

基于一维光子晶体的新型背反射器及其在非晶硅薄膜太阳电池中的应用*

陈培专 侯国付[†] 索松 倪隼 张建军[‡] 张晓丹 赵颖

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室,
天津 300071)

(2013年12月10日收到; 2013年12月27日收到修改稿)

本文研究制备一种由低折射率的 SiO_x 层与高折射率的 a-Si 层周期性交叠构成的新型一维光子晶体(1D PC)背反射器。研究结果表明, 随着 SiO_x /a-Si 交叠周期数的增加, 一维光子晶体的反射率逐步提高。当周期数大于3时, 在空气中500—750 nm 波长范围的平均反射率达到96%。将该一维光子晶体作为背反射器应用于NIP型非晶硅电池(电池结构为玻璃/1D PC/AZO/NIP a-Si:H/ITO), 当光子晶体周期为4时, 效率达到7.9%, 略优于传统的AZO/Ag背反射电极结构电池(7.7%), 明显高于不锈钢衬底电池(6.9%), 相对效率提升14.5%。

关键词: 非晶硅薄膜太阳电池, 一维光子晶体, 陷光结构, 背反射器

PACS: 73.61.Jc, 88.40.hj, 61.43.Dq, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.63.077301

1 引言

为了提高硅基薄膜太阳电池对光的有效利用, 需在电池背部添加背反射层, 以将到达电池底部的光反射回电池内部, 提高效率^[1–4]。金属Ag和Al是目前最常用的背反射电极^[5]。Ag具有宽谱域高反射特性, 但其成本较高; Al虽然成本较低, 但反射率偏小, 导致电池效率不够高。此外, Ag, Al都是金属, 当将金属材料用作薄膜太阳电池的背反射电极时, 会引入等离子激元共振吸收损失^[6]、金属离子扩散破坏电池性能^[7]等问题。以上各方面皆不利于在产业化生产中提高电池效率、提升稳定性和降低成本。因此, 研究并实现一种既具有高反射率, 又具有低成本优势的新型背反射器对硅基薄膜太阳电池来说迫在眉睫。

近年来, 光子晶体(photon crystal, PC)由于

其具有优越的光学性能, 在太阳电池领域得到了广泛关注^[8–11]。一维光子晶体(one dimension photonic crystal, 1D PC)是由两种不同介电常数的电介质层周期性堆叠形成的, 其特性是在电介质层表面会出现布拉格散射, 产生光子禁带, 能量位于禁带中的光不能传播^[12,13], 从而在1D PC表面产生接近100%的反射。两种电介质层的折射率比越大, 则禁带越宽, 形成禁带所需周期数也越少^[14,15]。当把1D PC应用于电池背反射层时, 除了要具有高反射特性, 还需要解决电流引出问题, 因为1D PC通常都是绝缘的或电阻较大。2006年, Zeng等率先将1D PC作为背反射层应用于晶硅太阳电池中, 为了解决电流引出问题, 采用光学掩膜和等离子刻蚀相结合的方法将前电极和背电极制作在同一平面上, 但制备工艺较复杂^[12], 难以在硅基薄膜太阳电池中实现。

本文首先研究适用于单结非晶硅薄膜太阳电

* 国家自然科学基金(批准号: 61176060, 61377031)、天津市自然科学基金重点项目(批准号: 12JCZDJC28300)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2011AA050503)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707)和天津市重大科技支撑计划项目(批准号: 11TXSYGX22100)资助的课题。

† 通讯作者. E-mail: gfhou@nankai.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: jjzhang@nankai.edu.cn

池1D PC所需的禁带范围,以及1D PC介质层材料和厚度的选择。接下来研究周期数对1D PC反射率的影响,以确定适用于电池的最小周期数。最后实验制备出1D PC背反射器并用于单结非晶硅薄膜太阳电池,同时在电池和1D PC之间插入透明导电膜掺铝氧化锌(aluminum zinc oxide, AZO)作为电流引出电极,并与分别基于不锈钢衬底(stainless steel, SS)和AZO/Ag复合背反射电极的电池作比较。

2 实验

图1为采用1D PC背反射器的非晶硅电池结构示意图,1D PC结构如图中右侧的放大图所示。首先在康宁7059玻璃上沉积低折射率 SiO_x 层(厚度为125 nm);而后沉积高折射率a-Si层(厚度为25 nm)组成一个一维光子晶体周期,接着再沉积后续周期。电池结构为康宁7059玻璃/1D PC/AZO/NIP a-Si:H/ITO,其制备过程为:首先在7059玻璃衬底上沉积上述1D PC作为背反射器,共4周期,而后在1D PC表面沉积AZO透明导电膜作为背电流引出电极,接着再沉积NIP型单结非晶硅电池,电池厚度为200 nm,最后在电池表面沉积ITO透明导电膜作为前电极。 SiO_x 层、a-Si层及NIP型非晶硅电池均由等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)系统制备,其中1D PC在同一个腔室完成。AZO透明导电膜采用射频磁控溅射方式制备,厚度500 nm,表面电阻 $15 \Omega/\square$;ITO透明导电膜采用热蒸发方式制备,厚度80 nm,表面电阻 $45 \Omega/\square$ 。

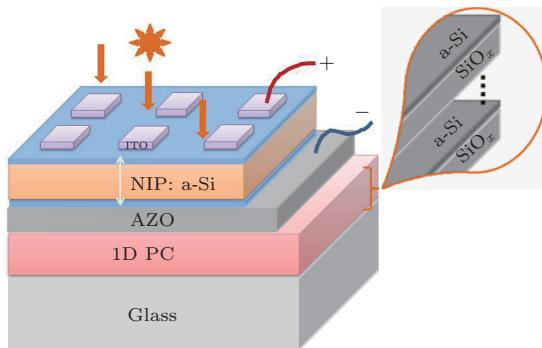


图1 基于1D PC背反射器的非晶硅电池结构图

采用商用光谱椭偏仪WVASE32测试得到材料的椭偏量 Ψ 和 Δ ,并运用Tauc-Lorentz模型进行拟合获得材料的折射率和消光系数。采用分光光

度计Cary5000测试膜层和1D PC的透过率、反射率,膜层厚度采用台阶仪ET200测试。电池的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)曲线由IPCE-QE Test Station 1000测试获得,*I-V*特性是在光强为 100 mW/cm^2 , 25°C (AM1.5)条件下测试,测试仪器为WXS-156S-L2, AM1.5GMM。

3 结果与讨论

3.1 1D PC禁带范围的选择

为了确定适用于单结非晶硅电池的1D PC所需禁带范围,我们在7059玻璃基底上实验制备了3个总厚度分别为230 nm, 350 nm, 420 nm(对应的吸收层厚度分别为200 nm, 310 nm, 380 nm)的NIP型电池,结构为康宁7059玻璃/n-a-Si/i-a-Si/p-a-SiC,它们的透过率曲线见图2。从图中可以看出,当波长小于500 nm时,三种厚度电池的透过率均小于5%,说明光基本被电池吸收。随着波长增加,透过率逐渐增加,当波长超过750 nm时,三种厚度电池的透过率随波长呈正弦式或余弦式波动变化,平均透过率趋于稳定。因为非晶硅的带隙高于1.7 eV,当波长大于750 nm时,光子能量小于带隙不能被吸收。所以对于单结非晶硅电池,在设计1D PC时,应使其禁带在500—750 nm波段范围,使此波段的透射光尽可能被反射至吸收层,从而提高电池效率。

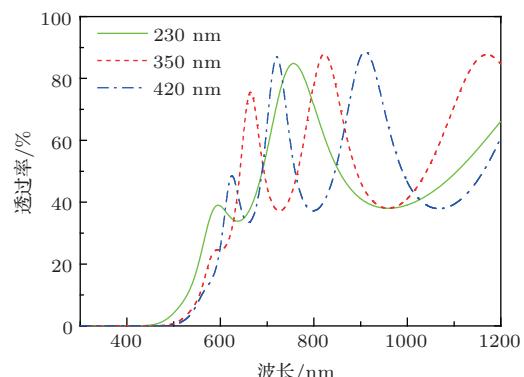


图2 不同厚度的单结非晶硅电池透过率曲线

3.2 1D PC电介质层的选择

将1D PC应用于硅基薄膜太阳电池时,介质层的选择应遵循以下两个前提:

1)与硅基薄膜太阳电池制备工艺兼容。即使用电池沉积设备PECVD沉积电介质层,并使用一

些在电池制备中常见的或较廉价的气源, 如硅烷(SiH_4)、氢气(H_2)、二氧化碳(CO_2)等。2)两种介质层应有尽可能大的折射率比。前面提到, 组成1D PC的两种介质层的折射率比越大, 则禁带越宽, 形成禁带所需周期数越少, 可降低原材料使用量和工艺时间。

图3给出在硅基薄膜太阳电池中常用的一些材料的折射率。这些材料由我们实验室实际制备(7059玻璃除外), 采用光谱椭偏仪WVASE32测试得到椭偏量, 而后采用随机软件建立光学模型并进行数据拟合获得折射率。从图中可以看出, 在500—750 nm波段, a-Si的折射率最高, 介于3.7—4.5之间; 与其他材料如 $\mu\text{-Si}$ 相比, a-Si的沉积速率也更高, 因此a-Si是高折射率介质层的很好选择。

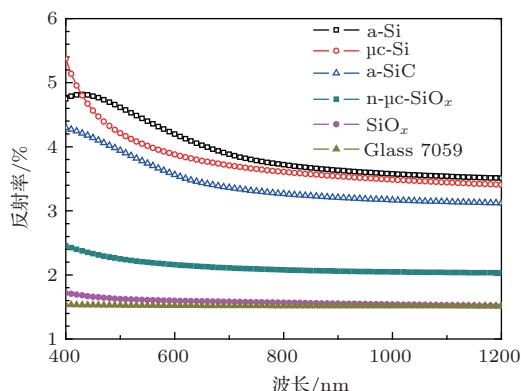


图3 材料折射率

SiO_x 具有折射率小、带隙宽等优点, 在硅基薄膜太阳电池中的应用越来越广泛, 是近年来的研究热点^[16,17]。在500—1200 nm波段, 我们实验室所制备的 SiO_x 其折射率(≈ 1.5)与康宁7059玻璃基本一致(图3)。玻璃的基本成分为 SiO_2 , 因此本文所制备的 SiO_x 趋近于 SiO_2 材料, 具有低折射率低吸收的特点, 很适合于用作1D PC的低折射率介质层。

综上所述, 本文采用 SiO_x 与a-Si介质层构成1D PC。

3.3 1D PC的制备及表征

1D PC的结构如图1中的右侧放大图所示, 在7059玻璃上先沉积低折射率 SiO_x 层, 而后沉积高折射率a-Si层作为一个周期, 接着再沉积后续周期。单介质层厚度的选择遵循如下公式: $w = c\pi/(n_a a + n_b b)$ ^[14]。其中 w 为1D PC第一禁带

中心频率, n_a 为第一介质层的折射率, a 为其厚度; n_b 为第二介质层折射率, b 为其厚度; c 为真空下的光速。从式中可以看出, 对于同一中心频率, 也即同一中心波长 λ_0 ($\lambda_0 = \nu/w$, ν 为光在介质层中的波速), 1D PC可以有不同的 a 和 b 值进行组合, 即两种介质层可以有不同的厚度匹配, 有别于分布式布拉格反射器(distributed bragg reflector, DBR)。DBR结构各介质层厚度由 $\lambda_0/4n$ 得出^[18], 其中 λ_0 为所需反射波段的中心波长, n 为介质层在该中心波长下的折射率。也就是说, 如果中心波长确定, 那么DBR中各介质层的厚度也已确定。因此1D PC与DBR相比, 设计灵活性更高, 更容易获得所需波段的高反射率。本文1D PC结构中, SiO_x 和a-Si层厚度分别为125 nm和25 nm。

图4给出当周期数 p 从1增加到5时, 1D PC在空气中的反射率变化图及Ag, Al, SS的反射率。Ag, Al采用热蒸发方式制备。在500—750 nm波段, 1D PC, Ag, Al, SS的平均反射率见表1。在该波长范围内, 当周期数大于3时, 1D PC的透过率基本为0, 已形成光子禁带。从图4及表1中可以看出, 在500—750 nm波段, 当周期数 $p \geq 2$ 时, 1D PC的平均反射率(88%)已远高于SS(65.5%), 与Al相当(88.9%); $p \geq 3$ 时, 平均反射率(94.4%)已优于Al(88.9%)和Ag(93.5%)。随着周期数的增加, 平均反射率逐步上升。 $p = 4$ 和5时, 平均反射率分别为96%和96.4%, 变化很小, 因此4个周期即可满足电池背反射要求。

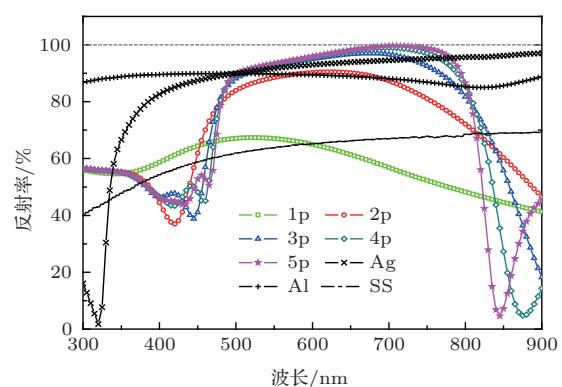


图4 1—5周期(p)PC及Ag, Al, SS在空气中的反射率

表1 不同周期1D PC及Ag, Al, SS在500—750 nm波段的平均反射率

	1p	2p	3p	4p	5p	Ag	Al	SS
平均反射率	62.1	88.0	94.4	96.0	96.4	93.5	88.9	65.5

3.4 电池制备及 EQE, $I-V$ 特性

采用1D PC作背反射器的电池结构如图1所示。图5给出该结构电池EQE测试结果，并与采用SS和AZO/Ag复合背反射电极的电池作比较，三种电池工艺条件完全一样。

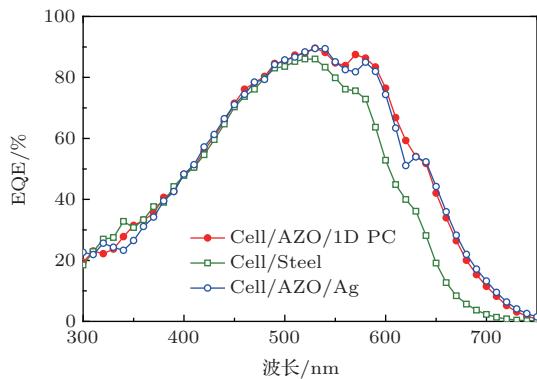


图5 采用不同背反射电极的电池EQE曲线

从图5中可以看出，基于AZO/1D PC背反射结构电池的EQE值与AZO/Ag背反射电极电池相当。但是当波长大于500 nm时，该新型背反射结构

电池的EQE值显著高于SS衬底电池，原因就是所采用的1D PC背反射器的反射率(96%)远远高于SS的反射率(65.5%)，电池光吸收提高。另外可以看出，当波长小于500 nm时，三种结构电池EQE曲线基本重合，正如前面提到的，在该波段光基本上被电池完全吸收，背反射率高低对电池吸收无影响。

表2为以上三种背反射结构电池对应的 $I-V$ 测试结果。采用1D PC作背反射，其 V_{oc} 与采用AZO/Ag的电池相比提升了约50 mV，与SS相当。主要原因是1D PC在沉积时不会产生孔洞，因此漏电流得以减小，并联电阻增大。此外，1D PC背反射电池的 J_{sc} 略高于AZO/Ag结构电池，但较SS衬底电池显著增加了1.85 mA/cm²，相对提升16.2%，这和前面提到的反射率增加导致EQE上升的结论一致。由于单层AZO方块电阻大于SS和AZO/Ag，故AZO/1D PC结构电池的填充因子因串联电阻增大而略低于其余两种结构电池。效率方面，AZO/1D PC结构电池达到7.9%，明显高于SS衬底电池的6.9%(相对效率提升14.5%)，亦略优于AZO/Ag结构电池(7.7%)，如表2所示。

表2 采用不同背反射器的三种电池 $I-V$ 特性比较

	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	Eff.	$R_S/\Omega \cdot \text{cm}^2$
Cell/AZO/1D PC	0.95	13.25	62.5	7.9	18.5
Cell/SS	0.945	11.4	63.7	6.9	14.3
Cell/AZO/Ag	0.902	13.16	65.3	7.7	7.9

4 结 论

由低折射率 SiO_x 与高折射率a-Si周期性交叠构成的1D PC，当其周期数为3时，即可获得优于Ag的反射率；随着周期数的增加，反射率逐步上升，4个周期时平均反射率已高达96%。将4周期上述结构的1D PC应用于NIP型非晶硅电池，并采用AZO作为电流引出电极，与基于SS和AZO/Ag两种背反射电极的电池相比，采用1D PC的电池 V_{oc} 得到改善，且 J_{sc} 与采用AZO/Ag的电池相当；初始效率达到7.9%，略优于AZO/Ag背反射器的效率7.7%，明显高于SS衬底电池的效率6.9%。

参考文献

- [1] Muller J, Rech B, Springer J, Vanecek M 2004 *Solar Energy* **77** 917

- [2] Sai H, Jia H, Kondo M 2010 *Journal of Applied Physics* **108** 044505
- [3] Ni J, Zhang J J, Cao Y, Wang X B, Li C, Chen X L, Geng X H, Zhao Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 087309
- [4] Li G J, Hou G F, Han X Y, Yuan Y J, Wei C C, Sun J, Zhao Y, Geng X H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1674
- [5] Yue G, Sivec L, Owens JM, Yan B, Yang J, Guha S 2009 *Applied Physics Letters* **95** 263501
- [6] Zhou D Y, Biswas R 2008 *Journal of Applied Physics* **103** 093102
- [7] Akimov Y A, Koh W S 2011 *Applied Physics Letters* **99** 063102
- [8] Baba T 2008 *Nature Photonics* **2** 465
- [9] Krauss TF, De la Rue RM 1999 *Progress in Quantum Electronics* **23** 51
- [10] Bermel P, Luo C, Zeng L, Kimerling L C, Joannopoulos J D 2007 *Optics Express* **15** 16986
- [11] Biswas R, Bhattacharya J, Lewis B, Chakravarty N, Dalal V 2010 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** 2337

- [12] Zeng L, Yi Y, Hong C, Liu J, Feng N, Duan X, Kimerling L C, Alamariu B A 2006 *Applied Physics Letters* **89** 111111
- [13] Zhang Y H, Qiu X J, Li H Q, Chen H 2001 *Physics* **30** 616 (in Chinese) [张拥华, 仇新杰, 李宏强, 陈宏 2001 物理 **30** 616]
- [14] Ma X Y 2010 *Principle and Application of Photonic crystal* (Beijing: Science Press) p38 (in Chinese) [马锡英 2010 光子晶体原理及其应用 (北京: 科学出版社) 第 38 页]
- [15] Dong J W, Chen Y H, Jiang H Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 0268 (in Chinese) [董建文, 陈溢杭, 江河洲 2007 物理学报 **56** 0268]
- [16] Matsumoto Y, Melendez F, Asomoza R 2001 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **66** 163
- [17] Yan B, Yue G, Sivec L, Yang J, Guha S, Jiang C-S 2011 *Applied Physics Letters* **99** 113512
- [18] Bermel P, Luo C, Zeng L, Kimerling LC, Joannopoulos JD 2007 *Optics Express* **15** 16986

One-dimensional photonic crystal(1D PC)-based back reflectors for amorphous silicon thin film solar cell*

Chen Pei-Zhuan Hou Guo-Fu[†] Suo Song Ni Jian Zhang Jian-Jun[‡]
Zhang Xiao-Dan Zhao Ying

(Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technique, Key Laboratory of Photo-electronic Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Key Laboratory of Photo-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 10 December 2013; revised manuscript received 27 December 2013)

Abstract

New-type back reflectors based on one-dimensional photonic crystal (1D PC) for amorphous silicon thin film solar cells have been investigated, designed and fabricated. These 1D PCs consist of alternating amorphous Si (a-Si) and silicon dioxide (SiO_x), of which the deposition process is compatible with current silicon thin film solar cells technology. Results indicate that the total reflectance of 1D PCs increases with the increase of period number. An average reflectance over 96% can be achieved in the range from 500 to 750 nm with 4 periods or more. Applying the 4-period 1D PC as back reflector in NIP amorphous silicon thin film solar cell with device-configuration of glass/1D PC/AZO/NIP a-Si:H/ITO, a conversion efficiency of 7.9% can be obtained, which is comparable to the AZO/Ag-based solar cell of 7.7% and is much better than the SS-based solar cell of 6.9% (a relative enhancement of 14.5%).

Keywords: amorphous silicon thin film solar cell, one-dimensional photonic crystal, light trapping, back reflector

PACS: 73.61.Jc, 88.40.hj, 61.43.Dq, 68.55.-a

DOI: [10.7498/aps.63.077301](https://doi.org/10.7498/aps.63.077301)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61176060, 61377031), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 12JCZDJC28300), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA050503), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA007070), and the Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program of Tianjin, China (11TXSYGX22100).

† Corresponding author. E-mail: gfhou@nankai.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jjzhang@nankai.edu.cn