

文章编号: 1000-7032(2012)09-0979-06

Er: YbF₃ 转光薄膜的制备及衬底温度对其光学性能的影响

张 影¹, 王如志^{1*}, 王祥夫², 曲铭浩¹, 李开宇¹, 颜晓红², 严 辉¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;

2. 南京航空航天大学 理学院, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用脉冲激光沉积(PLD)方法在Si(100)衬底上成功制备了具有上下转换的Er: YbF₃转光薄膜。研究发现,所制备的Er: YbF₃转光薄膜实现了上下转换两种机制的结合,能有效地把紫外光和红外光转换到非晶硅太阳能电池最佳响应范围内的656 nm处。进一步分析了衬底温度对薄膜相结构及光学性能影响的物理机制。当衬底温度高于500 °C时,薄膜会随着温度的升高而结晶性变强,但有杂相生成。研究结果表明,Er: YbF₃转光薄膜的光学性能在衬底温度为500 °C时最佳,有望应用到非晶硅太阳能电池上使其光电效率提高。

关键词: 太阳能电池; 上转换; 下转换; Er: YbF₃薄膜; 衬底温度

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123309.0979

Preparation of Er: YbF₃ Light Conversion Film and Its Effect of Substrate Temperature on Optical Properties

ZHANG Ying¹, WANG Ru-zhi^{1*}, WANG Xiang-fu², QU Ming-hao¹,LI Kai-yu¹, YAN Xiao-hong², YAN Hui¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

* Corresponding Author, E-mail: wrz@bjut.edu.cn

Abstract: The light conversion film Er: YbF₃, which has not only the up-conversion property but also the down-conversion property, was successfully prepared on Si (100) substrat. The effect of substrate temperature on films structural and optical properties was further studied. The results showed that the film achieves combination of up-conversion and down-conversion. It can effectively convert ultraviolet light and near infrared light into 656 nm which is the best response range to amorphous silicon. With increasing temperature, the crystallinity of the films were improved, but when substrate temperature exceeds 500 °C, the impurity phases are found in the films. These results showed that optical properties of films with 500 °C were optimal. Moreover, the light conversion Er: YbF₃ film may improve photoelectric conversion efficiency of amorphous silicon solar cell.

Key words: solar cells; up-conversion; down-conversion; Er: YbF₃ films; substrate temperature

收稿日期: 2012-06-08; 修订日期: 2012-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(51032002, 11074017, 11174021); 北京市“学术创新团队建设计划”(PHR201007101); 北京市科技新星计划(2008B10); 北京市自然科学基金(1102006); 北京工业大学基础研究基金资助项目

作者简介: 张影(1986-), 女, 河北保定人, 主要从事稀土掺杂含氟化合物转光薄膜材料的研究。

E-mail: zhangying0922@emails.bjut.edu.cn

1 引 言

太阳能电池材料的研究因为能源问题日益紧迫而引起了人们的重视,然而太阳能电池较低的光电转换效率成为其大规模应用的瓶颈之一。目前,实验室中所得到的最好的光电转换效率,单晶硅太阳能电池(c-Si)为 24.7%^[1],单结非晶硅太阳能电池为 10.1%^[2]。虽然单结非晶硅太阳能电池的光电转换效率低,但具有生产成本低、能量返回期短、高温性能好、弱光响应好、适合大批量生产的优点^[3],具有非常好的应用前景。因此,如何提高单结非晶硅太阳能电池的光电转换效率成为目前研究的热点。由于非晶硅太阳能电池的光谱响应范围比较窄,所以可以设想通过上下转换材料把特定波段的光转换为另一特定波段的光,从而有可能大幅提高非晶硅太阳能电池光电转换效率^[4-5]。目前,关于使用上转换材料^[6-9]或下转换材料^[10-11]以提高太阳能电池的转换效率的研究已有很多,而对于两种机制相结合的研究还比较少。2011年,Wang等^[12]制备了 $\text{Er}^{3+}:\text{YbF}_3$ 粉体并分别用 369 nm 和 980 nm 的光激发,发现它同时具有上下转换的性质。由于粉体的工艺与太阳能电池工艺不兼容,于是人们考虑将其薄膜化。如果所制备的薄膜能够实现上下转换的能量传递,把较高频和较低频的光同时转化为适当的中频光,将显著提高非晶硅太阳能电池的光电转换效率,是一项具有科学意义和技术价值的值得探索的工作。

目前,制备氟化物薄膜有多种方法,如离子束辅助沉积^[13]、激光脉冲沉积(PLD)^[14]等。PLD方法有许多优点^[15],如复杂化合物的结晶相和形貌能被有效控制、可避免水和氧的污染、所制备的薄膜致密性好且折射率高、能保持薄膜与靶材成分一致性并可通过改变制备条件控制薄膜的生长等^[16-18]。本文应用 PLD 方法制备出了同时具有上转换和下转换性能的 $\text{Er}:\text{YbF}_3$ 转光薄膜,并在衬底温度为 500 °C 时得到了最佳的光学性能,有望在不改变非晶硅太阳能电池本身结构的情况下增强太阳能电池光电转换效率。

2 实 验

2.1 粉体制备

将含有 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液混

合,充足过量的 NH_4HF_2 作为沉淀剂加到 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液中。将生成的沉淀物过滤,得到沉淀,用离心机洗涤 3 次,然后 70 °C 空气中烘干 5 h。所得产物在 750 °C 下 N_2 气氛中煅烧 2 h,然后自然冷却到室温,得到 $\text{Er}:\text{YbF}_3$ 粉体样品。

2.2 靶材制备

将制备好的 $\text{Er}:\text{YbF}_3$ 粉体称量 3 g 放入模具中,用压片机首先将压强缓慢升到 0.4 GPa,然后保压 2 min,最后缓慢降压至 0,取出样品,将压制好的靶材烧结。靶材直径为 20 mm,厚度为 2 mm。若粉末过多、压力过大会导致压片出现裂纹或分层。

2.3 薄膜的制备

$\text{Er}:\text{YbF}_3$ 薄膜生长在 Si(100) 和石英衬底上,制备时本底真空度为 1×10^{-3} Pa,注入 Ar 后的工作气压为 1 Pa。使用 KrF 激光($\lambda = 248$ nm)来轰击靶材,靶材与衬底之间的距离为 5.5 cm,激光能量、沉积时间和脉冲频率分别固定为 300 mJ/脉冲、60 min 和 10 Hz。为获得优化的制备工艺,采用单参量变化法,本组实验单独改变衬底温度,分别为 400, 500, 600, 700 °C,制备的薄膜厚度为 600 ~ 700 nm。

2.4 微结构表征及光学性能测试

使用日立公司 S4800 冷场发射扫描电子显微镜观察薄膜的显微结构。下转换使用 Edinburgh 公司 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪对样品的激发、发射光谱进行测试,上转换用 980 nm 激光,Spex 公司的 Fluologu-3 型荧光光谱仪进行测试。薄膜透过率使用岛津公司 UV3101PC 紫外-可见光分光光度计测试。X 射线衍射谱用 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测得,辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,波长为 0.154 061 9 nm。

3 结果与讨论

图 1 为不同衬底温度下制备的 $\text{Er}:\text{YbF}_3$ 薄膜 XRD 谱。当衬底温度为 400, 500 °C 时, $\text{Er}:\text{YbF}_3$ 薄膜的 4 个主峰和 YbF_3 标准卡片(PDF #34-0102)相一致,分别为 $2\theta = 24.54^\circ$ (101), 26.27° (020), 27.98° (111), 31.70° (210), 此时薄膜的结晶性变化不是很明显。当温度高于 500 °C 时,会随着温度的升高,薄膜的结晶性越来越好,但薄膜中出现氧化物 Yb_2O_3 和 YbOF 。这可能是由于

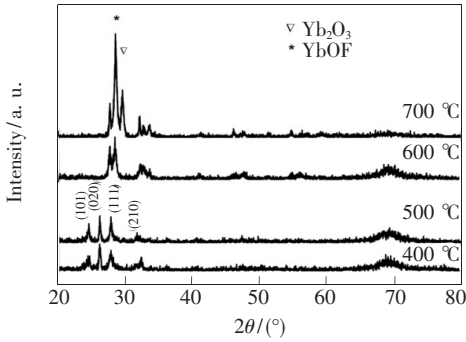


图1 不同衬底温度下制备的 Er: YbF₃ 薄膜的 XRD 谱
 Fig.1 XRD patterns of Er: YbF₃ films with different substrate temperature

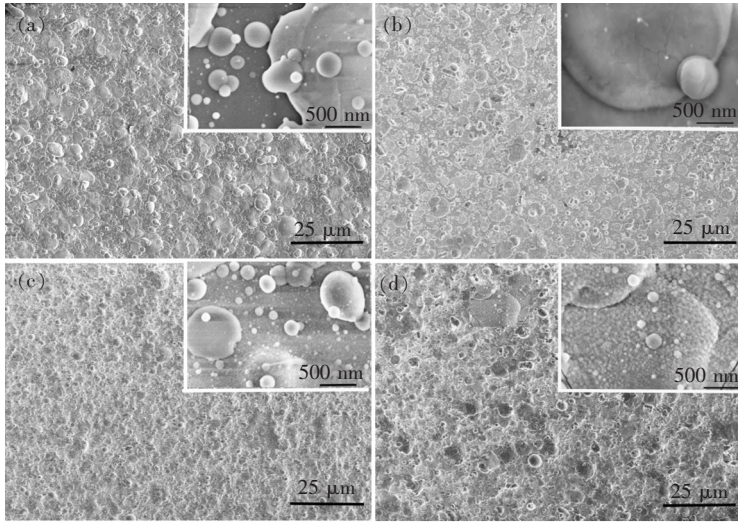


图2 不同衬底温度下制备的 Er: YbF₃ 薄膜的 SEM 图。(a) 400 °C;(b) 500 °C;(c) 600 °C;(d) 700 °C。插图为薄膜的高倍放大图。

Fig.2 SEM images of the Er: YbF₃ films with different substrate temperature. (a) 400 °C;(b) 500 °C;(c) 600 °C;(d) 700 °C. The inserts are high-magnification of Er: YbF₃ films.

出现细小颗粒,并且随着温度的升高,薄膜表面细小的颗粒逐渐增多。

为了研究薄膜样品在不同衬底温度下的转光性能,我们采用 378 nm 与 980 nm 激发光来研究样品的光致发光特性。在激发光为 378 nm 的情况下,得到发射谱如图 3 所示,其发射谱峰位置与文献报道结果一致^[4,21],可看出对应 Er³⁺ 离子能级⁴I_{15/2}-⁴F_{9/2}跃迁的 656 nm 发射光较强,并且在 980 nm 附近有发光,说明薄膜样品已经实现了光的下转换。当在 600 °C 之后薄膜中出现氧化物时,其薄膜的转光强度会有所降低,这可能是由于氧化物的声子能量高,增加了声子的弛豫过程,从而降低了它的转换效率^[15,22]。图 4 为不同衬底温度下制备的 Er: YbF₃ 薄膜在 980 nm 激光激发下的发射谱。Yb³⁺-Er³⁺ 离子对通过能量传递发生跃迁,发

随温度的升高,O 原子更容易和 Yb 原子结合生成氧化物。

图 2 为样品表面微结构的扫描电子显微镜图像(SEM),可以看出所有样品表面都分布着一系列的小圆片,小圆片应为多晶态的 YbF₃ 并且薄膜的表面比较粗糙。将图 2 (c)、(d)与图 2 (a)、(b)相比较可以发现,随着温度的升高,薄膜表面趋于致密。这是由于随着衬底温度的升高,样品表面的原子迁移作用增强,表面低凹部被填充,凸出部被削减,致使表面更加致密均匀^[19-20]。从插图中可以看出,在衬底温度为 600 °C 时,圆片表面

射出 410,475,550,525,656 nm 的光,分别对应于⁴H_{9/2}→⁴I_{15/2}、⁴F_{7/2}→⁴I_{15/2}、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}、⁴H_{11/2}→⁴I_{15/2}、

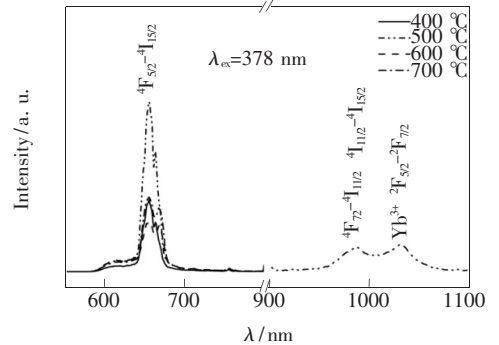


图3 不同衬底温度下制备的 Er: YbF₃ 薄膜在 378 nm 激发下的发射谱

Fig.3 Visible-NIR PL spectra of Er: YbF₃ films with different substrate temperature under 378 nm excitation

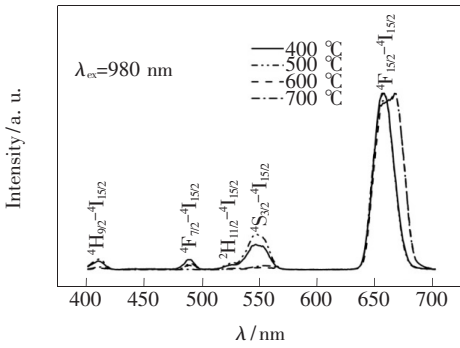


图 4 不同衬底温度下制备的 Er: YbF₃ 薄膜在 980 nm 激光激发下的发射谱

Fig. 4 Visible PL spectra of Er: YbF₃ films with the different substrate temperature under 980 nm excitation

$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。从图 4 中可以看出 656 nm 的峰位拓宽,这可能是由于薄膜在 600 °C 和 700 °C 时出现氧化物,Er³⁺ 离子周围的化学环境发生了变化。

图 5 所示为 Er³⁺-Yb³⁺ 离子对的转换能级示意图。Er³⁺ 离子有 4f¹¹ 价电子结构,⁴I_{15/2} 作为基态。对于下转换而言,在 378 nm 光激发下,紫外光把 Er³⁺ 激发到 4f 能级中的较高能级,然后无辐

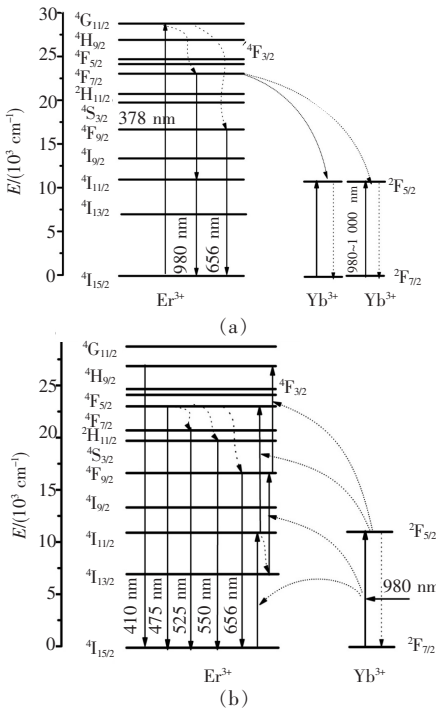


图 5 Er³⁺-Yb³⁺ 离子对转换能级示意图。(a) 下转换; (b) 上转换。

Fig. 5 Schematic energy levels of Er³⁺-Yb³⁺ couple. (a) Down-conversion under 378nm excitation; (b) up-conversion under 980 nm excitation.

射弛豫到⁴F_{7/2}和⁴F_{9/2}能级,经过⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}产生 656 nm 可见光,同时 Er³⁺ 离子的 ⁴F_{7/2} 能级与基态的能量差约为 Yb³⁺ ²F_{5/2}→²F_{7/2} 跃迁能量的 2 倍,可以发生 Er³⁺ (⁴F_{7/2})→2Yb³⁺ (²F_{5/2}) 共合作能量传递。对于上转换而言,在 980 nm 激光激发下,Yb³⁺ 离子吸收 980 nm 的光子,经过能级⁴F_{7/2}→⁴F_{5/2} 跃迁,再由 Yb³⁺ 离子传递给 Er³⁺,因而 Er³⁺ 离子的⁴I_{11/2}能级上的粒子被积累。在⁴I_{11/2}能级的寿命期内,另一个光子被 Yb³⁺ 离子吸收,并将能量传递给 Er³⁺ 离子。使 Er³⁺ 离子从⁴I_{11/2}跃迁到⁴F_{7/2}能级并产生衰减,分别无辐射弛豫到⁴S_{3/2}、⁴H_{11/2}、⁴F_{9/2}能级,最后由⁴S_{3/2}、⁴H_{11/2}发射 550 nm 和 525 nm 的绿光(⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, ⁴H_{11/2}→⁴I_{15/2}),由⁴F_{9/2}发射 656 nm 的红光(⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}),由⁴F_{7/2}→⁴I_{15/2}跃迁产生 475 nm 的蓝光。410 nm 的紫光则为三光子过程,在⁴F_{7/2}能级的基础上再吸收一个光子,跃迁到⁴H_{9/2}能级,最后由⁴H_{9/2}产生紫光发射(⁴H_{9/2}→⁴I_{15/2})^[23-24]。

图 6 所示为在不同衬底温度制备的转光薄膜的透过率。从图中可以看出,衬底温度为 500 °C 时的透过率比 400 °C 平均提高了 1 倍以上,而 600 °C 和 700 °C 时的透过率反而随着温度的升高而降低。这可能是因为低于 500 °C 时,随着温度的升高薄膜表面的低凹部被填充,使得薄膜表面趋于致密均匀,散射减少进而提高了透过率;当温度高于 500 °C 后,薄膜的表面形成了许多小颗粒,在光的照射下,颗粒处发生散射,进而降低了薄膜的透过率^[25-26]。

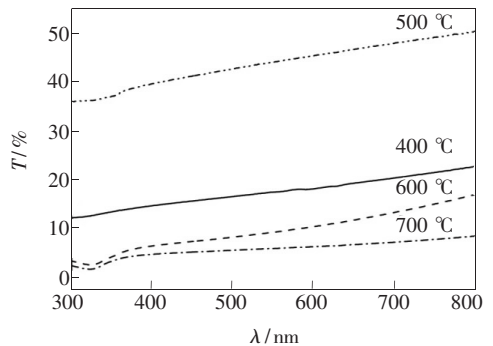


图 6 不同衬底温度下制备的 Er: YbF₃ 薄膜的透过率

Fig. 6 Transmittance Er: YbF₃ films with the different substrate temperature

4 结 论

采用 PLD 方法在 Si(100) 衬底上成功制备出

了 Er: YbF₃ 转光薄膜, 实现了上下转换两种机制的结合, 有效地把紫外光和红外光转换到了非晶硅太阳能电池响应范围内的 656 nm 处。研究发现衬底的温度效应显著, 其薄膜光学性能在衬底温度为 500 °C 时最佳, 有望应用于非晶硅太阳能

电池使其光电效率增强。由于所制备的薄膜透过率依然较低, 因此如何提高薄膜的透过率, 获得性能更好的转光薄膜将是氟化物转光薄膜应用于太阳能电池转光层的关键问题。

参 考 文 献:

- [1] Zhao J H, Wang A H, Green M A, *et al.* 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(14):1991-1993.
- [2] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 39) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research Applications*, 2012, 20(1):12-20.
- [3] Bondi R, Lee S, Hwang G. Role of structural disorder in optical absorption in silicon [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 82(11):115214-1-12.
- [4] Aarts L, Jaqx S, van der Ende B M, *et al.* Downconversion for the Er³⁺, Yb³⁺ couple in KPb₂Cl₅: A low-phonon frequency host [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(4):608-613.
- [5] Trupke T, Green M A, Wurfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(3):1668-1674.
- [6] de Wild J, Rath J K, Meijerink A, *et al.* Enhanced near-infrared response of a-Si: H solar cells with β-NaYF₄: Yb³⁺ (18%), Er³⁺ (2%) upconversion phosphors [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(12):2395-2398.
- [7] Wang X, Bu Y, Xiao S, *et al.* Upconversion in Ho³⁺-doped YbF₃ particle prepared by coprecipitation method [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, 93(4):801-807.
- [8] Bednarkiewicz A, Wawrzynczyk D, Gagor A, *et al.* Giant enhancement of upconversion in ultra-small Er³⁺/Yb³⁺: NaYF₄ nanoparticles via laser annealing [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(14):145705-1-8.
- [9] Li C X, Quan Z W, Yang P P, *et al.* Shape controllable synthesis and upconversion properties of NaYbF₄/NaYbF₄: Er³⁺ and YbF₃/YbF₃: Er³⁺ microstructures [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(12):1353-1361.
- [10] Li K Y, Wang R Z, Qu M H, *et al.* Downconversion materials preparation and the research of conversion efficiency in Pr³⁺, Yb³⁺ co-doped YPO₄ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(5):486-491 (in Chinese).
- [11] Zhou Y H, Lu S C. Luminescent properties Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped nanocrystalline CaWO₄ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(3):247-252 (in Chinese).
- [12] Wang X F, Yan X H. Ultraviolet and infrared photon-excited synergistic effect in Er³⁺-doped YbF₃ phosphors [J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(22):4353-4355.
- [13] Kennedy M, Ristau D, Niederwald H S. Ion beam-assisted deposition of MgF₂ and YbF₃ films [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 333(1-2):191-195.
- [14] Wang Y, Zhang Y G, Chen W L, *et al.* Optical properties and residual stress of YbF₃ thin films [J]. *Appl. Opt.*, 2008, 47(13):c319-323.
- [15] Garapon C, Guy S, Skasasian S, *et al.* Nd³⁺-doped LiYF₄ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Phys. A*, 2008, 91(3):493-499.
- [16] Liu M, Lee C, Kaneko M, *et al.* Microstructure related properties of lanthanum fluoride films deposited by molybdenum boat evaporation at 193 nm [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 492(1-2):45-51.
- [17] Cruzvicente S, Martinezgamez M, Kiryanov A, *et al.* The luminescent properties of Er-Yb-doped fluorophosphate fiber glass preforms at high temperatures [J]. *Opt. Mater.*, 2005, 27(10):1563-1566.
- [18] Perea A, Gonzalo J, Afonso C N, *et al.* On the growth of LiF films by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 138:533-537.
- [19] Han J G. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42(4):043001-1-16.

- [20] Rashidian Vaziri M R, Hajiesmaeilbaigi F, Maleki M H. Monte Carlo simulation of the subsurface growth mode during pulsed laser deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(4):043304-1-12.
- [21] Aarts L, Ende B V D, Reid M F, *et al.* Downconversion for solar cells in $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$, Yb^{3+} [J]. *Spectroscopy Letters*, 2010, 43(5):373-381.
- [22] Shalav A, Richards B S, Green M A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion [J]. *Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, 91(9):829-842.
- [23] Ren Q, Dai R C, Shen Y H, *et al.* Color design based on upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):69-74 (in Chinese).
- [24] Ribeiro C T M, Zanatta A R, Nunes L A O, *et al.* Optical spectroscopy of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped fluorindate glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(4):2256-1-5.
- [25] Reddy A S, Figueiredo N M, Cavaleiro A. Nanocrystalline SnO_2 and $\text{Au}:\text{SnO}_2$ thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering [J]. *Vacuum*, 2012, 86(9):1323-1327.
- [26] Lee J H, Yeo B W, Park B O. Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 457(2):333-337.