

文章编号: 1000-7032(2012)09-0996-05

碱液修饰对硅纳米线阵列电池光谱响应的影响

蒋玉荣^{1,2*}, 秦瑞平^{1,2}, 边长贤³, 黄 静¹,
胡晓峰¹, 杨海刚^{1,2}, 马 恒^{1,2}, 常方高^{1,2}

(1. 河南师范大学 物理与信息工程学院, 河南 新乡 453007;

2. 河南省光伏材料重点实验室, 河南 新乡 453007; 3. 河南省新乡市第五职业中专, 河南 新乡 453007)

摘要: 采用金属催化化学腐蚀法在 p 型(100)硅基底上制备了硅纳米阵列, 然后用碱溶液对纳米线阵列进行修饰。分别研究了碱液修饰对硅纳米线阵列形貌、光电性质的影响。研究表明: 与绒面及纳米线阵列相比, 碱修饰 30 s 硅纳米线阵列的表面分散均匀, 反射率降低; 光谱响应度显著提高, 并且出现最大量子效率对应波长红移现象。最后, 详细讨论了碱液修饰硅纳米线阵列电池对光谱响应的影响机制。

关键词: 碱液修饰; 量子效率; 光谱响应; 表面复合; 红移

中图分类号: TB34 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123309.0996

Effect of Alkali Solution Modifying on The Spectral Response of Silicon Nanowire Arrays Solar Cell

JIANG Yu-rong^{1,2*}, QING Rui-ping^{1,2}, BIAN Chang-xian³,
HUANG Jing¹, HU Xiao-feng¹, MA Heng^{1,2}, CHANG Fang-gao^{1,2}

(1. College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China;

3. Fifth Professional Technical Secondary School of Xinxiang City of Henan Province, Xinxiang 453003, China)

* Corresponding Author, E-mail: jiangyurong@whut.edu.cn

Abstract: The vertically aligned silicon nanowire (SiNW) arrays have been fabricated by using an electroless etching method, and then the nanowire arrays were modified by dipped the SiNWs in alkali solution. The effect of alkali solution on the morphology and photoelectric property of SiNWs were studied. The results showed that the spectral response of the modified SiNW arrays cell was obviously improved compared to the bunched SiNWs cell and textured cell. The phenomenon of wavelength red shift for maximum quantum efficiency was discovered, which confirmed that the photoelectric performance can be significantly improved at long wave band by alkali solution modified, but low spectral response at short wave period showed that charge carriers were seriously recombined at silicon nanowires near surface. When the alkali solution modified time increase to 60 s, the photoelectric response was weakened. In addition, the effect mechanism of alkali solution modify on the spectral response of SiNWs cell was tentatively analyzed and interpretation in detail.

Key words: alkali liquor modified; quantum efficiency; spectral response; surface recombination; red shift

收稿日期: 2012-05-10; 修订日期: 2012-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(11074066); 河南省重点科技攻关计划(102102210184); 河南师范大学校青年基金(521)资助项目

作者简介: 蒋玉荣(1976-), 女, 河南光山人, 主要从事单晶硅的湿法腐蚀及硅太阳能电池的研究。

E-mail: jiangyurong@whut.edu.cn

1 引言

硅材料和工艺在当前半导体产业中占有主流地位。与其它材料的太阳电池相比,硅纳米线太阳电池的制作更容易与当前工艺兼容。硅纳米线阵列具有比晶体硅更好的光吸收性能,仅需几微米厚的硅纳米阵列就可以实现高效的光吸收^[1-3],这意味着与现有的晶体硅光伏电池(厚度 > 100 μm)相比,硅纳米阵列光伏电池在材料方面可以大为节省。硅纳米线的控制合成在过去十几年已取得很大进展。彭奎庆等^[4-6]采用金属催化化学刻蚀方法制备了硅纳米线阵列并已应用于太阳电池上,这种方法的特点是很容易制备出直径均一且排列规则的硅纳米线,但是由于纳米结构具较大的比表面积,结构之间存在范德华力,使硅纳米线阵列顶端成束状团聚在一起,这种分布不均匀的束状纳米线阵列不利于全太阳光的吸收。本文采用金属催化化学刻蚀方法在单晶硅片表面制备了大面积的硅纳米线阵列,然后通过碱溶液对纳米线阵列进行修饰。研究表明,碱液修饰的方法可明显分散纳米线阵列表面。经碱液修饰的硅纳米线阵列电池的光学性能和光谱响应明显优于硅纳米线电池和绒面电池。

2 实验

采用面积为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$,厚度 $300 \sim 350\ \mu\text{m}$,电阻率为 $0.1 \sim 1\ \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的掺硼 p 型 Si(100) 单晶硅片作为实验材料。实验分两步进行:第一步采用 HF- AgNO_3 腐蚀液制备纳米线阵列;第二步将制备好的硅纳米线阵列放入碱性腐蚀液中进行修饰。具体制备条件如下:依次用丙酮超声振荡(室温 10 min)、酒精超声振荡(室温 10 min)、Ⅲ号清洗液($V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1:3$) 沸腾 10 min 将硅片清洗干净。将清洗过的硅片置于聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,在高压釜容器中配置适当浓度的 HF- AgNO_3 腐蚀液,密封放入烘箱,合适的温度下处理一定时间,并用去离子水稀释。腐蚀溶液中的 HF 和 AgNO_3 的浓度分别为 5, 0.02 mol/L,溶液在反应釜中的填满度为 80%。在烘箱中 $50\ ^\circ\text{C}$ 处理 30 min 之后,硅片表面覆盖着一层表面疏松的银灰色金属包覆物。取出样品后,采用王水($V(\text{HCl}):V(\text{HNO}_3) = 3:1$) 加热煮沸去除样品中残存的金属包覆物及银颗粒,去离

子水冲洗干净后放在 10% HF 的溶液中泡 10 s 去除自然氧化物,再用去离子水冲洗, N_2 吹干。在上述过程中, AgNO_3 和 HF 的水溶液中的 Ag^+ 离子接触 Si 后获得电子,还原为银纳米颗粒而沉积在硅衬底表面,衬底中的 Si 因银纳米颗粒的催化不断失去电子产生多余的空穴溶解到溶液中。 Ag 粒子所覆盖的 Si 不断被溶解,而 Ag 粒子随着硅的刻蚀而垂直下落,而无 Ag 粒子存在的 Si 保留下来形成硅纳米线阵列。将纳米线阵列样片放入 10% NaOH + 10% IPA 的混合碱性溶液中分别浸泡 30 s 和 60 s,对束状纳米线阵列进行修饰,使束状纳米线阵列均匀分散^[7]。将清洗干净的原始硅片放在 10% NaOH + 10% IPA 溶液中 $80\ ^\circ\text{C}$ 腐蚀 30 min,制备绒面样品。几种样品烘干后旋涂三氯氧磷扩散源,推进高温管式炉中扩磷制 p-n 结, $880\ ^\circ\text{C}$ 扩散 10 min;然后用 10% HF 溶液漂洗去除扩散时形成的磷硅玻璃层,用砂纸打磨边缘和背面去除背结,正面和背面刷上银浆引出正面电极和背电极,使受光面积为 $0.5\ \text{cm}^2$,利用单色仪在 AM1.5 太阳光强下测试样品光谱性能。利用扫描电子显微镜(JSM-6510)和场发射扫描电镜对样品进行形貌和断面分析,利用北京赛凡公司研制的太阳能测试系统及附件积分球对太阳电池进行反射光谱分析及光谱响应分析。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 1 是常规碱液制绒及碱液修饰不同时间的硅纳米线阵列样品的表面和截面扫描电镜照片(SEM)。图 1(a)是未经碱液修饰的硅纳米线阵列倾斜 30° 角的表面扫描电镜图,可明显看出纳米线阵列彼此团聚成分立的纳米线束,表面团聚的束宽及束与束间的间隙均在 $5\ \mu\text{m}$ 左右,每束的大小在微米量级。作为太阳能绒面减反射层,这种束状结构不利于全太阳光的有效吸收。图 1(a) 右上角插图是硅纳米线阵列的截面图,可以看出硅纳米线垂直于硅衬底,取向一致,纳米线高度约为 $6\ \mu\text{m}$ 。图 1(b)是碱液修饰 30 s 的纳米线阵列的 SEM 图,右上角插图是放大 10 000 倍的表面形貌。可以看出纳米线阵列束状结构被均匀分散开,表面分布较均匀,呈结构化结构。图 1(c)是碱液修饰 60 s 的硅纳米线阵列的表面形貌,可以明显看出表面存在大小分布不均匀的尖锥,

原因是硅纳米线具有较大的比表面积,在碱液中浸泡 60 s 后纳米线被腐蚀尽,硅纳米线消失,留下一些较大的微米级别的阵列,并且顶部呈锥形。

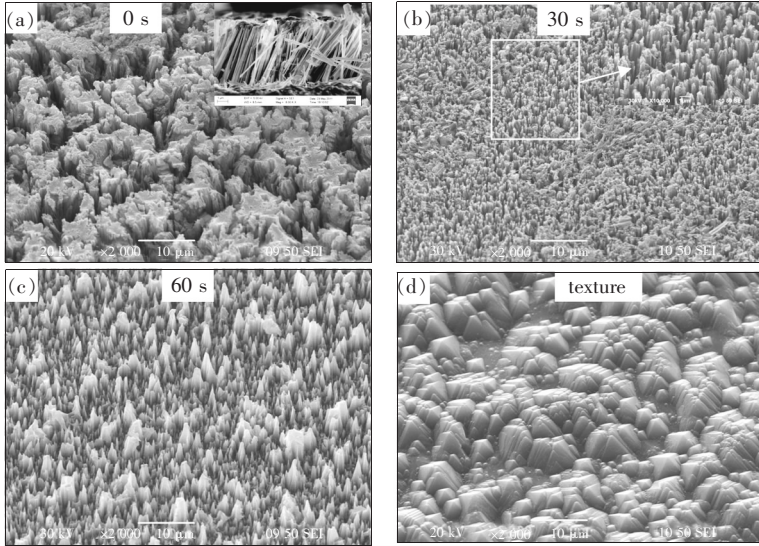


图 1 绒面和碱修饰不同时间硅纳米线阵列的 SEM 图。(a) 0 s;(b) 30 s;(c) 60 s;(d) 绒面。

Fig. 1 SEM of samples dipped in the alkali solution for different etching time. (a) 0 s;(b) 30 s;(c) 60 s;(d) texture.

3.2 反射光谱分析

金属催化化学法制备的硅纳米线阵列由于团聚成束状,经 NaOH 与 IPA 混合碱性腐蚀液修饰后分散均匀。图 2 显示了碱溶液修饰不同时间纳米线阵列与碱液制备的绒面的反射率与波长的关系曲线。从图中可以看出,所制备的原始硅纳米线阵列作为绒面结构,短波长波段的光入射到硅纳米线阵列表面时很容易发生多次反射,增强吸收,能获得良好的减反射效果;但在长波段则反射率明显升高。其原因是由于范德华力的存在,纳米线团聚成束状,每束纳米线间间隙在微米级别,与长波波长相当,容易发生瑞利散射,所以在

图 1(d)是用普通碱液制绒工艺制备的绒面结构样品的 SEM,可以看出样品表面呈大小不均匀的倒金字塔结构,是典型的太阳能电池绒面结构。

长波波段反射率较高。将所制备的纳米线阵列放在碱性腐蚀液中修饰不同时间后,测得长波波段的反射率降低到 5% 以下。这是因为碱液修饰后的纳米线阵列表面分布均匀,入射光在硅纳米线中进行多次反射和折射,具有漫反射效应,并且每次反射和折射都会被硅吸收一部分,这样就降低了反射率,提高了对入射光的吸收,起到了良好的陷光作用。对于太阳能电池而言,只需测量自然光波长 400 ~ 1 100 nm 内的反射率即可。从图 2 可以看出,碱溶液修饰 30 s 的样品在 300 ~ 1 100 nm 波段的综合反射率低于 4%,说明碱溶液修饰硅纳米线阵列绒面的方法有效降低了光谱反射率,使绒面对整个自然光波长范围都能起到良好的减反射效果。

3.3 光谱响应分析

将扩磷制结后的样品表面和正面分别刷上银浆,引出光伏电流和电压,分别测量绒面结构、硅纳米线阵列结构、碱处理 30 s 和 60 s 硅纳米线阵列结构的光谱响应曲线(图 3),器件结构如图 3(a) 右下方的插图所示。从图 3(a)中可以看出,硅纳米线阵列电池的总量子效率高于绒面结构电池的量子效率,碱液处理 30 s 的硅纳米线阵列的总量子效率高于未经处理的硅纳米线电池,说明碱液处理对光伏效应有增强作用。经碱液修饰 30 s

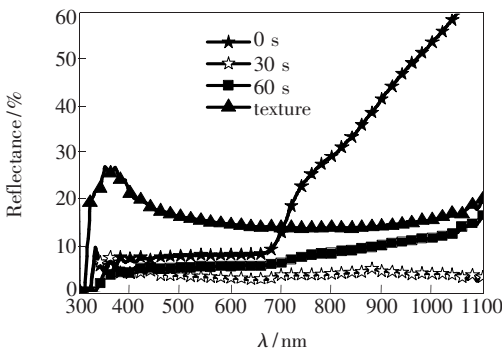


图 2 碱溶液修饰硅纳米线阵列不同时间的反射光谱

Fig. 2 Reflectance spectral of silicon nanowires array by alkali solution modified for different time

后,纳米线阵列束状结构被均匀分散开,表面分布较均匀,呈织构化结构,有利于光的吸收,从而提高了太阳光的光电转换。但碱液处理 60 s 的硅纳米线阵结构的量子效率却明显下落,从图 2 中的反射谱上比较,绒面的反射率在 17% 左右,碱处理 60 s 时的反射率在 6% 左右,二者的光电转换效率相接近。另外从图 3 还可以看出,与绒面电池相比,硅纳米线电池的光电响应有红移现象。几种样品的最大量子效率对应的波长如表 1 所示。普通绒面电池的最大量子效率是 27.18%,对应的波长是 460 nm;未经处理的硅纳米线电池及碱处理 30 s 的电池的最大量子效率分别是 30.18% 和 33.75%,对应的波长均是 520 nm,波长比普通绒面红移了 60 nm;碱处理 60 s 的硅纳米线电池的最大量子效率是 27.42%,对应的波长是 500 nm。从以上数据可以看出,碱修饰 30 s 的硅纳米线阵列电池在短波长范围内的光电转换效率较低,如图 4(b) 所示。短波段的光谱响应差说明近表面电流损失较多,而考虑到硅

纳米线阵列在短波段有很强的吸收能力,可以推断硅纳米线阵列太阳电池表面具有较大的复合速度。说明碱处理 30 s 时硅米线的表面态最多,增加了电子空穴复合的机率,表面复合严重。因此,要进一步提高硅纳米线阵列太阳电池的性能,必须对硅纳米线进行表面改性和修饰,减少表面态数,这是今后硅纳米线用于太阳能绒面的一个努力方向。从图 3 还可以看到,所制作的几种样品的光谱响应在短波段和长波段都比较差。长波段的光谱响应差的原因是我们在受光面没有采用透明导电电极,串联电阻较大,载流子收集率低。

表 1 最大量子效率对应波长对比表

Table 1 The table of biggest quantum efficiency and corresponding wavelength

	Time of alkali solution modified/s			
	0	30	60	texture
Quantum efficiency/%	30.18	33.75	27.42	27.18
Corresponding wavelength/nm	520	520	500	460

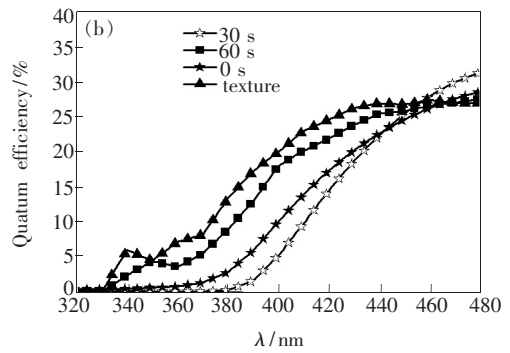
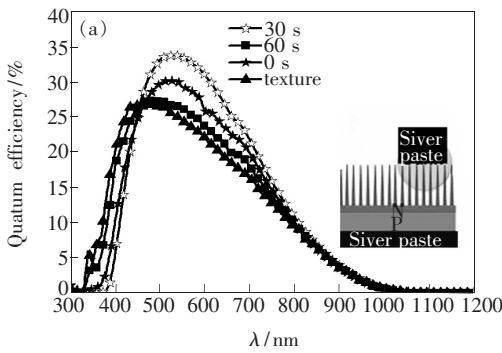


图 3 (a) 绒面和碱修饰不同时间的硅纳米线阵列电池的总量子效率;(b) 器件在 320 ~ 480 nm 短波段的量子效率。

Fig. 3 (a) Overall quantum efficiencies of texturing cell and nanowires cell by alkali solution modified for different time; (b) Quantum efficiencies of the devices in 320 ~ 480 nm.

4 影响机制分析

图 4 为束状硅纳米线阵列在碱液中的变化过程示意图。采用金属催化化学腐蚀法制备出的硅纳米线阵列顶端由于范德华力而团聚成束状,每束中包含数根纳米线。单晶硅在碱溶液中具有各向异性的腐蚀特性,并且在带有凸角的地方腐蚀速率快,即凸角处易出现削角现象^[8-9]。金属催化法在 Si(100) 单晶基底制备的硅纳米线阵列是自上而下腐蚀而成,硅纳米线取向与硅基底晶向相同^[10-11],所以单根纳米线在碱性腐蚀液中同样具有各向异性的腐蚀特性。由于单根纳米

线顶部接触到的腐蚀液面积较大,腐蚀速率相对较快,即将纳米线顶部带有凸角的地方快速被腐蚀掉,出现削角腐蚀,使每根纳米线顶部锥形化。随着削角腐蚀的进行,单根纳米线的顶部腐蚀较快,而底部腐蚀较慢,单根线逐渐形成如倒置锥形的稳定结构。由于范德华力是较小的分子力,团聚力较小,不足够将这种倒金字塔状的稳定结构彼此吸附在一起,所以碱性腐蚀液修饰处理能够有效分散束状硅纳米线阵列。图 2 反射光谱中碱修饰 30 s 时的反射率最低可以证实这种均匀分布的锥形纳米线有利于全太阳光的吸收。纳米线阵列放在碱性腐蚀液中进行修饰处理,纳米线由于

被碱液腐蚀而直径变小,其表面原子占总原子的比例随之急剧增大,同时由于表面硅原子存在大量未饱和悬挂键(Dangling bonds),因此有很强的表面活性,具有很多的表面态。入射光在近表面产生的电子空穴对在没分离之前快速复合,导致纳米线阵列在短波长的光谱响应低。而与普通绒面结构的电池相比,碱修饰 30 s 的纳米线阵列电池的最大量子效率相对应的波长红移并且量子效率由 30.18% 增加到 33.75%,说明硅纳米线电池提高了太阳光长波段的光谱响应能力。当碱液腐蚀足够长时间时,直径小的纳米线被腐蚀尽,留下尺寸较大的硅线被腐蚀成锥形结构。由于留下的



图 4 束状硅纳米线阵列在碱液中的腐蚀变化过程示意图

Fig. 4 Schematic illustrations of the bunched SiNW array etched procedures

锥形结构尺寸在微米量级,光在近表面发生反射和折射的次数相应减少,从而导致反射率提高,与反射率相对应的光谱响应度相应降低。这种微米量级的锥形结构也说明用金属催化化学腐蚀法制备的硅纳米线直径粗细不均匀,通过表面掩模等方法制备出均匀的纳米线阵列也是今后努力的方向。

5 结 论

利用金属催化化学腐蚀法在 p 型硅(100) 基底上制备了硅纳米阵列,然后采用碱溶液对纳米线阵列进行修饰。利用扫描电子显微镜(SEM)、分光光度计及太阳能测试系统研究了碱处理硅纳米线阵列对形貌、光电性质的影响。与绒面及纳米线阵列相比,碱修饰 30 s 硅纳米线阵列的综合反射率降低(4%),与低反射率光谱相对应的最大量子效率是 33.75%,并且对应的波长红移,证明通过碱修饰可以提高硅纳米阵列在长波段的光电转换性能。通过表面修饰减少硅纳米线表面态数进而解决近表面载流子复合的问题,是今后硅纳米线用于太阳能绒面的一个努力方向。

参 考 文 献:

- [1] Hu L, Chen G. Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(11):3249-3252.
- [2] Muskens O L, Rivas J G, Algra R E, et al. Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(9):2638-2642.
- [3] Garnett E, Yang P D. Light trapping in silicon nanowire solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(3):1082-1087.
- [4] Peng K Q, Yan Y J, Gao S P, et al. Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(16):1164-1167.
- [5] Peng K, Xu Y, Wu Y, et al. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications [J]. *Small*, 2005, 1(11):1062-1067.
- [6] Peng K, Wang X, Wu X, et al. Platinum nanoparticle decorated silicon nanowires for efficient solar energy conversion [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(11):3704-3709.
- [7] Jiang Y R, Qing R P, Bian C X, et al. Texturing of silicon nanowire arrays by post-treatment in alkali solution [J]. *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 2012, 32(8):081602-1-5 (in Chinese).
- [8] Merlos A, Acero M C, Bao M H, et al. A study of the undercutting characteristics in the TMAH-IPA system [J]. *Micro-mech. Microeng.*, 1992, 2(3):181-183.
- [9] Tellier C R, Charbonnier A R. Characterization of the anisotropic chemical attack of (hkl) silicon plates in TMAH 25wt% solution: Micromachining and adequacy of the dissolution slowness surface [J]. *Sensors and Actuators A*, 2003, 105(1):62-75.
- [10] Wu Y, Hu J J, Xu Y, et al. Fabrication of silicon nanowire(SiNW) arrays and application in solar cell [J]. *ACTA Ener-giae Solaris Sinica (太阳能学报)*, 2006, 27(8):811-818 (in Chinese).
- [11] Li Y H, Pan M, Pang A S, et al. The application of electroluminescence imaging to detection the hidden defects in silicon solar cells [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2011, 32(4):378-382 (in Chinese).