

色散效应对 GaAs 太阳能电池双层减反射膜的影响*

白一鸣^{1,†} 陈诺夫^{1,2} 戴瑞烜¹ 王 鹏¹ 彭长涛¹

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

(2 中国科学院力学研究所 国家微重力实验室, 北京 100080)

摘要: 考虑双层减反射膜材料的折射率色散效应, 采用光学干涉矩阵法计算了 SiO_2/ZnSe 和 SiO_2/ZnS 两种 GaAs 太阳能电池双层减反射膜的反射率与波长的函数曲线, 以及加权平均反射率随着顶层减反射膜 SiO_2 厚度变化的函数曲线, 并与未考虑色散效应的情况进行了对比. 计算结果表明, 色散效应对双层减反射膜的反射率有较大的影响, 特别是对 300~500nm 波长范围的影响更大, 且对不同材料的减反射膜的影响也是不同的. 与未考虑色散效应的情况相比, 考虑色散效应后, SiO_2/ZnSe 双层减反射膜的最小加权平均反射率从 1.14% 增加到 1.55%, 而 SiO_2/ZnS 双层减反射膜的最小加权平均反射率却从 1.49% 减小到 1.46%.

关键词: 色散效应; 加权平均反射率; 双层减反射膜; GaAs 太阳能电池

PACC: 4280X; 7865K

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)04-0725-05

1 引言

为了减少太阳能电池表面对光的反射损失以提高太阳能电池转换效率, 在太阳能电池表面镀减反射膜成为最主要的方法之一^[1,2]. Bouhafs^[3] 采用等效矩阵法计算了 Ta_2O_5 , ZnS 单层减反射膜, MgF_2/ZnS 双层减反射膜以及 $\text{MgF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnS}$ 三层减反射膜的加权平均反射率, 并与实验测量结果进行了对比. Lee 从硅材料的晶格匹配问题出发, 采用 $\text{MgF}_2/\text{CeO}_2$ 材料的双层减反射膜结构, 测量了不同沉积条件下减反射膜的反射率, 并与理论计算结果进行了对比^[4]. Cid 等人也对 SiO_2 , Ta_2O_5 单层减反射膜和 MgF_2/ZnS 双层减反射膜进行了理论和实验研究^[5]. 与此同时, 国内也对单层和多层减反射膜的反射率和加权平均反射率的理论计算和制作工艺进行了系统的研究, 并将其结果应用于太阳能电池减反射膜的设计和制作, 明显地提高了太阳能电池的转换效率^[6~9].

以上研究虽然取得了理论计算和实验测量大致相符的结果, 但在计算中, 均没考虑材料的色散效应, 即折射率的取值均为常数. 因此, 理论计算结果和实验测量数据在短波和长波(相对 600nm 而言)两端并不太相符^[3,5]. 其实, 大部分的减反射膜材料的折射率随着波长的变化都有较大的改变, 特别是

在 300nm 到 600nm 波长范围内^[10]. 而对于 AM0 太阳光谱, 光子在 500~650nm 范围内有最大的能量密度分布, 因此考虑减反射膜材料的折射率在 300~600nm 范围内的色散效应不仅必要, 而且对减反射膜的设计有重要影响.

由于单层减反射膜很难实现宽谱域上理想的减反射效果, 而三层减反射膜无疑会增加材料、资金的消耗以及工艺的复杂性, 因此, 实际 GaAs 太阳能电池主要采用双层减反射膜. 此外, 由于 MgF_2 材料性能不稳定, 不适合空间应用, 而 ZnS , ZnSe 无论从材料的稳定性, 还是从带隙、折射率以及与 GaAs 的能带补偿等方面来说, 都是非常完美的减反射膜材料. 本文根据 Wemple^[11,12] 提出的折射率单振子理论模型来考虑减反射膜材料的折射率色散效应, 采用光学干涉矩阵法计算了 SiO_2/ZnSe 和 SiO_2/ZnS 两种双层减反射膜的反射率与波长的函数曲线, 加权平均反射率随顶层减反射膜 SiO_2 厚度变化的函数曲线, 并与未考虑色散效应的情况进行了对比. 我们发现, 考虑色散效应与不考虑色散效应的结果不仅有较大的区别, 而且色散效应对不同材料的双层减反射膜的影响是不同的. 考虑减反射膜的色散效应后, SiO_2/ZnSe 双层减反射膜的最小加权平均反射率增大, SiO_2/ZnS 双层减反射膜的最小加权平均反射率反而减小.

* 国家自然科学基金(批准号: 60176001)和国家重大基础研究发展规划(批准号: 2002CB311905)资助项目

† 通信作者. Email: ymbai@mail.semi.ac.cn

2005-10-08 收到, 2005-12-19 定稿

2 折射率单振子理论模型

各种减反射膜材料的折射率随波长的变化关系是各不相同的. Wemple^[11,12] 提出了折射率单振子理论模型, 结合实验测量数据即可确定出材料的折射率与波长的函数关系. 他们把各种材料的吸收光谱简化为狄拉克函数形式, 然后根据 Kramers-Kronig 关系式, 导出折射率与入射光子能量的函数关系. 由折射率单振子理论模型, 材料的折射率可表示为

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} \quad (1)$$

式中 $E = \hbar\omega$ 为光子能量; E_0 为有效色散振子能量; $\pi E_d/2$ 为有效色散振子强度, 其中 E_0, E_d 均由实验数据拟合得到. 图 1 为 SiO_2 , ZnS , ZnSe 和 Al_2O_3 的折射率色散关系曲线, 其中计算所取参数来自 Wemple 报道的数据^[12]. 由图 1 可以看出, ZnS 和 ZnSe 的折射率在 300~600nm 范围内变化比较大, 对反射率的影响不可忽略.

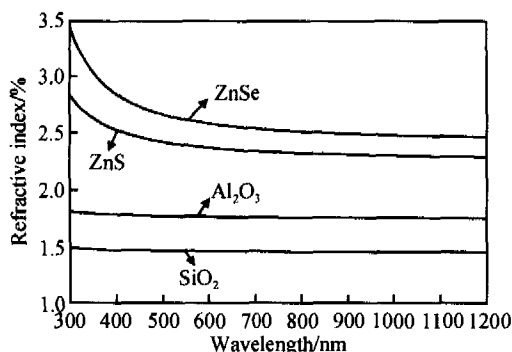


图 1 几种常用减反射膜材料的折射率色散关系

Fig.1 Refractive index of several common anti-reflection coatings as a function of wavelength

3 多层薄膜反射的光学干涉矩阵法和加权平均反射率的计算

光学干涉矩阵法是计算多层光学薄膜反射率的有效方法. 考虑如图 2 所示的 N 层光学薄膜, 各层的折射率、厚度和入射角分别为 n_j, d_j 和 θ_j . 根据各层的折射率和厚度可以确定各层的干涉矩阵, 从而计算出光学薄膜的等效光学导纳和反射率^[13]

$$R = \left| \frac{n_0 - Y}{n_0 + Y} \right|^2 \quad (2)$$

式中 薄膜的等效光学导纳 $Y = E/H$, 可由各层干涉矩阵计算得到

$$\begin{pmatrix} E \\ H \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^N M_j \begin{pmatrix} 1 \\ n_s \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^N \begin{pmatrix} \cos\varphi_j & (i/n_j^{\text{eff}})\sin\varphi_j \\ in_j^{\text{eff}}\sin\varphi_j & \cos\varphi_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ n_s \end{pmatrix} \quad (3)$$

其中 M_j 为第 j 层薄膜的干涉矩阵; $\varphi_j = 2\pi n_j^{\text{eff}} d_j / \lambda$, 为第 j 层薄膜的位相厚度. 对于平行偏振方向和垂直偏振方向, n_j^{eff} 分别为 $n_j \cos\theta_j$ 和 $n_j / \cos\theta_j$. 各层入射角 θ_j 可由折射率定理 $n_0 \sin\theta_0 = n_j \sin\theta_j$ 求出. 当只考虑垂直入射时, $n_j^{\text{eff}} = n_j$, 与偏振方向无关.

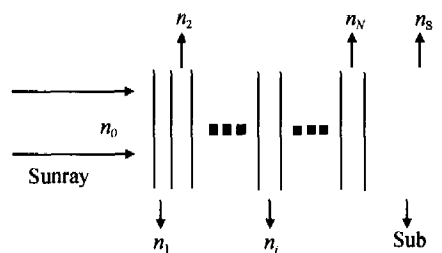


图 2 多层光学薄膜示意图

Fig.2 Schematic diagram of multilayer optical film

因此, 只要各层光学薄膜的折射率、厚度、入射光波长和入射角已知, 就可计算出多层薄膜的反射率.

考虑到 GaAs 太阳能电池的内量子效率和太阳的光谱特性, 采用加权平均反射率能够更有效地衡量太阳能电池的减反射膜的减反射效果^[3]

$$R_w = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) Q(\lambda) R(\lambda) d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) Q(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

式中 $F(\lambda)$ 为太阳光入射通量分布; $Q(\lambda)$ 为 GaAs 太阳能电池的内量子效率; $R(\lambda)$ 为减反射膜的反射率; λ_1 和 λ_2 为太阳能电池吸收光谱的上下限, 对 GaAs 单结太阳能电池而言, $\lambda_1 = 300\text{nm}$, $\lambda_2 = 890\text{nm}$.

4 GaAs 太阳能电池双层减反射膜反射率的计算

为了分析色散效应对 GaAs 太阳能电池反射率的影响, 我们采用折射率单振子理论模型得到 SiO_2 , ZnSe 和 ZnS 的折射率色散关系^[12], 进一步计算了 SiO_2/ZnSe 和 SiO_2/ZnS 两种双层减反射膜的反射率与入射波长的函数曲线, 加权平均反射率随顶层 SiO_2 厚度变化的函数曲线, 并与固定折射率 (不考虑色散效应) 的情况进行了对比. 计算中, 仅考虑了双层减反射膜和窗口层, 并且给定窗口层的材料为常用的 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$. 此外, 在计算加权平均反射率时, 太阳光入射通量分布函数 $F(\lambda)$ 为 5960K 黑体辐射光谱模拟的 AM0 太阳光谱, 且阳光垂直入射;

GaAs 太阳电池的内置量子效率 $Q(\lambda)$ 采用 Bauhuis 的实验数据^[14]; 双层减反射膜的中心波长为 600nm.

图 3 绘出了 SiO_2 (102.9nm)/ZnSe(58.1nm) 双层减反射膜的反射率与入射波长的函数曲线. 其中实线表示考虑减反射膜色散(变化折射率)的情况, 虚线为不考虑色散效应(固定折射率)的情况, 如图 3 中标注所示. 由图可见, 入射波长在 300~500nm 波长范围内, 两条曲线的差距很大, 当入射波长大约为 350nm 时, 最大反射率相差可达 16%. 但是, 当入射波长在 600~900nm 范围时, 两条曲线完全重合, 即在这个波长范围色散效应可以不必考虑.

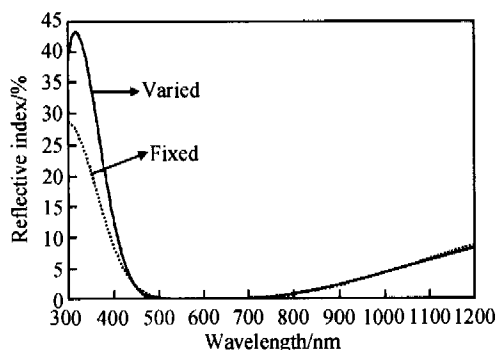


图 3 SiO_2 (102.9nm)/ZnSe(58.1nm) 双层减反射膜的反射率与入射波长的函数曲线

Fig.3 Reflectance of double-layer SiO_2 (102.9nm)/ZnSe(58.1nm) anti-reflection coatings as a function of wavelength

图 4 绘出了 SiO_2 /ZnSe(58.1nm) 双层减反射膜的加权平均反射率 R_w 随 SiO_2 层厚度变化的函数曲线. 实线、虚线分别代表考虑和未考虑色散效应的变化关系. 由图可见, 考虑色散效应时的 R_w 均大于未考虑色散效应时的 R_w , 且在最佳膜厚处两者

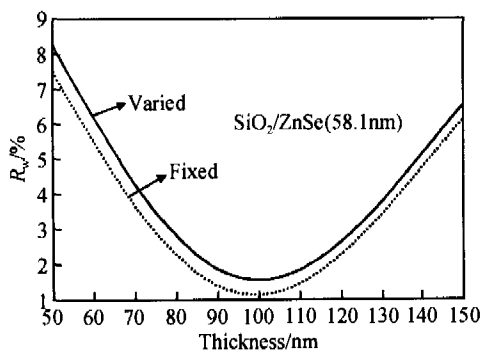


图 4 SiO_2 /ZnSe 双层减反射膜加权平均反射率与顶层 SiO_2 减反射膜厚度的函数曲线

Fig.4 Weighted average reflectance of double-layer SiO_2 /ZnSe anti-reflection coatings as a function of thickness of SiO_2 top layer

都存在一个极小值, 前者的极小值为 1.55%, 后者为 1.14%; 此外, 对于 SiO_2 层, 当厚度在 50~150nm 之间变化时, 膜厚对 SiO_2 /ZnSe 双层膜的 R_w 的影响较大, 实际应用中, 膜厚不宜偏离其最佳厚度 10nm, 否则将极大地降低减反射效果.

图 5 绘出了 SiO_2 (102.9nm)/ZnS(63.5nm) 双层减反射膜的反射率与入射波长的函数曲线. 实线、虚线分别表示考虑色散效应和不考虑色散效应时的情况. 由图可见, 入射波长在 300~500nm 波长范围内, 两条曲线的差距很大, 当入射波长大约为 320nm 时, 最大反射率相差可达 15%. 当入射波长在 500~700nm 范围时, 两条曲线仍存在一定的差别, 而该谱域为 AM0 光谱中光强最强的波段, 因此色散效应不应该被忽略.

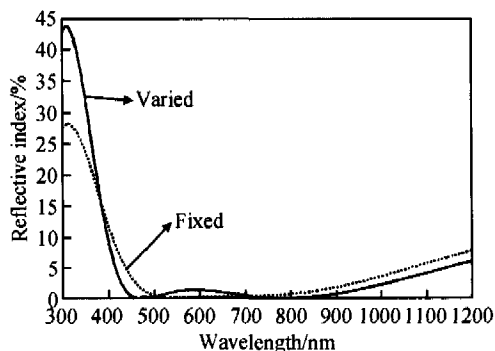


图 5 SiO_2 (102.9nm)/ZnS(63.5nm) 双层减反射膜的反射率与入射波长的函数曲线

Fig.5 Reflectance of double-layer SiO_2 (102.9nm)/ZnS(63.5nm) anti-reflection coatings as a function of wavelength

图 6 绘出了 SiO_2 /ZnS(63.5nm) 双层减反射膜的加权平均反射率 R_w 随 SiO_2 层厚度变化的函数曲线. 实线、虚线分别表示考虑和未考虑色散效应的两种曲线. 由图可见, 两条曲线均存在一个极小值,

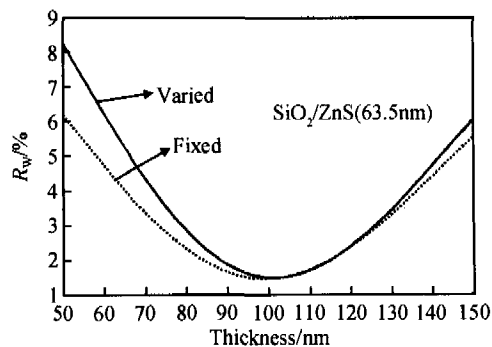


图 6 SiO_2 /ZnS 双层减反射膜加权平均反射率与顶层 SiO_2 减反射膜厚度的函数曲线

Fig.6 Weighted average reflectance of double-layer SiO_2 /ZnS anti-reflection coatings versus different thicknesses of SiO_2 top layer

考虑色散效应时 R_w 的极小值为 1.46%, 未考虑色散效应时 R_w 的极小值为 1.49%, 即考虑色散效应的结果比未考虑色散效应小, 这与 SiO_2/ZnSe 双层减反射膜的情况恰好相反; 此外, 当 SiO_2 层的厚度在 50~150nm 之间变化时, R_w 变化剧烈, 实际应用中, 应严格控制其厚度不要偏离最佳厚度 10nm 以上。

从以上计算分析可以看出, 与未考虑色散效应的情况对比, 考虑色散效应不仅对反射率有较大影响, 特别是对 300~500nm 的波长范围的影响更大, 而且色散效应对不同材料的影响是不同的。如考虑色散效应时, SiO_2/ZnSe 双层减反射膜的最小加权平均反射率为 1.55%, 大于未考虑色散效应时的 1.14%; 而 SiO_2/ZnS 双层减反射膜的最小加权平均反射率为 1.46%, 略小于未考虑色散效应时的 1.49%。

5 讨论和结论

本文以折射率单振子理论模型为计算的依据, 考虑了双层减反射膜各层折射率的色散效应。单振子理论模型对许多材料折射率色散效应描述非常有效, 而且具有很好的精度。但是, 当入射光子的能量接近材料的带隙能量时, 即在短波长范围, 单振子理论模型会有一定的误差^[15]。为了保证本文结果在短波长范围内的可靠性, 我们将单振子理论模型的计算值与实验数据进行了对比。与文献[10, 16, 17]测量数据对比表明: 在短波长范围, SiO_2 折射率实验值与单振子理论模型计算值的最大误差为 0.04%, ZnSe 折射率实验值与单振子理论模型计算值的最大误差为 0.8%, ZnS 折射率实验值与单振子理论模型计算值的最大误差为 0.3%。由此可见, 采用单振子理论模型计算这几种材料的折射率具有很高的精度。如果在上节计算中考虑这个误差, 则考虑折射率色散效应的反射率与未考虑色散效应的反射率在短波长范围差别更大一点, 但改变很小, 平均为 0.05%, 而且对加权平均反射率的影响更小, 仅改变 0.002%。因此, 这个误差对上节计算结果的影响可以忽略。

由于尚无 SiO_2/ZnSe 和 SiO_2/ZnS 两种减反射膜反射率的实验数据, 无法将本文的计算结果直接与实验数据比较。考虑到 SiO_2 与 MgF_2 的折射率色散性质较相似(即折射率随波长改变都很小), 将本文 SiO_2/ZnS 双层减反射膜反射率的计算结果与文献[5]给出的 MgF_2/ZnS 双层减反射膜反射率的实验数据进行了定性的比较。对比发现, 其实验数据曲线趋势与本文考虑折射率色散效应的结果非常相符, 特别是在短波范围。

另外, 本文仅考虑了光线垂直入射、均匀反射层厚度以及界面微观平整等理想情况。对聚光太阳能电池而言, 阳光垂直入射的情况是可以满足的。但是, 对于非理想情况, 应进一步考虑不同入射角度、反射层厚度不均匀和界面微观不平整等对双层减反射膜反射率的影响, 这将是本文以后进一步的工作。此外, 这里主要计算了 GaAs 太阳能电池的双层减反射膜以及窗口层的减反射效果, 未考虑窗口层以下各层对减反射效果的影响。因此, 进一步的工作也应考虑到这些因素的影响。

本文考虑双层减反射膜材料的折射率色散效应, 采用光学干涉矩阵方法计算了 SiO_2/ZnSe 和 SiO_2/ZnS 两种双层减反射膜的反射率和加权平均反射率, 同时也计算了未考虑折射率色散效应情况下的反射率和加权平均反射率, 并将两种情况的结果进行了详细对比。通过对比发现, 两种结果存在较大的差别, 特别是在 300~500nm 的波长范围内, 且折射率色散效应对不同材料减反射膜的影响是不同的。因此, 考虑双层减反射膜的色散效应将会有助于设计出更优化的 GaAs 太阳能电池双层减反射膜。

参考文献

- [1] Green M A. Solar cells. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1982, 164
- [2] Liu Enke, et al. Principles and applications of photocells. Beijing: Science Press, 1989, 140 (in Chinese) [刘恩科, 等. 光电池及其应用. 北京: 科学出版社, 1989, 140]
- [3] Bouhafs D, Moussi A, Chikouche A, et al. Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices; application to silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 52, 79
- [4] Lee S E, Chio S W, Yi J. Double-layer antireflection coating using MgF_2 and CeO_2 films on a crystalline silicon substrate. Thin Solid Films, 2000, 376, 208
- [5] Cid M, Stem N, Brunetti C, et al. Improvements in antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. Surface and Coatings Technology, 1998, 106, 117
- [6] Yuan Hairong, Xiang Xianbi, Chang Xiulan, et al. Double layer antireflection coating on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ solar cells. Acta Energiae Solaris Sinica, 2000, 21(4), 371 (in Chinese) [袁海荣, 向贤碧, 常秀兰, 等. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 太阳能电池 MgF_2/ZnS 双层减反射膜的研究. 太阳能学报, 2000, 21(4), 371]
- [7] Wang Yongdong, Cui Rongqiang, Xu Xiuqin. Optimized design of antireflection coatings for solar cells. Acta Energiae Solaris Sinica, 2001, 22(3), 317 (in Chinese) [王永东, 崔荣强, 徐秀琴. 太阳能电池减反射膜系统的研究. 太阳能学报, 2001, 22(3), 317]
- [8] Chen Tingjin, Liu Zuming, Wang Lüfang. The upper limit of the ratio of short-circuit photo current increment of solar cells with and without ARC. Acta Energiae Solaris Sinica, 2001, 21(3), 269 (in Chinese) [陈庭金, 刘祖明, 王履芳. 太阳能电池有无减反射膜的短路光电流增量比上限. 太阳能学报, 2000, 21(3), 269]

- [9] Yang Wenhua, Wu Dingxiang, Li Hongbo. Design and numerical analysis of anti-reflection coating for space high-efficiency Si solar cells. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(9): 1118 (in Chinese) [杨文华, 吴鼎祥, 李红波. 空间高效硅太阳电池减反射膜设计与数值分析. *半导体学报*, 2004, 25(9): 1118]
- [10] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids*. New York: Academic Press, 1985: 611
- [11] Wemple S H, DiDomenico M. Optical dispersion and the structure of solids. *Phys Rev Lett*, 1969, 23(20): 1156
- [12] Wemple S H, DiDomenico M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. *Phys Rev B*, 1971, 3(4): 1338
- [13] Lin Yongchang, Lu Weiqiang. *Principles of optical films*. Beijing: National Defense Industry Press, 1990: 37 (in Chinese) [林永昌, 卢维强. *光学薄膜原理*. 北京: 国防工业出版社, 1990: 37]
- [14] Bouhafs D, Scheermer J J, Mulder P, et al. Thin film GaAs solar cells with increased quantum efficiency due to light reflection. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 83: 81
- [15] Piperk J. *Semiconductor optoelectronic devices; introduction to physics and simulation*. New York: Academic Press, 2003: 92
- [16] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids*. New York: Academic Press, 1985: 759
- [17] Marple D T F. Refractive index of ZnSe, ZnTe, and CdTe. *J Appl Phys*, 1964, 35: 539

Dispersion Effect on Double-Layer Anti-Reflection Coatings of GaAs Solar Cells*

Bai Yiming^{1,†}, Chen Nuofu^{1,2}, Dai Ruixuan¹, Wang Peng¹, and Peng Changtao¹

(1 Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 National Laboratory of Micro-Gravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The dispersion effect of double-layer (DL) anti-reflection coatings (ARCs) is considered. The reflectance of DL SiO₂/ZnSe and the SiO₂/ZnS ARCs as a function of wavelength and weighted reflectance for SiO₂ top anti-reflection coatings with different thicknesses in GaAs solar cells are calculated according to the optical interference matrix. The resulting curves are compared to those without dispersion effect. The results show that the dispersion effect noticeably influences the reflectance of DL ARCs, especially in the spectral range from 300 to 500nm. Moreover, different effects are displayed in different DL ARCs. Compared to those without dispersion effect, the minimal weighted reflectance of SiO₂/ZnSe DL ARCs increases from 1.14% to 1.55%, while that of SiO₂/ZnS DL ARCs decreases from 1.49% to 1.46%.

Key words: dispersion effect; weighted reflectance; double-layer antireflective coatings; GaAs solar cell

PACC: 4280X; 7865K

Article ID: 0253-4177(2006)04-0725-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60176001) and the Special Funds for State Key Basic Research Plan of China (No. 2002CB311905)

† Corresponding author. Email: ymbai@mail.semi.ac.cn

Received 8 October 2005, revised manuscript received 19 December 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics