

多孔硅和硅纳米线的减反性能对比研究

郭萍¹, 孙凤梅¹, 张渊¹, 夏兵²

(1. 南京信息职业技术学院, 南京 210046; 2. 南京林业大学, 南京 210037)

[摘要] 基于单晶硅材料, 通过阳极电化学腐蚀法制得多孔硅材料, 通过湿化学刻蚀法制得硅纳米线材料, 经过空气等离子体氧化处理后, 采用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪对样品的化学组分以及表面微观结构进行了表征。最后对多孔硅和硅纳米线材料的减反效果进行对比, 结果表明, 硅纳米线具有更优越的减反效果。

[关键词] 多孔硅; 硅纳米线; 光伏电池; 减反性能

[中图分类号] TM914; O646.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0022-03

Comparative Study on Anti-reflection Effect between Porous Silicon and Silicon Nanowires

GUO Ping¹, SUN Feng-mei¹, ZHANG Yuan¹, XIA Bing²

(1. Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210046, China;

2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

[Abstract] By anode electrochemical etching or wet chemical etching, porous silicon and silicon nanowires were prepared, respectively. After oxidation by air plasma, these two samples were characterized by scanning electron microscope, infrared spectrum. Finally, the antireflection effect of porous silicon and silicon nanowires were measured, which indicated silicon nanowires had better anti-reflection effect.

[Key words] porous silicon; silicon nanowires; photovoltaic cells; anti-reflection effect

光伏电池是清洁能源利用领域最具活力的研究项目之一, 制作光伏电池主要以半导体材料为基础, 其工作原理是, 光电材料吸收光能后, 发生光电子转换反应。对于单晶硅太阳能电池而言, 光电转换效率是一个重要指标, 欲有效降低表面反射率, 在很大程度上提升光电转换效率, 通常的做法是改善硅表面结构^[1-5]。近几年, 具有半导体纳米结构的太阳电池引起了人们的广泛关注, 由于其独特的电子传输和光吸收特性, 在提高电池转换效率、降低生产成本等方面具有发展潜力。例如, 已有文献报道了具有纳米孔径的多孔硅作为太阳能电池减反层具有良好的减反效果, 进而能有效提高其光电转换效率^[6-8]。但目前有关硅纳米线减反效果的报道还不多见。

文中研究经过氧化钝化处理后的硅纳米线的减反效果, 并和多孔硅的减反效果进行比较, 结果显示硅纳米线具有更优越的减反效果。这种无需通过电化学处理而制备的硅纳米线材料, 将会在太阳能电池中具有

广泛的应用。

1 实验

1.1 多孔硅制备

以 95%~98% 的浓硫酸、40% 的氢氟酸、30% 的双氧水、95% 乙醇(百分数均为质量分数)为原料, 按浓硫酸与双氧水体积比 3:1 及氢氟酸与水体积比 1:1 配制两种溶液, 按氢氟酸与乙醇体积比 3:1 配制电解液, 备用。

所用硅片为低掺杂 P 型单晶硅片(1~10 $\Omega \cdot \text{cm}$), 根据电解槽密封圈大小, 用石英砂切割单晶硅片。将切割后的单晶硅片置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 硫酸与双氧水的混合液中浸泡 5 min, 再用移液枪移取去离子水对硅片进行喷射清洗, 然后在氢氟酸的水溶液中浸泡, 取出后用氮气吹干, 放入电解液中。电解槽内, 硅片为阳极, 铂网为阴极, 经乙醇液试漏, 在恒电流 20 mA 条件

[收稿日期] 2012-05-18; **[修回日期]** 2012-06-05

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(31000164); 南京信息职业技术学院基金课题(YKJ10-016)

[作者简介] 郭萍(1978-), 女, 安徽人, 硕士, 讲师, 主要从事表面处理技术的教学与研究。

下常温电解 40 min 制得多孔硅材料,用空气等离子体进行钝化。

1.2 硅纳米线制备

将硅片切割成 2 cm×2 cm 的正方形,清洗干净,用氢氟酸的水溶液进行表面清洗,再用 0.1 mol/L AgNO₃/HF 溶液腐蚀 30 min。硅片取出后,先用去离子水洗去表面的腐蚀液,然后用硝酸洗去沉积物,再用去离子水洗净残留的硝酸,最后干燥。

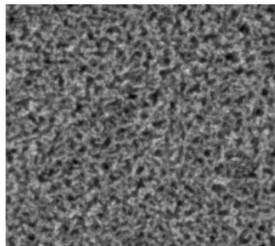
1.3 分析方法

通过扫描电镜、红外谱图及反射数据,对样品的形貌、结构及减反效果进行分析。

2 结果与讨论

2.1 形貌对比

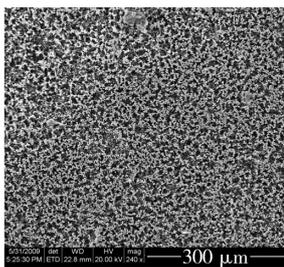
由图 1 可见,多孔硅表面呈现多孔状网络骨架结构,孔径约为 30 nm。由图 2 可见,硅纳米线表面均匀分布着直径约为 100 nm 的线状结构。比较图 1 和图 2 发现,多孔硅进一步腐蚀,将得到类似硅纳米线的结构,也就是说,硅纳米线的表面粗糙度要高于多孔硅。



100 nm

图 1 多孔硅形貌

Fig. 1 The top-view SEM image of porous silicon



300 μm

图 2 硅纳米线形貌

Fig. 2 The top-view SEM image of silicon nanowires

2.2 表面化学组分对比

图 3 中曲线 a,b 分别为多孔硅电解腐蚀后及等离子体钝化后的红外谱图,通过对比可以看出,钝化后,原 Si—H 键的峰(曲线 a 中)消失,出现 Si—O—H 峰和 Si—O—Si 峰(曲线 b 中)。图 4 为硅纳米线的 EDS 能谱图,只存在 Si 元素的峰。表 1 为硅纳米线元素含量表,其中硅元素的原子数分数为 99.99%,银元素只

为 0.01%,可知银被清洗得比较干净。由上述分析可知,多孔硅表面主要为 Si,O,H 元素,硅纳米线表面主要为 Si 元素。

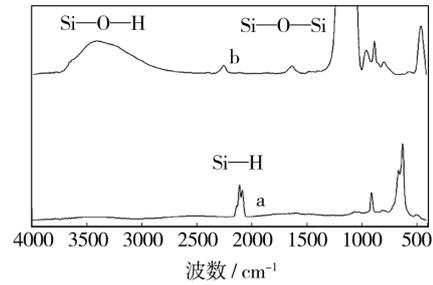


图 3 多孔硅红外谱

Fig. 3 Infrared spectroscopy of porous silicon

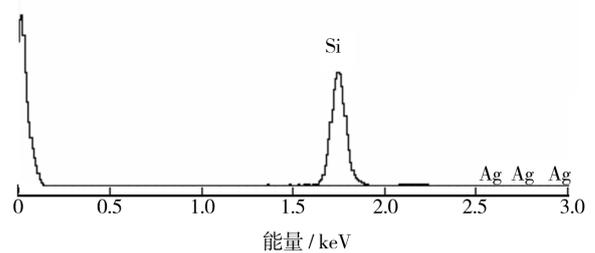


图 4 硅纳米线 EDS 能谱

Fig. 4 Energy disperse spectroscopy of silicon nanowires

表 1 硅纳米线元素含量

Tab. 1 Element content of silicon nanowires

元素	质量分数/%	原子数分数/%
Si K	99.95	99.99
Ag L	0.05	0.01

2.3 减反效果对比

多孔硅和硅纳米线分别用光斑直径 1.5 cm、波长范围 300~1080 nm 的太阳光进行照射,每 30 nm 记录其反射率,反射谱见图 5 和图 6。在可见光 312~1050 nm 范围内,硅纳米线的反射率较为恒定,且反射率较低,说明其减反射效果较好。在 350~660 nm 范围内,多孔硅的反射率随波长增加而降低,波长大于 660 nm 时,反射率随波长增加而增大。可见,硅纳米

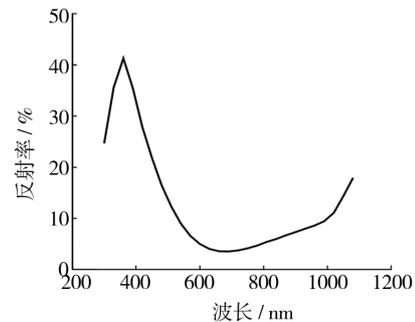


图 5 多孔硅反射谱

Fig. 5 Reflecting spectroscopy of silicon nanowires

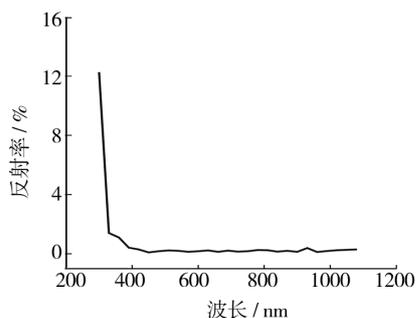


图6 硅纳米线反射谱

Fig. 6 Infrared spectroscopy of silicon nanowires

线的减反效果优于多孔硅。分析其主要原因,认为是由于两者形貌差异引起的,硅纳米线的表面粗糙度远远高于多孔硅,能更有效地减少可见光的反射,进而提高太阳能的转换效率。

3 结论

1) 多孔硅和硅纳米线的表面形貌相似,均呈粗糙状态,但硅纳米线的表面粗糙度比多孔硅更高。

2) 多孔硅和硅纳米线的组成元素不同,多孔硅表层多为 Si—O—H 和 Si—O—Si,硅纳米线表层主要为 Si 元素。

3) 多孔硅和硅纳米线的减反效果不同,硅纳米线

(上接第 6 页)

密度 9.9 J/cm^2 ,脉冲次数为 3 次。处理后, BaF_2 的阈值从之前的 16.5 J/cm^2 提高到 29.9 J/cm^2 。

2) 通过实验发现,预处理激光能量密度越接近损伤阈值,处理的效果越明显,当为损伤阈值的 60% 时,能显著提高薄膜的损伤阈值。脉冲具有累计效应,次数越多,薄膜阈值提高越明显,最后趋于一个稳定值。

3) 激光预处理能够改善表面形貌,消除或减少部分表面缺陷。

[参 考 文 献]

- [1] 胡海洋,范瑞瑛,汤兆胜,等. $0.532 \mu\text{m}$ 激光小光斑扫描预处理光学薄膜的研究[J]. 中国激光,1999,26(8):763—767.
- [2] 占美琼. 提高光学薄膜激光损伤阈值的途径[J]. 上海第二工业大学学报,2010,27(4):304—308.
- [3] 王聪娟,晋云霞,邵建达,等. 三种不同后处理方式对 ZrO_2 薄膜性能的影响[J]. 中国激光,2008,35(10):1601—1604.
- [4] 李笑,刘晓凤,赵元安,等. 激光预处理对 SiO_2 单层膜中缺陷的影响[J]. 中国激光,2010,37(6):1626—1630.

减反效果在可见光波长范围内优于多孔硅,原因是其表面粗糙度更高。

[参 考 文 献]

- [1] 刘东来,聂二勇,张云森,等. 电化学阳极氧化制备多孔硅及其发光性能研究[J]. 半导体光电,2011,32(3):375—379.
- [2] 郑亦庄,柯见洪,池贤兴,等. 多孔硅的制备与微结构分析[J]. 温州师范学院学报(自然科学版),2000,21(3):11—13.
- [3] 裴立宅,唐元洪,陈扬文,等. 硅纳米线纳米电子器件及其制备技术[J]. 电子元件与材料,2004,23(10):44—47.
- [4] SONG Huan-bing. Effect of Surface Modification by Thermally Oxidization and HF Etching on UV Photo Luminescence Emission of Porous Silicon [J]. Appl Surface Science,2008,254:5655—5659.
- [5] 李芳,林永昌,刘育梁,等. 新型减反膜的设计与制备[J]. 光学仪器,2004,26(2):115—117.
- [6] 房振乾,胡明,刘博,等. 多孔硅电学特性研究[J]. 材料工程,2008(2):9—13.
- [7] 解希玲,谭毅,李佳艳,等. 腐蚀时间对多孔硅层形貌及多晶硅性能的影响[J]. 机械工程材料,2011,35(9):58—60.
- [8] 黄小龙,崔海昱,邓菊莲,等. 硅基太阳能电池表面织构的研究进展[J]. 太阳能(技术与进展),2009(2):20—23.
- [9] ARENBERG J W,FRINK M E. On the Role of Water in the Laser Conditioning Effect [J]. Special Publication,1989,801:430—439.
- [10] 刘宝安,孙绍涛,季来林,等. 不同波长三信频 DKDP 晶体的激光损伤[J]. 强激光与粒子束,2010,22(2):323—326.
- [11] KOZLOWSKI M R,STAGG M,RAINER F. Laser Conditioning of Electronic Defect Measurement of HfO_2 and SiO_2 Thin Films[J]. SPIE,1991,1441:269—282.
- [12] DAI W,XIANG X,JIANG Y,et al. Surface Evolution and Laser Damage Resistance of CO_2 Laser Irradiated Area of Fused Silica[J]. Optics and Lasers in Engineering,2011,49(2):273—280.
- [13] 夏志林,赵元安,黄才华,等. 光学薄膜激光预处理能量密度选取[J]. 光学学报,2009,29(2):560—565.
- [14] 吴周令,范正修,李仲伢. 光学薄膜激光损伤的光斑效应研究[J]. 激光与红外,1989,19(3):23—25.
- [15] LI Yuan,XU Jun-qi,SU Jun-hong. Research on the Distribution of Electric Field Intensity and Laser Damage Characteristics of Thin Films[J]. SPIE,2010(4L):1—5.
- [16] 李仲伢,李成富,龚辉. 激光处理对光学薄膜和激光玻璃损伤的影响[J]. 光学学报,1994,14(3):281—286.