

doi:10.15199/48.2017.08.19

## Jedno- i dwuwarstwowe struktury antyrefleksyjne wytwarzane metodą zol-żel do zastosowań w fotoogniwach krzemowych

**Streszczenie.** Pomimo pojawienia się wielu nowych rodzajów fotoogniw słonecznych, fotoogniwa krzemowe nadal odgrywają istotną rolę. Wysoki współczynnik załamania krzemu sprawia, że ponad 34% fotonów promieniowania słonecznego z zakresu absorpcji krzemu ulega od niego odbiciu i nie generuje w nim ekscytonów. Odbicie światła można istotnie zmniejszyć teksturując powierzchnię krzemu, wytwarzając na niej strukturę antyrefleksyjną albo stosując jednocześnie oba rozwiązania. Praca dotyczy jedno- i dwuwarstwowych struktur antyrefleksyjnych wytwarzanych metodą zol-żel i techniką dip-coating na podłożach krzemowych. Dla struktury jednowarstwowej osiągnięto ważony współczynnik odbicia fotonów  $R_w \sim 9\%$ , natomiast dla struktury dwuwarstwowej osiągnięto  $R_w < 4\%$ . W pracy przedstawiono optymalizację teoretyczną struktur antyrefleksyjnych, technologię ich wytwarzania oraz wyniki badań eksperymentalnych. Osiągnięto doskonałą zgodność wyników analizy teoretycznej z wynikami eksperymentalnymi.

**Abstract.** Besides many different types of photovoltaic solar cells, silicon solar cells are still of significant importance. Bare silica's high refraction index leads to greater than 34% reflection of solar light photons, within silica's absorption band, from its surface without generating excitons. Reflection loss can be significantly reduced with the use of surface texturing and/or antireflective coatings. The most beneficial effect is achieved when combining both, surface texturing and antireflective coatings. This work presents single and double layer Anti Reflective Structures (ARS's) derived from sol-gel process for application in silicon photovoltaic cells. Weighted average reflection of a single layer ARS is  $R_w \sim 9\%$ , whereas double layer ARS provides weighted average reflection  $R_w < 4\%$ . In this work theoretical optimization of ARS's, technological process of structure fabrication as well as experimental results are demonstrated. Theoretical data shows excellent correlation with experimental results. **(Single- and double-layer antireflective structures fabricated via sol-gel method for applications in silicon solar cells).**

**Słowa kluczowe:** struktura antyrefleksyjna, fotoogniwo krzemowe, zol-żel, ditlenek krzemu, ditlenek tytanu, dip-coating, formalizm macierzy  $2 \times 2$

**Keywords:** antireflective structure, silica photovoltaic cell, sol-gel, silica, titania, dip-coating, matrix formalism  $2 \times 2$

### Wprowadzenie

Odnawialne źródła energii już w niedalekiej przyszłości będą odgrywać coraz ważniejszą rolę w ogólnym bilansie energetycznym Unii Europejskiej [1]. Znaczny w tym udział będzie miało promieniowanie słoneczne, przetwarzane w ogniach fotowoltaicznych na energię elektryczną. O atrakcyjności rozwiązania technicznego decyduje korzystny stosunek jego ceny do wartości użytkowych. Duży wpływ na koszty wytworzenia urządzenia mają procesy technologiczne, dlatego poszukiwane są nowe rozwiązania komórek fotowoltaicznych, które mogą być tanio wytwarzane w niskich temperaturach. Efektem tych poszukiwań są nowe konstrukcje fotoogniw, takie jak: fotoogniwa barwnikowe [2], polimerowe [3, 4], a stosunkowo niedawno fotoogniwa perowskitowe [5]. Pomimo pojawienia się nowych typów komórek fotowoltaicznych, nadal atrakcyjne są krzemowe struktury fotowoltaiczne, które należą do najstarszych, ale jednocześnie najbardziej dojrzałych rozwiązań i w efekcie nadal powszechnie stosowanych [6]. Przedstawiana praca powiązana jest z fotoogniwami krzemowymi.

Najważniejszym parametrem fotoogniwa jest sprawność, na którą niekorzystny wpływ ma zjawisko odbicia światła. Wysoki współczynnik załamania krzemu sprawia, że ponad 34% fotonów promieniowania słonecznego z zakresu jego pasma absorpcji ulega od niego odbiciu. Zjawisko to można istotnie ograniczyć poprzez wprowadzenie struktury antyrefleksyjnej, teksturowanie powierzchni krzemu, albo jednocześnie zastosowanie obu rozwiązań [7]. Praca dotyczy struktur antyrefleksyjnych jedno- i dwuwarstwowych, wytwarzanych metodą zol-żel i techniką dip-coating. Stosowana przez nas metoda zol-żel posiada dwie bardzo istotne zalety; możliwość kontroli struktury wytwarzanego materiału i bardzo wysoką wydajność. W metodzie zol-żel można kontrolować porowatość materiału a przez to jego współczynnik załamania, właściwości hydrofobowe powierzchni oraz wielkość nanokrystalitów a przez to szerokość przerwy zabronionej. Zalety metody zol-żel są

bardzo istotne z punktu widzenia możliwości jej zastosowania w technologiach optyki zintegrowanej i struktur fotowoltaicznych. Metoda zol-żel może mieć zastosowania do wytwarzania wysokiej klasy warstw falowodowych [8], warstw sensorowych a w przypadku fotowoltaiki do wytwarzania elektrod transparentnych, warstw akceptorowych, nanocząstek dla fotowoltaiki organicznej [4], zwierciadeł fotonicznych i struktur antyrefleksyjnych [9-11]. W tej pracy przedstawiamy zastosowanie metody zol-żel do wytwarzania jedno- i dwuwarstwowych struktur antyrefleksyjnych dla fotoogniw krzemowych. Struktury jednowarstwowe wytwarzane są z warstw ditlenku tytanu  $TiO_2$  a struktury dwuwarstwowe z warstw ditlenku krzemu  $SiO_2$  i ditlenku tytanu. Dla struktury jednowarstwowej osiągnęliśmy ważony współczynnik odbicia fotonów  $R_w \sim 9\%$ , natomiast dla struktury dwuwarstwowej osiągnęliśmy  $R_w < 4\%$ .

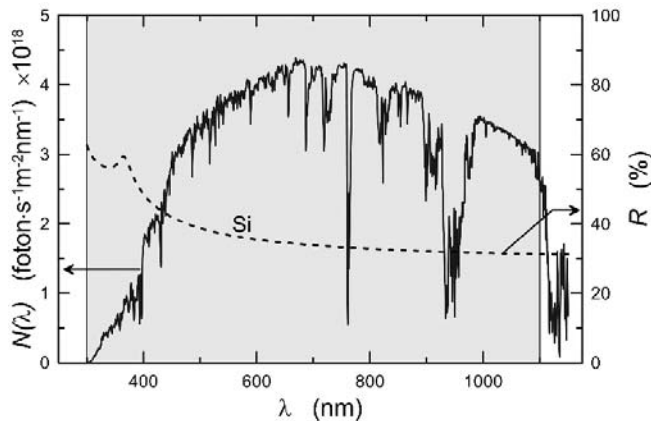
W pracy przedstawiono wyniki analizy teoretycznej struktur antyrefleksyjnych oraz wyniki badań eksperymentalnych. W analizie uwzględniono nie tylko wpływ grubości, ale również i wpływ współczynników załamania warstw składowych na współczynnik odbicia. Analizę teoretyczną przeprowadzono z zastosowaniem formalizmu macierzy przejścia  $2 \times 2$  [9, 10]. Osiągnięto doskonałą zgodność wyników analizy teoretycznej z eksperymentalnymi.

### Analiza teoretyczna

Przedmiotem badań były struktury złożone z podłoża krzemowego i z wytworzonej na nim struktury antyrefleksyjnej. Struktura jednowarstwowa zbudowana jest z warstwy ditlenku tytanu  $TiO_2$  ( $TiO_2/Si$ ) a struktura dwuwarstwowa z warstw ditlenku tytanu i ditlenku krzemu ( $SiO_2/TiO_2/Si$ ). Analiza teoretyczna dotyczyła optymalizacji współczynników załamania i grubości warstw ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ) ze względu na ważony współczynnik odbicia:

$$(1) \quad R_W = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} R(\lambda) \cdot N(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} N(\lambda) d\lambda},$$

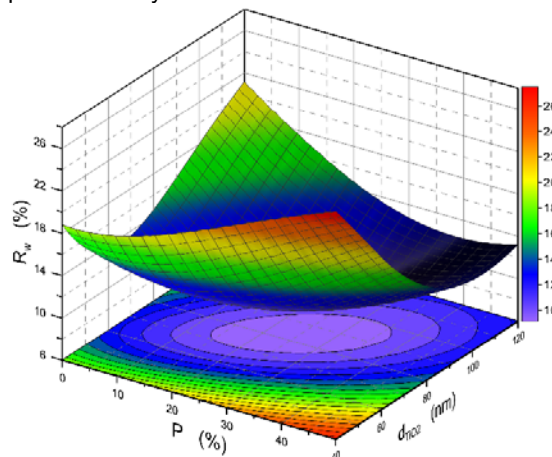
gdzie  $R(\lambda)$  jest spektralnym energetycznym współczynnikiem odbicia a  $N(\lambda)$  jest spektralną gęstością strumienia fotonów promieniowania słonecznego. Długości fal  $\lambda_{min} = 300$  nm,  $\lambda_{max} = 1100$  nm odpowiadają granicom pasma absorpcji promieniowania słonecznego w krzemie. Charakterystykę spektralną gęstości strumienia fotonów promieniowania słonecznego  $N(\lambda)$ , jakie dociera do powierzchni Ziemi na naszej szerokości geograficznej przedstawiono na rysunku 1, na którym wykreślono również charakterystykę współczynnika odbicia dla krzemu a zaciemnionym polem zaznaczono pasmo absorpcji krzemu.



Rys.1. Charakterystyki spektralne strumienia fotonów promieniowania słonecznego (1,5AMD) i współczynnika odbiciowej

Struktury antyrefleksyjne są wielowarstwowymi strukturami optycznymi, do analizy których bardzo skutecznymi są metody macierzowe. W naszej analizie stosowaliśmy formalizm macierzy 2x2 [9, 10]. W obliczeniach uwzględniliśmy zespolone współczynniki załamania krzemu i ditlenku tytanu ( $n = n^{(r)} + i\kappa$ ), które wyznaczone zostały elipsometrem spektroskopowym Woollam M2000 i przedstawione w pracach [9, 10]. Ditlenek krzemu w analizowanym zakresie spektralnym ma zerowy współczynnik ekstynkcji  $\kappa$ . Wyniki naszych analiz teoretycznych są przedstawione poniżej.

Wyliczoną zależność ważonego współczynnika odbicia  $R_w$  od grubości i porowatości  $P$  warstwy ditlenku tytanu przedstawia rysunek 2.

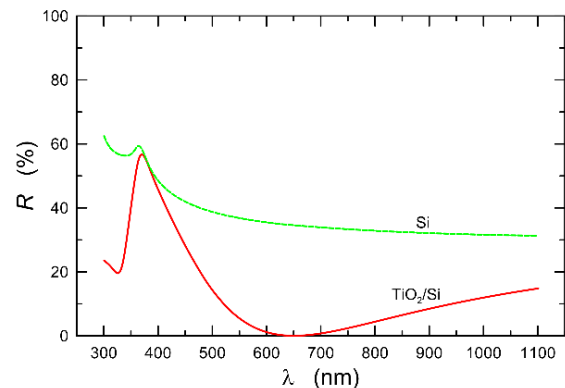


Rys.2. Wpływ parametrów warstwy  $TiO_2$  na ważony współczynnik odbicia światła od struktury  $TiO_2/Si$

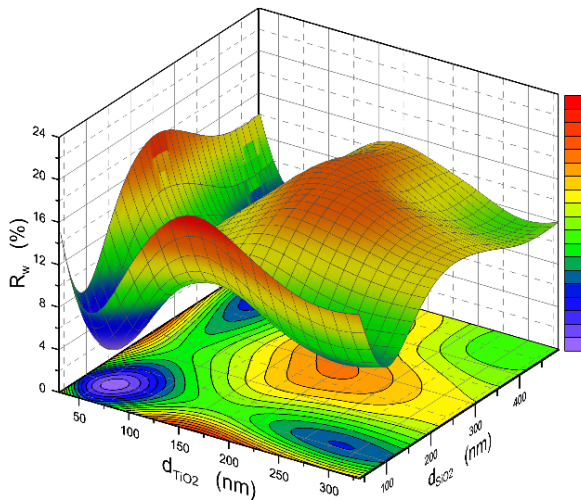
Współczynnik załamania materiału warstwy zależy od jego porowatości. Zakładając, że pory wypełnione są powietrzem, to znając współczynnik załamania materiału  $n$ , porowatość  $P$  można wyznaczyć ze wzoru Lorentza-Lorenza:

$$(2) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \left(1 - \frac{P}{100\%}\right) \frac{n_d^2 - 1}{n_d^2 + 2},$$

gdzie  $n_d$  jest współczynnikiem załamania litego materiału ( $P = 0$ ). Z zależności przedstawionej na rysunku 2 widać, że zarówno grubość warstwy ditlenku tytanu  $TiO_2$ , jak i jej porowatość wpływają na ważony współczynnik odbicia  $R_w$ . Osiąga on minimalną wartość 9,150% dla grubości warstwy ditlenku tytanu  $d_{TiO_2} = 84$  nm i jej porowatości  $P = 24,75\%$ . Odpowiadający tej porowatości współczynnik załamania warstwy  $TiO_2$ , dla długości fali  $\lambda = 632,8$  nm wynosi  $n = 1,9348$ . Na płaskiej mapie wewnętrzna izolacja odpowiada wartości  $R_w = 10\%$ . Wyznacza ona zakresy parametrów warstwy  $TiO_2$ , dla których ważony współczynnik odbicia  $R_w$  ma wartość poniżej 10%. Z przedstawionych wyników obliczeniowych widać, że pokrywając krzem pojedynczą mezoporowatą warstwą ditlenku tytanu można zmniejszyć ważony współczynnik odbicia  $\sim 3,5$  krotnie. Jak widać z przedstawionych wyników obliczeniowych, dla osiągnięcia  $R_w < 10\%$ , dopuszczalne są relatywnie duże tolerancje grubości (około  $\pm 10$  nm) i porowatości (około  $\pm 10\%$ ). Oznacza to możliwość wytwarzania metodą zol-żel i techniką dip-coating jednowarstwową struktur antyrefleksyjnych o powtarzalnych parametrach. Wyliczoną charakterystykę odbiciową krzemu z warstwą  $TiO_2$  odpowiadającą minimalnemu współczynnikowi odbicia  $R_w$  przedstawiono na rysunku 3. Tutaj również dla porównania wykreślono charakterystykę odbiciową krzemu. Dla długości fali  $\lambda = 651$  nm widoczne jest wyraźne minimum interferencyjne, w którym współczynnik odbicia  $R$  osiąga wartość równą 0,028%. Dla długości fali  $\lambda$  poniżej 400 nm widoczne jest również maksimum interferencyjne. Obniżenie współczynnika odbicia  $R$  w szerszym zakresie widmowym (rys.1) wymaga wprowadzenia do struktury antyrefleksyjnej kolejnej warstwy o niższym współczynnikiem załamania. W przedstawianych tutaj badaniach, jako drugą warstwę stosowaliśmy warstwę ditlenku krzemu. Przeprowadzone analizy pokazały, że w układach dwuwarstwową  $SiO_2/TiO_2/Si$  korzystnym jest wybór warstwy ditlenku tytanu możliwie najbardziej kompaktowej, tj. o możliwie najwyższym współczynnikiem załamania. Z przeprowadzonych analiz wynika zatem wniosek, że w przypadku jednowarstwową struktur antyrefleksyjnych optymalnymi ze względu na ważony współczynnik odbicia  $R_w$  są mezoporowate warstwy ditlenku tytanu o porowatości  $\sim 25\%$ , podczas gdy w przypadku struktur dwuwarstwową optymalnymi są warstwy kompaktowe o wysokim współczynnikiem załamania. Oba typy warstw, tj. warstwy mezoporowate, jak i warstwy kompaktowe mogą być wytwarzane metodą zol-żel.

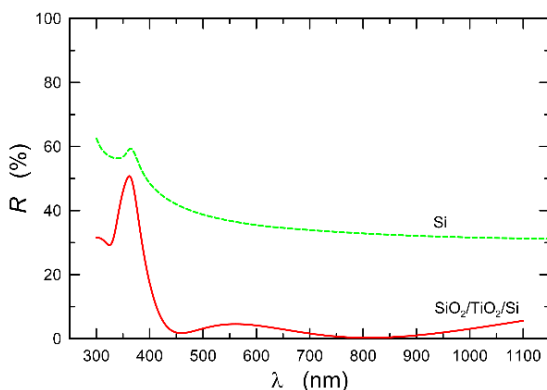


Rys.3. Charakterystyki odbiciowe krzemu i struktury  $TiO_2/Si$ , dla optymalnych parametrów warstwy  $TiO_2$



Rys.4. Wpływ grubości warstw  $\text{TiO}_2$  i  $\text{SiO}_2$  na ważony współczynnik odbicia od struktury  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Si}$

Na rysunku 4 pokazano wyliczoną zależność ważonego współczynnika odbicia  $R_w$  od grubości warstwy ditlenku tytanu o porowatości  $P = 6,2\%$  i od grubości warstwy ditlenku krzemu. Widoczny jest silny wpływ grubości warstw składowych struktury antyrefleksyjnej na ważony współczynnik odbicia  $R_w$ , który najniższą wartość 3,35% osiąga, gdy grubości warstwy ditlenku tytanu  $d_{\text{TiO}_2} = 60$  nm a grubość warstwy ditlenku krzemu  $d_{\text{SiO}_2} = 97$  nm. Widać stąd, że nakładając dwuwarstwową strukturę antyrefleksyjną na krzemie można zmniejszyć odbicie światła o rząd wielkości. Na płaskiej mapie izolowania wokół minimum  $R_w$  wyznacza obszar o ważonym współczynniku poniżej 4%. Izolinia ta wyznacza jednocześnie zakres tolerancji parametrów struktury antyrefleksyjnej, zapewniających niski ważony współczynnik odbicia  $R_w$ , poniżej 4%. Charakterystykę transmisyjną struktury  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Si}$  dla grubości warstw odpowiadających minimum ważonego współczynnika odbicia  $R_w$  przedstawiono na rysunku 5. W zakresie spektralnym powyżej 400 nm widoczne są dwa minima i jedno maksimum. W pierwszym minimum, występującym przy długości fali  $\lambda = 459$  nm współczynnik odbicia ma wartość 1,73% a w drugim minimum  $R = 0,28\%$  ( $\lambda = 810$  nm).

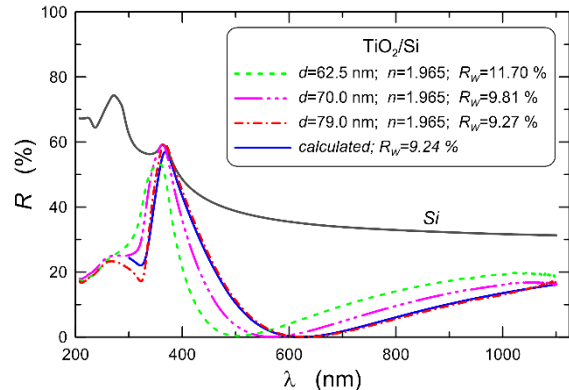


Rys.5. Charakterystyki odbiciowe zoptymalizowanej struktury  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Si}$  i krzemu

### Badania eksperymentalne

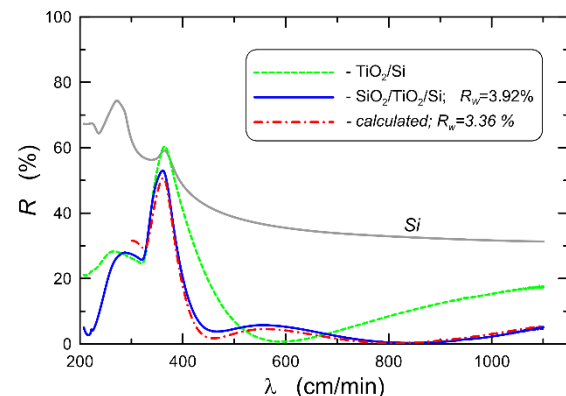
Struktury antyrefleksyjne wytwarzane były metodą zol-żel i techniką dip-coating na podłożach krzemowych zakupionych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie (ITME). Procedury technologiczne wytwarzania warstw ditlenków krzemu i tytanu przedstawione zostały w pracach [8-11]. Grubości

warstw i ich współczynniki załamania mierzone były elipsometrem monochromatycznym SE400 (Sentech, model 2003, Niemcy,  $\lambda_0 = 632,8$  nm). Widma odbiowe rejestrowane były spektrofotometrem UV-VIS AvaSpec-ULS2048LTEC (Avantes) w zakresie spektralnym od 200 do 1100 nm. Stosowano źródło światła AvaLight-DH-S-BAL (Avantes). Warstwy o wymaganych grubościach wytwarzano ustalając odpowiednie szybkości wynurzania podłoży krzemowych z zoli.



Rys.6. Charakterystyki odbiowe struktur  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  dla wybranych grubości warstwy ditlenku tytanu

Zarejestrowane charakterystyki odbiowe struktur  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  dla wybranych grubości warstwy  $\text{TiO}_2$  przedstawiono na rysunku 6. Współczynniki załamania i grubości poszczególnych warstw  $\text{TiO}_2$ , jak również odpowiadające im ważne współczynniki odbicia  $R_w$ , podano na rysunku. Linia ciągłą wykreślono wyliczoną charakterystykę odbiową dla struktury z warstwą  $\text{TiO}_2$  o grubości 79,0 nm. Charakterystyka ta niemal pokrywa się z charakterystyką eksperymentalną. Każda z pokazanych charakterystyk odbiowych dla długości fal powyżej 400 nm posiada jedno minimum, które wraz ze wzrostem grubości warstwy  $\text{TiO}_2$  przesuwa się w kierunku fal dłuższych. Dla poszczególnych struktur minimalne współczynniki odbicia wynoszą odpowiednio: 0,348% gdy  $\lambda = 504$  nm, 0,065% gdy  $\lambda = 568$  nm i 0,048% gdy  $\lambda = 630$  nm. Najniższy ważony współczynnik odbicia  $R_w = 9,27\%$  wyznaczono dla struktury z warstwą  $\text{TiO}_2$  o grubości 79 nm. Jest to zaledwie o 0,12% więcej niż dla struktury z optymalną warstwą ditlenku tytanu (rys.2).



Rys.7. Charakterystyki odbiowe zoptymalizowanej struktury  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Si}$ , struktury  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  przed nałożeniem warstwy  $\text{SiO}_2$  i krzemu

Charakterystykę odbiową struktury  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Si}$  wykreślono na rysunku 7 linią ciągłą, natomiast linią przerywaną - kropkowaną wykreślono charakterystykę wyliczoną, którą wcześniej przedstawiono na rysunku 5.

Również i w tym przypadku widoczna jest bardzo dobra zgodność charakterystyki wyliczonej z eksperymentalną. Linia przerywaną wykreślona została charakterystyka odbiciowa struktury przed naniesieniem warstwy SiO<sub>2</sub>. Zmierzona grubość warstwy TiO<sub>2</sub> wynosiła 68 nm a jej współczynnik załamania wynosił 2,147. Ważony współczynnik odbicia R<sub>w</sub> struktury SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Si wynosi 3,92%, co jest wartością o 0,57% wyższą od wyliczonej, minimalnej wartości R<sub>w</sub> (rys.4).

Jak widać z przedstawionych powyżej wyników autorzy stosując jedno i dwuwarstwowe struktury antyrefleksyjne osiągnęli ważne współczynniki odbicia bliskie minimalnym wartościom teoretycznym. Możliwe to było dzięki wykorzystaniu zalety metody zol-żel, polegającej na możliwości dostrajania współczynnika załamania do określonego wymagania. Otrzymane ważne współczynniki odbicia dla struktur antyrefleksyjnych jedno- i dwuwarstwowych są lepsze niż znane z literatury [12, 13].

### Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki analizy teoretycznej i badań eksperymentalnych jedno- i dwuwarstwowych struktur antyrefleksyjnych, wytworzonych na podłożach krzemowych z zastosowaniem metody zol-żel i techniki dip-coating. Wyniki analizy teoretycznej pokazały, że w przypadku jednowarstwowych struktur antyrefleksyjnych optymalnymi ze względu na ważony współczynnik odbicia R<sub>w</sub> są mezosporowate warstwy ditlenku tytanu o porowatości ~25%, podczas gdy w przypadku struktur dwuwarstwowych optymalnymi są warstwy kompaktowe o wysokim współczynniku załamania.

Badania pokazały przydatność metody zol-żel do wytwarzania struktur antyrefleksyjnych. Dla wykonanych struktur jednowarstwowych osiągnięto dla zakresu absorpcji krzemu (300÷1100 nm) ważony współczynnik odbicia fotonów R<sub>w</sub> ~ 9%, natomiast dla struktur dwuwarstwowych osiągnięto R<sub>w</sub> < 4%. Uzyskanie jeszcze niższego ważonego współczynnika odbicia jest uwarunkowane wprowadzeniem kolejnych warstw do struktury antyrefleksyjnej. Dalsze badania będą ukierunkowane na opracowanie takich struktur, posiadających dodatkowo właściwości hydrofobowe.

**Autorzy:** mgr inż. Marcin Skolik, dr hab. inż. Paweł Karasiński, Politechnika Śląska, Wydział Elektryczny, ul. B. Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice, E-mail: [pawel.karasinski@polsl.pl](mailto:pawel.karasinski@polsl.pl)

### LITERATURA

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE
- [2] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B.F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Khaja Nazeeruddin Md., Grätzel M., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.* 6 (2014), 242–247
- [3] Mayer A.C., Scully S.R., B. E. H., Rowell M.W., McGehee M.D., Polymer-based solar cells, *Mater. Today* 10 (2007), 28-33
- [4] Gondek E., Djaoued Y., Robichaud J., Karasiński P., Kityk I.V., Danel A., Pluciński K.J., Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photovoltaic efficiency of the ITO/PEDOT:PSS/fluorine copolymers/polythiophene:TiO<sub>2</sub>/Al architecture, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 23 (2012), 2057-2064
- [5] Song Z., Wathage S.C., Phillips A.B., Heben M.J., Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications, *J Phot Ener* 6(2) (2016), 022001-23
- [6] Battaglia C., Cuevas A., De Wolf S., High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016), 1552-1576
- [7] Raut H.K., Ganesh V.A., Nair A.S., Ramakrishna S., Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), 3779-3804
- [8] Karasiński P., Tyszkiewicz C., Domanowska A., Michalewicz A., Mazur J., Low loss, long time stable sol-gel derived silicitanium waveguide films, *Mater. Lett.* 143 (2015), 5-7
- [9] Gondek E., Karasiński P., One-dimensional photonic crystals as selective back reflectors, *Opt. Laser Technol.* 48 (2013), 438
- [10] Gondek E., Karasiński P., High reflectance structures for photovoltaics applications – analysis and characterization, *J Mater Sci: Mater Electron* 24 (2013), 2934-2943
- [11] Karasiński P., Skolik M., Sol-gel derived antireflective structures for applications in silicon solar cells, *Proc. SPIE* 10175, paper 1017517 (2016), 1-6
- [12] Wright D.N., Marstein E.S., Holt A., Double layer anti-reflective coatings for silicon solar cells, 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2005; Lake Buena Vista, FL; United States; 3 January 2005 through 7 January 2005, Pages 1237-1240. ARC/Si
- [13] Lien S.Y., Wu D.S., Yeh W.C., Liu J.C., Tri-layer antireflection coatings (SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) for silicon solar cells using a sol-gel technique, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 90 (2006), 2710-2719