

β -FeSi₂ 薄膜的厚度与光子波长的关系研究

熊锡成 谢 泉 闫万珺

(贵州大学理学院新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘要 结合太阳能光谱对 β -FeSi₂ 薄膜的光子吸收系数进行了整理分析,对 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度进行了分析和理论计算。结果表明,在理想高质量 β -FeSi₂ 薄膜的条件下,为获得 90% 的太阳能辐射吸收率, β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度至少在 200 nm 以上,其最佳厚度区间为 200~250 nm,此计算结果与报道的实验结果一致。同时,获得了反映 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度与光子波长之间关系的计算公式。

关键词 薄膜;厚度;吸收层;太阳能电池

中图分类号 TM914.4⁺2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0531004

Study on Relation Between Thickness of β -FeSi₂ Thin Film and Solar Photon Wavelength

Xiong Xicheng Xie Quan Yan Wanjun

(Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology, College of Science, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract Combined with the solar spectrum, the photon absorption coefficient of the β -FeSi₂ thin film has been analyzed, and then the thickness of the absorption layer of β -FeSi₂ thin film solar cell has been analyzed and theoretically calculated. The results show that, under the condition of the β -FeSi₂ thin film with high quality, when the optical absorption efficiency of the solar energy radiation reaches 90%, the absorption layer thickness of the β -FeSi₂ thin film solar cell is at least 200 nm and the best thickness range is from 200 to 250 nm. The calculation result has been verified by some relative experimental studies. At the same time, the formula for the relation between the absorption layer thickness of the β -FeSi₂ thin film solar cell and the solar photon wavelength has been obtained.

Key words thin films; thickness; absorption layer; solar cell

OCIS codes 310.6860; 310.6188; 160.6000; 350.6050

1 引 言

β -FeSi₂ 是一种环境友好半导体材料,在室温时其带隙宽度为 0.74~0.89 eV^[1~5]。光吸收系数很大,光子能量在 1 eV 以上时光吸收系数超过 10⁵ cm⁻¹,理论的光电转换效率为 16%~23%,仅次于晶体硅。 β -FeSi₂ 的光电特性优良和对环境友好,其化学稳定性高(高达 937 °C),与传统的硅集成工艺相兼容,其薄膜电池生产成本低。因此, β -FeSi₂ 有希望用于制作薄膜光电器件、高性能的薄膜太阳能电池器件等,是很有发展潜力的新型光电子材料。

目前,人们对 β -FeSi₂ 薄膜的研究主要集中在基

础理论^[3~6]和制备方法^[7~11]上,对其应用研究主要集中在 LED 领域^[12~18],如光致发光(PL)和电致发光(EL)等,而对它应用于太阳能电池方面的研究^[19~22]还很少。通常是在制备 β -FeSi₂ 薄膜的实验研究基础上,通过衬底的选择、薄膜中 Fe/Si 原子比的有效控制、后续退火温度和 β -FeSi₂ 薄膜厚度的初步优化制备出太阳能电池的,所获得的光电转换效率最高是 3.7%^[21],远低于其 16%~23%的理论值。

由于 β -FeSi₂ 的光电特性优良,人们日益重视其在太阳能电池上的应用研究,但主要是通过实验进行的。在理论上,对于 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸

收稿日期: 2010-11-01; 收到修改稿日期: 2011-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(60566001,60766002)、科技部国际合作重点项目(2008DFA52210)和贵州省信息产业厅项目(0831)资助课题。

作者简介: 熊锡成(1972—),男,博士研究生,主要从事新型电子功能材料方面的研究。E-mail: goodxinan@126.com

导师简介: 谢 泉(1964—),男,博士,教授,主要从事新型电子功能材料方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn
(通信联系人)

收层厚度与太阳光子波长之间的关系至今没有相关的文献报道。本文对两者之间的关系进行了研究,得到了计算公式,为实验研究中 β -FeSi₂薄膜太阳能电池吸收层厚度的确定提供了可靠的依据,有助于促进其在太阳能电池上的研究应用。

2 计算方法

2.1 β -FeSi₂ 吸收系数的计算方法

对 β -FeSi₂吸收系数的计算^[3]是采用CASTEP软件包完成的。利用平面波赝势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数通过平面波基组展开,电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正。详细计算方法参考文献[3]。计算用的晶格常数为 $a=0.9764$ nm, $b=0.7671$ nm, $c=0.7720$ nm。

2.2 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度的计算方法

β -FeSi₂薄膜太阳能电池的吸收层厚度,也就是膜厚,计算公式如下:^[23]

$$I_v(x) = I_{v0} \exp(-ax), \quad (1)$$

式中 $I_v(x)$ 表示光电流强度,单位是 $J/(cm^2 \cdot s)$, a 代表吸收系数,表示单位距离所吸收的相对光子数,单位是 cm^{-1} ; x 表示自材料表面为初始点的材料内部深度,也就是材料的膜厚,单位是 cm ;在初始位置是 $I_v(0) = I_{v0}$,设定吸收率为90%,也即 $I_v(x)/I_{v0} = 10\% = \exp(-ax)$,从而求解材料内部深度,也就是膜厚。

3 结果与讨论

3.1 太阳辐射光谱分析

太阳辐射光谱^[24]中能量集中在可见光和红外波段,波长在 $0.22 \sim 4.0 \mu m$ 之间,占总能量的99%。其中可见光占43%,红外波段占48.3%;在可见光中,波长为 $0.475 \mu m$ 的蓝光能量最大,其太阳辐射最强。太阳辐射通过大气层后到达地球表面,由于大气对太阳辐射有一定的吸收、散射和反射作用,使投射到大气上界的辐射不能完全到达地表面,有一定程度的衰减。

图1是太阳辐照度分布曲线^[25]。从图中可以看出,可见光的辐照度最大,红外光次之。在自然条件下,太阳辐射到达地面的波长大多在 $0.3 \sim 4.0 \mu m$ 内,其中99%的太阳能是以低于 $4 \mu m$ 的波长发射的,波长低于 $0.3 \mu m$ 的大部分能量被大气层吸收^[26]。可见光中,波长为 $0.475 \mu m$ 的蓝光的

能量值仍然最大,其太阳辐射依然最强。因此,在制备太阳能电池时,必须首先考虑吸收利用可见光和红外波段。

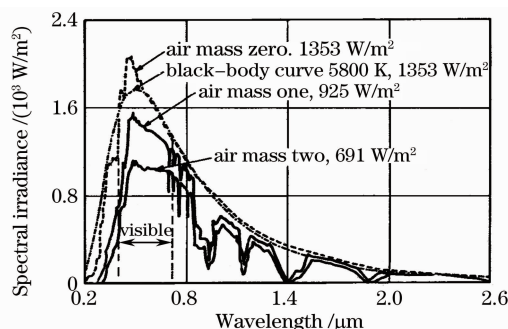


图1 太阳辐照度分布曲线

Fig. 1 Distribution curves of solar spectral irradiance

3.2 β -FeSi₂ 吸收系数的整理及分析

结合太阳辐射光谱对计算得到的 β -FeSi₂光子吸收系数^[3]进行数据整理。整理数据遵循的原则:1)能量小于 β -FeSi₂薄膜禁带宽度的光子,将不会被其吸收,不予考虑;2) β -FeSi₂薄膜对其吸收系数小于 $1 \times 10^4 cm^{-1}$ 的光子,不予考虑;3)太阳光到达地球表面时,能量很弱或其能量所占的比例很小的光子,不予考虑。如图2、3所示,表1^[27]是数据整理结果。

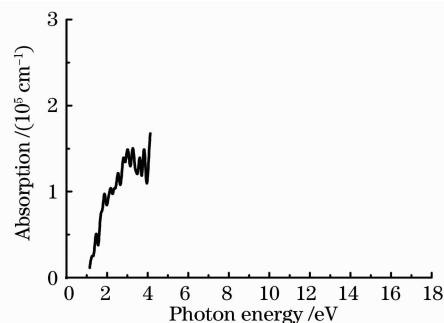


图2 β -FeSi₂ 的吸收系数与光子能量的关系

Fig. 2 Absorption coefficient of β -FeSi₂ versus photon energy

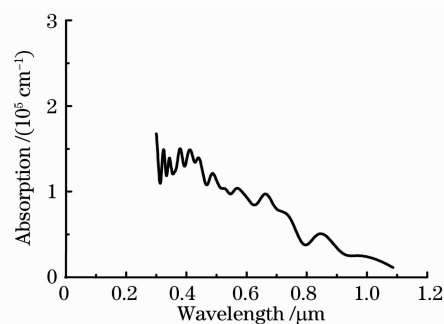


图3 β -FeSi₂ 的吸收系数与光子波长的关系

Fig. 3 Absorption coefficient of β -FeSi₂ versus photon wavelength

图 2 是经过数据整理后 β -FeSi₂ 的吸收系数与光子能量的关系图。从图中可以发现,光子能量近似为 1.0~3.0 eV 之间时, β -FeSi₂ 的光子吸收系数近似直线上升,直线斜率很大。光子能量近似为 3.0~4.0 eV 之间时, β -FeSi₂ 的光子吸收系数在一定范围内急剧变化,近似锯齿状。

表 1 β -FeSi₂ 薄膜的膜厚与光子波长、光子能量的对照关系表Table 1 Relation among β -FeSi₂ thick film thickness, photon wavelength and photon energy

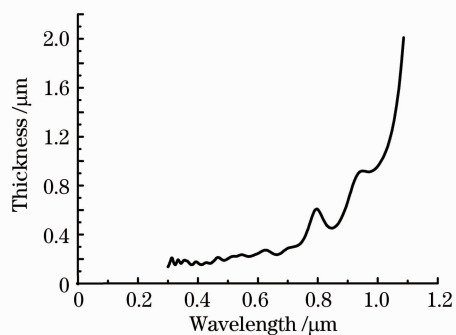
| Photon absorbed | Wavelength / μm | Energy /eV | Absorption coefficient / cm^{-1} | Thickness /nm | Variability /nm |
|------------------|----------------------------|------------|---|---------------|-----------------|
| Near infrared | 0.77~1.09 | 1.59~1.14 | $1.10 \times 10^4 \sim 5.10 \times 10^4$ | 2008~452 | 1556 |
| Red | 0.62~0.77 | 2.00~1.61 | $5.10 \times 10^4 \sim 9.70 \times 10^4$ | 452~236 | 216 |
| Orange | 0.60~0.62 | 2.07~2.00 | $8.60 \times 10^4 \sim 9.30 \times 10^4$ | 270~247 | 23 |
| Yellow | 0.58~0.60 | 2.14~2.07 | $9.30 \times 10^4 \sim 1.00 \times 10^5$ | 247~226 | 21 |
| Green | 0.50~0.58 | 2.48~2.14 | $9.70 \times 10^4 \sim 1.10 \times 10^5$ | 236~207 | 29 |
| Blue | 0.46~0.50 | 2.70~2.48 | $1.08 \times 10^5 \sim 1.40 \times 10^5$ | 213~165 | 48 |
| Ultraviolet | 0.39~0.46 | 3.18~2.70 | $1.30 \times 10^5 \sim 1.50 \times 10^5$ | 177~153 | 24 |
| Near ultraviolet | 0.30~0.39 | 4.13~3.18 | $1.10 \times 10^5 \sim 1.66 \times 10^5$ | 210~139 | 71 |

表 1 是 β -FeSi₂ 薄膜的膜厚与光子波长、光子能量的对照关系表。从表中可知, β -FeSi₂ 薄膜对绿光、蓝光、近紫外光的吸收系数均大于 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,欲达到 90% 的吸收率时, β -FeSi₂ 薄膜的厚度在 150~250 nm 范围内。 β -FeSi₂ 薄膜对近红外、红色光、橙色光和黄色的吸收系数均介于 $1.1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 之间,欲达到 90% 的吸收率时, β -FeSi₂ 薄膜的厚度在 230~2008 nm 范围内。

3.3 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度与光子波长的关系分析

结合 β -FeSi₂ 的光子吸收系数整理结果,对 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度进行了相应的数据计算,图 4 是经过数据计算后 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度与光子波长的关系图。

从图 4 中,可以发现,光子波长在 0.45~0.62 μm

图 4 β -FeSi₂ 的吸收层厚度(90% 吸收率)与光子波长的关系Fig. 4 Thickness of β -FeSi₂ absorption layer (90% absorption coefficient) versus photon wavelength

为便于分析,图 3 是经过数据整理后 β -FeSi₂ 的吸收系数与光子波长的关系图。从图中可以发现,光子波长为 0.3~0.45 μm 之间时, β -FeSi₂ 的光子吸收系数在一定范围内急剧变化,近似锯齿状;光子波长为 0.45~0.62 μm 之间时, β -FeSi₂ 的光子吸收系数近似直线下降,直线斜率绝对值较大,数据变化快。

之间时, β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度近似直线变化,直线斜率小,其吸收层厚度值变化较小。

确定薄膜厚度遵循的原则是:1)薄膜吸收的太阳光子所占波段的能量百分比要尽可能大,吸收的光子能量要尽可能大;2)薄膜材料的吸收系数要尽可能大,也就是膜厚度尽可能小;3)薄膜材料的吸收系数要尽可能相对稳定,变化幅度要小,也就是膜厚度基本没有太大的变化。

比较图 1,3,4 发现,在薄膜质量理想的状况下,光子波长取 0.46~0.6 μm 较为合适; β -FeSi₂ 薄膜对其吸收系数超过 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,其薄膜太阳能电池的膜厚度为 204~250 nm 之间。在此区间内,太阳能光谱的能量分布达到最大。太阳能光谱中,能量值为最大的蓝光(波长为 0.475 μm),其波长也恰好在这数值区间内。

图 5 是 β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度与光子波长之间关系的 Matlab 数据拟合图。从图 5 中,可以发现, β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度与光子波长在一定范围内近似直线变化。总体上讲,光子波长越大, β -FeSi₂ 薄膜太阳能电池的吸收层厚度也随之增大。

二次曲线拟合的结果与直线的拟合结果几乎完全一致。横轴 L (光子波长,单位 μm)与纵轴 T (薄膜太阳能电池的吸收层厚度,单位 nm)的关系可表示为

$$T = 433.3L - 10.7, \quad (2)$$

或者

$$T = 209.6L^2 + 225L + 40, \quad (3)$$

式中 L 取值区间为 0.46~0.6 μm 。这两表达式基本

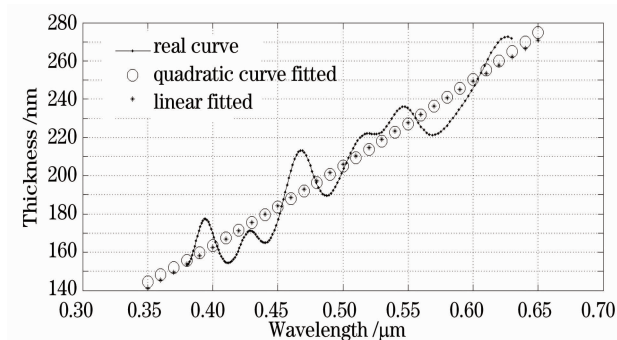


图5 吸收层厚度与光子波长之间的关系拟合结果

Fig. 5 Fitting results of the relation between absorption layer thickness and photon wavelength

反映了 β -FeSi₂薄膜太阳能电池的吸收层厚度与光子波长之间的变化关系。

文中的分析计算,隐含有一个前提条件,就是 β -FeSi₂薄膜的质量足够高,达到理想化的状况,各项性能参数都达到理想值。实际上,不可能做到这一点。理论分析计算的理想化条件与客观实验条件的差距永远客观存在,因此,通过计算得到的理想薄膜的厚度值同实验中的实际薄膜厚度值相比,其值要偏小,也就是说,采用不同的工艺、不同的结构所制备的 β -FeSi₂薄膜太阳能电池的吸收层厚度必须超过200 nm,才能有90%的太阳能辐射吸收率,进而才能有较高的光电转换效率,其最佳厚度值区间为200~250 nm。此计算结果与文献[21, 22]报道的实验结果一致。

4 结 论

在理想状况下,采用 β -FeSi₂薄膜制备太阳能电池其吸收层厚度必须超过200 nm,才能有90%的太阳能辐射吸收率,进而才能制备光电转换效率高的太阳能薄膜电池,其最佳厚度值区间为200~250 nm。在实验中,采用不同的工艺和不同的结构制备太阳能电池,为了提高电池的光电转换效率,必须提高电池的太阳能辐射吸收率,为此 β -FeSi₂薄膜太阳能电池的吸收层厚度必须超过200 nm,其值的变化量不会太大,其具体厚度值取决于所采用的工艺和结构,这需要通过实验进行更加深入的研究。

参 考 文 献

- 1 M. C. Bost, J. E. Mahan. A clarification of the index of refraction of beta-iron disilicide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(4): 2034~2037
- 2 H. Lange. Electronic properties of semiconducting silicides [J]. *Physica Status Solidi B*, 1997, **201**(1): 3~65
- 3 Yan Wanjun, Xie Quan, Zhang Jinmin *et al.*. Interband optical

- transitions in semiconducting iron disilicide β -FeSi₂ [J]. *Chin. J. Semicond.*, 2007, **28**(9): 1381~1387
- 闫万珺, 谢 泉, 张晋敏等. 铁硅化合物 β -FeSi₂带间光学跃迁的理论研究 [J]. *半导体学报*, 2007, **28**(9): 1381~1387
- 4 R. Eppenga. Ab initio band structure calculation of the semiconductor β -FeSi₂ [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(6): 3027~3029
- 5 A. B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov *et al.*. Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7708~7712
- 6 Pan Zijun, Zhang Lanting, Wu Jiansheng. A first-principle study of electronic and geometrical structures of semiconducting β -FeSi₂ with doping [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(11): 5308~5313
- 潘志军, 张澜庭, 吴建生. 掺杂半导体 β -FeSi₂电子结构及几何结构第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2005, **54**(11): 5308~5313
- 7 M. C. Bost, J. E. Mahan. Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(7): 2696~2703
- 8 L. W. Wang, L. H. Qin, Y. X. Zheng *et al.*. Optical transition properties of β -FeSi₂ film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(24): 3105~3107
- 9 Sheng Honglie, Lu Linfeng, Zhou Lihua. A novel β -FeSi₂ thin film prepared by sputtering for solar cell application [C]. Proc. ISES Solar World Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement, New York, USA, 2007: 1224~1227
- 10 B. Tatar, K. Kutlu, M. Urgen. Synthesis of β -FeSi₂/Si heterojunctions for photovoltaic applications by unbalanced magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **516**(1): 13~16
- 11 Hou Guofu, Yu Chao, Zhao Ying *et al.*. High quality single-phase β -FeSi₂ thin films prepared by DC-magnetron sputtering [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2009, **30**(7): 861~865
- 侯国付, 郁 操, 赵 颖等. 直流磁控溅射法制备单一相 β -FeSi₂高质量薄膜 [J]. *太阳能学报*, 2009, **30**(7): 861~865
- 12 D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson *et al.*. A silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5 μ m [J]. *Nature*, 1997, **387**(6634): 686~688
- 13 S. C. Chu, T. Hirohada, H. Kan *et al.*. Electroluminescence and response characterization of β -FeSi₂-based light-emitting diodes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(2A): L154~L156
- 14 L. Cheng, T. Suemasu, F. Hasegawa. Room-temperature electroluminescence of a Si-based p-i-n diode with β -FeSi₂ particles embedded in the intrinsic silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(4): 043529-1~043529-3
- 15 T. Sunohara, K. Kobayashi, T. Suemasu. Epitaxial growth and characterization of Si-based light-emitting Si/ β -FeSi₂ film/si double heterostructures on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **508**(1-2): 371~375
- 16 Y. Ugajin, M. Takauji, T. Suemasu. Annealing temperature dependence of EL properties of Si/ β -FeSi₂/Si (111) double-heterostructures light-emitting diodes [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **508**(1-2): 376~379
- 17 S. SMurase, T. Sunohara, T. Suemasu. Epitaxial growth and luminescence characterization of Si/ β -FeSi₂/Si multilayered structures by molecular beam epitaxy [J]. *J. Crystal Growth*, 2007, 301-302: 676~679
- 18 Niu Hualei, Li Xiaona, Hu Bin *et al.*. Room-temperature photoluminescence analysis of nano- β -FeSi₂/a-Si multilayer films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(6): 4117~4122
- 牛华蕾, 李晓娜, 胡 冰等. 纳米 β -FeSi₂/a-Si多层膜室温光致发光分析 [J]. *物理学报*, 2009, **58**(6): 4117~4122
- 19 Yu Chao, Hou Guofu, Liu Fang *et al.*. Influence of annealing temperature and β -FeSi₂ layer thickness on the n-type β -FeSi₂/p-type Si heterojunction solar cells [J]. *J. Synthetic Crystals*,

- 2009, **38**(3): 662~665
- 郁超, 侯国付, 刘芳等. 退火温度和 β -FeSi₂薄膜厚度对n- β -FeSi₂/p-Si异质结太阳能电池的影响[J]. 人工晶体学报, 2009, **38**(3): 662~665
- 20 Hou Guofu. Research progress of β -FeSi₂ thin films as novel photovoltaic materials [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(8): 61~66
- 侯国付. 新型薄膜窄带隙光伏材料 β -FeSi₂的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2009, **46**(8): 61~66
- 21 Z. X. Liu, S. N. Wang, N. Otagawa *et al.*. A thin-film solar cell of high-quality β -FeSi₂/Si heterojunction prepared by sputtering[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**: 276~282
- 22 Hou Guofu, Yu Chao, Geng Xinhua *et al.*. A Fabrication of the Narrow Bandgap Thin Film Photovoltaic Material β -FeSi₂: China, 200910068154.3[P]. 2009-03-18
- 侯国付, 郁超, 耿新华等. 一种窄带隙薄膜光伏材料 β -FeSi₂的制备方法: 中国专利, 200910068154.3[P]. 2009-03-18
- 23 D. A. Neamen. An Introduction to Semiconductor Devices[M]. New York: McGraw-Hill Science, 2005
- 24 Li Shensheng. The solar constant and the spectrum of the solar radiation[J]. *Solar Energy*, 2003, (4): 5~6
- 李申生. 太阳常数与太阳辐射的光谱分布[J]. 太阳能, 2003, (4): 5~6
- 25 S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices (Second edition) [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1981
- 26 Xia Yuemei. The experiments and analysis of the solar radiation [J]. *Aeronautic Standardization & Quality*, 2001, (5): 33~38
- 夏越美. 太阳辐射试验及其标准分析[J]. 航空标准化与质量, 2001, (5): 33~38
- 27 S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices (Second Edition) [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1981. 683