

湿法腐蚀硅片并生长氧化锌纳米棒作为太阳能电池减反层研究

王 韬, 屈新萍

(复旦大学 专用集成电路与系统国家重点实验室, 微电子学系, 上海 200433)

摘 要: 在硅基太阳能电池表面制备减反层可以有效降低硅表面的反射率, 提高吸收率, 从而提高硅基太阳能电池的光电转换效率。本研究利用四甲基氢氧化铵(Tetramethyl Ammonium Hydroxide TMAH)溶液对(100)单晶硅进行各向异性腐蚀, 在表面腐蚀出金字塔结构, 得到了最低为 6%左右的反射率。然后采用水热法在该衬底生长氧化锌纳米棒, 得到了最低小于 3%的反射率, 比单采用腐蚀或者 ZnO 纳米棒生长的硅表面的反射率更低。这种减反方法工艺简单、高效, 有望得到应用。

关 键 词: 减反层; 四甲基氢氧化铵; 湿法腐蚀; 各向异性; ZnO 纳米棒

中图分类号: TK514 文献标识码: A

Research on ZnO Nanorods Grown on Si Substrate Etched by TMAH as Si Solar Cell Antireflection Layer

WANG Tao, QU Xin-Ping

(State key lab of ASIC and system, Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: An antireflection layer grown on the Si surface of a solar cell can reduce reflection and increase absorption of light. As a result, it can increase the conversion efficiency of the Si solar cell. In this work, (100) Si wafers were anisotropically wet etched by tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) solution and the pyramidal structures were obtained. The minimum reflectivity of etched Si was lower than 6%. Then ZnO nanorods were grown on the Si substrate by a hydrothermal method. The minimum reflectivity of this structure was lower than 3%, better than that from the TMAH etched surface or ZnO nanorods covered surface only. This method has great potential because of its simplicity and high efficiency.

Key words: antireflection layer; tetramethyl ammonium hydroxide; wet etching; anisotropic; ZnO nanorods

减反层用来减少光的反射率、提高吸收率, 有着广泛应用。例如在硅基太阳能电池表面淀积一层氮化硅薄膜, 可以提高硅太阳能电池表面的光吸收率, 从而增加光电转换效率。主要有两种类型的减反层: 折射率渐进型减反层和多叠层干涉型减反层。

目前在硅太阳能电池中主要的制备折射率渐进型减反层的方法有表面制绒^[1-2]、生长 ZnO 纳米棒薄膜^[3-6]、制备多孔硅结构^[7]以及制备表面亚波长结

构^[8-10]等。

表面制绒法是利用碱性溶液在单晶硅表面腐蚀出正四棱锥结构, 俗称“金字塔”结构, 这是一种从上到下折射率渐进的结构。四棱锥侧面能有效地把入射光再次反射到衬底上, 提高光的二次吸收。单晶 Si 制绒工艺最常用的是 NaOH/异丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)体系^[11-13]。但 NaOH 溶液中含金属离子, 腐蚀 Si 的时间较长, 一般需要 30~40 min。近年来一种新型各向异性腐蚀液, 四甲基氢氧化铵

收稿日期: 2012-05-10; 收到修改稿日期: 2012-08-09

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0111) Project of New Century Excellent Talents in University (NCET-11-0111)

作者简介: 王 韬(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: 09210720069@fudan.edu.cn; wt05dk2@126.com

通讯作者: 屈新萍, 教授. E-mail: xpqu@fudan.edu.cn

(Tetramethyl Ammonium Hydroxide TMAH)引起人们较多兴趣。TMAH 是一种碱性溶液, 能够各向异性腐蚀单晶硅, 不含金属离子, 无污染, 腐蚀速率和选择性比较高^[14-18]。

ZnO 薄膜在可见光条件下具有高透射率, 折射率约为 2, 介于硅衬底(约 3.4)和空气(约为 1)之间, 适宜作为硅表面的减反层, 提高硅片对光的吸收率。ZnO 纳米棒结构自下而上密度逐渐减小, 上端细长, 下端粗, 而且通常下端连在一起成为薄膜, 所以这种结构也较为符合折射率渐进模型。有文献报道了利用 ZnO 纳米棒作为减反层的良好效果^[3-6]。但是我们过去的结果表明, 用水热法生长 ZnO 纳米棒结构时, 当生长时间较长或溶液浓度较大后, 纳米棒顶端容易紧邻在一起, 且顶端不够尖细, 导致其反射率减小有限或者反射率曲线有震荡现象产生。

本工作采用 TMAH 腐蚀单晶硅并生长了 ZnO 纳米棒结构, 很好地减小了硅片表面反射率。

1 实验

1.1 TMAH 湿法腐蚀单晶硅

四甲基氢氧化铵, 分子式为 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, 与硅的反应式为:

$$2(\text{CH}_3)_4\text{NOH} + \text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2 \uparrow \quad (1)$$

生成硅酸基甲基铵, 并有氢气放出。

衬底采用 p 型硼掺杂(100)单晶硅, 电阻率 7~13 $\Omega\cdot\text{cm}$, 掺杂浓度为 $10^{15}/\text{cm}^3$ 。采用 2% 的 TMAH 水溶液, 利用水浴加热在 80℃ 下对硅进行腐蚀, 在腐蚀过程中进行磁力搅拌使得溶液均匀, 反应充分进行。磨蚀时间分别为 10, 20, 40 min。

1.2 水热法生长 ZnO 纳米棒

选择乙二醇甲醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)作为溶剂, 二水乙酸锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为溶质, 乙醇胺($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)作为稳定剂, 来配置 Sol-Gel 液。先称量 3.3 g 二水乙酸锌放入圆底烧瓶, 再量取 18 mL 乙二醇甲醚倒入圆底烧瓶, 然后量取 1 mL 乙醇胺倒入圆底烧瓶。其中二水乙酸锌和乙醇胺的摩尔浓度为 0.75 mol/L。在 60℃ 条件下水浴加热搅拌 2 h, 得到透明澄清的溶液。经过室温条件下 24 h 静置, 如果溶液依然保持稳定, 则可以进行薄膜的旋涂沉积。

将 Sol-Gel 液旋涂在硅片表面, 转速 3000 r/min, 时间 30 s。完成后再放置在热板表面经过 100℃/min 烘干, 再在 300℃ 加热 10 min, 此时在衬底表面生

成大约 20 nm 左右 ZnO 籽晶层薄膜。

然后将六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和六次甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)溶于去离子水中作为 ZnO 纳米棒生长液。在 500 mL 水溶液中放入 5.95 g 硝酸锌和 4.2 g 六次甲基四胺, 磁力搅拌 5 min, 使白色溶质溶解并均匀分布于水中。把长有籽晶层的样品垂直放置于溶液中, 放入烘箱中生长, 生长温度为 90℃, 时间为 10 h。然后取出样品, 用去离子水冲洗 3 min, 放置在丙酮或酒精中超声震荡 2 min, 去除样品表面未反应完成的残余物。

用 Hitachi 公司的 UV-4100 紫外-可见分光光度计积分球套件对硅片进行反射率测试, PHILIPS 公司的 XL30FEG 扫描电子显微镜(SEM)进行形貌观察。

2 结果与讨论

图 1 给出了经过 TMAH 腐蚀不同时间后单晶硅表面的反射率。可以看到, 未经任何处理的硅片其反射率在 30% 以上。硅片腐蚀 10 min 后, 反射率降低到 15%~20% 左右。经过 20 min 腐蚀反射率达到了接近最低点, 在 550~1000 nm 之间降低到了 7% 以下。经过 40 min 腐蚀后的硅片反射率比经过 20 分钟腐蚀后的偏高。在传统太阳能电池制绒工艺中, 制绒时间一般长达 40 min, 而且利用 NaOH/IPA/ Na_2SiO_3 体系制绒得到的反射率最低在 9.5%, 大部分波长内大于 10%^[19]。本工作中, 利用 TMAH 腐蚀, 在 20 min 时就达到了 7% 的反射率。这表明利用 TMAH 来进行制绒工艺能够获得更好的效率和更低的反射率。

TMAH 腐蚀液对单晶硅(100)面和(111)面的腐蚀速率差别很大, 有关研究表明在约 80℃, 20% 浓

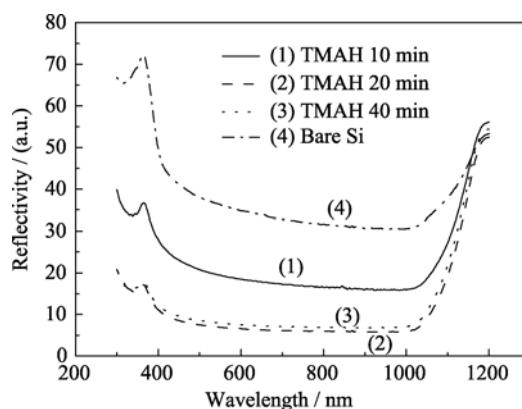


图 1 经过不同时间 TMAH 腐蚀后的硅表面反射率
Fig. 1 Reflectance of the Si surface after etching in the TMAH solution for different etching time

度下, (100)面的腐蚀速率为 603 nm/min, (111)面腐蚀速率只有 17 nm/min, 两者选择比相当高^[1]。当两个(111)面相交在一起时, 腐蚀几乎停止, 因此可以在(100)单晶硅表面腐蚀出金字塔型结构。这种结构是一种折射率渐进型减反层结构, 具有“陷光”性能, 能增加光的二次吸收, 减小表面反射率。图 2 给出了在 TMAH 溶液中腐蚀不同时间后的硅表面 SEM 照片。可以看到, 硅表面腐蚀出了很多大小不一的金字塔结构。金字塔外面四个面为(111)面。腐蚀 10 min 后表面金字塔比较稀少, 且大小不一, 所以反射率减小不明显。经过 20 和 40 min 腐蚀后的形貌相近, 都出现了密集的金字塔结构, 大部分金字塔底部边长约为 2~3 μm , 小的则 1 μm 左右。金字塔底角约为 50°, 高度平均在 2.2 μm 左右。但仔细观察发现, 腐蚀 20 min 后的金字塔比腐蚀 40 min 的略小, 同时单位面积中的金字塔个数多, 密度更大, 这是为什么经过 20 min 腐蚀的硅片反射率比 40 min 腐蚀的样品略小的原因。

文献报道在 Si 上生长 ZnO 纳米棒也能够减小 Si 的反射率^[3-4,6]。之前的实验也发现在抛光硅片上生长 ZnO 纳米棒后能有效地减少硅片表面的反射率。图 3 为在硅片表面利用浓度为 0.04 mol/L 的六水合硝酸锌和六次甲基四胺生长液经过不同时间水热法生长 ZnO 纳米棒后的反射率。在经过 10~20 h 的生长后反射率降低到 10% 以下。

因此实验在 TMAH 腐蚀不同时间的硅片表面水热生长了 ZnO 纳米棒, 来进一步降低反射率。

图 4 给出了经过 TMAH 腐蚀的 Si 上生长了 ZnO 纳米棒样品的反射率。作为对比, 本研究也给出了仅经过 TMAH 腐蚀后样品的反射率。可以看到, 在经过湿法腐蚀 20 min 并生长了 ZnO 纳米棒后, 反射率最低处降低到了 3%, 在 614~1058 nm 间低于 7%, 且大部分位于没长 ZnO 纳米棒样品的反射率曲线之下。经过了湿法腐蚀 40 min 并生长了 ZnO 纳米棒样品的反射率最低降低到 2.8%, 在 542~1040 nm 间低于 6%, 并且完全位于没生长 ZnO 纳米棒时的反射率曲线之下。

图 5 给出了在腐蚀硅片上生长的纳米棒的形貌, 还给出了在未经处理的<100>型硅片上生长的 ZnO 纳米棒的形貌, ZnO 纳米棒的生长时间都是 10 h。可以看到, 在腐蚀的硅片上, ZnO 生长在金字塔结构顶端, 形成一簇一簇花的形貌。从断面照片中可以看到, ZnO 底部密度很大连成薄膜, 而 ZnO 纳米棒上部生长成了发散状形貌, 由于金字塔腐蚀的高度不一致, 使得 ZnO 纳米棒具有不同的水平高度。

与未腐蚀的抛光硅片上生长的 ZnO 纳米棒进行比较(图 5(c)), 生长在金字塔上的 ZnO 纳米棒上端更加细且分散, 高度上有错落, 更符合折射率渐进模型。这种由下而上形成的硅(折射率 $n=3.4$)–硅金

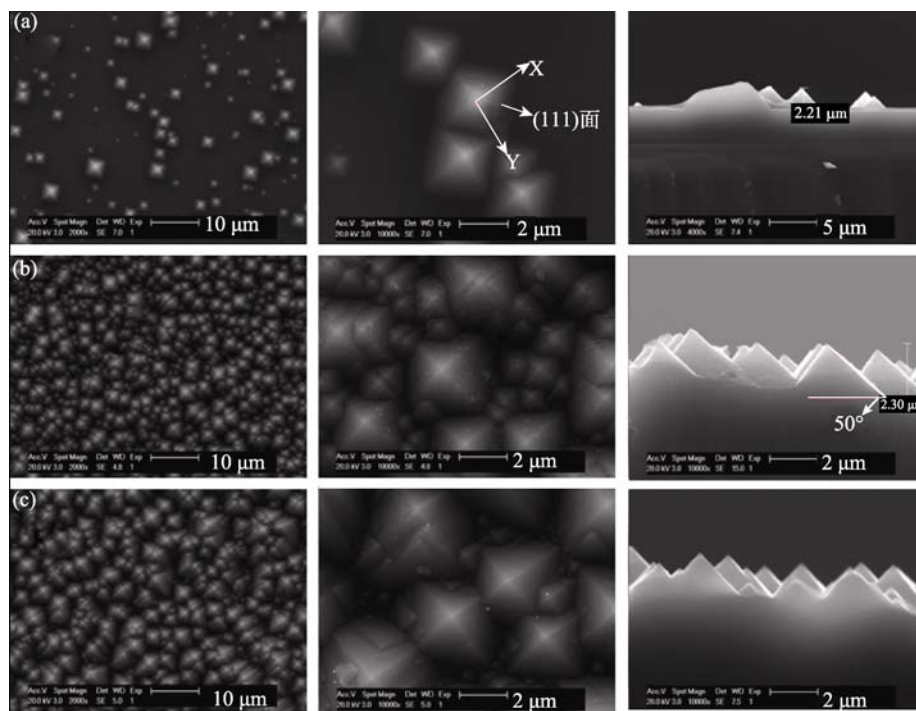


图 2 TMAH 腐蚀不同时间后的硅表面与截面 SEM 照片

Fig. 2 Surface and cross-sectional morphologies of Si after etching in the TMAH solution for different time (a) 10 min; (b) 20 min; (c) 40 min

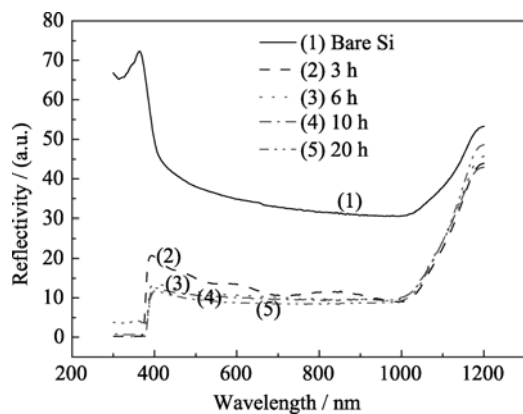


图 3 在硅片上利用 0.04 mol/L 六水合硝酸锌和六次甲基四胺生长液经过不同时间生长 ZnO 纳米棒后的表面反射率
Fig. 3 Reflectivity of Si wafer after growing ZnO nanorods on the surface with different time using 0.04 mol/L Zinc nitrate hexahydrate and hexamethylene tetramine

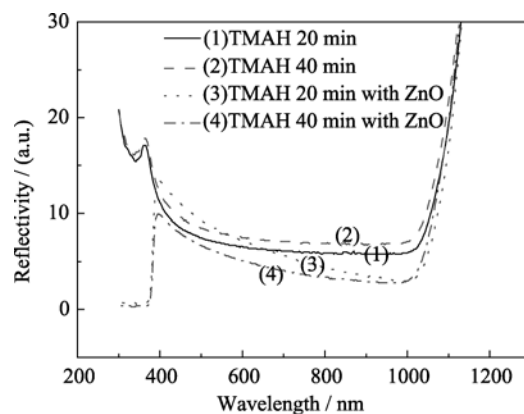


图 4 TMAH 腐蚀结合 ZnO 纳米棒生长后的硅表面反射率
Fig. 4 The reflectivity of the Si surface after etching in the TMAH for different times and growing the ZnO nanorods

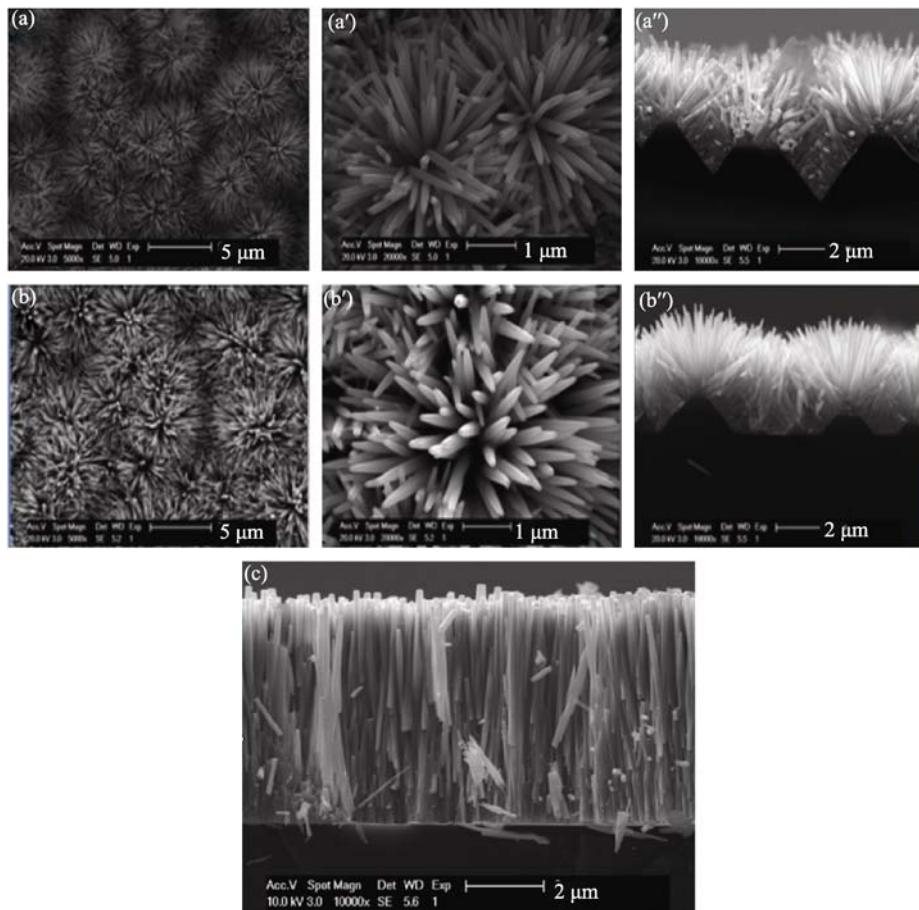


图 5 在不同表面处理的 Si 片生长 ZnO 纳米棒的表面和断面 SEM 照片

Fig. 5 The surface morphology and cross-sectional SEM images of the Si substrates after different surface treatments
(a, a', a'') The Si substrate was first etched by TMAH for 20 min and then ZnO nanorods were grown on it; (b, b', b'') The Si substrate was first etched by TMAH for 40 min and then ZnO nanorods were grown on it and (c) ZnO nanorods were grown on the unetched Si substrate

字塔+ZnO 薄膜($n=3.4$ 到 2)—ZnO 纳米棒($n=2$ 到 1)—空气($n=1$)的结构符合很好的折射率渐进型的模型,使反射率最低降到 3%以下。比较 TMAH 腐蚀

20 min 和 40 min 并生长的 ZnO 纳米棒的样品形貌(图 5(a), (b))可以看到, Si 片腐蚀 40 min 后生长的 ZnO 纳米棒的高度起伏更大。

3 结论

本工作用 TMAH 湿法腐蚀硅并水热法生长 ZnO 纳米棒,有效地降低了硅片表面的反射率。实验结果表明,用 TMAH 腐蚀 Si 片 20~40 min 后,得到比较密集的金字塔形貌,使得硅片的反射率从 30%降低到 7%左右。然后在腐蚀的硅片上用水热法生长氧化锌纳米棒,反射率进一步下降,最低降到了 3%以下。由此说明, TMAH 腐蚀出的金字塔结构并生长氧化锌纳米棒薄膜可以作为有效的硅表面减反层。

参考文献:

- [1] GU Kang Min, Tark S, Lee Jeong Chul, *et al.* Changes in efficiency of a solar cell according to various surface-etching shapes of silicon substrate. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **326(1)**: 14–18.
- [2] Iencinella D, Centurioni E, Rizzoli R, *et al.* An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, **87(1-4)**: 725–732.
- [3] Lee Yun-Ju, Douglas S Ruby, David W Peters, *et al.* ZnO Nanostructures as efficient anti reflection layers in solar cells. *Nano Letters*, 2008, **8(5)**: 1501–1505.
- [4] CHAO Yen-Chun, CHEN Cheng-Ying, LINChin-An, *et al.* Antireflection effect of ZnO nanorod arrays. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**: 8134–8138.
- [5] Kim Min Kyu, Yi Dong Kee, Ungyu Paik. Tunable, flexible anti-reflection layer of ZnO nanowires embedded in PDMS. *Langmuir*, 2010, **26(10)**: 7552–7554.
- [6] CHEN J Y, SUN K W. Growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays as antireflection layer on silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94(5)**: 930–934.
- [7] Koynov S, Brandt M S, Stutzmann M. Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88(20)**: 1203107–1–3.
- [8] Shieh J, LIN C H, YANG M C. Plasma nanofabrications and anti-reflection applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**: 2242–2246.
- [9] Sainiemi Lauri, Jokinen Ville, Shah Ali, *et al.* Non-reflecting silicon and polymer surfaces by plasma etching and replication. *Adv. Mater.*, 2010, **23(1)**: 1–5.
- [10] CHEN H L, CHUANG S Y, LIN C H, *et al.* Using colloidal lithography to fabricate and optimize sub-wavelength pyramidal and honeycomb structures in solar cells. *Opt. Express*, 2007, **15(22)**: 14793–14803.
- [11] MANEAE, BUDIANUE, PURICA M, *et al.* Optimization of front surface texturing processes for high-efficiency silicon solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, **87(1-4)**: 423–431.
- [12] XI Zhen-Qiang, YANG De-Ren, WU Dan, *et al.* Texturization of monocrystalline silicon for solar cell. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2002, **23**: 285–289.
- [13] MUÑOZAD, CARRERASP, ESCARRÉJ, *et al.* Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for hetero-junction solar cells fabricated by HWCVD. *Thin Solid Films*, 2009, **517(12)**: 3578–3580.
- [14] Mitsuhiro Shikida, Kazuo Sato, Kenji Tokoro, *et al.* Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions. *Sensors and Actuators*, 2000, **80(2)**: 179–188.
- [15] Irena Zubel, Malgorzata Kramkowska. The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH solutions. *Sensors and Actuators A*, 2001, **93(2)**: 138–147.
- [16] Rosa M, Allegrezza M, Caninon M. TMAH-textured, a-Si/c-Si, heterojunction solar cells with 10% reflectance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, **95(11)**: 2987–2993.
- [17] Papet P, Nichiporuk O, Kaminski A. Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90(15)**: 2319–2328.
- [18] WU Wen-Juan, ZHANG Song, ZHANG Li-Yuan, *et al.* Application of tetramethylammonium hydroxide in texturing of monocrystalline silicon. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, **39(5)**: 863–867.
- [19] WU Wen-Juan, ZHANG Song, HAN Pei-Yu, *et al.* Research on rapid surface texturization of monocrystalline silicon. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, **40(2)**: 352–358.