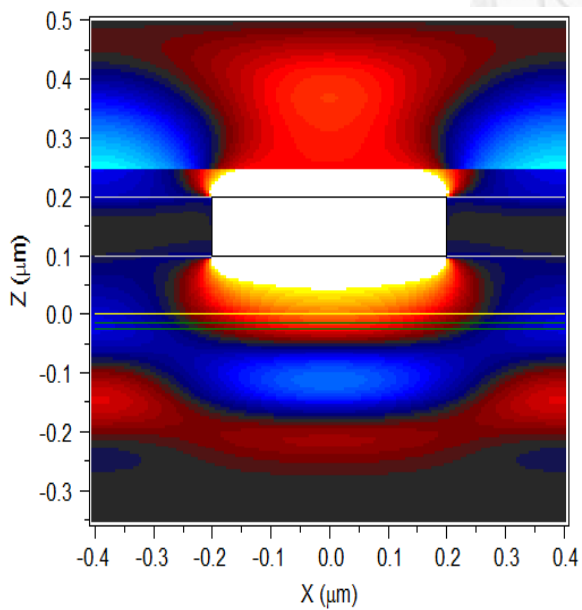
	H03P06 Mat.	H03P06 Hex.	H04P08 Mat.	H04P08 Hex.
Air/Al(1,0)	670nm	610nm	880nm	780nm
Air/Al (1,1)	510nm	460nm	640nm	520nm
Air/Al (2,0)	430nm		490nm	



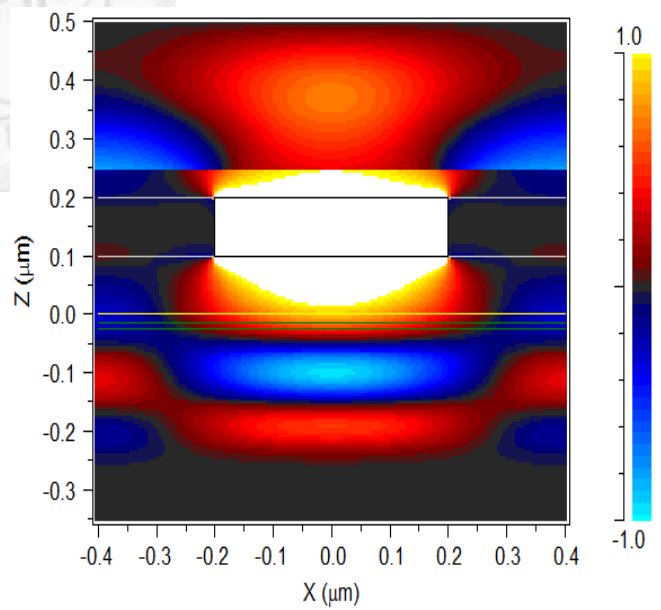
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-15 使用 FDTD 在各結構之(1,0)模態時矩陣型及最密堆積型之能量模擬圖

(a)H03P06 Mat.(b)H03P06 Hex.(c)H04P08 Mat.(d)H04P08 Hex. 色彩越亮代表強

度越強

接下來將用 3D-FDTD 針對各結構具有較高穿透值之空氣與金屬介面 Air/Al(1,0) 模態之波段，進行光源入射至金屬二維次波長孔洞陣列時之模擬，如圖 4-15 所示。由光場能量分佈圖，圖中色彩越亮之區域為能量較強之區域，可看出孔洞陣列形式為最密堆積型 H03P06 Hex. 及 H04P08 Hex. 時，當光在金屬與空氣介面間產生表面電漿共振效應後，誘發異常穿透後達到矽基板之光能量較矩陣型大，表示將於元件 P-N 接面處會有較大之光電流產生。

由 RCWA 及 3D-FDTD 之模擬對照可知，製作最密堆積型之孔洞陣列於實際元件之電極上，將會比利用矩陣型好，其中又以 H04P08 Hex. 之結構具有高之穿透強度且在近紅外光的空氣與金屬介面 Air/Al(1,0) 模態，位於 780nm 波段之波峰具較廣的半高波寬，預計將是在實際元件中具有較好性能之條件。

4-3.3 不同金屬孔洞陣列形式元件電性量測

由上述模擬之結果，利用最密堆積形式之孔洞陣列可以提高表面電漿共振之異常穿透現象，針對太陽光 AM1.5 光譜及矽基板吸收之波段應用於太陽能電池電極上。在此實驗部分將分成兩個部分討論，(a) 在指狀電極上之金屬製作孔洞陣列，在接近一般太陽能電池設計情況下，探討製作孔洞陣列後之元件效率及其外部量子效率之增益情形。(b) 指狀電極與製作孔洞陣列之電性關係，在此將利用單純在金屬上製作孔洞陣列，分析金屬電極製作孔洞陣列前後之電性關係。

4-3.3.1 在指狀金屬電極之上製作孔洞陣列之元件電性量測

在 4-2 中利用光學模擬之方式討論了，由孔洞陣列之表面電漿現象所貢獻之光之異常穿透，且比較出 H04P08 Hex. 之結構會有最佳之穿透量產生，在此部分將用先前之討論結果，應用於接近真實太陽能電池狀態之元件，觀察所能提升元件效率之效果。實驗設計之孔洞陣列形式，如圖 4-16 所示，有完全沒有孔洞陣

列只有金屬指狀電極之 Test，還有金屬指狀電極上製作孔洞陣列之 H03P06 Mat. 及 H03P06 Mat.，H04P08 Mat.及 H04P08 Hex.。量測部分，與前一小節所量測之項目相同，將做元件之暗電流，照光後之光電流密度曲線圖，及外部量子效率量測，以比較模擬之設計與實際元件性能之差異。

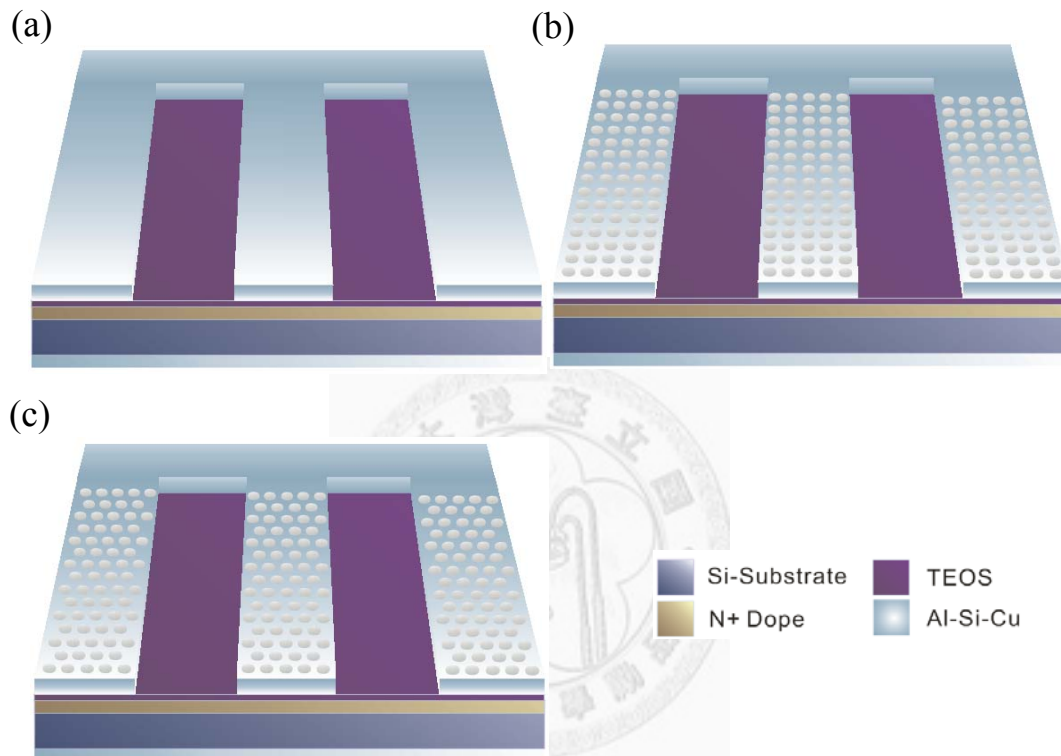


圖 4-16 在金屬電極上製作孔洞陣列之元件(a)Test(b)矩陣形孔洞陣列(c)最密堆積形孔洞陣列

由元件之暗電流 I-V 曲線圖，圖 4-17，可以確定此五種結構之元件具有相同起始標準之電性。照光後之 J-V 曲線如圖 4-18 所示，由於孔洞蝕刻後可能直徑大小不一，所以改由電流密度之方式呈現光電流曲線，可以發現 H04P08 系列以最密堆積形式具有最大之光電流密度，同樣之情形出現在 H03P06 系列，而矩陣形式之陣列都比最密堆積型之電流密度小。H04P08 Hex.與 H03P06 Hex.相比，則 H04P08 Hex.最大。又由模擬之穿透光譜及光電流密度曲線比較可以得知，第一，矩陣型與最密堆積型之陣列形式比較可發現以最密堆積型較好，表示具有較

高穿透量之結構對元件光電流之增益使有幫助的。第二，雖然 H03P06 Hex. 具有在太陽光分部強度最強區域 610nm 的空氣與金屬介面 Air/Al(1,0) 模態，比 H04P08 Hex. Air/Al(1,1) 模態之穿透高，但其穿透波段(圖 4-14(b)) 的分布卻不像 H04P08 Hex. 寬廣，而 H03P06 Mat. 及 H04P08 Mat. 不論是穿透值或波之分布都不如 H04P08 Hex. 及 H03P06 Hex.，所以兩者的電流密度較小。第三，從模擬的穿透頻譜可以觀察出 H04P08 Hex. 在太陽光 AM1.5 光譜最強之波段 500nm~600nm 仍有具表面電漿貢獻之空氣與金屬之 Air/Al(1,1) 模態，且在近紅外光部分之 Air/Al(1,0) 模態有較其他結構大之穿透值，再與光電流密度曲線比對，可推斷增加近紅外光之穿透量將有助於元件光電流之提升。此部分討論可歸納出一結論，儘管最密堆積形式之孔洞陣列具有較高之穿透，但若其能具有較寬之半高波寬，將能提升較寬波段的穿透量，增加在太陽光下元件之光電流。

以此實驗所得之結果將各元件電性及效率比較表整理於表 4-4 中。最後可以說明將結構設計在太陽光譜中強度最強波段之 H03P06 Hex. 結構，不一定有提高最大光電流產生之量，同時增加其他波段之增益將更有效提升元件效率。

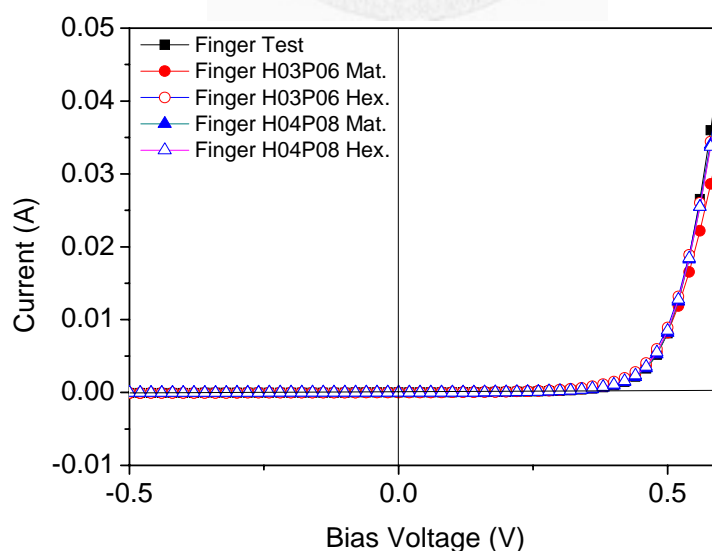


圖 4-17 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件暗電流曲線

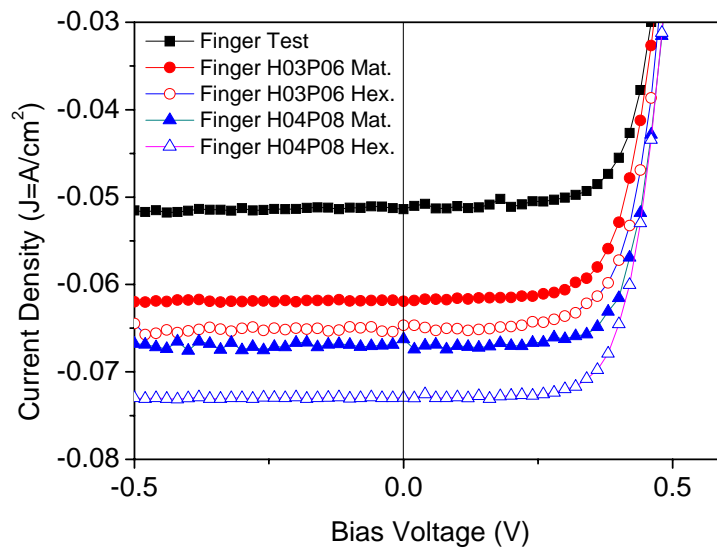


圖 4-18 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件光電流密度曲線

表 4-4 指狀電極上製作各孔洞陣列元件電性及效率比較表

	Test	H03P06 Mat.	H03P06 Hex.	H04P08 Mat.	H04P08 Hex.
Voc(V)	0.49	0.52	0.51	0.52	0.52
Isc(mA)	12.33	29.7	24.9	28.2	35.2
FF(%)	70.76	66.58	69.22	71.56	68.02
Jsc(mA/cm ²)	51.4	62	64.7	66.25	73
η (%)	3.56	8.53	7.29	8.7	10.32
$J_{\text{Hole}} / J_{\text{Test}}$		1.4	1.67	1.64	1.84

由表中之電流密度增益比可以得知，H03P06 及 H04P08 系列都是以最密堆

積型有較高之增益，其中又以 H04P08 Hex. 結構具有最大之比值 1.84，且其元件效率可達 10.32%。再由圖 4-19 Normalized EQE 圖譜之觀察，其表面電漿共振產生之波段大致符合由模擬出來之結果。

在此之實驗及分析之結論，製作二維次波長孔洞陣列於指狀金屬電極上不但能增加元件光電轉換效率，還可藉由孔洞形式之調變找出提升效率之最佳結構，不只要表面電漿共振現象產生之穿透量大，其半高波寬亦要寬廣，若能增加近紅外光之穿透效果更能增加元件之效率。

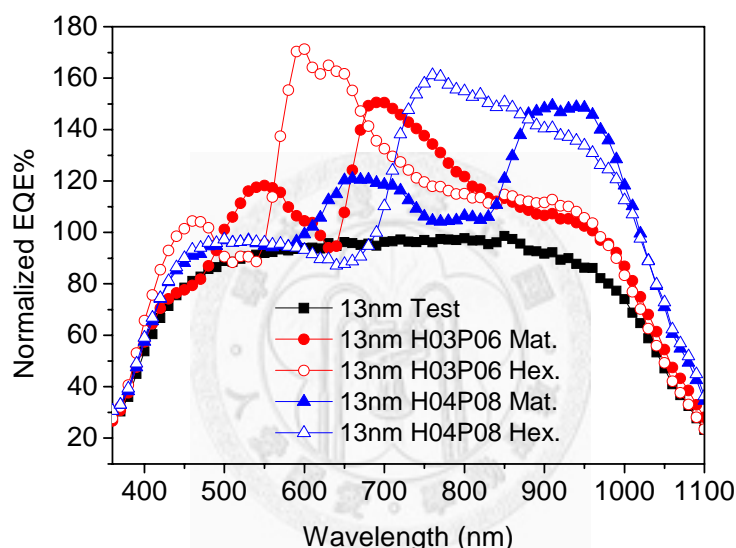


圖 4-19 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件對有效吸光面積歸一化後外部量子效率圖譜

4-3.3.2 單純金屬電極與製作孔洞陣列之電性關係

此部分之實驗是為了證明直接在電極上製作次波長孔洞陣列對元件效率是有加成之作用。在此實驗參數為使用 13nm P-N 接面深度之元件，沉積上 Al-Si-Cu 金屬電極後，不做指狀電極之金屬蝕刻，直接在原本欲製作之電極部分製作孔洞陣列之結構。觀察只有孔洞陣列時之，與在指狀電極上製作孔洞陣列時之結果作比較，如圖 4-20 所示。實驗設計之孔洞陣列形式，有完全沒有做孔洞陣列只有

金屬之 Test，及製作孔洞陣列之 H03P06 Mat.，H04P08 Mat.與 H04P08 Hex.。

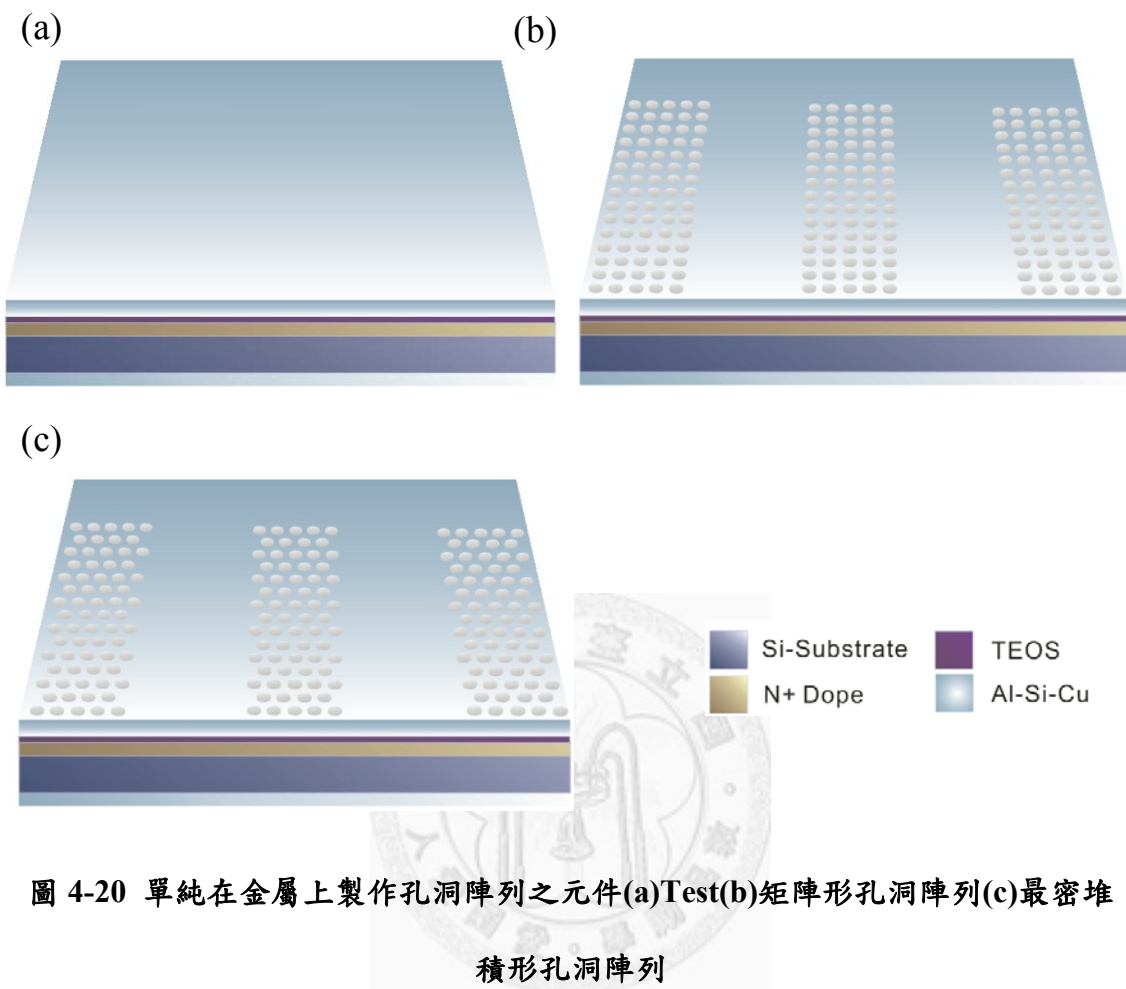


圖 4-20 單純在金屬上製作孔洞陣列之元件(a)Test(b)矩陣形孔洞陣列(c)最密堆積形孔洞陣列

由 EQE 圖譜，圖 4-21，可觀察出對於沒有做任何結構之元件(W/O Finger Test)，因為沒有任何光進入元件光吸收區所以 EQE 值為零，而做了孔洞陣列各結構之表面電漿共振波段都與模擬相符合，所提供轉換效率之量最高可達 45%，代表單純製作孔洞陣列即可為元件提供額外之光電轉換效率。將此 EQE 值與有製作指狀電極之 Test 元件之 EQE 相加，如圖 4-22 所示，可以發現與製作指狀電極在上面作孔洞陣列之 EQE 圖譜(圖 4-23)的值相近，這代表金屬電極上次波長孔洞陣列之製作，對於一般太陽能電池而言可以具有直接增加其光電轉換效率之作用。

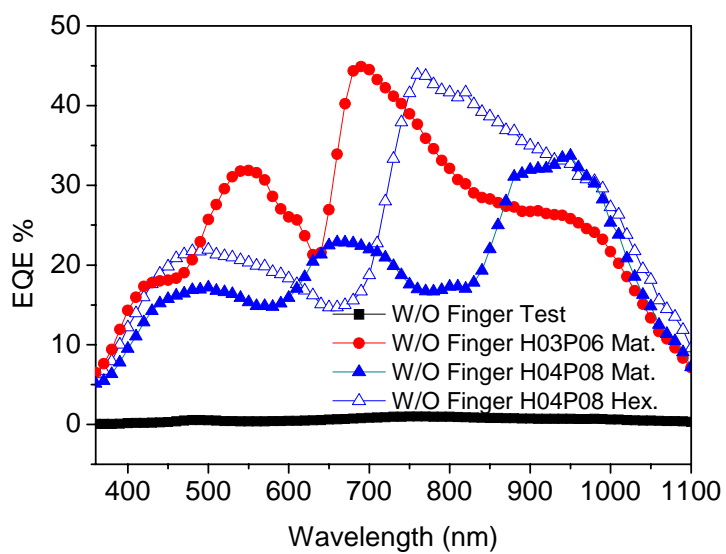


圖 4-21 單純於電極區域(不製作指狀電極時)製作孔洞陣列元件之 EQE 圖譜

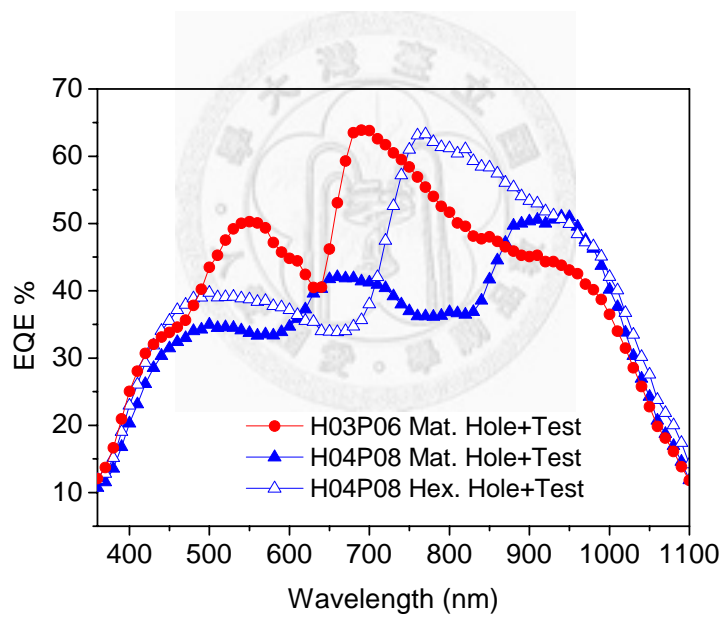


圖 4-22 完整具孔洞陣列於指狀電極之元件 EQE 圖譜

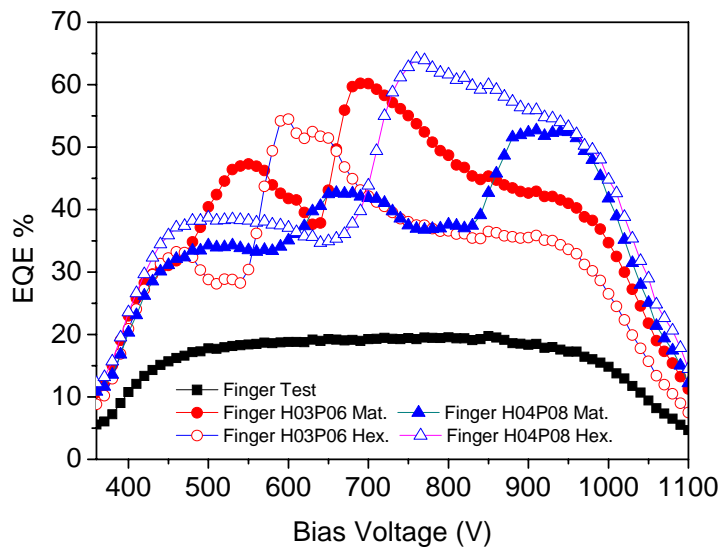


圖 4-23 指狀電極上製作各孔洞陣列之元件外部量子效率圖譜

此部分同樣針對有效收光面積做 EQE 之歸一化，不製作指狀電極時之元件面積定義如圖 4-24 所示，計算方式與 4-4.4 式相同。其 Normalized EQE 圖譜如圖 4-25 所示，不同孔洞陣列之結構，皆對應到其表面電漿共振模態，如圖 4-12 之 RCWA 模擬結果。在各結構的 Air/AI(1,0) 模態，其值皆大於 200%，與圖 4-17 之差異在於有無指狀電極之製作，具有指狀電極之元件，其有效收光面積有一部分由金屬指狀電極間之吸光區所貢獻，不是直接由次波長孔洞所提供。由不製做指狀電極部分之結果，更符合 T.W. Ebbesen 等人所提出之穿透光能量大於有效孔洞面積比之效果[6]。

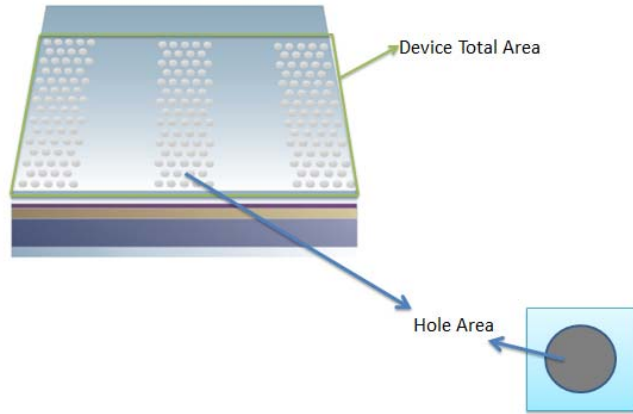


圖 4-24 單純於電極區域(不製作指狀電極時), 計算外部量子效率對面積歸一化之有效吸光面積定義圖

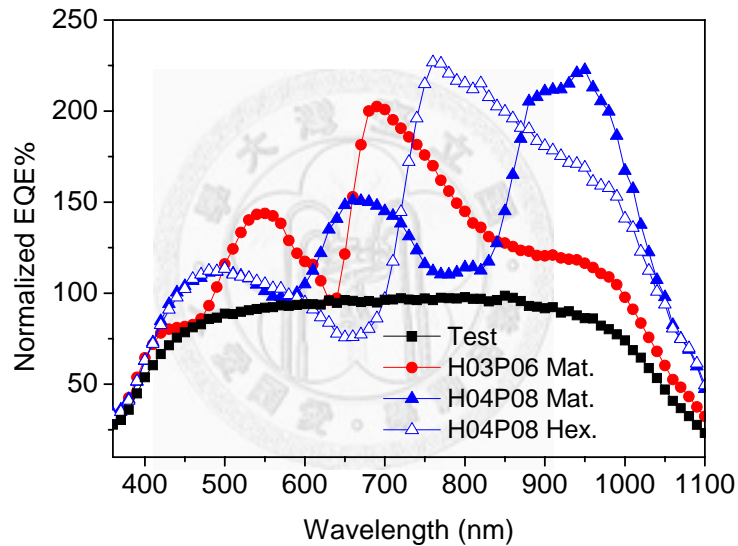


圖 4-25 不具指狀電極上製作各孔洞陣列之元件對有效吸光面積歸一化後外部量子效率圖譜

在此小節之結論, 經由模擬之結果, 設計適用於太陽光 AM1.5 光譜之金屬孔洞陣列於實際太陽能電池元件之電極上, 以增加其光電轉換效率之效果非常顯著且為直接加成之效果, 經由孔洞陣列之最佳化可以得知最密堆積型之孔洞陣列有較矩陣型高之轉換效率, 其中又以 H04P08 之最密堆積陣列較佳。以光電流密度比與由 Normalized EQE 之結果顯示之有效孔徑比可知, 利用二維次波長孔洞

陣列產生之表面電漿共振效應，可以使電極區域被遮擋損失之光能，能作有效之補償作用，使電極不只是只能當作電荷傳導之媒介，更能有效汲取光能有效產生載子，增加太陽能電池之效率。

4-4 不同 P-N 接面深淺之影響

4-4.1 不同 P-N 接面深淺設計之動機

因光之強度在行進過程中是以指數形式衰減的，而且矽在可見光頻譜中，不像二氧化矽或者氮化矽其消光係數幾乎為零，因此光入射至矽時會被吸收，導致到達 P-N 接面時，已不像一開始入射到矽基板時的強度。藉著將 P-N 接面深度調淺，使得光一入射到矽表面就被吸收，讓太陽能元件能有效吸收入射光[46-47]產生載子，藉此有效引導出其產生的電流。也將深入探討若金屬電極上製作二維次波長孔洞陣列時，淺接面造成設計元件電性之影響。

4-4.2 P-N 接面深度及濃度計算方式

要計算 P-N 接面之深度及摻雜後之濃度，先要知道使用之晶圓種類及參數，還有佈植時使用之各個參數。本實驗所用到之晶圓種類為 P 型，電阻(Resistivity)為 15-25Ω-cm，取平均值 $\rho=17\Omega\text{-cm}$ ，電洞遷移率 μ_p 為 500 (cm²/V-s)，q 為一個電子的電荷量，以這些參數利用以下算法來計算 P 型基板原始摻雜濃度：

$$\rho = \frac{1}{pq\mu_p} \quad , \quad 17 = \frac{1}{p \times 1.6 \times 10^{-19} \times 500}$$
$$p = 7.35 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

計算出 P 型矽基板摻雜濃度，是為了決定利用離子佈植機所需用到摻雜離子之濃度，因為把原來 P 型改值成 N 型半導體摻雜的濃度至少要比矽基板濃度大 100 倍以上，使接面形成 N⁺P 介面。所以算出基板濃度後還需要把這個濃度轉成離

子佈植所使用的劑量，其換算公式如下：

$$x(cm^{-3}) = \frac{y(cm^{-2})}{\sqrt{2\pi} \times (L-S)} \quad (4-2.1)$$

式中 x 是離子佈植後所要的摻雜濃度，Longitudinal Stragglng (L-S)是離子佈植打到矽基板內後的投影範圍(Projected Range)， y 則是我們所求離子佈植使用之劑量。(L-S)是由離子佈植所用的能量決定，會有這個值是因為決定一個離子佈植的能量和劑量後，打到基板在垂直方向位置並不是固定在同一個水平面，而濃度分布與其分佈深度呈現一個高斯分佈，如圖4-26，所以設計P-N界面深度時除了能量外還要考慮離子投影射程的範圍。

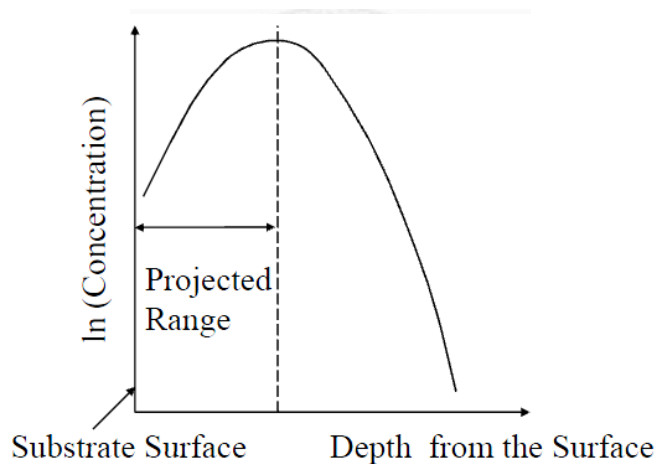


圖4-26 離子佈植時離子投影範圍[48]

以佈植後 P-N 界面 $0.1\mu\text{m}$ 的深度為例，因要把P-type改質成N-type形成N+P界面，其離子佈植摻雜量至少要大於基板濃度的100倍，所以在等式左邊會乘上100，而為了讓晶圓表面到深度 $0.1\mu\text{m}$ 的範圍內都能改成N型，接著做兩次離子佈植，如圖4-27，因為一次佈植的投影射程範圍無法涵蓋晶圓表面到深度 $0.1\mu\text{m}$ 整個區域，必須分兩次佈植再配合退火才能達到所需之要求，所以在換算濃度時要乘上0.5。

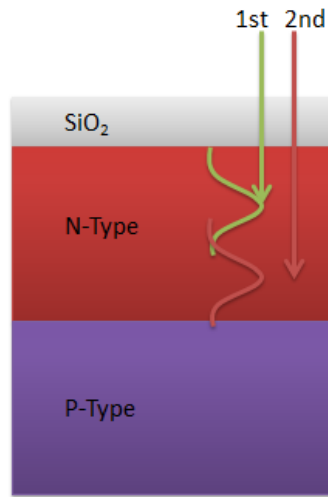


圖4-27 做兩次離子佈植後之濃度分布圖

第一次佈植能量36KeV所計算之劑量

$$\text{Projected Range} = 490 \text{ \AA}$$

$$\text{Longitudinal Stragglng(L-S)} = 202 \text{ \AA}$$

$$x(\text{cm}^{-3}) = \frac{y(\text{cm}^{-2})}{\sqrt{2\pi} \times (L - S)}$$

$$0.5 \times 7.35 \times 10^{14} \times 100 = \frac{y}{\sqrt{2} \times 3.14 \times 202 \times 10^{-8}}$$

$$y = 1.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

第二次佈植能量80KeV所計算之劑量

$$\text{Projected Range} = 1067 \text{ \AA}$$

$$\text{Longitudinal Stragglng(L-S)} = 387 \text{ \AA}$$

$$0.5 \times 7.35 \times 10^{14} \times 100 = \frac{y}{\sqrt{2} \times 3.14 \times 387 \times 10^{-8}}$$

$$y = 3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

4-4.3 不同 P-N 接面深淺設計之電性量測結果

在此部分實驗所使用之製程參數為使用不同能量及濃度之離子佈植參數，接著在矽基板上沉積200nm的二氧化矽(TEOS Oxide)，開完接觸窗口後沉積厚度100nm的Al-Si-Cu金屬電極，最後再把指狀電極的形狀蝕刻出來，此部分電極面積佔所有元件80%，最後沉積背電極及熱退火。

因已有文獻提到利用淺且混合砷及磷佈植方式之P-N接面能有較好之光電轉換效率[42]，所以在此將討論在砷及磷混合佈植之情況下，P-N接面之最佳設計之範圍及其有效吸收入射之太陽光產生光電流之差異。表4-5為此實驗所調整離子佈植之參數，可以得知P-N接面之深度。

表4-5離子佈植使用之參數及P-N 接面深度

試片編號	佈植能量(KeV) As/P	佈植濃度(/cm ²) As/P	未退火前 接面深度(nm)
1	50/26	5E15/5E15	28
2	26/15	5E15/5E15	13
3	14/9	5E15/5E15	7

實驗之設定中 Test 之元件較符合實際太陽能電池之狀態，故以接觸窗口之結果可知，以 Contact H 之 Test 元件具有較高之效率，故在此將以 Contact H 之接觸窗口形式討論不同 P-N 接面深度對元件效率造成之影響。元件暗電流如圖 4-28 所示，三個元件之暗電流曲線呈現標準之二極體特性且幾乎重疊在一起，此表示對於退火及電極接觸晶片時之製程較均勻，照射模擬太陽光 AM1.5 光譜之光源後之光電流曲線如圖 4-29，可以看出三者之光電流差距並不大，都在 12.5mA 左右。

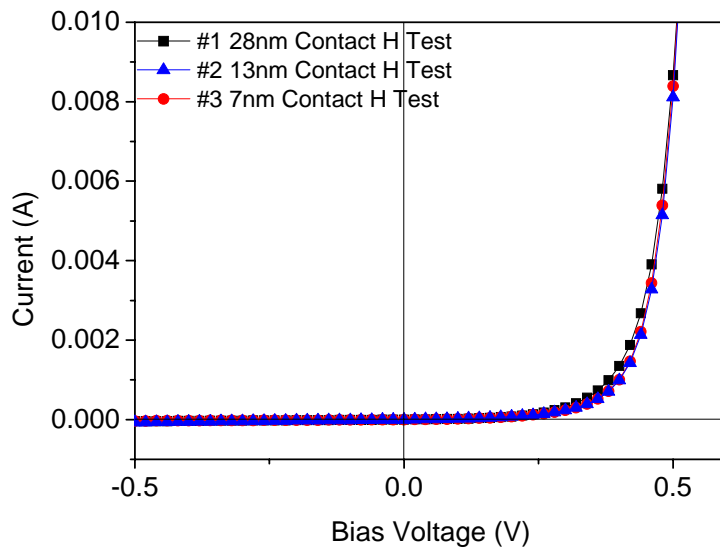


圖 4-28 不同 P-N 接面深度元件之暗電流曲線比較

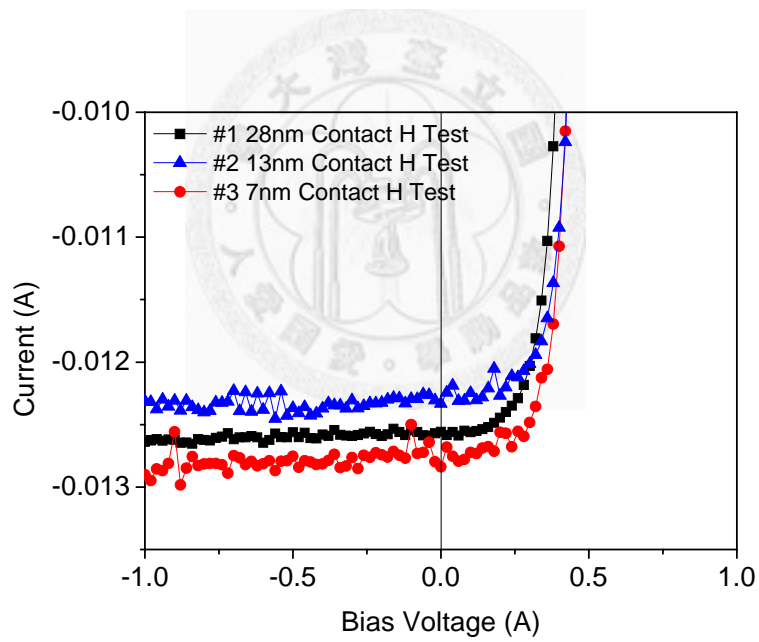


圖 4-29 不同 P-N 接面深度元件照光後電流曲線比較

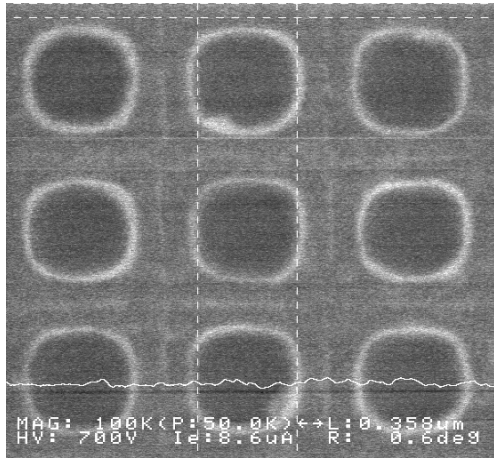
表 4-6 不同接面深度元件電性及效率比較表

	28nm Test	13nm Test	7nm Test
Voc(V)	0.48	0.49	0.5
Isc(mA)	12.56	12.33	12.8
FF(%)	66.4	70.76	72.96
η (%)	3.33	3.56	3.88

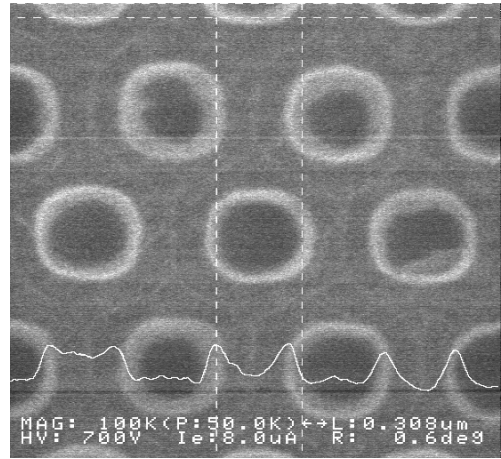
4-4.4 金屬電極上製作孔洞陣列後對不同 P-N 接面深淺電性之影響

4-4.3 小節所討論的結果，是單純針對元件上之金屬電極未製作任何次波長奈米孔洞陣列，只有指狀電極的狀態之分析，其光電轉換之貢獻僅在於電極間裸露之矽基板之吸光區域。在此部分將討論，當電極上製作不同週期結構之孔洞陣列後，是否對於不同 P-N 接面深度之元件之光電性質造成影響。

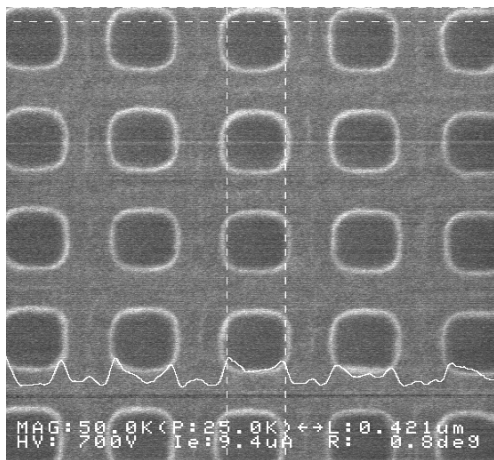
此部分實驗將使用之元件條件為，接觸窗口為 Contact H 之形式，金屬電極佔整體元件面積 80%，且在金屬電極上製作 H03P06 Mat.、H04P08 Mat. H05P10 Mat. 及 H02P04 Hex.、H03P06 Hex.、H04P08 Hex.形式之孔洞陣列，加入 H05P10 Mat.之設計是想要了解，在元件真正運作時，大孔洞大週期是否會有較其他結構好之效果。圖 4-30 為各結構製作完成後之 SEM 圖，而 P-N 接面摻雜深度分別為 28nm、13nm 及 7nm 之元件。



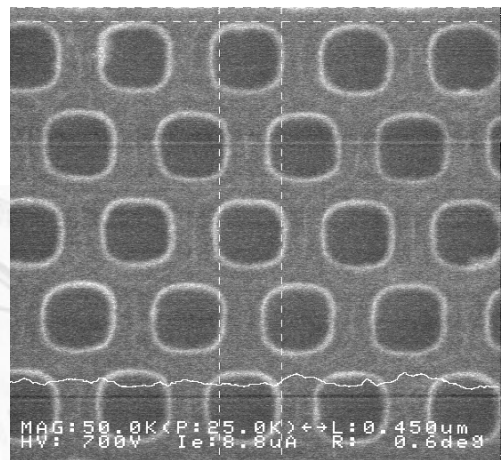
(a)



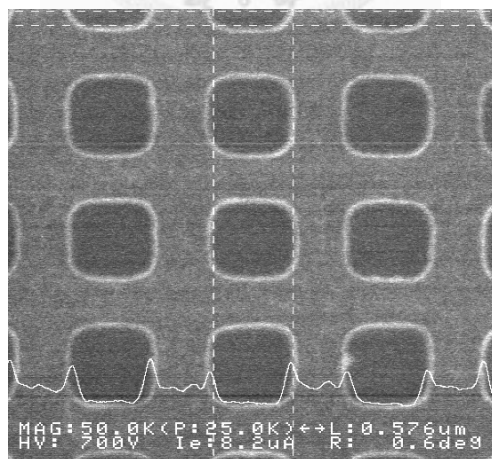
(b)



(c)



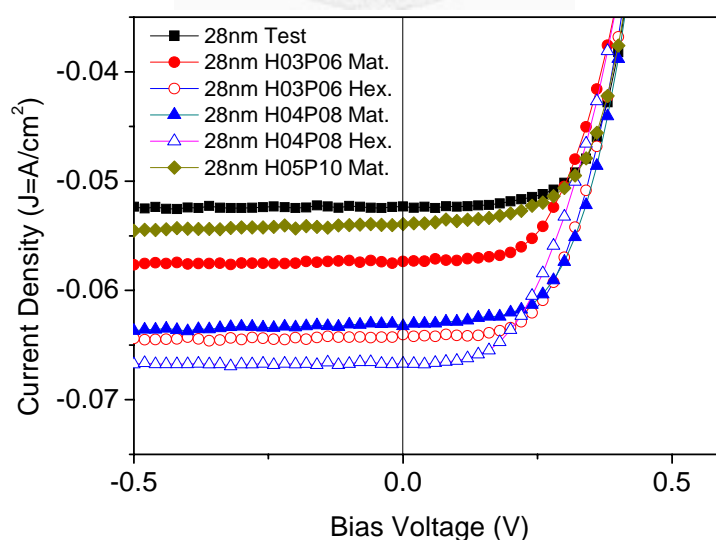
(d)



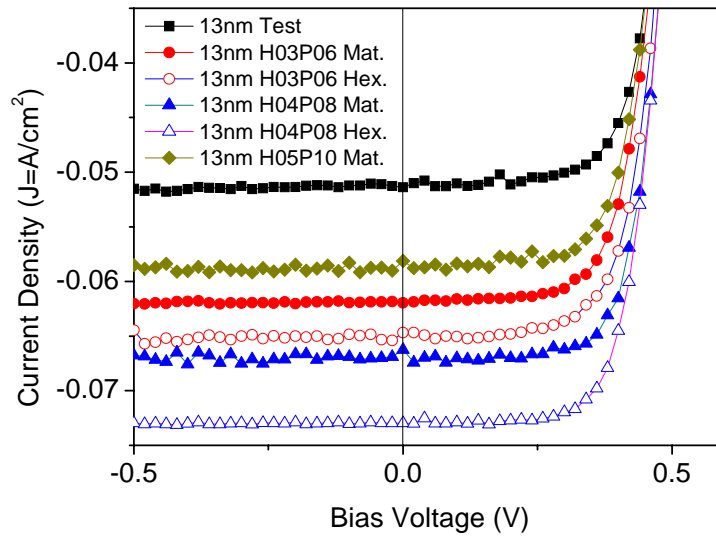
(e)

圖 4-30 為各元件上各孔洞陣列之 SEM 圖 (a)H03P06 Mat. , (b)H03P06 Hex. , (c)H04P08 Mat. , (d)H04P08 Hex. , (e)H05P10 Mat.

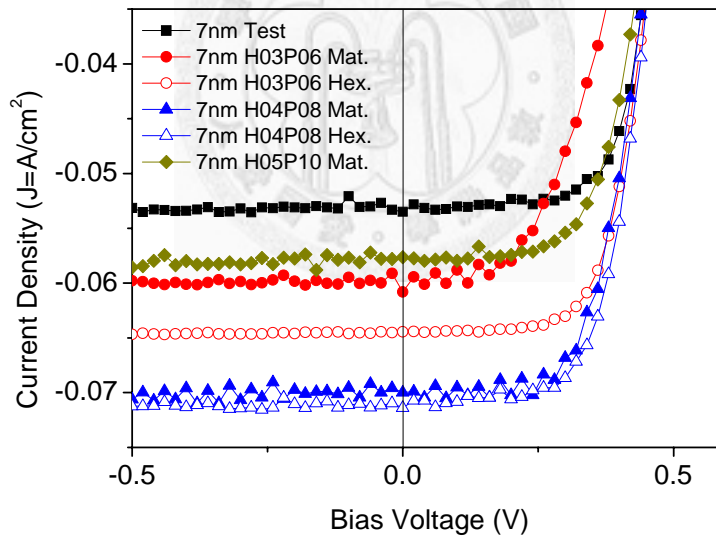
首先為 28nm 深之 P-N 接面，圖 4-31(a)為其在照射模擬太陽光之光源後之 J-V Curve，圖中可以發現當孔洞陣列之週期大小越大時，其電流密度也隨之提高，以 H04P08 Hex.之孔洞陣列形式所產生之光電流密度最大，到 H05P10 Mat.時電流因其異常穿透波段接近矽的非吸收區域，所以電流密度值將會降低，這表示對於相同接面深度之元件下，其孔洞陣列設計之參數有一最佳值 H04P08 Hex.，在此結構下元件將有最大之電流密度增益，跟 Test 元件之光電流比較增加了約 1.54 倍，與前小節所得之結果對比，不論是在何種 P-N 接面之深度，於 H03P06 或 H04P08 之形式下製作最密堆積之孔洞陣列都有較大之電流密度，而 H04P08 Hex. 因其表面電漿共振效應引發之空氣與金屬介面 Air/AI(1,0)及 Air/AI(1,1)模態之異常穿透現象產生之波峰較寬，加上在近紅外光之 Air/AI(1,0)模態高之穿透量，造成較大之光電流增益。而由 P-N 接面深度為 13nm 圖 4-31(b)及 7nm 圖 4-31(c)之元件亦可觀察出此趨勢，P-N 接面深度 13nm 之元件光電流增益約有 1.84 倍，7nm 約有 1.8 倍，三個不同接面深度，元件為 H04P08 Hex.之光電流曲線比較如圖 4-32 所示。



(a)



(b)



(c)

圖 4-31 為各接面深度元件，金屬電極上製作不同孔洞陣列光電流密度曲線比較圖，(a)28nm，(b)13nm，(c)7nm

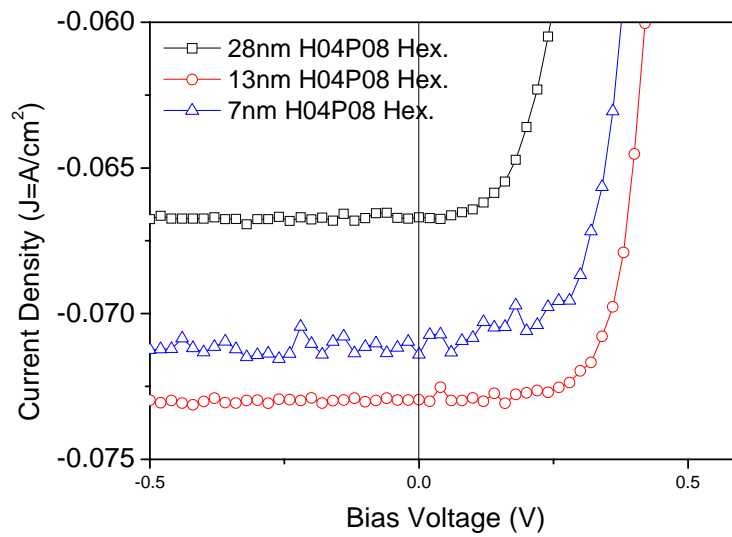


圖 4-32 同為 H04P08 Hex.之孔洞結構對不同接面深度之光電流密度曲線圖

將接面深度為 28nm 及 7nm 之電性及效率量測結果整理於表 4-7 及表 4-8 中，在矽基板吸收之中心波段區域設計之結構也就是 H03P06 及 H04P08 系列，同樣是以 H04P08 Hex.之結構具有最大之效率及光電流密度比。對於 H05P10 Mat.而言，表面電漿現象接近矽吸收區邊緣波段 1000nm，異常穿透現象對光電流之貢獻就被抑制，但因為在矽吸收區尚有 Air/AI(1,1)及 Air/AI (2,0)之高階模存在，且其孔洞直徑為 500nm，小於此波段之入射光可以穿越過金屬孔洞到達矽基板，所以其效率在接面深度為 28nm 元件中仍有 6.29%，7nm 有 6.93%，H05P10 Mat.之穿透模擬光譜如圖 4-33 所示。所有元件之結果可以看出，單純以 P-N 接面深度比起來以 13nm 深之接面有最好之電性，而在 13nm 接面深度之各孔洞陣列之元件比較中以 H04P08 Hex.具有最好之效率。

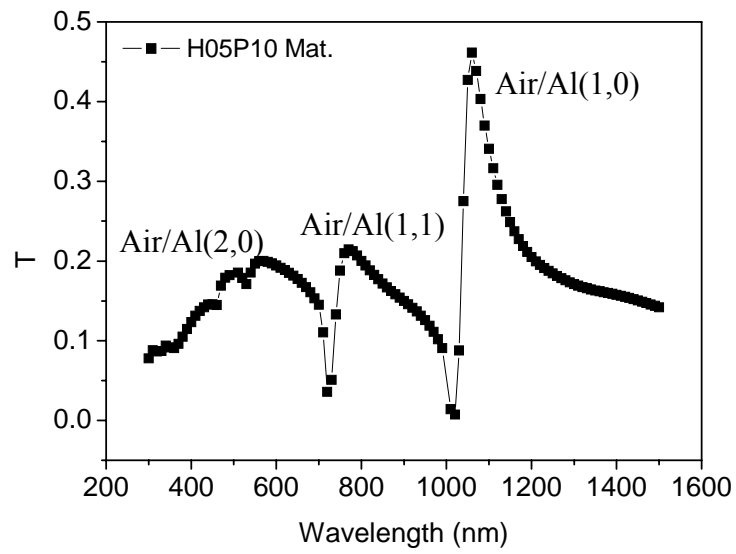


圖 4-33 H05P10 Mat.之 RCWA 模擬穿透頻譜

表 4-7 接面深度為 28nm 之元件電性及效率量測結果

28nm	Test	H03P06 Mat.	H03P06 Hex.	H04P08 Mat.	H04P08 Hex.	H05P10 Mat.
Voc(V)	0.48	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
Isc(mA)	12.6	27.5	24.6	27	32	24.9
Jsc(mA/cm ²)	52.3	57.3	64	63.24	66.7	54
FF(%)	66.4	54.63	55.35	57.23	49.12	62.14
η (%)	3.33	6.10	5.53	6.28	6.39	6.29
$J_{\text{Hole}}/J_{\text{Test}}$		1.18	1.58	1.47	1.54	1.06

表 4-8 接面深度為 7nm 之元件電性及效率量測結果

7nm	Test	H03P06 Mat.	H03P06 Hex.	H04P08 Mat.	H04P08 Hex.	H05P10 Mat.
Voc(V)	0.5	0.49	0.51	0.51	0.51	0.5
Isc(mA)	12.84	29.2	24.8	30.7	34.3	26.6
Jsc(mA/cm ²)	51.4	60.8	64.4	72	71.4	57.6
FF(%)	72.96	48.71	64.23	61.65	62.21	62.87
η(%)	3.88	5.78	6.74	8	9.02	6.93
J _{Hole} / J _{Test}		1.4	1.72	1.78	1.81	1.28

表 4-9 不同孔洞陣列搭配不同 P-N 接面深度效率比較表

η(%)	Test	H03P06 Mat.	H03P06 Hex.	H04P08 Mat.	H04P08 Hex.	H05P10 Mat.
28nm	3.33	6.10	5.53	6.28	6.39	6.29
13nm	3.56	8.53	7.29	8.70	10.32	7.73
7nm	3.88	5.78	6.74	8.00	9.02	6.93

將所有結構之元件對不同 P-N 接面深度之效率量測結果整理為表 4-9，可以發現接面最深 28nm 之元件，及最淺 7nm 之元件，其效率在金屬電極上製作完孔洞陣列後，都沒有 13nm 之元件好。對 28nm 深之接面的元件而言，因接面較深，

當入射光進入矽時將呈指數形式衰減，故到達 P-N 接面時，光之強度已不如剛入射元件時之強度；而對最淺接面 7nm 之元件而言，由於接面太淺，在作如接觸窗口或孔洞陣列之電漿蝕刻製程時，容易造成晶圓表面之缺陷，這將促使生成之電子電洞對再結合之機率大增，造成光電流收集之效果變差，所以其效率也將下降，但其效率仍較接面深度為 28nm 之元件佳。相較於製作孔洞陣列之元件，7nm 接面深度之 Test 元件因少了一道孔洞陣列電漿蝕刻之製程，所以其效率與其他 Test 元件較無差異。故在 P-N 接面製作時，離子佈植之製程參數亦存在一最佳值，當以 H04P08 緊密堆積形式排列時，配合上接面深度為 13nm 之元件時具有最大之效率，可達到 10.32%。圖 4-34 為不同孔洞陣列之 Normalized EQE 圖譜，其元件所表現之表面電漿共振波段皆符合模擬之結果。

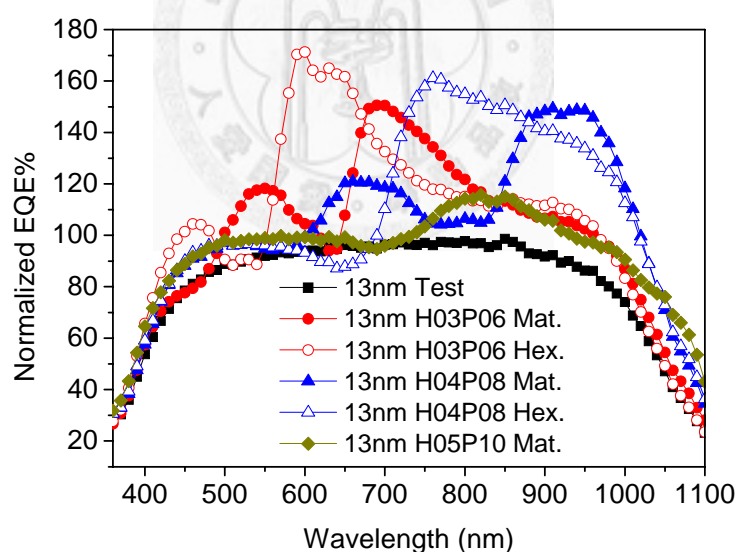


圖 4-34 P-N 接面深度 13nm 之元件製作不同孔洞陣列，對有效吸收面積
歸一化後外部量子效率圖譜

表 4-10 H04P08 Hex. 於不同接面深度之電流密度比

	28nm	13nm	7nm
$J_{\text{Hole}} / J_{\text{Test}}$	1.54	1.84	1.813

對於 H04P08 Hex.孔洞陣列結構於不同接面深度之電流密度比計算於表 4-10，計算結果可以發現與效率量測結果相同，同樣是接面深度為 13nm 之元件具有較高之電流密度比，其值高達 1.84，這說明了在此種元件設計下，在適合太陽能電池工作波段之情況，且利用適當之接面深度設計，最能達到有效收集入射光能量，且有效產生載子生成光電流之目的。

在此小節之實驗結果，歸納出調整 P-N 接面之深淺可以增進一般太陽能電池及在金屬電極上製作二維次波長孔洞陣列之太陽能電池之效率，對於一般之太陽能電池接面越淺效率較高，但由於製程中蝕刻之影響，亦不能做到極淺，也就是 P-N 接面之設計具有一最佳參數。

在此章，針對了元件之接觸窗口形式，提出了增加接觸窗口之接觸面積將有利於載子之收集；在金屬電極上製作孔洞陣列之形式中以最密堆積形(Hexagonal)具有較矩陣型(Matix)佳之表面電漿共振效應，且金屬電極與孔洞陣列之間之電性增益具加成之效果；對 P-N 接面之設計，在離子佈植製程時具有一最佳之參數，太深或極淺之接面都不會對光電轉換效率有好之幫助。經過這些對載子之有效產生及收集之目的所作之最佳化佈局及調整，使元件效率有效提升，將有助於應用在實際太陽能電池上。

第五章 改變金屬電極之分布比例 及應用於實際太陽能電池

在本章將探討，改變金屬指狀電極於太陽能元件上之分布比例，並將電極面積比例設計至與市售太陽能電池所佔之比例相同，約 10~15% 時，討論在指狀電極上製作二維次波長孔洞陣列結構，對於不同金屬電極面積比例之太陽能元件之電性差異，及應用在市售太陽能電池上之貢獻度。

5-1 改變金屬電極分布比例與其電性關係

本小節所使用之實驗參數，在摻雜深度為 28nm 之元件下，製作不同比例之金屬指狀電極，分別有佔元件整體面積之 80%，50% 及 15%，其中 15% 金屬電極面積為模擬市售太陽能電池元件電極分布之比例之設計，而此部分之元件結構與前一章相同，如圖 5-1 所示。

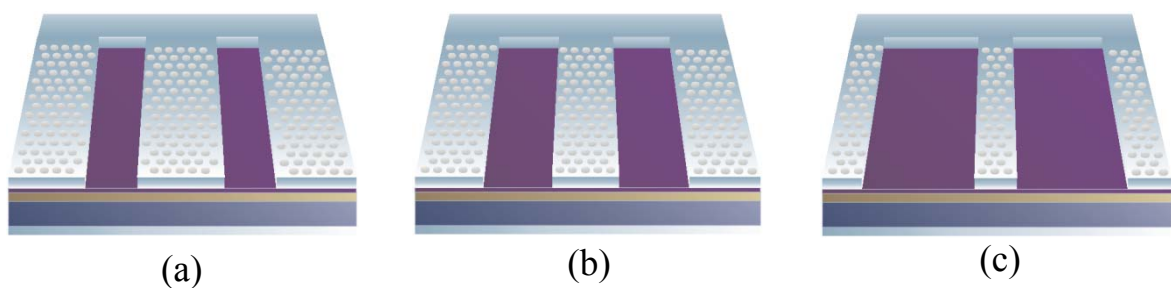


圖 5-1 設計不同之金屬電極比例示意圖(a)80%(b)50%(c)15%

80% 金屬電極面積之元件已由前一小節分析過，此部分將分析 50% 及 15% 之金屬電極部分，且與 80% 之元件做比較。而在此也將把電極上之孔洞陣列之孔洞

直徑變大，目的在於減少金屬電極造成光能之損失，但同時亦可有效利用表面電漿效應之貢獻。由先前之研究發現，同週期下若增加孔洞之直徑大小，將提升整體之光電流及 EQE 值[42]，在此也將其應用於實際之元件中。一開始孔洞之光罩設計於 50%及 85%面積之金屬電極，矩陣型及最密堆積型各為 H04P08, H05P08, H06P08, H065P08 及 H03P06, H035P06, H04P06, H045P06。由於電子束曝光系統之曝光極限，其能曝光出最小之線寬約為 150nm，由於最密堆積孔洞之間的距離有機會接近曝光系統的極限，以及乾式金屬蝕刻之電漿分布之不均勻，這種因素將會使金屬電極成功製作出來變得困難，故在此將由製作成功之元件加以討論並分析。

首先，先對具 50%金屬電極面積之元件做量測，各元件之暗電曲線如圖 5-2 所示，可以看出各元件之暗電流曲線都重疊在一起，切入電壓(Cut-In Voltage)值也很一致，代表元件並未因金屬電極之上具有次波長光學結構而影響元件基本特性。50%金屬電極面積之元件其光電流密度曲線如圖 5-3 所示，其結果與前小節所得之結果相同，在一樣的孔徑大小下，不論是 P06 系列或 P08 系列，都是以最密堆積型之排列形式有較大之光電流密度，其中又以 H05P08 Hex.具最大之電流密度。圖 5-4 及圖 5-5 分別為 15%金屬電極面積之元件所量測之暗電流曲線及光電流密度曲線，由光電流密度曲線圖可看出，以 H04P06 Hex.具有最大之電流密度。將 50%金屬電極面積與 15%面積金屬電極之光電流曲線結果比較示於表 5-1 及表 5-2，以 Test 與金屬上製作孔洞陣列之元件相比當，可以發現 50%金屬電極面積之 Test 元件其電流密度大於 15%之 Test 元件，因為電極面積若越大，代表其有較多可以收集載子之區域，且指狀電極間之間距亦較少，載子遷移距離短，也有利於收集載子；電極面積少則相反。

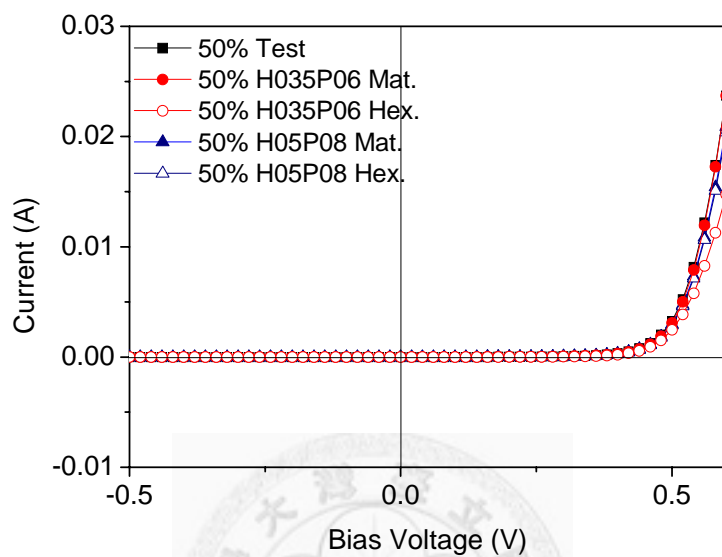


圖 5-2 50%電極比例之元件其暗電流曲線圖

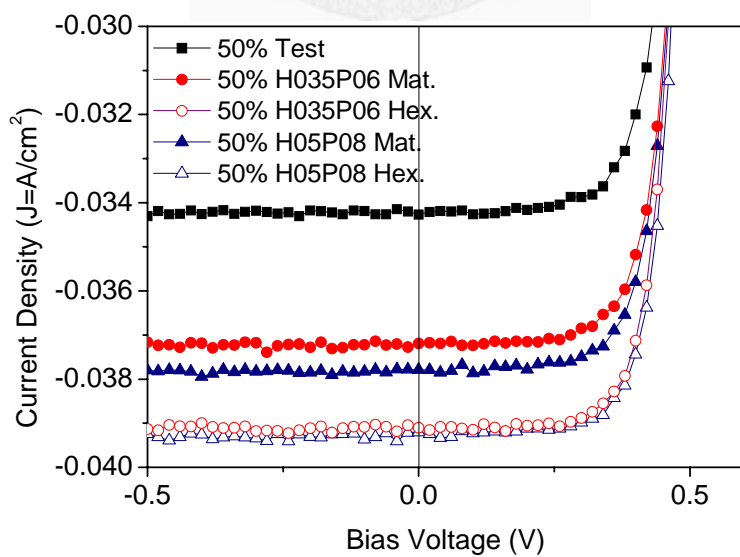


圖 5-3 50%電極比例之元件其光電流密度曲線圖

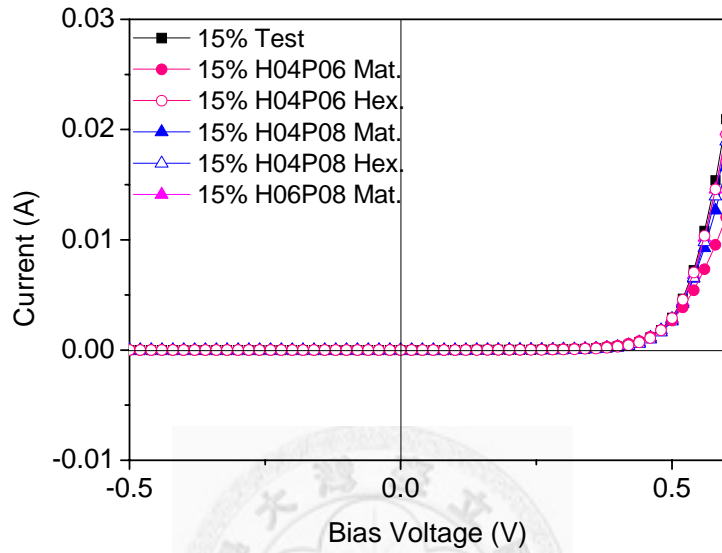


圖 5-4 15%電極比例之元件其暗電流曲線圖

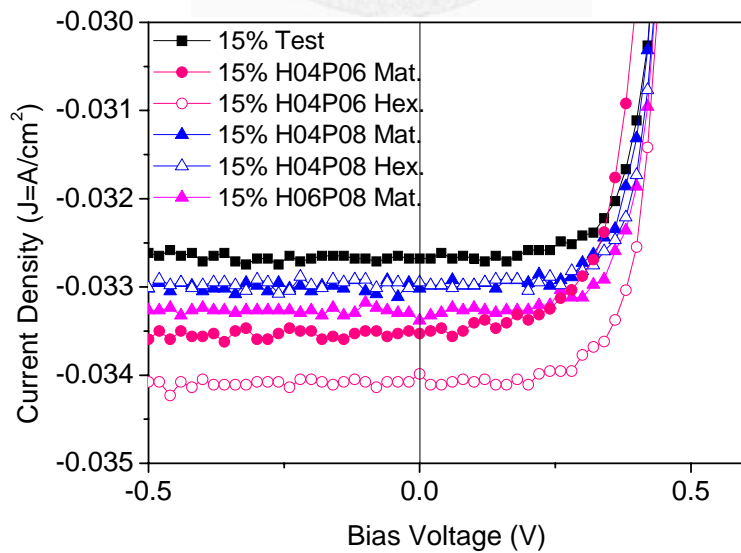


圖 5-5 15%電極比例之元件其光電流密度曲線圖

表 5-1 50% 電極比例之元件電性比較表

	Test	H035P06	H035P06	H05P08	H05P08
		Mat.	Hex.	Mat.	Hex.
Voc(V)	0.52	0.47	0.5	0.53	0.53
Isc(mA)	6.17	7.78	8.69	8.99	9.75
Jsc(mA/cm ²)	34.26	37.2	39.1	37.78	39.2
J _{Hole} / J _{Test}		1.616	1.746	1.425	1.53

表 5-2 15% 電極比例之元件電性比較表

	Test	H04P06	H04P06	H04P08	H04P08	H06P08
		Mat.	Hex.	Mat.	Hex.	Mat.
Voc(V)	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
Isc(mA)	10	10.8	11.1	10.3	10.3	11.4
Jsc(mA/cm ²)	32.7	33.53	34	33	33	33.38
J _{Hole} / J _{Test}		1.55	1.59	1.814	1.525	1.2

由表中之電流密度針對 Test 與金屬上製作孔洞陣列之元件相比，可知就算在不同的電極面積比例，其 Test 與金屬上製作孔洞陣列之元件電流密度的比值仍與前一章之實驗結果差異不大，約在 1.5 倍上下，這表示只要是電極上製作孔洞陣列之結構，因表面電漿共振所產生異常穿透之效果，可在電極下之區域造成

明顯之光電流輸出。而 15%之金屬電極面積比例之設計，為市售太陽能電池之配置比例，這也代表金屬電極上製作二維次波長孔洞陣列對於元件之光電流的有效產生是有幫助的。接下來將針對 50%及 15%金屬電極面積之元件做外部量子效率之量測，觀察不同金屬電極面積比例時，對整體之 EQE 分布之影響。由圖 5-6 所示，為 50%金屬電極面積時之 EQE 圖譜，由圖中仍可發現由孔洞陣列所貢獻之異常穿透現象之峰值，及其對應之模態。

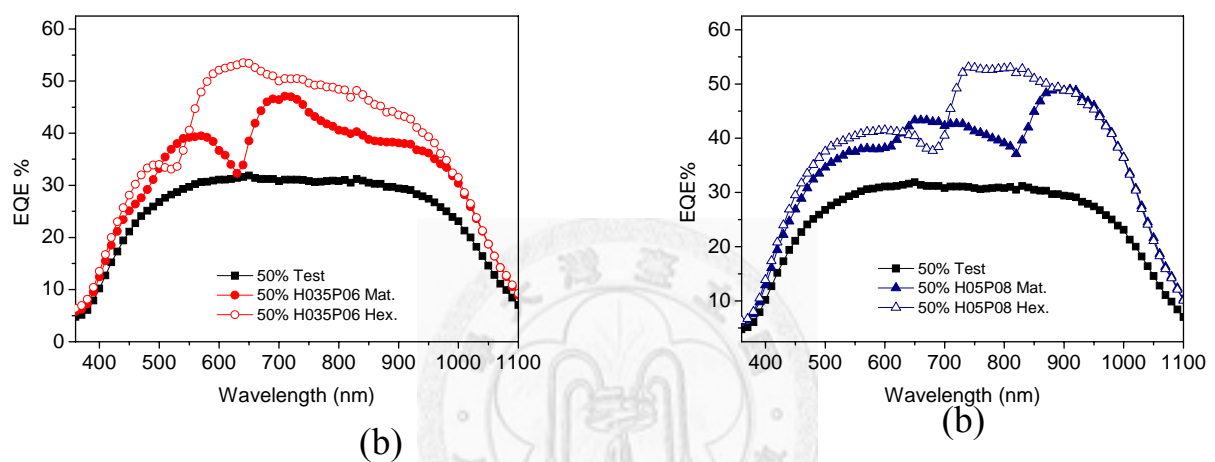


圖 5-6 50%電極比例之元件其 EQE 圖譜

(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構

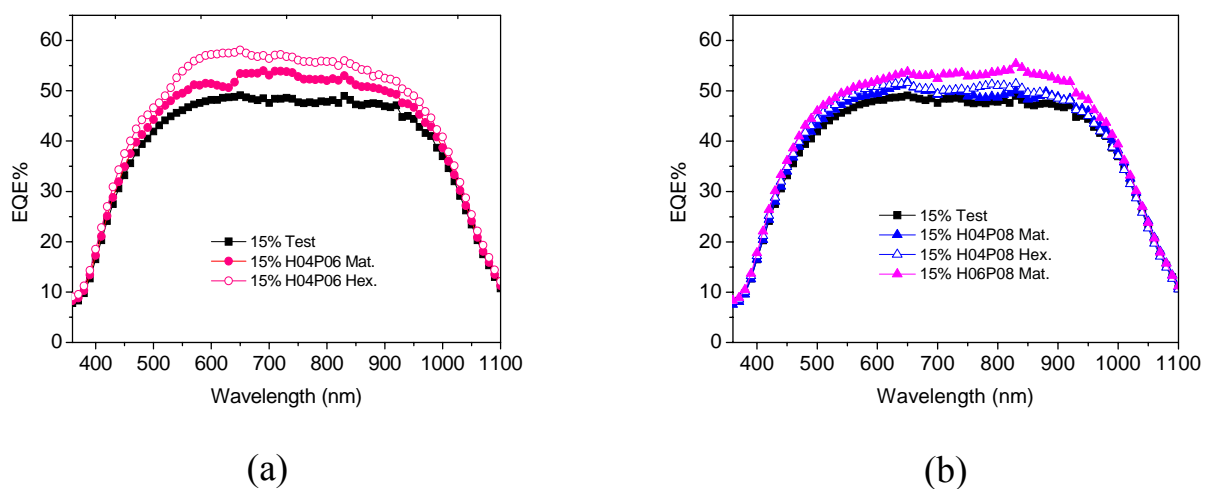


圖 5-7 15%電極比例之元件其 EQE 圖譜

(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構

15%金屬電極面積分布之EQE圖譜示於圖5-7，可以看出當電極面積減少時，代表裸露之矽收光區面積增大，故Test具有較50%電極面積分布較高之EQE值，而具有孔洞陣列之元件，因金屬電極面積減少，表面電漿效應產生之光電流已經不是那麼明顯，但仍可看出具有個結構模態存在之峰值，由異常穿透現象產生之光電流仍然有貢獻，在此也從僅做孔洞陣列無指狀電極之元件的EQE圖譜(15%金屬電極面積)，如圖5-8，可看出製作孔洞陣列之EQE值最高約有7.5%，與圖5-7提升之值比照下是差不多的。由此結果可知，在具有金屬電極之太陽能電池，只要在電極上製作二維次波長孔洞陣列，都可以利用孔洞之週期大小，陣列形式，以調整表面電漿效應產生之波段及穿透量大小，提升太陽能電池之光電流。圖5-9為15%、50%及80%金屬電極面積之元件於相同週期相同陣列形式之EQE比較圖，可以更明顯發現當電極面積增加時，表面電漿現象貢獻之光電流值幅度越大，而電極面積變小則表面電漿效應之貢獻雖將減少，但仍具有光電流增益之效果。故於此部分之結論，在金屬指狀電極具有二維次波長孔洞陣列之情況下，當金屬指狀電極所佔面積減少時，雖然可以增加矽吸收區之面積，以增加光電轉換之效果；但相對的，由孔洞陣列所提供之表面電漿共振之異常穿透現象之光電轉換能力將會下降，故在金屬電極指狀電極之面積比例與孔洞陣列所佔之面積比例間，可能存在一最佳之分布狀態。

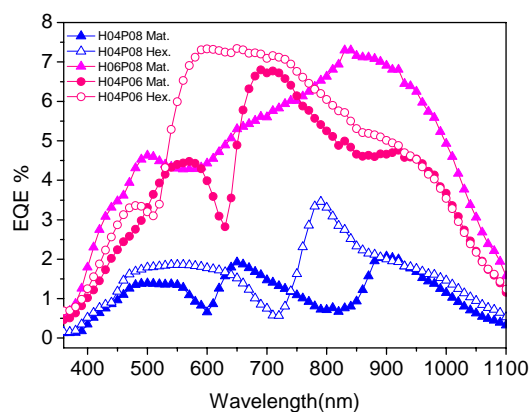
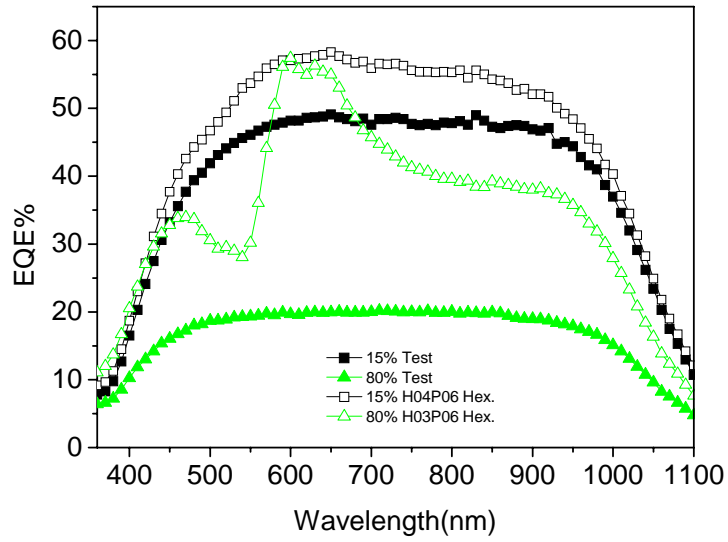
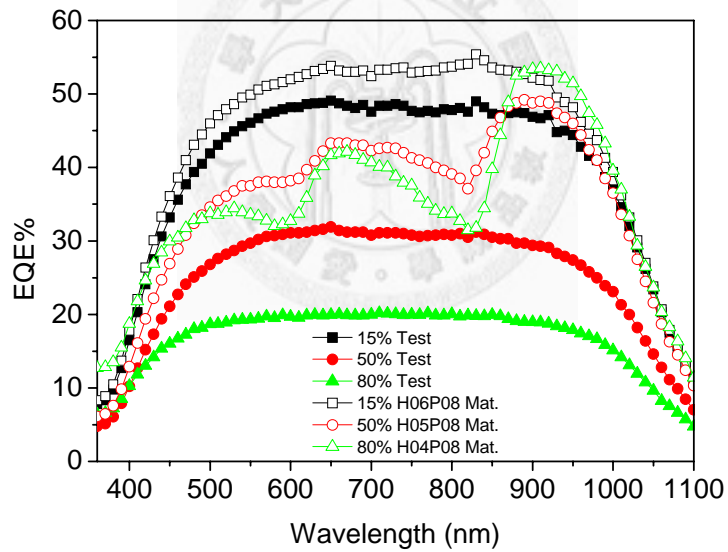


圖 5-8 15%電極比例不做指狀電極的各元件 EQE 圖譜



(a)



(b)

圖 5-9 (a)週期為 600nm 最密堆積形式下不同電極比例之 EQE 比較圖(b)週期為 800nm 矩陣形式下不同電極比例之 EQE 比較圖

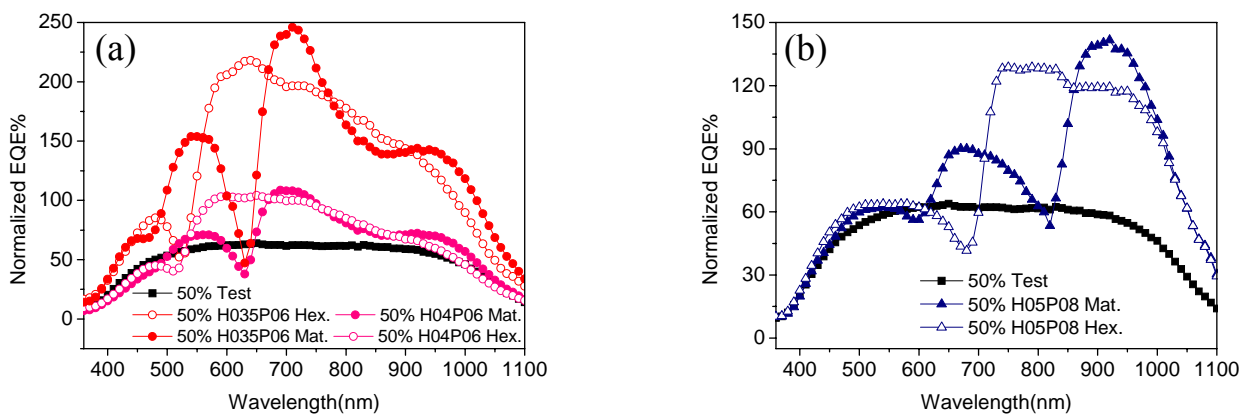


圖 5-10 50% 電極比例之元件其對面積歸一化後之 EQE 圖譜

(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構

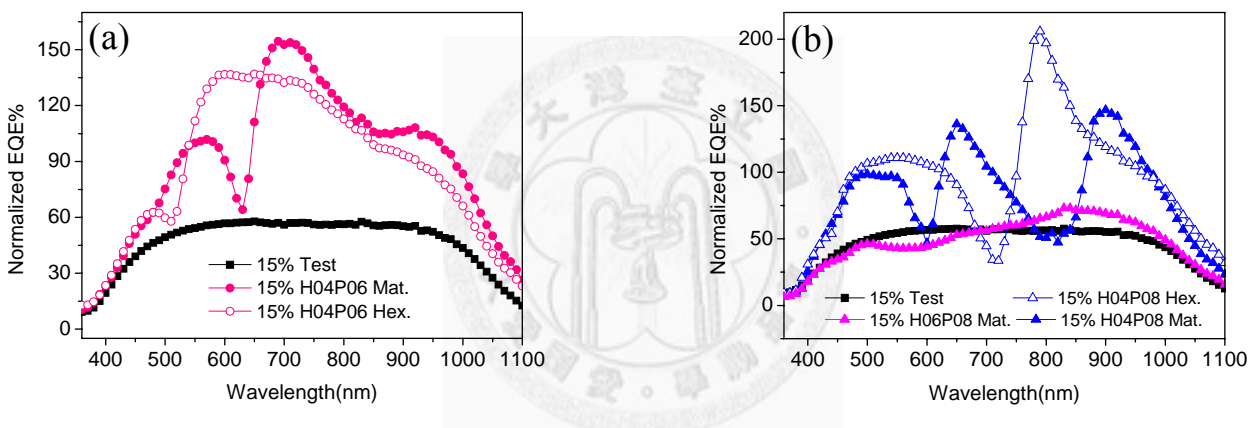


圖 5-11 15% 電極比例之元件其對面積歸一化後之 EQE 圖譜

(a)週期為 600nm 結構(b) 週期為 800nm 結構

在此對無製作指狀電極但具孔洞陣列之元件及具有指狀電極之 Test 元件做 Normalized EQE 之圖譜，50%及 15%金屬電極所佔比例之結果分別為圖 5-10 及圖 5-11。其在表面電漿共振模態之波段位置，仍具有超過 100%之數值，與金屬電極面積 80%之結果相同。這也說明只要在金屬電極製作孔洞陣列，不論其面積比例多寡，只要是在能產生表面電漿現象之狀態下，其穿透光能量大於有效孔洞面積比之效果都將存在，且都能貢獻在實際元件中。

5-2 改變金屬電極分布比例所對元件效率之影響

在此小節將針對不同金屬電極面積比例下元件效率之差異。由上一小節可以看出，當電極上製作孔洞陣列之後，由於表面電漿共振效應，將直接貢獻在光電流上，所以電極上製作孔洞陣能使損失在金屬電極上之光能有效再被利用。在此部分，將以元件效率為主要探討目標，分析不同金屬電極比例時，製作金屬孔洞陣列後各元件效率之增益。

在此將比較相同摻雜條件之元件，P-N 接面深度為 28nm，於不同電極比例下，80%、50%及 15%製作孔洞陣列後效率之表現。將各電極比例之效率量測結果整理於表 5-3(a)(b)(c)，由整理結果可以發現，Test 之效率隨著電極面積減少，能有更多光進入元件，造成電流上升使效率上升。而對於在電極上製作孔洞陣列之元件，對各電極比例之元件約有 2%~4%之效率提升，而最接近實際太陽能電池之 15%電極比例，最大效率提升也約有 1.5%之量。各電極面積比例上製作孔洞陣列元件之效率中，除了 80%之 H03P06 系列於，因孔洞直徑之原因(圖 4-19)造成矩陣型效率較高以外，仍是以最密堆積型比矩陣型有較佳之效率。

由此小節之實驗及結果分析，可以證明當元件金屬電極面積減小，達到與市售太陽能電池相同標準，15%之比例時，在電極上製作次二維波長孔洞陣列產生表面電漿效應，將有效提升元件光電轉換效率，在此實驗中最高效率可以達到 12.33%，也能與前章節最密堆積型孔洞陣列具較高之轉換效率的結果互相呼應，且能補償因金屬電極造成入射光能量之損失。

表 5-3 (a)80%、(b)50%及(c)15%金屬電極面積比例製作孔洞陣列元件之效率

比較表

80%	Test	H03P06 Mat.	H03P06 Hex.	H04P08 Mat.	H04P08 Hex.
$\eta(\%)$	3.56	6.10	5.53	6.28	6.39

(a)

50%	Test	H035P06 Mat.	H035P06 Hex.	H05P08 Mat.	H05P08 Hex.
$\eta(\%)$	6.55	8.33	9.36	9.72	10.62

(b)

15%	Test	H04P06 Mat.	H04P06 Hex.	H04P08 Mat.	H04P08 Hex.	H06P08 Mat.
$\eta(\%)$	10.89	10.74	12.02	11.06	11.24	12.33

(c)

第六章 總結與未來展望

利用表面電漿效應於太陽能電池上，用以增加其光電轉換效率已經能夠實現。在本論文中也將在金屬電極製作孔洞陣列之結構，所能達到有效產生及有效收集載子之方式做最佳化之探討；且將針對表面電漿共振具有穿透光能量大於有效孔洞面積比之能力，做進一步之討論。

藉由孔洞陣列形式之調整，由 RCWA 及 3D-FDTD 分別針對矩陣型及最密堆積型之孔洞形式做光學模擬，結果顯示由最密堆積型所產生之表面電漿共振效果最強，具有較高之異常穿透強度；而由模擬結果中，顯示出 H04P08 Hex. 在近紅外光區域具有 Air/AI(1,0) 模態之異常穿透峰值，且其波之半高波寬亦較寬，有利於進紅外光區波段 700nm~1100nm 區域之光能利用；且其 Air/AI(1,1) 模態亦位在太陽光光譜中較強波段 500~600nm 區域，故預期實際元件上將有較佳之效果。最後經由實際元件量測證明電流密度比(J_{Ratio})明顯是由 H04P08 Hex. 的 1.84 倍為最佳。而由對面積歸一化後之外部量子效率圖譜(Normalized EQE)，更可以突顯各孔洞陣列結構在具有表面電漿效應之波段，如 Air/AI(1,0) 模態，其穿透光能量大於有效孔洞面積之效果。

在此也對不同接觸窗口之佈局分析，由量測之電流密度比結果(J_{Ratio} ， J_{Hole}/J_{Test})可知，在具有相同孔洞陣列 H03P06Mat. 之金屬電極上，有效增加接觸窗口之表面積，如 Contact III 形式，將能更有效接收載子，其 J_{Ratio} 為 1.52；但其也不能使孔洞陣列連續程度下降，如 Contact H 形式，這將造成表面電漿現象減弱，減少異常穿透之效果，其電流密度比 J_{Ratio} 為 1.4，與一般形式之接觸窗口 Contact I 的 1.4 相去不遠。

接著針對不同 P-N 接面深度之元件做了比較，此實驗部分利用離子佈植製程時不同佈植深度之設計，分析元件在熱退火後之電性效果。結果發現，接面深度

亦有一最佳狀態存在，接面太深或太淺皆無法使元件獲得較大之效率，接面太深則無法接收到最強之入射光，接面太淺則可能因為電漿蝕刻製程容易產生表面缺陷，使載子再結合機率大增，減少電流之產生。在相同孔洞陣列及形式下(H04P08 Hex, Contac H)，以離子佈植條件為佈植深度 13nm 在電性量測及分析後具有最佳效果。

本論文也試著將電極面積減少，且由不同比例之金屬電極找出效率之趨勢，利用金屬電極面積比例為 80%、50%、15%之元件製作及比較，驗證了當金屬電極面積比例不同時，由表面電漿共振所提供額外之光電流，其光電流密度比(J_{Ratio})都維持一定範圍之比值，約在 1.4~1.6 附近；且由 Normalized EQE 圖譜，亦可發現相同之結果，代表孔洞陣列所產生之異常穿透現象，也就是穿透光能量大於有效孔洞面積比之能力，是可以實際用在市售電極佔整體元件 15%之太陽能電池的。而由金屬電極面積比例與孔洞陣列所佔比例間具有一最佳之狀態，具有孔洞陣列之金屬電極面積增加將有利於表面電漿現象對光電流之貢獻，但相對的減少了矽吸收區所提供之光電流。而本論文也設計市售元件之狀態 15%金屬電極之元件做量測及討論，效率可由 10.89%在不具額外抗反射層之設計條件下可進一步被提升至 12.33%。

於本論文，由有效產生極有效收集載子為出發點，說明了要使太陽能電池效率及損耗之光能再利用能力可以有效提升，提出了(I)改善金屬電極之佈局方式，包含了接觸窗口及二維次波長孔洞陣列之最佳形式；(II)P-N 接面之深淺，這些因素都將明顯影響元件效率之表現。而在此論文中討論所及之部分只針對電極之最佳佈局、接面深淺之差異及驗證製作於真實太陽能電池時可能達成之效果，尚未考慮當元件利用光學抗反射層配合此論文結論的元件效果，若將此部分加入設計考量，相信太陽能電池效率之提升，將會更為顯著。

參考文獻

- [1] Lin Panga, Grace M. Hwang, Boris Slutsky and Yeshaiahu Fainman "Spectral sensitivity of two-dimensional nanohole array surface plasmon polariton resonance sensor" APPLIED PHYSICS LETTERS, **91**, 123112 (2007)
- [2] Thomas H. Reilly III, Jao van de Lagemaat, Robert C. Tenent, Anthony J. Morfa, and Kathy L. Rowlen "Surface-plasmon enhanced transparent electrodes in organic photovoltaics" APPLIED PHYSICS LETTERS, **92**, 243304 (2008)
- [3] J. Hetterich, G. Bastian, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, G. von Plessen, and U. Lemmer "Optimized Design of Plasmonic MSM Photodetector" IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 43, NO. 10, OCTOBER 2007
- [4] 吳民耀, 劉威志 "表面電漿子理論與模擬" 物理雙月刊 (廿八卷二期) 2006年4月
- [5] C. Genet¹ and T. W. Ebbesen "Light in tiny holes" NATURE, Vol 445, 4 January 2007
- [6] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio & P. A. Wolff "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays" NATURE, VOL. 391, 12 FEBRUARY 1998
- [7] William L. Barnes¹, Alain Dereux & Thomas W. Ebbesen "Surface plasmon subwavelength optics" NATURE, VOL. 424, 14 AUGUST, 2003
- [8] H. F. Ghaemi, Tineke Thio, and D. E. Grupp T. W. Ebbesen H. J. Lezec Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes PHYSICAL REVIEW B VOLUME 58, NUMBER 11
- [9] A. Krishnan, T. Thio, T. Kim, J. H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, P. A.

- Wolff, J. Pendry, L. Martin-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal “Evanescantly coupled resonance in surface plasmon enhanced transmission” *Opt. Commun.* 200, 1 (2001).
- [10] G. Ctistis, E. Papaioannou, P. Patoka, J. Gutek, P. Fumagalli and M. Giersig “Optical and Magnetic Properties of Hexagonal Arrays of Subwavelength Holes in Optically Thin Cobalt Films” *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 1, 2009
- [11] G. Ctistis, P. Patoka, X. Wang, K. Kempa, and M. Giersig “Optical Transmission through Hexagonal Arrays of Subwavelength Holes in Thin Metal Films” *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 9, 2007
- [12] Hyungsoon Im, Nathan C. Lindquist, Antoine Lesuffleur, and Sang-Hyun Oh* “Atomic Layer Deposition of Dielectric Overlayers for Enhancing the Optical Properties and Chemical Stability of Plasmonic Nanoholes” *ACS Nano*, VOL. 4 , NO. 2 , 947–954, 2010
- [13] Tae Jin Kim and Tineke Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, H. J. Lezec “Control of optical transmission through metals perforated with subwavelength hole arrays” *OPTICS LETTERS*, Vol. 24, No. 4, February 15, 1999
- [14] H. Gao, J. M. McMahon, M. H. Lee, J. Henzie, S. K. Gray, G. C. Schatz and T. W. Odom “Rayleigh anomaly-surface plasmon polariton resonances in palladium and gold subwavelength hole arrays” 16 February, 2009, Vol. 17, No. 4, *OPTICS EXPRESS*
- [15] Je Hong Kim and Patrick J. Moyer ”Thickness effects on the optical transmission characteristics of small hole arrays on thin gold films, *OPTICS EXPRESS* , 24 July 2006, Vol. 14, No. 15, 6595
- [16] x.-f. ren, p. zhang, g.-p. guo, y.-f. huang, z.-w. wang, g.-c. guo “Polarization properties of subwavelength hole arrays consisting of rectangular holes” *Appl. Phys. B* 91, 601–604 (2008)

- [17] H. Iu, J. Li, H. C. Ong and Jones T. K. Wan “Surface plasmon resonance in two-dimensional nanobottle arrays” , OPTICS EXPRESS, Vol. 16, No. 14, 7 July 2008
- [18] B. Sepúlveda, Y. Alaverdyan, J. Alegret, M. Käll and P. Johansson “Shape effects in the localized surface Plasmon resonance of single nanoholes in thin metal films” OPTICS EXPRESS, April 2008, Vol. 16, No. 8, 5609
- [19] F. Przybilla, A. Degiron, C. Genet, T.W. Ebbesen, F. de L’eon-P’erez, J.Bravo-Abad, F. J.Garc’ia-Vidal,L. Mart’in-Moreno “Efficiency and finite size effects in enhanced transmission through subwavelength apertures” OPTICS EXPRESS , June 2008, Vol. 16, No. 13 , 9571
- [20] Ruey-Lin Chern”Surface plasmon modes for periodic lattices of plasmonic hole waveguides” PHYSICAL REVIEW B ,77, 045409 (2008)
- [21] J. Li, H. Iu, J. T. K. Wan, and H. C. Onga ”The plasmonic properties of elliptical metallic hole arrays” APPLIED PHYSICS LETTERS, 94, 033101 (2009)
- [22] T Ganz , M Brehm, H G von Ribbeck, D W van der Weide and F Keilmann ”Vector frequency-comb Fourier-transform spectroscopy for characterizing metamaterials” New Journal of Physics, 10 (2008), 123007
- [23] Antoine Lesuffleur, Hyungsoon Im, Nathan C. Lindquist, and Sang-Hyun OhaPeriodic “nanohole arrays with shape-enhanced plasmon resonance as real-time biosensors” APPLIED PHYSICS LETTERS, 90, 243110 (2007)
- [24] Fatemeh Eftekhari,Reuven Gordon “Enhanced Second Harmonic Generation From Noncentrosymmetric Nanohole Arrays in a Gold Film” IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 14, NO. 6, NOVEMBER/DECEMBER 2008

- [25] K. J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst, and L. Kuipers "Strong Influence of Hole Shape on Extraordinary Transmission through Periodic Arrays of Subwavelength Holes" PHYSICAL REVIEW LETTERS, VOLUME 92, NUMBER 18
- [26] L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry and T.W. Ebbesen "Theory of Extraordinary Optical Transmission through Subwavelength Hole Arrays" PHYSICAL REVIEW LETTERS, VOLUME, 86, NUMBER 65, FEBRUARY 2001
- [27] F. J. García de Abajo, R. Gómez-Medina, and J. J. Sáenz "Full transmission through perfect-conductor subwavelength hole arrays" PHYSICAL REVIEW E, 72, 016608 (2005)
- [28] F. Eftekhari, R. Gordon, J. Ferreira, A. G. Brolo and D. Sinton "Polarization-dependent sensing of a self-assembled monolayer using biaxial nanohole arrays" APPLIED PHYSICS LETTERS, 92, 253103 (2008)
- [29] Jian-Qiang Liu, Meng-Dong He, Xiang Zhai, Ling-Ling Wang, Shuangchun Wen, Li Chen, Zhe Shao, Qing Wan, B. S. Zou, and Jianquan Yao Tailoring "optical transmission via the arrangement of compound subwavelength hole arrays" OPTICS EXPRESS, 2 February 2009, Vol. 17, No. 3, 1859
- [30] L. Yin, V. K. Vlasko-Vlasov, A. Rydh, J. Pearson, and U. Welp, S.-H. Chang and S. K. Gray G. C. Schatz D. B. Brown and C. W. Kimball "Surface plasmons at single nanoholes in Au films" APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 85, NUMBER, 3, 19 JULY 2004
- [31] Evgeny Popov, Nicolas Bonod, Michel Nevière, Hervé Rigneault, Pierre-François Lenne, and Patrick Chaumet "Surface plasmon excitation on a single

subwavelength hole in a metallic sheet” APPLIED OPTICS, Vol. 44, No. 12, 20 April 2005

[32] j.-y. chu, t.-j.wang, j.-t. yeh, m.-w. lin, y.-c. chang, j.-k.wang,“Near-field observation of plasmon excitation and propagation on ordered elliptical hole arrays” Appl. Phys. A 89, 387–390 (2007)

[33]S.R. Wenham, J. Zhao, X. Dai, A. Wang and M. A. Green, “Surface passivation in high efficiency silicon solar cells” Solar Energy Materials & Solar Cells 65, 377-384 (2001) .

[34] MICHAEL D. LAMMERT and RICHARD J. SCHWARTZ “The Interdigitated Back Contact Solar Cell: Silicon Solar Cell for Use in Concentrated Sunlight” IEEE TRANSACTION ON ELECTRON DEVICE, VOL ED-24, NO.4, APRIL, 1977

[35] Dong Gun Lim, Dong-Min Jang, Junsin Yi “A novel multicrystalline silicon solar cell using grain boundary etching treatment and transparent conducting oxide” Solar Energy Materials & Solar Cells 72 ,571–578, (2002)

[36] Golap Kalita,* Masahiro Matsushima, Hideo Uchida, Koichi Wakita and Masayoshi Umeno “Graphene constructed carbon thin films as transparent electrodes for solar cell applications” J. Mater. Chem. 20, 9713–9717,(2010)

[37] Myung-Gyu Kang , HuiJoonPark , SeHyunAhn, L.JayGuo “Transparent Cu nanowire mesh electrode on flexible substrates fabricated by transfer printing and its application in organic solar cells” Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 1179–1184, (2010)

[38] K.R. Catchpole, and S. Pillai, Journal of Luminescence 121, 315-318(2006)

[39] Mitsuo Fukuda, Takuma Aihara, Kenzo Yamaguchi, Yu Y. Ling, Kazuma Miyaji, and Makoto Tohyama “Light detection enhanced by surface plasmon resonance in

metal film” APPLIED PHYSICS LETTERS **96**, 153107, (2010)

[40]D. Derkacs, W. V. Chen, P. M. Matheu, and S. H. Lim, P. K. L. Yu, and E. T. Yu, Appl. Phys. Lett. 93, 0911107 (2008).

[41] K. L. van der Molen, F. B. Segerink, N. F. van Hulst, and L. Kuipers, Appl. Phys. Lett. 85, 4316 (2004)

[42] 張禾鈺, 奈米結構應用於太陽電池之電極上的研究, 中華大學碩士論文, 2009

[43] Domenico Pacifici, Henri J. Lezec, Luke A. Sweatlock, Robert J. Walters and Harry A. Atwater “Universal optical transmission features in periodic and quasiperiodic hole arrays” OPTICS EXPRESS, June 2008, Vol. 16, No. 12 , 9222

[44] Erwin Altewischer, Martin P. van Exter, and J. P. Woerdman “Analytic model of optical depolarization in square and hexagonal nanohole arrays” J. Opt. Soc. Am. B Vol. 22, No. 8, August 2005

[45] Henri J. Lezec and Tineke Thio “Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays” OPTICS EXPRESS , 9 August 2004 , Vol. 12, No. 16, 3629

[46] El amrani, I. Menous, L. Mahiou, R. Tadjine, A. Touati, and A. Lefgoum, Renewable Energy 33, 2289-2293 (2008)

[47] F. Granek, M. Hermle, D. M. Huljic, O. Schultz-Wittmann, and S. W. Glunz, Wiley InterScience, 17, 47-56 (2008)

[48] A. Degiron, H. J. Lezec, W. L. Barnes, and T. W. Ebbesen, Appl. Phys. Lett. 81. 4327 (2002)