

摘 要

近几年经济和人口的迅速增长一方面加剧了常规能源的短缺,另一方面也带来了环境保护的压力,因此,太阳能电池光伏发电日益受到重视。然而,和传统发电方式相比,太阳能电池光伏发电成本仍然非常高。这其中硅片本身的成本占了相当大的比重,而且想进一步地降低硅片厚度已经非常困难。最有效的解决办法就是采取由原料直接到太阳能电池的工艺方法,也就是采用薄膜太阳能电池技术。硅基薄膜太阳能电池具有原料储量丰富,技术成熟,光电性能稳定等优点,因而成为当前研究的热点。目前,非晶硅薄膜太阳能电池虽然成本较低,但其存在光致衰退效应的问题;多晶硅薄膜太阳能电池不但具有晶体硅太阳能电池性能高的优点,而且没有光致衰退效应,其面临的主要问题是效率较低,而要提高效率主要通过改进多晶硅薄膜的质量。薄膜层转移工艺可以说为发展高效晶硅薄膜太阳能电池开辟了一条新道路。薄膜层转移工艺主要通过多孔硅材料。基于此,本文本着制备高效硅基薄膜太阳能电池的目的,对多孔硅层转移技术的材料制备、性能及器件制备工艺等进行了深入的研究。

本文通过电化学腐蚀(阳极氧化)的方法分别制备了不同孔隙率的多孔硅样品,通过原子力显微镜和扫描电镜等对多孔硅材料的一些基本性能作了深入探讨,讨论分析了多孔硅的形成机理,系统研究了阳极氧化条件对多孔硅微结构、性能和表面形貌等的影响,主要包括:多孔硅膜层表面以及断面形貌的分析、多孔硅层的化学组成成分分析、腐蚀电流密度和腐蚀时间对多孔硅孔隙率和多孔硅层厚度的影响等。通过实验发现:多孔硅层孔洞分布均匀,孔径尺寸在 50nm 范围内;多孔硅的孔隙率和厚度都有随着腐蚀电流密度的增大和腐蚀时间的延长先增加后降低的趋势。研究结果为多孔硅衬底上材料的生长以及光电性能的研究提供了良好的实验依据。为了进一步对多孔硅的微结构进行研究,本文选择氧化锌对多孔硅表面进行修饰,分别采用磁控溅射法和溶胶-凝胶法在多孔硅衬底的表面制备了一层纳米氧化锌薄膜。X 射线衍射(XRD)结果表明,两种方法制备的氧化锌薄膜均属于六角纤锌矿结构,并都具有(002)高度择优取向。光致发光谱(PL)分析还发现,多孔硅与氧化锌复合后,分别在 380 nm(紫外)、510nm(绿光)和 750nm(红光)处具有强烈的光致发光现象。通过比较原生多孔硅与多孔硅/氧化锌复合后的荧光光谱的差异,并结合其表面形貌的变化,本文探讨了多孔硅的发光机制和其特殊结构对提高氧化锌的结晶性能的作用机制。

本文采用碱溶液各向异性腐蚀的方法在单晶硅表面制备了金字塔绒面,制备的硅片样品绒面反射率为 11.7%。随后通过两步电化学腐蚀的方法分别在镜面单晶硅片和制绒后的单晶硅片上腐蚀了双层结构的多孔硅衬底,上层多孔硅的孔隙率低于 20%,下层多孔硅的孔隙率大于 50%。将两种双层多孔硅样品在 H_2 保护下高温 1050℃退火 30min,使得多孔硅表面的小孔发生闭合后恢复为准单晶结构。这种准单晶结构是外延硅膜理想的籽晶层。外延晶硅膜质量的好坏

主要取决于多孔硅上层的小孔层经过退火工艺后的闭合情况。为了研究多孔硅在高温退火过程中的形貌和结构变化,本文借用传统的晶体生长中的均匀形核理论对多孔硅在高温退火过程中存在的临界半径值进行定性分析,并从热力学角度对多孔硅在高温退火过程中结构变化的微观机制进行描述。实验和理论分析的结果均表明,在高温退火过程中,多孔硅存在一个临界半径值,当孔径初始值大于此临界值时,孔会进一步扩展,而当孔径初始值小于此临界值时,则会发生收缩,直至闭合。

本文采用低压化学气相沉积的方法分别在退火后的镜面和织构化的双层多孔硅衬底上进行晶硅薄膜的外延。通过扫描电镜、XRD 和拉曼谱等,对低压化学气相沉积(LPCVD)在双层多孔硅上沉积晶硅薄膜的结晶质量做了系统研究。分析了不同衬底、不同沉积温度等工艺参数对晶硅薄膜结晶性能的影响,优化了外延条件,为后续太阳能电池器件的制备提供了基础。从扫描电镜图片可以看出,外延薄膜厚度约为 $6\mu\text{m}$,并且很好地复制了织构化多孔硅衬底的金字塔形貌;XRD 的测试结果表明,外延的晶硅薄膜具有高度的择优取向,拉曼光谱表明其结晶性能接近单晶硅。这说明多孔硅表面经过退火处理后恢复为准单晶层,对硅薄膜的外延具有很好的诱导作用。

本文通过多孔硅层转移技术成功地制备出了固定在普通玻璃衬底上的晶硅薄膜太阳能电池器件。电池的总厚度约为 $20\mu\text{m}$ 。电极的制备是通过磁控溅射法分别在电池的正面沉积一层 ITO 作前电极,在电池的背面沉积一层 ITO+Ag 作背电极。太阳能电池的 I-V 特性在 25°C 、AM1.5 和 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 条件下测量。结果表明,电池在表面未做织构的情况下,效率达到了 8.74%。

关键词: 多孔硅, 退火, LPCVD, 层转移工艺, 太阳能电池

Abstract

Over years, with the growing shortage of conventional energy resources and environmental pressure, solar photovoltaics have received much attention. However, the high cost of high-quality Si material and hence the high cost of solar modules restricts the widespread use of photovoltaics in day-to-day life. The starting Si substrates account for a large proportion of the total manufacturing cost, and the further reduction of the cost of Si wafer is difficult. Therefore, the developments of thin film solar cell technologies are required, which has the advantages of abundant raw materials, mature technology, and stable performance. At present, the amorphous silicon thin film solar cells have cost advantage, but there are issues such as "Staebler-Wronski Effect". Polycrystalline silicon thin film solar cells not only have high-efficiency, but also no light-induced degradation effect. However, lower efficiency is its major problem now. In such cases layer transfer processes is a promising and successful way of fabricating cost-effective monocrystalline silicon devices. Layer transfer process is mainly through porous silicon technology. The article emphasizes the fabrication technology of polycrystalline thin film solar cells by layer transfer process.

First of all, porous silicon samples with different porosity were prepared by electrochemical method. The formation mechanism and the effects of the anodization conditions on the porous silicon microstructure and properties were studied by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscope (SEM), including: the surface and cross section morphologies analysis, the chemical composition analysis of porous silicon layers, the effects of anodization current density and etching time on porosity and thickness of porous silicon layer. It was found that pore distribution was uniform and pore size was in 50 nm range; the porosity and thickness of the porous silicon layers increased first then decreased with the current density and the etching time increase. These results provide good basis for epitaxial on porous silicon substrate. To further study the luminescent properties of porous silicon, zinc oxide nanoparticles were used to modify porous silicon by spin coating and magnetron sputtering, respectively. The samples were observed by metallographic microscope, SEM, XRD, and the photoluminescence (PL) spectra were measured by PL spectrometer. It has been found that the ZnO thin films have a polycrystalline hexagonal wurtzite structure with highly

preferred orientation along c-axis. The results of the luminescent measurements indicated that the ZnO/PS nanocomposites show three new peaks at about 380 nm, 510 nm and 750 nm, which were different from PS. The mechanism of the photoluminescence was studied.

In this paper alkaline solution was applied to texture monocrystalline silicon. Uniform pyramids were formed in the wafer of monocrystalline silicon. The reflectance results show that the reflectance of the silicon wafer decreases from 24.7 % to 11.7 % after texturing. Double layer porous silicon (DLPS) was then typically formed on the pre-textured silicon wafer using two different current densities. DLPS on planar silicon wafers was also prepared. The porosity of the top low-porosity layer is in the range of 10-20% and the porosity of the below high-porosity layer is in the range of 50-70%. The samples were annealed in hydrogen atmosphere at 1050 °C for 30 min. After the annealing, the upper low porous layer resulted in a monocrystalline surface, the so-called quasi monocrystalline silicon (QMS) layer that served as a perfect seed layer in the subsequent epitaxy process, and the high porous layer yielded large cavities and thus transformed into a mechanically weak layer. The structural properties and evolution after thermal annealing of the DLPS were investigated by ANSYS, a general-purpose finite element computer program. The mechanism of pore size changes were analyzed according to nucleation theory, and its microscopic mechanism were discussed from the thermodynamic point of view. Experimental and theoretical results confirmed the existence of a critical radius above which the pore size increases and below which the pore size decreases during high temperature annealing.

In this study, silicon thin films were deposited by LPCVD on planar and textured DLPS substrate, respectively. The crystalline qualities of the deposited silicon thin films were studied by SEM, XRD and Raman spectrometry. The effects of different substrates and different deposition temperature on crystalline properties of the deposited silicon thin films were analysed, which optimizing the deposition conditions for subsequent solar cell devices preparation. From the SEM images it can be seen that the thickness of the deposited silicon thin film is about 6 μ m, which is a good copy of the pyramid shape surface of porous silicon substrate. XRD test results show that the epitaxial silicon thin films are highly oriented. Raman spectra show that the crystalline qualities of the deposited silicon thin films are similar to the monocrystalline silicon. All these show that the porous silicon surface restored into quasi-monocrystalline porous silicon layers after annealing, which has a good induction for epitaxial silicon thin film.

Polycrystalline silicon thin film solar cells were successfully prepared on glass substrates by porous silicon layer transfer technology. The total thickness of the solar cell is about 20 μ m. ITO thin

films were deposited by magnetron sputtering for front electrode of the solar cells. ITO+Ag composite films were used as the back electrode of the solar cells. The efficiency of 8.74% ($J_{sc} = 28.34 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 460\text{mV}$, $FF = 0.6713$) has been obtained in the solar cell without texture.

Keywords: porous silicon, annealing, LPCVD, layer transfer technology, solar cell

图表清单

图清单:

图 1.1 全球太阳能电池产量走势	2
图 1.2 新南威尔士大学的 PERL 太阳能电池结构示意图	3
图 1.3 多孔硅的微结构	8
图 1.4 阳极氧化法制备多孔硅示意图	9
图 1.5 层转移工艺的分类	12
图 1.6 PSI 工艺制备太阳能电池流程图	13
图 1.7 PSI 工艺中在织构化衬底上采用 IAD 技术沉积的硅膜的表面 SEM 图	14
图 1.8 PSI 工艺法制备的三种电池结构	14
图 1.9 QMS 工艺制备太阳能电池流程图	15
图 1.10 直径 150mm 的柔性衬底上的单晶硅薄膜	16
图 1.11 通过电化学腐蚀法剥离下来的自支撑多孔硅薄膜	17
图 1.12 自支撑的多孔硅薄膜	18
图 2.1 IT6123 型高速高精度可编程电源	22
图 2.2 阳极氧化装置	23
图 2.3 KW-4A 型旋涂机	24
图 2.4 低压化学气相沉积 (LPCVD) 反应装置示意图	25
图 2.5 原子的间隙运动及其势能曲线	26
图 2.6 原子的替位运动及其势能曲线	27
图 2.7 扩散炉	28
图 2.8 扩散系统示意图	28
图 2.9 瑞利散射和拉曼散射的能级示意图	32
图 2.10 四探针测试仪原理图	33
图 2.11 原子力显微镜 (AFM) 系统结构	36
图 2.12 太阳能电池的电流-电压特性曲线	37
图 2.13 太阳的光谱分布	38
图 2.14 太阳光投射到地球表面的示意图	39
图 3.1 多孔硅表面 (a) 和断面 (b) 的 SEM 图	42
图 3.2 不同条件下制备的多孔硅的 AFM 表面	43

图 3.3 不同条件下制备的多孔硅 AFM 表面.....	43
图 3.4 不同条件下制备的多孔硅的 FTIR 图谱.....	45
图 3.5 多孔硅孔隙率与腐蚀电流密度的关系	47
图 3.6 多孔硅厚度与腐蚀电流密度的关系	48
图 3.7 多孔硅孔隙率与腐蚀时间的关系	49
图 3.8 多孔硅膜层的厚度与腐蚀时间的关系	50
图 3.9 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的工艺流程.....	52
图 3.10 氧化锌薄膜的 XRD 图.....	54
图 3.11 多孔硅/氧化锌纳米复合结构的 SEM 剖面图	55
图 3.12 室温下磁控溅射纳米氧化锌薄膜退火前后的金相照片	55
图 3.13 磁控溅射氧化锌薄膜的 XRD 图.....	56
图 3.14 ZnO/PS 纳米复合结构的 PL 谱.....	57
图 4.1 孔隙率为 20% 的单层多孔硅层的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图	58
图 4.2 孔隙率为 50% 的单层多孔硅层的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图	59
图 4.3 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 样品的拉曼谱	60
图 4.4 孔隙率为 20% 的多孔硅层高温退火后的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图	61
图 4.5 孔隙率为 50% 的多孔硅层高温退火后的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图	61
图 4.6 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 多孔硅样品高温退火后与单晶硅衬底 (c) 的拉曼谱	62
图 4.7 多孔硅在退火过程中的结构变化	63
图 4.8 孔洞形成后系统自由能的变化与半径的关系	64
图 4.9 孔径缩小时的空位浓度分布	66
图 4.10 孔径扩大时的空位浓度分布	66
图 5.1 结构化硅片的断面扫描电镜图片	69
图 5.2 原始单晶硅片、去除损伤层后的硅片以及制绒后的硅片表面反射率.....	70
图 5.3 双层多孔硅层的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图	70
图 5.4 双层多孔硅层高温退火后的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图	71
图 5.5 双层多孔硅衬底表面和剖面 SEM 图	72
图 5.6 双层多孔硅衬底退火后的表面 SEM 照片	72
图 5.7 外延硅薄膜的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 照片, 外延温度为 1100 度.....	73
图 5.8 外延硅薄膜的生长模式	74
图 5.9 结构化双层多孔硅外延硅薄膜的表面和剖面 SEM 照片	74
图 5.10 石英衬底上不同温度条件下沉积硅薄膜的 XRD 图谱	75
图 5.11 未结构化双层多孔硅衬底上外延硅薄膜的 XRD 图谱	76

图 5.12 单晶硅衬底 (c) 和织构化双层多孔硅上外延硅薄膜 (a) 及非织构化双层多孔硅上外延硅薄膜 (b) 的 Raman 谱线	77
图 5.13 不同温度条件下沉积的硅薄膜的 Raman 谱: (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃, (d) 900℃, ..	78
图 6.1 多孔硅层转移工艺流程简图	81
图 6.2 太阳能电池结构示意图	82
图 6.3 层转移工艺中剥离前和剥离后样品的表面照片: (a) 剥离后单晶硅片的表面; (b) 剥离下来的外延硅薄膜的表面; (c) 剥离并去除残余多孔硅后的单晶硅片的表面; (d) 剥离并去除残余多孔硅后的外延硅薄膜的表面; (e) 经过处理后的单晶硅片再次进行电化学腐蚀制备多孔硅后的表面。	84
图 6.4 典型的硅化学气相沉积中沉积速率与温度的关系	85
图 6.5 B_2H_6 流量与电阻率的关系	87
图 6.6 较大功率 (50W) 条件下磁控溅射上电极后样品表面	89
图 6.7 小功率 (30W) 条件下磁控溅射上电极后样品表面	89
图 6.8 不同 P ⁺ 层掺杂浓度条件下太阳能电池 I—V 曲线: (a) B_2H_6 流量为 20sccm; (b) B_2H_6 流量为 30sccm; (c) B_2H_6 流量为 40sccm。	92

表清单：

表 2.1 主要设备 20

表 2.2 主要原料 20

表 2.3 表征设备 30

表 2.4 XRD 入射角度与其对应硅晶面指数 30

表 2.5 太阳光模拟器等级 40

表 3.1 多孔硅腐蚀条件及原子力显微镜分析所得数据 43

表 3.2 多孔硅腐蚀条件及原子力显微镜分析所得数据 44

表 3.3 多孔硅的红外谱中的吸收峰及相对应的组分 45

表 3.4 孔隙率和腐蚀电流大小的对应数据(腐蚀时间为 30min)..... 47

表 3.5 孔隙率和厚度与腐蚀时间长短的对应数据（腐蚀电流为 30mA） 49

表 3.6 溶胶-凝胶法制备的氧化锌薄膜 XRD 谱的相关参数..... 53

表 4.1 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 样品的拉曼谱的相关参数..... 60

表 4.2 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 多孔硅样品高退火后与单晶硅衬底(c) 的拉曼谱相关参数62

表 5.1 不同温度下 LPCVD 沉积硅薄膜的拉曼数据 78

表 6.1 射频磁控溅射 ITO+Ag 薄膜工艺参数..... 91

第一章 前言

1.1 研究背景和意义

早在 1932 年, 爱迪生就曾经预言过, 将来有一天人类主要的能源供应将会是从太阳光直接获得的能量。近几年来, 随着全世界经济和人口的持续快速增长, 一方面, 加大了对能源的需求, 引发能源危机; 另一方面, 常规能源在使用过程中会释放出大量的二氧化碳等有害气体, 导致“温室效应”等环境问题。以我国为例, 我国的能源消费约占全世界的 10% 以上, 并且, 在我国的一次能源消费中, 煤占到了约 70%, 煤燃烧会释放出大量的二氧化硫和烟尘等, 由此导致的酸雨面积已经占到了我国国土总面积的 $1/3$ ^[1]。因此, 未来人们最需要的能源应该是丰富、可靠且价格低廉的绿色能源, 也就是可再生能源。可再生能源包括太阳能、水能、风能、地热能、生物质能(如沼气)等。其中风能和风能等虽然属于可再生能源, 但其受到地理条件等的制约。只有太阳能取之不尽、用之不竭而且没有污染、不受地理环境的制约等。太阳光每小时照射到地球上的能量大约相当于地球一年所需要的总能量^[2]。太阳能可以说是人类最理想的可再生能源, 也是可利用的绿色能源之一^[3]。太阳电池是利用光电转换原理将太阳的辐射光通过半导体材料转变为电能的一种器件, 这种光电转换过程通常叫做“光生伏特效应”, 因此太阳电池又称为“光伏电池”。将多个太阳电池封装起来, 形成太阳电池组件, 再将多块太阳电池组件组合成具有一定功率的太阳电池方阵, 再加上测控装置、储能装置以及直流-交流变换装置等, 就构成了太阳电池发电系统, 也称作光伏发电系统^[4]。与其它发电方式相比, 太阳电池发电具有很多突出的优点, 比如: 它没有转动部件, 因此无振动、无噪声; 它不消耗常规能源、绿色无污染等, 而且使用过程中不需要考虑安全性问题; 太阳电池组件不受地理条件的制约; 既能够独立使用, 又能够并入电网中使用。太阳电池于 1958 年首先应用在航天器上, 随后的 10 多年中, 空间应用不断扩大, 工艺不断改进。20 世纪 70 年代初, 世界石油危机促进了新能源的开发, 太阳电池开始发展地面应用。在 70 年代末地面用太阳电池的产量已经超过空间电池, 同时, 技术不断进步, 成本大幅度下降, 光电转换效率不断提高。因此, 太阳电池行业被认为是 21 世纪的朝阳行业。20 世纪 80 年代, 世界光伏电池的产量以约 15% 的速率递增, 整个 90 年代其平均年增长率约为 20%^[5]。到了 21 世纪, 光伏产业更是得到了飞速发展, 全世界光伏市场每年以约 40% 的速率持续高速增长, 如图 1.1 所示。但目前, 太阳能光伏发电系统的发电成本较高, 成为限制其普遍应用的最大障碍。另一方面, 由于材料的选取及工艺过程中的许多因素, 目前太阳电池的光电转换效率还比较低。近年来, 随着太阳电池新材料的不断开发和新技术的不断出现, 太阳电池的光电转换效率大大提高。2007 年美国国家再生能源实验室的科学家制造出了转换效率达到 40.8% 的三结太阳电池。Delaware 大学的科学家们更是创造了 42.8% 的太阳

电池转换效率新的世界纪录^[6]，太阳电池已经越来越显示出其诱人的前景。

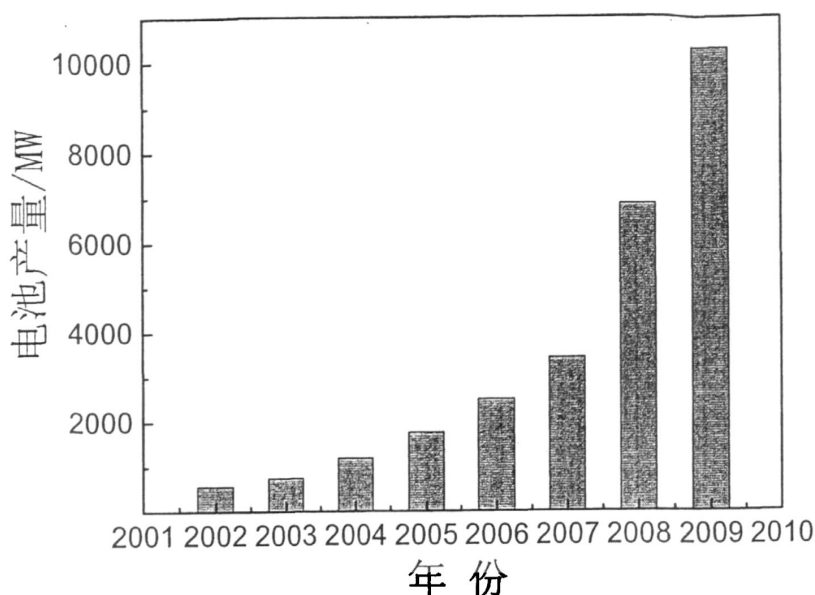


图 1.1 全球太阳电池产量走势

目前，晶体硅太阳电池因为具有工艺成熟，效率高等优点，占据市场上的主导地位。单晶硅太阳电池最大的优点是，效率较高且具有光电稳定性，使用寿命也较长。因此，在工业生产和大规模应用中长期占据主导地位，但是它的缺点也很明显，最主要的问题是硅原料消耗大，成本过高，而且，硅晶体的尺寸也很难实现大面积的器件。常规晶体硅太阳电池组件中硅片的成本占据较大的比重。硅片厚度目前常见的是 $200\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ ，目前由于制片和封装工艺等的限制，想进一步降低硅片的厚度已经非常困难。单晶硅高效太阳电池的典型代表是新南威尔士大学（UNSW）的钝化发射区太阳电池（PESC, PERC, PERL）、斯坦福大学的背面点接触太阳电池（PCC）以及德国 Fraunhofer 太阳能研究所的局域化背表面场（LBSF）太阳电池等，其中新南威尔士大学的钝化发射区太阳电池是目前报道的转化效率最高的单晶硅太阳电池，达到了 25%，其结构如图 1.2 所示。铸造多晶硅太阳电池转换效率稳定，而且性能价格比最高。目前，铸造多晶硅太阳电池已经取代直拉单晶硅成为最主要的光伏材料。但是铸造多晶硅太阳电池，其转换效率要低于直拉单晶硅太阳电池，而且，材料中的各种缺陷，例如位错、晶界、微缺陷、材料中的杂质碳和氧，以及工艺过程中玷污的过渡族金属等被认为是其转换效率较低的主要原因。因此，对于铸造多晶硅中缺陷和杂质规律的研究，以及工艺中采用合适的吸杂、钝化工艺是进一步提高铸造多晶硅太阳电池的关键。澳大利亚新南威尔士大学通过热交换法制备的多晶硅太阳电池，其转换效率达到了 18.2%^[7]。后来，通过对工艺的改进，使其电池转换效

率达到 19.8% (1cm^2), 日本京工陶瓷公司研制的面积为 $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ 的多晶硅太阳电池转换效率也达到了 17%。

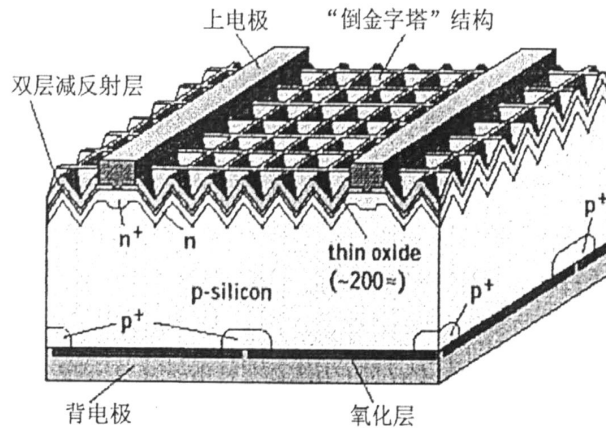


图 1.2 新南威尔士大学的 PERC 太阳电池结构示意图

为了进一步降低太阳电池的成本、提高其转换效率、扩大生产规模,最有效的方法是采用直接由原材料到太阳电池的工艺路线,而不是采用传统的由硅原料、硅锭到硅片,再到太阳电池的工艺路线,也就是发展硅薄膜太阳电池技术^[8]。在降低成本方面,与晶体太阳电池相比,薄膜太阳电池具有更大的优势:一方面是可以大大地节省昂贵的半导体材料;另一方面是薄膜电池工艺中,材料的制备和电池是同时完成的,这样就节省了许多工序;还有一方面是薄膜太阳电池的衬底采用的是陶瓷、不锈钢等廉价衬底,便于获得大面积的电池组件,同时还可以减少组件串并联带来的效率损耗^[9]。根据材料的不同,薄膜太阳电池可以分为硅薄膜型、化合物半导体薄膜型和有机薄膜型。在目前薄膜太阳电池的研发中,硅基薄膜太阳电池的研究是一个主要方向。其实从固体物理学上讲,硅材料并不是最合适的光伏材料,这主要是因为硅的带隙宽度为 1.1eV , 且是间接带隙半导体材料,其光吸收系数较低,但是硅的蕴藏量十分丰富,是地球上储量第二大元素,而且作为半导体材料,人们对硅器件研究的最多、技术最成熟。此外,晶体硅性能稳定、无毒。因此,从本世纪 70 年代中期,太阳电池开始地面用商品化以来,硅材料就作为最基本的电池材料占据着统治地位,而且相信这种状况在今后 20 年中不会发生太大的转变。非晶硅薄膜太阳电池的优点显而易见,它的制造工艺成本低、生产效率高,而且种类多、用途广泛,现在已发展成为最实用廉价的太阳电池品种之一,非晶硅科技已转化为一个大规模的产业。但其缺点也是很明显的。主要是初始转换效率较低,而且稳定性较差,效率衰减得比较厉害。想要从根本上消除光致衰退效应,是一项非常困难的任务,一些理论问题也有待进一步探索。多晶硅薄膜太阳电池是在低成本衬底上用某种方法生长单层或多层多晶硅薄膜,然后制成太阳电池。多晶硅薄膜的厚度一般只有十几到几十微米,因此大大节省了材料。多晶硅薄膜太阳电池可以说集非晶硅薄膜和晶体硅太阳电池的优点于一身,既可以像非晶硅薄膜一样对

太阳光进行有效的吸收, 而且具有与晶体硅电池一样的光电稳定性, 不存在光致衰减效应, 制作成本也远低于晶体硅, 因此被认为是高效率 and 低能耗的理想光伏器件^[10]。多晶硅薄膜太阳能电池技术有希望使太阳能电池组件的成本进一步大幅度的降低, 从而使得光伏发电的成本可以与常规能源相竞争^[11]。以前, 人们认为太阳能电池用硅薄膜的理想厚度为 $20\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$, 但现在, 随着对硅太阳能电池认识的深入, 人们认识到, 即使是厚度仅为 $1\mu\text{m}$ 的硅薄膜, 也有可能制备出转换效率超过 24% 的太阳能电池^[12]。多晶硅薄膜太阳能电池就是采用某种生长方法在低成本的衬底材料上生长晶体硅薄膜, 用作太阳能电池的活性层, 这样不仅保持了晶体硅太阳能电池的高性能和光电稳定性, 而且大大地节约了硅材料的使用量, 这样将有利于降低电池的成本。利用晶体硅薄膜制备太阳能电池的基本要求为: ①晶体硅薄膜的厚度大约在 $5\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 之间; ②晶体硅薄膜的宽度至少为厚度的一倍; ③增强对光子的吸收; ④少数载流子扩散长度应至少是厚度的一倍; ⑤良好的背电极; ⑥衬底要具有一定的机械支撑力; ⑦良好的晶粒间界; ⑧背表面要进行钝化。多晶硅薄膜太阳能电池与单晶硅太阳能电池相比, 其所使用的硅材料较少, 而且没有光致衰减问题, 此外, 多晶硅薄膜可以制备在廉价衬底上, 因此与单晶硅太阳能电池相比, 其成本要低的多。日本的三菱公司在 SiO_2 衬底上制备的多晶硅薄膜太阳能电池, 其转换效率已高达 16.5%^[13]。我国中山大学太阳能系统研究所在国家 863 项目的资助下, 率先在国内开展了以颗粒硅带为衬底制备多晶硅薄膜太阳能电池的研究工作, 制备出的小面积多晶硅薄膜太阳能电池的转换效率达到 7.4%^[14]。

目前, 制备多晶硅薄膜的工艺方法主要有: ①半导体液相外延生长法 (LPE 法): 就是首先将硅熔融在母液里, 然后降低温度, 从而使硅析出成膜。该技术已广泛用于生长高质量的外延层和化合物半导体异质结构。LPE 法既可以在平面衬底上生长, 也可以在非平面衬底上生长, 能够获得结构十分完美的材料。LPE 法还可以进行掺杂, 形成 p 型和 n 型层。LPE 生长设备是通用的外延生长设备, 其生长过程中, 温度范围为 $300^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$, 生长速率一般为 $0.2\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m} / \text{min}$, 厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。外延薄膜的形貌主要取决于结晶条件, 并且可以直接获得织构化表面的外延层。②等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD): 这种方法的制备温度很底 ($100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$), 因此制备出的薄膜晶粒很小, 但已属于多晶硅薄膜。该方法是由日本的科尼卡公司在 1994 年首次提出的。PECVD 法的最大缺点就是生长速度太慢, 而且生长出的薄膜极易受损, 这些问题都有待今后进一步地研究。③等离子喷涂法 (PSM): 该方法是采用 DC-RF 混合等离子系统, 原材料为纯度 99.9999%, 粒度 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 的 p 型晶体硅粉, 制备过程中, 利用 Ar 气作为携带气体, 由 DC-RF 等离子体进行喷涂。硅粉在高温等离子体中加热熔化。熔化后的硅粒子沉积在衬底上, 衬底的温度一般保持在 1200°C , PSM 法的沉积速率大于 $10\mu\text{m} / \text{s}$ 。④化学气相沉积法 (CVD): 该方法是将衬底加热到一定的温度, 然后通以反应气体 (如 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等), 反应生成的硅原子就会沉积在衬底表面形成硅薄膜。反应的温度比较高, 通常在 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 之间。人们发现, 用 CVD 法如果直接将多晶硅薄膜沉积在非硅

衬底上,形成的晶粒一般较小,而且多晶硅薄膜中会出现大量孔隙,这样的多晶硅薄膜制备出的太阳能电池效率也必然较低。为了能够增大晶粒的尺寸,随后发展出了许多再结晶技术。再结晶技术主要有:固相晶化法(LAR)、区熔再结晶法(ZMR)和激光再结晶法(LMC)等。固相晶化法的过程是对多晶硅薄膜进行整体加热,温度必须在硅的熔化点之上。因此这种方法的主要缺点是获得的多晶硅薄膜晶粒取向不一致,而且很难形成柱状结晶。区熔再结晶法是将非晶硅薄膜整体加热到一定温度,通常是 1100°C ,再通过一个加热条对其局部进行加热,使其达到熔化状态。在加热过程中加热条在非晶硅薄膜的表面移动。区熔再结晶法的优点在于获得的多晶硅薄膜晶粒取向比较一致。激光退火法是利用激光束将非晶硅薄膜加热到高温,使其熔化结晶,得到多晶硅薄膜。在三种再结晶方法中 ZMR 法最为成功,德国的 Fraunhofer 研究所在这方面的研究处于领先水平。

多晶硅薄膜的薄膜厚度一般只有十几到几十微米,因此能大大节省硅材料。但多晶硅薄膜的晶体质量远比单晶硅要差,甚至还比不上体多晶硅,因而难以获得令人满意的电池效率,所以多晶硅薄膜的制备方便成了研究中的一个核心问题。目前,多晶硅薄膜太阳能电池的研究和产业化开发工作主要是通过以下三个途径:一是低温工艺,即制备过程中温度低于 600°C ;二是高温工艺,即整个加工工艺温度高于 600°C ;还有一种就是薄膜层转移技术。

低温工艺过程,沉积多晶硅薄膜时衬底具有较大的选择范围。普通玻璃、不锈钢等都可以选作衬底材料^[15]。由于沉积过程中温度较低,沉积的硅薄膜与衬底之间由热膨胀系数不匹配等引起的应力非常小;此外,由于低温较低,衬底中的杂质在沉积过程中也不易扩散到多晶硅薄膜中。通过低温沉积工艺,既可以先生长一层非(微)晶硅薄膜,然后通过再结晶技术使晶粒长大,也可以直接在衬底上进行沉积。在衬底上直接沉积多晶硅薄膜,也可以在衬底上低温直接沉积多晶硅薄膜,一般晶粒较小,通常还要再通过某种晶化技术,常用的有固相结晶(SPC)、金属(如铝)诱导结晶和激光诱导结晶等。激光诱导结晶速度比较快,但是它的工艺过程比较复杂而且成本较高。固相结晶法最大的缺点是耗时,这不利于产业化,且结晶后的薄膜存在较高的缺陷密度。金属诱导结晶法是利用非(微)晶硅与金属接触时,可以在远低于晶化温度下结晶^[16]这一现象。由于低温沉积速率较低,太阳能电池的厚度一般在 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,还要采取陷光措施,这些不利于产业化发展。低温沉积多晶硅薄膜的方法主要有:液相外延法(LPE)和等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)。PECVD 的沉积温度一般在 $150^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 范围,沉积速率一般为 $6\text{nm}\sim 18\text{nm}/\text{min}$ 。PECVD 法的沉积速率较低,且薄膜质量不高,因此通常用于沉积很薄且晶化要求不高的隔离层或非晶硅薄膜。即便如此,PECVD 法仍然是低温沉积多晶硅薄膜最常用的一种方法,通常情况下 PECVD 与 SPC 联合运用。运用低温生长工艺,不少科研机构取得了较好的成果。日本 Kaneka 公司的 Kenji Yamamoto 等人以织构化玻璃为衬底,通过 PECVD 法在低于 550°C 的温度下制备出了“STAR”结构的多晶硅薄膜太阳能电池,转换效率达到 10.7% ^[17]。澳大利亚的太平洋公司通过 RC-PECVD 法和二次固相晶化法在玻璃衬底上制备出了 $\text{N}^+\text{-P-P}$ 结

构的微晶硅薄膜太阳能电池，称作 CSG（玻璃上的晶硅）组件。其 5.4W 的小组件的效率达到了 8.2%；中试线 CSG 组件的平均效率也达到了 7.3%，并且 25 年不退化，当年产量 15-20MW 时，其组件成本仅为 1.64 美元/瓦^[18-19-20-21]。

高温工艺沉积多晶硅薄膜的温度一般为 800℃~1200℃，主要沉积方法是常压 CVD（APCVD）和快热 CVD（RTCVD）。高温生长的多晶硅薄膜晶粒大，薄膜质量好，生长速率快。同时，高温也意味着高能耗，而高温条件下衬底的选择也较困难。目前，所采用的耐高温衬底主要有：功能陶瓷、石墨、以及硅基材料等。大多数廉价衬底中杂质含量较高，衬底中的杂质在高温的情况下很容易向薄膜中扩散，导致活性层的电学性能降低。为了阻止这种扩散，通常首先在衬底上沉积一层氮化硅或二氧化硅的隔离层。Achim Eyer^[22]等人通过实验证明，隔离层对于阻止杂质向活性层中扩散有良好的作用。沉积在非硅衬底上的硅晶粒能常较小，且晶界密度大。如果多晶硅中的晶界活性大并且难以钝化，就会造成开路电压的降低。改善这种状况的有效方式之一就是通过再结晶法使晶粒长大。在高温工艺中，用的最普遍，工艺最成熟的晶粒增长技术是区熔再结晶（ZMR）法。ZMR 后晶粒尺寸通常可以达到几个厘米。但是区熔再结晶过程中，容易出现熔融硅鼓泡现象，为了避免这种情况，通常在区熔再结晶之前，首先在衬底上沉积一层约 2μm 的盖帽层。这层盖帽层会在沉积活性层之前通过蚀刻的方法去除。因此，ZMR 技术工艺步骤较多，为了补偿经济损失，经过区熔再结晶后的太阳能电池的效率必须增加 4%~6%^[23]才有实际意义。目前所获得的较好结果主要有：德国 Fraunhofer ISE^[15]研究所以石墨和 SiC 陶瓷材料为衬底，首先通过快热化学气相沉积（RTCVD）法生长一层 SiC 隔离层，再沉积一层硅籽晶层，然后通过 ZMR 法增大晶粒，最后沉积活性层，制备出的太阳能电池的最高效率分别为 11%和 9.3%。这种方法存在的问题是在高温条件下，衬底中的杂质会污染周围的环境气氛，引起二次污染。运用类似的工艺方法，分别以莫来石陶瓷、氮化硅陶瓷及石墨为衬底，制备出的多晶硅薄膜太阳能电池的最高效率分别为 9.4%、8.2%和 11.0%。这种工艺方法中由于所使用的非硅衬底多数都是绝缘材料，因此电池的正、负极只能做在电池的正面，这将大大增加工艺的复杂性。在所有廉价衬底中，硅基材料的最大的优点是其导电性能较好；具有与硅薄膜相同的热膨胀系数；与硅薄膜晶格匹配；孔隙度、粗糙度等问题也易于解决或控制。而且，在硅薄膜和硅衬底之间可以制备一层重掺杂层作为背表面场，这样可以有效地减少背表面复合。直接沉积在低成本硅上的活性层质量一般不高，通常需要首先在硅衬底上先制备一薄层的隔离层然后再在上面沉积活性层。该隔离层的作用主要是阻挡衬底中的杂质向活性层中扩散，此外也可以起到反射的作用，增加硅对长波段的光子的吸收。近年来，德国的 Fraunhofer 研究所以冶金级或太阳级硅粉为原料，通过高温区熔法制备出了颗粒带硅（Silicon sheet from powder），其制备工艺简单、成本较低且有利于产业化发展，因此正在成为硅薄膜太阳能电池领域新的研究热点。Fraunhofer 研究所利用 RTCVD 法在所制备的颗粒硅带衬底上制作备出了效率高达 10.4%的硅薄膜太阳能电池，即使在较低纯度的颗粒带硅衬底上制备出的硅薄膜太阳能电池效率也达到了

6%。S. Reber 等研究者^[24]以颗粒硅带 (SSP) 为衬底, 首先采用 PECVD 法沉积一层约 $2\mu\text{m}$ 厚的 SiO_2 作为隔离层, 然后在 1000°C 的条件下利用 APCVD 法沉积一层厚度约为 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的重掺杂籽晶层, 再沉积一层 SiO_2 层作为盖帽层, 最后外延活性层, 活性层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 左右。采用这种方法, 在高纯度的颗粒硅带衬底上制备得到的多晶硅薄膜太阳能电池的最高效率为 11.2%。若是以低品质的 SSP 为衬底, 则电池效率为 8.6%。日本的三菱公司用同样方法在 SiO_2 衬底上制备的多晶硅薄膜太阳能电池的转换效率达到了 16.5%。我国的北京太阳能研究所在这一研究领域也做了许多的工作, 并取得了一定的成果, 他们在覆盖 SiO_2 的重掺杂的 P 型单晶硅衬底上制备出的多晶硅薄膜太阳能电池其转换效率达到了 10.21%。

薄膜层转移技术为可以说为制备高效晶硅薄膜太阳能电池提供了一条崭新的道路。所谓薄膜层转移技术是指首先在单晶硅衬底上沉积硅薄膜并制备太阳电池, 然后将制备好的电池从原始的单晶硅衬底上剥离下来并附着在廉价衬底上, 从而实现单晶硅衬底的重复使用。层转移技术用于太阳电池是由 McClelland 等人^[25]发明的, 最初是为了降低价格昂贵的 GaAs 电池的成本。利用这种 CLEFT (cleavage of lateral epitaxial films for transfer) 工艺, McClelland 等人成功地在重复使用的 GaAs 衬底上沉积了单晶 GaAs 薄膜。在随后的十几年中, 人们在 CLEFT 工艺的基础上陆续发展了多种硅膜的层转移工艺。由于利用层转移工艺, 衬底可以反复使用, 因此可以直接选用价高而质优的高纯单晶硅作为衬底, 外延后容易得到质量较高的单晶硅薄膜。这样, 由廉价衬底所带来的杂质扩散, 衬底与硅薄膜晶格及热膨胀系数等的不匹配, 以及薄膜中缺陷密度较高等问题均不复存在。而且, 由于硅材料耐高温, 可以采用沉积速率较快的高温工艺。另一方面, 活性层从原始单晶硅衬底上转移到低成本衬底上后, 便可以进行背面钝化, 制备出双面的高效太阳电池。薄膜层转移工艺最大的缺点就是这种转移过程较为复杂, 因而只有大规模的产出才能体现出它的成本优势。目前, 应用于太阳电池的硅薄膜层转移工艺可以分为两大类^[26]: 一类工艺是以多孔硅材料为基础的, 另一类工艺中则不使用多孔硅材料。不使用多孔硅材料的层转移工艺包括 Smart-cut^[27]、Ion-cut、VEST (via-hole etching for the separation of thin films)^[28]以及 Epilift^[29]等工艺。其中 Smart-cut 与 Ion-cut 工艺是以离子注入技术为基础的。VEST 工艺包括硅的氧化工艺以及区熔再结晶 (ZMR) 工艺。Epilift 工艺要通过掩膜进行液相外延。相比之下, 以多孔硅为基础的第一类层转移工艺, 操作简单, 成本低廉。

多孔硅是在单晶硅衬底上通过腐蚀方法制备出的具有海绵状疏松结构的一种硅材料, 如图 1.3 所示。它是于 1956 年由美国贝尔实验室的 Uhlir 在实验室中对硅片表面进行电化学抛光时“偶然”发现的。随后, 多孔硅便以它形成设备简单、价格便宜、具有单晶硅不可比拟的优越性迅速地发展起来。1990 年 Canham^[30]首次报道了多孔硅在室温下具有很强的光致可见光发射现象, 使人们看到了实现全硅基光电子集成的可能性, 多孔硅成为半导体领域热门的研究课题。在近十多年中, 多孔硅材料受到了人们越来越多的关注, 它的应用也越来越广泛。从单纯的基础研究拓展到实际的器件应用。自从多孔硅被注意到可以作为光伏材料以来, 世界各国的研究

者们对其光伏性能进行了深入地研究,使其在光伏方面有了广泛的应用。近年来,在多孔硅衬底上利用层转移技术制备薄膜太阳能电池的报道也日益增多,其对于提高太阳电池的效率具有重要意义。多孔硅层转移工艺(layer transfer processes)的基本思路是以单晶硅片为衬底,通过电化学腐蚀的方法制备出不同孔隙率的双层多孔硅结构,上层具有较小的孔隙率,下层具有较大的孔隙率。经过高温退火以后,双层多孔硅的结构发生了变化,孔隙率较小的上层表面孔发生闭合,恢复单晶结构,可以用来外延生长高质量的硅膜。外延生长的硅膜可以通过大孔隙率的下层结构从初始的单晶硅衬底上剥离下来,然后转移至廉价衬底上,对衬底进行一定处理后可重复使用。器件的制备既可以在剥离之前进行,也可以选择剥离之后进行。总体来说,用于太阳能电池的多孔硅层转移工艺包括以下四个步骤:双层多孔硅的制备;活性层的沉积;层转移以及器件的制备。

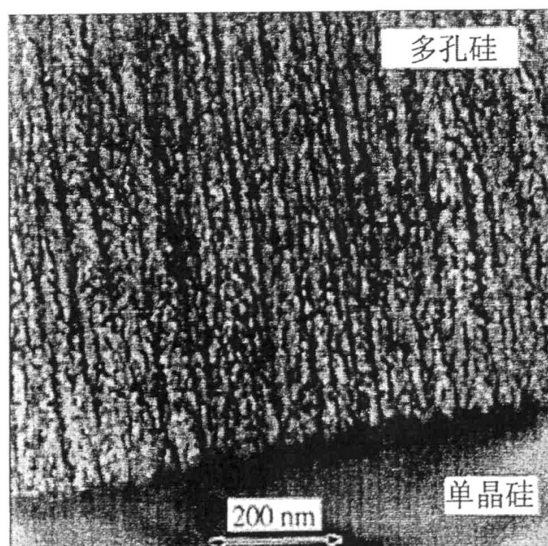


图 1.3 多孔硅的微结构

1.2 国内外研究进展

1.2.1 多孔硅材料的研究进展

(1) 多孔硅的制备方法

目前,已发展出各种各样的多孔硅制备方法,主要有:电化学腐蚀法、化学腐蚀法、光化学腐蚀法和火花放电腐蚀法。其中,电化学腐蚀法是研究得最多的一种制备多孔硅的方法,因此也是制备多孔硅最普遍和最常用的方法。如图 1.4 所示,它是单晶硅片作为阳极,铂丝或者石墨作为阴极,置于一定浓度的 HF 水溶液或乙醇溶液中,通以恒电流对硅片进行阳极氧化,这样就可以在单晶硅表面形成一层多孔硅。如果单晶硅衬底为 n 型,则阳极氧化需要在光照的条件下进行。此法的优点是工艺比较成熟,经过长期的研究,人们对电流密度、氢氟酸浓度、

腐蚀时间等制备条件以及硅片掺杂类型等对多孔硅形貌和性质的影响已经有了比较清楚的认识。缺点是用这种方法制备的多孔硅膜层机械强度较低,容易碎裂,而且发光效率不高,发光不稳定。化学腐蚀法,也叫染色法,是将单晶硅片浸入 HF 和氧化剂(如 HNO_3 、 NaNO_2 或 CrO_3) 的混合溶液中,这种方法与电化学腐蚀法相比,制备过程中不需要施加电压,在室温下就可以对硅片进行腐蚀,形成多孔硅薄膜。光化学腐蚀法,又称作锈蚀法,它是指在光照的作用下,将单晶硅片浸泡在氢氟酸的水溶液或氢氟酸的乙醇溶液中,单晶硅片就会与 HF 发生反应,在适当的条件下就可以得到具有可见光发射的多孔硅,使用的腐蚀溶液除了 HF 溶液外,还有 HF/I_2 ^[31]、 HF/FeCl_3 ^[32]等体系。火花放电法,是指在室温下的空气中或高纯氮气中,以两个硅片为电极,在其间施加高频电流脉冲,两硅片电极之间会产生火花放电,即可在硅片上形成多孔硅层。水热腐蚀法是中国科技大学陈乾旺^[33]课题组发明的一种新颖的多孔硅制备方法。脉冲腐蚀法是 R.GROVER, K.L.NARASIMHAN^[34]和我国的复旦大学应用表面物理国家重点实验室^[35]所采用的一种制备多孔硅的方法。所谓脉冲腐蚀法与阳极氧化腐蚀法最大的不同之处就是前者采用了周期性变换的脉冲电流而不是阳极氧化法中所用的直流电。近年来,有人开始研究用光刻的方法在硅片表面引入小坑,使其成为电化学腐蚀的核心,从而腐蚀出阵列化相当好的多孔硅。

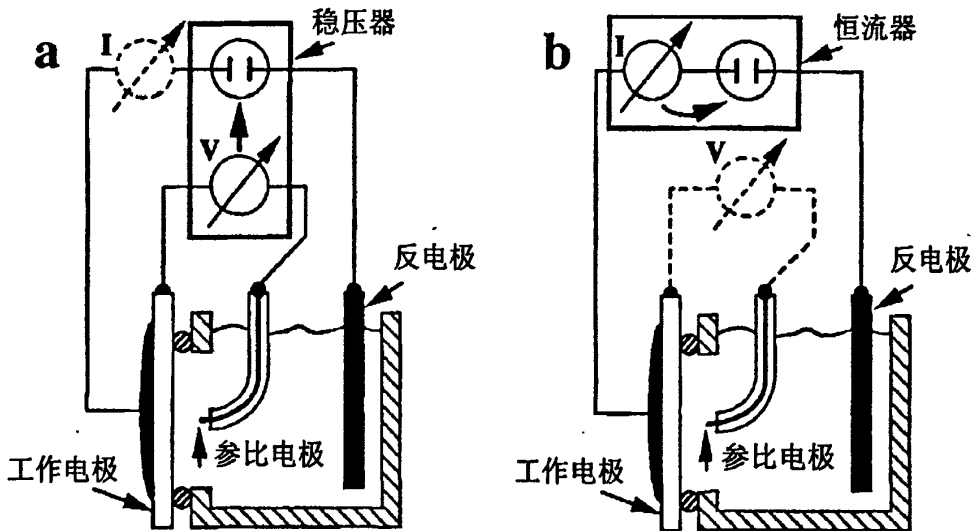


图 1.4 阳极氧化法制备多孔硅示意图

(2) 多孔硅的形成机理

人们对多孔硅的形成机理进行了大量的研究,主要有三种不同的模型用来解释电解液对单晶硅的这种腐蚀作用,即 Beale 耗尽模型^[36]、扩散限制模型^[37]和量子限制模型^[38]。其中, Beale 耗尽模型认为:在阳极氧化反应进行的初始阶段,反应并不是在整个表面同时进行的,因为在硅与电解液的界面处存在着不均匀性,从而会导致电流流动的局域性,这种电流的局域性使得硅片表

面产生了一些孔洞,而阳极氧化反应最初就是从这些孔洞开始的。Beale 耗尽模型认为硅的溶解只会发生在阳极氧化电流流过的区域。由于电解液和体硅的电阻率比孔洞间的 Si 电阻率要低得多,电流会优先从孔中的电解液流过,因此电化学腐蚀过程主要发生在孔的底端。Beale 耗尽模型还认为,硅和电解液之间是以肖特基形式接触,界面处存在一个耗尽层。随着阳极氧化反应的进行,孔壁的厚度逐渐变薄,当其厚度小于耗尽层的厚度时,孔壁中的空穴耗尽导致溶解过程停止。所谓扩散限制模型是基于随机扩散理论之上的。Witten 和 Sanders 认为,多孔硅是一种高阻材料,具有较低的空穴浓度,要想维持电化学腐蚀过程的不断进行,就必须依靠体内一个扩散长度内空穴不断产生并向 Si/HF 界面处扩散,空穴扩散到界面处就立即与界面处的硅发生反应。空穴的扩散运动是随机的,在界面凹陷处获得空穴的几率最大,孔壁获取空穴的几率较小。量子限制模型认为多孔硅的腐蚀过程是一个由于量子尺寸导致的自限制过程。

(3) 多孔硅的发光机理

多孔硅发光性质复杂,影响其发光的因素也很多,迄今为止,已建立了众多的理论模型,但目前为止还没有取得共识。在众多发光模型中,最主要的有以下几种:量子限制模型、缺陷态发光模型、氢化非晶硅模型、表面态发光模型、硅-氢键或多硅烷发光模型硅氧烯发光模型以及表面态和量子限制效应同时起作用的综合发光模型。其中量子限制模型^[30]首先是由 Canham 提出的。他认为多孔硅可见光发射来源于纳米量级的硅量子线结构。由于多孔硅的孔隙率较高,产生了独立的硅量子阱,载流子产生了量子限制效应,使硅材料的禁带宽度发生了展宽,导致其光致发光波长从红外移至可见光范围。

氢化非晶硅模型认为多孔硅的光致发光来自氧化过程中形成的氢化非晶相^[39, 40]。氢化非晶硅在可见光区有一个光致发光带。多孔硅发光峰波长的改变从氢和氧的成分变化角度来进行解释。此外,多孔硅的无序结构被认为在其发光中起到了重要作用。

单纯的多孔硅发光效率低且发光稳定性也很差,很难投入到实际应用中去,一般认为其原因是由于^[41]:多孔硅表面的化学性能不稳定,在表面上的硅和氢的连接键很弱,即很容易被破坏,从而形成悬键,悬键在发光器件中常常引起电子-空穴对的无辐射复合。无辐射复合对发光是没有贡献的,它的增多必然会引起发光效率的降低,甚至导致器件不再发光。为了提高多孔硅的发光效率和稳定性,人们采用了各种途径对多孔硅进行后处理的同时,把多孔硅与其它物质复合来提高其发光效率和稳定性。目前,用来与多孔硅进行复合的物质主要有:

- 1) 无机半导体,如: $\text{SiC}^{[42]}$, $\text{TiO}_2^{[43]}$, $\text{CdS}^{[44]}$, $\text{ZnO}^{[45]}$ 等;
- 2) 有机体系,如: $\text{PANI}^{[46]}$, $\text{PMA}^{[47]}$, 聚合物^[48]等;
- 3) 金属元素,如: $\text{Cu}^{[49]}$, $\text{Er}^{[50]}$, $\text{Mn}^{[51, 52]}$ 等。

(4) 多孔硅的研究现状

目前,对于多孔硅的研究主要集中在多孔硅的制备、微结构特征以及多孔硅的光学性能及其应用上。十几年来,多孔硅从单纯的基础研究已经拓展到了广泛的应用领域。在光电子应用

方面,多孔硅有望实现廉价高效的光电集成,如光发射二极管^[53]、光探测器^[54]、Bragg 反射镜^[55]、太阳电池等光电应用^[56-57]。近些年来,多孔硅在微电子机械系统(MEMS)领域引起了巨大关注,可以将其作为 MEMS 中的绝缘层或是牺牲层材料。在多孔硅研究初期,Imai^[58]提出的采用多孔硅路径实现 SOI 结构的 FIPOS 技术,现在已经成为超大规模集成电路的一种重要的绝缘材料。多孔硅在光伏器件上的应用早在 1982 年已有报道,已在 $P^+/\text{nc-Si}$ 电池上用电化学方法作薄多孔硅层,在 500nm~800nm 范围内反射率从原来的 37%降至 8%。随后陆续探讨了将多孔硅层用作多晶硅电池绒面的可行性。

1.2.2 非多孔硅类层转移技术的研究进展

(1) 智能剥离 (Smart-cut) 技术

剥离和脱落等现象原是离子注入时存在的缺陷,Michel Bruehl^[59]却将其化废为宝,提出了 Smart-cut 技术。其原理是利用氢离子注入在硅片中形成气泡层,将注氢片与另一支撑片在低温下键合,经适当的热处理使注氢片从气泡层完整裂开,从而实现薄膜的转移。研究发现 B、H 共注^[60, 61, 62, 63]和 Al、H 共注^[64, 65]可降低剥离温度,并提高剥离后的表面平整度,He、H 共注能有效地降低注入剂量^[66]。Smart-cut 技术使得上层硅厚度容易控制并具有较高的均匀性,热氧化法生长的 SiO_2 和键合保证了埋层的质量和均匀性。

(2) 通过预留孔腐蚀剥离 (Via hole etching for the separation of thin films, VEST)技术

1994 年 Deguchi 等人利用 VEST 层转移工艺制备出了硅薄膜太阳电池,目前这种工艺主要由日本三菱公司开发研究^[67]。该工艺结合使用 CVD 和 ZMR 技术,首先在单晶硅衬底上采用热氧化的方法生长一薄层 SiO_2 ,再通过低压化学气相沉积法在上面沉积一层 $3\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 厚的微晶硅,然后沉积一层 SiO_2 和 Si_3N_4 ,称做盖帽层,采用局部再结晶(ZMR)技术使微晶硅晶粒长大,晶向取向以(100)为主,从而作为籽晶层,再将盖帽层蚀刻掉,活性层的沉积是通过 CVD 法,沉积的厚度为 $50\mu\text{m}$,活性层表面用碱溶液腐蚀制绒,最后用湿法化学腐蚀法通过活性层上预留的小孔将薄膜从硅衬底上剥离下来。用这种工艺在 100 cm^2 ^[68]和 924 cm^2 ^[68]面积上制备的 $80\mu\text{m}$ 厚的电池的转换效率分别高达 16 %和 13 %。迄今为止未看到用该方法制备出 $50\mu\text{m}$ 以下厚度的电池。这种层转移技术的主要优点是通过在电池正面制备金字塔绒面结构获得的陷光效果较好,衬底的重复使用则是通过孔实现的。

(3) 外延剥离 (Epilift, EL) 技术

Epilift 技术是由澳大利亚国立大学 Weber 等人研究开发的^[69]。澳大利亚的堪培拉大学对这一工艺进行了发展。EL 技术是在(100)晶向的单晶硅衬底上进行的。首先在单晶硅衬底上形成一层掩盖层(如 SiO_2),然后通过光刻的方法在掩盖层上刻出网格形的图案,网格图案中线与线之间的距离大约在 $50\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 之间,光刻沿(110)的方向进行。薄膜的外延采用的是液相外延法,掩盖层的作用是阻止硅成核,从而使得硅的成核只能在网格线上形成,因此,外延

的硅薄膜大多沿(111)的方向。这样外延的硅薄膜其截面为金刚石形状。当外延的硅相互连通形成闭合的硅薄膜层时生长结束。由于下部初期生长的外延层是重掺杂，而后面生长的上部的外延层为轻掺杂，因此通过选择性蚀刻的方法，就可以将外延层从连接处蚀刻掉，而初始的单晶硅衬底以及掩盖层则可以重复使用。这种方法的最大问题就是分离下来的硅薄膜存在着孔洞。目前，通过这种技术已经成功分离出了约 $100\mu\text{m}$ 厚的硅薄膜，面积为 10cm^2 。这种技术存在的主要问题是外延的硅薄膜存在着较高的位错密度，这主要是由于硅薄膜在外延生长的过程中是沿侧向进行的，另外，氧化物掩盖层也有一定的影响。

1.2.3 多孔硅层转移技术的研究进展

近年来，利用多孔硅作为牺牲层的层转移工艺得到了广泛的注意，出现了许多层转移的新工艺。包括 ELTRAN^[70]工艺，SCLIPS (Solar Cells by Liquid phase epitaxy over Porous Silicon) 工艺^[71]，PSI (Porous Silicon) 工艺^[72]，SPS (Sintered Porous Silicon) 工艺^[73]，QMS (quasi-monocrystalline silicon) 工艺^[74]，LAST 工艺^[75]，以及最近发展出的 FMS (Freestanding Monocrystalline thin film Silicon) 工艺^[76]。在这些不同的多孔硅层转移工艺中，根据工艺步骤的区别可以分为三类，如图 1.5 所示。

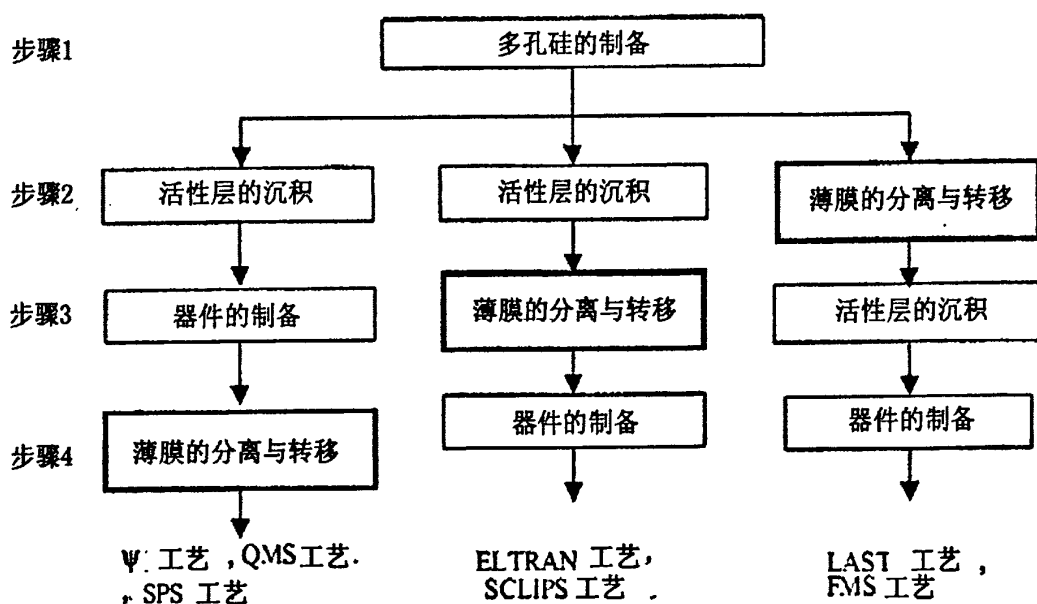


图 1.5 层转移工艺的分类

SPS 层转移工艺最早是由日本 Sony 公司的 Tayanaka 等人^[77, 78]研究开发的。这种工艺首先用改变腐蚀电流密度的方法在硅片上形成双层多孔硅结构，上层孔隙率较低，下层孔隙率较高。这样的结构一方面有利于外延层从下面大孔隙率层处与初始衬底分离，另一方面利用上面的小

孔隙率层作为籽晶层生长出结晶质量较好的外延层。再将双层多孔硅结构在氢气气氛中进行退火处理,这样做可以使多孔硅层发生重构,重构的结果是上面的小孔隙率层表面的孔发生闭合,下面的大孔隙率层则空洞进一步变大,机械强度变低,成为分离层。然后通过 CVD 法在双层多孔硅衬底上外延硅薄膜并制作电池,外延温度为 1100℃。最后将制备好的电池器件通过粘胶的方法附着在玻璃或塑料等廉价衬底上,通过机械力将电池从原始硅片初底上剥离下来。目前采用这种工艺的主要是索尼公司和德国的斯图加特大学^[83]。索尼公司用这种工艺在 4cm² 面积上制备的 12 μm 厚的电池的转换效率为 12.5%。剥离过程是通过一弱张力或超声装置使活性层与衬底分离,衬底上的多孔硅层经过蚀刻后,衬底即可再次利用^[79]。

PSI 工艺(也称 Ψ 工艺)最初是由 Brendel 在 1997 年开始使用并在德国 ZAE Bayern (Bavarian Center of Applied Energy Research) 得到了较大的发展。其转移机理和 SPS 工艺一样,如图 1.6 所示,也是利用两层孔隙率不同的多孔硅层。

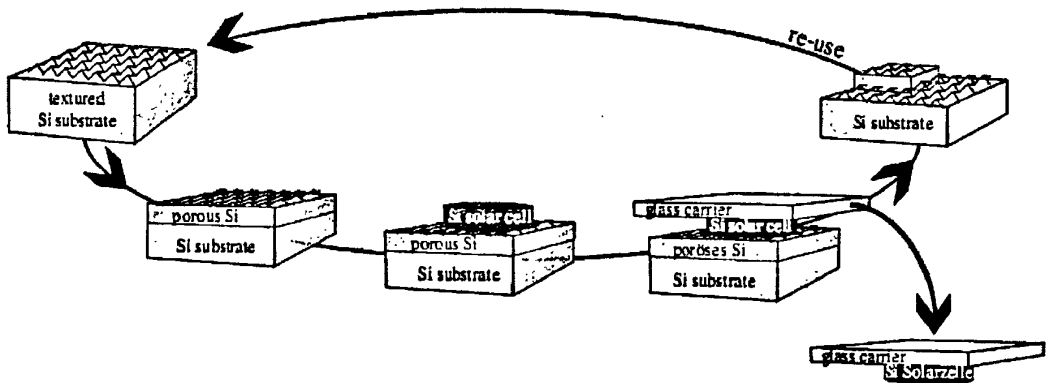


图 1.6 PSI 工艺制备太阳能电池流程图

所不同的是, PSI 工艺首次使用了结构化的硅衬底,即在外延硅薄膜之前它首先采用光刻和碱溶液腐蚀的方法在 P⁺型硅片表面结构出倒金字塔结构,其周期约为 13μm (图 1.7)。这种工艺的另一个特点是,活性层的外延分别采用了 700℃ 条件下 IAD (离子辅助沉积) 的方法和 1100℃ 条件下 CVD (化学气相沉积) 的方法。离子辅助沉积法的特点是单晶硅膜的外延可以在较低的温度下进行,在温度较低的情况下外延的硅薄膜与衬底之间的应力较小。离子辅助沉积法的沉积速度在 550℃ 条件下可以达到 0.3μm/min,但由于在 900℃ 以下沉积时,其外延过程为保角生长,因此在结构的硅片表面进行外延时,硅薄膜中存在着较大的位错密度。图 1.8 所示为该工艺方法制备的电池的基本结构。目前使用 IAD 制备的太阳能电池的最高效率为 4.4%^[80]。另外,IDA 法外延时温度较低,因此在外延之前,一般需要先先将多孔硅衬底在氧气气氛下进行热氧化,使多孔硅的结构更加稳定。CVD 方法在高温下外延为非保角生长,在结构化的表面生长的薄膜可以获得高质量的倒金字塔结构^[81]。该工艺方法制备的电池效率达到了 15.4%^[82],模

拟结果表明在理想的工艺条件下电池效率可以达到 19%。

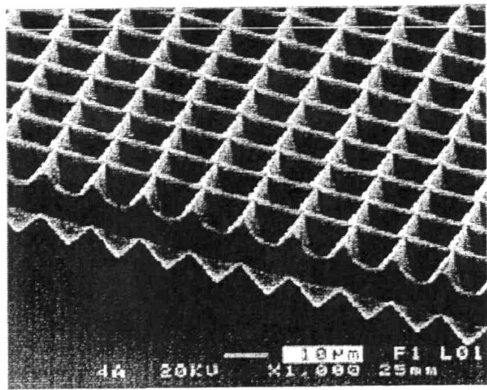


图 1.7 PSI 工艺中在织构化衬底上采用 IAD 技术沉积的硅膜的表面 SEM 图

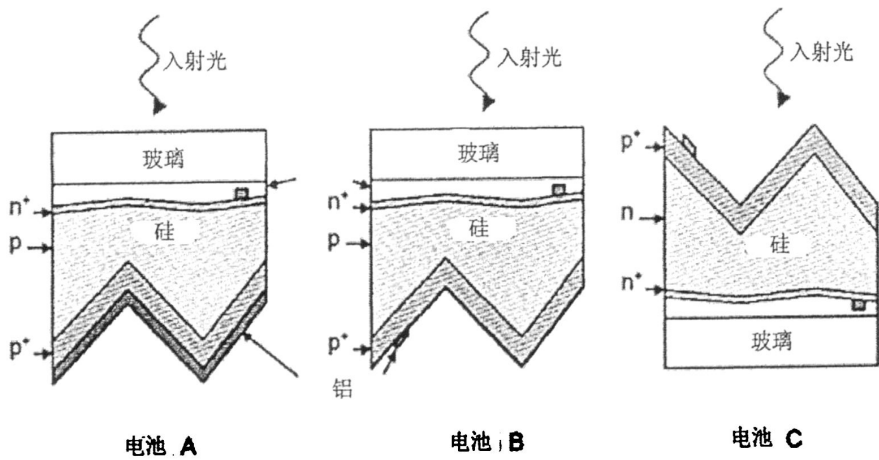


图 1.8 PSI 工艺法制备的三种电池结构

QMS 工艺是由 Bergmann 等人^[83]在 1999 年研究开发的。德国的 Stuttgart 大学对这一工艺进行了研究与发展。这一工艺过程几乎和 SPS 过程一样，如图 1.9 所示。但它没有封闭多孔硅的表面孔，因此多孔硅在高温下退火形成的再结晶层，被称作“准单晶 (QMS)”^[83]。外延层的沉积是通过 CVD 的方法使用 SiHCl_3 作气源在 1100℃ 条件下沉积在 QMS 层上。

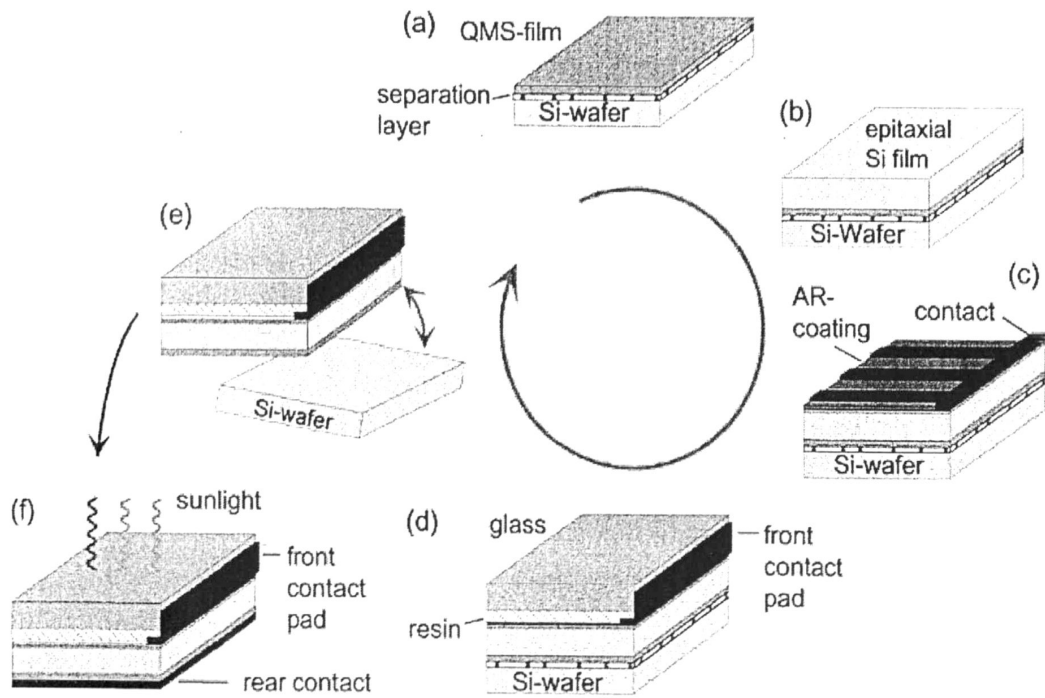


图 1.9 QMS 工艺制备太阳能电池流程图

2006 年德国的 Stuttgart 大学^[84]利用这种工艺，成功地分别在玻璃和柔性衬底上制备了直径达 150mm 的单晶硅薄膜，如图 1. 10 所示。制备的电池厚度约为 $40\mu\text{m}$ ，电池的效率分别达到了 16.6%（玻璃衬底上）和 14.6%（柔性衬底上）。值得一提的是，2008 年，Stuttgart 大学对腐蚀设备加以改进，提高了多孔硅厚度的均匀性，成功地制备出了直径约 13cm 的自支撑的外延硅薄膜，这样就避免了后续工艺中粘胶的使用，从而可以在背电极的制备过程中使用高温处理，提高电池效率。用这种方法制备的 $47.4\mu\text{m}$ 厚的电池转换效率为 12.3%， $380\mu\text{m}$ 厚的电池的效率达到了 17.7%，这也是迄今为止，层转移法制备出的自支撑硅膜太阳能电池的最高效率^[85]。2009 年，他们又利用这种工艺在柔性衬底上制备了效率超过 17% 的太阳电池^[86]。

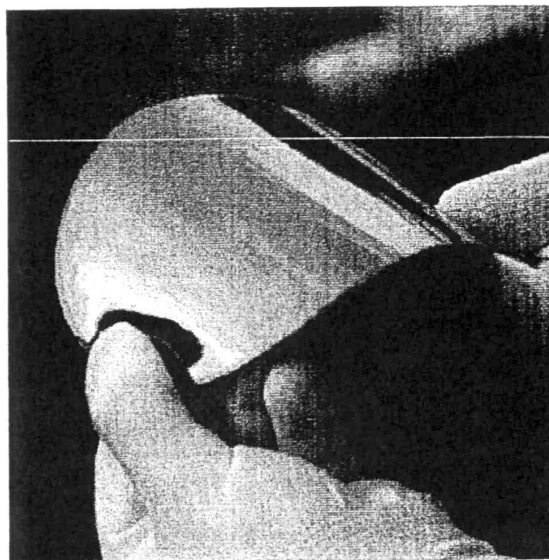


图 1.10 直径 150mm 的柔性衬底上的单晶硅薄膜

ELTRAN 工艺是 1990 年由日本佳能公司的 Yonehara 等人^[70]在 SOI 工艺的基础上研究开发的。该工艺首先在多孔硅上外延单晶硅，再将外延片和氧化硅片键合，然后用机械抛光的方法将硅衬底去除，或用楔形物插入法或水冲将其劈开，最后将残留的多孔硅去除。值得一提的是，该工艺在沉积活性层之前在 400℃ 条件下对多孔硅进行热氧化处理，这样有利于提高多孔硅层在高温过程中的稳定性。到目前为止，ELTRAN 工艺主要是用于制备 SOI 器件，尚未见有用于太阳能电池方面的报道。

SCLIPS 工艺是在 ELTRAN 工艺的基础上进行改进的结果，在此工艺中，外延层的生长不用 CVD 法而是采用液相外延 (LPE) 法^[87]。外延薄膜的生长速率可以达到 $1\mu\text{m}/\text{min}$ ，少数载流子寿命为 $10\mu\text{s}$ 。外延层与衬底的分离用喷水的方法或化学腐蚀的方法。用这种工艺在 0.2cm^2 面积上制备的 $10\mu\text{m}$ 厚的电池的转换效率为 9.5%^[87]。这种工艺的最大问题是 LPE 法难以达到太阳能电池的高产率。

LAST 工艺是由比利时的微电子研究中心 (IMEC) 研究开发的^[75]。LAST 工艺首次实现了通过电化学腐蚀法成功剥离自支撑的多孔硅薄膜^[82]。自支撑多孔硅薄膜的面积仅仅受电解槽大小的限制，可以达到 $10\text{cm}^2 \times 10\text{cm}^2$ ，如图 1.11 所示。自支撑多孔硅薄膜然后被粘附在 Al_2O_3 衬底上， Al_2O_3 衬底和自支撑多孔硅薄膜之间旋压一层氧化物作为中间层。这种结构经过高温退火后作为籽晶层用于外延。由于硅材料与 Al_2O_3 热膨胀系数的不同以及高温下氧化物层的收缩，很难得到高质量的外延层。

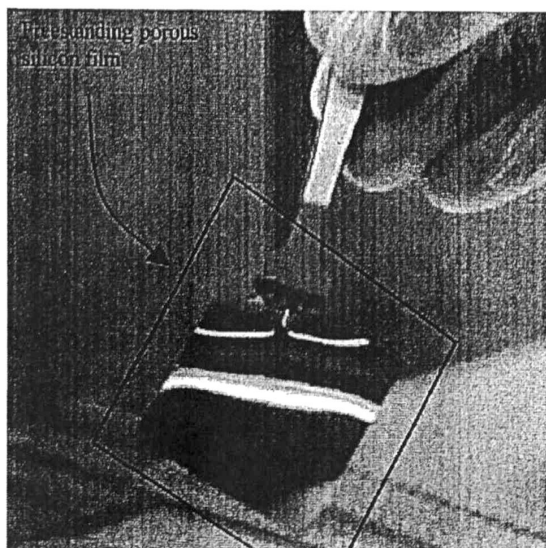


图 1.11 通过电化学腐蚀法剥离下来的自支撑多孔硅薄膜

比利时 IMEC 的 Solanki 等人^[88]研究开发的 FMS 工艺,是对 LAST 工艺的进一步优化。这种工艺和前述几种方法的最大不同点在于它是在外延之前分离多孔硅膜,自支撑的多孔硅薄膜首先并不直接粘附在衬底上,而是先放置在一个支撑衬底上,这个支撑衬底在随后的器件制备过程中,只对多孔硅薄膜起机械支撑作用。器件制备完成后,再将器件从支撑衬底上转移至玻璃衬底上。这种先分离后外延的方式大大提高了分离的成功率,可以得到几乎百分之百的大面积的多孔硅膜。采用这种方法不需要改变电化学腐蚀的条件,经过一定时间以后,多孔硅膜层就会发生自动脱落。因此,这种方法也叫做一步法^[89]。相比于需要突然增加电流的两步法而言,一步法更适用于大面积膜的可靠分离。多次分离的硅片的表面粗糙度稳定在 20nm^[88]。这种工艺的问题在于由于剥离下来的膜需要能够自支撑,因此一般分离下来的膜较厚,约为 20 μm ~30 μm ,—如图 1.12 所示。这样,在高温制备过程中无需使用耐高温的衬底和中间层,工艺更加简单。利用这种工艺,以 SiH_2Cl_2 为气源,通过 CVD 法在 1050 $^\circ\text{C}$ 条件下能够外延出高质量的薄膜。在没有采用丝网印刷技术和无陷光系统的条件下,已制备出的双面入射太阳电池的效率达到了 12%^[76]。HIT 结构的晶硅/非晶硅异质结电池效率达到了 9.6%^[90]。最近,比利时微电子研究中心又成功制备出了自支撑的多孔硅薄膜,并在 5 $\times$ 5 cm^2 面积上制备的仅 1 μm 厚的电池的转换效率为 2.6 %^[91]。

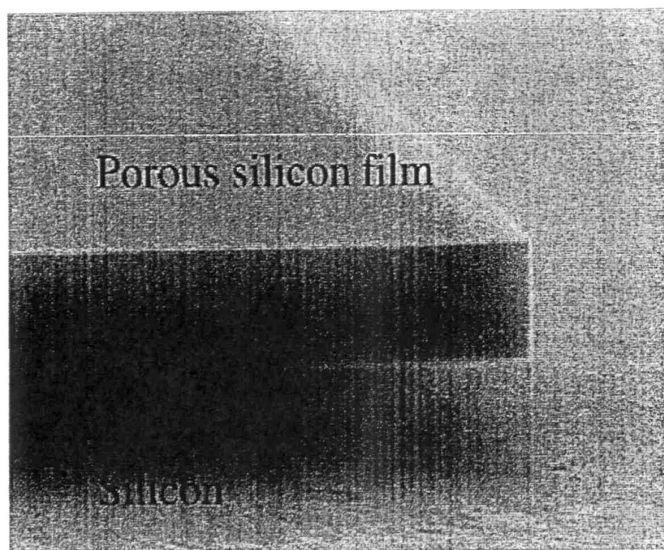


图 1.12 自支撑的多孔硅薄膜

国内关于多孔硅的研究重点在多孔硅的结构、形成机理、发光机理等方面。对多孔硅在光伏器件方面的应用研究也主要集中在将多孔硅作为太阳能电池的减反层方面。对于多孔硅层转移技术的研究，目前，我国尚处于起步阶段。

1.3 本文的主要研究工作

综上所述，层转移技术对于提高太阳能电池效率具有重要意义，是一种具有很大潜力的薄膜太阳能电池新技术。其中，利用多孔硅作为牺牲层的层转移技术是以单晶硅片为衬底，通过电化学腐蚀的方法制备出不同孔隙率的双层多孔硅结构，上层具有较小的孔隙率，下层具有较大的孔隙率。经过高温退火以后，双层多孔硅的结构发生了变化，孔隙率较小的上层表面孔发生闭合，恢复单晶结构，可以用来外延生长高质量的硅膜。外延生长的硅膜可以通过大孔隙率的下层结构从初始的单晶硅衬底上剥离下来，然后转移至廉价衬底上，对衬底进行一定处理后可重复使用。

采用多孔硅作为可以剥离并重复利用的衬底，不仅具有其它材料作牺牲层的优点，并且具有下列优越性：

- (1) 多孔硅衬底的制备技术简单、省时，而且可以在大面积的硅片上用电化学方法生长多孔硅，成本低廉；
- (2) 形成多孔硅的初始衬底是单晶硅，因此，外延后的薄膜与衬底不会存在晶格常数及热膨胀系数等的不匹配问题；
- (3) 多孔硅衬底耐高温，高温下外延的硅薄膜缺陷较少，结晶质量较高；
- (4) 多孔硅衬底经过退火处理后，表面可以恢复单晶状态，这样不仅可以沉积出高质量的薄

膜，而且可以外延出单晶硅薄膜；

(5) 在室温下，采用 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液就可以将残余的多孔硅去除。

通过以上对多孔硅层转移工艺的分析，可知此工艺在提高太阳能电池效率方面将有着广阔的发展前景。研究多孔硅的制备条件、各方面性能及其层转移工艺，不仅可改进多孔硅衬底的制备技术，改善其各方面的性能，进一步扩展其应用领域，还将对实际的器件开发起到指导作用，而且有望解决太阳能电池转换效率低的问题。因此，在充分调研国内外文献的基础上，结合专业研究方向，论文主要开展了以下几方面的研究工作：

(1) 多孔硅材料的制备，采用阳极氧化的方法，在不同的条件下制备多孔硅样品，包括单层和双层结构的多孔硅；

(2) 采用扫描电镜和原子力显微镜对多孔硅进行形貌分析，采用 FTIR 对多孔硅表面的化学成分进行分析，采用拉曼对其微观结构进行分析，讨论其形成机理；

(3) 用氧化锌对多孔硅表面进行修饰，通过旋涂法将多孔硅与纳米氧化锌进行复合，对多孔硅/氧化锌纳米复合结构性能进行研究；

(4) 模拟和分析多孔硅在高温退火过程中的形貌和结构变化；

(5) 采用低压化学气相沉积 (LPCVD) 法，在双层多孔硅衬底上高温外延硅膜，并对其结构性能进行分析；

(6) 通过多孔硅层转移工艺，采用 LPCVD 法沉积硅薄膜，制备出晶硅薄膜太阳能电池并对各参数进行优化。

第二章 材料制备、性能和结构表征技术

2.1 主要实验设备及原料

2.1.1 主要实验设备

实验中用到的主要设备及其用途见表 2.1:

表 2.1 主要设备

名称	公司	型号	用途
超声清洗机	昆山超声仪器有限公司	KQ-100E	清洗
可编程电源	台湾艾德克斯	IT6123	电化学腐蚀
真空管式炉	合肥科晶材料技术有限公司	GSL-1300X	退火
扩散炉	合肥科晶材料技术有限公司	GSL-1300X	三氯氧磷扩散
LPCVD 系统	北京泰科诺科技有限公司	LPCVD-80	薄膜沉积
磁控溅射仪	北京创维纳公司	MSIB-6000	薄膜及电极制备

2.1.1 实验原料

实验用的主要原料如表 2.2 所示:

表 2.2 主要原料

原料名称	分子式	等级或纯度	用途
单晶硅片	Si	>99.9999%	腐蚀多孔硅
石英	SiO ₂	>99.99%	衬底
载玻片			衬底
二水合醋酸锌	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	AR	氧化锌前驱体
乙二醇甲醚	CH ₂ OHCH ₂ OCH ₃	AR	溶剂
乙醇胺	C ₂ H ₇ NO	AR	稳定剂
硅烷	SiH ₄	99.999%	沉积硅薄膜
乙硼烷	B ₂ H ₆	99.999%	硅膜掺杂
三氯氧磷	POCl ₃	>99.9999%	硅膜掺杂
Ag 靶材	Ag	99.9%	溅射 Ag 薄膜
ITO 靶材	SnO ₂ :In ₂ O ₃	99.9%	溅射 ITO 薄膜

表 2.2 主要原料（续）

原料名称	分子式	等级或纯度	用途
AB 胶			粘附衬底
低温银浆	Ag		粘附电极
高纯氩气和氢气	Ar、H ₂	99.999%	保护气体
高纯氮气和氧气	N ₂ 、O ₂	99.999%	扩散用气体
氢氟酸	HF	40%	腐蚀多孔硅
双氧水	H ₂ O ₂	30%	腐蚀多孔硅
NaOH	NaOH	AR	腐蚀制绒面
乙醇	C ₂ H ₅ OH	AR	清洗硅片
丙酮	CH ₃ COCH ₃	AR	清洗硅片
盐酸	HCl	AR	清洗硅片
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	AR	清洗硅片
去离子水	H ₂ O	18.2MΩ	清洗

2.2 制备方法

2.2.1 衬底清洗

(1) 石英玻璃、普通玻璃的清洗

衬底的清洁对其上生长的薄膜的附着性和性能有很大影响，所以在生长薄膜前首先需要将衬底进行严格清洗。

- 1) 丙酮在常温下超声清洗 10-15min，去除玻璃表面油脂等；
- 2) 乙醇在常温下超声清洗 10-15min，去除玻璃表面残余丙酮；
- 3) 去离子水（18.2 兆欧姆）冲洗 2min，去除残留乙醇；
- 4) 高纯氮气吹干衬底表面。

(2) 单晶硅片衬底的清洗

实验用 RCA(Radio Corporation of America)标准法清洗单晶硅片衬底，它是 1965 年由 Kern 和 Puotine 等人在 N.J.Princeton 的 RCA 实验室首创的，由此而得名。当时用 RCA 法清洗的硅衬底比其他方法干净，成为至今仍被半导体行业使用的一种典型的、普遍的湿式化学清洗法，步骤如下：

- 1) 丙酮在常温下超声清洗 10-15min, 去除玻璃表面油脂等;
- 2) 乙醇在常温下超声清洗 10-15min, 去除玻璃表面残余丙酮;
- 3) 去离子水 (18.2 兆欧姆) 冲洗 2min, 去除残留乙醇;
- 4) 0.5%HF 溶液漂洗 30s;
- 5) 去离子水 (18.2 兆欧姆) 冲洗 2min, 去除残留 HF;
- 6) SC1 清洗 10min, 去除颗粒和金属, 防止再生成表面氧化物;
- 7) 去离子水 (18.2 兆欧姆) 冲洗 2min, 去除残留 SC1;
- 8) SC2 清洗 10min, 去除重金属、碱和金属氧化物, 防止再生成表面氧化物;
- 9) 去离子水 (18.2 兆欧姆) 冲洗 2min, 去除残留 SC2。

2.2.1 电化学制备多孔硅衬底

本实验中所用的多孔硅样品, 都是在本实验室的净化室中制备的, 制备多孔硅样品时用到的主要设备有两个: 一个是可编程电源; 另一个是电化学反应槽。其中, 可编程电源是最重要的设备, 它为制备多孔硅样品提供稳定的阳极氧化参数。实验所用的是台湾艾德克斯生产的 IT6123 型高速高精度直流可编程电源, 如图 2.1 所示。这种高精度直流可编程电源具有恒电位、恒电流两种工作模式, 我们在实验中用到的主要是恒电流模式。

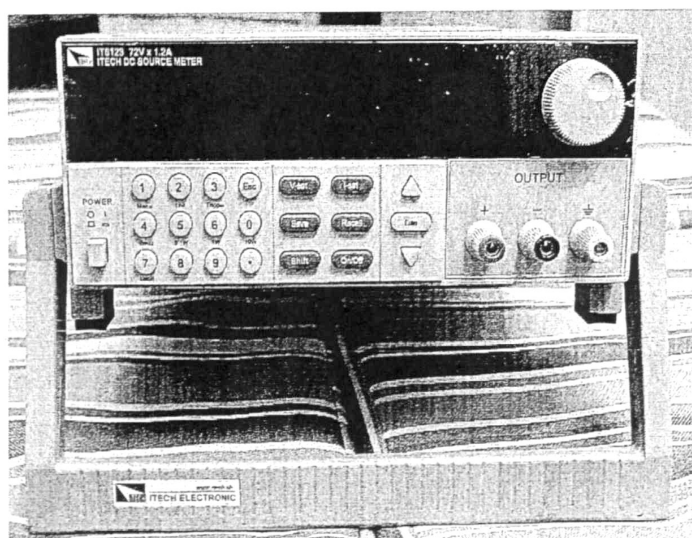


图 2.1 IT6123 型高速高精度可编程电源

在制备样品时, 电化学反应需要一个反应槽, 它的结构如图 2.2 所示。电解池的材质为聚四氟乙烯, 可耐 HF 酸的腐蚀, O 型橡胶圈起密封的作用, 防止 HF 酸的泄漏。实验过程中, 将硅片放置在铜片上, 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。给电极施加电压后, 在与电解液接触的一

侧硅衬底表面即发生电化学腐蚀，形成多孔硅。通过调节阳极和阴极间所施加的腐蚀电流大小和腐蚀时间，即可获得不同孔隙率的多孔硅样品。这种阳极氧化装置的主要优点是硅片的反应表面是向上的，腐蚀过程中会产生大量的气泡，反应面向上有利于气泡的溢出。但反应面向上的缺点也很明显，就是反应过程中所产生的物质会沉积在反应面上，影响电化学反应的进一步发生。

实验中采用的反应液为 40wt.% 的 HF 和无水乙醇以体积比 1:1 配制的混合液。腐蚀多孔硅的反应过程中有氢气产生，气泡聚集在硅片表面会阻碍反应的继续进行，乙醇的主要作用是降低溶液的表面张力，使氢气能顺利地逸出，反应能顺利进行。另一方面，乙醇的加入还可以改善硅片表面的亲水性，降低表面粗糙度，使制备的多孔硅更加均匀。

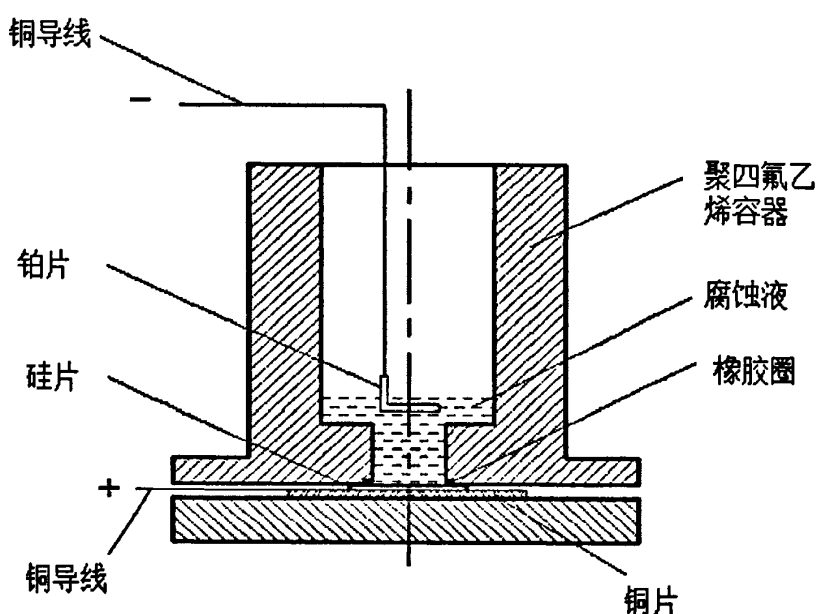


图 2.2 阳极氧化装置

2.2.3 旋涂制膜

在制膜的历史上，旋涂法是发展最早，应用最广的一种制膜方法，特别在半导体工业上应用十分广泛。本实验中所使用的旋涂设备是 Chemat 公司生产的自转式 KW-4A 型旋涂机，如图 2.3 所示。涂膜时，首先将衬底用真空吸附的方法固定在一个旋转圆盘上，旋转圆盘由电机带动，首先采用较低的转速（一般低于 1000r/min）转动，将所要涂敷的胶体或溶液滴在衬底上，然后采用较高的转速（一般高于 3000r/min）进行甩胶，在高速旋转的过程中，大部分胶体或溶液因离心力的作用被甩出，少部分胶体或溶液在离心力和表面张力的共同作用下，形成一层均匀的薄膜，铺展在衬底表面。旋涂法所形成的薄膜其分子排列是无序的。要想使得旋涂的薄膜均匀，要注意几点：（1）衬底要平整、洁净；（2）衬底与要涂敷的溶液应有较好的润湿度；（3）

所涂敷的溶液浓度不能太大，否则不利于溶液的铺展开；(4) 转速是影响薄膜质量的重要因素。



图 2.3 KW-4A 型旋涂机

2.2.4 低压化学气相沉积

低压化学气相沉积 (LPCVD) 是目前应用十分广泛的气相外延生长技术。LPCVD 沉积多晶硅的基本原理是以硅烷 (SiH_4) 热分解的方式在衬底上进行气相外延，生长薄膜结构，其反应式为： $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ 。硅烷热解 LPCVD 多晶硅具有均匀性好、含氧量低、表面不起雾、生产量大、成本低等优点，且加热炉径向温度均匀，轴向温度分布可控。因此 LPCVD 已成为沉积多晶硅的主流手段。影响沉积的主要工艺参数是温度、硅烷浓度和反应压力。沉积速率与沉积温度在一定范围内呈线性关系。温度越高、炉压越大、硅烷浓度越大多晶硅生长速率越快，但是生长速度过快，会降低多晶硅膜的质量，如不够致密、发雾和有针孔等^[92]，且炉温越高、多晶硅膜越厚，多晶硅的晶粒将越大。LPCVD 多晶硅的沉积温度一般为 $600^\circ\text{C} \sim 660^\circ\text{C}$ 。当沉积温度低于 600°C 时沉积速率非常低，呈现出无定形硅膜，不能作结构层。只有高于 600°C 才能生长出结构层多晶硅。多晶硅的晶粒尺寸主要取决于沉积温度，晶粒尺寸随温度的升高而增大。沉积时的压强对晶粒的大小也有影响，压强较高时多晶硅的晶粒较粗，容易产生针孔。因此要获得晶粒细、表面光亮的多晶硅结构层，沉积压强一般不超过 70Pa 。

实验中所用的 LPCVD 系统是由本实验室利用国内外元部件，自己设计组装得到的。整个系统是由源供给系统、气体输运和流量控制系统、反应室及温度控制系统、尾气处理系统等组成，结构简单，易于改造和调试。LPCVD 反应装置的示意图如图 2.4 所示。

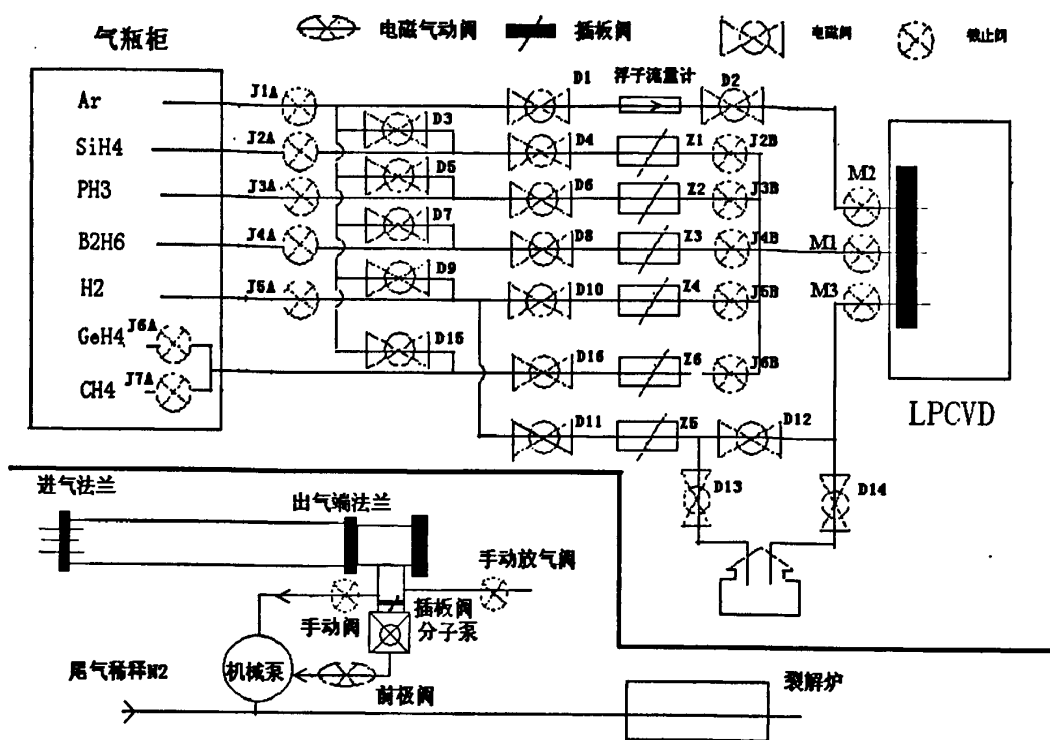


图 2.4 低压化学气相沉积 (LPCVD) 反应装置示意图

(1) 源供给系统

源供给系统包括 LPCVD 使用的硅烷、掺杂源及高纯 H_2 的供给。

(2) 气体输运系统

气体的输运管道都是不锈钢管道。管道的接头用氩弧焊方式连接，保证反应系统无泄漏是 LPCVD 设备组装的关键之一。流量是由不同量程，响应时间快、流量控制精度高的电磁阀和气动阀等实现的。

(3) 反应室和加热系统

反应室是整个生长系统的核心部分，由石英管和石英舟组成。加热系统采用炉丝加热。

(4) 尾气处理系统

反应气体经反应室后，大部分分解，但还有部分尚未完全分解。因此尾气不能直接排放到大气中。目前，处理尾气的方法有很多种，我们实验室采用的方法是把尾气通入裂解炉中高温处理。

2.2.5 扩散

制结过程是在一块基体材料上生成导电类型不同的扩散层，它是电池制作过程中的关键工序。目前的制结方法主要有热扩散、离子注入、外延、激光及高频电注入法等。本实验采用的

是热扩散法。热扩散制 p-n 结法是用加热方法使杂质掺入基体材料中。扩散是微观粒子的一种极为普遍的运动形式。从本质上讲，它是微观粒子作无规则热运动的统计结果。这种运动总是由粒子浓度较高的区域向着浓度较低的区域进行。所以，从另一意义上讲，扩散是使浓度（或温度）趋于均匀的一种热运动。它必然伴随质量（或能量）的迁移。若令 J 为扩散流密度，在稳定时，由于扩散而产生的扩散流密度可表示为：

$$J = -D \cdot \nabla N \quad (2-1)$$

式 (2-1) 中， D 为扩散系数，单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ； ∇N 为扩散粒子的浓度梯度；负号表示粒子从浓度高处向浓度低处扩散。这就是菲克第一定律的数学表达式。可见，在固态物质中，发生扩散的必要条件之一是扩散的粒子存在浓度梯度。

杂质原子在半导体晶片中的扩散比较复杂，可以归纳为两种典型的形式：间隙式扩散和替位式扩散。

(1) 间隙式扩散：杂质原子从一个原子间隙运动到相邻的另一个原子间隙，是通过晶体中原子间的间隙进行的。如图 2.5 所示。这种依靠间隙运动方式而逐步跳跃前进的扩散机构，称为间隙式扩散。

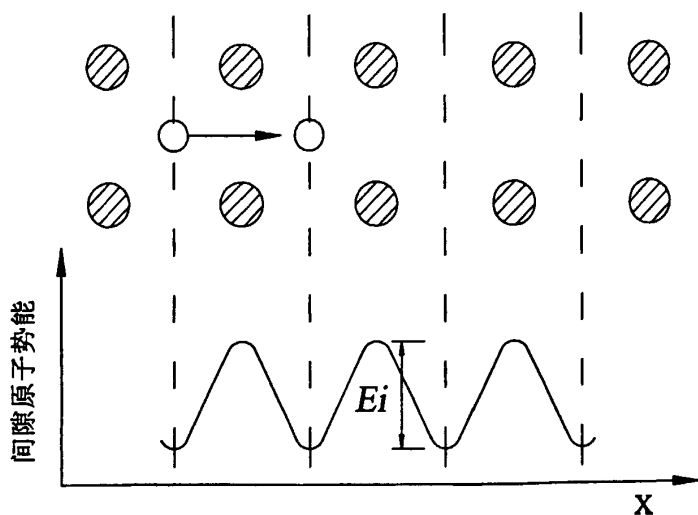


图 2.5 原子的间隙运动及其势能曲线

(2) 替位式扩散：与间隙式扩散不同，替位式杂质原子从一个替位位置运动到相邻另一个替位位置，只有当邻近格点处有一个空位时，替位杂质原子才有可能进入邻近格点而填充这个空位，见图 2.6。因此，替位原子的运动必须以其近邻处有空位存在为前提。也就是说，首先取决于每一格点出现空位的几率。另一方面，替位式杂质原子从一个格点位置运动到另一个格点位置，也象间隙原子一样，必须越过一个势垒（见图 2.6）。可以看出，替位式杂质原子的扩散要比间隙杂质原子扩散慢得多，并且扩散系数随温度变化很迅速，温度越高，杂质在硅中

的扩散就进行的越快。反之，在通常温度下，扩散是极其缓慢的。这说明，要获得一定的扩散速度，必须在较高的温度下进行。硅太阳能电池中常用的杂质扩散元素是磷和硼，它们在硅中主要是替位式扩散。

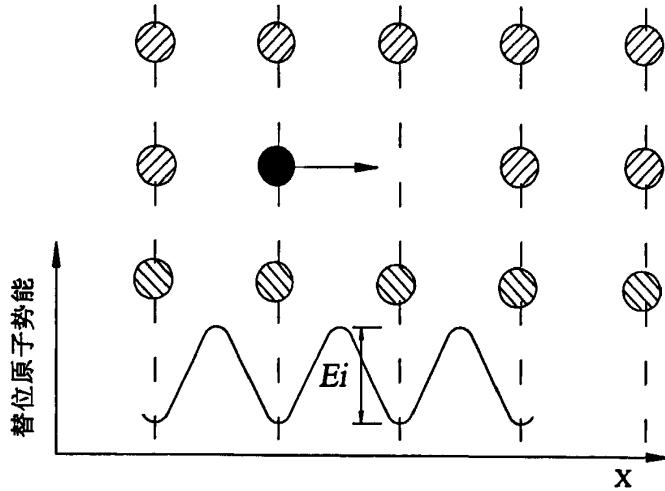


图 2.6 原子的替位运动及其势能曲线

在太阳能电池工艺中，常采用“两步扩散”工艺。所谓两步扩散，就是将整个扩散过程分成两步来完成。第一步采用恒定表面源扩散的方式，在硅片表面沉积一定数量的杂质原子，在这一步扩散过程中，源保持恒定表面浓度，通常把这一步称为“预沉积扩散”，它的杂质浓度遵循余误差函数分布，即：

$$N(x, t) = N_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2-2)$$

式(2-2)中， N_s — 恒定表面浓度，原子/cm³；

D — 扩散系数，cm²/s；

x — 距离坐标，cm，在硅表面， $x=0$ ；

t — 扩散时间，s；

$\sqrt{Dt}$ — 扩散长度。

第二步是把经预沉积的硅片继续加热，使杂质向硅片内部扩散，重新分布，达到所要求的表面浓度和扩散深度（结深）。所以，这一步是有限表面源扩散。在两步扩散工艺中，常称为“再分布”。再分布后的杂质浓度服从高斯分布，即：

$$N(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_2 t_2}} \exp \left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2} \right) \quad (2-3)$$

式(2-3)中， Q 为杂质总量。

扩散层质量参数主要体现在扩散层的薄层电阻（也称方块电阻）和结深两方面。扩散层的薄层电阻是标志扩散到基体中杂质总量的一个重要参数，扩散到体内的杂质总量越多，薄层电阻就越小。通常使用四探针法测量薄层电阻。扩散后在基体中将形成pn结，这个pn结的几何位置与扩散层表面的距离称为结深，结深的测量可以采用磨斜角、光干涉和阳极氧化剥层法等。

本实验采用的杂质元素为 V 族元素磷，扩散炉设备是合肥科晶材料技术有限公司生产的 GSL1300X 管式炉（如图 2.7 所示）。真空管式高温炉以硅碳棒为发热元件，额定温度 1200℃，采用 S 型单铂铑热电偶测温 和 708P 温控仪自动控温，具有较高的控温精度（±1℃）。图 2.8 所示为扩散系统的示意图。

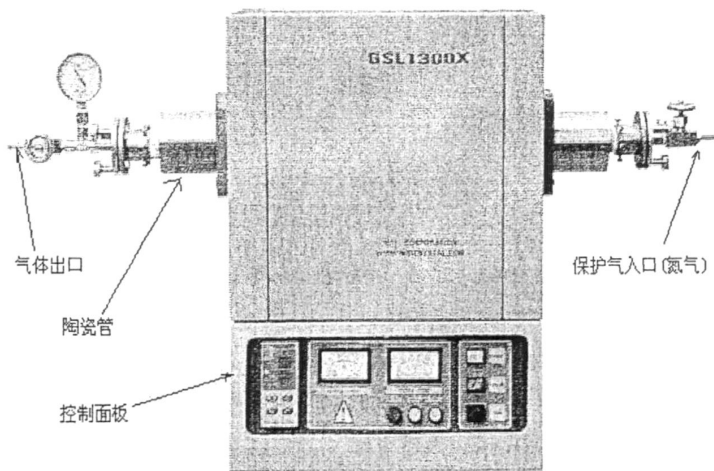


图 2.7 扩散炉

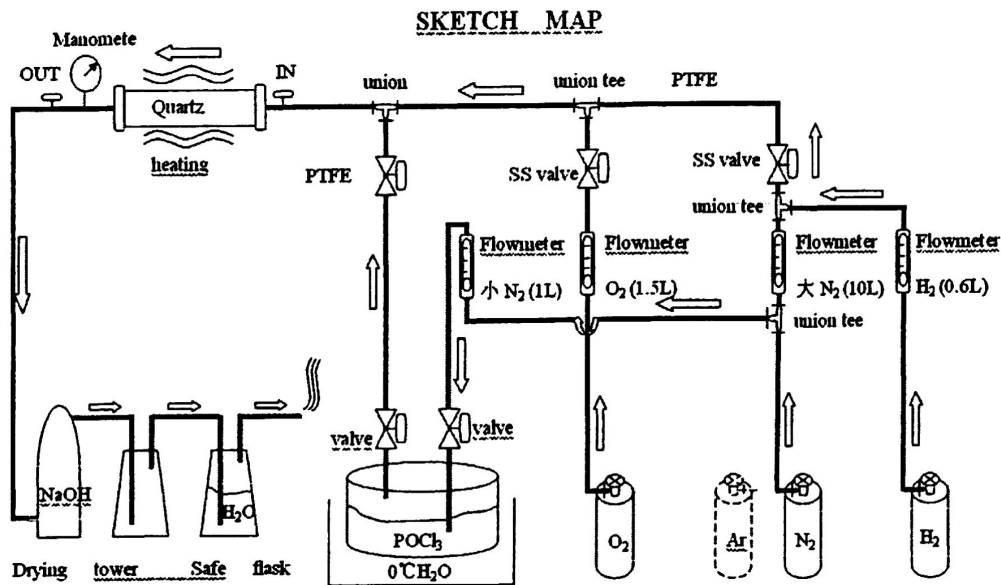


图 2.8 扩散系统示意图

2.2.6 磁控溅射

在电场的作用下, 电子 e 飞向基板, 在此过程中电子与 Ar 原子会发生碰撞, 导致电离出 Ar^+ 和一个新的电子 e , 同样在电场的作用下, 电子飞向基片, 而 Ar^+ 则加速飞向阴极靶, 以高能量轰击靶的表面。当这种高能量的离子或粒子束撞击到靶材的表面时, 其中一部分离子或粒子束会发生背反射, 重新返回到真空腔室中, 而大部分离子或粒子束则会进入到靶材的内部。进入靶材内部的这部分离子或离子束与靶材原子将发生弹性碰撞, 将一部分动能传给靶材原子, 从而使这部分靶材原子的动能超过由周围其它原子形成的势垒, 这时, 这部分靶材原子就会脱离出原来的晶格点阵, 形成离位原子, 并进一步和周围的靶材原子再次发生碰撞, 这种再次碰撞被称为碰撞级联。当这种所谓的碰撞级联达到靶材表面时, 如果靠近靶材表面的原子的动能远超过表面结合能, 这部分靶材原子就会从靶材表面脱离出来并进入真空中, 这就是靶材发生溅射的过程。

在发生溅射从而进入真空中的靶材原子中, 一部分发生散射返回靶材, 一部分与电子或亚稳原子发生碰撞电离, 产生的离子加速返回靶材, 返回靶材的这部分离子会再次引起靶材的溅射过程或在阴极区损失掉, 还有一部分溅射出的靶材原子则会以核能中性粒子的形式迁移到基片上。这部分迁移到基片表面的中性粒子经过吸附、凝结、表面扩散以及碰撞等过程, 就形成了稳定的晶核, 这些晶核再通过吸附作用逐渐长大形成一些小岛, 小岛长大后互相连通聚集在一起, 最后形成连续的薄膜。

本文溅射 Ag 和 ITO 薄膜时用的都是射频磁控溅射法, 沉积薄膜的参数见后续相关章节。

2.3 性能表征仪器及方法

2.3.1 检测设备

在薄膜制备与退火之后, 使用多种检测手段来检验得到样品的微观结构。光学显微镜可以初步的判断样品表面的形态及得到的组织; 扫描电镜 (SEM) 可用来显示表面及断面的形貌; 拉曼光谱 (Raman) 和 X 射线衍射 (XRD) 可检测薄膜的成分, 结晶状态及晶向; 原子力显微镜 (AFM) 用于检测薄膜表面粗糙度; 四探针测阻仪用来测试电阻等等。本实验所用到的表征设备如表 2.3 所示:

表 2.3 表征设备

名称	公司	型号	用途
X 射线衍射仪 (XRD)	Bruker 公司	D8 Advance	薄膜结构分析
Raman 光谱仪	ISA/JOBIN-YVON 公司	RMS T64000	薄膜结构分析
四探针电阻测试仪	广州市昆德科技有限公司	KDY-1	薄膜电阻测试
场发射扫描电镜 (SEM)	法国 LEO 公司	1530VP	薄膜形貌分析
太阳能模拟器测试系统	加拿大 SCIENCETECH	SS1.0K	太阳能 I-V 特性测试
台阶仪	ABIOS 公司	XP-1	薄膜厚度测试
透反射金相显微镜	上海长方光学仪器有限公司	CMM-50	观察表面形貌
原子力显微镜 (AFM)	日本精工公司	SPA-300HV	薄膜形貌分析
荧光光谱仪	Edinburgh Instruments	FLS920	发光性能分析
傅利叶变换红外光谱仪 (FTIR)	Nicolet	Nexus670FT-IR	化学成分分析
紫外可见近红外分光光度计	美国瓦里安公司	Cary5000	反射率测试

2.3.2 X 射线衍射 (XRD)

X 射线衍射(X-ray Diffraction,XRD)是一种比较常见，也是一种最重要的测试晶体结构的方法。实现 XRD 测试的设备是 X 射线衍射仪。X 射线衍射仪的设计基础是晶体对 X 射线衍射的几何原理^[93]。X 射线照射晶体，电子受迫振动产生相干散射；同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波。由于晶体内各原子呈周期性排列，因而各原子散射波间也存在固定的位相关系而产生干涉作用，在某些方向上发生相长干涉，即形成了衍射波。只有在某些方面，即光程差等于 X 射线波长的整数倍时才能得到增强，而在其他方面减弱或抵消。

表 2.4 列出了多晶硅晶面指数与其对应入射角度。

表 2.4 XRD 入射角度与其对应硅晶面指数

晶面指数	入射角度 (2θ)°
(111)	28.49
(220)	47.38
(311)	56.22
(400)	69.25

2.3.3 激光拉曼散射光谱

拉曼效应是能量为 $h\nu_0$ 的光子同分子碰撞所产生的光散射效应，是 1928 年印度科学家拉曼发现的，它属于散射光谱。当一束频率为 ν_0 的入射光照射到气体、液体或透明晶体样品上时，绝大部分可以透过，大约有 0.1% 的入射光与样品分子之间发生非弹性碰撞，即在碰撞时有能量交换，这种光散射称为拉曼散射。如图 2.9 所示，若入射光子与样品分子之间发生弹性碰撞，即两者之间没有能量交换，光子的能量保持不变，散射光频率与入射光相同，这种光散射，称为瑞利散射；在拉曼散射中，处于振动基态的分子在入射光子作用下，激发到较高的不稳定的能态后又回到较低能级的振动激发态，此时，激发光能量大于散射光能量，即散射光频率小于入射光，产生斯托克斯散射；若入射光子与处于振动激发态的分子相互作用，使分子激发到更高的不稳定能态后又回到振动基态，散射光的能量大于激发光，散射光的频率大于入射光，产生反斯托克斯散射。斯托克斯线或反斯托克斯线与入射光频率之差称为拉曼位移。拉曼位移的大小和分子的跃迁能级差一样。因此，对应于同一分子能级，斯托克斯线与反斯托克斯线的拉曼位移应该相等，而且跃迁的几率也应相等。在正常情况下，由于分子大多数是处于基态，测量得到的斯托克斯线强度比反斯托克斯线强得多，所以在一般拉曼光谱分析中，都采用斯托克斯线研究拉曼位移。拉曼光谱图纵坐标为谱带强度，横坐标为拉曼位移频率，用波数表示。

拉曼光谱仪的主要组成部分有光源、样品室、外光路系统、分光系统及信息记录系统。拉曼光谱仪中最常用的光源是 He-Ne 气体激光器和 Ar⁺激光器；样品室和外光路系统的作用是为了能以最有效的方式照射样品和最大限度地收集散射光，还要适合于作不同状态（如固体、液体等）的试样在各种不同条件（如高、低温等）下的测试；分光系统是拉曼光谱仪的核心部分，它的主要作用是把散射光分光并减弱杂散光，要求有高的分辨率和低的杂散光，一般用双联单色仪，为了进一步降低杂散光，有时可再加一个联动的第三单色仪；拉曼光谱仪的探测器一般为光电倍增管，用不同波长的激发光，散射光在不同的光谱区，要选用合适的光谱响应的光电倍增管。

拉曼散射光谱的特点是：（1）拉曼光谱的常规扫描范围为 $40\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ；（2）固体粉末样品、高聚物、纤维、单晶、溶液等各种样品皆可以做拉曼光谱；（3）水的拉曼光谱很弱，所以水是优良的溶剂；（4）固体粉末样品可直接进行测定，不必制样；（5）有色物质和有荧光的物质难以进行测定；（6）红外光谱和拉曼光谱皆反映了分子振动的变化，红外光谱适用于分子中基团的测定，拉曼光谱更适用于分子骨架的测定。

拉曼光谱的主要优点在于对样品无接触，无损伤；样品无需处理；快速分析，鉴别各种材料的特性与结构；能适合黑色和含水样品；高、低温及高压条件下测量；光谱成像快速、简便，分辨率高；仪器稳固，体积适中，维护成本低，使用简单等。拉曼光谱的应用领域遍及物理、化学、生物和医学等。

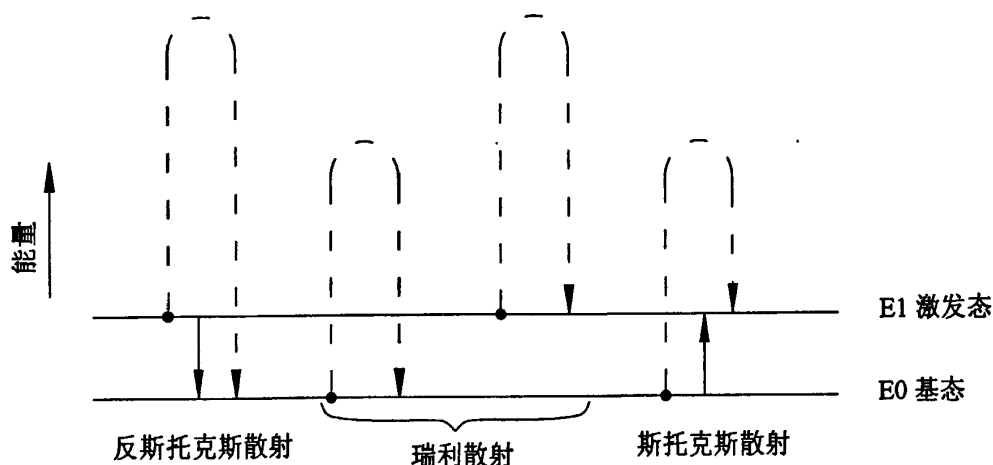


图 2.9 瑞利散射和拉曼散射的能级示意图

单晶硅的横向光学声子振动散射模拉曼散射峰是通常出现在拉曼位移为 521cm^{-1} 处的一个很锐的高斯峰。对于非晶态材料来说，由于其声子不遵循准动量守恒定律，将使其 Raman 散射峰向低波数偏移且峰的形状变宽，非晶硅的拉曼散射峰在 480cm^{-1} - 500cm^{-1} 。多晶硅是介于非晶硅与单晶硅之间的混合相硅薄膜样品，由于拉曼峰的相互叠加使其 Raman 散射谱呈现出不规则的形状。随着材料无序程度的增加，拉曼峰不仅向低波数方向移动，而且峰形变宽。多晶硅的 Raman 散射峰可以看作是单晶硅相、非晶硅相和硅晶粒缺陷的散射峰三峰强度的叠加。

本文所用 Raman 光谱仪所用的绿色激光波长为 $\lambda=514.5\text{nm}$ ，在晶体硅中的穿透深度约为 $1\mu\text{m}$ ，测试深度约为 100nm 。

2.3.4 四探针方块电阻测试仪

本文采用 KDY-1 型四探针电阻率/方阻测试仪的直流四探针法测试薄膜电阻。四探针法是测量电阻率一种常用基本方法，具有设备简单、操作方便、精度较高等优点，主要适应于半导体电阻率的测量。它主要由电气测量部分（简称：主机）、测试架及四探针头组成。其工作原理如图 2.10 所示：恒流源给探针头（1、4 探针）提供稳定的测量电流 I （由 DVM1 监测），探针头（2、3）测取电位差 V （由 DVM2 测量），由下式即可计算出材料的电阻率：

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot W F_{\text{sp}} F(W/S) F(S/D) F_t \quad (2-4)$$

对于厚度 $\leq 4\text{mm}$ 的样品均可按式（2-4）计算。式（2-4）中：

V —— DVM1 的读数，mV；

I —— DVM2 的读数，mA；

W ——被测样品的厚度值以 cm 为单位；

$F(W/S)$ ——厚度修正系数；

$F(S/D)$ ——直径修正系数;

F_{SP} ——探针间距修正系数;

F_t ——温度修正系数。

对于厚度 $\geq 4\text{mm}$ 的样品，电阻率可按下式计算:

$$\rho = 2 \pi S V / I \tag{2-5}$$

式 (2-5) 是样品厚度和任一探针离样品边界的距离均大于 4 倍探针间距（近似于无穷大的边界条件）的条件下，无需进行厚度、直径修正的经典公式。此时如用间距 $S=1\text{mm}$ 的探头，电流 I 选择 0.628；用 $S=1.59\text{mm}$ 的探头，电流 I 选择 1.000，即可从电压表（DVM2）上直接读出电阻率。

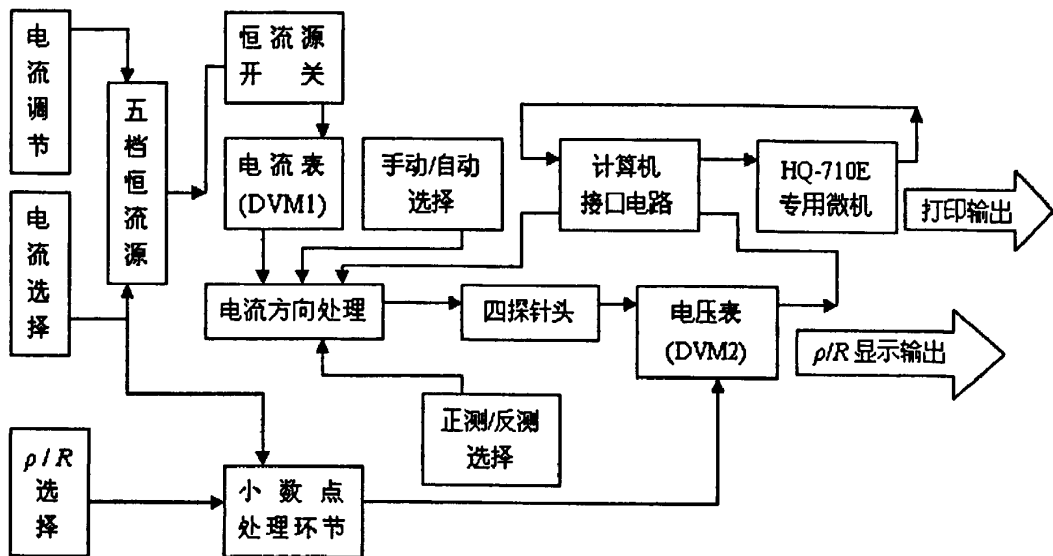


图 2.10 四探针测试仪原理图

2.3.5 扫描电子显微镜

电子与物质相互作用会产生透射电子，弹性散射电子，能量损失电子，二次电子，背反射电子，吸收电子，X 射线，俄歇电子，阴极发光和电力等等。扫描电子显微镜就是利用这些信息来对试样进行形貌观察、成分分析和结构测定的。SEM 像衬度的形成主要基于样品微区诸如表面形貌、原子序数、晶体结构、表面电场和磁场等方面存在着差异。入射电子与之相互作用，产生各种特征信号，其强度就存在着差异，最后反映到显像管荧光屏上的图像就有一定的衬度。测试过程中，由三极电子枪发射出来的电子束，在加速电压作用下，经过 2-3 个电子透镜聚焦后，在样品表面按顺序逐行进行扫描，激发样品产生各种物理信号。这些物理信号的强

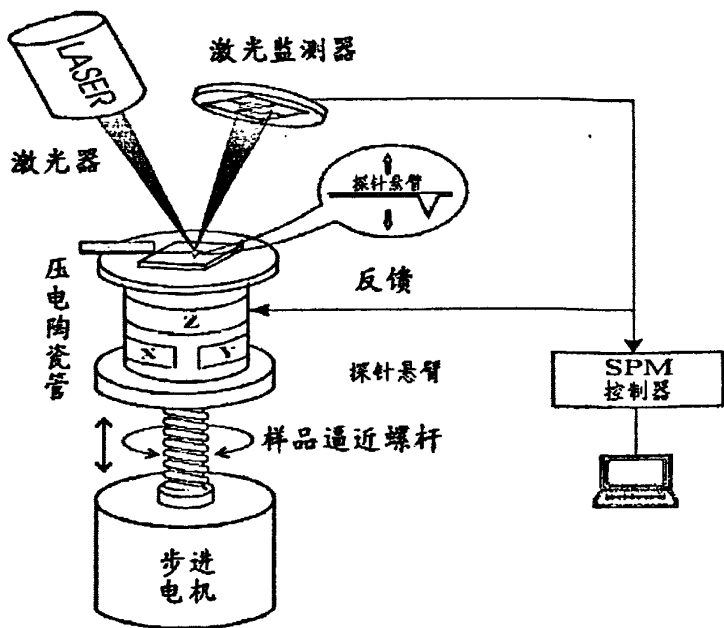


图 2.11 原子力显微镜 (AFM) 系统结构

2.3.9 光致发光谱 (PL)

每一种物质分子都具有一系列的能级，称为电子能级。当紫外光或者可见光等能量较高光照射到某种物质上时，会引起该物质分子中能量较低电子发生电子能级间的跃迁，从而得该物质分子处于激发态，这种激发态是不稳定的，它会通过辐射跃迁和非辐射跃迁等形式失掉由于光子激发获得的多余能量而恢复到基态。电子的单重激发态通过辐射跃迁恢复为基的过程中会伴随光子的产生，这种发光现象被称做荧光；而电子的三重激发态通过辐射跃迁复基态所产生的发光现象被称做磷光。所有具有荧光特性的物质，都具有两种特征的光谱，即激发光谱和发射光谱。荧光激发光谱就是通过测量荧光物质的发光通量随波长变化而得到的谱，它所反映的是不同波长的激发光引起的荧光发光通量的相对效率。激发光可以用来鉴别有荧光特性的物质。通常情况下，荧光物质的荧光激发光谱与它的吸收光谱的是相同的。荧光发射光谱又称荧光光谱，它指的是在激发光的波长和强度都不变的条件下，测试荧光物质所生的荧光，同时检测在不同波长下对应的荧光强度，然后得到一系列发射波长与荧光强度的系曲线，这条曲线就是荧光光谱。荧光光谱表示的是所发射的荧光中各种波长的相对强度，以用来鉴别荧光物质。测量发射光谱时，保持激发光的波长为一定值；测量激发光谱时，则好相反。

2.3.10 太阳能电池 I - V 特性测试

I - V 特性即电流电压特性，是太阳能电池的最主要参数，它直接反映出太阳能电池的输出功率。 I - V 特性测试原理是在一定太阳光（或模拟阳光）照射下，太阳能电池外接一个可变电阻，阻值从 0（短路）变到无穷大（开路），得到一个电流、电压的变化趋势图，其典型形状如图 2. 12 所示。

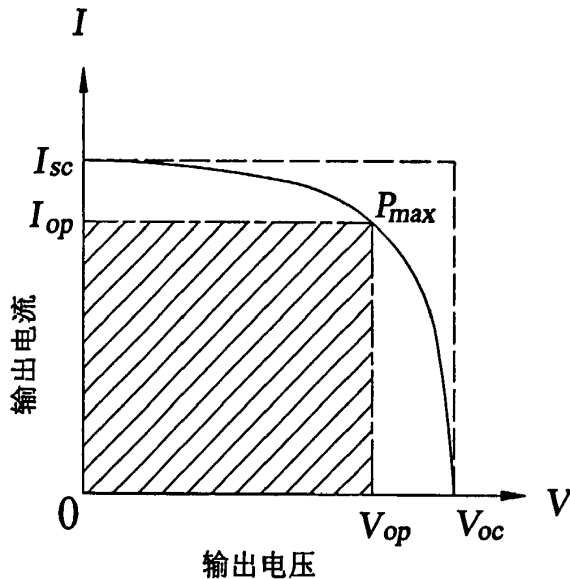


图 2. 12 太阳电池的电流-电压特性曲线

在图 2. 12 所示的 I - V 特性曲线中，下面四个参数特别重要：

(1) 开路电压 V_{oc} ：曲线上标记为 V_{oc} 的点被称作开路电压，即在太阳电池的正极和负极之间什么也不连接时的电压，单位用 mV 或 V 来表示；

(2) 短路电流 I_{sc} ：曲线上标记为 I_{sc} 的点被称作短路电流，即太阳电池的正负两极直接用导线连接而短路时的电流，单位用 μA 、mA、A 等来表示，单位面积太阳电池的短路电流用短路电流密度来表示，单位用 $\mu A/cm^2$ 、mA/cm² 等来表示；

(3) 填充因子 FF：填充因子 FF 用下式来定义：

$$FF = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (2-6)$$

式 (2-6) 中 V_{op} （最佳工作电压）和 I_{op} （最佳工作电流）是最大输出功率点（输出电压和输出电流的乘积为最大的点）的电压和电流，就是图 2. 12 中斜线所示的长方形面积与虚线所示的长方形面积之比，所以是无量纲的。FF 等于 1 就意味着在图 2. 12 中的虚线与点划线重合，这是理想的太阳电池特性，一般情况下 FF 的值均比 1 小。

(4) 转换效率：就是入射光的能量有多少能转换为有效的电能，用输出的能量除以入射光的能量来定义，如式 (2-7) 所示。

$$\frac{\text{输出能量}}{\text{入射能量}} \times 100\% \quad (2-7)$$

转换效率通常用希腊字母 η 来表示， η 可用式 (2-8) 来定义：

$$\eta = \frac{V_{op} \times I_{op}}{P_{in} \times S} \times 100 = \frac{P_{max}}{P_{in} \times S} \times 100\% \quad (2-8)$$

式 (2-8) 中 P_{in} 是入射光的能量密度， S 是太阳能电池的面积。如 S 是整个太阳能电池的面积时， η 叫做实际转换效率，如 S 表示的是太阳能电池中对发电有效部分的面积时， η 叫做本征转换效率。一般所讲的转换效率是实际转换效率，单位用 % 来表示。

从应用和研究的角度来考虑，太阳能电池的 $I-V$ 特性曲线及各参数必须在规定的标准太阳光下进行测量才有参考意义。太阳光谱具有紫外光-可见光-红外光这样分布很宽的光谱。太阳光强度不仅在地球的各个地方不一样，而且就是在同一个地方，随时间和四季的不同也有很大的差别。周围有建筑物时，还要考虑它们的散射光的影响，因而比较复杂。地球与太阳的距离是周期性变化的，太阳与地球的平均距离为 $1.495 \times 10^8 \text{ km}$ 。在大气层外这个平均距离处，垂直照射到单位面积上的太阳辐射功率基本是个常数，太阳的这个辐射强度称为太阳常数，即太阳的辐射通量。太阳常数可以在人造卫星上或者气球上，或者其它高空飞行器上进行测量，目前公认的太阳常数 $S_0 = 135.3 \text{ mW/cm}^2$ 。因为没有经过空气吸收，所以太阳常数 S_0 又称为大气质量零辐射 (air mass zero radiation)，记作 AM0。图 2.13 所示为太阳的光谱分布。图 2.13 中给出了 AM0 和 AM1.5 的辐射光谱分布，并与一个 6000K 的黑体 (近似于太阳本身) 辐射光谱进行比较。如图 2.13 所示，AM0 辐射的光谱分布不同于理想的黑体辐射，这是由于太阳表面层以外的太阳大气对不同波长的光影响不同的缘故。

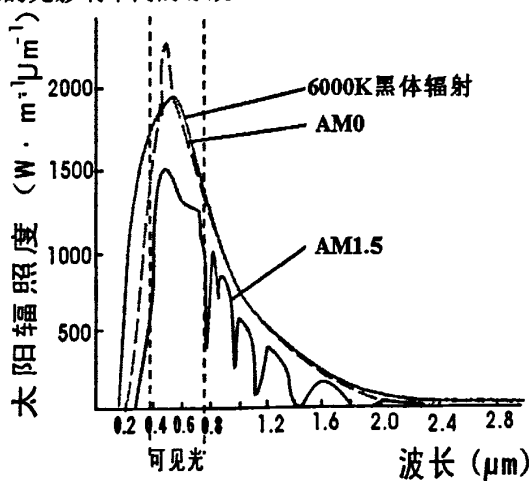


图 2.13 太阳的光谱分布

太阳辐射穿过地球大气时，由于大气中的分子散射、大气微粒以及灰尘粒子的散射、大气的吸收等原因会发生衰减。在晴朗的天气，太阳辐射到达地面的衰减程度主要取决于穿过大气的光程长度。把太阳当顶时垂直于海平面的太阳辐射穿过的大气高度规定为一个大气质量，这时穿过大气的厚度最小。通常大气质量以“一个大气质量”的若干倍来表示。如图 2.14 所示，太阳正当头顶上时大气质量是 1，记为 AM1，把这时的辐射称为大气质量 1 (AM1) 的辐射。当太阳光以天顶角 θ 斜入射时，大气质量由下式给出：

$$\text{大气质量} = \frac{D}{d} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (2-9)$$

因此，当太阳以天顶角 48.2° 斜入射时，辐射是 AM1.5，以天顶角 60° 斜入射时，辐射是 AM2。根据模拟得出的太阳辐射光谱分布数据，AM1.5 太阳直接辐射时整个光谱范围的辐照度为 $76.8\text{mW}/\text{cm}^2$ ，AM1.5 总辐射（太阳直接辐射与太阳漫散辐射之和）在整个光谱范围内的辐照度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

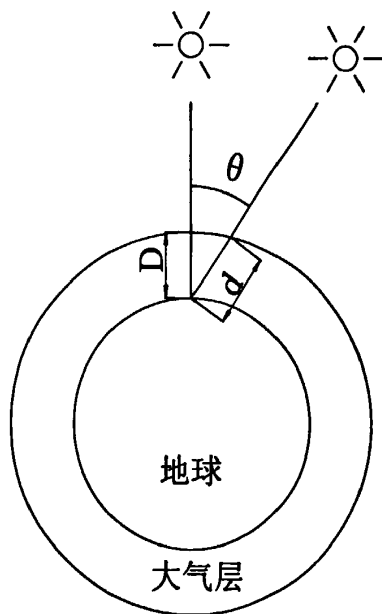


图 2.14 太阳光投射到地球表面的示意图

由前面所述可知，太阳电池特性的测量，是可分别在户外或室内进行的，而太阳电池容易受到温度、照度影响与地理位置等因素的影响，所以在户外进行测量所得到的数据不易有再现性与可比较性，不利于太阳电池的研究开发之用。因此，太阳电池的测量工作，大多数在室内进行，测试所需的太阳光线，是利用太阳光仿真器来提供近似太阳光谱的光源。如果能够得到与标准太阳光谱一致的并且光照强度又可以任意改变的人工光源当然是最理想的太阳电池的测试光源，但是目前而言还是很困难的，只能在某些方面满足要求。实际测试时，采用太阳模拟器来作为测量用光源。现在的太阳模拟器电光源通常有：卤光灯、冷光灯、氙灯、脉冲氙灯。

太阳光模拟器等级分为 A、B、C 三个等级，如表 2.5 所示。

表 2.5 太阳光模拟器等级

特性	太阳光模拟器级别		
	A	B	C
照射强度不均匀性	$\leq \pm 2\%$	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 10\%$
照射强度不稳定性	$\leq \pm 2\%$	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 10\%$
光谱合致度	0.75~1.25	0.6~1.4	0.4~2.0

第三章 多孔硅的制备与性能研究

3.1 引言

多孔硅具有高电阻率、低热导率（最低可至 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ ）、比表面积大（可高达 $600\text{m}^2/\text{cm}^2$ ）以及化学活性高等特点。按照多孔硅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。不同的多孔硅由不同的制备方法得到，所表现出的结构和形貌特征也不尽相同。其中大孔硅的孔径尺寸一般在微米数量级，结构上多呈孔状和柱状，大孔硅一般是由低掺杂的 n 型硅通过化学腐蚀的方法制备的，其形成机理是由硅与腐蚀液界面处的反向偏置空间电荷区决定的。介孔硅的孔径尺寸一般在 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 之间^[94, 95]，通常由重掺杂的 n 型和 p 型 Si 获得，介孔硅的表面宏观上看非常光滑，因此可以作为衬底材料，在上面沉积 Si_3N_4 、 SiO_2 以及金属等薄膜，沉积的方法基本上与在体硅表面沉积的方法相同。介孔硅的比表面积非常大，因此很容易被低浓度的 KOH 溶液腐蚀。纳米孔硅的孔径特征尺寸一般在几个纳米左右，主要是由大量随机分布的纳米量级的 Si 晶粒构成，宏观上呈现出类似海绵状的结构。纳米孔硅通常是由低掺杂的 n 型和 p 型 Si 通过腐蚀获得^[96]，腐蚀过程要在一定的光照条件下进行。纳米孔硅的形成可以用自调和腐蚀过程来解释，其形成的机理是由腐蚀过程中的量子效应决定的^[97]。

本实验采用的是重掺杂的 p 型 Si 片，通过电化学腐蚀的方法制备介孔硅，对其孔隙率和厚度等基本性能进行了研究，并采用氧化锌对多孔硅表面进行修饰，对其微结构和发光性能进行了探讨。

3.2 多孔硅基本性质的研究

现在，多孔硅层转移技术应用于太阳能电池的研究已取得了很大的进展，电池效率不断提高。但是，不同实验室条件下制备的多孔硅的微结构都不尽相同，因为孔具有各种形貌，硅片自身的因素及制备方法和条件都会对孔的形貌产生不同的影响，从而进一步影响其相关性能。而且，至今人们对多孔硅的形成机制的阐述也是众说纷纭，尚未能得出一致结论。所以，非常有必要深入地研究多孔硅的一些基本性质。尤其是多孔硅表面和断面的形貌特点，对多孔硅上功能薄膜的外延生长具有重要意义。功能薄膜可以选择在不同制备条件下生长的多孔硅层作为基底，提高功能薄膜层的性能，更好地应用于太阳能电池器件中。本文通过对几组不同条件下制备的多孔硅的分析与讨论，为后续太阳能电池器件的制备提供实验依据。

3.2.1 多孔硅表面和断面形貌分析

图 3. 1 为电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ，腐蚀时间 10min 的实验条件下制备的多孔硅的表面和断面扫描电镜图。由图 3. 1 (a) 可见，在此条件下制备的多孔硅层表面由大量随机分布的小孔洞组成，孔的分布非常均匀，孔径的范围在几十纳米左右，属于介孔硅。从断面图 3. 1 (b) 可以看到，多孔硅由许多基本上平行于阳极氧化反应电流方向的长条孔洞组成，即呈现一种所谓的“板条”状结构。

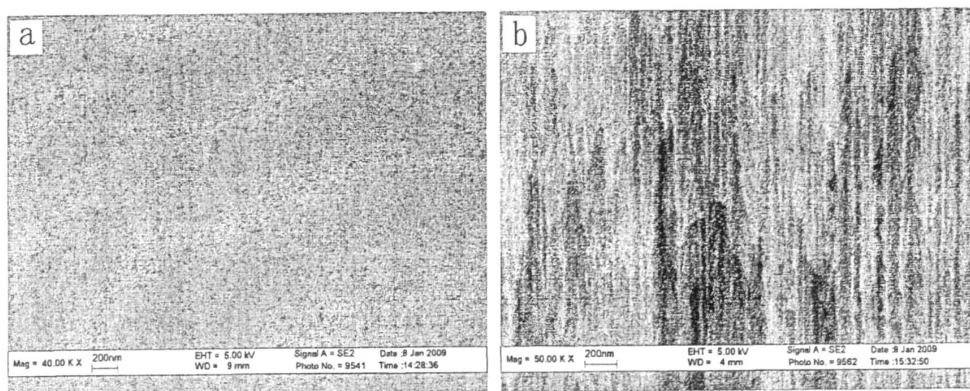


图 3.1 多孔硅表面 (a) 和断面 (b) 的 SEM 图

电流密度是影响多孔硅形貌的重要因素之一。实验首先选取腐蚀电流密度分别为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ ，腐蚀时间均为 10min 的条件下制备了一组多孔硅样品。对制备的多孔硅样品进行 AFM 测试。结果如图 3. 2 所示，图中发亮的部分为样品表面突起的部分，亮度越高，表明突起的高度也越高。由图 3. 2 我们可以观察到，多孔硅的表面存在很多随机分布的突起，被称为“硅柱”。这些硅柱形成原因是在电化学腐蚀的开始阶段，由于硅片表面不可避免地存在着许多杂质和缺陷，这样就造成阳极电流密度的分布不均匀^[98]。在阳极电流密度分布较为集中的地方，空穴数量就充足，因而这些地方就最先被溶解，形成一些微坑，并且在微坑的底部，获得空穴的几率最大，会优先被腐蚀下去。腐蚀过程是同时向横向和纵向进行的，随着腐蚀深度的加深，孔壁变薄，这与 Beale 模型^[99]基本一致。与此同时，硅表面除了电化学腐蚀还存在着化学腐蚀^[30]等其他腐蚀过程^[100]，但是，在多孔硅的整个制备过程中，电化学的腐蚀速度比化学腐蚀的速度要快得多^[101]。

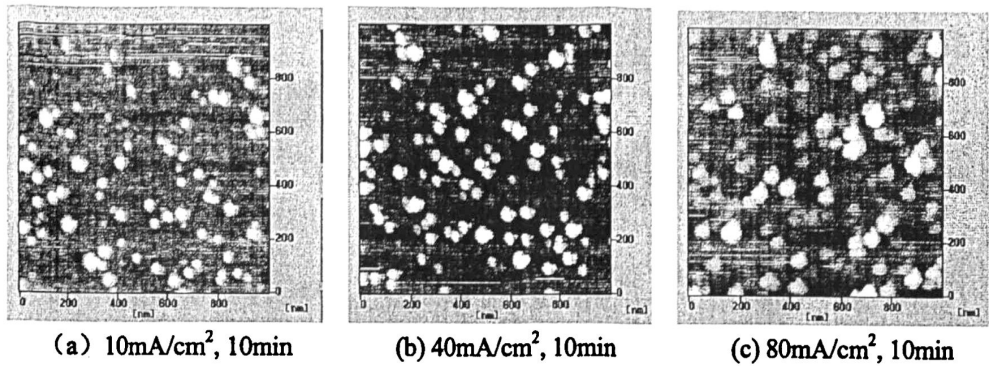


图 3.2 不同条件下制备的多孔硅的 AFM 表面

由图 3.2 我们还可以看到，随着腐蚀电流密度的增大，硅表面形成的硅柱半径呈现出增大的趋势。分析其原因主要在于，随着腐蚀电流密度的增大，空穴分布的不均匀性也增加，硅表面没有被电化学腐蚀的区域增加，腐蚀电流密度越大，被腐蚀区域下降越迅速，因此，形成的硅柱半径也就越大。这与表 3.1 中测得的不同制备条件下的表面粗糙度的结果一致。

表 3.1 多孔硅腐蚀条件及原子力显微镜分析所得数据		
电流密度/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	腐蚀时间/min	表面粗糙度/nm
10	10	1.010
40	10	1.247
80	10	1.797

腐蚀时间也是影响多孔硅形貌的重要因素之一。实验在电流密度为 $80\text{ mA}/\text{cm}^2$ ，腐蚀时间分别为 10 min、30 min 和 50 min 的条件下制备了一组多孔硅样品。图 3.3 为用原子力显微镜观察到的不同腐蚀时间的多孔硅样品的表面形貌，并检测了其表面的粗糙度，具体数据如表 3.2 所示。

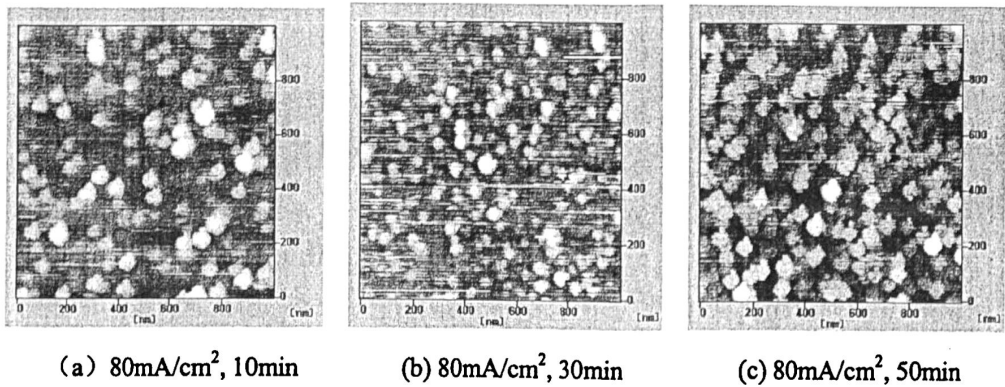


图 3.3 不同条件下制备的多孔硅 AFM 表面

表 3.2 多孔硅腐蚀条件及原子力显微镜分析所得数据

电流密度/(mA·cm ⁻²)	腐蚀时间/min	表面粗糙度/nm
80	10	1.797
80	30	1.049
80	50	2.023

由图 3.3 和表 3.2 可以看出, 样品 (b) 的表面比样品 (a) 平滑。这主要是由于在腐蚀过程中, 孔底部吸收了大部分的空穴, 导致空穴只有少部分才能到达多孔硅的表面, 因此, 多孔硅表面主要以化学腐蚀过程为主^[10]。硅柱与腐蚀液之间的接触面积最大, 其被腐蚀的速度比整个多孔硅表面被腐蚀的速度要快, 而且化学腐蚀容易发生在较尖的部位, 所以硅柱就明显变细、尖端变平, 表面粗糙度随之下降。进一步延长腐蚀时间, 得到样品 (c), 其表面粗糙度反而变大。其原因主要在于, 当孔壁的厚度逐渐接近空穴耗尽层厚度时, 多孔硅表面孔壁中的空穴耗尽, 得不到有效的空穴供应, 电化学腐蚀就会停止, 这时腐蚀只在纵深方向进行。这一现象也与前面所述的电化学腐蚀法制备多孔硅的 Beale 耗尽模型所指出的多孔硅形成机制的描述相吻合。

3.2.2 多孔硅的红外谱分析

多孔硅内部的比表面积是很大的, 这就使得它很容易吸附 H, HO, O 和 F 等原子, 从而使多孔硅的成分和单晶硅的成分有很大的不同。对腐蚀电流密度为 80mA/cm², 腐蚀时间分别为 10 min、30 min 和 50 min 的条件下制备的多孔硅进行红外吸收谱的测试。结果如图 3.4 所示。多孔硅的红外谱中的吸收峰及其相对应的组分列于表 3.3 中。

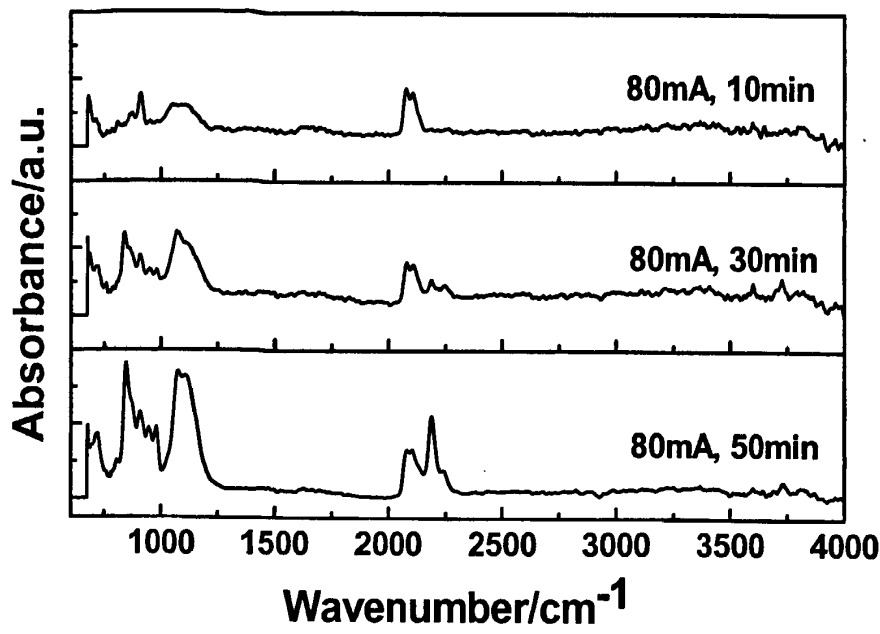


图 3.4 不同条件下制备的多孔硅的 FTIR 图谱

表 3.3 多孔硅的红外谱中的吸收峰及相对应的组分

峰位 (cm ⁻¹)	谱带归属
2197	SiO ₂ -SiH 伸缩模
2087	Si ₃ -SiH 伸缩模
1056-1160	SiO 伸缩模
979	Si ₂ -H-SiH 弯曲模
948	Si ₂ -H-SiH 弯曲模
906	SiH ₂ 剪切模
856	SiH ₂ 振动模

从图 3.4 和表 3.3 可以看到，多孔硅的主要吸收峰分别在 2197 cm⁻¹、2087 cm⁻¹、1056-1160 cm⁻¹、979 cm⁻¹、948 cm⁻¹、906 cm⁻¹ 和 856 cm⁻¹。在多孔硅的形成过程中，多孔硅基体尤其是孔壁中会吸附高浓度的氢原子，氢原子被吸附后与硅基体以聚合体(SiH₂)₂ 及单体 SiH₂ 的形式存在；氧是多孔硅中主要的杂质，多孔硅在空气中时效几分钟就能吸附氧分子，其含量可以通过电子自旋共振(EPR)的方法来测定。从图 3.4 还可以看出，随着腐蚀电流密度的增大，红外谱中的主要峰位没有太大的变化，但 Si-H 峰逐渐增强，且出现双峰。

3.2.3 多孔硅腐蚀深度和孔隙率的研究

(1) 多孔硅孔隙率和深度

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。孔隙率可以根据测重法来确定。根据多孔硅的定义，可以用公式表示为：

$$p = \frac{V_p}{V_{Si}} \times 100 (\%) \quad (3-1)$$

式中， p 表示孔隙率； V_p 表示孔洞的体积； V_{Si} 表示被腐蚀处硅的总体积。假设 m_1 表示腐蚀前硅片的质量， m_2 表示腐蚀后硅片的质量， m_3 表示将多孔硅膜层去除以后剩余硅片的质量。则多孔硅的孔隙率也可以表示为：

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 (\%) \quad (3-2)$$

假设硅片的密度为 ρ ，则多孔硅膜层的厚度 d 为：

$$d = \frac{m_1 - m_3}{\rho S} \quad (3-3)$$

式 (3-3) 中， S 是被腐蚀的面积。

多孔硅膜层的去除是通过化学方法，将腐蚀后的多孔硅放入 H_2O_2 与 HF 按体积比 5: 1 配制好的混合液中，这时可以观察到多孔硅表面大量的气泡产生，等气泡不再产生后，表明多孔硅膜层已被完全腐蚀去除，这时将硅片取出，用去离子水冲洗后用 N_2 吹干，可观察到多孔硅腐蚀后在硅片表面留下的凹槽。

(2) 腐蚀电流密度对多孔硅腐蚀深度和孔隙率的研究

腐蚀电流密度大小是影响多孔硅孔隙率的一个重要因素，决定着多孔硅的微观结构形貌。实验中我们采用恒流的方法制备多孔硅，电流密度选取从 10mA 逐渐增加直到多孔硅膜层自动脱落为止。我们对每种电流密度下相同的腐蚀时间所制备的多孔硅样品进行了孔隙率和腐蚀深度的计算，得出了孔隙率和深度随腐蚀电流密度的变化趋势，具体数据如表 3.4 所示。孔隙率与电流密度的关系如图 3.5 所示。

表 3.4 孔隙率和腐蚀电流大小的对应数据 (腐蚀时间为 30min)

J (mA)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	d (μm)	p (%)
10	0.4796	0.4776	0.4736	22.8	33.3
30	0.4768	0.4693	0.4632	51.7	55.1
50	0.3442	0.3338	0.3264	67.7	58.4
70	0.3428	0.327	0.3206	84.4	71.2
90	0.3358	0.3161	0.3092	101.1	74.1
110	0.3652	0.3409	0.3343	117.5	78.6
130	0.3294	脱落			

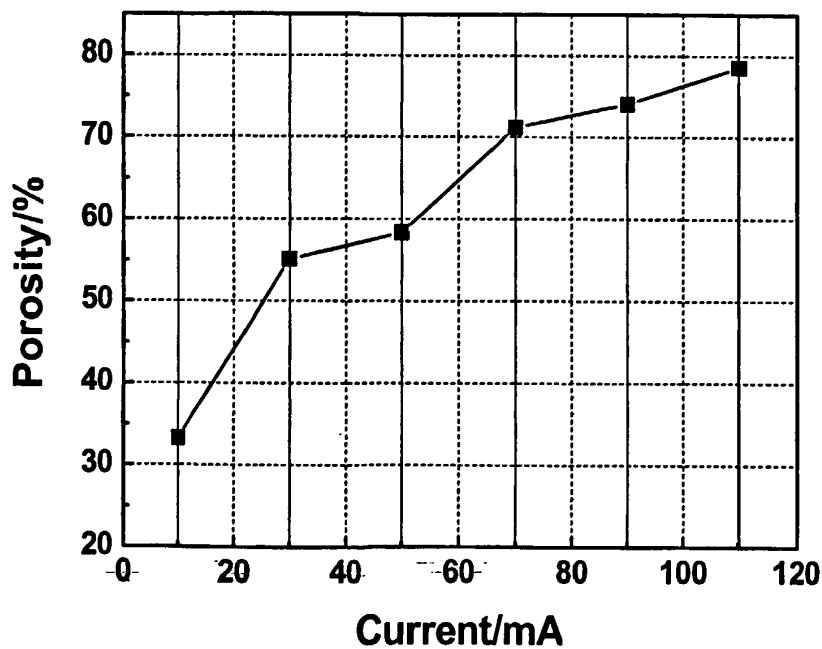


图 3.5 多孔硅孔隙率与腐蚀电流密度的关系

从图 3.5 的曲线中可以看出：多孔硅的孔隙率随着腐蚀电流密度的增大而增加。也就是说，腐蚀电流密度的增加有助于孔隙率的增加。但是，从图 3.5 曲线中我们也可以看出，随着电流密度的增大，孔隙率的增加有减缓的趋势。这可以用多孔硅形成机制的 Beale 模型进行解释：一方面，硅原子要想被 HF 溶液腐蚀，必须有空穴的参与，另一方面，硅原子和 HF 的接触界面处存在一个耗尽层。在腐蚀的初期阶段，随着腐蚀电流密度的增加，硅表面获得的空穴数目也随之增加，这时，孔的腐蚀过程不仅向纵深方向，同时也向孔壁方向发展，孔壁就会逐渐变薄。此时，随着腐蚀电流密度的增加孔隙率增大的速率也较大。随着腐蚀的继续进行，孔壁不

断减薄，直到其接近于禁带宽度左右时，孔壁方向的腐蚀速度就会下降，反应主要向纵深方向发展，因而孔隙率增加的速率也就减小并逐渐趋于稳定。

多孔硅膜层随着腐蚀电流密度的增大最终发生脱落现象的原因主要是，在多孔硅的腐蚀过程中存在一个临界电流密度 (J_{ps})，根据量子限制模型，当腐蚀电流密度 $J < J_{ps}$ ，反应过程中，空穴大部分会在电极表面耗尽，HF 聚集在电极表面，由单晶硅电极上表面电化学反应控制，就会形成多孔硅；而当腐蚀电流密度 $J > J_{ps}$ 时，反应过程中，空穴获得的能量高于 E_q ，这时空穴就能够越过势垒进入到多孔硅的孔壁中，孔壁由于凸出在硅片表面，电力线最集中，空穴就会源源不断地越过势垒到达孔壁，同时 F 由于受到 Si/电解液电偶极层排斥力的影响，到达孔壁 的浓度要高于到达硅表面处的浓度，这就进一步加强了该处的腐蚀，于是硅片表面就会发生抛光腐蚀，并逐渐使孔壁导通，最后导致多孔硅薄层脱落。

多孔硅形成的临界电流密度^[102]可以用下列公式表示：

$$J_{ps(100)} = A \cdot \exp [- E / K T] \cdot C^3$$

式中， A 、 K 为常数； J_{ps} 表示多孔硅形成过程中的临界电流密度； E 表示阳极氧化的电压； T 表示温度； C 表示 HF 酸电解液的浓度。从公式可以看出，HF 酸的浓度是影响临界电流密度大小的主要因素，当腐蚀电流密度 $J < J_{ps}$ 时，腐蚀过程由单晶硅电极表面电化学反应控制，这时将形成多孔硅，而当 $J > J_{ps}$ 时，腐蚀过程由电解液中的离子扩散速度决定，这时将发生硅片的电化学抛光，硅片被抛光的程度由电解液中离子的扩散速度所决定。

图 3.6 所示的是多孔硅膜层的厚度与腐蚀电流密度的关系。由图可以看出，多孔硅层的厚度和腐蚀电流密度基本上呈线性关系，这也进一步印证了 Beale 模型的合理性。

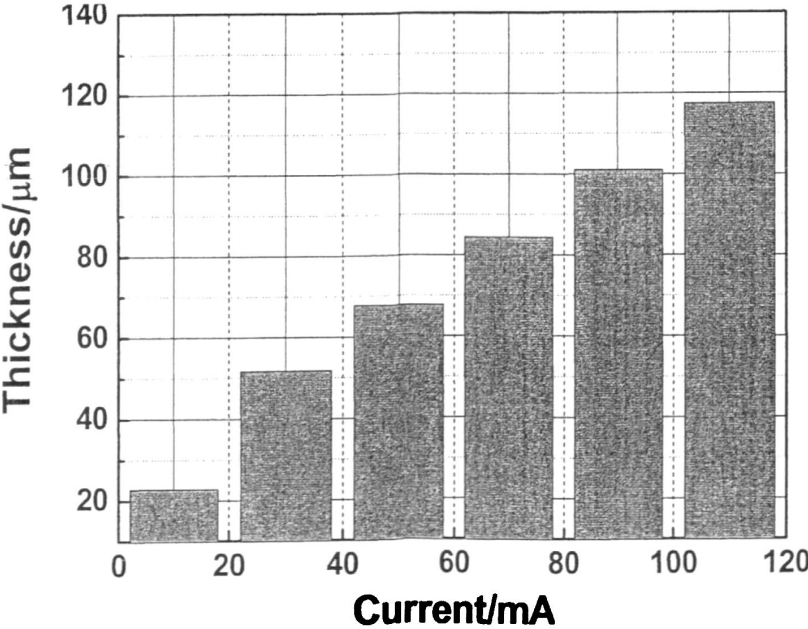


图 3.6 多孔硅厚度与腐蚀电流密度的关系

(3) 腐蚀时间对多孔硅腐蚀深度和孔隙率的研究

腐蚀时间的长短直接影响多孔硅孔隙率的大小，我们制备了一组腐蚀液与电流密度都相同（腐蚀液：HF: H₂O=1: 1；电流密度为 30mA/cm²）而腐蚀时间不同的多孔硅样品，得出了孔隙率随腐蚀时间的变化趋势，具体数据如表 3.5 所示。孔隙率与腐蚀时间的关系如图 3.7 所示。

表 3.5 孔隙率和厚度与腐蚀时间长短的对应数据（腐蚀电流为 30mA）

t (min)	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	d (μm)	p (%)
10	0.326	0.324	0.321	19	42
20	0.348	0.342	0.338	38	55
30	0.479	0.469	0.463	51.7	55.1
40	0.337	0.327	0.320	64.6	57.1
50	0.325	0.313	0.304	79.1	57.8

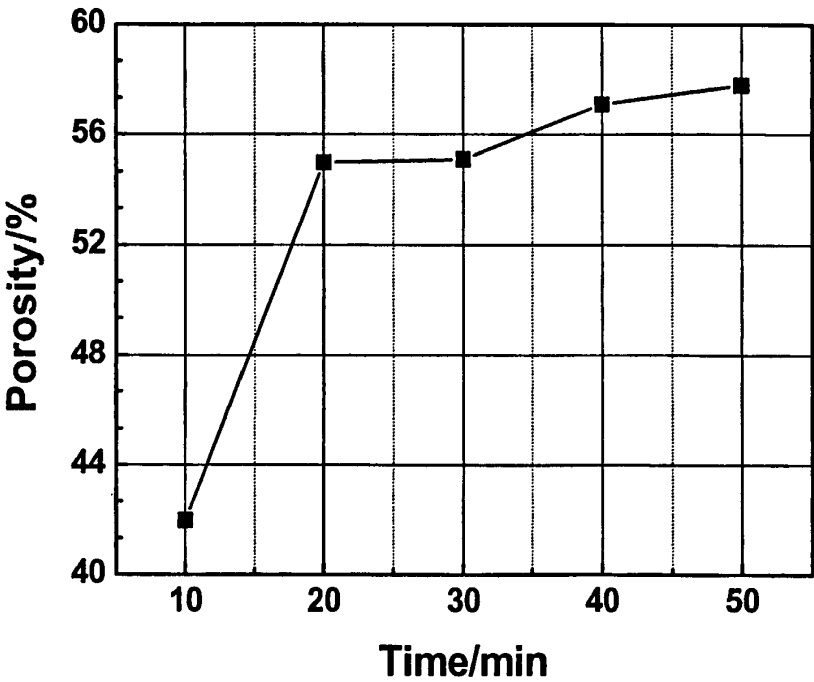


图 3.7 多孔硅孔隙率与腐蚀时间的关系

从图 3.7 的曲线中可以看出：腐蚀时间也是影响孔隙率数值的另一个重要因素。多孔硅的孔隙率随着腐蚀时间的增大而增加。但是，从曲线中我们也可以看出，随着腐蚀时间的增加，孔隙率增加的速率逐渐减缓。这一现象同样可以用多孔硅形成机制的 Beale 模型解释：由于 Si 原子被 HF 溶液腐蚀时必须要有空穴的参与，而 Si 原子与 HF 溶液的界面处存在一个耗尽层，随着阳极氧化反应的进行，孔壁逐渐变薄，当孔壁厚度小于耗尽层厚度时，孔壁中的空穴耗尽，

孔壁方向的溶解就会停止。因此，在反应进行的初期阶段，一方面不断腐蚀孔壁，一方面不断向纵深方向腐蚀，在这个过程中，孔隙率随着时间逐渐增加，当孔壁厚度不断变薄而逐渐接近耗尽层厚度时，孔壁方向的腐蚀就逐渐停止，反应只向纵深方向进行，腐蚀掉的硅体积减少，这可以解释多孔硅的孔隙率先是呈线性增加，但是当孔隙率增加到一定值时，孔隙率的增加逐渐缓慢。这一现象在文献^[103]中进行了详细的叙述。

图 3.8 所示的是多孔硅膜层的厚度与腐蚀时间的关系。由图 3.8 可以看出，在恒定腐蚀电流密度下，多孔硅膜层的厚度与腐蚀时间基本上呈线性关系，也就是说在腐蚀电流密度一定的条件下，腐蚀速率为一定值。利用多孔硅制备的这一特点，可通过调节腐蚀时间来精确控制多孔硅层的厚度。

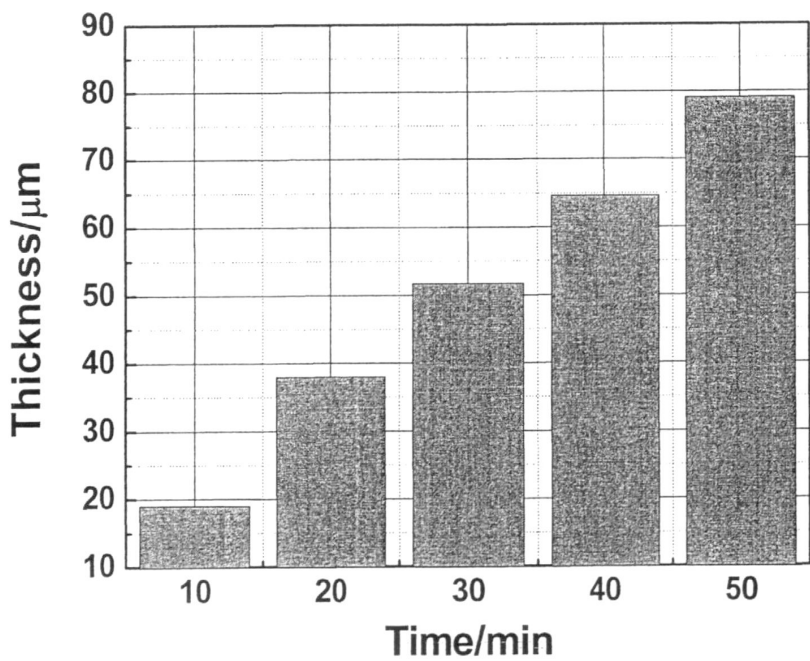


图 3.8 多孔硅膜层的厚度与腐蚀时间的关系

3.3 氧化锌/多孔硅复合结构

1990 年 Canham 首次发现电化学腐蚀制备的多孔硅 (PS) 在室温下具有强烈的光致发光现象^[30]，这之后多孔硅便迅速成为世界范围的研究热点，而探索多孔硅发光的机制也将有助于多孔硅的微结构和形貌的研究。关于多孔硅的发光机制目前还存在着许多争论，人们提出了各种各样的模型，如量子限制模型、非纯硅发光物质模型、表面态模型、综合发光（量子限制—表面态）模型、表面化学键制约量子限制模型等。目前，越来越多的实验表明 PS 的光激发与量子限制效应有关，而 PS 的辐射复合主要与表面态或表面发光中心有关。在多孔硅的应用研究方面，对于 PS 的光致发光，目前已经可以很容易地制备出红光到黄光发射的多孔硅，但其发

光效率还较低 (量子效率为 1%~10%), 而且发光性能还不是很稳定, 制备出的多孔硅对存放条件也非常敏感。因此怎样进一步提高多孔硅的发光效率、增强它的发光稳定性, 以及扩大多孔硅发光的波长范围, 是该领域目前研究的热点。近几年来, 研究工作主要集中在多孔硅基的复合材料方面。自从 Canham^[104]首次尝试将某种激光染料填入多孔硅的孔中之后, 人们就开始尝试将多孔硅与各种各样的物质进行复合。本文尝试使用纳米 ZnO 对多孔硅表面进行修饰, 并对制得的样品进行了表面形貌和发光性能等方面的分析, 以进一步探讨多孔硅的微结构特性及其发光机制。

3.3.1 多孔硅/氧化锌纳米复合结构的制备

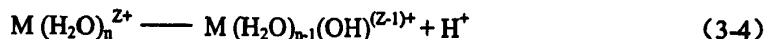
(1) 多孔硅衬底的制备

实验选用的是 P 型 (100) 单面抛光单晶硅片、电阻率为 $0.01-0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚度为 $625 \mu\text{m}$ 。通过电化学阳极氧化法制备多孔硅。腐蚀液为 40wt.% 的 HF 和无水乙醇以体积比 1:1 配制的混和液。电流密度为 $40 \text{mA}/\text{cm}^2$, 腐蚀时间为 10min。腐蚀过程结束后, 用大量去离子水冲洗多孔硅表面, 尽可能清除多孔硅孔隙内的电解液, 最后用 N_2 气吹干备用。

(2) 溶胶-凝胶法制备多孔硅/氧化锌纳米复合结构

溶胶-凝胶法 (Sol-Gel 法, 简称 S-G 法) 指的是金属醇盐或无机盐经过溶液、溶胶、凝胶发生固化, 再经过热处理形成氧化物或其它化合物固体的一种方法^[105]。溶胶-凝胶法镀膜的基本原理是: 将金属醇盐或无机物作为前驱体, 溶于水或有机溶剂中形成均匀的溶液, 溶质与溶剂之间发生的反应为水解或醇解反应, 反应的生成物发生聚集, 形成 1nm 左右的粒子并组成溶胶, 再以溶胶为原料通过旋涂或浸渍的方法均匀涂覆在衬底上形成溶胶膜, 溶胶膜经过蒸发干燥后转变为凝胶膜, 最后对凝胶膜进行热处理就得到晶态或非晶态薄膜。溶胶-凝胶法最基本的反应过程如下^[106]:

1) 溶剂化: 金属盐等能电离的前驱物在发生电离后, 其金属阳离子 M^{Z+} 吸引水分子形成溶剂单元 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ (Z 为 M 离子的价数), 为保持它的配位数而有强烈地释放 H^+ 的趋势。

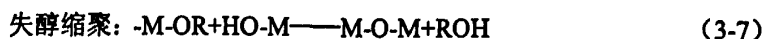
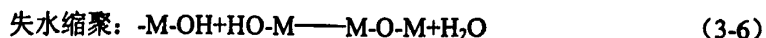


2) 水解反应: 金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_n$, (R 为烷基, n 为金属 M 的原子价) 等非电离式分子前驱物, 与水发生反应:



反应延续进行, 直到生成 $\text{M}(\text{OH})_n$ 。

3) 缩聚反应: 缩聚反应可以分为



所以, 成膜材料必须具备如下的 5 个条件: ① 溶剂必须有较高的溶解度, 因此一般不用

纯水溶剂，而选取有机性溶剂更为适宜；② 掺入少量的水有助于水解反应的发生；③ 水解反应能够溶胶成分，这种溶胶成分是生成薄膜所必需的，生成的其它物质可以通过高温加热的方法很容易地除去；④ 生成的薄膜应该能够在比较低的温度下进行充分的脱水；⑤ 得到的薄膜衬底表面之间的附着力要好。

本实验中，选择的前驱体为二水合醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶剂选择的为乙二醇甲醚，稳定剂为乙醇胺 (MEA)。实验过程中首先将一定质量的二水合醋酸锌溶解在乙二醇甲醚中，再加入与 Zn^{2+} 等摩尔量的乙醇胺，得到 Zn^{2+} 浓度为 0.3 mol/L 的溶液。将配好的溶液在 60°C 恒温条件下进行磁力搅拌，充分搅拌 1h 后得到均质透明的溶液，再将该溶液静置 48h 陈化后备用。为了便于分析比较，实验同时采用原始单晶硅片和多孔硅作为衬底，分别进行旋转涂膜。旋转涂膜的过程中，首先在较低的转速下向多孔硅衬底上滴加溶液，然后在 3000r/min 的转速下旋转 30s。得到的湿膜首先在 290°C 下预处理 10min，为达到所需厚度，重复上述过程 10 次。最后在 Ar 气氛中进行退火处理，退火温度为 650°C ，保温 1h 后随炉冷却。图 3.9 为多孔硅/ZnO 复合薄膜的工艺流程。

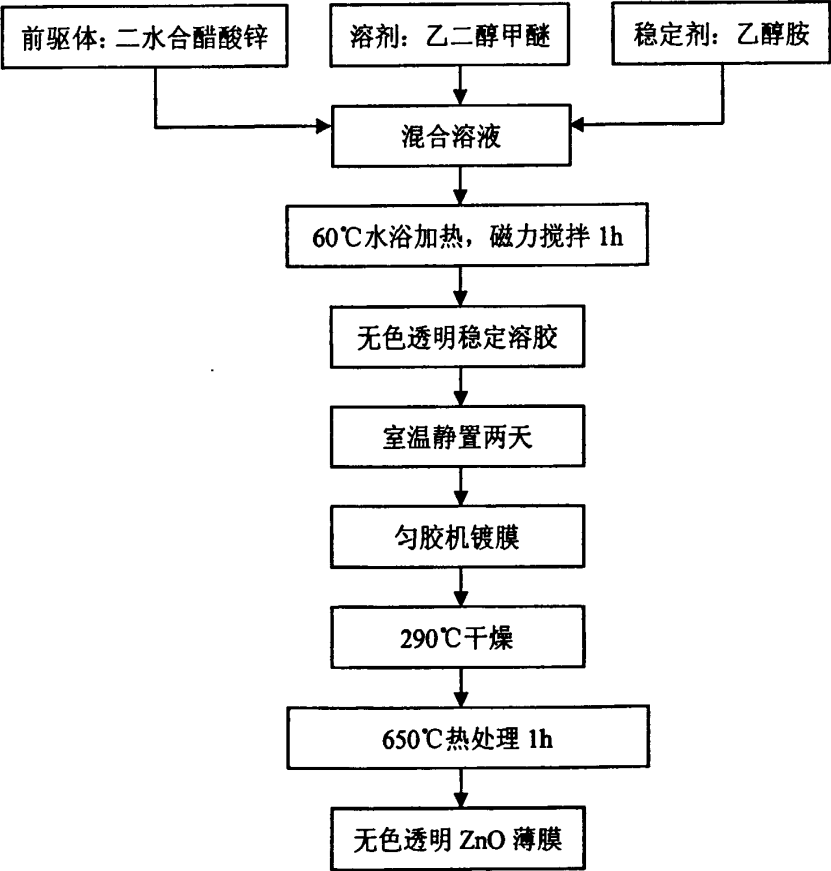


图 3.9 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的工艺流程

(3) 磁控溅射法制备多孔硅/氧化锌纳米复合结构

为了进行对比,实验还采用磁控溅射的方法制备了多孔硅/氧化锌纳米复合结构。ZnO 薄膜的制备是在 MSIB-6000 型磁控溅射仪上完成的。磁控溅射的靶材为 ZnO 靶(分析纯),工作气体为高纯 Ar。将制备好的多孔硅衬底用极稀的 HF 酸漂洗,再用去离子水冲洗后, N₂ 气吹干快速放入磁控溅射的真空室。多孔硅衬底与溅射靶的间距保持为 10 cm,射频溅射功率为 120 W,衬底温度分别为室温和 500℃,溅射时间为 0.5 h。在薄膜的制备过程中,工作气压为 0.5 Pa。对室温下沉积的 ZnO 薄膜随后在 Ar 气环境中 500℃退火 1h,退火后的样品自然冷却至室温。

3.3.2 多孔硅/氧化锌纳米复合结构的性能研究

(1) 多孔硅/氧化锌纳米复合结构的形貌与结构分析

图 3. 10 所示为溶胶-凝胶法分别在原始单晶硅衬底和多孔硅衬底上制备的氧化锌薄膜的 XRD 衍射图谱。表 3. 6 所示为 XRD 谱线的相关参数。由图 3. 10 可以看出,所有制得的薄膜都只出现了(002)衍射峰。这表明制备的氧化锌薄膜均为六角纤锌矿多晶结构,具有高度 c 轴择优取向,且 c 轴垂直于衬底表面。(002)衍射峰的择优取向,可能是由于(002)面较低的表面能。根据文献中的报道,(002)面具有最低的自由能^[107-108]。由表 3. 6 可以看到,多孔硅衬底上的氧化锌薄膜(002)峰的半高宽(FWHM)比单晶硅衬底上的氧化锌薄膜更小。也就是说,多孔硅衬底上沉积的氧化锌薄膜的结晶质量优于单晶硅衬底上的氧化锌薄膜。这表明,多孔硅衬底对沉积的氧化锌薄膜的结晶质量有影响。根据 Chuah 等人的研究结果,多孔膜是一种非常适合于晶格不匹配的异质外延的衬底^[109]。这是因为多孔硅的表面是由许多相互连通的小孔洞组成,表面存在着大量“孤立”、“突出”的硅柱^[110]。这些残存的硅柱仍然保持着被腐蚀前的(100)晶向。正是这些大量存在的硅柱成为了氧化锌生长的晶核,诱导氧化锌薄膜沿着一定的择优取向生长。也就是说,氧化锌薄膜的结晶过程首先发生在多孔硅衬底表面那些突出的硅柱上。

表 3. 6 溶胶-凝胶法制备的氧化锌薄膜 XRD 谱的相关参数

样品	峰位 (°)	半高宽 (°)	左峰宽 (°)	右峰宽 (°)
氧化锌/单晶硅	34.52	0.49	0.21	0.28
氧化锌/多孔硅	34.42	0.31	0.10	0.21

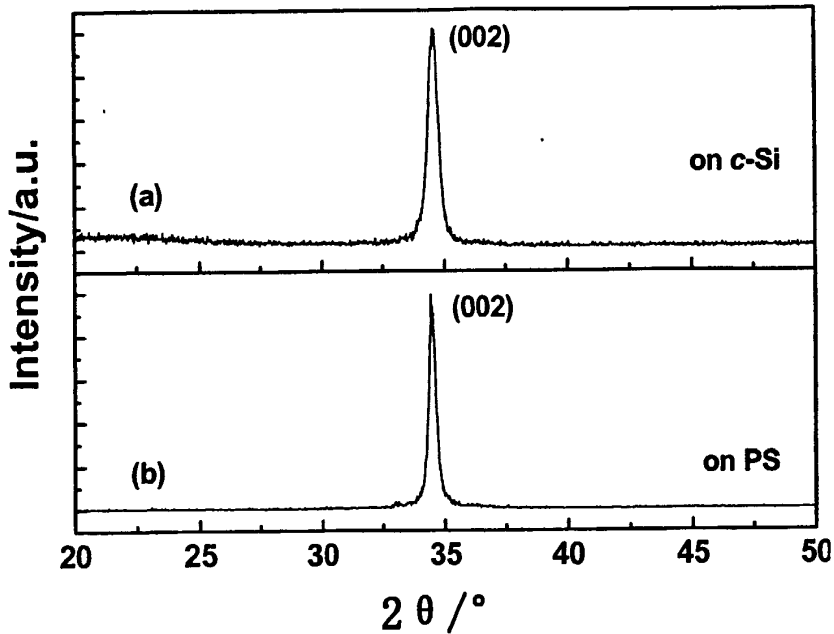


图 3.10 氧化锌薄膜的 XRD 图

另一方面，当氧化锌直接沉积在单晶硅衬底上时，由于热膨胀系数和晶格常数的不匹配，在沉积的氧化锌薄膜中会产生较大的应力。从表 3.6 可以看到，单晶硅衬底上的氧化锌薄膜（002）衍射峰的位置在 34.52° ，与氧化锌体材料的峰位（ 34.43° ）相比角度增大，这表明氧化锌薄膜中存在着压应力。而在多孔硅衬底上的氧化锌薄膜（002）衍射峰的位置在 34.42° ，与氧化锌体材料几乎一致。这表明，多孔硅衬底上的氧化锌薄膜内存在着较小的应力。分析其原因，主要是由于多孔硅具有多孔洞的特殊结构，使得它具有一定的“柔性”。这种柔性有利于减小氧化锌薄膜与多孔硅衬底之间由于晶格的不匹配所带来的应力，减少位错的形成和裂纹的产生，从而进一步提高氧化锌薄膜的结晶质量。另外，多孔硅表面具有很强的吸附性，能够将一部分氧化锌颗粒纳入其孔洞中。被吸附进入孔洞中的氧化锌纳米颗粒可以提高多孔硅衬底的结构稳定性和增强氧化锌薄膜与多孔硅衬底之间的粘附性。从图 3.11 所示的多孔硅/氧化锌纳米复合结构的剖面扫描电镜图看出，氧化锌薄膜均匀连续，与多孔硅衬底结合紧密，没有明显的空隙。

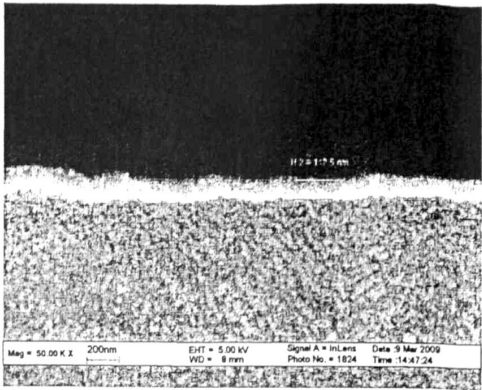


图 3.11 多孔硅/氧化锌纳米复合结构的 SEM 剖面图

图 3.12 为多孔硅衬底温度为室温条件下，磁控溅射纳米氧化锌薄膜的金相照片，其中 (a) 为退火前的金相照片，(b)为退火后的金相照片。可以很明显地看出，退火前样品表面非常均匀平整，而经过退火处理后，样品表面出现了大量鼓起的皱缩。这与图 3.13 中测试的 XRD 结果相一致。

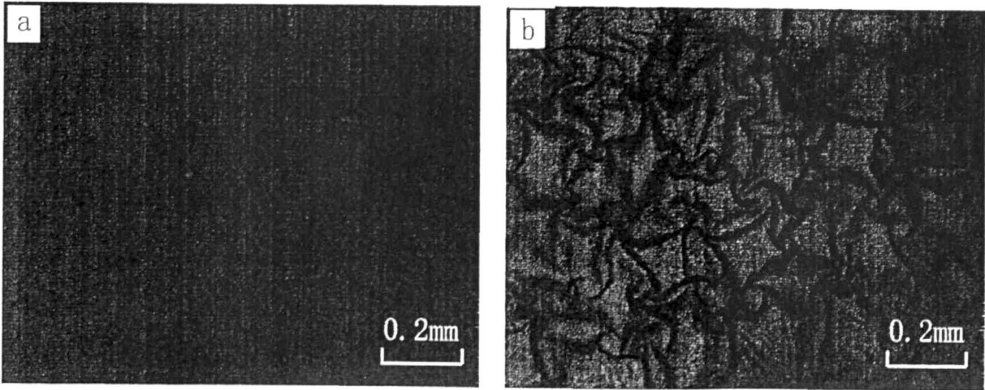


图 3.12 室温下磁控溅射纳米氧化锌薄膜退火前后的金相照片

图 3.13 中，(a) 为多孔硅衬底在室温下磁控溅射氧化锌薄膜的 XRD 图；(b) 为 (a) 样品 500℃退火 1h 后的 XRD 图；(c) 为多孔硅衬底在 500℃条件下磁控溅射氧化锌薄膜的 XRD 图。由图 3.13 可以看到，样品 (a) (c) 都为六角纤锌矿多晶结构，均具有高度 c 轴择优取向，且随着温度由室温提高到 500℃，氧化锌薄膜的结晶性能有所改善，表现在 XRD 图上，(002) 峰的强度更大，半高宽更小。由图 3.13 (b) 可以看到，样品 (a) 经过退火后，薄膜的晶体结构遭到了破坏。结合前面溶胶-凝胶法沉积的氧化锌薄膜的测试结果，分析这一现象的原因，认为磁控溅射纳米氧化锌颗粒只是覆盖在多孔硅的表面，而没有像溶胶-凝胶法制备的氧化锌颗粒那样渗入多孔硅表面的孔洞中，而且，磁控溅射的氧化锌薄膜结构更加致密。这样，多孔硅中的空气就被氧化锌薄膜封存起来，在退火的过程中，这些被封存起来的空气受热膨胀，使氧化锌薄膜

皱缩鼓起, 如图 3.12 (b)所示。

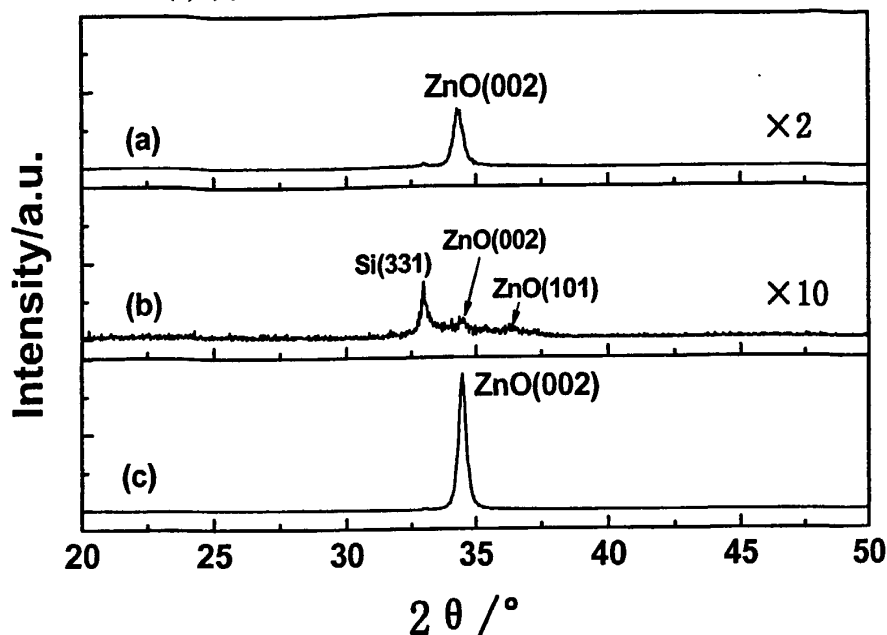


图 3.13 磁控溅射氧化锌薄膜的 XRD 图

(2) 多孔硅/氧化锌纳米复合结构的室温光致荧光分析

本文对溶胶-凝胶法制备的多孔硅/氧化锌纳米复合结构的发光性能进行了分析。图 3.14 为多孔硅/氧化锌纳米复合结构的 PL 谱。图 3.14 中的插图对应的是多孔硅衬底的 PL 谱, 其腐蚀条件为 40mA, 10 min。从中我们可以看到, 多孔硅衬底在 630nm 处具有很强的发光峰, 这表明我们所制备的多孔硅衬底具有较好的质量。由图 3.14 我们可以看出, 沉积在多孔硅衬底上的氧化锌/多孔硅纳米复合薄膜具有三个较强的发光峰, 分别在 380 nm, 510 nm 和 750 nm 处。显然, 氧化锌/多孔硅纳米复合结构的发光谱超出了多孔硅衬底的发光范围, 也就是说, 氧化锌/多孔硅纳米复合结构的发光峰不仅仅来源于多孔硅的发光。其中位于 750nm 附近的发光峰应该是来自多孔硅衬底的。与氧化锌未沉积之前相比, 多孔硅衬底的发光峰位置发生了红移, 从 630nm 左右移到了 750nm 处。多孔硅衬底的发光主要源于多孔硅中的纳米硅颗粒由于量子限制效应而产生的。位于 380nm 和 510nm 处的两个较强的发光峰显然是来自氧化锌薄膜的。380nm 处的紫外光是近带边发射(NBE), 而 510nm 处的可见光通常被认为是由于氧化锌薄膜中的深能级缺陷引起的。强烈的近带边发射峰是激子复合产生的, 而氧化锌的激子束缚能为 60meV, 禁带宽度为 3.37eV, 因此, 其激子复合产生的发光峰的位置大约是在 380nm 左右。一般来说, 发光强度与薄膜的结晶质量是紧密相关的。因此, 强烈的近带边发射也表明了所制得的薄膜具有较好的结晶质量。

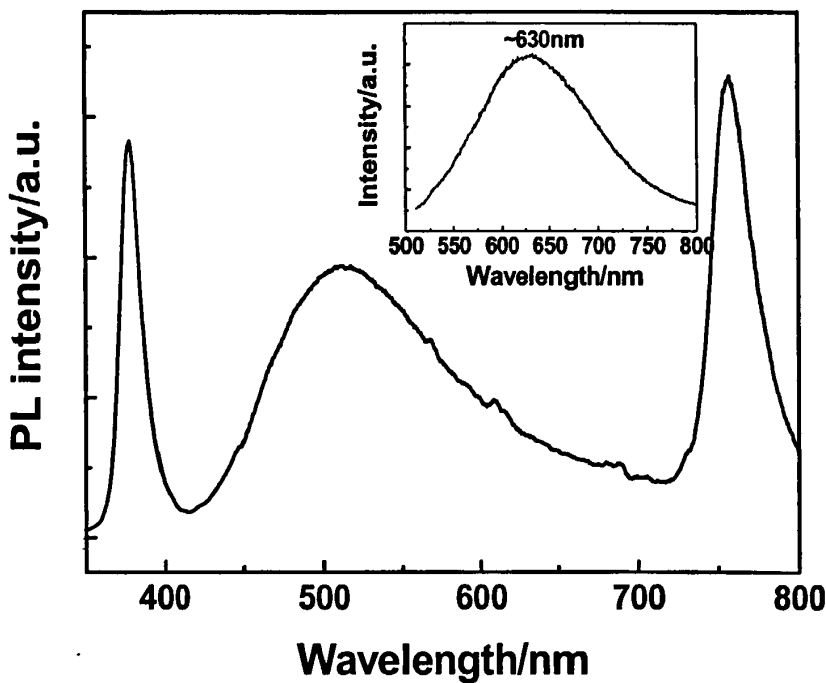


图 3.14 ZnO/PS 纳米复合结构的 PL 谱

3.4 本章小结

本章对多孔硅的形成机理及发光机理等做了系统的研究。采用电化学的方法，通过改变阳极氧化条件制备了不同结构的多孔硅样品，并通过溶胶-凝胶法用纳米氧化锌对多孔硅表面进行修饰。对多孔硅样品的基本性质及其中涉及的相关原理做了研究和论述，对多孔硅/氧化锌纳米复合结构的发光性能做了研究。得出如下结论：

- (1) 重掺杂的 p 型 Si 电化学腐蚀形成的为介孔硅，孔洞随机分布且孔径均匀；
- (2) 多孔硅表面存在大量的 H 原子和 O 原子；
- (3) 多孔硅的孔隙率和厚度随着腐蚀电流的增加而增大，但增长的速率逐渐减缓，并趋于稳定；
- (4) 多孔硅的孔隙率和厚度随着腐蚀时间的增加而增大，但增长的速率逐渐减缓，并趋于稳定；
- (5) 多孔硅的腐蚀过程中电流密度存在一个临界值，当电流密度小于这个值时，形成多孔硅，当电流密度大于这个值时，则会发生电化学抛光，导致多孔硅脱落；
- (6) 多孔硅与氧化锌的复合产生了新的发光性能。分别出现了紫外、绿、红三种不同颜色的光致发光。其中，紫外和绿光来自复合结构中的氧化锌，而红光来自多孔硅。

第四章 多孔硅在高温退火中结构变化的研究

4.1 引言

近些年来，多孔硅在层转移工艺中的应用越来越引起人们的重视。从前面的论述中我们知道，在绝大多数层转移工艺中，双层多孔硅需要经过高温退火工艺，高温退火带来两方面的有利结果：一方面，使得上层的小孔层转变为无孔层，即所谓的“准单晶层”，作为薄膜外延的籽晶层，另一方面，下面的大孔层增强了分离性能，成为牺牲层。经过高温退火后，上层的小孔层能否恢复准单晶状态，对外延薄膜的质量至关重要，而下层的大孔层能否发生孔的扩展，从而在随后的剥离过程中与原始单晶硅衬底发生分离，决定着层转移工艺的最终成败。因此，研究多孔硅在高温退火过程中的形貌和结构变化能够为设计合适的多孔层提供可靠的数据，这对于后续太阳能电池器件的制备至关重要。

多孔硅的初始孔径和形状决定着多孔硅的特性。然而，人们研究发现，多孔硅的孔径和形状在随后的退火工艺中并不是固定不变的。在本章中，我们用扫描电镜和拉曼光谱观察了多孔硅在退火过程中的形貌和结构变化。借用晶体生长中的形核理论对多孔硅在高温退火过程中结构变化的机理进行了分析和研究。

4.2 多孔硅在高温退火过程中的结构变化

多孔硅层是通过阳极氧化的方法形成的。我们通过调整电流密度和腐蚀时间，获得了不同孔隙率的多孔硅样品。当电流密度小于 10 mA/cm^2 ，反应时间为 60 秒时，通过前面所述的测重法，测得的孔隙率为 20%（图 4.1）；电流密度大于 200 mA/cm^2 ，反应时间为 60 秒时，测得的孔隙率为 50%（图 4.2）。

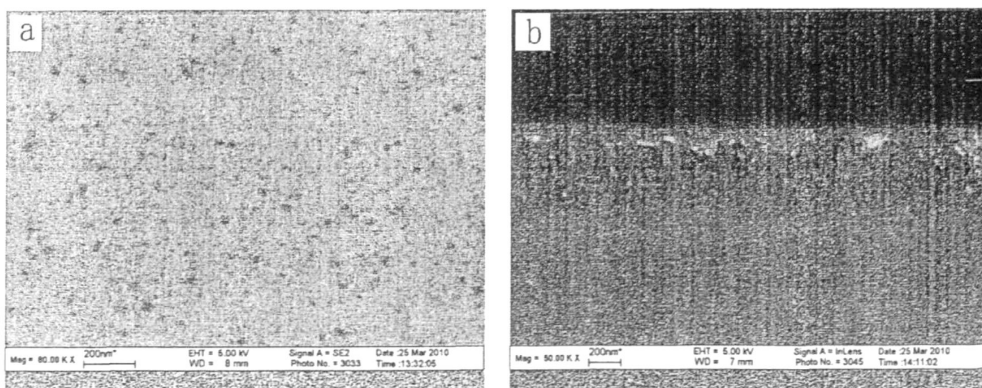


图 4.1 孔隙率为 20% 的单层多孔硅层的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图

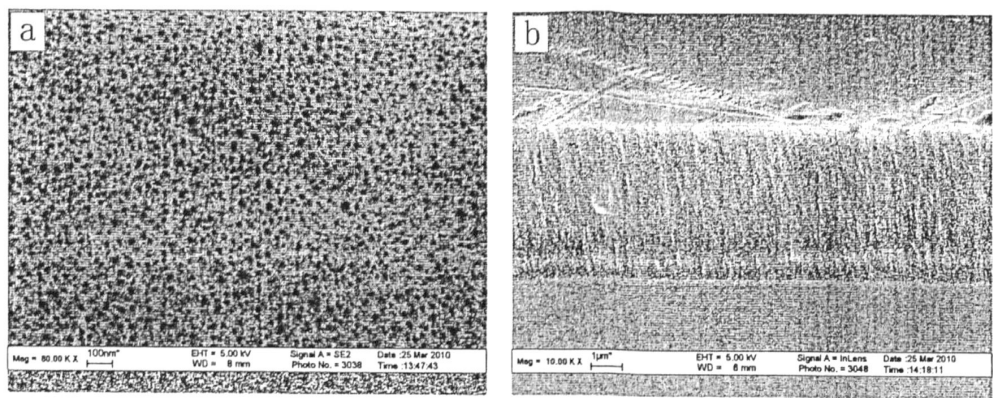


图 4.2 孔隙率为 50%的单层多孔硅层的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图

对比图 4.1 和图 4.2 可以看到，当孔隙率为 20%时，多孔硅表面可以看到一些随机分布的小孔洞，孔径较小，微观上呈“海绵”状。孔隙率为 50%时，我们发现了许多长条状孔结构，孔径也较大，基本上平行于电流方向，垂直于硅片表面。因此可以认为，在该实验条件下，孔径与孔隙率之间存在着一定的关系，即当孔隙率较小时，孔径也较小，反之，当孔隙率较大时，孔径也较大。根据 Beale 理论^[111]，多孔硅的制备过程中，在电流密度较小的情况下，所加的电势也较弱，势垒区宽度就比较宽，而形成多孔硅的阳极反应所需要的空穴数量也较少，因此初始孔的四周能够获得足够的空穴，阳极反应的方向就是随机的，最终形成的多孔硅就是由许多随机的相互连通的小孔洞组成的“海绵”状微观结构。当电流密度较大时，所加的电势较强，势垒区宽度较窄，载流子通过势垒区的隧道效应输运更容易发生在孔的最前端，因此反应基本按电流流过的方向进行，就形成了“树枝”状的微结构。

样品的拉曼谱分析进一步佐证了上述结果，如图 4.3 所示。表 4.1 所列为样品的拉曼谱的相关分析数据。由于多孔硅的平移对称性被破坏，从而导致其 Raman 谱峰与单晶硅相比，具有红移、展宽，谱线不对称等特点。由图 4.3 可以看到，不同孔隙率的多孔硅，退火前拉曼峰位与晶体硅拉曼峰位 (521cm^{-1}) 相比，峰位红移，峰形变宽并在高、低频端发生不对称性延展。其中，孔隙率较大 (50%) 的样品，峰位红移至 518cm^{-1} ，半高宽 11.8cm^{-1} ，而孔隙率较小 (20%) 的样品，峰位只略微发生红移至 520cm^{-1} ，半高宽 9.4cm^{-1} 。根据文献^[112]报导，电化学法制备的多孔硅是由腐蚀残留下来的不规则的柱状或粒状硅结构组成，这些残留的硅柱或硅粒会对声子产生量子限制效应，从而使多孔硅的拉曼峰与单晶体硅相比发生红移，同时发生不对称展宽。而根据他们的计算，残留的硅柱或硅粒的尺寸与拉曼红移量之间存在着对应关系，即硅残留体的尺寸越小，拉曼红移量越大。根据我们样品的拉曼谱测试结果，孔隙率大的样品其拉曼红移量也大，因此可以认为，在本文的实验条件下制备的多孔硅样品，孔隙率大的样品，其残留的硅柱或硅粒尺寸小，孔径也就大。

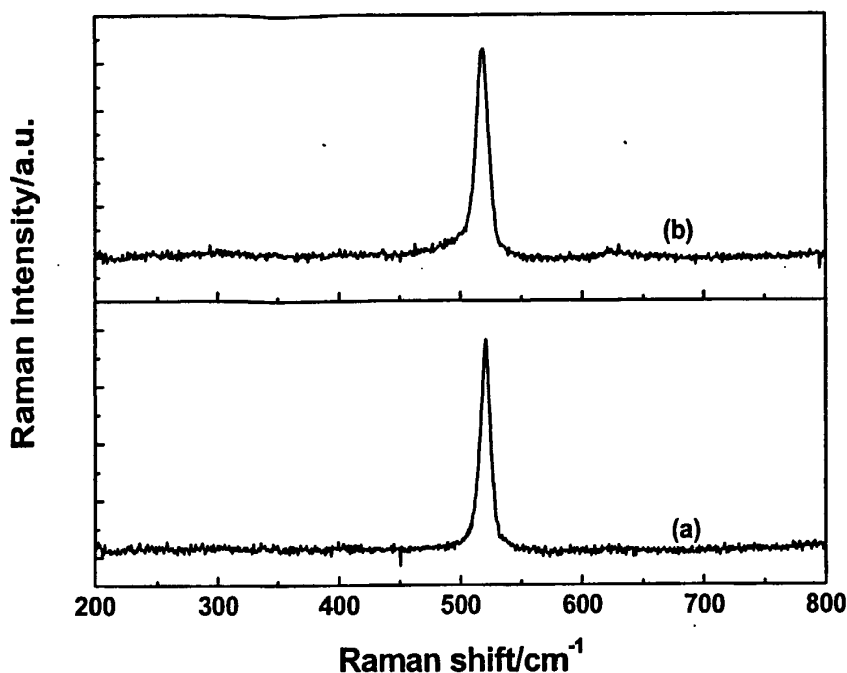


图 4.3 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 样品的拉曼谱

表 4.1 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 样品的拉曼谱的相关参数

样品	峰位 (cm ⁻¹)	半高宽 (cm ⁻¹)	左半高宽 (cm ⁻¹)	右半高宽 (cm ⁻¹)
(a)	520.37	9.40	4.77	4.63
(b)	518.47	11.84	6.11	5.73

将腐蚀好的多孔硅样品放置在一个高纯度的石英舟内，然后送入退火炉的真空系统中。真空系统首先被抽真空至 1Pa 以下，然后通入高纯 Ar 气将残余的空气赶出。开始升温后，通入高纯的 H₂ 气以防止样品被氧化。氢气压力为 1 个大气压，升温速率设定为 10℃。退火温度保持在 1050℃，退火时间为 30min。由于采用 PID 控制方式，炉温波动在 ±1℃ 范围内。退火过程结束后，样品随炉温一起自然降温至室温，降温过程中始终通以 H₂ 气，直至降温过程结束。

图 4.4 和图 4.5 所示分别为孔隙率 20% 和 50% 的多孔硅样品在退火后的 SEM 图，由图 4.4 (a) 可以看到，孔隙率 20% 的多孔硅样品在退火后，表面的小孔明显发生了闭合，变成光滑的表面。剖面图 4.4 (b) 显示，多孔硅孔径变小，仍然为海绵状结构。由图 4.5 (a) 可以看到，孔隙率 50% 的多孔硅样品，表面的孔不但没有发生闭合，孔径反而略有增大。从图 4.5 (b) 的剖面图可以看到，孔被拉长了，呈现出大量孔之间的互联。这一点和 N. Ott 等人^[13]的发现一致。

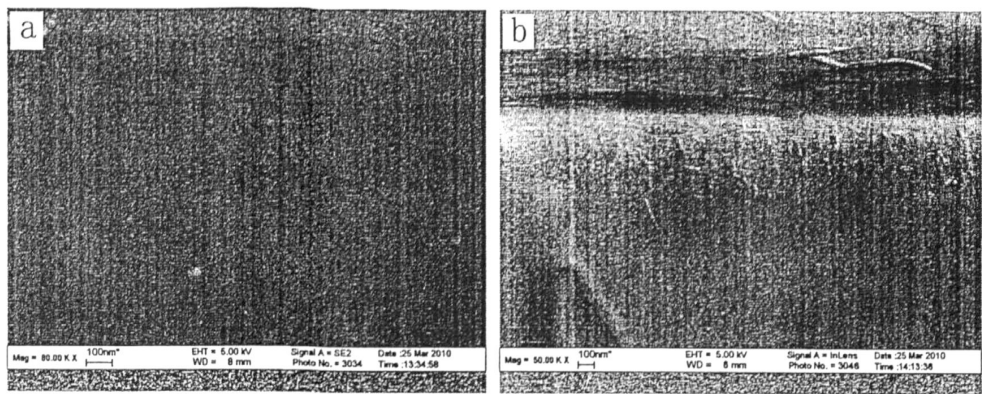


图 4.4 孔隙率为 20%的多孔硅层高温退火后的表面(a)和剖面(b)SEM 图

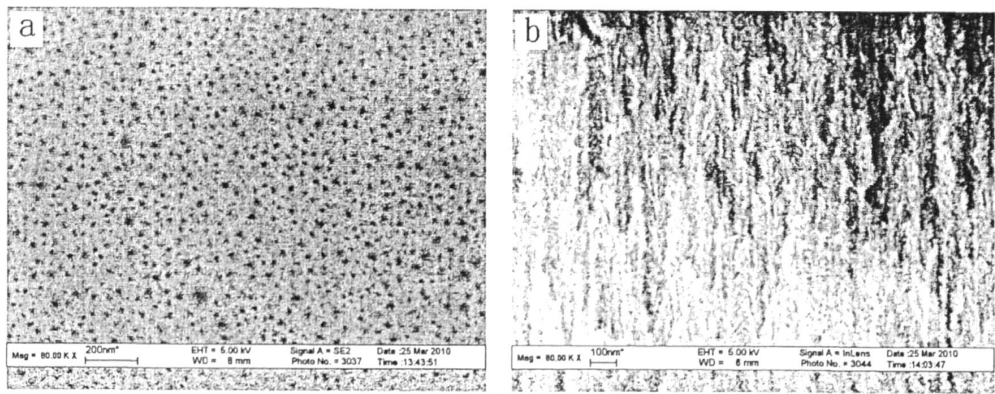


图 4.5 孔隙率为 50%的多孔硅层高温退火后的表面（a）和剖面（b）SEM 图

图 4.6 中的 (a) 和 (b) 所示分别为孔隙率为 20%和 50%的多孔硅层在经过高温退火后的拉曼谱线。为了进行对比，我们对原始的单晶硅衬底进行了拉曼谱的测试，其结果如图 4.6 (c) 所示。拉曼谱的结果进一步证实了前面所述的实验现象。对比图 4.3 (a) 和图 4.6 (a) 以及表 4.1 (a) 和表 4.2 (a) 中的相关数据可以看到，经过高温退火后，孔隙率为 20%的多孔硅样品的拉曼峰位从退火前的 520 cm^{-1} 处向高波数移动至 521 cm^{-1} 处，基本与单晶硅的完全相同，半高宽也由退火前的 9.40 cm^{-1} 减小至退火后的 8.60 cm^{-1} 。这进一步说明孔隙率为 20%的多孔硅样品表面在经过高温退火后，表面孔发生了闭合，形成了一层准单晶层。进一步对比图 4.6 (a) 和图 4.6 (c) 可以发现，前者的半高宽明显大于后者。其原因在于，从前面的图 4.4(b) 可以看到，样品只有表面的孔发生了闭合，内部的孔虽然也有所减小，但仍为海绵状结构，而拉曼测试样品的深度约为 100 nm 左右。因此，图 4.6 (a) 所显示的数据部分来自于多孔硅的内部结构。

对比图 4.3 (b)和图 4.6 (b) 以及表 4.1 (b)和表 4.2 (b)中的相关数据可以看到，经过高温退火后，孔隙率为 50%的多孔硅样品的拉曼峰位从退火前的 518 cm^{-1} 处向低波数移动至 516 cm^{-1} 处，半高宽由退火前的 11.84 cm^{-1} 增大至退火后的 19.50 cm^{-1} ，且不对称性更加明显。这一结果与前面 SEM 观察到的孔隙率为 50%的多孔硅样品退火后孔径的进一步增大现象有关。孔的增

大，导致孔壁尺寸的减小。根据前面的分析，红移量与硅残留体尺寸之间存在对应关系，即尺寸越小，红移量越大。因此，孔隙率为 50% 的多孔硅样品退火后，拉曼峰位进一步发生了红移。

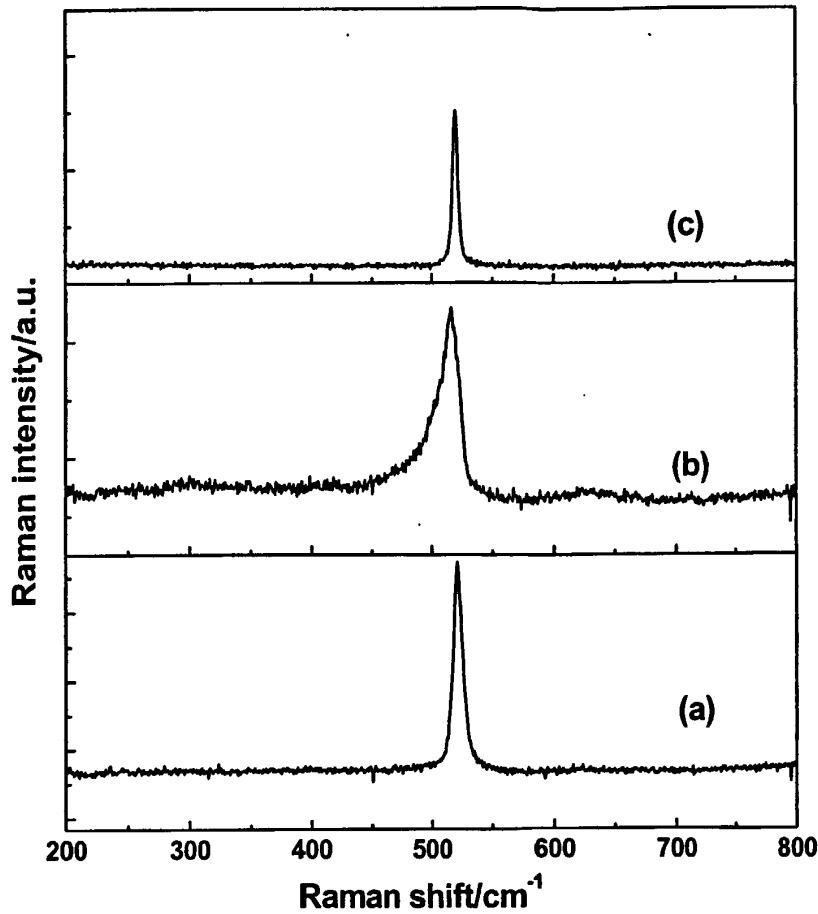


图 4.6 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 多孔硅样品高温退火后与单晶硅衬底 (c) 的拉曼谱
表 4.2 孔隙率为 20% (a) 和 50% (b) 多孔硅样品高温退火后与单晶硅衬底 (c) 的拉曼谱相关参数

样品	峰位(cm^{-1})	半高宽(cm^{-1})	左半高宽(cm^{-1})	右半高宽(cm^{-1})
(a)	521	8.60	3.8	4.8
(b)	516	19.50	11.24	8.26
(c)	521	5.1	2.59	2.51

4.3 多孔硅在高温退火过程中结构变化的机理分析

根据前面的实验现象我们知道，多孔硅在高温退火过程中的结构变化与初始孔径密切相关，当孔径的初始值较小时，经过高温退火后，孔径变的更小，甚至发生闭合；当孔径的初始值较大时，经过高温退火后，孔径会变得更大。目前，国内外对多孔硅在高温退火过程中的这种结

构变化做了大量的实验，都证实了这一现象。然而，对于这一现象的理论研究方面尚处于探索阶段。

根据科塞尔结晶生长理论，晶核的初始直径存在着一个临界值，当晶核的初始直径小于这一临界值时，晶核就会在随后的生长过程中逐渐消失，而当晶核的初始直径大于此临界值时，晶核就会逐渐长大。从前面的实验结果可以看出，多孔硅在高温退火过程中其孔径的变化规律与晶体生长中的形核规律有相似之处，从本质上而言，我们可以将多孔硅中的孔洞看作是分散在体硅中的特殊介质的微小晶核来处理，它与常规结晶生长理论中晶核生长的区别只在于相关介质的物理参数不同，孔与周围硅材料之间的界面与晶核同周围介质之间的界面在物理模型上是相同的，并没有本质上的差别。因此本文借用传统的均匀形核理论对其进行分析和讨论。

4.3.1 多孔硅结构变化的临界半径

根据文献^[113]，多孔硅刚刚制备好的时候，其微结构包含许多相互交联的孔洞，在退火的过程中，多孔硅结构会转变为相互独立的闭合的圆球形孔，如图 4.7 所示。这种结构变化的驱动力是孔的表面能的降低。由于孔洞的存在，一方面，多孔硅的总比表面积和总表面自由能比腐蚀前的单晶硅增大，另一方面，根据前面 4.3 中所述，由于孔洞的存在，孔周围存在着一定程度的晶格畸变，这种畸变是来自于多孔硅表面 Si-O 键和 Si-H 键引入的张力。因此，退火前多孔硅内存在着过剩自由能，其包括表面能和晶格畸变能，前者指孔洞的表面自由能，后者指孔洞周围存在过剩空位、位错及内应力所造成的能量增高。高温退火过程中，不管是否使总孔隙率减低，但孔隙的总表面积总是减小的。相互交联的孔转变为圆形的孔洞正是因为，在一定体积下，球形具有最小的表面积，也就具有最低的表面能。孔洞表面自由能的降低，始终是退火过程中孔洞结构变化的驱动力。

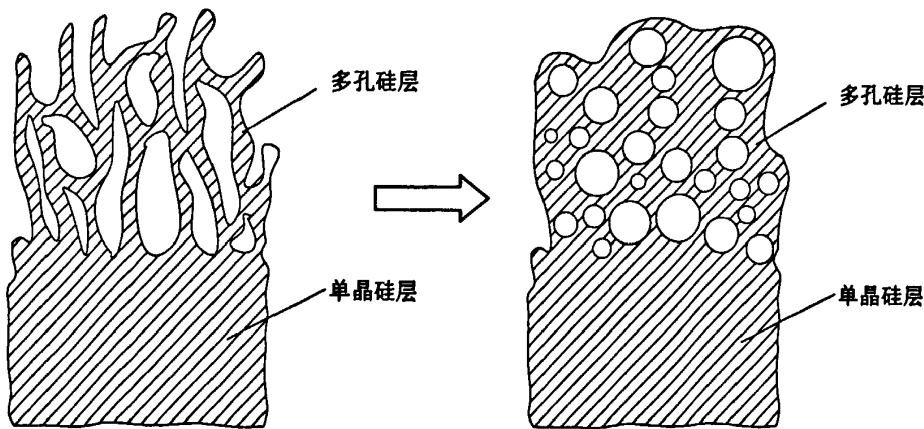


图 4.7 多孔硅在退火过程中的结构变化

由于多孔硅微结构的复杂性，需要将其进行简化，在分析中作了如下假设：

(1) 实际孔洞不是圆形的，而是呈不规则形状，此处用圆球形表示；

(2) 孔洞之间的影响忽略不计。

分析过程以单晶硅中一个单独的圆球孔为基础。孔的变化与孔周围硅晶体的变化过程相对应，即当孔增大时，周围硅晶体的体积变小；反之，当孔缩小时，周围硅晶体的体积随之增大。因此，我们可以从单独一个孔的角度来间接表征周围硅晶体的变化。分析过程中，我们用圆球孔的孔径大小的变化来间接表征圆球孔周围晶体硅的大小变化。这样，圆球孔在高温退火过程中的变化与晶核形成的过程相类似。根据均匀形核理论，晶胚形成时，系统自由能的变化包括体积引起的自由能下降和界面引起的自由能的增加。同理，一个圆球形孔洞形成后，系统自由能的变化 ΔG 就包括由晶体转变为圆球孔的那部分体积变化引起的自由能（体积自由能）下降和圆孔界面引起的自由能（表面自由能）增加，即：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (4-1)$$

式中， r 为多孔硅中圆球孔的半径； ΔG_v 为单位体积自由能（ $\Delta G_v < 0$ ）； σ 为单位面积的表面能（比表面能），在一定条件下， ΔG_v 和 σ 均为定值。

由(4-1)式表示的 $\Delta G - r$ 关系见图 4.8。

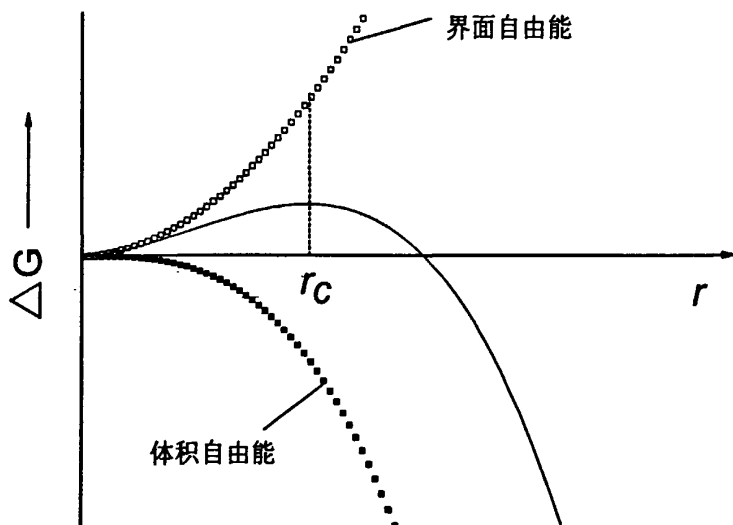


图 4.8 孔洞形成后系统自由能的变化与半径的关系

根据图 4.8 和上面的假设与分析，多孔硅在退火过程中的结构变化与晶胚的变化过程相似，其初始孔径也存在一个临界半径值 r_c ，根据热力学第二定律，当 $r < r_c$ 时，孔的长大使系统自由能增加，这样的孔不会发生扩展，其尺寸将逐步地缩小并消失；当 $r > r_c$ 时，孔的长大使系统自

由能下降, 这样的孔会发生扩展。当 $r=r_c$ 时, 孔的缩小趋势等于扩展趋势, 孔才能稳定地存在, r_c 称为临界孔径。孔洞表面自由能的降低, 始终是退火过程中孔洞结构变化的驱动力。

在式(4-1)中, 令 $\frac{d\Delta G}{dr}=0$, 则求出 r_c 的值为:

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (4-2)$$

4.4.2 多孔硅结构变化的微观机制

根据统计热力学原理, 晶体内的空位热平衡浓度为:

$$c_v = \exp(S_f/k) \cdot \exp(-E'_f/kT) \quad (4.3)$$

式中, S_f 为生成一个空位引起周围原子振动改变的熵值(振动熵)增大; E'_f 为在应力 σ' 作用下, 晶体内生成一个空位所需的能量(空位生成能)。应力 σ' 对生成一个空位所需能量的改变应等于该应力 σ' 对空位体积所作的功, 即 $\sigma'\Omega$ 。因此, 在应力区域形成一个空位实际所需的能量应是:

$$E'_f = E_f \pm \sigma'\Omega \quad (4.4)$$

E_f 为理想完整晶体(无应力)中的空位生成能, 正号表示应力为拉应力, 负号表示应力为压应力, 将(4.4)式代入(4.3)式得到应力 σ' 区域的空位浓度为:

$$C_v = \exp(S_f/k) \cdot \exp[-(E_f \pm \sigma'\Omega)/kT] \quad (4.5)$$

因为无应力区域的平衡空位浓度为:

$$C_v^0 = \exp(S_f/k) \cdot \exp(-E_f/kT) \quad (4.6)$$

将式(4.6)代入式(4.5)可得到应力区域的空位浓度为:

$$C_v = C_v^0 \exp(\pm \sigma'\Omega/kT) \quad (4.7)$$

因为 $\sigma'\Omega/kT \ll 1$, $\exp(\pm \sigma'\Omega/kT) \approx 1 \pm \sigma'\Omega/kT$, 因此, 式(4.7)可写成:

$$C_v = C_v^0 (1 \pm \sigma'\Omega/kT) \quad (4.8)$$

由式(4.8)可以看出, 晶体内凡受拉应力的区域, 空位浓度将高于无应力作用的区域; 相反, 凡受压应力的区域, 空位浓度将低于无应力的区域。

根据前面所述, 当初始孔径小于临界孔径 r_c 时, 在退火过程中, 由于表面能的降低, 孔径有缩小的趋势, 圆球孔周围晶体所受的拉应力将引起孔周围区域空位浓度的增高, 使其高于远处晶格内的空位浓度, 如图 4.9 所示。按照近代的晶体缺陷理论, 物质扩散是由空位浓度梯度造成化学位的差别所引起的。因此, 反向流动的硅原子将向孔周围区域迁移, 这就是孔径缩小的微观机制。

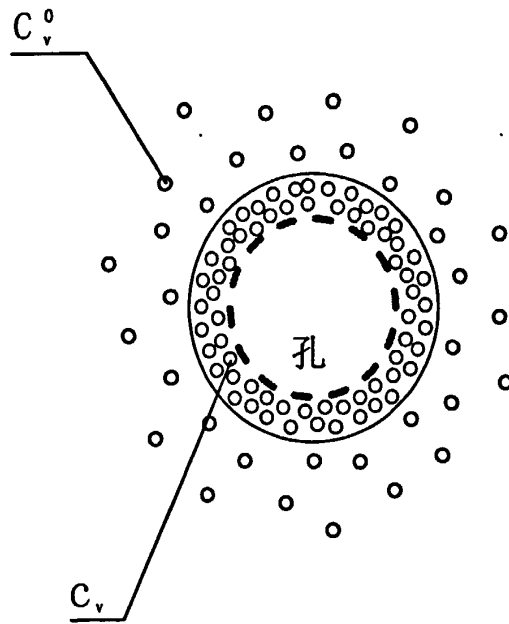


图 4.9 孔径缩小时的空位浓度分布

反之，当初始孔径大于临界孔径 r_c 时，在退火过程中，由于表面能的降低，孔径有扩大的趋势，圆球孔周围晶体所受的压应力将引起孔周围区域空位浓度的下降，使其低于远处晶格内的空位浓度，如图 4.10 所示。结果反向运动的硅原子向远离孔周围区域迁移，这就是孔径变大的微观机制。

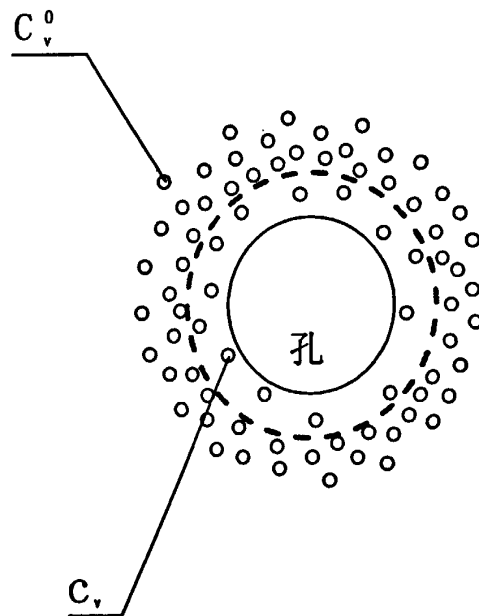


图 4.10 孔径扩大时的空位浓度分布

4.4 本章小结

通过研究多孔硅在高温退火过程中的微结构变化，得出以下结论：

(1) 当孔径的初始值较小时，经过高温退火后，样品表面从退火前的开口孔洞，转变为无孔、无缺陷的表面。驱动力是表面能的降低。当孔径的初始值较大时，经过高温退火后，孔径反而变大，而且发生了相互交联；

(2) 多孔硅在高温退火过程中结构变化的驱动力是表面自由能的降低。根据晶体生长中的形核理论，多孔硅初始孔径的临界值 $r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$ ，当初始孔径小于 r_c 时，经过高温退火后，

孔洞有收缩变小的趋势；反之，当初始孔径大于 r_c 时，孔洞有变大的趋势。从热力学的角度分析，孔径缩小时，孔洞周围区域的晶体受到张应力，导致硅原子向孔周围区域迁移；孔径变大时，孔洞周围区域的晶体受到压应力，硅原子向远离孔周围区域迁移。

第五章 多孔硅衬底上外延晶硅薄膜

5.1 引言

在第一章对层转移技术制备太阳能电池工艺做了介绍,层转移技术主要是通过多孔硅材料实现的。它的基本方法是通过电化学腐蚀的方法先在高纯单晶硅衬底上腐蚀出不同孔隙率的双层多孔硅结构,上层孔隙率较小,下层孔隙率较大。经高温退火后双层多孔硅的结构发生了变化,表面孔发生闭合,恢复单晶结构,在其上外延硅薄膜并制作电池,然后通过大孔隙率的下层结构将电池与衬底剥离并附在低成本的衬底上,晶硅衬底可重复使用。通常一片单晶硅衬底可以反复使用数十次,从而降低了材料成本。

多孔硅层转移工艺相比于常规的制备方法,可以获得更高质量的晶硅薄膜,这是制备高效硅基太阳能电池的基础。另外,由于硅的光吸收系数较低,采用绒面技术增强表面对光的吸收是提高硅薄膜太阳能电池效率的有效方法。绒面的制备通常是在薄膜外延后进行,这样就会造成硅材料的浪费,也就是外延工艺中气源的浪费。最有效的办法是将硅薄膜直接沉积在表面已结构的多孔硅衬底上,通过化学气相沉积的方法,外延的薄膜可以复制出衬底表面的结构,自然形成织构层。外延结束后,织构化的外延层通过施加机械力的方法从多孔硅衬底上剥离下来。这样能有效地节约织构过程中硅材料的浪费。

目前,通常使用的绒面技术主要包括机械刻槽^[114]、等离子蚀刻^[115、116、117]和化学腐蚀绒面技术^[118]。对于薄膜材料不适于用机械刻槽的绒面方法,该方法要求薄膜的厚度在 200nm 以上,因为机械刻槽的深度一般在 50nm 的量级以上^[119]。等离子蚀刻的方法所制备出绒面的陷光效果非常好,但是,这种方法处理工序相对复杂而且加工系统较昂贵,不适用于大批量生产^[119]。化学腐蚀绒面技术可以比较容易与当前的太阳能电池处理工序进行整合,这样就大大降低了工艺成本,因此最有希望被广泛应用在太阳能电池绒面技术中。

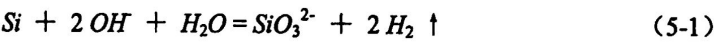
在多孔硅上外延的晶硅薄膜性能的好坏直接影响太阳能电池的效率。本章采用电化学方法制备双层多孔硅作为衬底外延晶硅薄膜。主要采用低压化学气相沉积(LPCVD)的方法,在多孔硅衬底外延质量优良的晶硅薄膜。绒面的制备采用碱溶液腐蚀绒面技术。

5.2 绒面的制备

实验所用的硅片是 P 型、(100) 晶向、电阻率为 $0.01\sim0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的直拉单晶硅片。绒面的制备采用碱与醇的混合溶液进行各向异性腐蚀。首先对硅片进行清洗,分别用去离子水和酒精超声五分钟,再将硅片浸泡在 85°C 、浓度为 25% 的 NaOH 溶液中 5min,用以去除硅片表面的划痕。然后,配制 2.5% (质量分数) NaOH 和 5% (体积分数) IPA(异丙醇)的混合溶液,在 80

℃条件下，浸泡 40min。异丙醇作为添加剂，其作用是可以帮助解除硅片表面上吸附的氢气泡在，而且可以减弱 NaOH 溶液对硅片的腐蚀力度，调节各向异性因子。为了让表面腐蚀的更加均匀，我们将硅片垂直竖立于腐蚀溶液中。另外，腐蚀温度由恒温水浴槽控制，其精度为±0.5℃，为了保证添加剂浓度的恒定，我们将水浴槽用薄膜封住。在腐蚀过程中无须搅拌，因为搅拌对织构化有负作用^[120]。腐蚀过程结束后，将制好绒的硅片用大量去离子水冲洗，然后放入极稀的 HF 酸中浸泡，直至硅片表面不浸润即可。

在高温下硅与碱发生如下化学反应：



在单晶硅片的绒面制备过程中，温度、NaOH 的含量以及腐蚀时间等均是影响绒面形貌的因素。

我们对制绒后的硅片表面用扫描电镜（SEM）观察。样品表面的反射率是通过紫外-可见-近红外分光光度计测试出的。

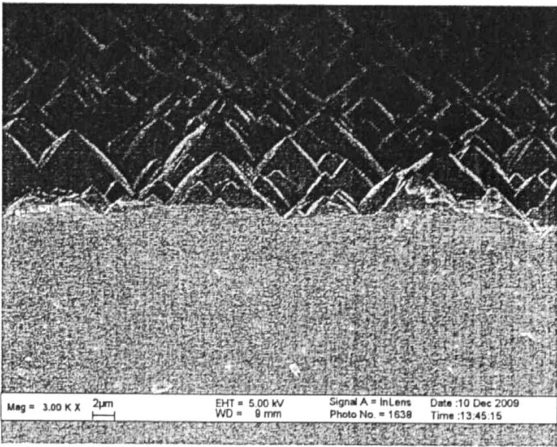


图 5.1 织构化硅片的断面扫描电镜图片

图 5.1 显示了单晶硅表面制绒后的扫描电镜照片。从照片上可以发现金字塔的大小均匀，覆盖率高。图 5.2 显示了原始单晶硅片、去除损伤层后的硅片以及制绒后的硅片表面反射率随波长的变化。图中表明，在波长从 400nm 到 800nm 范围内，原始硅片的最低反射率约为 23 %，去除损伤层后，反射率升高到了 31%。这是因为原始硅片表面比较粗糙，去除损伤层后变得较为平滑，反射率增加。经过计算，在波长从 400nm 到 800nm 范围内，原始单晶硅片、去除损伤层后的硅片以及制绒后的硅片表面平均反射率分别为 24.7 %、34.3 % 和 11.7 %。显然，制绒后硅片表面的反射率大大降低。

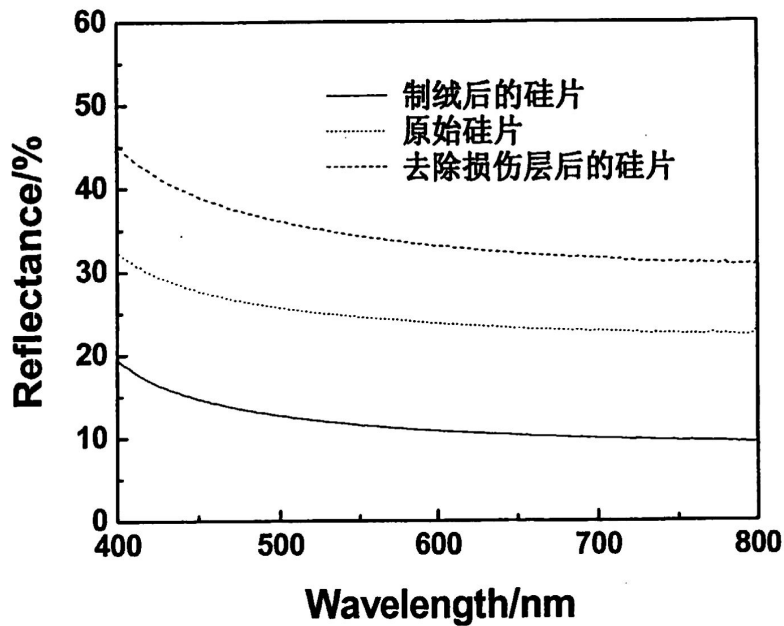


图 5.2 原始单晶硅片、去除损伤层后的硅片以及制绒后的硅片表面反射率

5.3 双层多孔硅衬底

5.3.1 非织构化双层多孔硅衬底

为了获得不同孔隙率的双层多孔硅结构，阳极氧化的过程中，我们采用了两步阳极氧化法。即首先采用较小的腐蚀电流密度，电流密度小于 10 mA/cm^2 ，反应时间为 50 秒。然后突然增大电流密度至 200 mA/cm^2 ，反应时间为 25 秒。得到的双层多孔硅样品如图 5.3 所示。对比图 4.1 可以看到，在双层结构中，上面的小孔隙率层与第四章中所述相同孔隙率的单层多孔硅形貌相似，微观上也呈“海绵”状。下层的大孔隙率层也与大孔隙率的单层多孔硅相似，呈现长条状孔结构，基本上平行于电流方向，垂直于硅片表面。

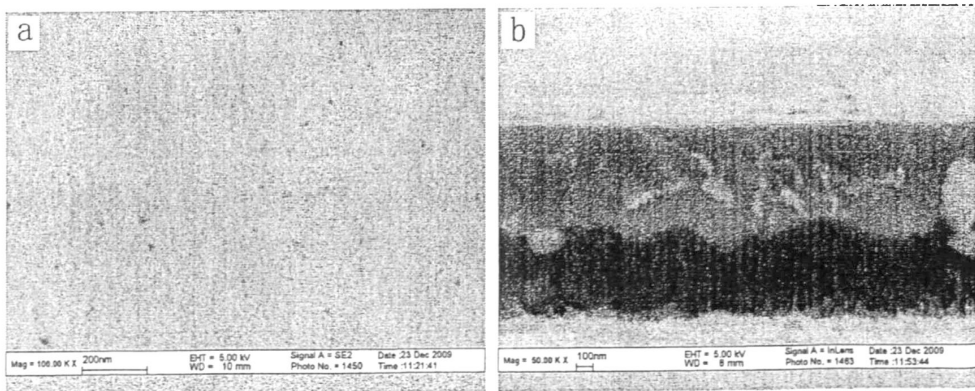


图 5.3 双层多孔硅层的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图

双层多孔硅样品的退火工艺与上一章中单层多孔硅相同，此处不再赘述。图 5.3 所示为双层多孔硅样品经过高温退火工艺后的 SEM 图。由图 5.3 (a) 可以看到，双层多孔硅样品表面的小孔转变为无孔、无表面缺陷层；下层的大孔层经过高温退火后孔径变得更大。由图 5.3 (b) 可以看到，大孔层的底部与原始衬底之间只残存少数的硅柱相连，这种结构将有利于后续的剥离工艺。

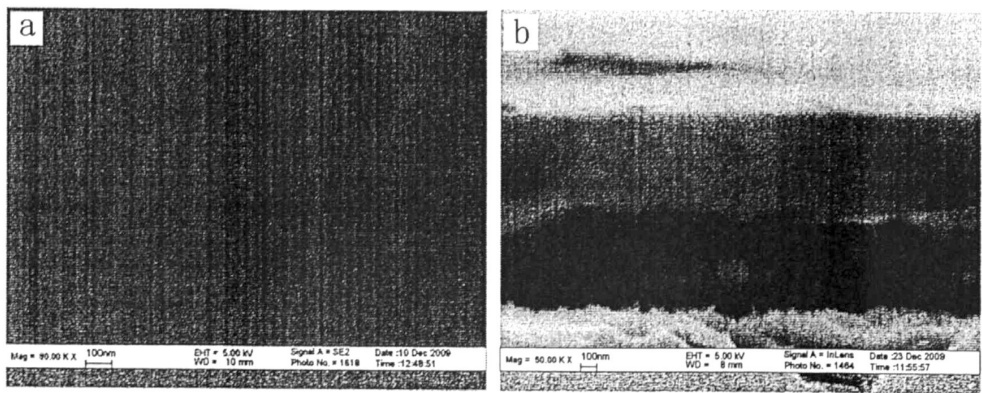


图 5.4 双层多孔硅层高温退火后的表面 (a) 和剖面 (b) SEM 图

5.3.2 织构化双层多孔硅衬底

我们采用阳极氧化的方法在制绒后的硅片上腐蚀双层多孔硅。阳极氧化的条件是：第一步，电流密度小于 10 mA/cm^2 ，反应时间为 50 秒。紧接着的第二步，电流密度大于 200 mA/cm^2 ，反应时间为 25 秒。

图 5.5 所示为织构化硅片上腐蚀双层多孔硅的表面和剖面扫描电镜照片。表面为小孔层，孔隙率低于 20%，从图 5.5 (a) 可以看出，多孔硅的腐蚀并没有破坏表面的金字塔结构。由于表面金字塔结构的存在，很难观察到孔径在纳米级的小孔。但由图 5.5 (b) 的剖面图可以看出，在织构化多孔硅的双层结构中，与未织构化的双层多孔硅相似，上面的低孔隙率层微观上也呈“海绵”状；下层的大孔隙率层呈现长条状孔结构，基本上平行于电流方向，垂直于硅片表面。

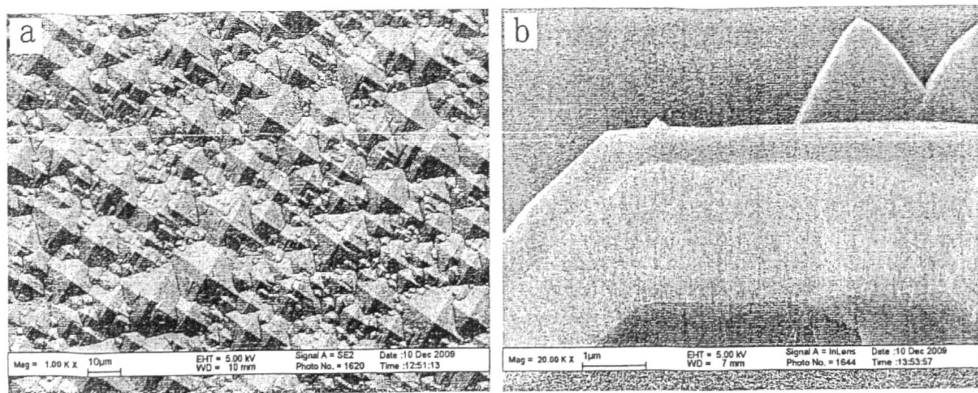


图 5.5 双层多孔硅衬底表面和剖面 SEM 图

图 5.6 所示为织构化双层多孔硅样品经过 1050 ℃ 高温退火 30 min 后表面的结构变化。从图 5.6 (a) 对比图 5.5 (a) 可以看到，多孔硅样品表面的形貌发生了极大的变化，从“金字塔”形四方锥的结构转变为一种类似于晶胞的形状。其剖面显示，下面的大孔隙率层孔径进一步增大，这有利于后续的剥离工艺。

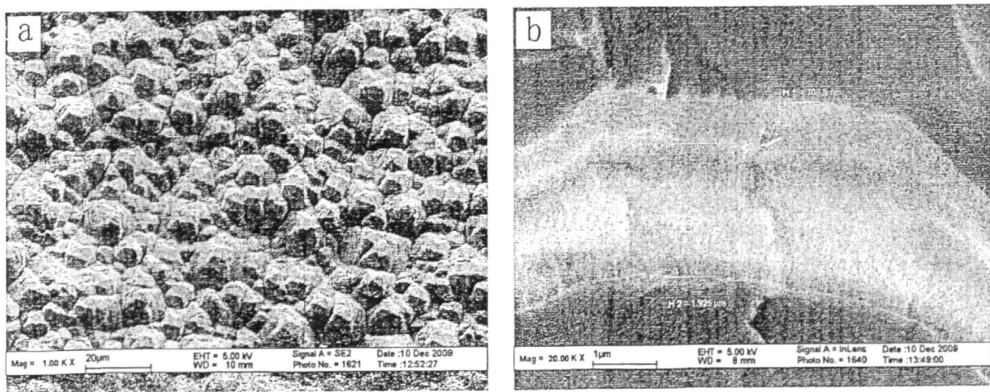


图 5.6 双层多孔硅衬底退火后的表面 SEM 照片

5.4 LPCVD 外延硅薄膜

在退火后的双层多孔硅上外延晶硅薄膜是在 LPCVD 系统中进行的。由于多孔硅的具有较大的比表面积，很容易吸附水汽和其他杂质，这样不仅会降低其上沉积的硅薄膜的质量，而且会污染 LPCVD 真空系统，因此为了保证外延质量，多孔硅退火后转移至 LPCVD 真空系统的过程要尽可能的短。把多孔硅放入生长室后，抽真空至 3×10^{-4} Pa 以下，随后逐渐加热至 1100℃，通反应气体，本实验采用 100% 的 SiH_4 ，反应过程中，生长室的真空度保持在 130Pa 以下。生长时间由所需外延层的厚度决定。

5.4.1 外延硅薄膜的形貌分析

薄膜的生长模式通常有三种：(1) 层状生长（Frank-van der Merwe）模式。这种模式通常

是在所沉积的原子间的相互作用低于其与衬底之间的相互作用时发生的；(2) 岛状生长 (Volmer-Webber) 模式，这种模式的发生主要是由于，所沉积的原子间的相互作用强于与其和衬底之间的相互作用时，沉积的原子就会在表面以原子团的形式成核，发生三维岛状生长；(3) 混合型生长 (Stranski-Krastanov) 模式，这种模式介于上述两者之间，生长过程中首先以层状模式进行，随后转为岛状生长模式。当生长温度足够高时，体硅上的同质外延主要是以层状生长模式进行的。

与体硅相比，多孔硅的表面不完整，存在很多纳米级的孔洞，这些孔洞的边缘片有较大的自由能，因此在生长的初期阶段，硅原子的形核首先发生在孔洞的边缘部分^[121]，而表面的生长受到抑制。根据前面的实验结果和理论分析可知，经过高温退火后，多孔硅表面的小孔可能发生闭合，接近完整单晶，因此，在高温下，硅仍以层状模式外延生长。但是，多孔硅的晶格与体硅相比有所膨胀，即使经过高温退火后表面小孔发生闭合，仍存在一定的晶格损伤或畸变，因此，多孔硅衬底与外延层仍会存在一定的晶格失配，另一方面，多孔硅表面可能会有少部分小孔未发生完全闭合或初始孔径较大者退火后发生扩展。

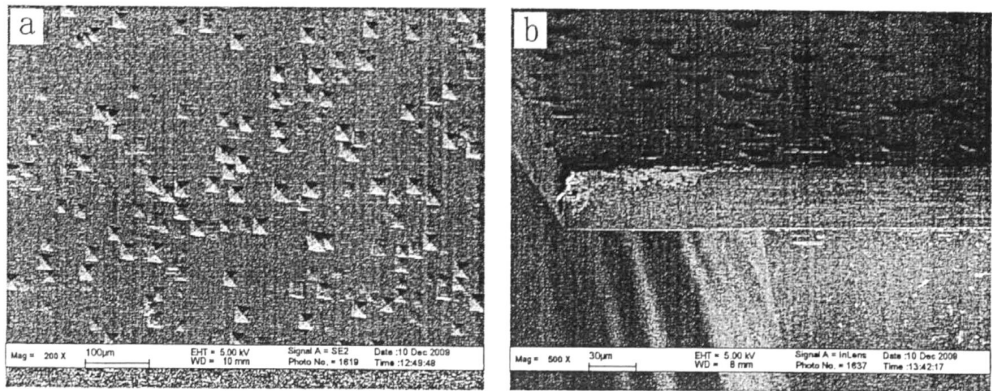


图 5.7 外延硅薄膜的表面(a)和剖面(b)SEM 照片，外延温度为 1100 度

图 5.7 所示为未织构化双层多孔硅衬底上外延硅薄膜的扫描电镜照片。由图 5.7 (a) 的表面照片可以看到，外延层表面存在一些凹坑。由图 5.7 (b) 的剖面照片可以看出，外延层非常致密。外延层表面存在一些凹坑，可能是由于多孔硅衬底表面的一些孔洞在高温退火过程中未完全闭合或发生进一步扩展造成的。外延生长的初期，在这些残余的孔洞周围，硅原子将首先在这些孔洞的边缘成核，呈岛状生长模式。这些岛相互聚合时会形成一些凹坑。此外，{111} 面是金刚石结构最稳定的面，因此侧向生长面应为{111}面，所有的层错都是从衬底起沿着<111>方向生长，就形成了图 5.7 中的表面形貌。其生长模式如图 5.8 所示。

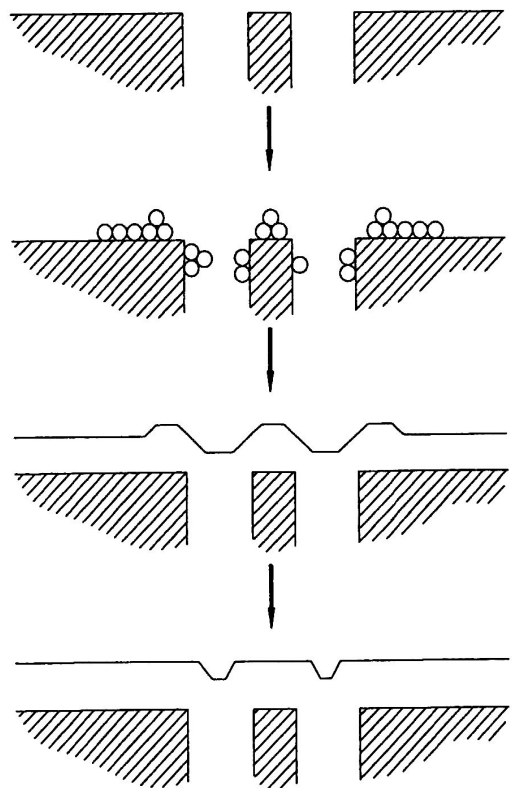


图 5.8 外延硅薄膜的生长模式

图 5.9 所示为织构化双层多孔硅外延硅薄膜的表面和剖面 SEM 照片。可以看出，外延硅薄膜呈现一种随机的倒金字塔结构。这与文献中 PSI 工艺首次制备出的表面形貌相一致^[122]。显然，这种倒金字塔结构是复制织构化多孔硅衬底表面形貌的结果。将图 5.9 与图 5.5 (a)相对比可以发现，与之前的金字塔结构相比，外延硅膜有角度变得平缓的趋势。这种趋势产生的驱动力是表面自由能的降低。

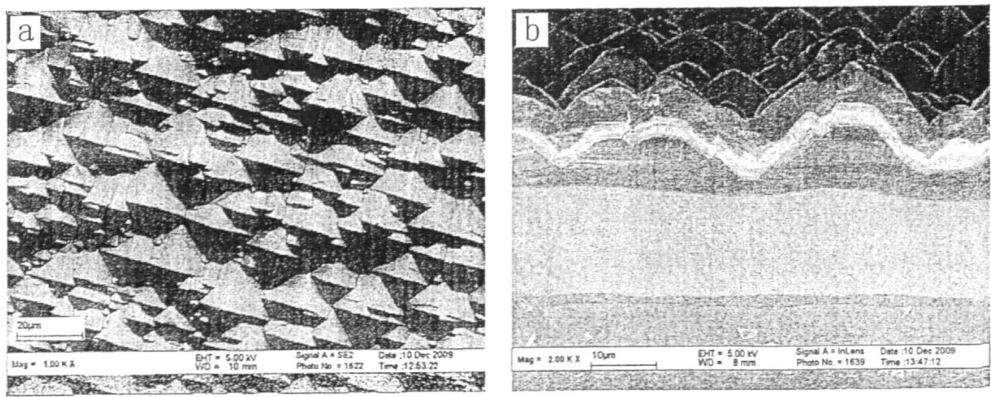


图 5.9 织构化双层多孔硅外延硅薄膜的表面和剖面 SEM 照片

5.4.2 外延硅薄膜的结构性能

沉积温度对晶硅薄膜结构的影响非常显著，LPCVD 热解硅烷沉积晶硅薄膜的过渡温度为 600℃。低于此温度，沉积出来的为无定形硅膜，只有高于此温度才能生长出晶硅薄膜。晶硅薄膜的晶粒尺寸主要取决于沉积温度。因此，实验中，首先在石英衬底上采取了从 700℃到 1100℃不同温度下沉积硅薄膜，并对薄膜进行了 XRD 谱的测定，图 5.10 为在石英衬底上不同温度条件下沉积的晶硅薄膜的 XRD 谱。从衍射图中可以看出：在石英衬底上不同的温度条件下沉积得到的硅薄膜出现了典型的多晶硅材料的三强峰，且只有多晶硅的衍射峰出现，即薄膜为多晶硅薄膜。衍射角由低到高出现的衍射峰所对应的晶面分别为 (111)、(220)、(311)、(400)，从衍射峰的形状上看，薄膜具有较好的结晶性。但所有石英衬底上沉积的硅薄膜都不存在明显的择优取向。由图 5.10 还可以看出，随着温度的升高，三强峰均逐渐增强，且更加尖锐，即其半高宽更窄。根据 Scherrer（谢乐）公式可知，随着温度的升高，石英衬底上沉积的多晶硅薄膜的晶粒尺寸越大。

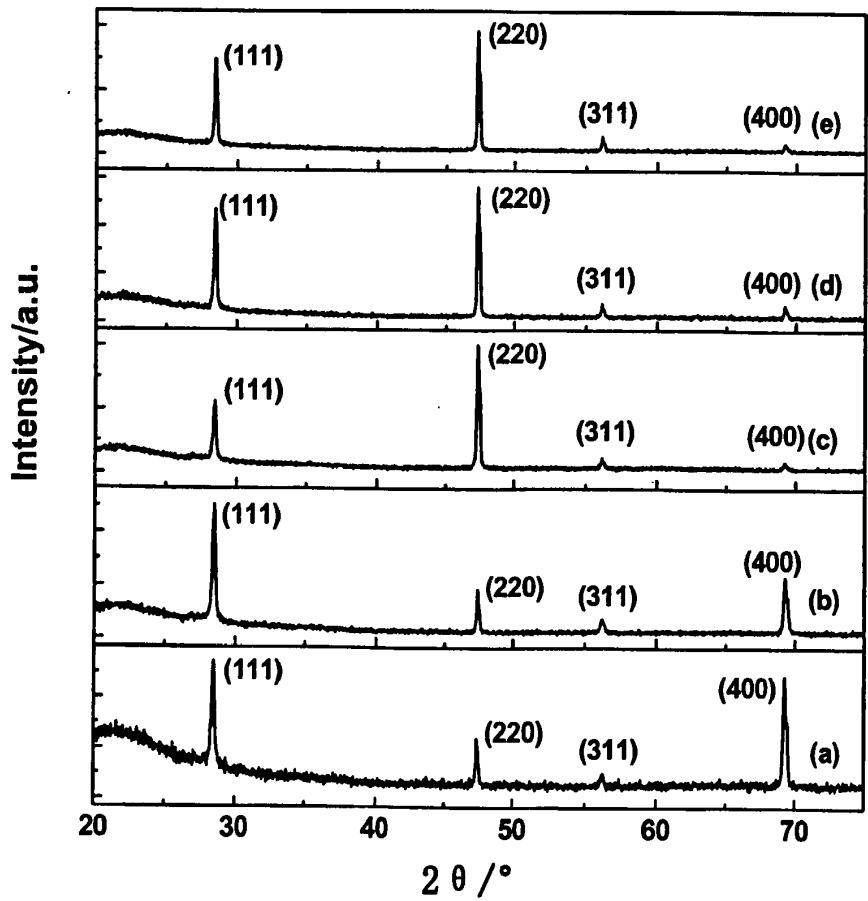


图 5.10 石英衬底上不同温度条件下沉积硅薄膜的 XRD 图谱: (a) 700℃, (b) 800℃, (c) 900℃, (d) 1000℃, (e) 1100℃

图 5.11 为 1100℃ 条件下在未织构化双层多孔硅衬底上外延的硅薄膜的 XRD 图。从衍射图中可以看出：在退火后的多孔硅衬底上高温条件下沉积得到的硅薄膜未出现典型的多晶硅材料的三强峰，只有 (211) 方向的衍射峰出现，具有明显的择优取向，说明退火后的多孔硅衬底对硅薄膜的生长有明显的诱导作用。

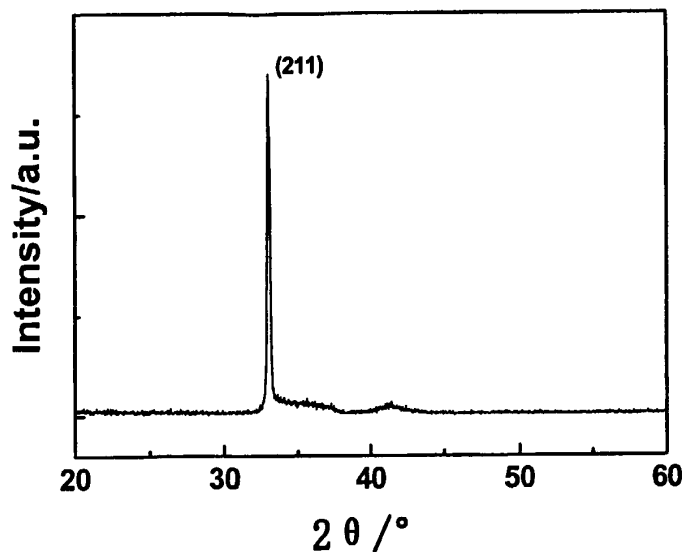


图 5.11 未织构化双层多孔硅衬底上外延硅薄膜的 XRD 图谱

Raman 光谱在硅材料的结构、应力等研究中具有独特的优势^[123]。为了进一步研究样品的结晶性能，我们还对织构化和非织构化双层多孔硅上外延的硅薄膜做了拉曼测试。为了将外延的硅薄膜与原始的单晶硅衬底进行比较，我们也对单晶硅衬底做了拉曼测试，如图 5.12 所示。其中，曲线 (a) 是原始的单晶硅衬底的测量结果；曲线 (b) 是在未织构化的双层多孔硅上外延硅薄膜的测量结果；曲线 (c) 是在织构化的双层多孔硅上外延硅薄膜的测量结果。由图 5.12 可以看出，样品 (b) 的拉曼光谱无论是峰位还是半高宽都几乎与原始的单晶硅衬底一致。这表明未织构化的双层多孔硅衬底上外延的硅薄膜均有优良的结晶性能。样品 (c) 的拉曼光谱同样在 521cm^{-1} 处为一尖锐的单峰，但与单晶硅衬底相比，半高宽有所增加，对称性也较差。表明其结晶质量与样品 (b) 相比有所下降。

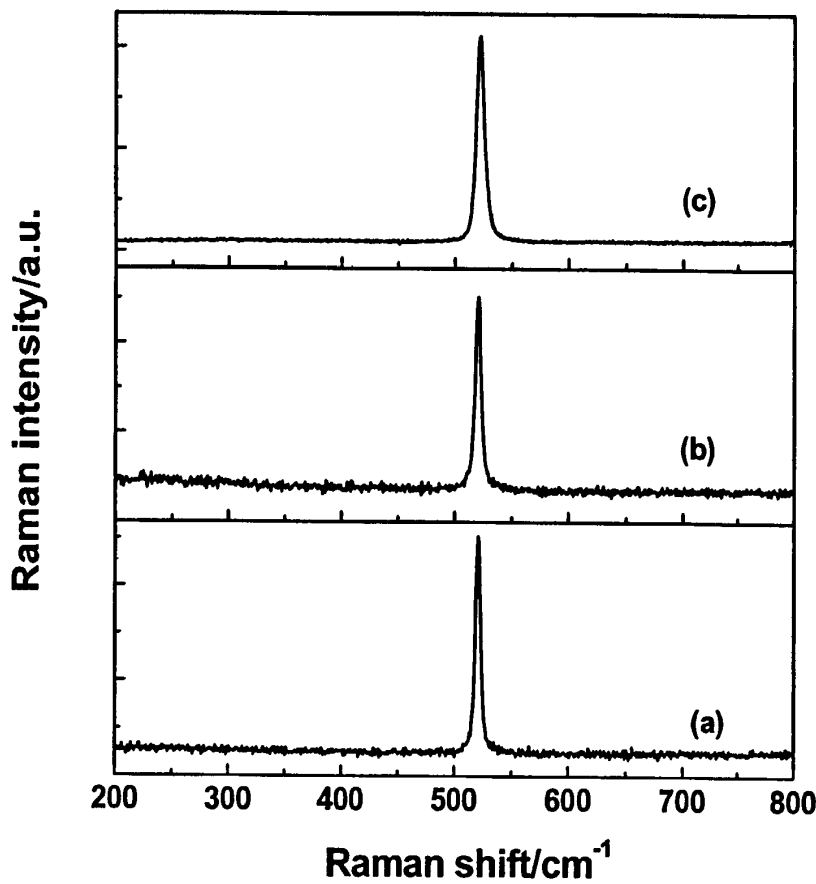


图 5.12 样品的 Raman 谱线：(a) 单晶硅衬底，(b) 非织构化双层多孔硅上的外延硅薄膜，
(c) 织构化双层多孔硅上的外延硅薄膜

为了进一步研究沉积温度对多孔硅衬底上外延硅薄膜结构性能的影响，我们在未织构化多孔硅衬底上采取了从 600℃ 到 1100℃ 不同温度下沉积硅薄膜，并对薄膜进行拉曼谱的测定，结果如图 5.13 所示，具体数据如表 5.1 所示。

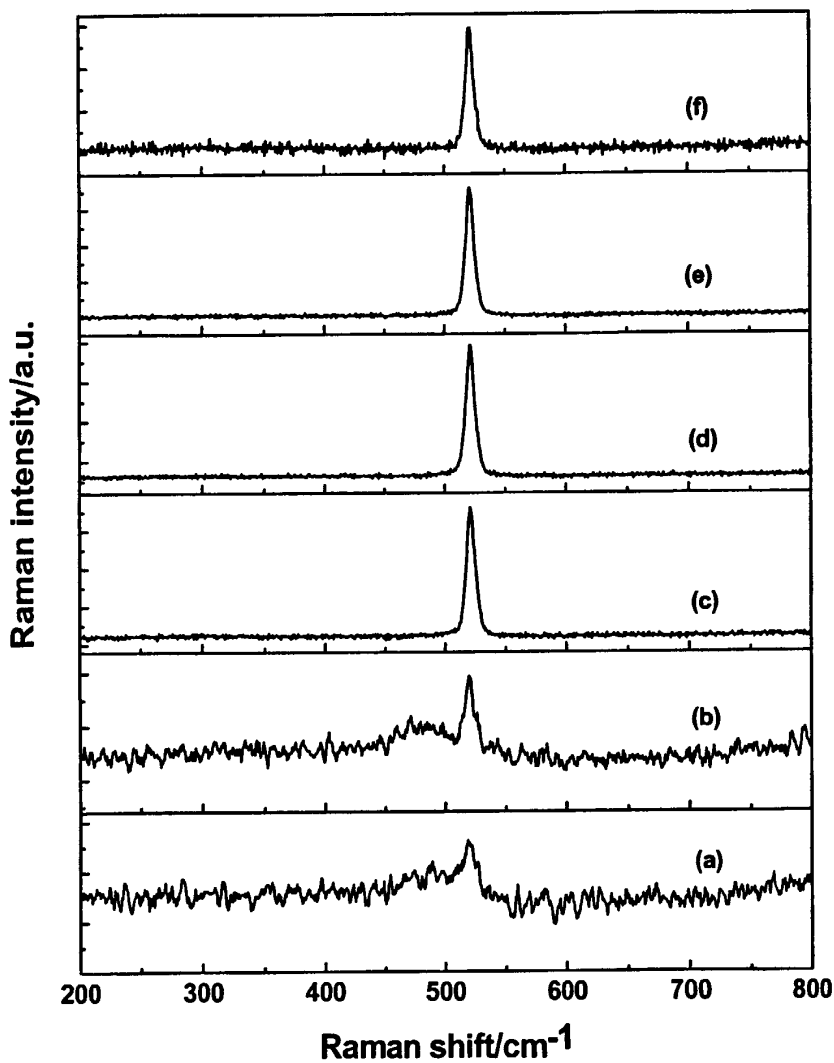


图 5.13 不同温度条件下沉积的硅薄膜的 Raman 谱: (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃, (d) 900℃, (e) 1000℃, (f) 1100℃

表 5.1 不同温度下 LPCVD 沉积硅薄膜的拉曼数据

温度 (℃)	峰位 (cm ⁻¹)	半高宽 (cm ⁻¹)
1100	521.63	4.99
1000	520.99	8.01
900	520.99	8.45
800	520.99	8.48
700	520.99	10.69
600	519.11	18.64

由图 5.13 看到, 600℃时沉积的硅薄膜晶体结构不明显, 当沉积温度升高到 700℃以后, 所有样品的拉曼峰位均接近单晶硅 521 cm^{-1} 的峰位, 而且随着温度的升高, 拉曼峰增强, 半高宽减小, 可见, 衬底温度的提高有利于外延质量的提高。这和有关的沉积理论是相符的: J. Venable^[124, 125]以 J/N^2D 为判据 (J 为入射到衬底表面的气流密度, N 为衬底表面可吸附原子的位置, D 为硅原子在表面的扩散系数), 对气相沉积的成核和生长情况作了讨论。当 $J/N^2D < 1$ 时有利于外延生长, 温度较高对应的 D 也较大。

5.5 本章小结

本章采用碱各向异性腐蚀制备了单晶硅绒面, 并采用电化学腐蚀法分别在结构化和非结构化单晶硅衬底上制备了双层多孔硅, 通过低压化学气相沉积 (LPCVD) 的方法在高温退火后的双层多孔硅衬底上外延硅薄膜。对薄膜结晶质量做了系统分析, 得到如下结论:

(1) 采用碱各向异性腐蚀制备单晶硅绒面, 制备的硅片样品表面的金字塔大小均匀, 排列整齐, 覆盖率高, 绒面反射率为 11.7%;

(2) 通过两步阳极氧化法成功地在结构化和非结构化单晶硅衬底上制备出了界面清晰的双层多孔硅, 上层孔隙率小于 20%, 下层孔隙率大于 50%;

(3) 多孔硅上 LPCVD 外延硅薄膜为层状生长方式, 多孔硅衬底的表面状态对外延来说非常关键, 如果表面的小孔未完全闭合, 会导致外延层表面的缺陷;

(4) 温度是影响外延层结晶质量的重要因素, 低于 600℃时, 外延硅膜呈现非晶态, 只有高于此温度才能生长出晶硅薄膜, 并且薄膜的结晶质量随温度的升高而提高;

(5) 衬底对外延硅薄膜的结晶性能具有较大影响, 在石英衬底上沉积的硅薄膜具有多晶硅典型的三强峰, 而在多孔硅衬底上外延的硅薄膜则具有较强的 (211) 择优取向。

第六章 多孔硅层转移技术制备晶硅薄膜太阳电池

6.1 引言

目前,晶体硅薄膜太阳电池的晶粒大小从纳米晶到毫米级都有,将它们统称为晶硅薄膜太阳电池。多晶硅薄膜太阳电池在提高电池效率、节约能源和大幅度降低成本方面都具有极诱人的前景。多晶硅薄膜太阳电池同时具有迁移率高、成本低和可大面积制备等优点,但目前,常规的制备方法制备出的多晶硅薄膜,其质量远比单晶硅要差,甚至比不上体多晶硅,因此效率低是目前多晶硅薄膜太阳电池所面临的主要问题,而效率的提高主要取决于多晶硅薄膜质量的改进。层转移技术很好地解决了这个问题。它将硅薄膜活性层生长在晶硅衬底上,制备出太阳电池,然后将电池剥离下来并附在低成本衬底上。该方法制备出的外延硅薄膜晶体质量较好,因而制备太阳电池效率也较高。而且外延硅薄膜可以转移到任何衬底上,如玻璃和氧化铝等。因此,层转移技术制备晶硅薄膜太阳电池,是一种具有很大潜力的薄膜太阳电池新技术。但这种技术同时也存在着工艺复杂的缺点。

近年来,层转移技术得到了广泛的注意,陆续发展了多种硅膜的层转移工艺。其中,利用多孔硅进行层转移的技术避免了离子注入,而是采用廉价的电化学方法,因此,成本低,且容易制备大尺寸的太阳电池器件,成为一种有竞争力的多晶硅薄膜太阳电池制备方法。

本章研究利用多孔硅外延层转移技术制备晶硅薄膜太阳电池。多孔硅的制备采用电化学腐蚀的方法。硅薄膜活性层的生长采用低压化学气相沉积(LPCVD)法。 $p-n$ 结的制作采用热扩散法。上下电极的制备是通过磁控溅射法。

目前国内尚未有人用多孔硅层转移工艺制备出晶硅薄膜太阳电池,本文所做的工作也是初步尝试。因此没有考虑做提高电池效率的处理,如表面织构减反、氢钝化、氮化硅表面钝化、磷(铝)吸杂等工艺,因此得到的电池效率不会太高。但这些提高电池效率的处理工作都是比较成熟的技术,如何能在多孔硅衬底上沉积出质量优良的晶硅薄膜并能成功地从单晶硅衬底转移至任意低成本衬底上是最关键的问题。待这些问题突破后,提高电池效率的处理工作将会被提到日程上来。

6.2 多孔硅层转移工艺流程及电池结构

利用双层多孔硅层转移技术制作太阳电池的主要工艺流程如图 6.1 所示:(a)通过阳极氧化法在原始单晶硅衬底上制备出双层多孔硅,上层孔隙率较小,下层孔隙率较大;(b)双层多孔硅的高温热退火和活性层外延。经过退火后小孔隙率层表面恢复单晶层,称为准单晶(QMS)层,用作外延单晶的籽晶层,大孔隙率层成为用作剥离的牺牲层;(c)器件的制备;(d)将器

件从原始单晶硅衬底上通过施加一定的机械力剥离下来，并通过树脂粘贴的方法转移至普通玻璃衬底上。所制备的太阳电池结构如图 6.2 所示。

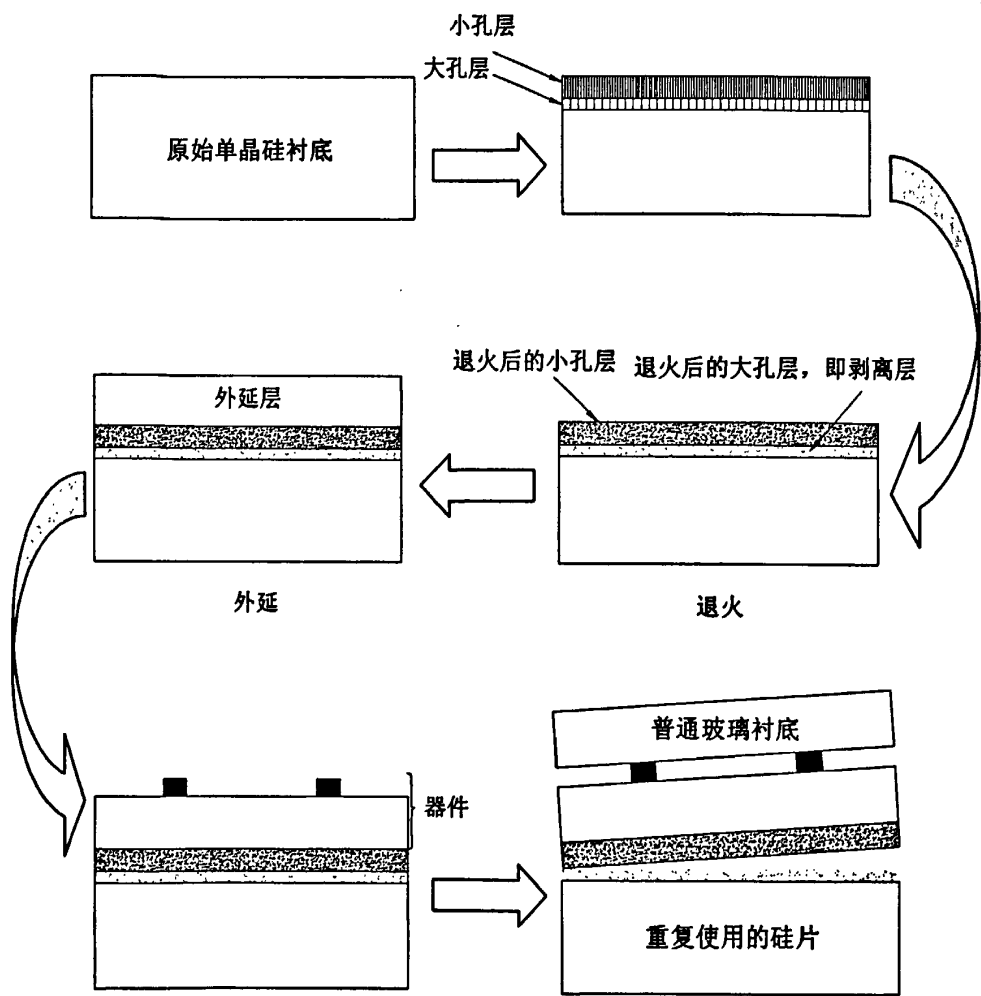


图 6.1 多孔硅层转移工艺流程简图

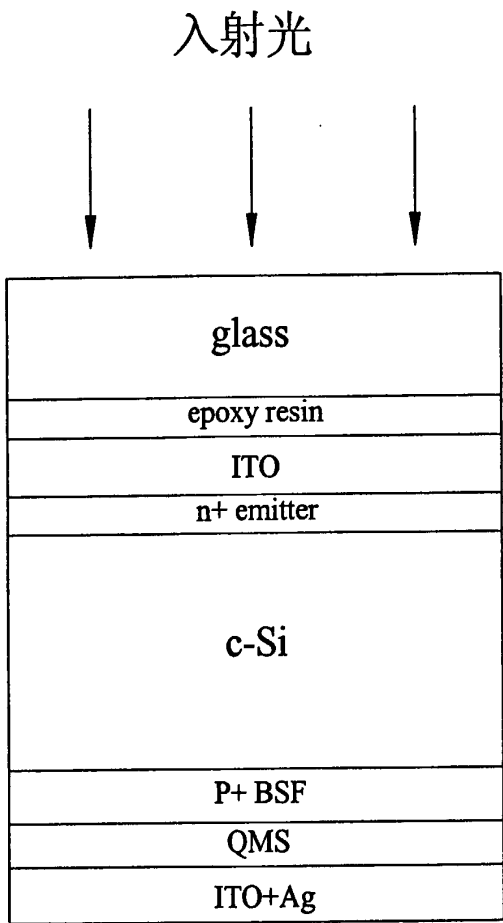


图 6.2 太阳能电池结构示意图

6.3 双层多孔硅的剥离实验

实验采用P型(100)晶向、电阻率为 $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 的重掺杂硅片。通过两步阳极氧化法制备双层多孔硅衬底。阳极氧化法的具体步骤在前面几章中已有详细叙述。阳极氧化的反应过程中通过改变腐蚀电流密度大小来获得上下孔隙率均满足要求的双层多孔硅。

双层多孔硅衬底的制备是多孔硅层转移工艺成败的首要因素。如前所述，多孔硅层转移工艺在成本上的最大优势在于单晶硅衬底的可重复使用。因此，单晶硅衬底能否重复使用以及能重复使用几次决定了该工艺的成本效率。即：

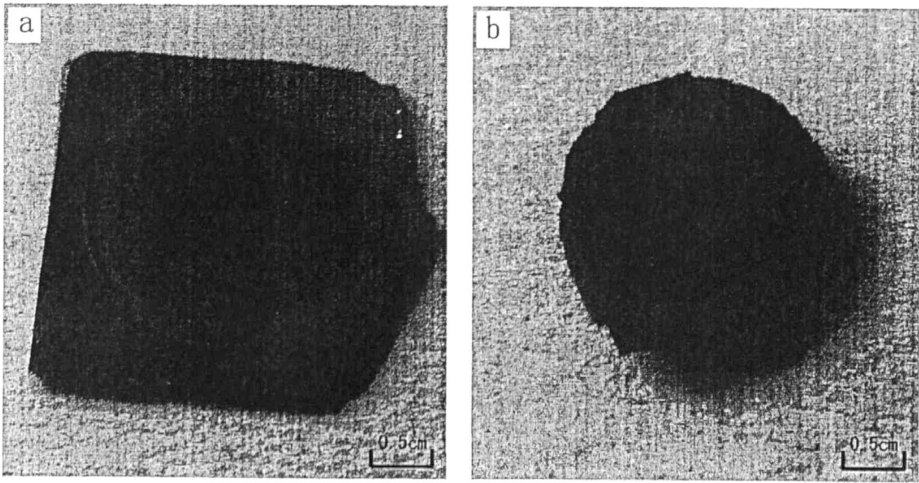
$$\text{多孔硅的成本效率} = \frac{\text{衬底重复使用的次数}}{\text{初始单晶硅衬底的厚度}}.$$

在图 6.1 所示多孔硅层转移工艺的四个步骤中，最有可能导致工艺失败的是第四步，即最后的剥离工艺。外延活性层或器件的半成品与单晶硅衬底的分离主要依赖于中间多孔硅特殊的双层结构。在这种双层结构中，大孔层起到了分离层的作用。根据第四章中的分析结果，分离

层是通过高温退火工艺导致大孔层的孔洞进一步扩展而形成的，而孔洞的扩展受初始孔径大小的限制。如果大孔层的初始孔隙率过大，分离可能在退火过程中发生，导致后续工艺无法进行；反之，如果过小，经过高温退火后未能发生孔洞的扩展，或者扩展的程度太小，又可能导致最后分离的困难，甚至是无法实现分离。基于以上的论述，我们对大孔层的初始孔隙率进一步进行了优化。

实验通过不断改变电化学腐蚀电流密度的大小，进行了一系列的实验，成功地剥离了多孔硅层。具体工艺参数为：第一步阳极氧化反应的条件为：电流密度为 8 mA/cm^2 ，反应时间为 50 秒。紧接着的第二步阳极氧化反应的条件为：电流密度为 220 mA/cm^2 ，反应时间为 25 秒。如图 6.3 所示。图 6.3 (a) 和 (b) 所示分别为剥离后样品的实拍照片。可以看到，无论在剥离后的单晶硅片上还是剥离下来的外延膜表面都残存着被破坏的大孔层。

实现剥离后的单晶硅片，放入 H_2O_2 与 HF 按体积比 5: 1 配制好的混合溶液中，可观察到表面有大量气泡产生，待气泡不再产生后，表明多孔硅层已腐蚀完全，这时将硅片取出，用大量去离子水冲洗后用 N_2 吹干，可观察到去除多孔硅后的硅片表面呈现出光亮的镜面，并且留下极浅的凹槽。如图 6.3 (c) 和 (d) 所示。镜面的出现是由于电流密度较大，在多孔硅底部发生了电化学抛光。经过处理后的单晶硅片可以再次进行电化学腐蚀，如图 6.3 (e) 所示，腐蚀的多孔硅层表面平整，呈现土黄色。重复层转移的步骤可以继续剥离 4-5 次，并且每次剥离都很成功。



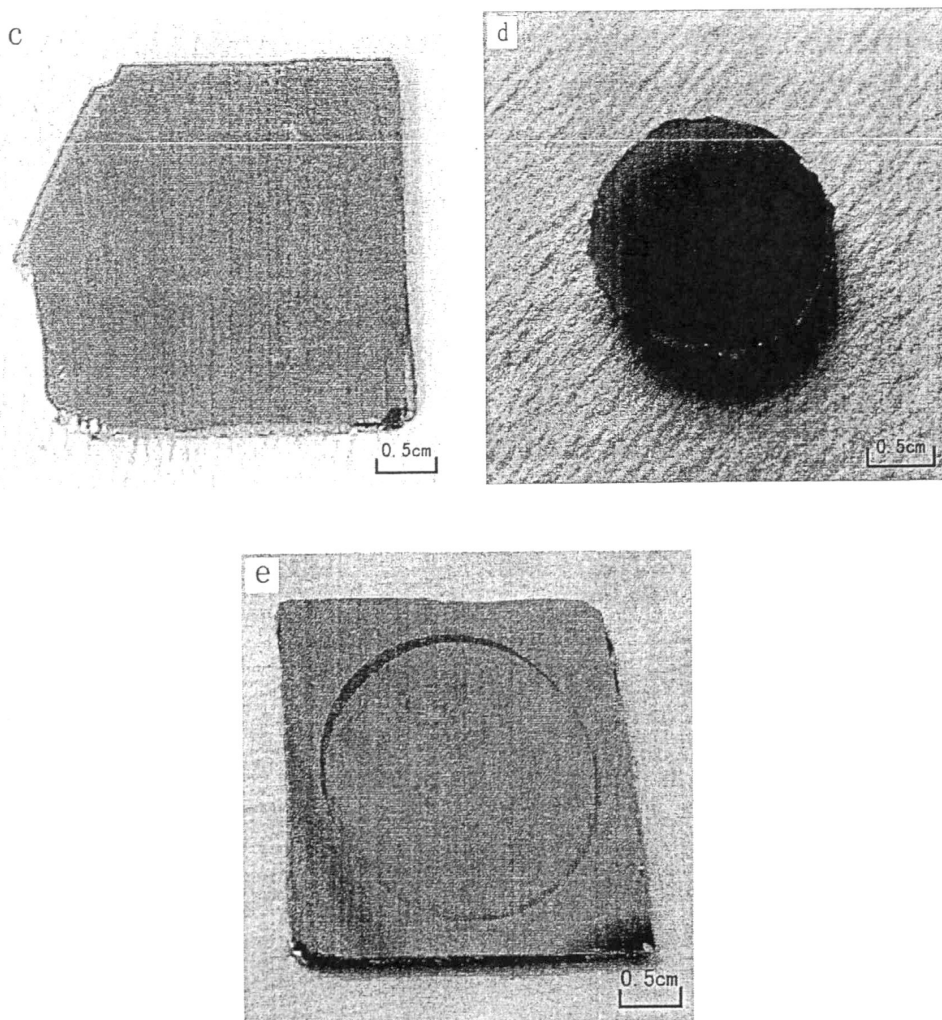


图 6.3 层转移工艺中剥离前和剥离后样品的表面照片：(a) 剥离后单晶硅片的表面；(b) 剥离下来的外延硅薄膜的表面；(c) 剥离并去除残余多孔硅后的单晶硅片的表面；(d) 剥离并去除残余多孔硅后的外延硅薄膜的表面；(e) 经过处理后的单晶硅片再次进行电化学腐蚀制备多孔硅后的表面。

6.4 太阳能电池器件的制备

6.4.1 外延活性层

用 LPCVD 法沉积晶硅薄膜的具体操作已在上一章做了详细讨论。本节的目的是外延一定厚度的晶硅薄膜作为太阳能电池的活性层(吸收层),与上一章中仅仅生长出晶硅薄膜不完全相同。活性层,包括太阳能电池中的 P^+ 层和 i 层都是在本研究组自组装的 LPCVD 沉积系统中制备得到的。太阳能电池活性层的沉积要求沉积速率高,以控制 P^+ 层在高温下向 i 层的扩散速度。另外,提高薄膜的生长速率有利于产业化。为了以较高的生长速率得到高质量的外延硅薄膜,有必要

对工艺参数进行优化。

(1) 硅烷气体流量

多晶硅薄膜外延的低压化学气相沉积是通过加热促使气态硅烷高温热分解，反应产物为固体硅和氢气，形成稳定的固态硅薄膜。反应表达式为：



CVD 法沉积晶硅薄膜是一个从气相到晶体的复杂的物理—化学过程，生长过程主要包含以下几个步骤：

- 1) 反应气体到达沉积区域并在衬底表面扩散；
- 2) 反应气体分子吸附在衬底的表面；
- 3) 反应气体分子之间发生化学反应，生成硅原子，并在衬底表面迁移、聚集、沉积；
- 4) 反应的副产物脱吸附并离开沉积区。

CVD 法沉积的速率主要由反应过程中的温度、反应气体的流量以及反应过程中的压力等因素决定。图 6.4 显示的是化学气相沉积中硅的沉积速率与温度的关系曲线。由图 6.4 可以看到，硅的沉积速率随温度的变化分为三个不同的区域。

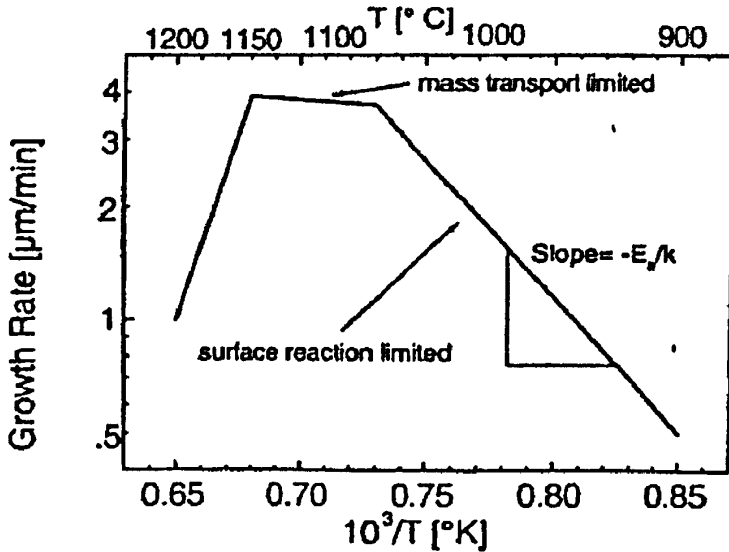


图 6.4 典型的硅化学气相沉积中沉积速率与温度的关系^[128]

在温度较低的情况下，随反应温度的上升沉积速率按指数关系急剧上升。这部分区域被称作表面反应限制区。在这部分区域中表面反应可以由热激发过程描述，生长速度 G 表示为：

$$G \propto e^{-\Delta E / kT} \quad (6-2)$$

上式中, ΔE 表示反应激活能。在这个过程中衬底的温度对沉积速度起决定作用。化学反应的激活能 ΔE 有下式计算得到:

$$\Delta E = \frac{K \ln \left(\frac{R_2(T)}{R_1(T)} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (6-3)$$

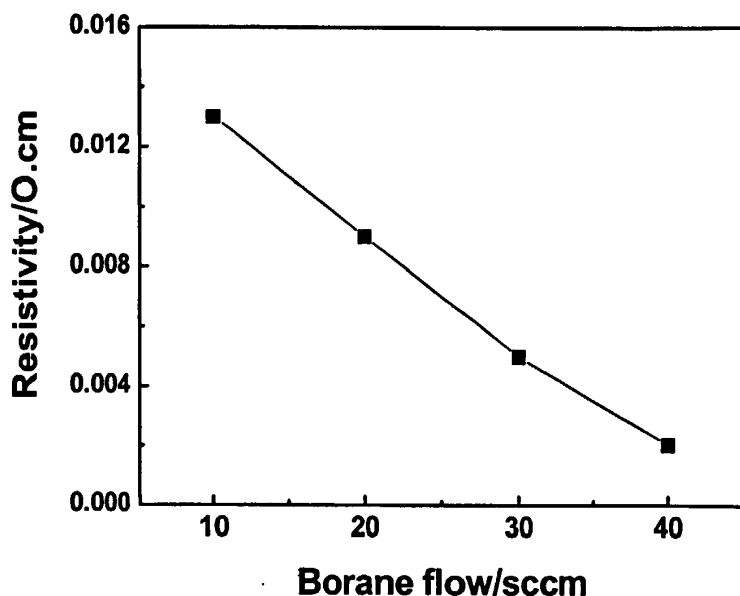
式(6-3)中: $R_1(T)$ 、 $R_2(T)$ 分别是反应温度为 T_1 和 T_2 时的沉积速率。

当温度升高到第二个区域时, 表面反应的速率高于反应气体分子到达衬底表面的速率, 这时再提高温度, 沉积速率只轻微增加。这部分区域被称作质量传输限制区。在这一区域中, 如果其它条件固定不变, 只增加反应气体浓度或流量, 会提高反应气体分子到达衬底表面的速率, 从而可以增加沉积速率。当温度继续升高到第三个区域时, 随温度的升高沉积速率不但没有增加反而有所下降, 这主要是由于反应物的消耗以及反应气体分子在衬底表面发生脱吸附等因素造成的。

从化学反应控制到质量传输控制的温度临界点大致在 1000°C 。我们根据前面第五章的实验结果知道, 沉积温度为 1100°C 时能够实现很好的外延, 因此, 我们外延薄膜时将衬底温度设定为 1100°C , 这时工作在第二个区域即质量传输控制区, 根据前面的分析可知, 在这一区域中沉积速率主要由反应气体流量(浓度)决定。为了高速外延硅薄膜, 我们将硅烷流量设定为设备所允许的最大流量 40sccm 。并通过台阶仪对薄膜厚度的测量, 确定其生长速率。

(2) 掺杂气体流量

实验中主要是通过电阻率确定合适的掺杂气体 (B_2H_6) 流量。我们首先研究了掺杂气体流量与沉积硅薄膜的方块电阻之间的关系。沉积时间为 15 分钟, 得到大约 $6\text{ }\mu\text{m}$ 厚的薄膜。通过改变 B_2H_6 流量, 测量薄膜的方块电阻, 得到图 6.5 所示的一组 B_2H_6 流量与电阻率的关系图, 这一数据为后面选择合适的掺杂浓度积累了实验数据。由图 6.5 还可以看出, 随着 B_2H_6 流量的增加电阻率减小。根据图 6.5 的结果, 分别在 B_2H_6 流量为 20sccm 、 30sccm 和 40sccm 的条件下制备了太阳电池的 P^+ 层。

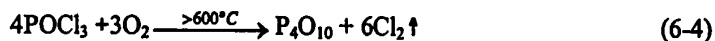
图 6.5 B_2H_6 流量与电阻率的关系

(3) 活性层厚度

活性层的厚度我们参考德国 Stuttgart 大学研究小组的经验, 其中 P^+ 层的厚度约为 $1\mu m$, i 层的厚度在 $30\mu m$ 范围内, 因为 i 层要有足够的厚度, 以便吸收绝大部分的入射光。此外, 要提高电池的转换效率, 必须提高 i 层的质量, 以提供足够长的少子寿命或扩散长度。

6.4.2 扩散制结

扩散制结是指在一块基体材料上生成导电类型不同的扩散层, 它是电池制作过程中的关键工序。实验中我们采用了热扩散法。热扩散制 $p-n$ 结法是用加热方法使 V 族杂质掺入基体材料中。本实验采用液态三氯氧磷作为扩散源在扩散炉中进行扩散。这种方法的优点在于制备的 $p-n$ 结均匀性好, 而且不受硅片尺寸的影响, 有利于大量生产。炉内的反应方程式为:



三氯氧磷扩散的详细工艺流程如下:

- (1) 将需要进行扩散的样品装入石英舟 (扩散面朝上), 推入恒温区中;
- (2) 抽真空至 $0.1Pa$, 保持一段时间检查装置的气密性;
- (3) 升温到 $900^\circ C$, 同时通大氮驱除残存的空气和石英管壁以及样品表面的水蒸气;
- (4) 一步恒源扩散: 加大大氮流量, 通小流量氮气携带源, 同时通氧气;
- (5) 二步恒量扩散: 停止通氮气, 即关源。继续在 $900^\circ C$ 条件下保温若干分钟;
- (6) 继续通大氮, 同时使炉子自然降温, 最后取出扩散好的硅片。

扩散后的样品通过四探针法来测定方块电阻。扩散层的方块电阻可以通过改变扩散时间来调节。扩散制结中存在两个关键性问题，一是 p-n 结的结深，即扩散层的厚度；二是掺杂浓度，即扩散浓度。在设计电池的掺杂浓度及结深时必须考虑光生载流子的产生与收集问题。光生载流子的产生规律和收集几率可由下面两式表示^[127、128]：

$$G(x) = \int_0^{\lambda_{MAX}} [(1 - R(\lambda))\alpha(\lambda)N(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x}]d\lambda \quad (6-5)$$

$$f_c = \frac{sh\left(\frac{X_0 - x}{L_e}\right)}{sh\left(\frac{X_0}{L_e}\right)} \quad (6-6)$$

式(6-5)中， $G(x)$ 表示载流子的产生率， x 表示表面下深度， $\alpha(\lambda)$ 为吸收系数， $N(\lambda)$ 表示入射的光通量； R 为反射部分。式(6-6)中， f_c 表示收集几率， X_0 代表耗尽区边缘到表面的距离， x 表示离开耗尽区边缘的距离， L_e 代表少数载流子的扩散长度。

可以看出，在表面附近收集率比较低，而载流子产生率则是高峰，因此，为了能够更好地收集载流子，p-n 结的结区应尽可能接近表面，也就是所谓的浅结。但是，从(6-5)式可以看出，收集几率是假定表面复合几率很大。

我们在实际扩散工艺中参考德国 Stuttgart 大学研究小组的经验，扩散方块电阻为 $60\Omega/\square$ ，结深约为 $1\mu\text{m}$ 。

6.4.3 上电极的制备

对于多孔硅层转移工艺，上电极的制备是在剥离工艺之前完成的。实验中我们选择 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) 薄膜做电池的上电极，因为 ITO 薄膜具有透明性好、电阻率低、易蚀划和易低温制备等优点^[129]。

多种工艺可以用来制备透明导电薄膜。如磁控溅射、真空反应蒸发、化学气相沉积、溶胶-凝胶法以及脉冲激光沉积等，其中磁控溅射工艺具有沉积速率高、均匀性好等优点而成为一种广泛应用的成膜方法。实验采用国产 MSIB-6000 型磁控溅射仪通过射频磁控溅射的方法制备 ITO 上电极。

扩散制结后的样品表面会形成一层磷硅玻璃，可以用一定浓度的 HF 酸溶液进行漂洗，以去除掉表面的磷硅玻璃，用大量去离子水进行冲洗，最后用 N_2 气吹干后放入磁控溅射腔室中。

溅射实验中，根据之前的实验经验，首先采用功率为 50W，溅射时间为 40 min 的条件，得到的 ITO 薄膜的厚度约为 120nm，通过测量方阻，得到电阻率为 $3.0 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 。但是实验过

程中发现,在这样的溅射工艺条件下,很容易导致活性层的碎裂,如图 6.6 所示。分析其原因,主要是由于活性层硅薄膜下面的衬底是双层多孔硅,而双层多孔硅下层的大孔层经过退火后,只残留一部分硅柱与单晶硅衬底相连,支撑力较为薄弱,这导致活性层无法承受较大的压力。因此,如果采用较大的功率(50W),虽然能得到较低的电阻率,但这将会导致活性层的碎裂。

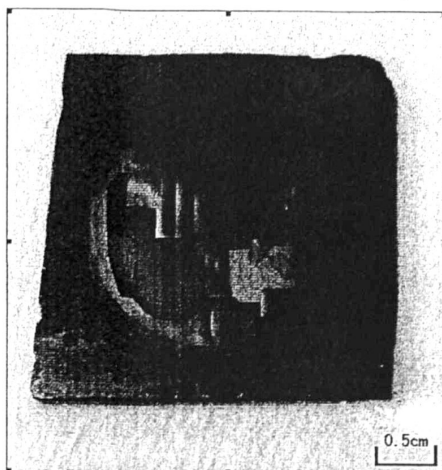


图 6.6 较大功率(50W)条件下磁控溅射上电极后样品表面

为了避免活性层被破坏,需要将磁控溅射的功率降低,经过进一步的实验和测试,发现当功率降至 30W,溅射时间延长为 60min 时,得到的 ITO 薄膜的厚度仍然为 120nm,电阻率略有提高,约为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,但活性层未受损伤,如图 6.7 所示。综合以上的结果,功率设定为 30W 较为合适。

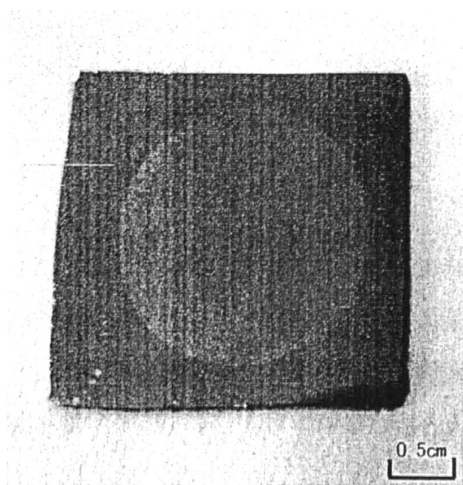


图 6.7 小功率(30W)条件下磁控溅射上电极后样品表面

实验中还发现, O_2 流量对 ITO 薄膜的电学性能和透光率都有较大的影响。实验中在 Ar 气流量保持 40sccm 不变的情况下改变 O_2 流量,发现在 O_2 流量为 0.1sccm 时,ITO 薄膜的方阻为

20 Ω ，但表面呈现出金属光泽，通过测试发现透过率较差；当提高 O_2 流量为 0.2sccm 时，相同厚度的 ITO 薄膜的方阻没有发生变化，仍然为 20 Ω ，但透过率有较大的提高；继续提高 O_2 流量为 0.2sccm 时，发现方阻也随之进一步增大，同时透过率也随之降低。综合以上的结果， O_2 流量设定为 0.2sccm。

6.4.4 器件的剥离

上电极制备完成后，需要将太阳能电池器件从单晶硅衬底上分离下来。这一步骤是层转移工艺中最关键的一步，决定着层转移工艺的成败。

我们选择普通玻璃作为转移后的衬底。实施剥离步骤之前，首先要对玻璃衬底进行认真地清洗，因为玻璃衬底的清洁会对其与器件的粘附性以及光的透过性有很大影响。具体的清洗步骤如下：

- (1) 丙酮在常温下超声清洗 10-15min，去除玻璃表面油脂等；
- (2) 乙醇在常温下超声清洗 10-15min，去除玻璃表面残余丙酮；
- (3) 去离子水（18.2 兆欧姆）冲洗 2min，去除残留乙醇；
- (4) 高纯氮气吹干玻璃表面。

将清洗好的玻璃衬底表面涂上高透明的 AB 胶后覆盖在器件的表面。在室温下进行固化，待 AB 胶完全固化达到高强度后，即可进行剥离。根据前面的分析可知，经过退火后，多孔硅的大孔隙层与单晶硅衬底之间的连结由于大孔的存在，已变得非常薄弱，因此，只需施加一定的机械力便可将器件与单晶硅衬底从大孔部位分离下来。

由图 6.3 (a) 和 (b) 可知，剥离后的单晶硅表面和器件背面都残存着被破坏的大孔层。根据前面所述，用 H_2O_2 与 HF 按体积比 5: 1 配制好的混合溶液将单晶硅表面和器件背面残存的大孔层去除干净。清洗干净的单晶硅衬底可以重复使用。

6.4.5 背电极的制备

剥离后的太阳能电池器件背面残存着一部分大孔硅，用 H_2O_2 与 HF 按体积比 5: 1 配制好的混合溶液将其去除干净后，通过射频磁控溅射法在器件背面沉积一层 ITO 薄膜作背电极。背电极与前电极一起构成电池的两极，形成回路，另外还起到增反作用，提高电流密度。为了增强背电极的背反射特性，在沉积一层 ITO 薄膜后，通过射频磁控溅射法再沉积一层 Ag 薄膜。ITO 膜对太阳光谱近红外区有较强的吸收作用，而且，还可以阻止 Ag 向电池内部的扩散。这样 ITO/Ag 复合背反射电极可以使光吸收增强，从而增大短路电流，提高电池的转化效率。

射频磁控溅射法生长 ITO + Ag 背电极的具体工艺参数，见表 6.1。

表 6.1 射频磁控溅射 ITO+Ag 薄膜工艺参数

	磁控溅射 ITO	磁控溅射 Ag
实验步骤	先长 ITO, 然后紧接着长 Ag	
本底真空/Pa	5×10^{-4}	5×10^{-4}
衬底温度/℃	200	200
Ar 流量/sccm	40	20
溅射功率/W	55	100
溅射时间/min	40	15
总膜厚/nm	120	

6.5 太阳电池的测试结果

层转移法制备太阳电池的工艺过程如前图 6.1 所述。其中太阳电池器件的制备过程为：首先通过 LPCVD 法在 1100℃条件下，以 B₂H₆ 为掺杂气体，在退火后的双层多孔硅衬底上沉积一层 P⁺层，根据前面的实验结果，分别选取 B₂H₆ 流量为 20sccm、30sccm 和 40sccm 进行掺杂，P⁺层的厚度保持为 1μm 左右；P⁺层沉积结束后，不改变温度直接继续进行 i 层的沉积，i 层的沉积厚度约为 30μm；i 层沉积过程结束后，将样品与炉温一起自然冷却至室温，然后将样品取出并迅速放入扩散炉中进行扩磷，从而获得 P-N 结，其具体操作过程前面已经详述，扩散后的样品用四探针来检测方块电阻，参考德国 Stuttgart 大学研究小组的经验，扩散后样品表面的方块电阻控制在 60Ω 左右，结深约为 1μm；扩散制结后的样品在去除表面的磷硅玻璃后放入磁控溅射腔室中制备上电极；上电极制备完成后，将器件从单晶硅衬底上剥离下来，并去除残余的大孔层后，再次通过磁控溅射制备背电极。至此，太阳电池器件全部制备完成。剥离后的单晶硅衬底按照前面 6.3 中所述方法进行处理后，可以重新进行多孔硅的腐蚀，进入下一个太阳电池的制备过程。

电池测试是在上海大学-索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室的太阳电池模拟测试系统下测试进行的。电池的 *I*-*V* 特性是在 AM1.5, 100 mW/cm², 室温 25℃条件下测试得到的。图 6.8 的 (a)-(c) 所示分别为不同 P⁺层掺杂浓度条件下电池的 *I*-*V* 曲线。电池的有效受光面积均为 0.5 cm²，可以看到，所制备的太阳电池的最高效率达到了 8.74 %。由图 6.8 还可以看到，随着 P⁺层掺杂浓度的提高，电池性能也越好。分析其原因，主要是由于掺杂浓度提高，引起内建电场增大，相应的开路电压得以提高，电池对空间电荷区产生的电子-空穴对的收集概率增大，所以效率及填充因子均得以提高。但掺杂浓度并非越大越好，对比图 6.8 (b) 和 (c) 可以看到，电池的填充因子略有下降，这主要是由于薄膜中掺杂浓度过高时，会导致 P⁺层缺陷增多，少子寿命减少。

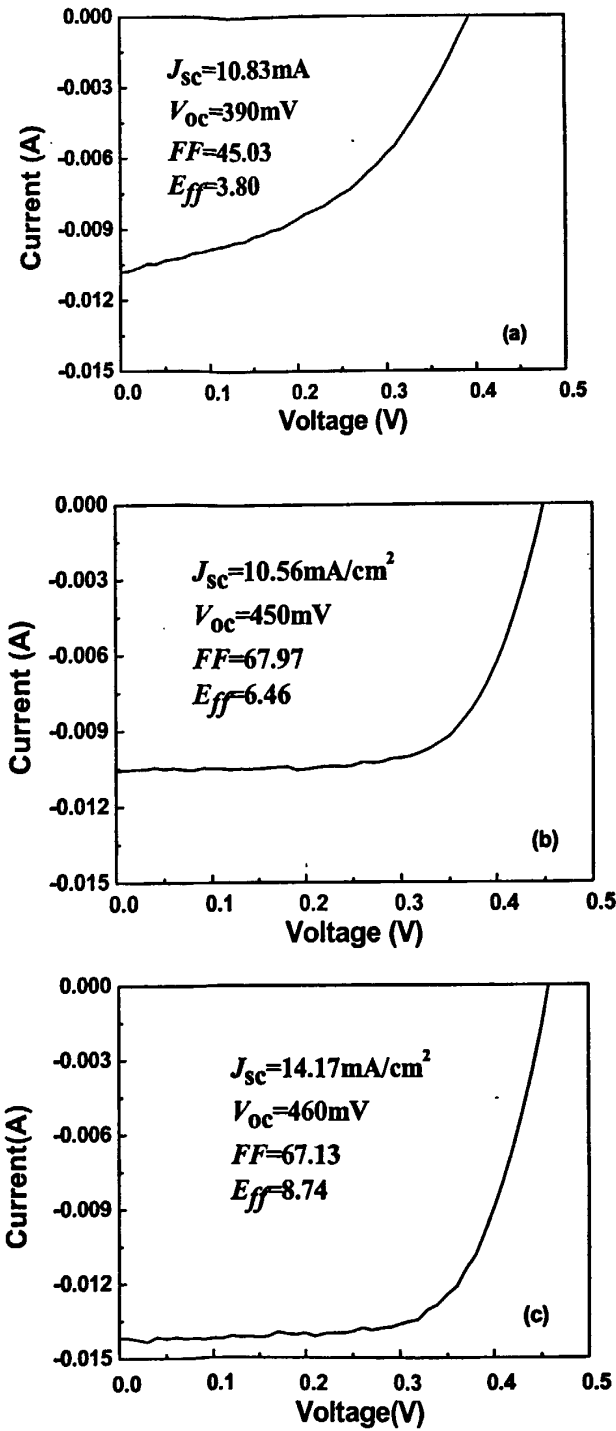


图 6.8 不同 P⁺层掺杂浓度条件下太阳能电池 $I-V$ 曲线: (a) B_2H_6 流量为 20sccm; (b) B_2H_6 流量为 30sccm; (c) B_2H_6 流量为 40sccm。

利用多孔硅层转移技术制备晶硅薄膜太阳能电池的研究在国内起步较晚，目前鲜有报道。我们率先成功的制备出了效率达到 8.74 % 的晶硅薄膜太阳能电池。但应看到，与国外的工艺水平相比，电池的开路电压还较低，短路电流和填充因子已接近国外水平。分析电池效率较低的原因可能有这样两个：一是多孔硅衬底在退火过程中，未完全恢复单晶结构，造成外延硅薄膜的结晶质量不够高；二是在制备背电极的过程中，由于衬底温度在 200℃，使得 AB 胶性质有了变化，我们观察到胶体颜色略微发黄，这样，无论对入射光的透过率还是对下面电池的活性层都有影响。另外，考虑到电池未做氢钝化、表面织构减反、磷（铝）吸杂、氮化硅表面钝化等工艺，因此，我们认为有理由期待得到更好的结果，这也有待进一步优化多项工艺参数。

6.6 本章小结

采用多孔硅层转移技术制备出了晶硅薄膜太阳能电池，对工艺过程及各方面的参数进行了优化，得到以下结论：

（1）对大孔层的初始孔隙率进一步进行了优化，成功地剥离了多孔硅层。具体工艺参数为：第一步阳极氧化反应的条件为：电流密度为 8 mA/cm²，反应时间为 50 秒。紧接着的第二步阳极氧化反应的条件为：电流密度为 220 mA/cm²，反应时间为 25 秒。剥离后残余的多孔硅可以用 HF 和 H₂O₂（体积比 1：5）的混合液去除干净。

（2）沉积温度为 1100℃ 时能够实现很好的外延，在这一温度下，工作在质量传输控制区域，在这一区域中，沉积速率主要由反应气体流量（浓度）决定。硅烷流量为 40sccm 时，获得的生长速率为 7 nm/s 左右；

（3）实验中我们主要是通过电阻率确定合适的掺杂气体（B₂H₆）流量。在典型的沉积条件下研究了掺杂气体流量与沉积出的薄膜的电阻率的关系。获得了一组 B₂H₆ 流量与电阻率的关系图，这为今后选择合适的掺杂流量积累了实验数据；

（4）实验中我们采用三氯氧磷热扩散法制备了 p-n 结，扩散后表面的方块电阻为 60Ω/口，结深约为 1μm。

（5）电池在未做氢钝化、表面织构减反、磷（铝）吸杂、氮化硅表面钝化等工艺的情况下，效率达到了 8.74%。

第七章 结论与展望

7.1 结论

薄膜层转移技术既能获得高质量的硅膜,又能解决廉价异质衬底上难以得到类似器件级质量硅膜的难题,这是一类较新的太阳能电池制备方法。本文通过电化学的方法制备了不同结构的多孔硅样品,分析了电流密度、腐蚀时间等参数对多孔硅结构和性能的影响;采用旋涂法制备了多孔硅/氧化锌的纳米复合结构,对其结构和发光性能进行了探讨;采用低压化学气相沉积法在双层多孔硅衬底上进行晶硅薄膜的外延,对外延温度和不同衬底对外延硅薄膜的影响进行了系统研究;对多孔硅层转移技术制备晶硅薄膜高效太阳能电池工艺及相关机理部分进行了深入的研究,制备出了具有一定转化效率的晶硅薄膜太阳能电池,主要结论如下:

(1) 重掺杂的 p 型单晶硅片电化学腐蚀形成的为介孔硅,孔洞随机分布且孔径均匀;其腐蚀过程必须要有空穴的参与,形成机理符合 Beale 耗尽模型。多孔硅的孔隙率和厚度随着腐蚀电流的增加而增大,但增长的速率逐渐减缓,并趋于稳定;多孔硅的孔隙率和厚度随着腐蚀时间的增加而增大,但增长的速率逐渐减缓,并趋于稳定;多孔硅表面存在大量的 H 原子和 O 原子;

(2) 磁控溅射法和旋涂法在多孔硅上分别制备的氧化锌薄膜均属于六角纤锌矿结构,并都具有(002)高度择优取向。但研究发现,旋涂法制备的样品中,氧化锌纳米颗粒可以部分进入多孔硅的孔隙内部,而使用磁控溅射法制备的样品,氧化锌颗粒则只是覆盖在多孔硅的表面。荧光分析发现,多孔硅与氧化锌形成复合结构后,出现了新的发光峰,分别在 380nm(紫外)、510nm(绿)和 750nm(红)处具有强烈的光致发光现象。这表明多孔硅衬底与氧化锌之间有了相互作用,通过比较原生多孔硅与多孔硅/氧化锌复合结构的荧光光谱的差异,分析得出,其中紫外和绿光来自复合材料中的氧化锌,而红光来自多孔硅;

(3) 多孔硅经过高温退火后微结构发生变化。扫描电镜和拉曼结果表明,多孔硅的初始孔径存在一个临界值,当初始孔径较小时,经过高温退火后,样品表面从退火前的开口孔洞,转变为无孔,无缺陷的表面。当初始孔径较大时,经过高温退火后,孔径反而变大,而且发生了

相互交联。根据晶体生长中的形核理论,多孔硅初始孔径的临界值 $r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$, 当初始孔径

小于 r_c 时,经过高温退火后,孔洞有收缩变小的趋势;反之,当初始孔径大于 r_c 时,孔洞有变大的趋势。其结构变化的驱动力是表面自由能的降低。从热力学的角度分析,孔径缩小时,孔洞周围区域的晶体受到张应力,导致硅原子向孔周围区域迁移;孔径变大时,孔洞周围区域的

晶体受到压应力, 硅原子向远离孔周围区域迁移;

(4) 采用碱溶液各向异性腐蚀的方法在单晶硅表面制备的金字塔结构制备的硅片样品表面的金字塔大小均匀, 排列整齐, 覆盖率高, 绒面反射率为 11.7%。通过两步阳极氧化法成功地在织构化和未织构化单晶硅衬底上制备出了界面清晰的双层多孔硅, 上层孔隙率小于 20%, 下层孔隙率大于 50%。织构化和未织构化的双层多孔硅高温退火后的扫描电镜观察结果表明, 上层的小孔隙率层经过高温退火后, 表面的孔发生了闭合, 恢复为准单晶层, 下层的大孔隙率层孔径变得更大, 有利于后续的剥离工艺;

(5) 多孔硅上 LPCVD 外延硅薄膜为层状生长方式, 温度是影响外延层结晶质量的重要因素, 低于 600℃时, 外延硅膜呈现非晶态, 只有高于此温度才能生长出晶硅薄膜, 并且薄膜的结晶质量随温度的升高而提高。实验结果表明, 1100℃条件下能够实现很好的硅薄膜外延, 在此温度下, 工作在质量传输控制区, 反应气体流量(浓度)是决定沉积速率的主要因素。衬底对外延硅薄膜的结晶性能也具有较大影响, 在石英衬底上沉积的硅薄膜具有多晶硅典型的三强峰, 而在多孔硅衬底上外延的硅薄膜则具有较强的(211)择优取向。多孔硅衬底的表面状态对外延来说非常关键, 如果表面的小孔未完全闭合, 会导致外延层表面的缺陷。织构化双层多孔硅上外延硅薄膜的形貌特征表明, 外延的硅薄膜能够很好地复制织构化多孔硅衬底的金字塔形貌;

(6) 通过对大孔层的初始孔隙率进一步进行了优化, 成功地剥离了多孔硅层。具体工艺参数为: 第一步阳极氧化反应的条件为: 电流密度为 8 mA/cm², 反应时间为 50 秒。紧接着的第二步阳极氧化反应的条件为: 电流密度为 220 mA/cm², 反应时间为 25 秒。残余的多孔硅可以用 HF 和 H₂O₂ (体积比 1: 5) 的混合液去除干净;

(7) 通过多孔硅层转移工艺成功地制备出了普通玻璃衬底上的晶硅薄膜太阳能电池器件。电池的总厚度约为 30μm, 采用三氯氧磷热扩散法制备了 p-n 结。电极的制备是通过磁控溅射法分别在电池的正面沉积一层 ITO 作前电极, 在电池的背面沉积一层 ITO+Ag 作背电极。太阳能电池的 I-V 特性在 25℃、AM1.5 和 100 mW/cm² 条件下测量, 最高转换效率达到了 8.74%, 达到了国内先进水平。

7.2 主要创新点

本文的主要创新点有:

(1) 用旋涂法在多孔硅衬底上制备的氧化锌薄膜具有(002)高度择优取向。相关文献报道中同样方法制备的氧化锌薄膜为三强峰, 无择优取向。氧化锌/多孔硅纳米复合结构出现了三个光致发光峰, 分别在 380 nm、510 nm 和 750 nm 处, 文献中未见相同报道;

(2) 研究了沉积温度和衬底对 LPCVD 法制备晶硅薄膜结晶性能的影响, 研究结果表明, 多孔硅上 LPCVD 外延硅薄膜为层状生长方式, 薄膜的结晶质量随温度的升高而升高; 多孔硅

衬底具有诱导作用，在多孔硅衬底上外延的硅薄膜具有较强的（211）择优取向。

(3) 首次借用传统的晶体生长中的均匀形核理论推导出多孔硅在高温退火过程中的临界半

径值为 $r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$ ，当初始孔径小于 r_c 时，经过高温退火后，孔洞有收缩变小的趋势；反之，

当初始孔径大于 r_c 时，孔洞有变大的趋势；

(4) 在国内首次利用多孔硅层转移工艺成功制备了晶硅薄膜太阳能电池，转换效率达到了 8.74%。该电池的背电极没有采用常规的蒸镀 Al，而是采用磁控溅射 ITO+Ag 复合背反射电极，既起到了增反作用，提高了电流密度，又避免了后续工艺中高温合金化步骤。在层转移工艺的国内外相关文献中均未见报道相同的电池结构。

7.3 展望

在本文研究的基础上，对多孔硅层转移工艺制备晶硅薄膜太阳能电池的后续研究工作提出以下建议：

(1) 多孔硅高温退火后的结构变化对外延硅薄膜的质量及层转移工艺的最终成败起到了重要的作用，而多孔硅的结构十分复杂，高温退火后的结构变化机理研究目前还只处于初步阶段，这方面的文献报道很少，应进一步从理论上进行深入分析；

(2) 多孔硅层转移法在制备高效晶硅薄膜太阳能电池方面很有潜力，而 LPCVD 法在多孔硅衬底上外延硅薄膜的研究报道国内外都很少，而硅薄膜的质量直接影响太阳能电池器件的性能，下一步应继续优化沉积工艺参数，包括沉积温度及速率等方面，进一步提高外延硅薄膜的质量；

(3) 在器件制备方面，应在多孔硅层转移法制备太阳能电池结构方面进一步研究，并在器件制备中引入氢钝化、表面织构减反、磷（铝）吸杂、氮化硅表面钝化等工艺，以进一步提高电池的转换效率。

参考文献

- [1] 李俊峰, 王斯成, 张敏吉, 等. 中国光伏发展报告 2007[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [2] Oliver Morton, Carina Dennis. Silicon valley sunrise[J]. Nature, 2006, 44 (3): 19~22.
- [3] 赵争鸣, 刘建政, 孙晓瑛, 等. 太阳能光伏发电及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [4] 李海雁, 杨锡震. 太阳能电池[J]. 大学物理, 2003, 22 (9): 36~41.
- [5] 童忠良, 张淑谦, 杨京京. 新能源材料与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [6] Allen Barnett, Douglas Kirkpatrick, Christiana Honsberg, et al. MILESTONES TOWARD 50% EFFICIENT SOLAR CELL MODULES[A]. 22 nd European Photovoltaic Solar Energy Conference[C]. Milan: European Environment Agency, 2007: 95~100.
- [7] 蒋荣华, 肖顺珍. 硅基太阳能电池与材料[J]. 新材料产业, 2003, (7): 8~13.
- [8] 秦桂红, 严彪, 唐人剑. 多晶硅薄膜太阳能电池的研制及发展趋势[J]. 上海有色金属, 2004, 25 (1): 38~42.
- [9] 张立明, 李海峰, 黄勇, 等. 多晶硅薄膜太阳能电池的衬底材料和制备工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34 (z1): 464~466.
- [10] 彭英才, 姚国晓, 马蕾, 等. 提高多晶硅薄膜太阳电池转换效率的途径[J]. 微纳电子技术, 2008, 45 (4): 187~192.
- [11] R. W. Miles. Photovoltaic solar cells: Choice of materials and production methods[J]. Vacuum, 2006, 80 (10): 1090~1097.
- [12] M. A. Green, J. Zhao, A Wang et al. Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 65 (1-4): 9~16.
- [13] 苏孙庆. 多晶硅薄膜太阳电池的研究进展[J]. 技术物理教学, 2007, 15 (2): 45~47.
- [14] Liang Zongcuo. Polycrystalline Silicon Film Solar Cells on Granular Silicon Tape Substrate [D], Quanzhou: Zhongshan University, 2004.
- [15] 李维刚, 许颖等. 区熔再结晶制备多晶硅薄膜太阳电池[J]. 北京师范大学学报, 2001, 37 (6): 746~749.
- [16] J. K. Rath. Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applicatons[J]. Solar Energy Materials and Solar Celss, 2003, 76 (4): 431~487.
- [17] Kenji Yamamoto, Masashi Yoshimi, Yuko Tawada, et al. Thin film solar cells fabricated at low temperature[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 266-269(2): 1082~1087.

- [18] M. A. Green. Present and future of crystalline silicon solar cells[C]. Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand, 2004: 103~109.
- [19] M. A. Green. Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and Future potential[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 74 (2): 181~192.
- [20] Paula, Basore. Large-area deposition for crystalline silicon on glass modules[C]. The 3 th world conf. on PV energy conversion, Osaka, 2003: 88~92.
- [21] Paula, Basore. Plot production of thin-film crystalline silicon on glass modules[C]. The 29 th IEEE PVSC, New Orleans, 2002: 67~72.
- [22] Achim Eyer, Fridolin Haas, Thomas Kieliba, et al. Crystalline silicon thin-film (CSiTF) solar cells on SSP and on ceramic substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225 (2-4): 340~347.
- [23] Poormans J, Diet A, Raeuber. A Survey of the European activities and progress in the field of CVD-Grown crystalline Si thin-film for solar cells on low-cost Insulating Substrates[A]. 16 th European Photovoltaic Solar Energy Conference[C], Glasgow, UK, 2000: 55~59.
- [24] S. Reber, W. Zimmermann, T. Kieliba. Zone melting recrystallization of silicon films for crystalline silicon thin-film solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 65 (1-4): 409~416.
- [25] R. W. McClelland, C. O. Bolzer, J. C. C. Fan. A technique for producing epitaxial films on reuseable substrates[J]. Appl. Phys. Lett, 1980, 37(6): 560~562.
- [26] C. S. Solanki, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, et al. Porous silicon layer transfer processes for solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 83 (1): 101~113.
- [27] M. Bruel. Silicon on insulator material technology[J]. Electron Lett, 1995, 31(14): 1201~1202.
- [28] M. Deguchi, Y. Kwama, Y. Matsuno, et al. First WCPEC[C]. Hawaii, 1994: 121~126.
- [29] K.J. Weber, K. Catchpole, A.W. Blakers. Epitaxial lateral overgrowth of Si on (100) Si substrates by liquid-phase epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 186 (3): 369~374.
- [30] L.T.Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Applied Physics Letters, 1990, 57 (10): 1046~1048.
- [31] Sadao Adachi, Tomoo Kubota. Electroluminescence from porous silicon formed by photoetching in an HF/I₂ solution[J]. Journal of Porous Material, 2007, 15(4): 427~431.
- [32] Xu Y K, Adachi S. Properties of light-emitting porous silicon photoetched in aqueous HF/FeCl₃ solution[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101 (10): 3509~3514.
- [33] 陈乾旺, 周贵恩. 水热腐蚀制备多孔硅的研究[J]. 自然科学进展, 1997, 7(6): 748~750.

- [34] Grover R, Narasimhan K L, Sharma D K. Pulsed Anodic Anodisation of Porous Silicon Films[J]. *Journal of Porous Materials*, 2000, 7(1): 377~379.
- [35] 徐少辉, 熊祖洪等. 电化学脉冲腐蚀法制备窄峰发射的多孔硅微腔[J]. *半导体学报*, 2002, 23(3): 272~275.
- [36] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, et al. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 73(3): 622~636.
- [37] T. A. Witten, L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation[J]. *Phys. Rev. B*, 1983, 27(9): 5686~5697.
- [38] V. Lehmann, U. Gösele. Porous silicon: Quantum sponge structures grown via a self-adjusting etching process[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(2): 114~116.
- [39] Fathauer R W, George T, Ksendzov A, et al. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(8): 995~997.
- [40] Vasquez R P, Fathauer R W, George T, et al. Electronic structure of light-emitting porous Si[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(8): 1004~1006.
- [41] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, et al. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature[J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70 (1): 422~431.
- [42] X. L. Wu, G. G. Siu, M. J. Stokes, et al. Blue-emitting β -SiC fabricated by anncsling C_{60} coupled on porous silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(9): 1292~1294.
- [43] K. J. Kim, G. S. Kim, J. S. Hong, et al. Characterization of a composite film prepared by deposition of TiO_2 on porous Si[J]. *Solar Energy*, 1998, 64(1-3): 61~66.
- [44] M. Gros-Jean, R. Herino, J. N. Chazalviel, et al. Formation and characterization of CdS/methyl-grafted porous silicon junctions[J]. *Mate. Scie. Engi*, 2000, 69(70): 77~80.
- [45] D. Dimova-Malinovska, M. Nikolaeva. Transport mechanisms and energy band diagram in ZnO/porous Si light-emitting diodes[J]. *Vacuum*, 2002, 69(1-3): 227~231.
- [46] A. Bsiesy, Y. F. Nicolau, A. Ermolieff, et al. Electroluminescence from n^+ -type porous silicon contacted with layer-by-layer deposited polyaniline[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 255(1-2): 43~48.
- [47] L. Monastyrskii, T. Lesiv, I. Olenych. Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 343-344: 335~337.
- [48] Yue Zhao, Dongsheng Li, Wenbin Sang, et al. Study of photoconductivity and photoluminescence of organic/porous silicon complexes[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253 (10): 4566~4569.

- [49] Y. M. Huang. Photoluminescence of copper-doped porous silicon[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(19): 2855~2857.
- [50] T. Kimura, A. Yokoi, H. Horiguchi, et al. Electrochemical Er doping of porous silicon and its room-temperature at $\sim 1.54\mu\text{m}$ [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(8): 983~985.
- [51] N. Taghavinia, G. Lerondel, H. Makino, A. Yamamoto, T. Yao, Y. Kawazoe, T. Goto. Growth of luminescent $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$ particles inside oxidized porous silicon: emergence of yellow luminescence[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237(239): 869~873.
- [52] N. Taghavinia, G. Lerondel, H. Makino, et al. Activation of porous silicon layers using $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}$ phosphor particles[J]. Journal of Luminescence, 2002, 96(2-4): 171~175.
- [53] Barillaro G, Diligenti A, Pieri F, et al. Integrated porous-silicon light-emitting diodes: A fabrication process using graded doping profiles[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(26): 4154~4159.
- [54] Moretti L, Rea I, Stefano L D, et al. Periodic versus aperiodic: Enhancing the sensitivity of porous silicon based optical sensors[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (19): 1112~1114.
- [55] Guillermain E, Lysenko V, Orobtschouk R. Bragg surface wave device based on porous silicon and its application for sensing[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(24): 1116~1118.
- [56] Ma L L, Zhou Y C, Jiang N. Wide-band “black silicon”based on porous silicon[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(17): 1907~1910.
- [57] Kwon J H, Lee S H, Ju B K. Screen-printed multicrystalline silicon solar cells with porous silicon antireflective layer formed by electrochemical etching[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(10): 4515~4519.
- [58] K Imai. A new dielectric isolation method using porous silicon[J]. Solid-State Electronics, 1981, 24(2): 159~164.
- [59] M. Bruel. Application of hydrogen ion beams to Silicon On Insulator material technology[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996, 108(3): 313~319.
- [60] Q-Y. Tong, Y-L. Chao, L-J. Huang, et al. Low temperature InP layer transfer[J]. Electronics Letters, 1999, 35(4): 341~342.
- [61] P. J. H. Denteneer, C. G. Van de Walle, S. T. Pantelides. Microscopic structure of the hydrogen-boron complex in crystalline silicon[J]. Phys. Rev. B, 1989, 39(15):10809~10824.
- [62] J. T. Borenstein, J. W. Corbett, S. J. Pearton. Kinetic model for hydrogen reactions in boron-doped silicon[J]. J. Appl. Phys., 1993, 73: 2751~2753.

- [63] G. Hess, P. Parkinson, B. Gong, et al. Evolution of subsurface hydrogen from boron-doped Si(100)[J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 71(15): 2184~2186.
- [64] R. W. Bower, L. Leboeuf, Y. A. Li. Transposed splitting of silicon implanted with spatially offset distributions of hydrogen and boron[J]. II Nuovo Cimento D, 1997, 19(12): 1871~1873.
- [65] A. D. Marwick, G. S. Oehrlein, M. Wittmer. High hydrogen concentrations produced by segregation into p^+ layers in silicon[J]. Appl. Phys. Lett., 1991, 59(2): 198~200.
- [66] X. Z. Duo, W. L. Liu, S. Xing, et al. Defect and strain in hydrogen and helium coimplanted single-crystal silicon[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2001, 34(1): 5~11.
- [67] M. Deguchi, Y. Kamama, Y. Matsuno, et al. 1 st World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion [C]. New York: Conf. Record of IEEE, 1993: 85~90.
- [68] H. Morikawa, Y. Kawama, Y. Matsuno, et al. Development of high-efficiency thin-film Si solar cells using zone-melting recrystallization[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 65(1-4): 261~268.
- [69] K. J. Weber, K. Catchpole, M. Stocks, et al. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf[C]. New York: Proc.(IEEE), 2000: 107~112.
- [70] T. Yonehara, K. Sakaguchi, N. Sato. Epitaxial layer transfer by bond and etch back of porous Si[J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(16): 2108~2110.
- [71] T. Yonehara. Second International Conference on Porous Semiconductor Science and Technology[C], Madrid, 2000: 108~113.
- [72] R. Brendel. Proceedings of the European Photovoltaic Solar Energy Conference[C], Stephens, Bedford, 1997: 91~97.
- [73] H. Tayanaka, T. Matsuhita. Proceedings of the Sixth Sony Research Forum[C], Japanese: Sony, 1996: 54~60.
- [74] T.J. Rinke, R.B. Bergmann, J.H. Werner. Quasi-monocrystalline silicon for thin-film devices[J]. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 1999, 68(6): 705~707.
- [75] C.S. Solanki, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, et al. Porous silicon layer transfer processes for solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 83(1): 101~103.
- [76] C.S. Solanki, R.R. Bilyalov, G. Beaucharne, et al. Proceeding of the Third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion[C]. Osaka, Japan, 2003: 131~135.
- [77] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita. Proceedings of the Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion[C], Vienna, Austria, 1998: 156~160.

- [78] H. Tayanaka, T. Matsuhita. Proceedings of the Sixth Sony Research Forum[C], Japanese: Sony, 1996: 88~91.
- [79] Catchpole K R, McCann M J, Blakers A W. A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part2: Foreign substrates[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 68(2): 173~215.
- [80] R. Brendel. Thin-film crystalline silicon mini-modules using porous Si for Layer Transfer[J]. Solar Energy, 2004, 77(6): 969~982.
- [81] G. Kuchler, D. Scholten, G. Müller, et al. Proceeding of the 16 th European Photovoltaic Solar Energy Conference[C], Glasgow, UK, 2000: 135~141.
- [82] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, et al. Porous silicon layer transfer processes for solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 83(1): 101~113.
- [83] R.B. Bergmann, T.J. Rinke, R.M. Hausner, et al. Thin film solar cells on glass by transfer of monocrystalline Si films[J]. Int. J. Photoenergy, 1999, 1 (1): 83~87.
- [84] C. Berge, M. Zhu, W. Brendle, et al. 150-mm layer transfer for monocrystalline silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(18-19): 3102~3107.
- [85] O. Tobail, Z. Yan, M. Reuter, et al. Lateral homogeneity of porous silicon for large area transfer solar cells[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(20): 6959~6962.
- [86] Michael Reuter, Willi Brendle, Osama Tobail, et al. 50 μm thin solar cells with 17.0% efficiency[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(6-7): 704~706.
- [87] T. Yonehara. Second International Conference on Porous Semiconductor Science and Technology[C]. Madrid, 2000: 79~83.
- [88] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, et al. Characterization of Free-standing Thin Crystalline Films on Porous Silicon for Solar Cells[J]. Thin Solid Film, 2004, 451-452: 649~654.
- [89] Solanki, et al. Method for making thin film devices intended for solar cells or silicon on insulator (SOI) applications[P]. US Patent: US 2006/0184266 A1, Aug.17, 2006.
- [90] C. S. Solanki, L. Canel, K. Van Nieuwenhuysen, et al. Thin film freestanding monocrystalline Si solar cells with heterojunction emitter[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2005, 13(3): 201~208.
- [91] V. Depauw, I. Gordon, G. Beaucarne, et al. Proof of concept of an epitaxy-free layer-transfer process for silicon solar cells based on the reorganization of macropores upon annealing[J]. Materials Science and Engineering: B, 2009, 159-160: 286~290.

- [92] 张顾万, 龙飞, 阙荷兰. LPCVD 系统沉积多晶硅薄膜的发雾分析[J]. 半导体光电, 2002, 23 (6): 421~423.
- [93] 周玉, 武高辉. 材料分析测试基础[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 1998.
- [94] M.I.J.Beale, J.D.Benjamin, M.J.Uren. An experimental and theoretical study of the formation and microstruction of porous silicon[J]. Journal of Crystal Growth, 1985, 73 (3): 622~636.
- [95] R.L. Smith, S.D.Collins. Porous silicon formation mechanisms[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(8): 1~22.
- [96] P. Steiner, W. Lang. Micromachining applications of porous silicon[J]. Thin Solid Films, 1995, 255(1-2): 52~58.
- [97] V.Lehmann, U.Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect[J]. Applied Physics Letters, 1991, 58(8):856~858.
- [98] John George C, Singh Vijay A. Porous silicon: theoretical studies[J]. Physics Reports, 1995, 263 (2): 93~151.
- [99] Beale M I J, Benjamin J D, Uren M J, et al. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon[J]. Journal of Crystal Growth, 1985, 73 (3): 622~632.
- [100] Zhang X G, Collins S D, Smith R L. Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136 (5): 1561~1565.
- [101] Pascual A, Fernandez J F, Sanchez C R, et al. Structural characteristics of p-type porous silicon and their relation to the nucleation and growth of pores[J]. Journal of Porous Materials, 2002, 9 (1): 57~66.
- [102] Lehmann V. The Physics of Macroporous Silicon Formation [J]. Thin Solid Films, 1995, 255 (1-2): 1~4.
- [103] 崔梦, 胡明, 雷振乾, 等. 应用于微电子机械系统中多孔硅的研究[J]. 功能材料, 2004, 35 (增刊): 1728~1730.
- [104] L.T. Canham. Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon wafers. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(3): 337~339.
- [105] 洪新华, 李保国. 溶胶-凝胶 (sol-gel) 方法的原理及运用[J]. 天津师范大学学报 (自然科学学报) 2001, 21 (1): 5~6.
- [106] 王德宪. 溶胶-凝胶法的化学原理简述 [J]. 玻璃, 25(1):35~38.

- [107] N. H. Tran, A. J. Hartmann, R. N. Lamb. Epitaxial ZnS Thin Films Grown by Single Source Chemical Vapor Deposition[J]. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(6): 1150~1152.
- [108] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto. Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture[J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 130(1-2): 269~279.
- [109] L.S. Chuah, Z. Hassan, S. S. Ng, et al. Porous Si(111) and Si(100) as an intermediate buffer layer for nanocrystalline InN films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 479(1-2): 54~58.
- [110] 梁继然, 胡明, 窦雁巍. 纳米技术与精密工程, 2006, 4 (2): 162~166.
- [111] M. T. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, et al. Microstructure and Formation Mechanism of Porous Silicon[J]. Appl. Phys. Lett., 1985, 46: 86~88.
- [112] Z. F. Sui, P. P. Leong, I. P. Hermann, et al. Raman analysis of light-emitting porous silicon. Appl. Phys. Lett., 1992, 60: 27~29.
- [113] N. Ott, M. Nerding, G. Müller, et al. Evolution of the microstructure during annealing of porous silicon multilayers[J]. J. Appl. Phys., 2004, 95(2): 497~503.
- [114] C. Gerhards, C. Marckmann, R. TONE, et al. Mechanically V-textured low cost multicrystalline silicon solar cells with a novel printing metallization[A]. In: IEEE Electron Devices Society. 26 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C]. Anaheim, CA, USA: IEEE, 1997: 43~46.
- [115] S. Rubyd, Zaidish, S. Narayanan, et al. RIE-texturing of industrial multicrystalline silicon solar cells[A]. In: IEEE Electron Devices Society. 29 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C]. New Orleans Louisiana: IEEE, 2002, 146~149.
- [116] W. A. Nositschka, O. Voigt, P. Manshanden, et al. Texturisation of multicrystalline silicon solar cells by RIE and plasma etching[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 80(2): 227~237.
- [117] W. J. Lee, J. H. Lee, U. Gangopadhyay, et al. High-density hollow cathode plasma etching for large area multicrystalline silicon solar cells[A]. In: IEEE Electron Devices Society. 29 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference [C]. New Orleans Louisiana: IEEE, 2002, 296~299.
- [118] J. Szlufcik, F. Duerincks, J. Horzel, et al. High-efficiency low-cost integral screen-printing multicrystalline silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 74(1): 155~163.
- [119] S. W. Park, J. Kim, S. H. Lee. Application of acid texturing to multicrystalline silicon wafers[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2003, 43 (3): 423~426.
- [120] R. Chaoui, M. Lachab, F. Chiheb, et al. 14 th European Photovoltaic Solar Energy Conference

- [C], Barcelona: 1997: 34~38.
- [121] J. Vac. Microstructure and crystallinity of porous silicon and epitaxial silicon layers fabricated on P⁺ porous silicon[J]. Sci. Technol. B, 2003, 21(1): 168~173.
- [122] P. Vitanov, E. Goranova, V. Stavrov, et al. Fabrication of buried contact silicon solar cells using porous silicon[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(3): 297~300.
- [123] 庞宏杰, 王存山, 张凯舒, 等. 非晶硅薄膜激光晶化及其结构分析[J]. 应用激光, 2007, 27(1): 18~21.
- [124] J. A. Venables, G. D.T. Spiller, M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films[J]. Rep. Prog. Phys., 1984, 47(4): 399~459.
- [125] J.A. Venables. Nucleation calculations in a pair-binding model[J]. Phys. Rev. B, 1987, 36(8): 4153~4162.
- [126] Frank R. Faller. Epitaxial Silicon Thin-film Solar Cells[D]. Albert Ludwigs Univ, 1998.
- [127] 马丁·格林. 太阳电池[M]. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [128] 刘恩科. 光电池及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [129] F. Pelanchon, P. Mialhe. Toward a theoretical limit of solar cell efficiency with light trapping and sub-structure[J]. Solar Energy, 1995, 54(6): 381~385.

致 谢

我的博士学习生活就要告一段落，心中无限感激和感慨。在这三年多的时光中，首先要感谢我的导师沈鸿烈教授。沈鸿烈教授严谨的治学态度和丰富的专业知识给了我极大的帮助和影响。没有他的悉心指导，我就不能顺利的完成博士论文，也不能在南航大学渡过这愉快而充实的三年多时光。沈老师敏捷的思维，潇洒的学者风范，使我深深景仰。回首 2006 年秋与沈老师的第一次见面，仿如昨天，深深印在我的心中，再次衷心地感谢四年来沈老师对我的指导、培养和帮助。

本论文的完成亦得感谢李斌斌老师、南京大学的沈剑沧老师以及南京航空航天大学所有给予我指导和帮助的老师。

感谢百忙之中为论文进行审阅和答辩的各位老师。

感谢鲁林峰、黄海滨、尹玉刚、张磊、吴天如、江丰、李丹、楼晓波、邱钥等众师弟师妹在实验中给予的帮助，同在一个实验室几年的学习、生活中，我们建立了深厚的友情，心中有太多的不舍，在此向你们表达我真挚的感激之情。特别感谢唐正霞同学，让我们的姐妹之情永远继续。

感谢我的先生李强，和我所有的家人及朋友。

最后，谨以此文献给我最亲爱的父母。

在学期间的研究成果及发表的学术论文

攻读博士学位期间发表（录用）论文情况

1. Hong Cai, Hong-Lie Shen, Yu-Gang Yin, Lin-Feng Lu, Jian-Cang Shen, Zhen-Xia Tang. The effects of porous silicon on the crystalline properties of ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70:967~971. (SCI 收录)
2. Hong Cai, Hong-Lie Shen, Lin-Feng Lu, Hai-Bin Huang, Zheng-Xia Tang, Yu-Gang Yin. Properties of the ZnO/PS nanocomposites obtained by sol-gel method. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2010, 4(5): 650~653. (SCI 收录)
3. Hong Cai, Hong-Lie Shen, Lei Zhang, Hai-Bin Huang, Lin-Feng Lu, Zheng-Xia Tang, Jian-Cang Shen. Silicon epitaxy on textured double layer porous silicon by LPCVD. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 18(15): 3852~3856. (SCI 收录)
4. 蔡红, 沈鸿烈, 黄海宾, 唐正霞, 鲁林峰, 沈剑沧. 多孔硅在高温退火过程中结构变化的研究. *功能材料*. (已录用) (EI 源刊)
5. 宋曙光, 沈鸿烈, 李丹, 蔡红, 唐正霞, Mn、Co 掺杂 SiC 薄膜结构与光致发光性能研究. *功能材料*, 2008, 39(8): 1253~1255. (EI 源刊)
6. 唐正霞, 沈鸿烈, 鲁林峰, 黄海宾, 蔡红, 沈剑沧. 氧化铝膜对铝诱导制备多晶硅薄膜的影响. *真空技术与学报*, 2010, 30(1): 38~42. (EI 源刊)
7. Zhengxia Tang, Honglie Shen, Haibin Huang, Linfeng Lu, Yugang Yin, Hong Cai, Jiancang Shen. Preparation of high quality polycrystalline silicon thin films by aluminum-induced crystallization. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 5611~5615. (SCI 收录)
8. Zhengxia Tang, Honglie Shen, Haibin Huang, Linfeng Lu, Hong Cai, Jiancang Shen. Fractal growth of amorphous silicon crystallization induced by aluminum. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2009, 11(11): 1651~1655. (SCI 收录)

攻读博士学位期间参加科研项目情况

1. 国家 863 计划“高效硅基叠层太阳能电池材料与关键工艺研究”(2006AA03Z219)