

仿生纳米硅结构减反射及陷光性能模拟研究

潘 峰 张 旺* 张 荻

上海交通大学材料科学与工程学院金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240

摘要 仿造蝉翼凸起状结构,建立了硅纳米锥模型,在此基础上研究其减反射及陷光性能与其底部直径、高度的关系,确定直径 150 nm、高度 500 nm 为其最优结构参数,该参数的纳米锥结构在 300~1200 nm 波段平均反射率为 1%。将优化的纳米锥结构与平板结构以及相同参数的纳米柱结构进行了比较,从反射曲线、电场强度分布、能量吸收密度分布、电子生成速度分布多个角度证实了纳米锥结构优异的减反射及陷光性能,为硅基光伏器件减反射陷光微结构设计提供了参考。

关键词 材料; 减反射; 陷光; 太阳能电池

中图分类号 TK511 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0516002

Simulation of Anti-Reflection and Light-Trapping Property of Bio-Inspired Silicon Structure

Pan Feng Zhang Wang Zhang Di

State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Material Science and Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

Abstract The silicon nanocone structure bio-inspired from the protuberances on the cicada wing is studied for its anti-reflection and light-trapping property. The average reflectivity of the nanocone can be reduced to 1% in the spectral range of from 300 nm to 1200 nm with optimal parameters of 150 nm bottom radius and 500 nm height. The optimized nanocone structure is compared with the slab structure and nanorods structure with the same parameters. The superior anti-reflection and absorption properties are further demonstrated by reflection curve, electrical field intensity distribution, absorption per unit volume and electron generation rate distribution. The simulation result may provide guidance for the design of anti-reflection and light-trapping microstructure in silicon photovoltaic devices.

Key words materials; anti-reflection; light-trapping; solar cell

OCIS codes 160.6030; 350.6050; 310.6628

1 引 言

硅以其丰富的储量、较小的带隙(1.12 eV)、无毒等特性成为最受青睐的太阳能电池材料^[1]。然而硅本身反射系数较高,相当一部分入射到硅表面的太阳光被反射回大气,降低了对太阳能的利用率,这严重制约了硅基太阳能电池能量转换效率的提高。

在硅表面镀减反射膜^[2]是减小反射的有效方法,传统的单层、双层^[3]以及多层^[4]减反射膜是在硅表面镀上若干层光学厚度为 $\lambda_0/4$ 的减反膜,通过膜上下界面反射光的相消干涉来降低反射光^[5]。这种方法只能对目标波长 λ_0 附近的入射光有着较为明显的减反效果^[6],很难实现较大波长范围的减反,并且随着膜层数目

收稿日期: 2015-11-03; **收到修改稿日期:** 2015-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(51572169,91333115)、上海基础研究重点项目(14JC1403300)、上海市科委国际合作项目(14520710100)

作者简介: 潘 峰(1990—),男,硕士研究生,主要从事遗迹材料方面的研究。E-mail: perfectpf123@sjtu.edu.cn

导师简介: 张 荻(1957—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事遗迹材料方面的研究。E-mail: zhangdi@sjtu.edu.cn

* **通信联系人.** E-mail: wangzhang@sjtu.edu.cn

增加会出现膜层以及膜与基底之间、结合力不足、膨胀失配等问题^[7]。

经过亿万年进化,自然界中生物体内产生了许多精妙的微结构来抵御严峻的生存环境以及食物链上端捕食者。与此同时,这些微结构也给我们减反陷光结构设计提供了新的思路。自从 Clapham 等^[8]仿造蛾子角膜的小眼结构制备出了具有优异宽波段减反性能的光刻胶阵列以来,科学家已经从蝉翼^[9-10]、蝴蝶翅膀^[11-12]等多种生物结构中获得制备减反陷光光学结构的启迪。随着微电子制备工艺日益成熟,实验室内已经可以成功制备出具有光栅^[13-14]、纳米柱^[15]、双参数纳米柱^[16]、纳米锥^[17-18]、纳米孔洞^[19]等不同形状亚波长减反陷光结构的硅太阳能电池,其中硅纳米柱(锥)太阳能电池具备优异的宽波段、全角度减反性能,有望成为新一代太阳能电池。目前为止对减反陷光结构的模拟研究主要集中在新型结构的探索^[20-22]以及现有结构参数的优化^[9,23]。本文受蝉翼结构启发,仿照其结构建立了硅纳米锥模型,并利用有限时域差分方法探索了 300~1200 nm 波长范围内该结构最优结构参数,并将其与纳米柱以及平板硅结构进行对比,从而进一步说明了纳米锥结构优异的减反射以及陷光性能。

2 模型建立

图 1(a)是蝉的数码照片,蝉有两对透明薄膜状翅膀,翅膀透明部分中间有清晰的褐色脉络。从蝉翼扫描电镜(SEM)照片图 1(b)^[9]中可以观察到规则排列的凸起结构。据此建立了仿蝉翼纳米锥模型[见图 1(c)],上半部分是四方密排的纳米锥阵列,下半部分是硅平板结构。图 1(d)和 1(e)分别对应平板硅结构与纳米柱状硅结构。图 1(c)中红色虚线框代表了计算时所选取的结构单元,计算结构单元中具体设置如图 1(f)所示(YZ 平面的设置与 XZ 平面一致),X 方向的边界采用了周期性边界条件(periodic BC),Z 方向上结构的上下两侧都采用了吸收边界条件(PML BC),底部之所以也采用 PML BC 是为了消除法布里-珀罗效应的影响^[21]。纳米锥结构上方放置了 300~1200 nm 的平面光源。结构上、下方都设有 Monitor 来检测反射与透射光。纳米锥结构主要结构参数底部直径 S 、高度 L 在图 1(f)中用白色虚线标出。计算区域中多边形网格(Mesh)大小为 $8\text{ nm} \times 8\text{ nm} \times 8\text{ nm}$,3 种结构材料都是单晶硅。

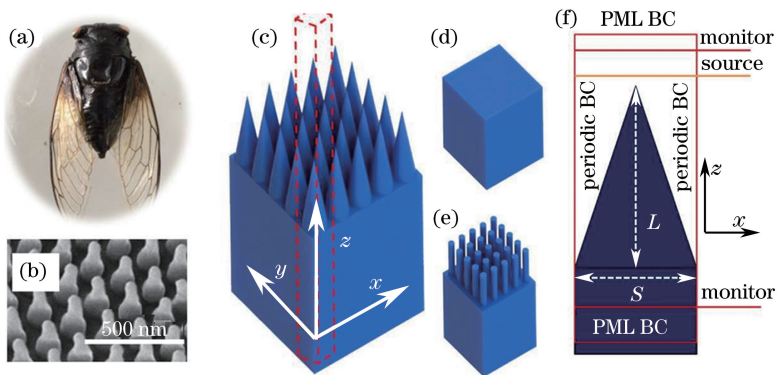


图 1 (a)蝉翼数码照片;(b)蝉翼扫描电镜照片;(c)纳米锥结构模型的三维示意图;(d)平板结构模型的三维示意图;
(e)纳米柱结构模型的三维示意图;(f)模拟单元参数设置

Fig. 1 (a) Photograph and (b) SEM image of cicada wings; three-dimensional schematics of (c) nanocone, (d) slab and
(e) nanorods structures; (f) parameters setting of unit cell

3 模拟结果

3.1 硅纳米锥结构的优化

为了研究纳米锥结构反射与结构参数 L 与 S 的关系并得到优化的纳米锥结构参数,在较大范围内分别对结构参数 L 与 S 扫描: L 扫描范围是 100~1000 nm; S 扫描范围是 50~500 nm。

固定 S 不变, L 逐渐变大的过程中,结构反射迅速减小,并且随着 L 不断增加,反射降低速度有所减缓。图 2(a)反映了 S 固定为 150 nm, L 从 100 nm 增加到 1000 nm 的过程中纳米锥结构反射曲线的变化,虚线表示平板硅结构的反射率曲线。

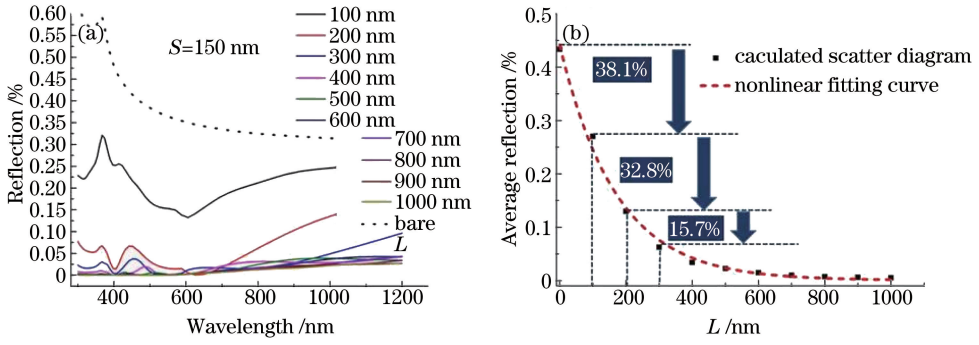


图 2 (a) 固定 $S=150$ nm, 不同 $L(100\sim 1000$ nm) 的纳米锥结构反射率曲线;

(b) 平均反射率 $\langle \bar{R} \rangle$ 与 L 的散点图以及拟合曲线

Fig. 2 (a) Reflection curves of nanocone structure with L increasing from 100 nm to 1000 nm, S is fixed at 150 nm;

(b) scatter diagram and fitting curve for $\langle \bar{R} \rangle$ and L

定义某一波长下反射率降低

$$\Delta R = \left| \frac{R - R_0}{R_0} \right|, \quad (1)$$

式中 R_0 代表平板硅结构的反射率, R 代表结构的反射率。

将反射数值对波长取平均值得到平均反射率 \bar{R} , 定义平均反射率降低

$$\Delta \bar{R} = \left| \frac{\bar{R} - \bar{R}_0}{\bar{R}_0} \right|, \quad (2)$$

式中 \bar{R}_0 代表平板硅结构的平均反射率。S150L100 ($S=150$ nm, $L=100$ nm 的纳米锥结构) 的平均反射率降低 $\Delta R=50\%$, S150L200 的反射在 S150L100 的基础上又降低了 37.8%, 而 S150L300 反射仅比 S150L200 反射降低了 7.6%, L 继续增加反射几乎不变。图 2(b) 更为清楚地表明反射降低速度与纳米锥高度 L 的关系, X 坐标表示纳米锥高度 L , Y 坐标对应此高度下所有结构的平均反射率 $\langle \bar{R} \rangle$ 。10 个黑色散点代表 10 个不同高度下的平均反射率, 红色虚线是根据现有 10 个散点线性拟合出的曲线 $\langle \bar{R} \rangle = a * \exp(-L/b)$, $a=0.44, b=169.95$, 可以看出 $\langle \bar{R} \rangle$ 随着 L 增加呈指数降低, 随着 L 增大 $\langle \bar{R} \rangle$ 降低速度有所减缓。 $L=100$ nm 的纳米锥可以将反射率降低 38.1%, $L=200$ nm 的纳米锥可将反射率进一步降低 32.8%, $L=300$ nm

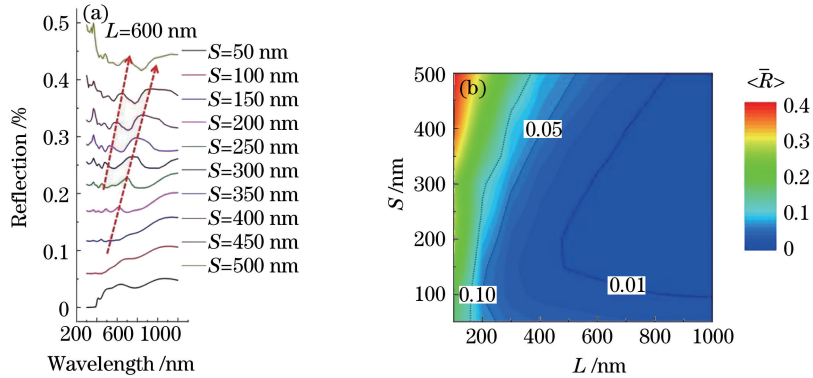


图 3 (a) 固定 $L=600$ nm, 不同 $S(50\sim 500$ nm) 的纳米锥结构反射曲线 (红色虚线箭头代表了反射峰随 S 增大红移的方向); (b) 平均反射关于 L 与 S 的等值线图 (黑色虚线代表平均反射分别为 0.10、0.05、0.01 的 3 条等值线)

Fig. 3 (a) Reflection curves of nanocone structure with S increasing from 50 nm to 500 nm, L is fixed at 600 nm (red dotted arrow represents the direction of the reflection peak redshift with increase of S); (b) contour plot of average reflection for nanocone as a function of L and S (black dotted line indicates contour line of $\langle \bar{R} \rangle = 0.10, 0.05, 0.01$)

的纳米锥平均反射率已经低于 10%。L 进一步增加带来减反收益相当有限,反较大 L 的硅纳米锥结构锥尖部分容易塌缩^[24],对制备工艺提出了巨大的挑战。

固定 L,改变 S 过程中,结构反射强度并未发生太大变化,而反射峰的位置随着 S 的增大而逐渐红移。图 3(a)是固定 L=600 nm,S 从 50 nm 逐渐增加到 500 nm 时反射曲线的变化,图中红色虚线箭头指出了反射峰随着 S 增大而发生红移的方向。

图 3(b)是所有结构平均反射率 $\langle \bar{R} \rangle$ 关于纳米锥高 L 以及纳米锥直径 S 的等值线图。3 条黑色虚线是平均反射分别为 0.10、0.05、0.01 的 3 条等值线,如图所示,随着 L 增大等值线由紧密变为稀疏。L100S100 的平均反射率可以达到 0.10,L200S100 的平均反射率能够达到 0.05,而 L500S150 可以使平均反射率 $\langle \bar{R} \rangle$ 降低到小于 0.01。因此高度 L=500 nm、底部直径 S=150 nm 为优化的纳米锥结构参数。

为了证实纳米锥结构优异的全波段减反射性能并进一步探索其内在成因,从反射曲线、电场分布、能量吸收分布、电子产生速度分布 4 个方面综合比较了图 1(c)~1(e) 3 种结构的反射吸收性能。

如图 4 所示,平板硅结构反射率随着波长增加有着降低的趋势,但是反射率仍然远远高于纳米锥与纳米柱结构,纳米柱的反射率介于纳米锥与平板硅结构之间,纳米锥结构拥有这 3 个结构中最低的反射率,整个波段最高反射率也小于 5%,全波段减反性能优异。

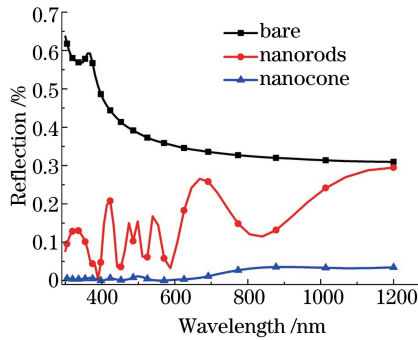


图 4 3 种不同硅结构的反射曲线

Fig. 4 Wavelength dependent reflection curves of three structures

为了更加清晰地了解反射光在不同结构表面的反射情况,研究了 X=0 截面上在 600 nm 波长下的电场分布,如图 5 所示,|E|为电场强度。选择波长 600 nm 的入射光作为研究对象是因为太阳光辐射在波长 600 nm 附近强度最强。如图 5 所示,在 3 种结构上方都出现了有规律的干涉条纹,干涉条纹在平板硅结构上方最为明显;在纳米柱结构上方的干涉条纹有所减弱而在纳米柱两侧出现了反射较为集中的区域;在纳米锥结构上方干涉条纹几乎消失,尖锥两侧的反射也较为分散。通过电场在结构表面的分布可以明显看出纳米锥结构反射率最低。

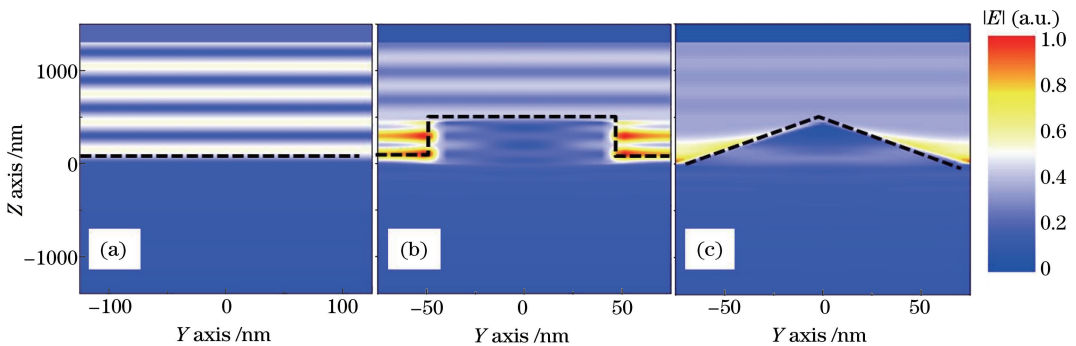


图 5 3 种结构在 X=0 截面上的的电场分布。(a)平板结构;(b)纳米柱结构;(c)纳米锥结构

Fig. 5 Electrical field intensity distributions of three structures on X=0. (a) Slab; (b) nanorods; (c) nanocone

3.2 几种硅结构减反性能的比较

能量吸收密度图表示在不同空间位置上单位体积吸收的能量,也够直接表现不同结构不同部分对能量

吸收的贡献,单位是 W/m^3 ,可表示为

$$P_{\text{abs}} = -0.5\omega |E|^2 \text{Im}(n^2), \quad (3)$$

式中 ω 为角频率, n 为硅的折射率, $\text{Im}(\cdot)$ 为取虚部。根据 (3) 式可以计算得 3 种结构中能量吸收密度分布,如图 6(a)~(c)所示。平板硅与其他 2 个结构相比,平板硅的吸收偏低,且并未出现吸收较为集中的区域;相比之下,纳米柱结构的吸收远远高出了平板结构,吸收主要集中在上方柱状结构的中心,且沿着 Z 方向存在若干个吸收密集区;与前 2 个结构相比,纳米锥结构不仅能够吸收更多的入射光而且吸收分布更为集中,仅在上方尖锥部分的正中央存在一个较大的吸收密集区,下方平板部分的吸收分布与纳米柱结构下方分布类似,上方尖锥部分对于光吸收提升十分显著。

不同波长下电子产生速度的分布可表示为

$$g = \frac{P_{\text{abs}}}{\hbar\omega} = \frac{-0.5 |E|^2 \text{Im}(n^2)}{\hbar}, \quad (4)$$

将其以太阳能光谱为权重在 $300\sim 1200\text{ nm}$ 进行积分,得到了电子产生速度的空间分布 $G(r)$ 。这种空间的分布是将实际太阳光谱考虑在内,虽然量子效率为 1 的假设和实际情况不符合,但是得到的结果依然具有一定参考价值。 $G(r)$ 的空间分布[图 6(d)~6(f)]与能量吸收密度分布类似,在平板硅结构中产生的电子很少并且主要产生在平板的上表面,这样容易导致产生的载流子轻易到达表面发生复合,从而降低光转换效率。纳米柱结构的硅虽然能够拥有较高的电子产生速率,但是它存在着和平板硅结构一样的问题,就是产生的电子效率最高的区域十分靠近纳米柱的上表面,这无疑也会使光激发的电子较为轻易地在表面复合,从而降低转换效率。纳米锥结构有着不亚于纳米柱结构的电子产生速率,更为重要的是纳米锥结构当中电子生成速度较大的区域是上方尖锥部分的中心区域,从而使其转换效率大幅提高。

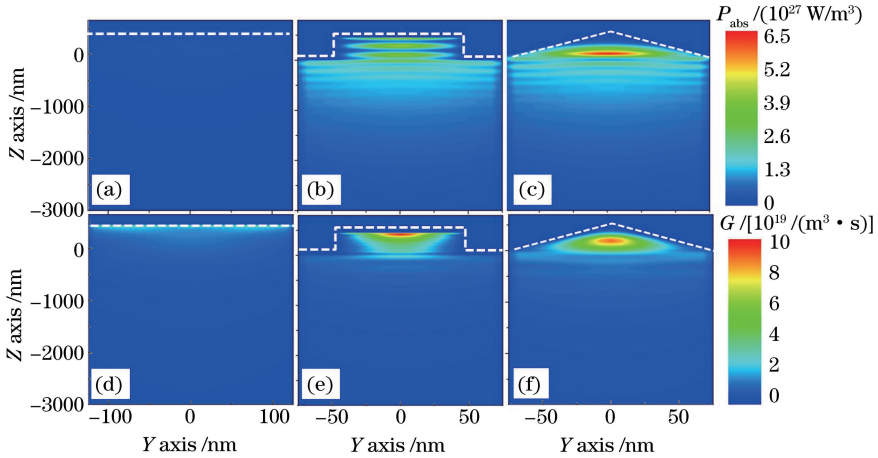


图 6 3 种结构在 $X=0$ 截面上的 (a)~(c) 能量吸收密度以及 (d)~(f) 电子生成速度分布。

(a), (d) 平板结构; (b), (e) 纳米柱结构; (c), (f) 纳米锥结构

Fig. 6 (a) to (c) Energy absorption density and (d) to (f) electrons generated velocity distributions of three structures on $X=0$. (a), (d) Slab; (b), (e) nanorods; (c), (f) nanocone

4 结 论

通过光学模拟建立了平板硅、纳米柱、纳米锥 3 种硅结构材料并探究其反射及吸收性能与结构参数的关系。其中纳米锥结构反射随着纳米锥高度 L 增加而单调降低,平均反射率 $\langle \bar{R} \rangle$ 随着 L 增加呈指数下降。反射峰位随着纳米锥直径 S 增加而发生红移。优化的 S150L500 结构在整个模拟波段平均反射 $\langle \bar{R} \rangle$ 仅为 1%, 远远低于纳米柱结构的 13.5% 以及平板硅结构的 43.4%。在波长 600 nm 处 $X=0$ 平面上的电场强度分布、能量吸收密度分布、电子生成速度分布进一步阐释了纳米锥结构优异的减反以及吸收性能。该研究结果可以为硅基减反结构参数的选择提供有效参考,其研究方法亦可用于其他材料减反微结构的设计。

参 考 文 献

- 1 Li Huaihui, Wang Xiaoping, Wang Lijun, *et al.*. Progress of silicon solar cell[J]. Materials Review, 2011, 25(19): 49-53.
李怀辉, 王小平, 王丽军, 等. 硅半导体太阳能电池进展[J]. 材料导报, 2011, 25(19):49-53.
- 2 Raut H K, Ganesh V A, Nair A S, *et al.*. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(10): 3779-3804.
- 3 Ma Xinjian, Lin Tao. Effect of double-layer SiN_x film on mono-crystalline silicon solar cells and XPS characterization[J]. Laser Optoelectronics Progress, 2015, 52(6): 061508.
马新尖, 林涛. 双层 SiN_x 膜对单晶硅太阳能电池性能的影响及 XPS 表征[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(6): 061508.
- 4 Tu Ye, Yang Wen, Yang Peizhi, *et al.*. Optical design and calculation of interlayer in thin film silicon tandem solar cells [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(6): 0622006.
涂晔, 杨雯, 杨培志, 等. 硅基薄膜叠层太阳能电池中间层的光学设计与计算[J]. 光学学报, 2014, 34(6): 0622006.
- 5 Zheng Zhenrong, Gu Peifu, Chen Haixing, *et al.*. Design and preparation of super broadband antireflection coating[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(7): 2026-2029.
郑臻荣, 顾培夫, 陈海星, 等. 超宽带减反射膜的设计和制备[J]. 光学学报, 2009, 29(7): 2026-2029.
- 6 Chattopadhyay S, Huang Y F, Jen Y J, *et al.*. Anti-reflecting and photonic nanostructures[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010, 69(1-3): 1-35.
- 7 Xu Yishen, Gu Jihua, Tao Zhi, *et al.*. Design of a broadband anti-reflection coating for solar cells[J]. Infrared and Laser Engineering, 2009, 38(6): 999-1002.
许宜申, 顾济华, 陶智, 等. 宽波长太阳能电池抗反射层结构设计[J]. 红外与激光工程, 2009, 38(6): 999-1002.
- 8 Clapham P B, Hutley M C. Reduction of lens reflexion by the "Moth Eye" principle[J]. Nature, 1973, 244: 281-282.
- 9 Huang Y F, Jen Y J, Chen L C, *et al.*. Design for approaching cicada-wing reflectance in low- and high-index biomimetic nanostructures[J]. ACS Nano, 2015, 9(1): 301-311.
- 10 Huang Y F, Chattopadhyay S. Nanostructure surface design for broadband and angle-independent antireflection[J]. J Nanophotonics, 2013, 7(1): 073594.
- 11 Wang W, Zhang W, Fang X, *et al.*. Omnidirectional light absorption of disordered nano-hole structure inspired from Papilio ulysseus[J]. Opt Lett, 2014, 39(14): 4208-4211.
- 12 Tian J, Zhang W, Gu J, *et al.*. Bioinspired Au-CuS coupled photothermal materials: Enhanced infrared absorption and photothermal conversion from butterfly wings[J]. Nano Energy, 2015, 17: 52-62.
- 13 Lo S S, Chen C C, Garwe F, *et al.*. Broad-band anti-reflection coupler for a Si thin-film solar cell[J]. J Phys D: Appl Phys, 2007, 40(3): 754-758.
- 14 Ye Xin, Jiang Xiaodong, Zhang Jicheng, *et al.*. Research development of subwavelength antireflection gratings[J]. Laser Optoelectronics Progress, 2010, 47(6): 060501.
叶鑫, 蒋晓东, 张继成, 等. 亚波长减反射光栅的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(6): 060501.
- 15 Garnett E, Yang P. Light trapping in silicon nanowire solar cells[J]. Nano Lett, 2010, 10(3): 1082-1087.
- 16 Fan Z, Kapadia R, Leu P W, *et al.*. Ordered arrays of dual-diameter nanopillars for maximized optical absorption[J]. Nano Lett, 2010, 10(10): 3823-3827.
- 17 Jeong S, McGehee M D, Cui Y. All-back-contact ultra-thin silicon nanocone solar cells with 13.7% power conversion efficiency[J]. Nat Commun, 2013, 4: 2950.
- 18 Lü Xiaozhan, Ji Lingfei, Wu Yan, *et al.*. Fabrication of high performance anti-reflection silicon surface by picosecond laser scanning irradiation with chemical corrosion[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(4): 0403006.
吕晓占, 季凌飞, 吴燕, 等. 皮秒激光-化学复合法制备高效减反射晶硅表面微结构研究[J]. 中国激光, 2015, 42(4): 0403006.
- 19 Han S E, Chen G. Optical absorption enhancement in silicon nanohole arrays for solar photovoltaics[J]. Nano Lett, 2010, 10(3): 1012-1015.
- 20 Wang B M, Leu P W. Enhanced absorption in silicon nanocone arrays for photovoltaics[J]. Nanotechnology, 2012, 23(19): 194003.
- 21 Shalev G, Schmitt S W, Embrechts H, *et al.*. Enhanced photovoltaics inspired by the fovea centralis[J]. Sci Rep, 2015, 5:8570.
- 22 Yu S, Witzigmann B. A high efficiency dual-junction solar cell implemented as a nanowire array[J]. Opt Express, 2013, 21(s1): A167-A172.
- 23 Li J, Yu H, Wong S, *et al.*. Si nanopillar array optimization on Si thin films for solar energy harvesting[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(3): 033102.
- 24 Jung J-Y, Guo Z, Jee S-W, *et al.*. A strong antireflective solar cell prepared by tapering silicon nanowires [J]. Opt Express, 2010, 18(s3): A286-A292.