

## 多孔复合微结构的制备与减反射性能

王 威<sup>1</sup> 沈鸿烈<sup>1,2</sup> 吕红杰<sup>1</sup> 岳之浩<sup>1</sup>

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 210016;

2. 南京航空航天大学纳米智能材料器件教育部重点实验室, 南京, 210016)

**摘要:**主要研究了多孔-金字塔和多层多孔-金字塔两种多孔复合微结构的减反射性能。多孔-金字塔是将带有金字塔结构的单晶硅片置于 HF/Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中二次化学腐蚀得到的,而多层多孔-金字塔复合微结构是将带有金字塔结构的单晶硅片置于 HF/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 溶液中二次电化学腐蚀得到的。用扫描电镜和 UV-vis-NIR 分光光度计分别分析了这两种复合结构的表面形貌和反射率。结果表明,在 400~800 nm 波长范围内,多孔-金字塔和多层多孔-金字塔复合微结构的平均反射率分别为 5% 和 2.1%。多孔-金字塔微结构表面的孔洞较大,表面的金字塔有少量的塌陷,但多层多孔-金字塔微结构表面的孔洞细小且覆盖均匀,表面的金字塔基本上保持完好。通过比较,电化学方法制备的多层多孔-金字塔复合微结构的减反射效果要优于采用化学腐蚀制备的多孔-金字塔复合微结构的减反射效果。

**关键词:**多孔-金字塔;多层多孔-金字塔;复合微结构;反射率

中图分类号:TK514

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2013)01-0147-05

## Fabrication and Antireflective Properties of Porous Binary Microstructures

Wang Wei<sup>1</sup>, Shen Honglie<sup>1,2</sup>, Lü Hongjie<sup>1</sup>, Yue Zhihao<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China;

2. Key Laboratory for Intelligent Nano Materials and Devices of the Ministry of Education,

Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

**Abstract:** The antireflective properties of porous-pyramids and multilayer porous-pyramids are studied. A porous-pyramid antireflective structure is obtained by etching the textured monocrystalline silicon wafer in HF/Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solutions. And a multilayer porous-pyramid binary structure is prepared by electrochemically etching the textured monocrystalline silicon wafer in HF/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH solution. The morphologies and reflectance of these two structures are tested by scanning electron microscope (SEM) and UV-vis-NIR spectrophotometer, respectively. Average reflectances of 5% and 2.1% between 400 nm and 800 nm are obtained for porous-pyramids and multilayer porous-pyramids structures, respectively. The SEM results show that the pores on the surface of porous-pyramid structure are large and some pyramids are collapsed. However, the pores on the surface of multilayer porous-pyramid structure are small and the pyramids keep intact. The antireflective properties of multilayer porous-pyramid structure are better than that of the porous-pyramid structure.

**Key words:** porous-pyramid; multilayer porous-pyramid; binary microstructure; reflectance

在太阳能电池工业化生产中,单晶硅太阳能电池主要利用金字塔结构来降低表面反射率。但是在可

见光范围内,其平均反射率仍高达 13% 左右,且短波方向上的反射率明显增加,这很不利于太阳能电池

**基金项目:**南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金(KFJJ20110109)资助项目;中央高校基本科研业务费专项资金资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

**收稿日期:**2012-03-26;**修订日期:**2012-10-17

**通信作者:**沈鸿烈,男,教授,博士生导师,1958 年出生,E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn。

转换效率的提高。通过理论计算,单晶硅片金字塔结构的极限反射率为 10.49%<sup>[1]</sup>,这远远不能满足提高太阳能电池转化效率的效果。

最近多孔硅技术被用于制备低反射率的太阳能电池<sup>[2-9]</sup>。西南大学物理科学与技术学院熊祖洪课题组<sup>[10]</sup>,用按指数衰减的电流腐蚀出基于 p 型硅片上的多孔硅,400~800 nm 范围内反射率低于 5%,厚度仅 852 nm。浙江大学肖俊峰等人<sup>[11]</sup>先在硅片表面制备均匀的金字塔结构然后将硅片放入 50 °C 的 HF/Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中继续反应,制备了多孔-金字塔结构,在 400~900 nm 范围内最低反射率为 4.3%。大连理工大学刘爱民课题组<sup>[12]</sup>将硅纳米线和金字塔结构相结合,即利用金属诱导法在金字塔上制备硅纳米线结构,制备出在可见光范围内,平均反射率只有 0.9% 的减反射微结构。可以看出国内目前已经在可见光范围内做出较低反射率的减反结构,但波长大于 1 000 nm 处的反射率还是很高,需要进一步地改进。本实验将在有金字塔结构的 p 型硅片上采用化学和电化学方法制备不同的多孔复合微结构。化学腐蚀可以在硅片表面上形成许多孔洞结构,这些孔洞的孔径上下大小均一,因此称为“多孔结构”。而电化学法通过控制电流密度而改变孔洞的孔径,可以制备出孔径逐渐变化的孔洞,称之为“多层多孔结构”。本文比较了多孔-金字塔和多层多孔-金字塔复合微结构各自减反射特性。

## 1 实验

### 1.1 金字塔的制备

本实验采用 200 μm 厚的 p 型(100)单晶硅片作为衬底,方块电阻为 120~140 Ω/□,大小为 2 cm×2 cm。用丙酮、乙醇和超纯水先后对硅片进行超声清洗各 10 min,以去除硅片表面的油污。然后将硅片置于 85 °C、25%(质量分数)的 NaOH 水溶液中进行腐蚀 10 min 以去除硅片表面损伤层。最后利用 2.5%(质量分数)的 NaOH 和 5%(体积分数)的异丙醇混合溶液对硅片进行制绒,反应温度和反应时间分别为 80 °C 和 40 min。

### 1.2 多孔-金字塔结构的制备

将制有金字塔结构的硅片放入装有 10 mol/L HF+0.2 mol/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 混合溶液的聚四氟乙烯反应釜内,反应温度控制在 50 °C,反应时间为 50 min。

### 1.3 多层多孔-金字塔结构的制备

将制有金字塔结构的硅片放进 5% 的 HF 酸

溶液中腐蚀 1 min,去除表面残留的 NaOH 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,最后放入聚四氟乙烯的反应釜中进行电化学腐蚀。硅片放在铜片上,背面与铜片接触,并与电源的阳极相连,正面与电解液接触,Pt 片与电源的阴极相连,这样,电流仅通过硅片实现电导通,电化学腐蚀槽的装置如图 1 所示。反应釜中腐蚀液配比为 HF(40%,质量分数):CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH(无水):H<sub>2</sub>O(超纯)=10 ml:10 ml:15 ml,腐蚀电流与腐蚀时间如表 1 所示,腐蚀电流逐渐减小,每步递减 2 mA,而腐蚀时间逐渐延长,每步递增 2 s。

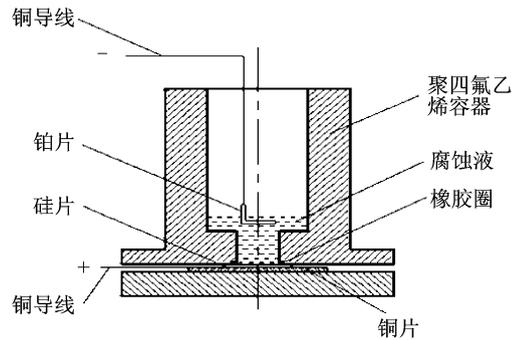


图 1 阳极氧化装置示意图

表 1 金字塔上多层多孔硅制备参数

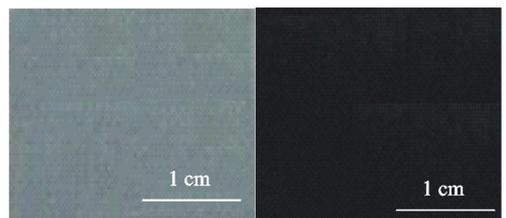
$I/\text{mA}$	49	47	45	...	11	9
$t/\text{s}$	2	4	6	...	40	42

实验用恒温水浴锅控制反应温度,精度控制在 ±0.5 °C。电化学腐蚀用的电源是台湾艾德克斯生产的 IT6123 型高速高精度直流可编程电源。用 Cary 5000 型分光光度计测定硅片的反射率,采用日立 S-3400N 型扫描电镜观察样品表面形貌。

## 2 实验结果与讨论

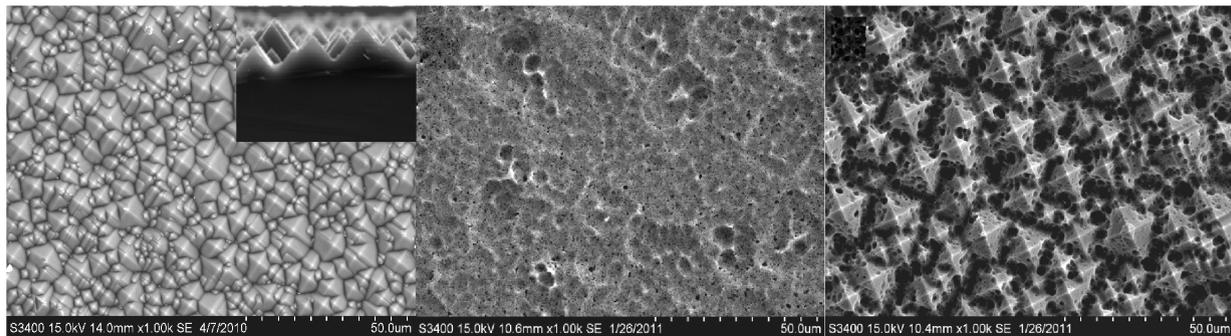
### 2.1 多孔-金字塔复合结构

图 2 所示为多孔样品与原始硅片光学照片对比图,由图可以看出,有化学腐蚀孔洞的硅片表面呈现黑色,而原始硅片则呈灰白色,肉眼看去原始硅片很亮,即反射率较高。图 3 为不同结构的 SEM 图片。图 3(a)为在进行二次腐蚀之前的金



(a) 无孔洞结构的原始硅片 (b) 有孔洞结构

图 2 有无孔洞结构的硅片光学照片对比图



(a) 金字塔及其断面图

(b) 多孔硅结构

(c) 多孔-金字塔复合微结构

图 3 不同结构的 SEM 图片

金字塔表面形貌,可以看出单晶硅表面的金字塔大小分布较为均匀,金字塔底边边长在  $5\sim 10\ \mu\text{m}$ ,金字塔各面光滑且具有较高的塔尖。图 3(b)为直接在单晶硅片表面进行化学腐蚀制备多孔结构。从图上可以看出在硅片表面呈现明显的腐蚀凹坑状,且腐蚀凹坑内分布着许多细小的孔状结构。提高放大倍数可以看到这些细小的孔洞直径在  $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$  范围内,这样的多孔状结构正是光陷阱的有效结构。图 3(c)为多孔-金字塔复合微结构,从图上可以看出金字塔织构化的硅片表面明显多孔化,生成的表面多孔硅层基本上完全覆盖住了金字塔的表面,尤其是金字塔底边周围分布了直径为  $5\ \mu\text{m}$  左右较深的孔洞。但腐蚀时间较长,很多地方的金字塔已经开始塌陷,很多小孔洞合并形成较大的凹坑,金字塔的减反效果已经被弱化。

图 4 为不同结构的反射光谱,多孔结构和多孔-金字塔微结构的反射率都明显低于金字塔结构的反射率。金字塔在近紫外和近红外区反射率急剧增加,这就导致了工业化生产的太阳电池在近紫外波段反射率高,最终导致太阳电池整体转换效率偏低。而采用多孔结构之后,近紫外区反射率明显降低,在  $400\sim 900\text{nm}$  范围内仅具有多孔结构的

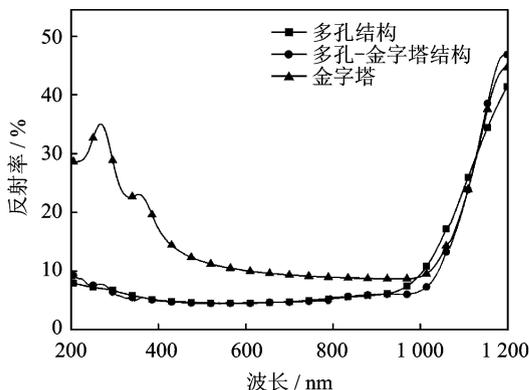


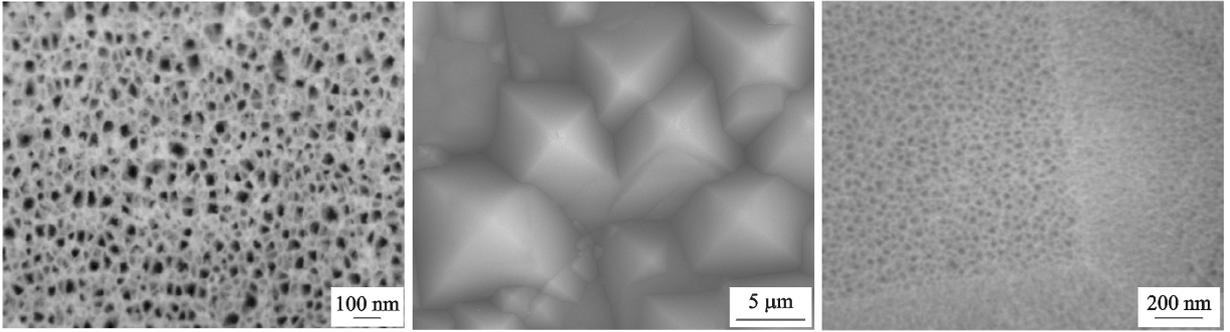
图 4 金字塔、多孔硅、多孔-金字塔 3 种结构的反射率图谱

硅片平均反射率为  $4.9\%$ ,而多孔-金字塔复合结构平均反射率为  $4.8\%$ 。可见,两种多孔结构均可有效地降低硅片的反射,大大地提高硅片对太阳光的吸收。图 4 中多孔结构与多孔-金字塔微复合结构的反射效果都差不多,这是由于在金字塔上进行二次腐蚀之后,硅片表面被孔洞结构覆盖,金字塔塌陷,其减反射效果也被弱化,复合微结构中多孔结构成为减反射的主要部分。因此,实验中得到的复合结构和多孔结构的反射率很相近。同时,还可以看到复合结构和多孔结构的反射率在波长大于  $1\ 000\ \text{nm}$  后仍然急剧上升。

## 2.2 多层多孔-金字塔复合微结构

多孔硅根据孔径的大小可以将其分为 3 种类型:大孔硅、介孔硅和纳米孔硅,介孔硅的孔径尺寸一般在  $10\sim 500\ \text{nm}$  之间,孔隙率是多孔硅结构的一个重要参数,它决定着多孔硅的许多相关性质。孔隙率指的是孔隙体积占被腐蚀处总体积的百分数。图 5(a)为多层多孔硅的扫描电镜显微图片,从图上可以看出其孔径大约在  $20\sim 30\ \text{nm}$  之间,属于介孔硅的范畴。多层孔洞结构布满了整个硅片,孔隙率较大,孔径大小不一。图 5(b,c)为多层多孔-金字塔复合结构不同放大倍数的扫描电镜显微图片。图 5(b)为低放大倍数的 SEM 图片,图中只能看到金字塔,看不到孔洞的存在。当放大倍数为 10 万倍时,可以观察到金字塔上及其周围布满了大小均匀的孔洞,多孔的孔径为  $20\sim 30\ \text{nm}$ 。另外,从图 5(b)中可以看出金字塔结构保持完好,基本上没有出现塌陷的情况。

图 6 为不同结构的反射光谱图,从图上可以看到具有多层多孔结构的表面反射率在  $200\sim 2\ 000\ \text{nm}$  整个波段反射率都很低,尤其是多层多孔-金字塔微结构,其在整个波段范围内的反射率均低于  $5\%$ ,可以极大地降低硅片表面在近紫外和近红外



(a) 多层多孔结构 (b) 多层多孔-金字塔复合微结构放大5千倍 (c) 多层多孔-金字塔复合微结构放大10万倍

图5 电化学方法制备的不同结构的 SEM 图片

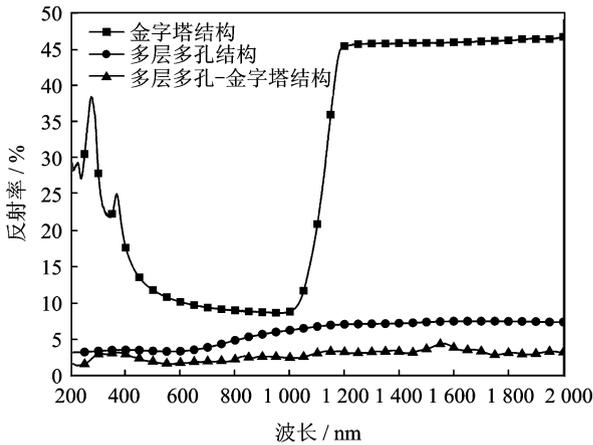
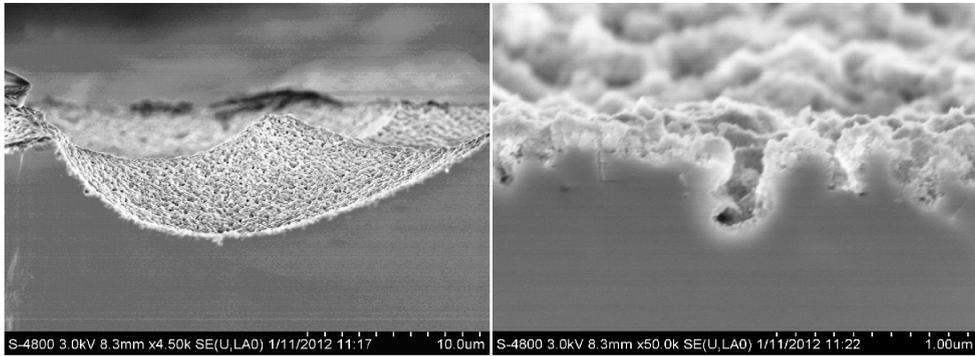


图6 金字塔、多层多孔硅、多层多孔硅-金字塔 3 种结构的反射率图谱

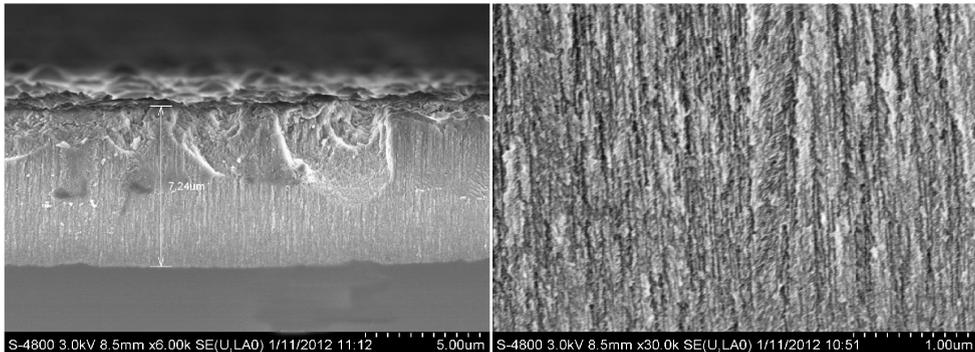
区的反射率,对提高太阳电池的转换效率具有潜在的应用价值。

2.3 两种多孔复合微结构性能的比较

图7为不同多孔复合结构的断面图,图7(a)为通过化学腐蚀得到的多孔-金字塔复合微结构的 SEM 断面图,从图上可以看到较亮的部分是孔洞结构以及 SiO<sub>2</sub> 缓冲层,厚度在 200~300 nm 左右,金字塔结构还基本保持着,但是可以看出被化学腐蚀后形成大的凹坑。图7(b)为图7(a)的高倍放大 SEM 图片,可以看到孔径大约为 100 nm 左右,在孔洞下方形成一层较厚的 SiO<sub>2</sub> 钝化层。图7(c)为电化学腐蚀制得的多层多孔-金字塔复合微结构的 SEM 断面图,从图上看出孔洞和缓冲层的



(a) 多孔-金字塔复合微结构低倍扫描电镜图片 (b) 多孔-金字塔复合微结构高倍扫描电镜图片



(c) 多层多孔-金字塔复合微结构低倍扫描电镜图片 (d) 多层多孔-金字塔复合微结构高倍扫描电镜图片

图7 两种复合微结构的断面扫描电镜图片

厚度约为  $7.2 \mu\text{m}$ ,还保持着一部分金字塔结构。在制作断面的过程中,金字塔结构有一定的损坏,所以断面图中的金字塔结构不是十分明显。图 7(d)为图 7(c)的高倍放大 SEM 图片,多层多孔微结构的孔洞很深,孔径较为细小。

由图 4,6 可以看出多层多孔-金字塔复合微结构的反射率明显低于多孔-金字塔复合微结构。多孔-金字塔复合微结构在  $400\sim 800 \text{ nm}$  波长范围内的平均反射率为  $4.6\%$ ,在  $200\sim 1\,000 \text{ nm}$  范围内的平均反射率为  $5.0\%$ 。而多层多孔-金字塔结构在  $200\sim 2\,000 \text{ nm}$  整个测试波段范围内反射率都非常低,平均反射率只有  $2.7\%$ ,而在  $400\sim 800 \text{ nm}$  波段范围内它的平均反射率仅为  $1.9\%$ 。可见与多孔-金字塔复合微结构相比,多层多孔-金字塔复合微结构的减反射性能更为优异。如图 7 所示,化学腐蚀制备多孔的孔径较大,孔洞较浅;而电化学腐蚀制备的多层多孔孔径较小,腐蚀的孔洞较深,均匀地分布在硅片表面。

### 3 结束语

用  $\text{HF}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  混合溶液腐蚀含有金字塔结构的硅片制备出了多孔-金字塔复合微结构,此复合微结构在  $400\sim 800 \text{ nm}$  范围内平均反射率为  $4.6\%$ ,在  $200\sim 1\,000 \text{ nm}$  范围内的平均反射率为  $5.0\%$ 。用  $\text{HF}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  做电解液,用衰减电流法制备了多层多孔结构,制得的多层多孔-金字塔复合微结构在  $400\sim 800 \text{ nm}$  范围内平均反射率为  $1.9\%$ ,在  $200\sim 2\,000 \text{ nm}$  范围内平均反射率只有  $2.7\%$ 。由此可见,电化学腐蚀法制备的多层多孔-金字塔复合微结构的减反射效果远优于化学腐蚀法制备的多孔-金字塔复合微结构。

### 参考文献:

[1] 吕红杰,沈鸿烈,沈洲,等. 太阳能电池用单晶 Si 表面的结构化研究[J]. 电子器件,2011,34(5):498-502.  
Lv Hongjie, Shen Honglie, Shen Zhou, et al. Study on surface texturization of monocrystalline silicon for solar cells[J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2011,34(5):498-502.

[2] 姜晶,吴志明,王涛,等. 革命性的新材料——黑硅[J]. 材料导报,2010(7):122-126.  
Jiang Jing, Wu Zhiming, Wang Tao, et al. A new revolutionary material——black silicon[J]. Materials Review, 2010(7):122-126.

[3] Remache L, Fourmond E, Mahdjoub A, et al. Design of porous silicon/PECVD  $\text{SiO}_x$  antireflection coatings for silicon solar cells[J]. Materials Science and Engineering B, 2011,176(1):45-48.

[4] Ramizy A, Hassan Z, Omar K, et al. New optical features to enhance solar cell performance based on porous silicon surfaces[J]. Applied Surface Science, 2011,257(14):6112-6117.

[5] Ma L L, Zhou Y C, Jiang N, et al. Wide-band "black silicon" based on porous silicon[J]. Appl Phys Lett, 2006,88(17):171907-1.

[6] Osorio E, Urteaga R, Acquaroli L N, et al. Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011,95(11):3069-3073.

[7] Witten T A, Sander L M. Diffusion-limited aggregation[J]. Phys Rev B, 1983,27(9):5686-5697.

[8] Her T H, Finlay R J, Wu C, et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 1998,73(12):1673-1675.

[9] Thiyagu S, Devi B P, Pei Z. Fabrication of large area high density, ultra-low reflection silicon nanowire arrays for efficient solar cell applications[J]. Nano Research, 2011,4(11):1136-1143.

[10] 刘光友,谭兴文,姚金才,等. 电化学制备薄黑硅抗反射膜[J]. 物理学报,2008,57(1):514-518.  
Liu Guangyou, Tan Xingwen, Yao Jincai, et al. Black silicon antireflection thin film prepared by electrochemical etching[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(1):514-518.

[11] Xiao Junfeng, Wang Lei, Li Xiaoqiang, et al. Reflectivity of porous-pyramids structured silicon surface[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(2):472-475.

[12] Cao Yingli, Liu Aimin, Li Honghao, et al. Fabrication of silicon wafer with ultra low reflectance by chemical etching method[J]. Applied Surface Science, 2011,257(17):7411-7414.

