

晶体硅太阳能电池表面纳米线阵列减反射特性研究*

梁磊[†] 徐琴芳 忽满利 孙浩 向光华 周利斌

(西北大学物理学系, 西安 710069)

(2012年3月29日收到; 2012年8月30日收到修改稿)

为增强晶体硅太阳能电池的光利用率, 提高光电转换效率, 研究了硅纳米线阵列的光学散射性质. 运用严格耦合波理论对硅纳米线阵列在 310—1127 nm 波段的反射率进行了模拟计算, 用田口方法对硅纳米线阵列的表面传输效率进行了优化. 结果表明, 当硅纳米线阵列的周期为 50 nm, 占空比为 0.6, 高度约 1000 nm 时减反射效果最佳; 该结构在上述波段的平均反射率约为 2%, 且在较大入射角度范围保持不变. 采用金属催化化学腐蚀法, 于室温、室压条件下在单晶硅表面制备周期为 60 nm, 占空比为 0.53, 高度为 500 nm 的硅纳米线阵列结构, 其反射率的实验测试结果与计算模拟值相符, 在上述波段的平均反射率为 4%—5%, 相对于单晶硅 35% 左右的反射率, 减反射效果明显. 这种减反射微结构能够在降低太阳能电池成本的同时有效减小单晶硅表面的光反射损失, 提高光电转换效率.

关键词: 减反射, 硅纳米线阵列, 严格耦合波理论, 金属催化硅化学刻蚀

PACS: 73.20.Mf, 52.25.Os, 88.40.H-, 33.60.+q

DOI: 10.7498/aps.62.037301

1 引言

太阳能电池的材料种类较多, 例如硅、砷化镓、碲化镉、铜铟硒等, 它们普遍具有较高的折射率, 因材料表面反射超过 35% 的太阳光不能被利用^[1,2], 因此, 太阳能电池需要采取减反措施. 目前最常采用的减反技术是在太阳能电池表面涂覆一层导电减反薄膜, 减小入射光的反射损失. 这种减反射膜通常只能在特定波长范围和一定的入射角度内减小反射, 因此, 需要探索一种更加有效的表面处理技术实现在较宽的光谱范围内有效地减小太阳能电池对入射光的反射损失^[3,4].

1967年, Bernhard^[5]首次发现一种飞蛾的眼角膜对近红外光几乎不反射, 从而隐藏自己, 躲避天敌. 飞蛾眼角膜的表面具有特殊微结构, 受此启发, 1973年, Clapham 和 Hutley^[6]首次在 Nature 杂志上报道了人工微结构的减反射表面. 近年来, Yun 等^[7]制备了顶端为尖状的氧化锌纳米棒薄膜, 其表面反射率达到 6.6%, 性能优于常规的氮化硅单层

减反射薄膜. 在单晶硅的表面构筑特殊的微结构, 在较宽的光谱范围和较宽的入射光角度范围减小光的反射损失, 是提高单晶硅太阳能电池的光电转换效率的一种有效途径^[8]. 本文首先对硅纳米线阵列 (SiNW arrays) 的反射率进行了模拟计算, 得到了形貌参数对反射率的影响规律. 其次, 对应用在单晶硅太阳能电池表面的 SiNW arrays 表面传输效率进行了优化, 得到了最优的减反射形貌参数. 模拟和优化过程中, 分别运用了严格耦合波理论 (RCWA)^[9-11] 和田口方法 (Taguchi method)^[12]. 最后, 用金属催化化学腐蚀法^[13-15] 在单晶硅表面制备出 SiNW arrays. 实验测试结果与理论模拟值相符, 研究结果表明 SiNW arrays 可以有效地实现宽波段、宽角度减反, 从而提高单晶硅太阳能电池的光电转换效率.

2 模拟方法和理论模型

硅纳米线阵列减反射结构如图 1 所示. 其中纳米线的直径为 a , 周期 (晶格常数) 为 d , 高度为 L , 占空比为 f . 该结构可看成亚波长光栅, 对于特征

* 国家自然科学基金 (批准号: 61077006)、西北大学教学改革项目 (批准号: 07YKC22) 和西北大学研究生自主创新项目 (批准号: 09YSY11) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: leilnow@gmail.com

尺寸接近或小于入射波长的光栅, 我们采用 RCWA 理论进行分析. 假设入射光波为一平面波, 根据光栅周期将每层电磁场和介电常数按衍射级次展开成傅里叶级数, 通过解边界方程就可以得到所需要的衍射光复振幅, 最终得到第 i 级反射光的衍射效率为

$$\eta_{ri} = R_i R_i^* \operatorname{Re} \left[\frac{k_{1,zi}}{k_0 n_1 \cos \theta} \right], \quad (1)$$

式中 R_i 是第 i 级反射的衍射光复振幅, $k_{1,zi}$ 是光在入射介质中 z 方向的波矢矢量, n_1 是入射介质的折射率, θ 是入射角.

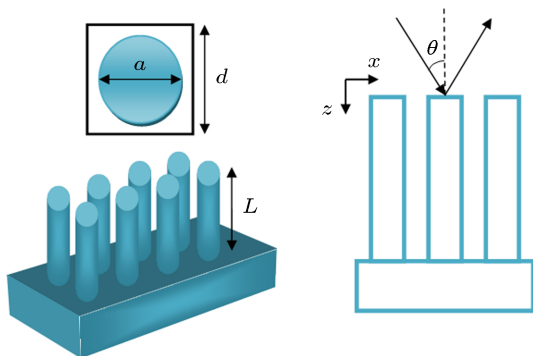


图 1 硅纳米线阵列减反射层结构示意图

3 模拟计算与优化

每种半导体材料都有其最佳的光谱吸收范围, 超出这一范围的光子不会被材料所吸收. 单晶硅太阳能电池的最佳光谱吸收范围是 310 nm 到 1127 nm. 因此, 我们要在这一波段实现反射率的最小化. 首先, 用 RCWA 模拟计算了图 1 中 SiNW arrays 的反射率, 计算过程中分别改变 SiNW arrays 的晶格常数 D , 占空比 f 和高度 H , 找到了减反效果最优的形貌参数. 此外, 用田口方法对硅纳米线的表面传输效率进行了进一步优化.

3.1 硅纳米线的反射率

我们研究了入射波长范围从 310—1127 nm 时 SiNW arrays 表面的反射率. 计算过程中入射角 $\theta = 0^\circ$ (近似认为入射光波中 TE, TM 波各占 50%).

图 2(a) 为 $D = 50—500$ nm, $f = 0.6$, $H = 700$ nm 时 SiNW arrays 的反射率. 从图中可以看出, 随着晶格常数 D 的减小, 反射率明显下降. 当晶格常数在 100 nm 左右时, 其反射率在整个波段下均小于 3%. 图 2(b) 为 $D = 200$ nm, $f = 0.4—0.79$, $H = 900$ nm 时 SiNW arrays 的反射率. 当 $f = 0.79$ 时 (即图 1 中 $D = a$ 的情况, 此时占空比 f 为 SiNW arrays 结构下最大值), 我们发现, 占空比小于 0.6 时, 随着占空比的减小反射率有明显的增大. 与此相反, 当占空比大于 0.6 时, 不同占空比下得到的反射率变化并不明显.

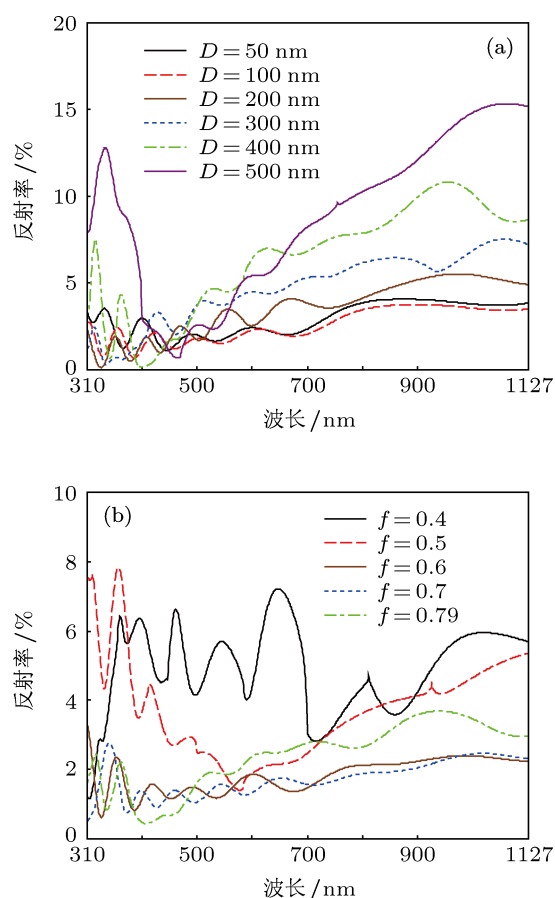


图 2 SiNW arrays 的反射率 (a) 不同晶格常数; (b) 不同占空比

图 3 为 $D = 200$ nm, $f = 0.7$, $H = 500—3000$ nm 时 SiNW arrays 的反射率. 随着 H 的增大, 反射率表现出两种趋势. 图 3(a) 为 SiNW arrays 高度 H 从 500 到 900 nm 范围内变化的反射率, 图 3(b) 为 H 从 1000 到 3000 nm 变化时的反射率. 从图中可以看出, 当 $H < 1000$ nm 时, 随着 H 的增大, 反射率逐渐降低. 但当 $H > 1000$ nm 时, 反射率反而随着高度的增大而增大. 也就是说, 当 $H = 900$ nm 和

$H = 1000 \text{ nm}$ 左右时, 反射率最低.

根据 Baker 的结论 [16], 用微结构实现最优的减反效果, 必须满足下列条件: 1) 微结构的高度必须大于入射波长最小值的 40%, $h > 0.4\lambda$; 2) 微结构的周期必须小于最小波长与材料折射率的比值, $d < \lambda/n$; 3) 当基底材料折射率较大时 (例如硅, 折射率 $n = 3.5$), 折射率必须非线性增大; 当基底材料折射率较小时 (例如玻璃, 折射率 $n = 1.5$), 折射率必须线性增大. 在我们的研究中, 上述三个条件均能够很好地满足. 当晶格常数 $D = 100 \text{ nm}$ 左右, 占空比 $f = 0.6$ 左右, 纳米线高度 $H = 900\text{--}1000 \text{ nm}$ 时, 得到最佳的减反效果.

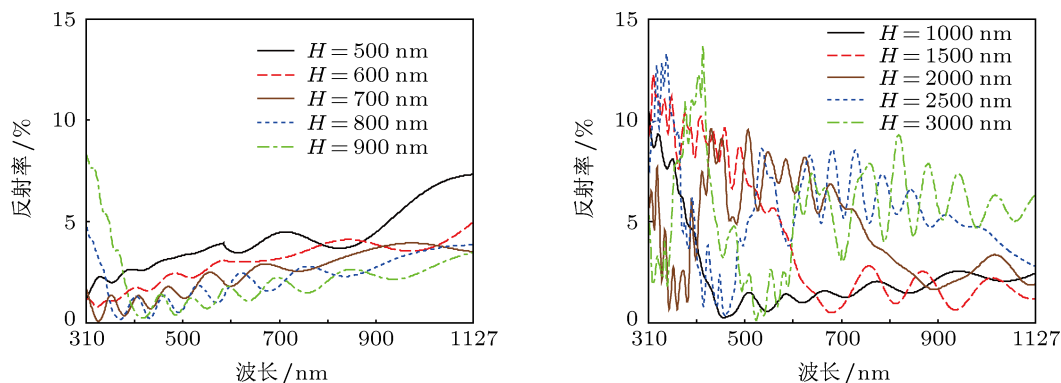


图3 不同高度 SiNW arrays 的反射率

考虑太阳光谱与硅的光谱响应不一致, 此时, 我们定义透过率 $T(\lambda) = 1 - R(\lambda)$, 则传输效率可由下式表示

$$TP = \frac{\int_{310 \text{ nm}}^{\lambda_g} \text{SSI}(\lambda) \text{SR}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{310 \text{ nm}}^{4000 \text{ nm}} \text{SSI}(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

其中, $\text{SSI}(\lambda)$ 是 AM1.5 条件下全球太阳光谱辐照强度 ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{nm}^{-1}$), 见图 4. $\text{SR}(\lambda)$ 是单晶硅的光谱响应, λ_g 是单晶硅带隙对应的波长, 即 1127 nm .

为了简化优化过程, 我们使用田口方法来确定三种形貌参数的最优值. D, f, H 分别选用以下测试值: $D = 50, 100, 150, 200$ 和 250 nm ; $f = 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.79$; $H = 800, 900, 1000, 1100, 1200 \text{ nm}$. 在田口方法中, 每一个参数的贡献通过“平均效应”来评估. 例如, $D = 200 \text{ nm}$ 的平均效应定义为: 当 $D = 200 \text{ nm}$ 时, f 和 H 的所有组合计算得到的传输效率 TP 的平均值.

3.2 单晶硅太阳能电池表面传输效率优化

在这一部分, 为了得到有 SiNW arrays 结构的 c-Si 太阳能电池表面最佳传输效率, 我们对结构的形貌参数做了进一步优化. 我们知道单晶硅是半导体, 其带隙是 3.1 eV . 也就是说, 只有能量大于 3.1 eV 的光子 (对应的光波长小于 1127 nm) 才可能被吸收. 图 4 为 ASTM (美国试验与材料协会) 规定下的 AM1.5 (大气光学质量为 1.5) 时的全球太阳光谱辐照度. 从图中可以看出, 当光子能量大于 4 eV (对应波长小于 310 nm) 时, 太阳光谱辐照度已经很小, 所以应用在单晶硅太阳电池上, 只考虑 310 nm 到 1127 nm 波段的太阳光.

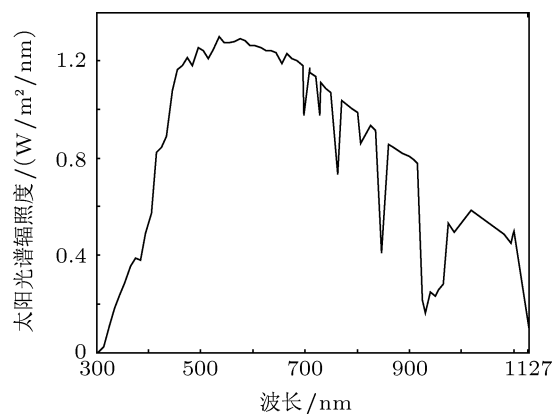


图4 AM1.5 时全球太阳光谱辐照度

计算得到平均效应与晶格常数、占空比和高度的关系, 见图 5. 从图中容易看出, 最优的形貌参数是: $D = 50 \text{ nm}, f = 0.6$ 和 $H = 1000 \text{ nm}$. 在此形貌参数下, 得到最优的传输效率为 83.87% . 后面, 我们称这一最优形貌为“optimized SiNW arrays”.

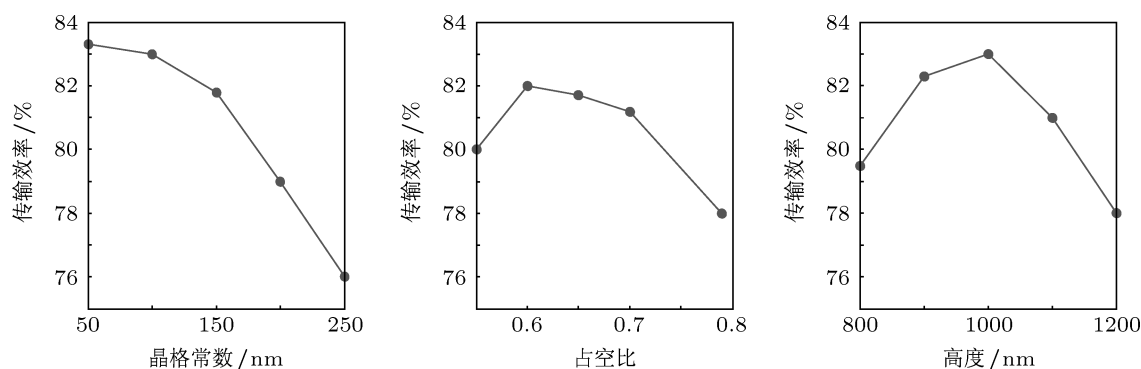


图5 晶格常数、占空比、高度的平均效应

图6给出了 optimized SiNW arrays 相对于无微结构硅片(即普通抛光硅片)的表面“传输效率提高量 $TP_{\text{improvement}}$ 与入射角的关系. 这里, 用(3)式定义“传输效率提高量”. 从图中可以看出, 入射角小于 60° 时, 传输效率提高量随入射角度在 12%—16%之间变化. 入射角大于 60° , 传输效率显著增大. 这说明 optimized SiNW arrays 对大角度入射减反效果也很好, 而这正是目前各种减反射薄膜和减反微结构很难实现的.

$$TP_{\text{improvement}} = \frac{TP_{\text{with SiNWs}} - TP_{\text{without SiNWs}}}{TP_{\text{without SiNWs}}} \quad (3)$$

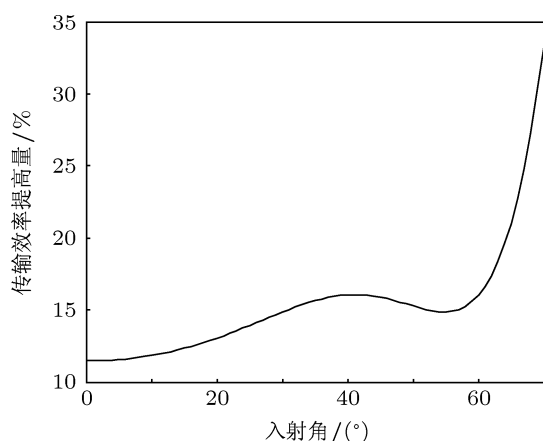


图6 传输效率提高量与入射角的关系

4 实验

4.1 SiNW arrays 的制备

激光直写、全息光刻、等离子束刻蚀等传统的微纳加工工艺需要的仪器设备昂贵, 实验条件苛刻, 难以实现大面积生产和产业化应用. 而金属催

化化学腐蚀法可以在室温、室压条件下, 使用常规的设备低成本、快速、大面积制备微结构.

该方法制备流程为: 1) 将 n 型 (100) 单晶硅片(电阻率为 $0.5\text{—}2 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度约为 $500 \mu\text{m}$) 分别浸入无水乙醇、丙酮和去离子水中, 超声清洗 10 min 以去除表面有机物杂质; 2) 将硅片浸入 Piranha 溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ 体积比为 3:1) 中煮沸 1 h, 以去除硅表面金属杂质, 之后用去离子水洗净并浸入浓度为 1% 的 HF 溶液中 1 min; 3) 在洗净的硅片表面旋涂一层厚度约 20 nm 的银颗粒薄膜; 4) 将表面镀有银颗粒薄膜的硅片浸入 HF: H_2O_2 : H_2O 摩尔比为 6.72:0.79:48 的腐蚀溶液中, 通过调整温度和反应时间等条件可以有效控制纳米线的高度.

通过上述方法, 我们制备出了硅纳米线阵列, 其形貌参数的统计平均结果为 $D = 60 \text{ nm}$, $f = 0.53$, $H = 500 \text{ nm}$. 后面将实验制得的 SiNW arrays 称为“fabricated SiNW arrays”. 其扫描电镜照片见图 7(a) 和 (b) 分别为 SiNW arrays 的俯视图和侧视图.

4.2 SiNW arrays 的光谱特性研究

使用 750MSPEX 光栅光谱仪对 fabricated SiNW arrays 不同角度入射时的反射率进行了测量. 图 8 给出了入射角为 0° 时, fabricated SiNW arrays 反射率的实际测量值、模拟值以及 optimized SiNW arrays 的反射率模拟值的对照关系. 在 310—1127 nm 波段范围内, optimized SiNW arrays 的反射率模拟值约为 2%. fabricated SiNW arrays 反射率的模拟值约为 4%, 并且在 410 nm 处得到最低反射率 0.8%. 实验所得结果稍稍大于理论计算值, 其原因可能是由于实验所得 SiNW arrays 与理论 optimized SiNW arrays 的形貌存在一定差异.

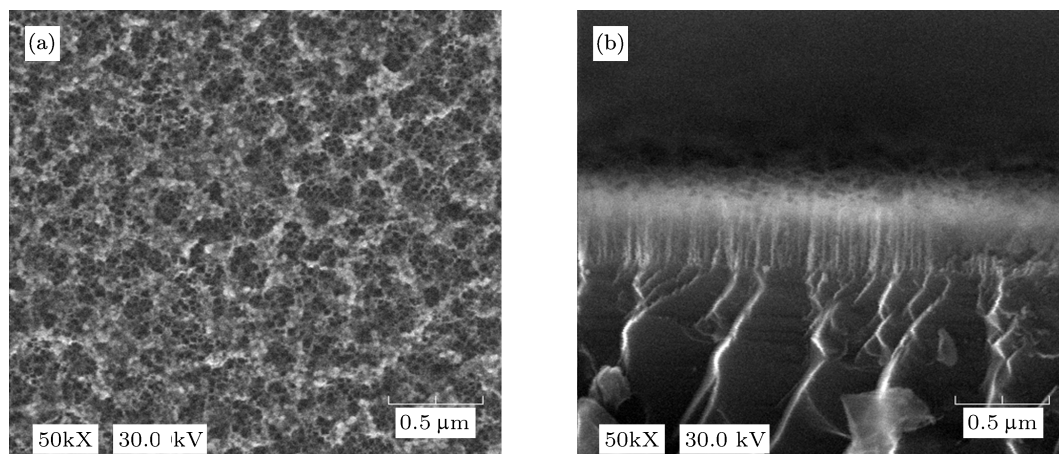


图7 单晶硅表面硅纳米线电镜照片 (a) 俯视图; (b) 侧视图

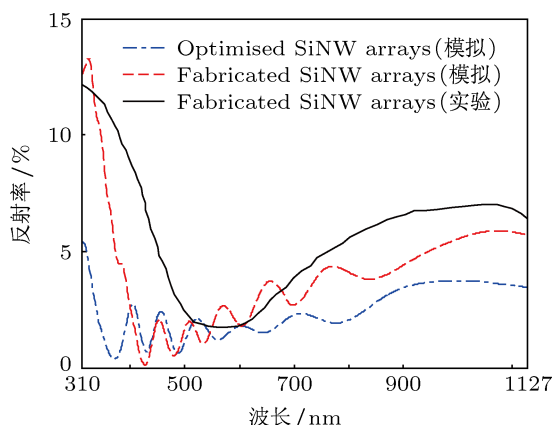


图8 入射角为 0° 时, fabricated SiNW arrays 反射率的实际测量值、模拟值以及 optimized SiNW arrays 的反射率模拟值的对照关系

把 fabricated SiNW arrays 反射率的实际测量值和模拟值代入 (3) 式, 我们可以得到两者的传输效率提高量. 图 9 给出了 fabricated SiNW arrays 传输效率提高量的实验值、模拟值以及 optimized SiNW arrays 传输效率提高量的模拟值 (图 6) 随入射角度变化的对照关系. fabricated SiNW arrays 和 optimized SiNW arrays 的传输效率提高量模拟值在小角度 (小于 30°) 入射的情况下基本相等, 但随着入射角的增大, optimized SiNW arrays 的传输效率提高量明显优于 fabricated SiNW arrays. Fabricated SiNW arrays 传输效率提高量的模拟值与测量值相符, 表明 SiNW arrays 可以有效的实现宽波段、大角度减反.

5 结论

单晶硅太阳能电池的有效光谱吸收范围为 310—

1127 nm, 本文对硅纳米线微结构在这一波段减反射形貌参数进行了优化. 得到最优形貌参数如下: 晶格常数 50 nm, 占空比 0.6, 纳米线长度 1000 nm. 计算结果显示最佳硅纳米线结构在上述波段的平均反射率约为 2%, 相对普通单晶硅片 30% 左右的反射率, 有了很大的降低. 并且发现该结构在入射角较大时的减反效果也很优异, 而普通减反射膜和其他减反微结构在大入射角情况下往往减反效果不好.

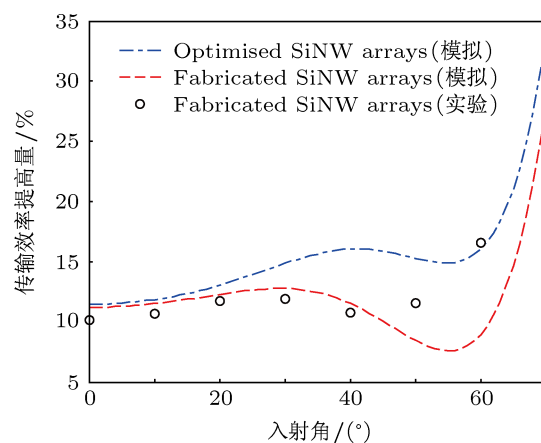


图9 fabricated SiNW arrays 传输效率的实际测量值、模拟值以及 optimized SiNW arrays 传输效率的模拟值随入射角度变化的对照关系

使用金属催化化学腐蚀法制备出形貌参数为 $D = 60 \text{ nm}$, $f = 0.53$, $H = 500 \text{ nm}$ 的硅纳米线阵列. 反射率测试结果表明整个波段的反射率平均值约为 5%, 与理论模拟值相符. 该方法制备硅纳米线阵列, 成本低廉, 工艺简单, 应用在单晶硅太阳能电池上, 能够降低成本, 同时有效减小单晶硅表面的光反射损失, 从而提高电池的光电转换效率.

- [1] Di D W, Cao Z Y, Li X W, Xie H L 2010 *Solar Cells Operating Principles, Technology and System Applications* (1st Edn.) (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) p 26 (in Chinese) [狄大卫, 曹昭阳, 李秀文, 谢鸿礼 2010 太阳能电池工作原理、技术和系统应用 (第一版) (上海: 上海交通大学出版社) 第 26 页]
- [2] Liang J W 2011 *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation* (1st Edn.) (Beijing: China Machine Press) p301 (in Chinese) [梁骏吾 2011 太阳能电池: 材料、制备工艺及检测 (第一版) (北京: 机械工业出版社) 第 301 页]
- [3] Yu Z N, Gao H, Wu W, Ge H X, Chou S Y 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2874
- [4] Wang N, Zhu Y, Wei W, Chen J J, Li P, Wen Y M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 038801 (in Chinese) [王宁, 朱永, 韦玮, 陈建君, 李平, 文玉梅 2012 物理学报 **61** 038801]
- [5] Bernhard C G 1967 *Endeavour* **26** 79
- [6] Clapham P B, Hutley M C 1973 *Nature* **244** 281
- [7] Yun J L, Douglas S R, David W P, Bonnie B M, Julia W P H 2008 *Nano. Lett.* **8** 1501
- [8] Sun C H, Jiang P, Jiang B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 061112
- [9] Yang G G 2008 *Micro-optics And System* (1st Edn.) (Hangzhou: Zhejiang University Press) p30 (in Chinese) [杨国光 2008 微光学与系统 (第一版) (杭州: 浙江大学出版社) 第 30 页]
- [10] Liu S Y, Gu H Y, Zhang C W, Shen H W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5996 (in Chinese) [刘世元, 顾华勇, 张传维, 沈宏伟 2008 物理学报 **57** 5996]
- [11] Kong W J, Wang S H, Wei S J, Yun M J, Zhang W F, Wang X J, Zhang M M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 114214 (in Chinese) [孔伟金, 王书浩, 魏世杰, 云茂金, 张文飞, 王心洁, 张蒙蒙 2011 物理学报 **60** 114214]
- [12] Roy R 1999 *A Primer on the Taguchi Method* (1st Edn.) (Ann Arbor: Van Nostrand Reinhold) p187
- [13] Wu Y, Hu J J, Xu Y 2006 *Acta Energiæ Solaris Sinica* **27** 811 (in Chinese) [吴茵, 胡岫隼, 许颖 2006 太阳能学报 **27** 811]
- [14] Liu Y S, Yang W H, Zhu Y Y, Chen J, Yang Z L, Yang J H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4992 (in Chinese) [刘永生, 杨文华, 朱艳燕, 陈静, 杨正龙, 杨金焕 2009 物理学报 **58** 4992]
- [15] Zhou J, Sun Y T, Sun T T, Liu X, Song W J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 088802 (in Chinese) [周骏, 孙永堂, 孙铁囤, 刘晓, 宋伟杰 2011 物理学报 **60** 088802]
- [16] Baker K M 1999 *Appl. Opt.* **38** 352

Investigation of anti-reflection properties of crystalline silicon solar cell surface silicon nanowire arrays*

Liang Lei[†] Xu Qin-Fang Hu Man-Li Sun Hao Xiang Guang-Hua Zhou Li-Bin

(Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 29 March 2012; revised manuscript received 30 August 2012)

Abstract

In order to trap more sunlight onto the crystalline silicon solar cell and improve the photo-electric conversion efficiency, it is very important to study the optical scattering properties of silicon nanowire arrays on silicon wafer. The rigorous coupled wave analysis method is used for optical simulation, and the Taguchi method is used for efficient optimization. The simulation results show that at the above-mentioned wavelengths the reflectance of the optimized structure is less than 2%, and also able to achieve the wide-angle antireflection. At room temperature and ambient pressure, the silicon nanowire arrays each with a period of 50 nm, duty ratio of 0.6 and height of 1000 nm are successfully prepared on mono-crystalline Si wafers using a novel metal-catalyzed chemical etching technique, the reflectance test results are consistent with simulation values. The average reflectance of the optimized structure over the above-mentioned wavelength range is 4%–5%, showing that the antireflection effect is obvious compared with the reflectivity of about 35% of the single crystal silicon. The minus reflection microstructures reduce the sun battery microstructure costs, at the same time, reduce the monocrystalline silicon surface light reflecting loss, improve the photoelectric conversion efficiency.

Keywords: antireflection, silicon nanowire arrays, rigorous coupled-wave analysis, metal-assisted chemical etching

PACS: 73.20.Mf, 52.25.Os, 88.40.H–, 33.60.+q

DOI: 10.7498/aps.62.037301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61077006), Teaching Reform Project Foundation of Northwest University, China (Grant No. 07YKC22), and Graduate Student Independent Innovation Project Foundation of Northwest University, China (Grant No. 09YSY11).

[†] Corresponding author. E-mail: leilnow@gmail.com