

# 碱溶液修饰硅纳米线阵列绒面

蒋玉荣<sup>1,2</sup> 秦瑞平<sup>1,2</sup> 边长贤<sup>3</sup> 杨海刚<sup>1,2</sup> 马 恒<sup>1,2</sup> 常方高<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 河南师范大学物理与信息工程学院, 河南 新乡 453007  
<sup>2</sup> 河南省光伏材料重点实验室, 河南 新乡 453007  
<sup>3</sup> 河南省新乡市第五职业中专, 河南 新乡 453007

**摘要** 提出用碱溶液修饰硅纳米线阵列制作太阳能绒面的方法。实验中首先采用金属催化化学腐蚀法在 Si(100) 基底上制备了定向排列的硅纳米线阵列, 然后将纳米线阵列浸入碱溶液中进行修饰, 修饰时间分别为 10, 30, 50, 60, 90 s。通过扫描电子显微镜(SEM)对硅纳米线阵列进行形貌分析, 采用太阳能测试系统附带的积分球测量纳米线阵列绒面结构的反射光谱。通过测量和分析发现硅纳米线阵列在碱溶液中修饰 30 s 时表面分布均匀, 在 400~1000 nm 波段的综合反射率低于 4%。结果表明碱溶液修饰纳米线阵列的方法能够有效分散束状硅纳米线阵列, 明显降低绒面的反射率, 并且初步分析了碱溶液修饰硅纳米线阵列的分散机理。

**关键词** 材料; 硅纳米线阵列; 减反射; 金属催化化学腐蚀法; 各向异性

**中图分类号** TB34 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0816002

## Texturing of Silicon Nanowire Arrays by Post-Treatment in Alkali Solution

Jiang Yurong<sup>1,2</sup> Qin Ruiping<sup>1,2</sup> Bian Changxian<sup>3</sup> Yang Haigang<sup>1,2</sup>  
Ma Heng<sup>1,2</sup> Chang Fanggao<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China  
<sup>2</sup> Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang, Henan 453007, China  
<sup>3</sup> Fifth Professional Technical Secondary School of Xinxiang City of Henan Province, Xingxiang, Henan 453003, China

**Abstract** The fabrication of silicon nanowire arrays by post-treatment in alkali solution is proposed. First, vertically aligned silicon nanowire (SiNW) arrays are fabricated over large areas using an electroless etching (EE) method. Then the SiNW is dipped in the mixture of NaOH and IPA for 10, 30, 50, 60, 90 s, respectively. Each SiNW is separated from the bunched SiNW. Compared to the bunched SiNWs, the dispersed SiNW arrays could drastically suppress the optical reflection (<4%) over a wide range of 400~1000 nm spectral bandwidth. In addition, the mechanism of nanowires scattered by the alkaline solution is tentatively analysed which provides the reference for the optimization of the preparation and application of silicon nanowires arrays.

**Key words** materials; silicon nanowires array; antireflection; metal catalyzed chemical etching; anisotropy

**OCIS codes** 160.6030; 240.6645; 240.0310; 310.210; 310.6628; 160.4236

## 1 引言

硅纳米线除具有半导体所具有的特殊性质, 还具有独特的光学、电学和化学性质, 在纳电子器件、

光电子器件以及新能源等方面有良好的应用前景<sup>[1~3]</sup>。对硅纳米线阵列光吸收谱的测试发现, 仅需几微米厚度的硅纳米阵列就已经可以实现高效的

**收稿日期**: 2012-03-09; **收到修改稿日期**: 2012-04-05

**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)、河南省教育厅自然科学基金项目(2010B140008)和河南师范大学校青年基金(521)资助课题。

**作者简介**: 蒋玉荣(1976—), 女, 博士, 讲师, 主要从事硅太阳能及硅微电子器件等方面的研究。

E-mail: jiangyurong@whut.edu.cn

光吸收<sup>[4~6]</sup>,这意味着与现有的晶体硅光伏电池(厚度大于 100  $\mu\text{m}$ )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取得了很大进展,彭奎庆<sup>[7~9]</sup>研究小组发展的金属催化化学刻蚀方法制备硅纳米线阵列并应用于晶体硅太阳电池上,这种方法的特点是很容易制备出直径均一规则排列的硅纳米线并适应纳米器件的需要。但是纳米结构具较大的比表面积,结构之间存在范德瓦尔斯力,使硅纳米线阵列成束状团聚在一起,这种不均匀分布的束状纳米线不利于全太阳光的吸收。目前,通过各种减反射技术和薄膜表面织构化技术来改进电池的光学吸收能力仍是提高太阳电池性能的一条重要途径<sup>[10~12]</sup>。常用的碱性溶液各向异性腐蚀技术可以将硅片表面的反射率降到 10%左右<sup>[13]</sup>,在技术上还有很大的提升空间。本文提出用碱溶液修饰硅纳米线阵列制作绒面的方法,首先采用金属催化化学腐蚀法在 Si(100)基底上制备出定向排列的束状硅纳米线阵列,然后通过碱性腐蚀液对束状纳米线阵列进行修饰。通过测量纳米线阵列的表面形貌和反射光谱,发现碱液修饰的阵列表面分散均匀,在 300~1100 nm 波段,碱液修饰的硅纳米线阵列的反射谱明显降低(4%),初步分析了碱液修饰束状硅纳米线阵列的分散机制。

## 2 实 验

实验选用面积为 5 cm  $\times$  5 cm,厚度为 300~350  $\mu\text{m}$ ,电阻率为 0.1~1  $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  掺硼的 p 型 Si(100)单晶硅片。实验分两步进行:第一步采用 HF-AgNO<sub>3</sub> 腐蚀液腐蚀一定时间制备出纳米线阵列;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(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=1:3] 沸腾 10 min 将硅片清洗干净,将清洗过的硅片置于高压釜中,密封放入烘箱,合适的温度下处理一定时间然后在聚四氟乙烯内衬高压釜容器中配置适当浓度的 HF-AgNO<sub>3</sub> 腐蚀液,并用去离子水稀释。腐蚀溶液中的 HF 和 AgNO<sub>3</sub> 摩尔分数分别为 5 mol/L 和 0.02 mol/L,溶液在反应釜的填满度为 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。获得样品后,首先采用王水 [V(HCl):(HNO<sub>3</sub>)=3:1] 加热煮沸去除样品中残存的金属包覆物及银颗粒,然后在 10% HF 的溶液中泡 10 s 去除自然氧化物,用去离子水冲洗,N<sub>2</sub> 吹干后放入 NaOH 与

异丙醇(IPA)的混合碱性溶液 [ $w(\text{NaOH})=10\%$ ,  $w(\text{IPA})=10\%$ ] 中浸泡不同时间,对束状纳米线阵列进行修饰。利用扫描电子显微镜(SEM)(JSM-6510)对样品进行形貌分析,利用北京赛凡公司研制的太阳能测试系统附件积分球进行光谱分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米线形貌分析

图 1 是常规无电极金属催化化学腐蚀法制备出的硅纳米线阵列表面和截面扫描电镜照片。金属催化化学刻蚀制备硅纳米线阵列的形成机制是 Si 衬底在金属颗粒的催化作用下进行, Si 衬底放入含有 AgNO<sub>3</sub> 和 HF 的水溶液中,当 Ag<sup>+</sup> 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 粒子覆盖的 Si 不断被溶解,由于 Ag 粒子起催化作用, Ag 粒子随着硅的刻蚀而垂直下落,而无 Ag 粒子覆盖的 Si 保留,最终形成硅纳米线阵列<sup>[14]</sup>。从截面图 1(a) 中可以看出制备出的硅纳米线垂直于硅衬底,取向一致,纳米线高度大约 10  $\mu\text{m}$ 。从倾斜一定角度的扫描电镜图 1(b) 中可明显看出纳米线阵列由于范德瓦尔斯力而团聚成彼此分立的纳米线束,每一束内包含多根排列紧密的纳米线。作为太阳能绒面减反射层,这种束状结构不利于光的有效吸收。将所制备的纳米线阵列放入配制好的 NaOH 与 IPA 混合碱性溶液中进行修饰处理,在一定范围内调整碱溶液修饰时间,修饰时间分别为 0, 10, 30, 50, 60, 90 s。碱溶液修饰不同时间的形貌如图 2 所示。从图 2(a) 中可以明显看出,金属催化化学法制备的硅纳米线表面团聚成束状,表面团聚的束宽及束与束间的间隙均在 5  $\mu\text{m}$  左右。图 2(b) 是纳米线阵列在碱溶液中浸泡 10 s 的扫描图,从图 2(b) 中可以看出,束宽及束间间隙在 3  $\mu\text{m}$  左右。增加碱液修饰时间为 30 s 时如图 2(c) 所示,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。继续增加碱溶液修饰时间为 50 s 和 60 s 时,形貌如图 2(d) 和图 2(e) 所示,从形貌图上可以明显看出硅纳米线消失,出现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 50 s 以后纳米线被腐蚀尽,留下一些较大的微米级别的阵列,并且顶部呈锥形。将碱溶液修饰时间增长到 90 s 时如图 2(f) 所示,纳米线及微米级别的锥形结构全部消失,表面呈现分布不均的凹坑状结构。

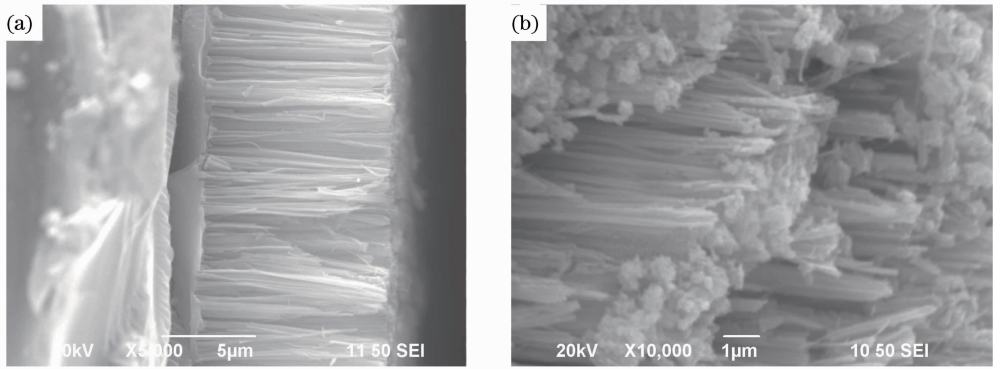


图1 硅纳米线 SEM 图。(a) 截面图；(b) 倾斜 45° 表面形貌

Fig.1 SEM images of the silicon nanowires. (a) Image of cross-section; (b) top view image of the tilted-45°

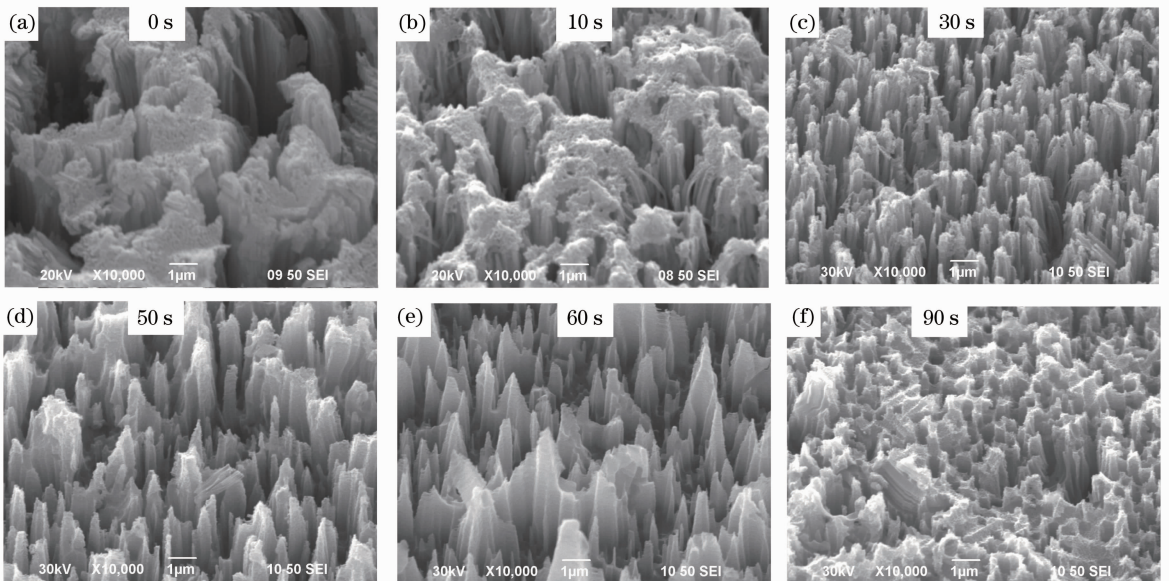


图2 在碱性腐蚀液中浸泡不同时间下的 SEM 图

Fig.2 SEM images of samples dipped in the alkali solution for different times

### 3.2 反射光谱分析

从图2可以明显看出经金属催化法制备的硅纳米线阵列呈束状,经NaOH与IPA混合碱性腐蚀液修饰,图3显示了碱溶液修饰后的纳米线阵列与原始硅纳米线阵列的反射率与波长的关系曲线。从图3中可以看出,所制备原始硅纳米线阵列作为绒面结构,在短波长波段,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,但在长波波段反射率明显升高。原因是由于范德瓦尔斯力的存在,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10%以下。对于太阳能电池而言,只需测量自然光波长400~1000 nm内的反射率即可,图3(b)是碱溶液修饰30 s和50 s在400~1000 nm波段的反射谱,从图3(b)中可以看出碱溶液修饰时间为30 s时的综合反射率低于4%,碱液修饰后明显降低光谱反射率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,提高了吸收率,起到了良好的陷光作用。图3表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。

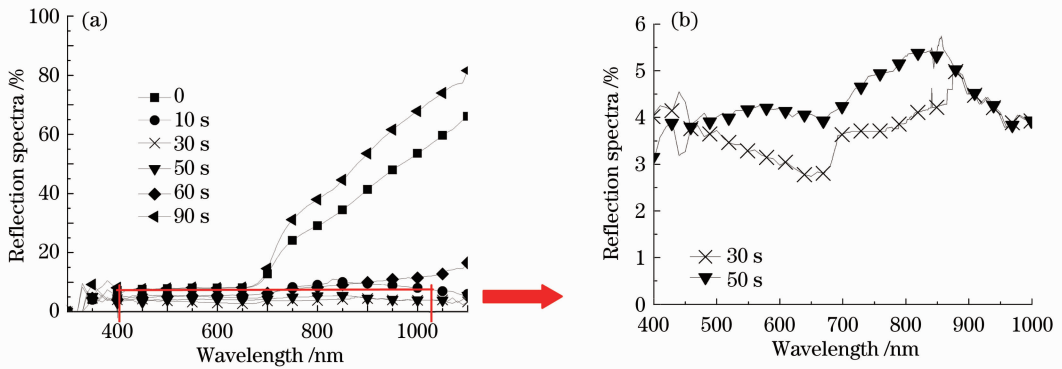


图 3 碱溶液修饰后硅纳米线阵列的反射谱。(a) 300~1100 nm; (b) 400~1000 nm

Fig. 3 Reflection spectra of silicon nanowires array dipped in alkali solution for different times. (a) 300~1100 nm; (b) 400~1000 nm

### 3.3 碱溶液修饰硅纳米线阵列的分散机制

单晶 Si 绒面是利用碱性溶液的各向异性腐蚀, 在单晶 Si 的(100)面腐蚀出类似金字塔结构的绒面, 各向异性腐蚀则是指硅的不同晶向具有不同的腐蚀速率, 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<sup>[15,16]</sup>。用金属化学催化法在 Si(100)单晶基底制备的硅纳米线阵列是自上而下腐蚀而成, 纳米线阵列的 XRD 衍射图谱如图 4 所示, 可以看出纳米线阵列是(100)取向的单晶结构, 与硅基底晶向相同。基于单晶硅在碱性腐蚀液中具有各向异性的腐蚀特性, 将制备好的束状纳米线阵列放在碱性腐蚀液中进行修饰处理, 从扫描图 2 可以看出, 单根硅纳米线在碱液中被各向异性腐蚀并且顶部出现削角现象, 具体腐蚀过程示意图如图 5(a) 所示。由于 Si(100)基底在碱性溶液中(110)面和(100)面等晶向腐蚀速率较(111)面腐蚀速率快, 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腐蚀掉, 出现削角腐蚀, 使每根纳米线顶部锥形化, 形成过程示意图如图 5(b) 所示。随着削角腐

蚀的进行, 由于单根纳米线顶部腐蚀较快, 而底部腐蚀较慢, 单根线逐渐形成如金字塔结构这样的稳定结构, 由于范德瓦尔斯力是较小的分子力, 即团聚力较小, 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。

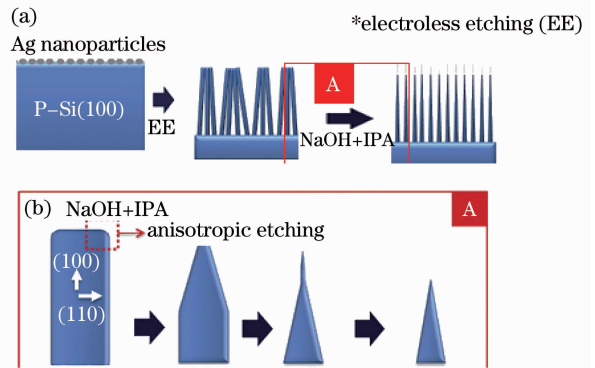


图 5 束状纳米线阵列分散过程示意图。(a) 硅纳米线阵列形成过程; (b) 单根纳米线锥形化过程

Fig. 5 Schematic of the bunched silicon nanowire array scattered procedures. (a) Forming process of silicon nanowire array; (b) forming process of tapered silicon nanowire

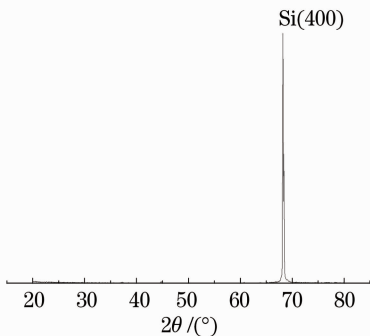


图 4 硅纳米线阵列的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectrum of the silicon nanowire array

## 4 结 论

本文提出用碱溶液修饰硅纳米线阵列制作绒面的方法, 首先采用金属催化化学刻蚀法制备出取向一致、排列整齐的硅纳米线阵列, 然后采用碱溶液对束状纳米线阵列进行修饰处理, 使束状纳米线阵列分散为均匀纳米结构。通过测量碱溶液修饰不同时间下纳米线阵列的形貌图和反射光谱, 实验发现碱溶液修饰的阵列表面分布均匀, 入射光的综合反射率低于 4%, 表明纳米线阵列经碱溶液修饰后作为

电池的绒面,有效降低了入射光的反射率,从而提高太阳光的吸收率。对碱溶液修饰纳米线阵列的分散机制进行了初步探讨和分析,这个结果为硅纳米线阵列的优化制备和应用提供了参考。

### 参 考 文 献

- 1 C. K. Chan, H. L. Peng *et al.*. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(1): 31~35
- 2 S. W. Boettcher, J. M. Spurgeon, M. C. Putnam *et al.*. Energy-conversion properties of vapor-liquid-solid-grown silicon wire-array photocathodes [J]. *Science*, 2010, **327** (5962): 185~187
- 3 E. C. Garnett, P. D. Yang. Silicon nanowire radial p-n junction solar cells[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(29): 9224~9225
- 4 L. Hu, G. Chen. Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications[J]. *Nano Lett.*, 2007, **7**(11): 3249~3252
- 5 O. L. Muskens, J. G. Rivas, R. E. Algra *et al.*. Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications [J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**(9): 2638~2642
- 6 E. Garnett, P. D. Yang. Light trapping in silicon nanowire solar cells[J]. *Nano Lett.*, 2010, **10**(3): 1082~1087
- 7 K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao *et al.*. Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(16): 1164~1167
- 8 K. Peng, Y. Xu, Y. Wu *et al.*. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications[J]. *Small*, 2005, **1**(11): 1062~1067
- 9 K. Peng, X. Wang, X. Wu *et al.*. Platinum nanoparticle decorated silicon nanowires for efficient solar energy conversion [J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**(11): 3704~3709
- 10 Z. Zhou, J. Zhou, X. W. Sun *et al.*. Design of an irregularly shaped DBR for thin film solar cells[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0731002  
周 舟,周 健,孙晓玮等. 薄膜太阳能电池异型布拉格背反射结构设计制作[J]. *光学学报*, 2011, **31**(7): 0731002
- 11 X. C. Xiong, Q. Xie, W. J. Yan. Study on relation between thickness of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> thin film and solar photon wavelength[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(5): 0531004  
熊锡成,谢 泉,闫万珺.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜的厚度与光子波长的关系研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(5): 0531004
- 12 Yiming Bai, Han Zhang, Jun Wang *et al.*. Enhancement of light trapping in thin-film solar cells through Ag [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(3): 032901
- 13 吴文娟,张 松,韩培育等. 快速制备单晶 Si 片绒面的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2011, **40**(2): 352~358
- 14 Hui Fang, Yin Wu, Jiahao Zhao *et al.*. Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays[J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(15): 3768~3774
- 15 A. Merlos, M. C. Acero, M. H. Bao *et al.*. A study of the undercutting characteristics in the TMAH-IPA system [J]. *Micromech. Microeng.*, 1992, **2**(3): 181~183
- 16 C. R. Tellier, A. R. Charbonnieras. Characterization of the anisotropic chemical attack of (hhl) silicon plates in TMAH 25% solution: micromachining and adequacy of the dissolution slowness surface[J]. *Sensors and Actuators A*, 2003, **105**(1): 62~75

栏目编辑: 韩 峰