

热光伏系统中 ITO 薄膜滤波器的设计与制备

杨惠尹 陈 雪 钱子勍

(上海空间电源研究所, 上海 200245)

摘要 氧化铟锡(ITO)半导体薄膜为典型的宽禁带半导体材料,具有短波高透射、长波高反射以及超宽的反射带等特性,满足热光伏(TPV)系统对滤波器的要求。以载流子浓度 N 和迁移率 μ 以及膜层厚度 d 为参数,对 ITO 薄膜的光学性质进行了仿真,给出了在不同参数下滤波器的光谱曲线。通过磁控溅射薄膜沉积系统制备了 ITO 薄膜,对退火处理后的滤波器进行了光学性能测试,最终得到可用于热光伏系统的 ITO 薄膜滤波器。制备的与 GaSb 电池匹配的滤波器截止波长为 $2\ \mu\text{m}$,短波平均透射率接近 70%,长波平均反射率接近 70%,而且超宽的长波反射带延伸至 $10\ \mu\text{m}$,可大大提高 TPV 系统的效率。

关键词 薄膜;半导体薄膜;薄膜滤波器;磁控溅射;退火;热光伏系统

中图分类号 O432+.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1231003

Design and Preparation of ITO Film Filter Used in Thermal Photovoltaic System

Yang Huiyin Chen Xue Qian Ziqing

(Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China)

Abstract Indium tin oxide (ITO) semiconductor film is a typical wide bandgap semiconductor material. It owns much peculiarity, such as higher transmissivity in the short wavelength, higher reflectivity in the long wavelength, and super-wide reflection band, which meet the requirement of thermal photovoltaic (TPV) system. The optical properties of ITO film are calculated with the parameters of carrier concentration, mobility and thickness. The spectral curves of filters are given according to different parameters. The ITO film is prepared by using magnetron sputtering deposition technology. The optical properties of filters are given, and the ITO filter used in TPV system is prepared after anneal. The cut off wavelength of prepared filter matching with GaSb cell is $2\ \mu\text{m}$, the average transmissivity of short-wave band approaches 70%, the average reflectivity of long-wave band approaches 70%, and the ultra-wide reflection band extends to $10\ \mu\text{m}$, which can improve the efficiency of TPV system greatly.

Key words thin films; semiconductor film; film filter; magnetron sputtering; anneal; thermal photovoltaic system

OCIS codes 130.5990; 240.0310; 160.6000; 260.3060

1 引 言

热光伏(TPV)技术^[1-4]是一种将高温辐射能通过光电池转化成电能的技术。光学滤波器是 TPV 系统中一个关键的组成部分,其主要作用是将不能转化成电能的红外辐射反射回辐射器重新利用,减轻光电池的热负担,从而提高系统效率,因此光学滤波器直接影响到热光伏系统的转换效率。Vigil 等^[5-7]以载流子浓度和薄膜厚度为参数对透明半导

体薄膜滤波器的性能进行了仿真计算和优化分析。Coutts 等^[8]研究了锡酸镉透明半导体薄膜(CTO)在不同厚度、不同退火条件下的光学性能。其中 Al 掺杂 ZnO(AZO)^[9]与 $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 材料本身载流子浓度较高^[5-6],截止波长偏向于短波,适合于 Si 等宽带隙光电池,而 CTO^[8]制备的薄膜表面光洁度和平整度较差,不利于可转化光波的透射。

氧化铟锡(ITO)半导体材料具有相对较少的载

收稿日期: 2013-06-05; 收到修改稿日期: 2013-08-08

作者简介: 杨惠尹(1986—),男,硕士,助理工程师,主要从事空间光学设计方面的研究。

E-mail: yanghuiying2352@163.com

流子浓度^[6],截止波长偏向于长波,而且其制备的滤波器表面光洁度和平整度好,有利于光波的透射。因此本文针对热光伏系统对滤波器的特殊需求,研究了ITO透明半导体薄膜^[10-14]的电学和光学性质。通过Drude模型^[8]计算ITO透明半导体薄膜的光谱曲线,并对制备的ITO滤波器进行了光谱测试,证实其可与GaSb电池匹配使用。

2 仿真与制备

对透明半导体滤波器进行建模。在一块石英玻璃基底上沉积一层透明半导体薄膜,设定在这一层薄膜中存在一定量的载流子,其浓度用 N 来表示,而且这些载流子的迁移率值为 μ ,入射光从薄膜前表面入射,会有反射光与透射光分别从滤波器的前表面和后表面出射,其结构示意图如图1所示。

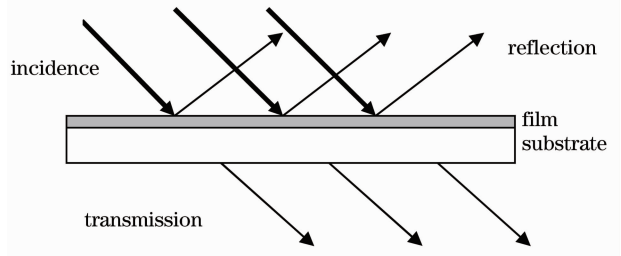


图1 透明半导体滤波器结构图

Fig.1 Structure of transparent semiconductor filter

在仿真计算中,为了模拟透明半导体薄膜的光学和电学的性质,采用自由载流子的Drude模型,即载流子仅在电场的作用下做洛伦兹运动。在计算中所使用的参数如下:基底折射率 $n_s=1.46$,空气折射率 $n_0=1$,迁移率为定值 $\mu=100\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[6],单位电子电荷 $e=9.3\times 10^{-31}\text{ C}$,真空介电常数 $\epsilon_0=8.85\times 10^{-12}$,高频介电常数 $\epsilon_\infty=3.81$ ^[6]。

在第一次计算中,设厚度为定值 $d=500\text{ nm}$,以载流子浓度为变量计算滤波器的光谱曲线,载流子浓度改变范围为 $5\times 10^{19}\sim 9\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,计算结果如图2所示。

在第二次计算中,设定载流子浓度为定值 $N=5\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,以膜层厚度为变量计算滤波器的光谱曲线,厚度改变范围为 $100\sim 900\text{ nm}$,计算结果如图3所示。

从图2和图3可以看出,半导体薄膜具有短波高透射、长波高反射的特性。在厚度一定的情况下,随着载流子浓度的增加,截止波长向短波方向移动,并且由低反射率到高反射率过渡的截止带也相应变窄,从透射到反射变化非常迅速,在载流子浓度为 $5\times$

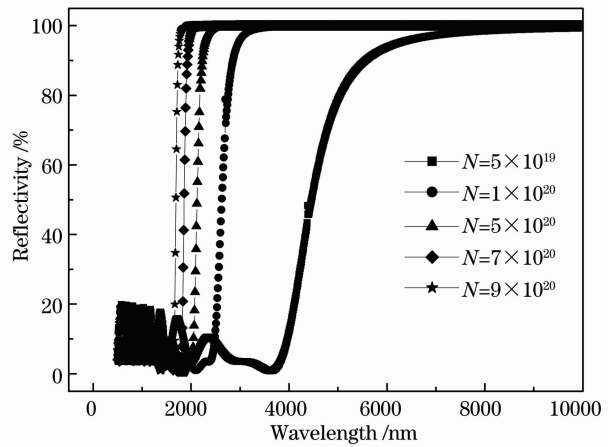


图2 计算的滤波器光谱曲线($d=500\text{ nm}$,载流子浓度 N 为变量)

Fig.2 Calculated spectrum curves of filter ($d=500\text{ nm}$, carrier concentration N is variable)

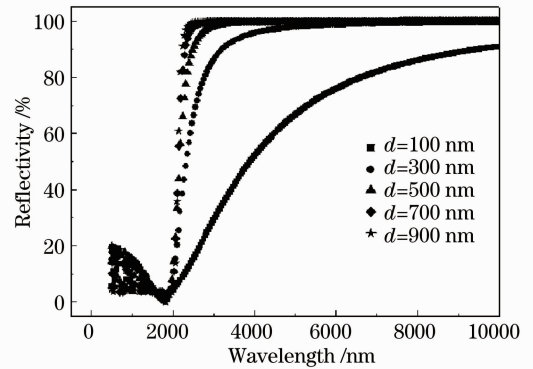


图3 计算的滤波器光谱曲线($N=5\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,薄膜厚度 d 为变量)

Fig.3 Calculated spectrum curves of filter ($N=5\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, thickness d is variable)

10^{19} cm^{-3} 时,截止波长为 4000 nm ,在载流子浓度为 $9\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 时,截止波长为 1600 nm 。在载流子浓度一定的情况下,随着厚度的增加,截止波长发生了微小偏移,截止带变窄,长波部分反射率也相应提升。在厚度 $d=100\text{ nm}$ 时,从高透射带过渡到高反射带比较缓慢,过渡带从 2000 nm 一直到 10000 nm 。在厚度 $d=900\text{ nm}$ 的情况下,光谱曲线在截止带附近从高透射迅速变化为高反射,并达到最大反射值。

以上仿真结果对后续的滤波器制备具有重要的指导意义:通过改变透明半导体薄膜中载流子浓度 N ,可以对截止波长进行粗调,对截止带进行微调;通过改变透明半导体薄膜膜层厚度 d ,可以对截止波长进行微调,对截止带宽进行粗调。

ITO薄膜在磁控溅射沉积系统GP450上制备,本底真空度为 $3\times 10^{-4}\text{ Pa}$,沉积真空度 $8\times 10^{-1}\text{ Pa}$,

基底 200 °C 烘烤,氩气流量 40 sccm(sccm 为标准状态下 1 mL/min),沉积速率 0.13 nm/s,基底为 K9 玻璃,与靶材平行放置。镀制好的薄膜在 500 °C 退火炉中退火^[15-16]处理 20 min。

3 滤波器性能测试

薄膜厚度通过台阶仪测试,光谱曲线中可见与近红外部分(500~2000 nm)使用 PE Lambda 900 分光光度计测试,中红外部分(2000~10000 nm)使用傅里叶红外光谱仪测试。

在实验中制备了三种不同厚度的 ITO 滤波器,厚度分别为 300、400、600 nm。退火处理后进行光谱测试,薄膜实测光谱曲线如图 4 所示。从图中可以看出,实际制备的滤波器中,厚度较薄的(如 $d = 300$ nm)光谱曲线截止波长偏向于长波(约 2000 nm),而且截止带较宽,厚度较厚的(如 $d = 400$ nm 和 $d = 600$ nm)光谱曲线截止波长偏向于短波(约 1000 nm),而且截止带较窄,透射带与反射带之间的过渡比较陡峭,而且长波的反射率也较厚度薄的滤波器要高,这与薄膜层中的载流子数量是有很大关系的。

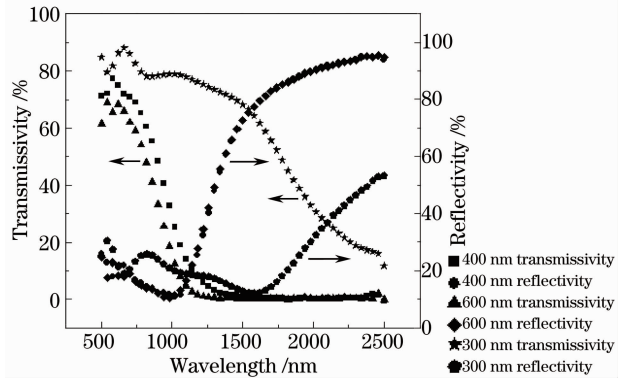


图 4 实测 ITO 滤波器光谱曲线

Fig. 4 Measured spectrum curves of ITO filter

实际制备的滤波器中,较厚的滤波器适合与配有 Si, GaInP 以及 GaAs 光电池的热光伏系统使用。它可以将与光电池带隙匹配的辐射能透射到光电池,低于光电池能带的辐射能量反射,这样不仅提高了能量的利用率,减轻了光电池的热负担,提高了系统转化效率。其中较薄的滤波器截止波长在 2000 nm,适合与 GaSb 电池配合使用,其光谱曲线如图 5(a)所示,具有超宽的长波反射带,从 4 μm 延伸至 10 μm,平均反射率接近 70%,其与 GaSb 电池配合的光谱效率曲线如图 5(b)所示。

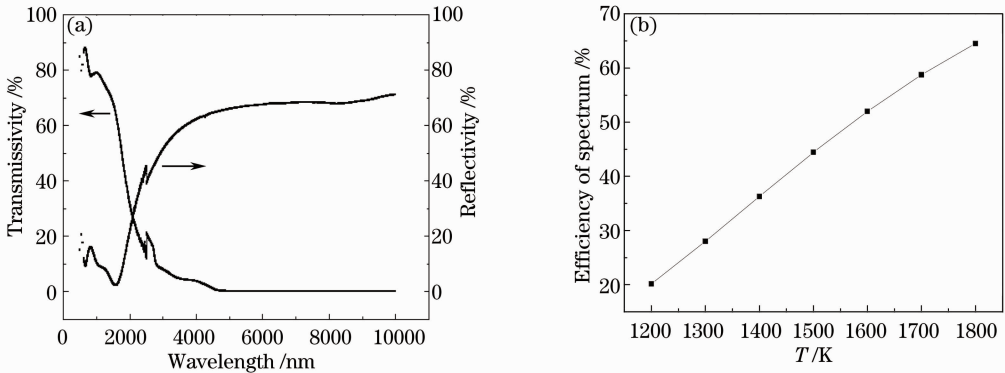


图 5 与 GaSb 电池匹配的滤波器光谱曲线和光谱效率

Fig. 5 Spectrum curves and spectral efficiency of filter matching with GaSb cell

辐射器辐射的能量分布符合普朗克公式,不同的温度下辐射器具有不同的辐射分布,普朗克公式^[17]如下:

$$N(\lambda, T_h) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda T_h}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1)$$

其中 λ 为波长, T_h 为辐射体温度, h 为普朗克常量, k_B 为波尔兹曼常数, c 为光速。

光谱效率计算公式为^[17]

$$\eta_{spe} = \frac{E_{con}}{E_{all} - E_{ref}}, \quad (2)$$

其中 E_{con} 为通过滤波器的辐射光谱中可以被转化的能量部分, E_{all} 为辐射的全部能量, E_{ref} 为滤波器反射的能量。

图 5 可通过普朗克公式与光谱效率公式计算得到。从图中可以看出,随着温度的升高,光谱效率也成正比例上升。若要进一步提高滤波器的光谱效率,可以调整工艺或选择合适的半导体材料来提高透射带的透射率和反射带的反射率,以及提供更窄的截止带,也可以通过与多层介质膜滤波器联合使用来提高滤波器的光谱效率。

4 结 论

利用透明半导体滤波器所具有的光学特性,将其应用于热光伏系统,可以提高系统的性能。对透明半导体材料制备的滤波器进行了仿真计算,给出了在不同参数下的滤波器的光谱曲线。在计算结论的指导下,制备了不同参数的 ITO 半导体材料的滤波器,并对其光学性能进行了测试。对三种不同的滤波器所适用的光电池进行了匹配,并给出了进一步提升滤波器性能的建议。

参 考 文 献

- 1 I M Fraas, R Ballantyne, J Samaras, *et al.*. A thermophotovoltaic electric generator using GaSb cells with a hydrocarbon burner [C]. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion USA, 1994. 1713-1716.
- 2 F Demichelis, E Minetti-Mezzetti, M Agnellom, *et al.*. Evaluation of thermophotovoltaic conversion efficiency [J]. *J Appl Phys*, 1982, 53(12): 9098-9104.
- 3 Chen Xue, Xuan Yimin. The principle and progress of TPV system [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2006, 27(4): 353-358.
陈 雪, 宣益民. 热光伏技术基本原理与研究进展[J]. *半导体光电*, 2006, 27(4): 353-358.
- 4 Qiao Zaixiang, Chen Wenjun, Du Shaomei. The progress of TPV system [J]. *Power Technology*, 2005, 29(1): 57-61.
乔在祥, 陈文浚, 杜邵梅. 热光伏技术的研究进展[J]. *电源技术*, 2005, 29(1): 57-61.
- 5 O Vigil, C M Ruiz, d Seuret, *et al.*. Transparent conducting oxides as selective filters in thermophotovoltaic device [J]. *J Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(41): 6377-6384.
- 6 Mao Lei, Ye Hong. Investigation on performance of TPV based on silicon converter with transparent conducting oxides filter [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2009, 30(1): 81-88.
茆 磊, 叶 宏. 采用 TCOs 滤波器的硅电池热光伏系统的性能研究[J]. *太阳能学报*, 2009, 30(1): 81-88.
- 7 Mao Lei, Ye Hong. Analysis and optimization of the conducting oxides in optical filter made from transparent thermophotovoltaic system [J]. *Acta Armamentarii*, 2008, 29(7): 781-787.
茆 磊, 叶 宏. 热光伏系统中透明导电氧化物滤波器的优化分析[J]. *兵工学报*, 2008, 29(7): 781-787.
- 8 T J Coutts, X Wu, W P Mulligan, *et al.*. High performance transparent conducting oxides based on cadmium stannate [J]. *J*

- Electronic Materials*, 1996, 25(6): 935-943.
- 9 Yang Changhu, Ma Zhongquan, Yuan Jianhui. Influence of substrate temperature on properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by DC magnetron sputtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(5): 0531001.
杨昌虎, 马忠权, 袁剑辉. 基底温度对直流磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜性能的影响[J]. *光学学报*, 2011, 31(5): 0531001.
- 10 Sun Zhaoqi, Cao Chunbin, Song Xueping, *et al.*. Study on ellipsometric spectra of ITO film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(2): 403-408.
孙兆奇, 曹春斌, 宋学萍, 等. 氧化铟锡薄膜的椭圆偏光光谱研究[J]. *光学学报*, 2008, 28(2): 403-408.
- 11 Wu Ziqin, Wang Bing. *Film Growth* [M]. Beijing: Science Press, 2001. 91-96, 141-168, 320-353.
吴自勤, 王 兵. *薄膜生长*[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 91-96, 141-168, 320-353.
- 12 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng, *et al.*. *Semiconductor Physics* [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2003. 31-118.
刘恩科, 朱秉生, 罗晋生, 等. *半导体物理学*[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2003. 31-118.
- 13 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, *et al.*. *Modern Optical Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 234-242.
唐晋发, 顾培夫, 刘 旭, 等. *现代光学薄膜技术*[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 234-242.
- 14 Wang Dongsheng, Du Jianzhou, Li Xuehua, *et al.*. Photoluminescence properties of indium tin oxide films deposited on glass substrate [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(1): 0107002.
王东生, 杜建周, 李雪华, 等. 玻璃基底上氧化铟锡薄膜的光致发光性能[J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0107002.
- 15 Tian Hao, Liu Zhengtang, Feng Liping, *et al.*. Influence of annealing temperatures on optical properties of HfSi_xO_y thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(6): 0631005.
田 浩, 刘正堂, 冯丽萍, 等. 退火对磁控溅射 HfSi_xO_y 薄膜光学性质的影响[J]. *光学学报*, 2012, 32(6): 0631005.
- 16 Jiang Hongbin, Liu Guangzhi, Zeng Xiaoping, *et al.*. Characteristics of microwave photonic filter by using simulated annealing genetic algorithm [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(8): 0817001.
蒋宏彬, 刘广智, 曾小平, 等. 基于模拟退火遗传算法的微波光子滤波器特性研究[J]. *中国激光*, 2012, 39(8): 0817001.
- 17 E J Brown, P F Baldasaro, S R Burger, *et al.*. The status of thermophotovoltaic energy conversion technology at Lockheed Martin Corp [C]. 2nd International Energy Conversion Engineering Conference, 2004. AIAA 2004-5676.

栏目编辑: 韩 峰