

文章编号: 1000-7032(2015)01-0027-06

$Y_2O_3:Bi, Yb$ 减反转光薄膜的制备及其性能研究

林 捷, 王如志*, 盖 红, 王 波, 严 辉

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要: 采用脉冲激光沉积(PLD)方法在湿法腐蚀后的Si(100)衬底上制备了 $Y_2O_3:Bi, Yb$ 减反转光薄膜。所制备的薄膜在300~800 nm波长范围内的平均反射率最低至5.28%,同时在晶体硅太阳能电池最佳响应范围内的980 nm附近表现出了良好的下转光特性。与非减反下转光薄膜相比较,具有减反结构的 $Y_2O_3:Bi, Yb$ 下转换薄膜的转光强度有了明显的提升。随着衬底腐蚀时间在一定范围内的延长, Bi^{3+} 和 Yb^{3+} 的发射峰强度线性增大。该减反转光薄膜为太阳能电池效率提高提供了一种简单可行的方法。

关键词: 太阳能电池; 减反陷光; 下转换; $Y_2O_3:Bi, Yb$ 薄膜; 腐蚀时间

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153601.0027

Preparation and Properties of Anti-reflection Down-conversion Film with Bi^{3+}, Yb^{3+} Co-doped Y_2O_3

LIN Jie, WANG Ru-zhi*, GE Hong, WANG Bo, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

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

Abstract: Bi^{3+}, Yb^{3+} co-doped Y_2O_3 down-conversion film has been prepared by the pulse laser deposition technique on Si(100) substrate with the way of metal-assisted wet etching. The average reflectance of the film has a minimum value of 5.28% in the visible region from 300 to 800 nm. Under 311 nm excitation, the film can emit 980 nm light which is in the best response range to crystalline silicon solar cells. Compared to the film without anti-reflection structure that we have done before, the film with anti-reflection structure has the higher PL intensity. With the increasing of the etching time, the emission intensities of Bi^{3+} and Yb^{3+} increase monotonically. The enhancing light conversion performance by using anti-reflection structure will provide a simple method to the light conversion films which can be used in enhancement of energy efficiency for crystalline Si solar cells.

Key words: solar cells; anti-reflection light trapping; down-conversion; $Y_2O_3:Bi, Yb$ film; etching time

1 引 言

近年来,太阳能光伏产业发展迅速。作为开发太阳能这种绿色可再生能源的支柱产业^[1],很多国

家开始致力于此,寻求经济发展新动力。在太阳能的有效利用中,太阳能电池的研究和开发是发展最快、最具活力的研究领域。在众多材料的太阳能电池中,晶体硅太阳能电池占有主导地位,然而其较

收稿日期: 2014-09-03; 修订日期: 2014-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(51032002, 11274029, 51472010); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划-青年拔尖人才培养计划(CIT&TCD201204037); 北京工业大学京华人才支持计划(2014-JH-L07); 北京市属市管高等学校创新团队建设推进计划(IDHT20140506)资助项目

低的光电转换效率成为其大规模应用的阻碍之一。实验室报道的晶体硅太阳能电池的光电转换效率仅在 25% 左右^[2], 因此, 如何提高晶体硅太阳能电池光电转换效率成为近年来的研究重点。

限制晶体硅太阳能电池光电转换效率的因素主要有两个: 一是能量小于带隙宽度的红外光子的非吸收损失, 二是高能光子大于晶硅带隙宽度的能量的热损失^[3]。为了减少上述光学损失, 在晶体硅材料表面制备减反陷光结构^[4-6]以及使用下转换材料^[7]来提高转换效率的研究已有很多, 如 2008 年, Kuo 等在硅片表面成功制备了拥有渐变折射率的多层纳米结构, 从而达到了减反陷光的目的^[8]; 2012 年, 我们采用脉冲激光沉积 (PLD) 的方法成功制备了具有良好下转换性能的 Bi³⁺、Yb³⁺ 共掺 Y₂O₃ 透明薄膜, 在 331 nm 紫外光的激发下, 薄膜在 1 000 nm 近红外光处出现一强的发射峰, 该波段可以被硅太阳能电池有效吸收^[9]。但上述两种方法相结合的研究还比较少。如果可以在具有减反陷光结构的硅衬底上制备出转光薄膜, 减少反射损失, 提高照射在电池表面光子的利用, 则可以进一步提高晶体硅太阳能电池的光电转换效率。

目前, 在硅片表面制备减反陷光结构的方法有很多, 如纳米光刻^[10-11]、纳米压印^[12]、自掩模等离子体刻蚀^[13]、聚合物复制^[14-15]和湿法腐蚀^[16]等。其中, 湿法腐蚀相较于其他方法具有工艺简单、成本合适以及适用于工业批量生产等优点。本文采用脉冲激光沉积 (PLD) 方法在湿法腐蚀后的 Si (100) 衬底上成功制备出了 Y₂O₃: Bi, Yb 减反转光薄膜, 不仅反射率显著降低, 而且具有良好的下转换发光性能, 同时发现腐蚀时间延长可以进一步提高 980 nm 处的下转换发光强度。我们的研究结果将为晶体硅太阳能电池效率增强方面的应用提供一种简单可行的方法。

2 实 验

2.1 Si(100) 衬底上表面结构的制备

利用湿法腐蚀的方法制备 Si (100) 衬底上的表面结构。步骤如下:

(1) 选用 N 型 (100) 晶面的单晶硅片, 将其切割成 1 cm × 1 cm 的样片, 分别用甲苯、丙酮和无水乙醇超声清洗 15 min; 之后, 用 V(NH₃ · H₂O): V(H₂O₂): V(H₂O) = 1: 2: 5 的溶液在 75 °C 水浴中

超声清洗 10 min; 最后, 用 5% HF 酸溶液浸泡 3 min。以上每个处理步骤结束后都要用去离子水将样片清洗干净。

(2) 将经过清洗的 3 个硅片置于 HF 和 AgNO₃ 的水溶液中, 浸没 30 s, 在其表面沉积一层 Ag 纳米颗粒。另外, 选取经过清洗的 1 个硅片不做任何处理, 用于空白对照。

(3) 将沉积好 Ag 纳米颗粒的硅片放入含有 HF/H₂O₂ 的混合水溶液 (HF 酸为 2.4 mol/L, H₂O₂ 为 0.2 mol/L) 中。为了考察腐蚀时间对薄膜形貌和发光性能的影响, 采用单参量变化法。本组实验单独改变腐蚀时间, 在室温条件下分别腐蚀 40, 60, 90 s。

反应结束后, 将这些样品用去离子水冲洗干净, 并在烘箱中 45 °C 左右烘干。

上述硅表面结构的制备过程是银纳米颗粒在硅片表面不断催化发生向下刻蚀的过程。不同腐蚀时间对于硅片表面结构形貌、孔隙率等均具有明显的影响。随着反应时间的延长, 硅片表面刻蚀程度不断增加, 同时硅片表面由最初的光滑平面开始变得粗糙。在表面沉积的银纳米颗粒的催化作用下, Si 与溶液中 H₂O₂ 不断发生反应, 表面被氧化成为 SiO₂。随后 SiO₂ 与溶液中的 HF 发生反应, 被溶解刻蚀, 表面不断出现孔洞结构^[17]。

2.2 Y₂O₃: Bi, Yb 靶材的制备

按照化学计量比分别称取一定量的 Y₂O₃ (99.999%)、Yb₂O₃ (99.999%) 和 Bi₂O₃ (分析纯) 粉体, 将原料放入球磨罐中并加入适量的无水乙醇, 球磨 12 h。烘干后进行 PVA 造粒, 过 100 目筛, 压制成 $\phi 20$ mm × 2 mm 的坯体。将坯体在大气气氛中 580 °C 下保温 2 h, 排除 PVA, 再将温度升到 1 200 °C 并保温 20 h, 最后随炉冷却至室温, 得到实验所需要的陶瓷靶材。

2.3 Y₂O₃: Bi, Yb 薄膜的制备

Y₂O₃: Bi, Yb 薄膜生长在此前准备的 4 个 Si (100) 衬底上。制备前真空度抽到 8×10^{-4} Pa, 注入 O₂ 后的工作气压为 1 Pa。使用 KrF 激光 ($\lambda = 248$ nm) 轰击靶材, 靶材与衬底之间的距离为 6.5 cm, 激光能量和脉冲频率分别为 350 mJ/pulse 和 15 Hz, 沉积时间为 2 h, 之后原位退火 1 h。所制备的薄膜厚度为 200 ~ 300 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。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。反射率使用岛津公司 UV3101PC 紫外-可见分光光度计测试。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 $K\alpha$ 射线,波长为 0.154 06 nm。

3 结果与讨论

图 1 为分别腐蚀 40, 60, 90 s 制备的硅片表面及截面的 SEM 形貌图。可以看出,硅片表面经过 $HF-H_2O_2$ 腐蚀溶液刻蚀处理后变得粗糙,形成了孔洞结构。随着腐蚀时间的延长,硅片表面孔隙率有所增加,刻蚀的均匀性提高,如图 1(b)、(c) 所示,其微结构均匀性相较图 (a) 更为理想。从截面图可以看出,硅片表面微结构的长度未有明显差异,为 0.2 ~ 0.5 μm 。其中腐蚀时间为 90 s 的硅片表面微结构长度最长,为 0.5 μm 。

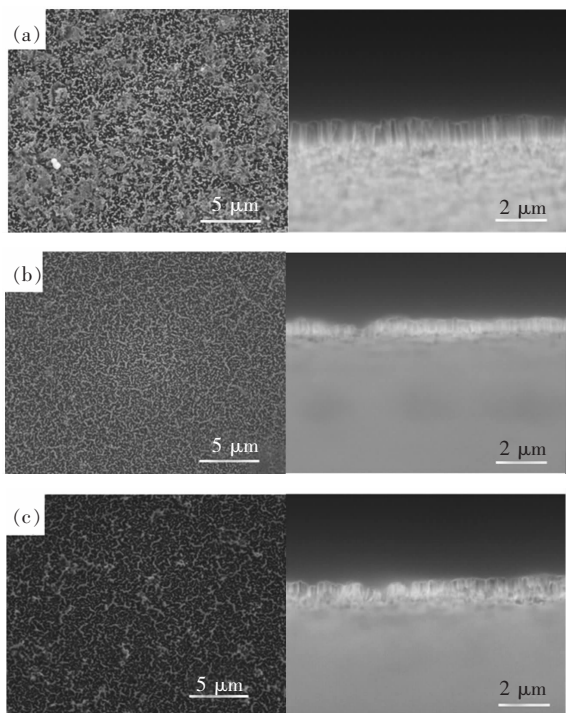


图 1 不同腐蚀时间制备的硅片表面及断面的 SEM 形貌图。(a) 40 s; (b) 60 s; (c) 90 s。

Fig. 1 SEM images of the surface structure of Si with different etching time. (a) 40 s. (b) 60 s. (c) 90 s.

为了考察上述硅片的减反效果,我们对在不同腐蚀时间下获得的硅片表面结构进行了光学性能测试,其反射率测试结果如图 2 所示。

可以看出,裸硅在 300 ~ 800 nm 可见光范围内的反射率为 47.74%; 而腐蚀过的 3 个硅片在 300 ~ 800 nm 可见光范围内的反射率普遍低于 10%, 其中腐蚀时间为 60 s 及 90 s 的硅片平均反射率更低,在 300 ~ 800 nm 范围内的平均反射率分别为 5.16% 和 4.07%。而且,腐蚀过的 3 个硅片的平均反射率较低的原因主要是其 300 ~ 550 nm 的反射率普遍低于裸硅,如图中标注区域所示。如此显著的减反射效果主要可归因于 3 个方面:

(1) 硅片表面引入了更多的表面微结构,使可吸收太阳光的表面大大增加,有利于多次散射与多次吸收,从而降低反射率;

(2) 表面结构属于亚波长结构尺度,使得反射光只存在零级反射光谱,从而降低反射率;

(3) 表面结构有空隙存在,其等效的折射率介于空气与硅之间^[18],从空气到硅基底的光路可以视为一个折射率渐变的多层介质,这种折射率渐变的多层光吸收介质也有利于减反。

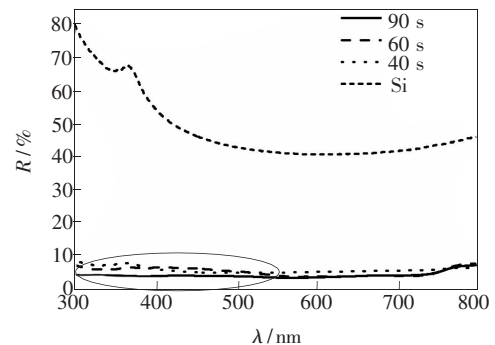


图 2 不同腐蚀时间制备的样品的反射率

Fig. 2 Reflectance of the samples with different etching time

图 3 为在不同腐蚀时间下制备的 Si(100) 衬底上所镀 $Y_2O_3:Bi,Yb$ 薄膜的 XRD 谱。在 $2\theta = 20.54^\circ, 29.21^\circ, 48.63^\circ$ 处,所有样品均出现了明显的衍射峰。与 Y_2O_3 立方晶的 XRD 图谱对比后,我们在图上标出了这些衍射峰所对应的晶面。从图中可以看出,在减反结构表面生长的薄膜具有良好的结晶性,具有沿 Y_2O_3 立方相(222)方向的择优生长。另外,与腐蚀时间为 40 s 及 60 s 的薄膜样品相比较,腐蚀时间为 90 s 的薄膜样品的(222)衍射峰强度更高,(211)、(440)峰也很明显,但(400)及(622)等一些小峰并不明显,表明样品具有更好的(222)方向的择优生长,薄膜结晶性更好。

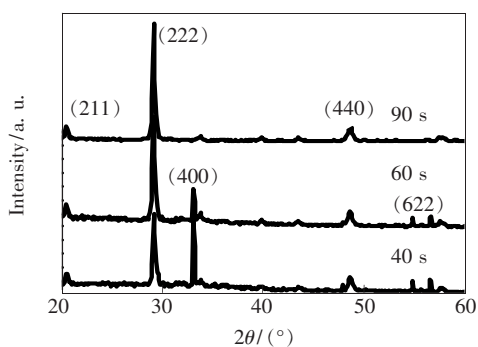


图 3 在不同腐蚀时间下制备的 Si(100) 衬底上所镀 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ films prepared on Si(100) substrate with different etching time

图 4 为在不同腐蚀时间下制备的 Si(100) 衬底上所镀 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ 薄膜的 SEM 图。可以看出,硅片表面腐蚀出的孔洞结构已被覆盖,薄膜表面比较粗糙,薄膜覆盖孔洞结构进行生长,呈现出规则凸起结构的表面形貌。由图 4(a) 可知,具

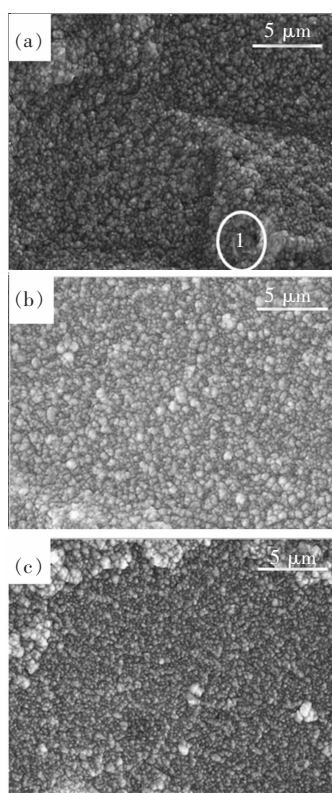


图 4 在不同腐蚀时间下制备的 Si(100) 衬底上所镀 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ 薄膜的 SEM 图。(a) 40 s; (b) 60 s; (c) 90 s。

Fig. 4 SEM images of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ films prepared on Si(100) substrate with different etching time. (a) 40 s. (b) 60 s. (c) 90 s.

有凸起结构的薄膜已将硅片表面腐蚀出的孔洞结构覆盖,但尚存局部区域未能完全覆盖,如图中区域 1 所示。将图 4(b)、(c) 与图(a) 相比较可以发现,腐蚀时间较长的 Si(100) 衬底上所镀薄膜的凸起结构分布较为均匀,硅片表面腐蚀出的孔洞结构被完全覆盖,表面形貌相差不大。

为了验证上述样品的减反效果,我们对其进行了光学性能测试,如图 5 所示。在 300 ~ 800 nm 可见光范围内,不同时间腐蚀硅片所镀薄膜的平均反射率普遍低于 12%,其中腐蚀时间为 90 s 的样品最低,为 5.28%。该数值较未镀膜时的 4.07% 的平均反射率略高,可能是由于硅片表面的微结构被薄膜覆盖所致。但在 300 ~ 800 nm 可见光范围内,相较裸硅的 47.74% 以及未腐蚀硅片所镀薄膜的 16.73% 的平均反射率,该数值仍有显著降低。衬底上不规则的凸起结构造成空气和该结构界面处的薄膜相当于折射率渐变的多层介质,这种折射率渐变的多层光吸收介质可以有效地减少反射率。这里,我们并没有采用复杂的工艺,且相较我们之前通过调节氧压制备的表面具有纳米金字塔结构的 Y_2O_3 薄膜的平均反射率 15%^[19] 有了进一步的降低。上述结果表明,所制备的薄膜具有良好的减反陷光效果。

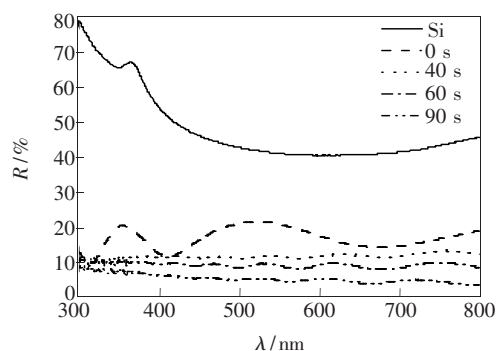


图 5 在不同腐蚀时间下制备的 Si(100) 衬底上所镀 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ 薄膜的反射率

Fig. 5 Reflectance of Si substrate and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ films prepared on Si(100) substrate with different etching time

为了研究薄膜的下转换发光性能,我们采用 331 nm 激光对所制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi},\text{Yb}$ 薄膜进行激发,得到的发射谱如图 6 所示,其发射谱峰位置与文献[7]报道结果一致。在 331 nm 激光的激发下,样品在 400 ~ 600 nm 处出现一宽的发射峰,中心位于 496 nm 处,来源于 $\text{Bi}^{3+}:^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁。

另外,在 950 ~ 1 100 nm 的近红外区也观测到了较强的发射带,其包含了 3 个发射峰,中心分别位于 974, 1 027, 1 071 nm。这些发射峰来源于 $Yb^{3+}: ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁,出现 3 个发射峰是由于 Yb^{3+} 能级在 Y_2O_3 晶场环境作用下产生的斯托克(Stark)劈裂造成的^[20]。从图中还发现,在腐蚀衬底上所制备薄膜的发射峰强度明显高于裸硅衬底上所制备的薄膜,而且随着对衬底腐蚀时间的延长, Bi^{3+} 和 Yb^{3+} 的发射峰强度逐渐增大,说明在腐蚀衬底上所制备薄膜的转光性能更为优异。

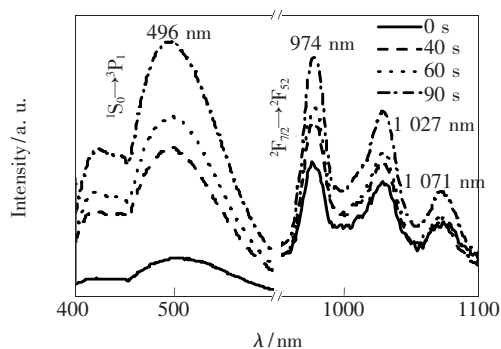


图6 $Y_2O_3:Bi,Yb$ 薄膜在 331 nm 激发下的发射光谱
Fig. 6 PL spectra of $Y_2O_3:Bi,Yb$ films under 331 nm excitation

图7所示为 Bi^{3+} 和 Yb^{3+} 的发射峰强度随腐蚀时间变化的关系曲线。可以看出, Bi^{3+} 和 Yb^{3+} 的发射峰强度确实是随衬底腐蚀时间的延长而线性增大。薄膜的发光强度与其结晶性和表面粗糙度有关。我们所制备的薄膜结晶性均较好,所以发光强度与衬底腐蚀时间呈现出的这种线性关系主要是受表面粗糙度的影响。粗糙度随着腐蚀衬底时间的延长而增大,粗糙的表面形貌减少了薄

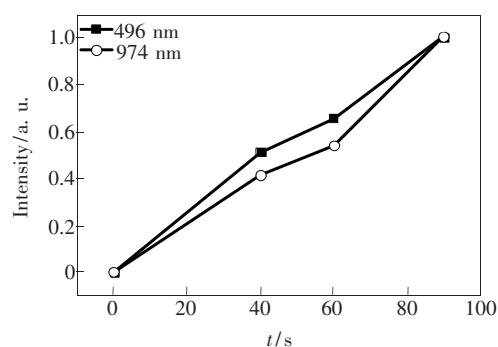


图7 Bi^{3+} 和 Yb^{3+} 的发射峰强度随衬底腐蚀时间的变化关系

Fig. 7 Dependences of Bi^{3+} and Yb^{3+} emission intensity with different etching time

膜内部的全反射,从而提高了发光强度。更重要的是,衬底表面的减反陷光结构也会因进入内部的光子数目增多而提高薄膜的发光强度。对于进一步延长衬底腐蚀时间对薄膜造成的影响,将在以后的研究中进行探索。

4 结 论

采用 PLD 方法在湿法腐蚀后的 Si(100) 衬底上成功制备出了 $Y_2O_3:Bi,Yb$ 减反转光薄膜。所制备的薄膜在 300 ~ 800 nm 可见光范围内的平均反射率最低达到了 5.28%, 同时在晶硅太阳能电池最佳响应范围内的 980 nm 处实现了良好的下转光特性。与之前所做的非减反下转光薄膜相比较,具有减反结构的 $Y_2O_3:Bi,Yb$ 下转换薄膜在发光强度上有了明显的提升。随着衬底腐蚀时间的延长, Bi^{3+} 和 Yb^{3+} 的发射峰强度线性增大。本文结果为转光薄膜在太阳能电池效率增强方面的应用提供了一种简单可行的方法。

参 考 文 献:

- [1] Huang X, Han S, Huang W, *et al.* Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(1):173-201.
- [2] Green M A. Photovoltaic principles [J]. *Physica E*, 2002, 14(1-2):11-17.
- [3] Neamen D A. *Semiconductor Physics and Devices* [M]. New York: McGraw-Hill, 2003:133.
- [4] Sun C H, Jiang P, Jiang B. Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(6):061112-1-3.
- [5] Jiang Y, Shen H L, Yue Z H, *et al.* Research progress of the black silicon and black silicon solar cells [J]. *J. Synth. Cryst.* (人工晶体学报), 2012, 41(1):254-269 (in Chinese).
- [6] Chang W Y, Wu Y, Chung Y C. Facile fabrication of ordered nanostructures from protruding nanoballs to recessional nanosuckers *via* solvent treatment on covered nanosphere assembled monolayers [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(3):

1546-1550.

- [7] Huang X Y, Ji X H, Zhang Q Y. Broadband downconversion of ultraviolet light to near-infrared emission in Bi^{3+} - Yb^{3+} co-doped Y_2O_3 phosphors [J]. *Am. Ceram. Soc.*, 2010, 94(3):833-837.
- [8] Kuo M L, Poxson D J, Kim Y S, *et al.* Realization of a near-perfect antireflection coating [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(21):2527-2529.
- [9] Qu M H, Wang R Z, Chen Y, *et al.* Broadband near infrared quantum cutting in Bi-Yb codoped Y_2O_3 transparent films on crystalline silicon [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(5):1285-1289.
- [10] Leem J W, Joo D H, Yu J S. Biomimetic parabola-shaped AZO subwavelength grating structures for efficient antireflection of Si-based solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95(8):2221-2227.
- [11] Chen J Y, Chang W L, Huang C K, *et al.* Biomimetic nanostructured antireflection coating and its application on crystalline silicon solar cells [J]. *Opt. Express*, 2011, 19(15):14411-14419.
- [12] Zhang Z, Xu Z M, Sun T Y, *et al.* Study on porous silicon template for nanoimprint lithography [J]. *Acta Phys. Sinica (物理学报)*, 2014, 63(1):1-8 (in Chinese).
- [13] Huang Y F, Chattopadhyay S, Jen Y J, *et al.* Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2(12):770-774.
- [14] Xie G, Zhang G, Lin F, *et al.* The fabrication of subwavelength anti-reflective nanostructures using a bio-template [J]. *Nanotechnol.*, 2008, 19(9):095605-1-5.
- [15] Chan S H, Lin W T, Cho W H, *et al.* Controllable photonic mirror fabricated by the atomic layer deposition on the nanosphere template [J]. *Appl. Opt.*, 2014, 53(4):A237-A241.
- [16] Lin H, Cheung H Y, Xiu F, *et al.* Developing controllable anisotropic wet etching to achieve silicon nanorods, nanopencils and nanocones for efficient photon trapping [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(34):9942-9946.
- [17] Wang Y, Liu Y P, Liang H L, *et al.* Broadband antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle-patterned black silicon [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(7):2345-2350.
- [18] Liu Y, Lai T, Li H, *et al.* Nanostructure formation and passivation of large-area black silicon for solar cell applications [J]. *Small*, 2012, 8(9):1392-1397.
- [19] Qu M H, Wang R Z, Chen Y, *et al.* High efficient antireflective down-conversion Y_2O_3 : Bi, Yb film with pyramid preferred oriented nano-structure [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(9):093108-1-5.
- [20] Huang X Y, Zhang Q Y. Near-infrared quantum cutting *via* cooperative energy transfer in Gd_2O_3 : Bi^{3+} , Yb^{3+} phosphors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107(6):063505-1-5.



林捷(1989 -),女,山东栖霞人,硕士研究生,2013年于太原理工大学获得学士学位,主要从事减反转光薄膜方面的研究。

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



王如志(1973 -),男,湖南邵阳人,教授,2003年于北京工业大学获得博士学位,主要从事新型光电功能材料方面的研究。

E-mail: wrz@bjut.edu.cn