

具有超低反射率的折射率渐变封装结构

金国君^{**}, 徐恺, 檀璠, 王玲莉, 孟彦龙^{*}

中国计量大学光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018

摘要 采用电感耦合等离子体增强化学气相沉积(ICP-PECVD)技术,在室温下制备了具有折射率渐变特性的SiO₂材料,并对制备工艺与SiO₂材料光学特性之间的关联性进行研究。结合椭圆偏振光谱仪拟合得到的结果,对基于折射率渐变SiO₂材料膜系封装的钙钛矿电池表面的抗反射特性进行模拟后发现,其抗反射特性优异,在550 nm处反射率可低至0.5%。本研究为兼顾光学特性的低温钙钛矿电池封装提供了一种可参考的技术方案。

关键词 薄膜; 折射率渐变; 超低反射率; 封装; 二氧化硅; 钙钛矿太阳能电池

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0231001

Encapsulation Structure of Gradient Refractive Index with Ultralow Reflectance

Jin Guojun^{**}, Xu Kai, Tan Jun, Wang Lingli, Meng Yanlong^{*}

College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

Abstract SiO₂ with gradient refractive index is fabricated via inductively-coupled plasma enhanced chemical vapor phase deposition (ICP-PECVD) technology at room temperature, and the relation between fabrication technology and optical characteristics of SiO₂ material is studied. The antireflective characteristic of perovskite cells encapsulated by SiO₂ with gradient refractive index is simulated by utilizing the results of ellipsometry analysis. It is found that the perovskite cells show an ultra-low reflectance, which reaches 0.5% at 550 nm. This research provides an alternative way to realize low-temperature encapsulation of perovskite cells with considering optical properties.

Key words thin films; gradient refractive index; ultralow reflectance; encapsulation; SiO₂; perovskite solar cell

OCIS codes 310.1210; 310.1515; 310.1860; 350.6050

1 引 言

近年来,钙钛矿电池器件的研究越来越广泛,其性能也已逼近硅基电池。但钙钛矿材料在大气中不稳定,导致器件衰减问题严重。基于有机无机复合的钙钛矿材料难以保持长时间的稳定,在大气环境中容易发生潮解,因此,需要对其进行封装,以隔绝水、氧,减缓器件的衰退,从而,对器件封装的设计及工艺需求越来越强烈。此外,钙钛矿电池在柔性方面的显著应用特色也需要与之匹配的封装方式,故薄膜封装技术得到了广泛深入的研究。目前,薄膜封装方式多应用于有机电致发光器件中。面向有机

电致发光器件的薄膜封装工艺已经有较多研究,如玻璃或金属盖结合干燥剂的传统封装方式、无机封装薄膜的化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)及有机无机复合薄膜封装等^[1]。对于有机电致发光器件的薄膜封装工艺,除了需要对水、氧具有一定的隔绝能力之外,还需要考虑薄膜制备工艺对器件性能的影响,这是因为对于有机电致发光二极管(OLED)而言,低温封装工艺更能维持器件中有机材料的结构特性,保持器件的性能。除此之外,OLED器件经过封装后的光取出效率也需要考虑,这是因为封装薄膜材料与OLED材料在折射率上的差异会引起光的损耗。故需要对此类器件的封装

收稿日期: 2018-07-20; 修回日期: 2018-08-12; 录用日期: 2018-09-17

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0403501)、浙江省自然科学基金(LQ15F040004)、集成光电子学国家重点联合实验室开放课题项目(IOSKL2015KF28)、浙江省仪器科学与技术重中之重建设学科光电检测方向人才培养计划项目(JL150540)

* E-mail: myl@cjlu.edu.cn; ** E-mail: s1604080304@stu.cjlu.edu.cn

薄膜结构进行合理的光学设计,使其有利于光取出和 OLED 光效的提高。作为需要通过光吸收完成光电转换的钙钛矿电池而言,它的薄膜封装方式不仅需要考虑到水氧的隔绝能力,还要考虑对器件陷光能力的改进。对于光伏电池而言,其封装结构需要提高器件对外部光线的抗反射能力,增加器件对光的吸收^[2-11]。

近年来,研究人员发展了许多基于光学薄膜材料的封装技术^[1,12-17]。作为自然界中储量丰富的化合物材料之一, SiO_2 不仅具有 8.9 eV 的大禁带宽度,还具有便捷的获取方式,这使其在光电器件中有多个方面的应用。在早期的微电子器件中,多采用热氧化的方式制备高致密度的 SiO_2 ,用于绝缘层结构。在硅基光伏电池领域, SiO_2 材料最重要的应用是实现硅表面的良好钝化,这一技术在实现高效光伏电池过程中发挥了重要作用^[12,16]。随着薄膜制备技术的不断发展, SiO_2 的制备方法逐渐多样化,如真空蒸镀沉积、溅射沉积、热氧化法、化学气相沉积、溶胶凝胶法等^[14],以满足不同类别器件的功能性要求。随着低温 CVD 技术的发展, SiO_2 也被用作有机器件的薄膜封装材料^[1,12-17],保护器件免受水和氧气的影响,延长器件的实际使用寿命。但目前多数的 SiO_2 制备方法会对有机光伏器件或者钙钛矿光伏电池产生一定程度的损伤。电感耦合等离子体增强化学气相沉积(ICP-PECVD)技术是近几年发展起来的一种改良的 PECVD 技术。CVD 在其他形式能量的辅助作用下,使气态物质在固体表面发生化学反应,并在固体基底表面沉积形成固态薄膜,通常被应用于 SiO_2 、 SiN_x 等介质薄膜以及 GaAs、GaN 等半导体薄膜和钨等导体薄膜的制备。但 CVD 的反应温度远高于部分基底材料的可承受温度,容易导致基底材料变性或器件失效。因此,PECVD 法应运而生,该方法通过给反应腔射频(RF)电极加载电压,使高强度电场中的气体分子易于分解,分解生成的离子基团在衬底上发生反应,完成基底表面薄膜的沉积^[18-20]。PECVD 在一定程度上减弱了 CVD 中高温反应温度对基底的影响,等离子体的加入,不仅将气体分子激活成更容易参加反应的活性离子而降低反应温度,而且在不同粒子的相互碰撞中使薄膜沉积得更加均匀。另外,在 PECVD 中,电场对反应气体离化产生的离子和基团对薄膜表面的轰击有助于消除表面的污染物,提高表面的清洁度^[21]。但是相对于近些年兴起的有

机材料,一般 PECVD 工艺所需的 200~300 °C 的反应温度依旧远高于一些有机材料或器件的可承受温度。而 ICP-PECVD^[22]使得在低温真空环境下完成薄膜的沉积成为可能,满足了部分有机材料和有机器件薄膜制备的需求。ICP-PECVD 在原理上与 PECVD 无差别,主要是改变了辅助能量的提供形式。ICP-PECVD 通过电感耦合的形式获得 RF 电场,使反应腔内各粒子在较低温度下具有较高的活性,增加了其在基板表面的移动距离,从而在一定程度上提高了成膜质量。此外,在封装结构中还需要对封装薄膜进行合理的结构设计,使其能够与被封装器件进行有效的光学耦合,改善器件的光效。

本文对采用 ICP-PECVD 低温工艺制备的 SiO_2 光学特性进行了研究,并在室温工艺条件下获得了折射率渐变的 SiO_2 膜层。基于这些膜层设计了面向钙钛矿电池的封装结构,并探讨了其抗反射特性。

2 实 验

SiO_2 薄膜采用中国科学院微电子研究所的 ICP-PECVD-150 系统制备,该系统的结构如图 1 所示,ICP-PECVD 主要由真空操作箱、反应腔、气体输入、控制和显示面板、气泵控制和 RF 控制等组成。样品通过真空操作箱进入反应腔,通过气泵获得真空度小于 6.67 Pa 的反应环境;之后输入各反应气体,待控制和显示面板的气体流量示数达到所需值并稳定后,设定控制时间,打开 RF 电源开始制备薄膜。 SiO_2 薄膜的制备以六甲基二硅氧烷(HMDSO)作为反应前驱体,液态 HMDSO 通过载气(氮气)的运输进入反应腔, HMDSO 的流量为 0.09 g/min,氮气流量为 50 sccm(标准状态下 50 mL/min)。将氧气与氩气的混合气体作为反应气,其中的氧气流量为 50 sccm,氩气流量为 30 sccm(标准状态下 30 mL/min)。通过改变 ICP-PECVD 的上下 RF 功率来调节硅片基底上 SiO_2 膜层的质量与厚度,沉积时间均为 10 min。衬底采用高阻<100>单晶硅衬底,以便于进行椭圆偏振光谱测试及光学常数的拟合。在沉积 SiO_2 薄膜前,先将硅片在丙酮、酒精和去离子水中进行超声处理,将干燥后的硅片作为反应基底放置在 ICP-PECVD 腔室中备用。采用 UVISEL NIR(260~2100 nm)椭圆偏仪对最终获得的 SiO_2 薄膜进行测试,拟合模型采用 Lorentz 模型,通过拟合获得相应的折射率参数和膜厚数据。

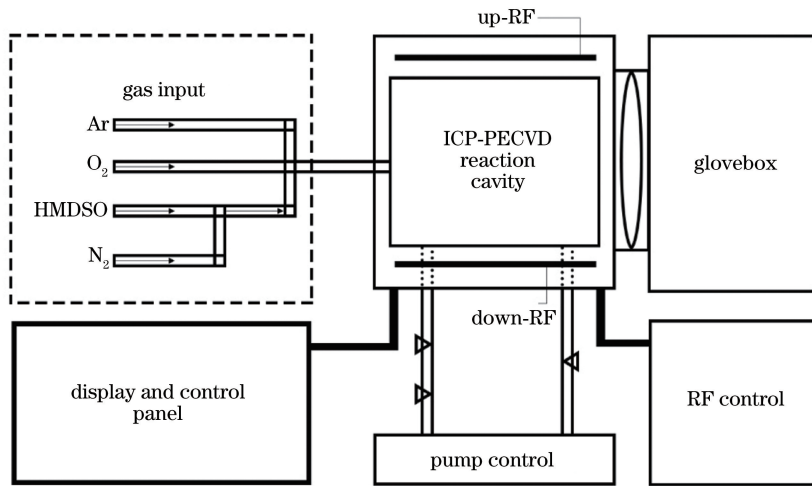


图 1 ICP-PECVD 薄膜沉积反应系统结构图

Fig. 1 System structure of inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition

3 结果与讨论

制备薄膜的工艺条件如表 1 所示。D1~D5 组别的 SiO₂ 薄膜均采用固定的反应气压及上 RF 源功率,通过逐渐增大下 RF 源功率来研究下 RF 源功率对薄膜特性的影响。图 2 所示为 D1、D2、D3、D4 样品的原子力显微镜图像。可以看出,当下 RF 源功率分别为 70、100、150、200 W 时,薄膜表面的均方粗糙度 R_q 分别为 5.14、3.71、3.69、3.81 nm;随着下 RF 源功率增大,样品的表面由具有较大起伏度的疏松结构转变为较为平整的致密型形貌。

表 1 不同组别 SiO₂ 薄膜的制备工艺条件

Table 1 Preparation conditions of SiO₂ thin film in different groups

Samples	Up-RF power /W	Down-RF power /W	Pressure /Pa
D1	500	70	54.989
D2	500	100	55.021
D3	500	150	54.949
D4	500	200	55.021
D5	500	250	55.119

采用宽光谱椭偏仪对制备的 SiO₂ 进行测试,并采用 Lorentz 模型对测试得到的参数进行拟合。

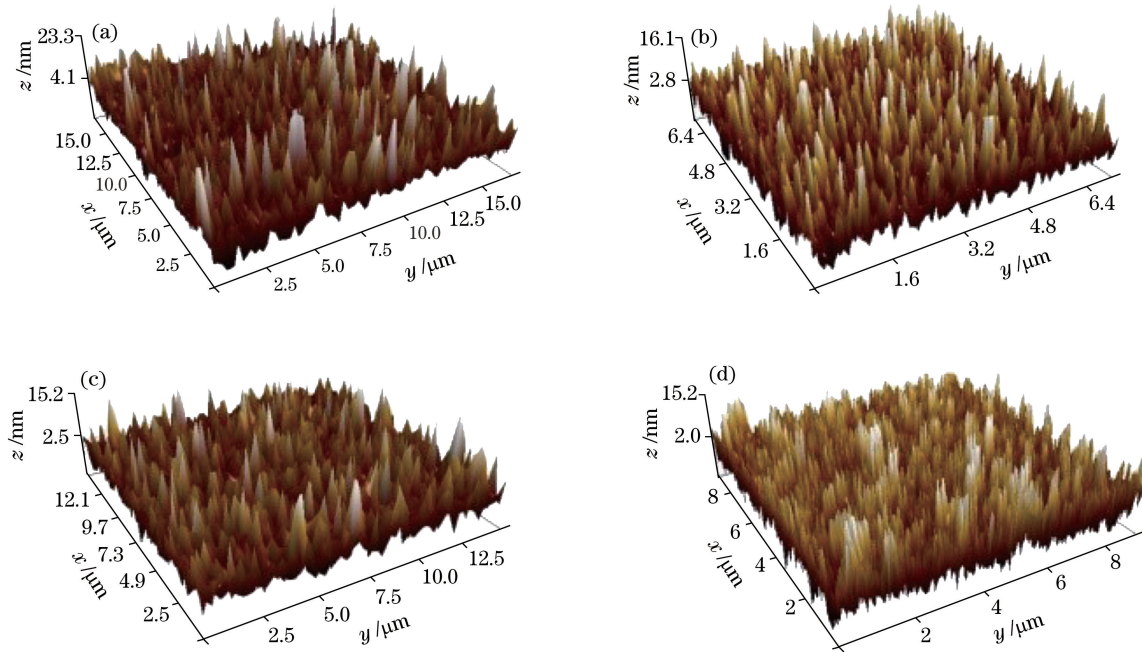


图 2 不同样品的原子力显微镜图像。(a) D1;(b) D2;(c) D3;(d) D4

Fig. 2 AFM images of different samples. (a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4

Lorentz 模型是拟合电介质材料的介电常数 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ 时经常采用的模型,其公式为

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j\omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (1)$$

式中: ω 为频率;模型实部部分的 ϵ_{∞} 为高频域的介电常数,一般视作常数; ϵ_s 为零频域下的静态电介质函数; ω_i 为吸收峰位置的振子共振频率; Γ_0 为阻尼因子;虚部部分的 f_j 、 ω_{0j} 、 γ_j 分别为多振子中单个振子的振幅、共振频率及阻尼因子。基于 Lorentz 模型通过拟合可以得到介电常数的实部和虚部,复折射率实部 $n(\omega)$ 、虚部 $\kappa(\omega)$ 与介电常数实部 $\text{Re}[\tilde{\epsilon}(\omega)]$ 及虚部 $\text{Im}[\tilde{\epsilon}(\omega)]$ 的关系为

$$\begin{cases} n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) = \text{Re}[\tilde{\epsilon}(\omega)] \\ 2n(\omega)\kappa(\omega) = \text{Im}[\tilde{\epsilon}(\omega)] \end{cases}. \quad (2)$$

通过(2)式可以得到材料的光学常数。

在其他条件相同的情况下,改变反应腔的 RF 功率,通过椭偏拟合后获得的折射率如图 3 所示。可以看出:随着下 RF 源功率从 70 W 增大至 200 W, SiO_2 薄膜的折射率逐渐增大,在 600 nm 波长处,薄膜折射率从 1.485 依次增大至 1.493;当下 RF 源功率增大至 250 W 时,薄膜的折射率开始减小,小于其他样品的。这是因为:在由上下 RF 源构成的电场中,上 RF 源作为 PECVD 的主要供能,促进反应腔内的气体分子电离形成活性基团,活性集团在靠近下 RF 源的衬底上进行聚合反应生成薄膜;下 RF 源构成的电场有助于活性基团移动聚合形成薄膜,但当下 RF 源功率过大,特别是接近上 RF 源功率时,反而更易对已经聚合的薄膜产生电离作用,导致薄膜介电常数的实部减小,对于 SiO_2 这种在可见波段吸收为零的材料,其折射率也减小。此外, D1~D4 样品的粗糙度随着折射率的增大而减小,这表明 200 W 以下的下 RF 溅射功率有助于 ICP-PECVD 制备高质量的 SiO_2 薄膜。

为了进一步验证折射率渐变 SiO_2 在钙钛矿电池封装中的抗反射特性,在传统的钙钛矿电池顶端设计了不同结构的抗反射薄膜,如图 4 所示,其中的 ITO 为氧化铟锡电极, Spiro-MeOTAD 为空穴传输层。利用 TFCalc 软件对整个电池的反射特性进行模拟,结果表明,对于以 ITO 作为顶端电极的传统钙钛矿电池,由于 ITO 与大气之间的折射率差较大,电池表面仍然具有较高的反射,这不利于优化钙钛矿电池的光吸收特性。图 5 所示为分别采用 D1、

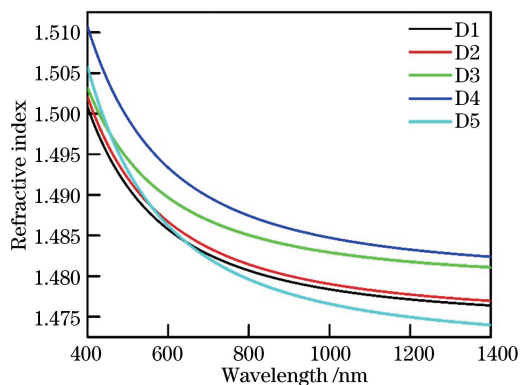


图 3 SiO_2 薄膜的折射率

Fig. 3 Refractive index of SiO_2 thin film

D4 样品作为单一膜层以及采用折射率渐变膜系进行减反拟合得到的表面反射率曲线,可以看出:当以 D1 样品作为单一封装用 SiO_2 材料时,相较于未采用 SiO_2 封装的电池,其反射率明显减小,在 540 nm 处达到了最小值(2%),在 400~800 nm 波段内其反射率均低于 7%;当以 D4 样品作为单层减反膜时,反射率略有减小,并在 550 nm 处达到最小值(1.06%)。

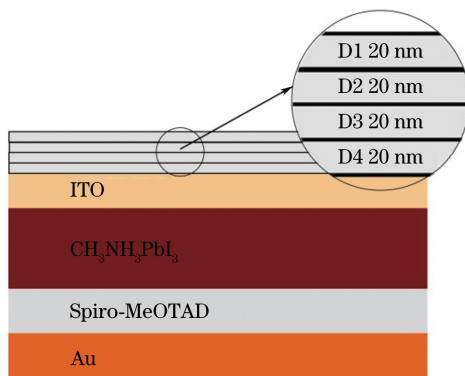


图 4 应用折射率渐变 SiO_2 抗反膜系封装的钙钛矿电池结构

Fig. 4 Structure of perovskite cell encapsulated by SiO_2 multi-films with gradient refractive index

按照从大气到电池表面折射率依次增大的方式设计折射率连续变化的膜系结构。通过优化发现,当 D1、D2、D3、D4 样品的薄膜厚度均为 20 nm 时,采用折射率渐变膜系的电池表面反射率在 550 nm 处达到最小值(0.5%)。折射率渐变 SiO_2 膜系的反射率在 450~800 nm 范围内进一步减小,在 550~800 nm 范围内反射率的平均降低量为 1.5%。不同于单一减反膜层基于干涉作用产生减反效果,采用多层薄膜构成的折射率渐变膜系可将从大气到 ITO 的阶跃折射率变化改变为渐变的折射率变化,可以适当减小空气与 ITO 界面间的折射率变化差。Rayleigh^[23] 对非均质膜折射率和减反射之间关系的

研究表明,界面折射率的突变越小,越有利于实现大角度减反射。在理想状况下,当存在大气到ITO界面之间折射率连续变化的介质时,大气与ITO界面之间不存在折射率突变界面,也就不存在反射,能够实现入射的最大化。为了进一步表明折射率渐变膜系的增透效果,进一步对比了ITO上覆盖的不同薄层对其透射率的影响,如图6所示。可以看出,在650 nm处,覆盖有折射率渐变膜系的ITO的透过率较覆盖有单层D1薄膜和单层D4薄膜的提高了0.6%。故采用折射率渐变的SiO₂材料在具有抗反射需求的钙钛矿电池的封装过程中能有效降低反射率。

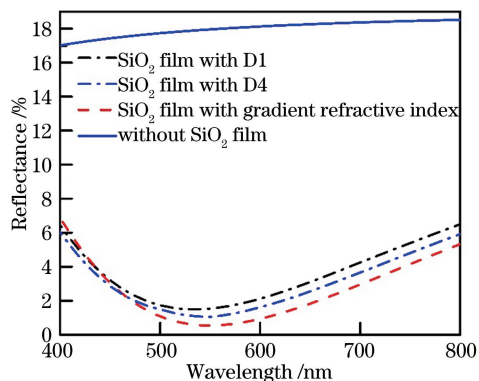


图5 不同抗反封装薄膜结构下钙钛矿电池表面的反射率

Fig. 5 Reflectance of perovskite cells with different encapsulation structures

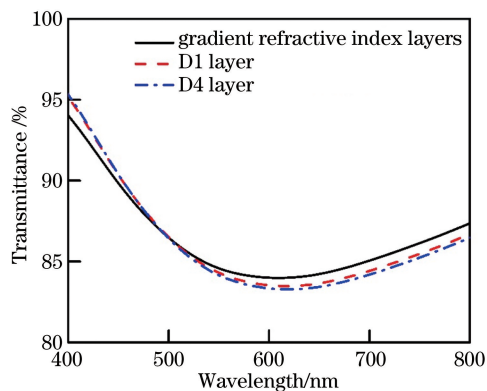


图6 覆盖不同薄膜结构后ITO钙钛矿电池表面的透射率

Fig. 6 Transmittance of perovskite cells with different encapsulation structures

Wuu等^[20,24]研究发现,利用PECVD为部分器件制备的SiO_x封装阻隔层,能对水、氧起到较好的阻隔作用;Wolf等^[25]研究了采用ICP-PECVD工艺在聚对苯二甲酸类(PET)塑料上制备的SiN_x薄膜的水氧阻隔特性,通过实验验证了适当增大厚度有助于提高水、氧阻隔率这一结论。这也表明,基于ICP-PECVD技术制备的SiO₂可以进一步通过工艺

改进来提高其对水、氧的隔绝能力。ICP-PECVD低温制备的折射率渐变SiO₂材料及渐变膜系封装方案,有助于提升封装的质量与器件的最终效果。

4 结 论

利用ICP-PECVD工艺在室温下制备了SiO₂薄膜,通过改变下RF源功率获得了折射率连续变化的SiO₂薄膜材料。通过模拟发现,将优化后的折射率渐变SiO₂膜系结构用于钙钛矿电池的封装,可以获得比采用单一折射率SiO₂薄膜材料进行封装更低的反射率。更低的反射率来源于渐变折射率膜系引起的空气到ITO电极表面折射率的渐变。经过优化,在400~800 nm范围内封装后的钙钛矿电池的表面反射率均低于7%,在550 nm达到最低(0.5%)。在不更换薄膜制备系统的前提下,通过参数调节实现了折射率渐变SiO₂薄膜的制备,有利于封装工艺的便捷化,该研究为封装后需要良好光学耦合的有机类光电器件的低温封装提供了一种新的实现途径。

参 考 文 献

- [1] Lee S M, Kwon J H, Kwon S, *et al.* A review of flexible OLEDs toward highly durable unusual displays[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2017, 64(5): 1922-1931.
- [2] Dergez D, Schalko J, Bittner A, *et al.* Fundamental properties of a-SiN_x:H thin films deposited by ICP-PECVD for MEMS applications[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11): 348-353.
- [3] Hu J J, Ge Z Y, Piquette A, *et al.* Design and fabrication of a combined three-layer coating including gradient refractive index films for broadband antireflection on silicon[J]. Microwave and Optical Technology Letters, 2014, 56(1): 256-259.
- [4] Gurugubelli V K, Karmalkarb S. Effective medium theory based analytical models for the potential and field distributions in arrays of nanoscale junctions[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122(2): 024502.
- [5] Zhang X J, Wu Y. Effective medium theory for anisotropic metamaterials [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 7892.
- [6] Kelzenberg M D, Boettcher S W, Petykiewicz J A, *et al.* Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications[J]. Nature Materials, 2010, 9(3): 239-244.
- [7] Yu Z F, Raman A, Fan S H. Nanophotonic light-trapping theory for solar cells [J]. Applied Physics A, 2011, 105(2): 329-339.

- [8] Sahli M, Correia J, Ahzi S, *et al.* Multi-physics modeling and simulation of heat and electrical yield generation in photovoltaics [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 180: 358-372.
- [9] Baker-Finch S C, McIntosh K R. Reflection of normally incident light from silicon solar cells with pyramidal texture [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19(4): 406-416.
- [10] Sun C H, Jiang P, Jiang B. Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6): 061112.
- [11] Zhu X L, Xiao J, Ma Z. Wide spectrum optical properties for HfO_2 films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(3): 033101.
朱晓龙, 肖峻, 马孜. 氧化铪薄膜的宽光谱光学特性研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(3): 033101.
- [12] Gao S Y, Kong X Z, Zhang F H, *et al.* Research progress of thin film encapsulation of organic light-emitting devices [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(2): 198-203.
高淑雅, 孔祥朝, 张方辉, 等. 有机电致发光器件薄膜封装研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27(2): 198-203.
- [13] Liu Y, Zhang B X, Huang C J. Analysis of thin film encapsulation technology of flexible OLED [J]. *Optoelectronic Technology*, 2017, 37(2): 139-145.
刘阳, 张彬祥, 黄楚佳. 柔性 OLED 薄膜封装技术分析 [J]. *光电子技术*, 2017, 37(2): 139-145.
- [14] Zhou Z W, Li M, Xu M, *et al.* Low-temperature multi-layer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite encapsulation thin film by atomic layer deposition [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(6): 532-539.
周忠伟, 李民, 徐苗, 等. 原子层沉积方法制备低温多层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合封装薄膜的研究 [J]. *液晶与显示*, 2016, 31(6): 532-539.
- [15] Huang Y C. The study of the preparation of silicon dioxide antireflection coating by PECVD [D]. Dalian: Dalian Jiao Tong University, 2014.
黄燕超. PECVD 法制备 SiO_2 增透减反涂层的研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2014.
- [16] Zhang T W. Research on deposition of SiO_2 and Si_3N_4 thin film by PEVCD and the application in semiconductor optoelectronic device [D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2010.
张檀威. SiO_2 和 Si_3N_4 薄膜的 PECVD 沉积及在半导体光电子器件中的应用研究 [D]. 北京: 北京邮电大学, 2010.
- [17] Hu Y. SiO_2 passivation film grown at low temperature and its application to the solar cell [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
胡宇. 低温生长 SiO_2 钝化膜及其在太阳电池上的应用 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [18] Raut H K, Ganesh V A, Nairb A S, *et al.* Anti-reflective coatings: a critical, in-depth review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 3779-3804.
- [19] Top M, Schonfeld S, Fahlteich J, *et al.* Hollow-cathode activated PECVD for the high-rate deposition of permeation barrier films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 314: 155-159.
- [20] Wu D S, Lo W C, Chiang C C, *et al.* Plasma-deposited silicon oxide barrier films on polyethersulfone substrates: temperature and thickness effects [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 197(2/3): 253-259.
- [21] Lee J W, MacKenzie K D, Johnson D, *et al.* Development of low temperature silicon nitride and silicon dioxide films by inductively-coupled plasma chemical vapor deposition [J]. *Compound Semiconductor Surface Passivation and Novel Device Processing*, 1999, 573: 69-79.
- [22] Engelhardt J, Hahn G, Terheiden B. Multifunctional ICP-PECVD silicon nitride layers for high-efficiency silicon solar cell applications [J]. *Energy Procedia*, 2015, 77: 786-790.
- [23] Rayleigh L. On reflection of vibrations at the confines of two media between which the transition is gradual [J]. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 1879, s1-11(1): 51-56.
- [24] Grüniger A, Bieder A, Sonnenfeld A, *et al.* Influence of film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO_x thin films deposited by PECVD [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(14/15): 4564-4571.
- [25] Wolf R, Wandel K, Boeffel C, *et al.* Moisture barrier films deposited on PET by ICPECVD of SiN_x [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, 4(s1): 185-189.