

薄膜太阳能电池异型布拉格背反射结构设计及制作

周 舟^{1,2} 周 健¹ 孙晓玮¹ 谈惠祖¹

(¹ 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)
² 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 根据多光束干涉原理设计出用于薄膜太阳能电池的异型布拉格背反射器(IDBR)。该异型布拉格背反射结构由两对非晶硅(36.5 nm)/二氧化硅(81 nm)分布式布拉格反射器(DBR)结构与三对非晶硅(73 nm)/二氧化硅(162 nm)DBR 结构组合而成。讨论了不同结构的背反射器性能,分析了 IDBR 中心波长与层数的选择依据。采用迭代法计算了 IDBR 的反射性能。用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在硅衬底上生长出具有 5 对 α -Si:H/SiO₂ 结构的 IDBR,并测试其反射光谱曲线。实验证明该反射器在 420~1400 nm 的光谱范围内设计反射率达到 87%,在 600~1300 nm 波长范围内的平均反射率高达 91.6%,从而具有显著提高太阳能电池的宽谱吸收效率的潜力。

关键词 薄膜;薄膜太阳能电池;异型布拉格背反射镜;迭代法;等离子体增强化学气相沉积

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0731002

Design of an Irregularly Shaped DBR for Thin Film Solar Cells

Zhou Zhou^{1,2} Zhou Jian¹ Sun Xiaowei¹ Tan Huizu¹

(¹ Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The irregularly shaped distributed Bragg reflector (IDBR) for thin film solar cell is designed according to the theory of multi-beam interference, contains two pairs of α -Si:H (36.5 nm)/SiO₂ (81 nm) distributed Bragg reflector (DBR) and three pairs of α -Si:H (73 nm)/SiO₂ (162 nm) DBR. Different structures of back reflector are discussed. The criterion to choose the central wavelength and pairs of DBR is analyzed. The method of iteration is used to calculate the reflectivity. The IDBR is fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on a silicon wafer. The experimental result shows that the average reflectivity of IDBR is 87% in the spectral range of 420~1400 nm, and is as high as 91.6% from 600~1300 nm. The result indicates that this design has the potential to enhance the light absorption for thin film solar cells in broad band.

Key words thin film; thin film solar cell; irregularly shaped distributed Bragg reflector; iteration; plasma enhanced chemical vapor deposition

OCIS codes 310.4165; 310.3840; 310.6805; 350.6050

1 引 言

薄膜太阳能电池与体硅太阳能电池相比,具有大面积、低成本和柔性化等多项优势。薄膜太阳能电池一般可以在价格低廉的玻璃、塑料、陶瓷和金属片等不同的材料基板上生长。可以用化学气相沉

积、直流辉光放电和溅射等方法实现大面积生长。

由于薄膜太阳电池的吸收层比较薄,通常为 1~2 μ m,如此薄的吸收层不足以完全吸收太阳光,往往造成部分光能穿透而不能被充分吸收,在薄膜太阳能电池底部设计合适的背反射结构,有望将穿透

收稿日期: 2011-01-21; 收到修改稿日期: 2011-03-21

基金项目: 上海-应用材料研究与发展基金(09520714700)、上海市自然科学基金(09ZR1437500)和新泰研究与发展课题基金(2009-07)资助课题。

作者简介: 周 舟(1985—),男,硕士研究生,主要从事太阳能电池方面的研究。E-mail: oezz@mail.sim.ac.cn

导师简介: 孙晓玮(1958—),女,研究员,主要从事薄膜材料、半导体器件与电路等方面的研究。

E-mail: xwsun@mail.sim.ac.cn(通信联系人)

到电池底部而未被吸收的光反射回电池内部,从而达到二次或更多次吸收的效果,最终达到提高太阳能电池效率的目的。2008年,Duerinckx等^[1~4]基于多孔硅三明治结构,对布拉格结构进行了设计,采用电化学方法,制备出布拉格结构,将电池效率提高了1%~2%,多孔硅电池效率达到13.8%。Zeng等^[5]基于织构光子晶体结合栅条背反技术研制出分布式布拉格反射器(DBR)背反结构,实现了光子传输光程的大幅提升,在1000~1200 nm波长范围内将外部量子效率提高了135倍。

利用常规多层布拉格反射镜可以在特定带宽内获得较高的反射率。通过调节薄膜层厚度和折射系数比例,可以达到高反射宽带偏移,但带宽的宽度调节较为困难^[1]。本文在研究传统布拉格结构的基础上,提出了一种异型布拉格结构(IDBR)的背反射镜。采用两对非晶硅(36.5 nm)/二氧化硅(81 nm)DBR结构与三对非晶硅(73 nm)/二氧化硅(162 nm)分布式布拉格反射镜(DBR)结构组合,形成异性布拉格结构,旨在获得较宽波长范围内较高反射率,增强光子在电池内部的传输,提高吸收效率。非晶硅与二氧化硅薄膜的折射率相差较大,分别用作布拉格反射结构的高、低折射率材料效果较好。而且非晶硅薄膜与二氧化硅薄膜都能够用化学气相沉积的方法生长,与薄膜太阳能电池吸收层的工艺类似,与电池制作工艺兼容^[4]。

2 理论模型

2.1 布拉格理论

布拉格反射结构具有较高的反射效率。其原理是由高折射率层和低折射率层交替叠成的膜系,如图1所示。各层厚度分别为

$$t_H = \lambda_0 / (4n_H), t_L = \lambda_0 / (4n_L), \quad (1)$$

式中 n_H, n_L 分别为高、低折射率材料的折射率, λ_0 为布拉格反射镜的中心波长。当两界面的反射光的相位相差 π 时,反射最为强烈。在两种不同介质的每一个交界面,一部分入射光被反射,各界面的反射光发生相长干涉,在分布式布拉格反射器(DBR)表面形成较强的反射。实际上,在包含中心波长 λ_0 的某一波长范围内,DBR具有高反射率,称为光子禁带,即这一波长范围的光被禁止在DBR中传播,通过改变中心波长,可得到操控频率范围不同的反射镜。此外,介质DBR没有金属反射镜的吸收问题,因此具有重要的应用前景。

本文主要讨论DBR组成材料的折射率差及层数对其反射特性的影响,通过数值计算,选择合适的组成材料及层数,达到满足要求的最佳反射效果。

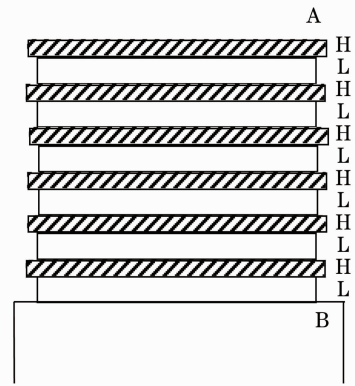


图1 分布式布拉格反射镜结构示意图

Fig.1 Structure of DBR

2.2 基于麦克斯韦方程和坡印亭矢量原理的多层薄膜的光学反射

一束沿 z 轴方向传输的平面偏振光垂直入射到多层膜面上,运用麦克斯韦方程组和坡印亭矢量定理^[6],不难得出第 k 层电矢量的幅值 $A_1(k)$ 、第 k 层和 $k-1$ 层界面反射率 $R = [A_1^{(k)} A_2^{(k)}]$ 。 $A_1^{(k)}, A_2^{(k)}$ 可表示为

$$A_1^{(k)} = \{ \exp\{-i[2\pi n^{(k+1)} / \lambda_0] z_{(k+1)}\} + A_2^{(k+1)} \exp\{-i[2\pi n^{(k+1)} / \lambda_0] z_{(k+1)}\} \} A_1^{(k)} / [1 + A_2^{(k)}], \quad 1 \leq k \leq N \quad (2)$$

$$A_2^{(k)} = \{ [n^{(k,k-1)} + A_2^{(k-1)}] / [1 + n^{(k,k-1)} A_2^{(k-1)}] \} \exp\{-i[4\pi n^{(k)} / \lambda_0] z_k\}, \quad 2 \leq k \leq N+1 \quad (3)$$

$n^{(k,k-1)} = [n^{(k)} - n^{(k-1)}] / [n^{(k)} + n^{(k-1)}]$, N 为多层膜层数。假设入射光强为单位光强, $A_1^{(N+1)}$ 应取为1.414。又由于基片上光的反射分量为0,所以 $A_2^{(1)} = 0$ 。根据以上边界条件,借助迭代法,采用Matlab软件编程计算,可以得到多层薄膜表面反射率。

3 布拉格多层薄膜结构的优化设计

3.1 介质材料的选择

尽管Ag或Al等金属材料在现有的生产工艺中得到部分应用,但由于金属介质一方面价格比较贵,另一方面在较宽的波长范围内具有较大的消光

系数^[7],往往造成光能损失,降低电池材料(如 Si)对光能的吸收效率。从提高电池陷光效率角度考虑,硅化合物或半导体成为 DBR 结构材料的优选材料;另外非晶硅和 SiO₂ 沉积工艺比较类似,都可以采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)沉膜,结合薄膜太阳能电池的工艺,选择非晶硅作为高折射率材料,其折射率 $n_{\text{Si}} = 3.42$,二氧化硅作为低折射率材料,其折射率为 $n_{\text{SiO}_2} = 1.54$ 。

3.2 DBR 对数的选择

布拉格反射镜的诸反射光束中相继两光束的位相差等于 π 时,该波长的反射光获得最强烈的反射。而当相继的两束反射光相差为 $\pi/2$ 时,两束反射光将相互抵消,此时布拉格反射效果最弱。这样就形成了布拉格反射镜在一定带宽内具有较高反射率的特性。布拉格反射器在中心波长处的反射率大小主要取决

于高、低折射率材料的折射率以及薄膜的层数^[8~10]。

图 2(a)为中心波长为 500 nm 时不同层数布拉格反射镜的反射仿真结果,布拉格反射镜的反射带宽为 420~780 nm。布拉格反射率随布拉格层数的增加而增加,布拉格反射层越多,反射效果越好。当布拉格层为 2~3 对时,增加显著,当对数为 3~5 对时,反射率的增幅不明显,反射率在 97% 以上。图 2(b)为中心波长为 1000 nm 时不同层数布拉格反射镜的反射仿真结果,布拉格反射镜的反射带宽为 780~1400 nm。布拉格反射率随布拉格层数的增加而增加,当布拉格层为 2~3 对时,增加显著,当对数为 3~5 对时,反射率的增幅不明显,反射率在 97.5% 以上。因此,对应于中心波长的 $\alpha\text{-Si:H/SiO}_2$ DBR 结构只需 3 对即可满足对 DBR 高反射率的要求。

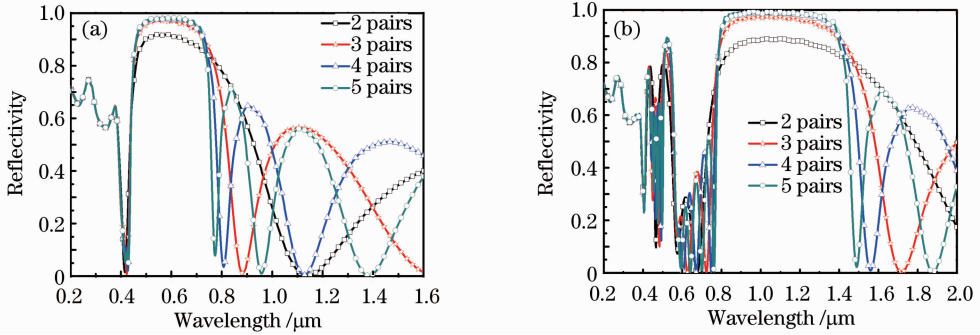


图 2 不同布拉格反射层对数时反射率与波长的关系。(a)中心波长为 500 nm; (b)中心波长为 1000 nm
Fig. 2 Spectral variation of the reflectance of DBR reflector for different pairs of $\alpha\text{-Si:H}$ film and SiO_2 film.

(a) Central wavelength is 500 nm; (b) central wavelength is 1000 nm

3.3 异型布拉格反射结构

对比图 2(a), (b)不难发现,一定的中心波长对应一定的 DBR 结构中非晶硅和氧化硅厚度,也对应 DBR 的高反射带宽。考虑到薄膜太阳能电池中非晶硅或微晶硅对光能的吸收波长范围较宽(420~1400 nm),有必要设计出在较宽波长范围内的高布拉格反射结构,实现薄膜太阳电池更宽谱段内效率的提升。

采用不同中心波长的布拉格结构组合成新型布拉格反射镜(这里称为异型布拉格反射镜, IDBR),有望获得更大的反射带宽。根据 3.2 节讨论结果, $\alpha\text{-Si:H/SiO}_2$ DBR 只需 3 对即可满足对 DBR 高反射率的要求。选择较厚的 3 层 $\alpha\text{-Si:H/SiO}_2$ DBR 置于底层,选择较薄的 $\alpha\text{-Si:H/SiO}_2$ DBR(中心波长在 500 nm)置于上层,上层结构对短波长光子具有较高的反射作用,下层结构对长波长光子具有较高的反射作用,上层未吸收的光子可以在下层 3 对厚

DBR(中心波长在 1000 nm 附近)中得以吸收。又考虑到工艺简便性,选择上层 DBR 结构对数为 2 对。整个 IDBR 的结构如图 3 所示。由(1)式计算得布拉格反射器各层厚度从下至上分别为 $t_{\text{SiO}_2} = 162$ nm, $t_{\text{Si}} = 73$ nm, $t_{\text{SiO}_2} = 162$ nm, $t_{\text{Si}} = 73$ nm,

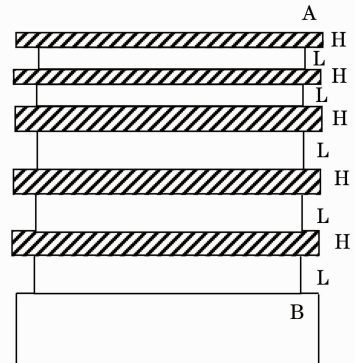


图 3 异型分布式布拉格反射镜的结构
Fig. 3 Structure of IDBR

$t_{\text{SiO}_2} = 162 \text{ nm}$, $t_{\text{Si}} = 73 \text{ nm}$, $t_{\text{SiO}_2} = 81 \text{ nm}$, $t_{\text{Si}} = 36.5 \text{ nm}$, $t_{\text{SiO}_2} = 81 \text{ nm}$, $t_{\text{Si}} = 36.5 \text{ nm}$ 。

借助迭代法计算该结构的反射光谱,如图 4 所示。结果表明,在 420~1400 nm 波段内的平均反射率达到 91.0%。尽管牺牲了部分反射率,但获得了较好的带宽(420~1400 nm)。

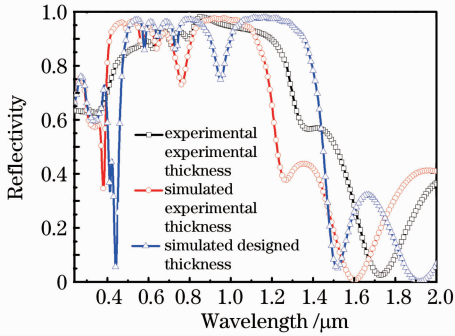


图 4 异型布拉格结构反射光谱

Fig. 4 Reflectivity versus wavelength for IDBR structure

4 实验与讨论

4.1 实验方法

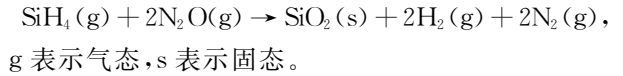
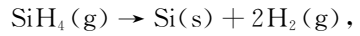
实验采用 Oxford plasma lab system 100 型 PECVD 设备在多晶硅片上沉积 $\alpha\text{-Si:H}$ 和 SiO_2 薄膜, SiH_4 质量分数为 99.999%, N_2O 的质量分数为 99.995%, 衬底加热温度 200 °C, $\alpha\text{-Si:H}$ 生长速度为 38 nm/min; SiO_2 薄膜的生长速度为 48 nm/min。将系统抽空至最佳本底真空 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 通入反应气体 SiH_4 和 N_2O , 等待 5 min 后衬底温度达到稳定, 先沉积 SiO_2 , 开始只通入 SiH_4 反应气体生长非晶硅薄膜。然后周期性地生长二氧化硅薄膜和非晶硅薄膜, 形成这种异型布拉格结构^[11,12], 厚度结构如表 1 所示。DBR 多层膜反射率采用 U-4100 分光光度计反射仪测量。

表 1 异型布拉格结构各层厚度

Table 1 Deposition time and thickness of IDBR

| From bottom to top | Designed thickness/nm | Deposition time/s | Experimental thickness/nm |
|----------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------|
| Poly-Si | 1.8×10^5 | 1.8×10^5 | 1.8×10^5 |
| SiO_2 | 162 | 203 | 154 |
| $\alpha\text{-Si:H}$ | 73 | 115 | 64 |
| SiO_2 | 162 | 203 | 156 |
| $\alpha\text{-Si:H}$ | 73 | 115 | 52 |
| SiO_2 | 162 | 203 | 156 |
| $\alpha\text{-Si:H}$ | 73 | 115 | 55 |
| SiO_2 | 81 | 101 | 72 |
| $\alpha\text{-Si:H}$ | 36.5 | 58 | 27 |
| SiO_2 | 81 | 101 | 72 |
| $\alpha\text{-Si:H}$ | 36.5 | 58 | 30 |

薄膜生长过程中的反应式为



按表 1 所示的理想厚度调整各层的生长时间, 在硅片上生长出 IDBR 结构。在扫描电镜(SEM)下的测试结果如图 5 所示。

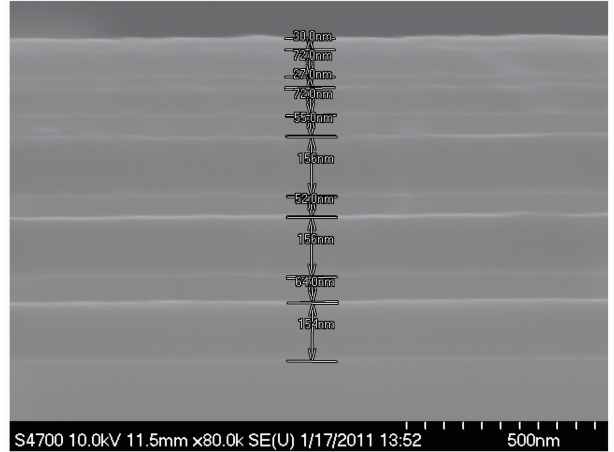


图 5 异型布拉格反射镜截面图(扫描电镜)

Fig. 5 Cross-section view of the IDBR (SEM)

4.2 结果与讨论

表 1 给出了实际获得 IDBR 结构(假设为结构 E)的各层厚度, [poly-Si(180 μm)/ SiO_2 (154 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (64 nm)/ SiO_2 (156 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (52 nm)/ SiO_2 (156 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (55 nm)/ SiO_2 (72 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (27 nm)/ SiO_2 (72 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (30 nm)], 设计结构(假设为结构 D)为 [poly-Si(180 μm)/ SiO_2 (162 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (73 nm)/ SiO_2 (162 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (73 nm)/ SiO_2 (162 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (73 nm)/ SiO_2 (81 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (36.5 nm)/ SiO_2 (81 nm)/ $\alpha\text{-Si:H}$ (36.5 nm)]。不难发现实际厚度与设计厚度存在一定差异, 这种偏差可能是由两个原因引起的: 一种可能的原因是沉积过程中反应气流的波动影响, 由于每次替换气体种类时反应气体尚未来得及达到稳定, 气体化学反应成膜沉积速度不稳定, 从而导致沉积厚度与设计厚度存在差异; 另一种可能的原因是衬底温度涨落影响, 由于 Si 片热传导需要时间, 而在沉积不同薄膜之间的交替时间不够长时, 实验过程中衬底温度为 $(200 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 有理由认为温度变化是薄膜厚度与设计厚度存在差异的原因之一。

图 4 显示了不同结构的反射率和波长关系。图中三角形代表采用迭代法设计厚度(结构 D)模拟结果; 圆形代表采用迭代法实际实验厚度(结构 E)模拟结果; 方块代表实验测量数据(结构 E)。该异型

布拉格反射镜在 420~1400 nm 的光谱范围内反射率达到 87%, 在 600~1300 nm 波长范围内得到了 91.6% 以上的平均反射率。对比结构 D 和结构 E 的模拟结果发现, 采用结构 E 设计的高反射带宽展宽, 而且向长波方向移动, 不难发现, 在长波(大于 900 nm)区域, 结构厚度变差可能是导致测量反射率谱与设计反射率谱差异的原因之一。而在 400~900 nm 范围内, 实验测得反射率小于设计值, 可能是由于理论设计的结构中将层间界面假设为理想平面, 但如图 5 所示, 多层膜界面并非理想平面, 而是有不均匀起伏, 这可能是由于 PECVD 成膜过程中气流不均匀或硅片托盘温度涨落, 导致沉积时 Si 衬底局部温度不均匀, 而薄膜沉积厚度对衬底温度依赖性较强, 因此改善温度均匀性有望进一步提高膜面均匀性。

5 结 论

提出了一种用于薄膜太阳能电池的异型布拉格反射结构, 通过模拟仿真和实验分析了其反射光谱特性。该结构在 420~1400 nm 的光谱范围内设计反射率达到 87%, 在 600~1300 nm 波长范围内, 实验测量反射率达到 91.6%。该结构为薄膜太阳能电池在宽谱范围内光能吸收的增强提供新思路, 有望提高薄膜太阳能电池的效率。

参 考 文 献

- 1 F. Duerinckx, I. K. Filipek, K. V. Nieuwenhuysen *et al.*. Simulation and implementation of a porous silicon reflector for epitaxial silicon solar cells[J]. *Prog. Photovolt:Res. Appl.*, 2008, **16**(5): 399~407
- 2 M. Ghannam, A. Abouelsaood, I. Kuzma *et al.*. Optical modeling of capped multi-layer porous silicon as a back reflector in thin-film solar cells[C]. Proceedings of the IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 2006,

- 1362~1364
- 3 I. K. Filipek, K. V. Nieuwenhuysen, J. V. Hoeymissen *et al.*. Short-circuit current densities exceeding 30 mA/cm² by use of chirped porous-silicon reflectors and shallow emitters in thin-film (20- μ m) epitaxial silicon solar cells[J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2009, **30**(5): 499~501
- 4 Wang Fuzhen, Ma Wencun. Vapour Deposition Application Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2007
王福贞, 马文存. 气相沉积应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007
- 5 L. Zeng, Y. Yi, C. Hong *et al.*. Efficiency enhancement in Si solar cells by textured photonic crystal back reflector[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(11): 111111
- 6 M. Mansuripur, G. A. Neville Connell, J. W. Goodman. Laser-induced local heating of multilayers[J]. *Appl. Opt.*, 1982, **21**(6): 1106~1112
- 7 Lu Baowen, Xu Xueke, Yu Xiang *et al.*. Optical properties and structures of silver thin films deposited by thermal evaporation with different deposition rate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(1): 283~286
卢宝文, 徐学科, 余 祥等. 不同沉积速率下热蒸发银膜的光学性能和结构分析[J]. *光学学报*, 2010, **30**(1): 283~286
- 8 Bai Liang, Zhu Jingtao, Xu Jing *et al.*. Multilayer film reflective mirror at 30.4 nm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2615~2618
白 亮, 朱京涛, 徐 敬等. 30.4 nm 波长处 Mg 基多层膜反射镜[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2615~2618
- 9 Xue Chunrong, Yi Kui, Shao Jianda *et al.*. 193 nm fluoride high reflection mirror [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2068~2072
薛春荣, 易 葵, 邵建达等. 193 nm 氟化物高反膜研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2068~2072
- 10 Zhu Jingtao, Zhang Shumin, Wang Bei *et al.*. SiC/Mg multiayer film reflective mirror at 30.4 nm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 735~738
朱京涛, 张淑敏, 王 蓓等. 30.4 nm 波长 SiC/Mg 多层膜反射镜[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 735~738
- 11 M. Hofmann, C. Schmidt, N. Kohn *et al.*. Stack system of PECVD amorphous silicon and PECVD silicon oxide for silicon solar cell rear side passivation[J]. *Progress in Photovoltaics.*, 2008, **16**(6): 509~518
- 12 B. R. Wu, D. S. Wu, M. S. Wan *et al.*. Fabrication of nc-Si/c-Si solar cells using hot-wire chemical vapor deposition and laser annealing[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 2009, **93**(6-7): 993~995