

## 硅微纳结构及其在新型太阳能电池中的应用

白帆<sup>1,2</sup>, 付鹏飞<sup>1</sup>, 崔鹏<sup>1</sup>, 黄睿<sup>1</sup>, 李瑞科<sup>1</sup>, 张志荣<sup>1</sup>, 余航<sup>3</sup>,  
张妍<sup>1</sup>, 宋丹丹<sup>1</sup>, 李英峰<sup>1</sup>, 姜冰<sup>1</sup>, 李美成<sup>1\*</sup>

- (1. 华北电力大学, 北京 102206;  
2. 云南省产品质量监督检验研究院, 云南昆明 650000;  
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘要:**综述了近年来各种硅微纳结构的特征和制备技术,介绍了其在新型太阳能电池中的应用现状与前景.首先,阐述了硅微纳结构在传统 p-n 结、新型径向 p-n 结以及异质结太阳能电池结构设计中的研究进展;其次,从光吸收增强、表面修饰及钝化的角度,分析了硅微纳结构太阳能电池的增效措施;最后,提出了柔性硅微纳结构太阳能电池开发的新思路.

**关键词:**硅微纳结构;太阳能电池;增效;柔性  
**中图分类号:**TB383 **文献标识码:**A

## Micro-nano structures of silicon and their applications in novel solar cells

BAI Fan<sup>1,2</sup>, FU Peng-Fei<sup>1</sup>, CUI Peng<sup>1</sup>, HUANG Rui<sup>1</sup>, LI Rui-Ke<sup>1</sup>,  
ZHANG Zhi-Rong<sup>1</sup>, YU Hang<sup>3</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, SONG Dan-Dan<sup>1</sup>,  
LI Ying-Feng<sup>1</sup>, JIANG Bing<sup>1</sup>, LI Mei-Cheng<sup>1\*</sup>

- (1. North China Electric Power University, Beijing 102206, China;  
2. Yunnan Institute of Products Quality Supervision and Inspection, Kunming 650223, China;  
3. General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** In this perspective, we reviewed the fabrication technologies of various silicon micro-nano structures and their applications in novel type of solar cells. The recent progress in the application of silicon micro-nano structures in traditional p-n junction solar cells, radial p-n junction solar cells and hetero-junction solar cells are discussed respectively. We then shown the recent efforts to improve the energy conversion efficiency of the solar cells with silicon micro-nano structures, including enhanced absorption of incident light, as well as surface modification and surface passivation of silicon micro-nano structures. Finally, brief overview and outlook are provided on the development of flexible silicon solar cells.

**Key words:** silicon micro-nano structures, solar cells, efficiency improvement, flexibility  
**PACS:** 88.40. H-, 88.40. hj

### 引言

太阳能电池作为太阳能高效利用的有效途径之一已经成为当前国内外的研究热点.硅材料资源丰富、

性质稳定、且与微电子工艺相兼容,硅基太阳能电池已成为当前光伏发电的核心组件,一直占据 90% 以上的市场份额.同时,硅太阳能电池的光电转换效率已达到 25%<sup>[1]</sup>.但是,较高的发电成本阻碍了硅太阳电

收稿日期:2014-04-23,修回日期:2015-06-07

Received date: 2014-04-23, revised date: 2015-06-07

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划项目(91333122),国家自然科学基金项目(51372082, 51172069, 61204064, 51202067);教育部博士点基金项目(20110036110006, 20130036110012)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (91333122, 51372082, 51172069, 61204064 and 51202067), Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (20110036110006, 20130036110012)

作者简介(Biography):白帆(1985-),男,云南昆明,博士研究生,主要从事新能源材料与器件的研究. E-mail: kyvfan1985@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: mcli@ncepu.edu.cn

池的广泛应用. 因此, 降低成本与提升转换效率是硅太阳能电池研究的重点方向.

硅微纳结构是以空间小尺度(包括微米、亚微米、纳米量级)的物质单元为基础, 在硅表面按特定方式或随机构筑的一种新结构体系. 研究硅微纳结构有着重要的现实意义. 一方面, 硅微纳结构取代体硅材料可以显著降低材料成本. 例如, 在太阳光谱区域, 对于相同的光吸收量, 硅纳米线中硅材料的使用仅占硅片的 1%<sup>[2]</sup>. 另一方面, 硅微纳结构的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度等物理特征尺寸相当甚至更小, 往往呈现出独特的表面效应、尺寸效应及宏观量子隧道效应等, 具有与块体材料迥然不同的物理性能. 因此, 硅微纳结构由于其较低的材料成本和奇特的物理效应, 为新一代硅太阳能电池的结构设计、效率提升以及柔性等新型特征的开发提供了契机.

## 1 硅微纳结构的形貌与其常用制备技术

硅微纳结构可直接用作硅太阳能电池受光面的减反射层. 目前, 在硅太阳能电池的减反射层制作中, 常见的硅微纳结构形貌主要包括金字塔、纳米孔、纳米线以及微纳复合结构等.

### 1.1 硅金字塔结构

硅金字塔是商用单晶硅太阳能电池的常见减反射结构. 其中, 碱性溶液腐蚀法由于成本低廉、制备出的金字塔结构规则且具有可重复性, 一直是工业生产的首选方法. 常用腐蚀剂包括碱溶液(如,  $\text{NaOH}$ <sup>[3]</sup> 与  $\text{KOH}$ <sup>[4]</sup> 等), 碱性盐溶液(如,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>[5]</sup> 与  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ <sup>[6]</sup> 等)以及四甲基氢氧化铵(TMAH)<sup>[7]</sup>. 金字塔结构的质量取决于腐蚀剂对硅不同晶面的腐蚀速率. 例如, 当(100)晶面的腐蚀速率快于(111)晶面约 10 倍时, 可获得高质量的金字塔结构. 腐蚀剂对不同晶面的腐蚀速率可以通过改变腐蚀剂的浓度与温度进行有效调节. 另外, 金字塔的形貌随反应时间增加而逐渐变化. 例如, 在氢氧化钠与异丙醇组成的腐蚀剂中, 随着反应时间的增加, 硅表面的形貌呈现从少量小金字塔、大量金字塔到堆叠金字塔的变化趋势<sup>[8]</sup>.

利用上述变化特征, 我们在特定反应时间条件下获得阶层状金字塔结构. 如图 1(a) 所示, 由图可见, 阶层状金字塔在硅表面的尺寸与分布都不均一. 如何提高金字塔结构的一致性和均匀性是碱溶液法所面临的关键问题.

### 1.2 硅纳米孔/纳米线阵列结构

与金字塔结构相比, 硅纳米孔阵列与硅纳米线阵列结构呈现出更优异的减反射与光吸收性能, 因而近年来在光伏领域受到广泛关注. 目前, 贵金属纳米粒子催化刻蚀技术由于操作简单, 不需要电极与高温设备, 已成为在常温常压条件下硅纳米孔阵列与硅纳米线阵列制备的常用方法.

一般认为, 贵金属纳米粒子催化刻蚀硅的基本原理是在贵金属纳米粒子/硅界面处自发地发生原电池反应<sup>[9, 10]</sup>. 贵金属纳米粒子提供了空穴注入通道, 引起在硅表面的选择性刻蚀, 形成纳米尺度的孔或线结构. 先前研究表明, 贵金属纳米粒子通常选择  $\text{Ag}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Au}$ <sup>[12]</sup> 或  $\text{Pt}$ <sup>[13]</sup>, 刻蚀溶液由 HF 和氧化剂组成, 氧化剂可选择  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[14]</sup> 或  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>[15]</sup>、 $\text{Ag}^+$ <sup>[16]</sup> 等过渡金属离子溶液. 我们最近的研究发现, 在常用的 HF 与  $\text{AgNO}_3$  刻蚀剂中添加适量  $\text{H}_2\text{O}_2$  可增大硅纳米线阵列的形成速率. 此外, 改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化剂的浓度可以控制硅纳米线的表面质量<sup>[17]</sup>. 从图 1(b) ~ (j) 中可看出, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加, 硅纳米线的侧壁由光滑表面、粗糙表面向多孔表面变化.

尽管化学镀或溅射法易于实现贵金属纳米粒子在硅表面的沉积, 但这些方法难以调控贵金属催化剂的形貌与分布, 造成硅纳米线的直径与间隔周期不均匀. 为了提高硅纳米线阵列的大面积均匀性, 我们采用 UV-Ozone 对硅片进行预处理, 在硅片表面形成了一层纳米尺度的二氧化硅层, 抑制银纳米晶在硅表面瞬态沉积过程中的简并生长效应, 进而促进了均匀、密集银纳米粒子催化剂的形成, 最终在 4 英寸的硅片表面获得均匀的硅纳米线阵列<sup>[18]</sup>. 另外, 也有研究者引入掩模材料, 实现对贵金属催化剂图案的调控. 常用的掩模材料是氧化铝模板<sup>[19]</sup>、聚苯乙烯球<sup>[20]</sup>与光刻显影胶<sup>[21]</sup>等. 结合掩模法与贵金属催化刻蚀技术, 可制备出直径一致、排布均匀的硅纳米孔阵列或硅纳米线阵列.

### 1.3 硅微纳复合结构

将具有特定功能的两种或两种以上的微/纳米结构单元进行有效地组装, 形成微纳复合结构, 可以实现微/纳米组件的优异性能以及多元化功能, 产生单个纳米基元所不具备的新颖性能. 例如, 在微米尺度的金字塔表面引入纳米尺度的孔或线构成微纳复合结构<sup>[22]</sup>, 可进一步削弱金字塔减反射对光入射角度的限制, 呈现出广角度范围的减反射功能与出众的超疏水性能, 有望应用于硅太阳能电池的自清洁减反射层.

目前,制备复合结构均需要使用掩膜材料,例如,  $\text{SiO}_2$  微球阵列<sup>[23]</sup>或微米圆点光刻胶<sup>[24]</sup>. 考虑到  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  晶体颗粒不溶于氢氟酸,我们开发出了新型刻蚀剂,使  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  晶体在银纳米粒子催化刻蚀硅的过程中自发地析出结晶,起到掩蔽硅刻蚀的作用,仅仅通过简单的一步刻蚀获得了硅微米柱/纳米线的复合阵列<sup>[25]</sup>,其形貌如图 1(k)所示. 目前,我们正致力于研究对该复合结构的尺寸与分布的调控方法.

## 2 硅微纳结构在硅太阳电池结构设计中的应用

利用硅微纳结构构建新型硅太阳电池,是降低电池成本、提升转换效率的有效途径. 目前,诸多硅微纳结构太阳电池结构已被相继提出,研究热点主要集中在传统 p-n 结太阳电池、径向 p-n 结太阳电池与及异质结太阳电池.

### 2.1 传统 p-n 结太阳电池

金字塔结构是商业化应用的传统硅太阳电池常用的表面减反射结构. 金字塔结构分为正金字塔和倒金字塔,倒金字塔的减反射效果要优于正金字塔. 金字塔结构不仅可以降低电池的表面反射损失,还可以近 8 倍地增加电池中的光传播路径. 目前,单晶硅太阳电池的最佳效率已达到 24.7%<sup>[26]</sup>,多晶硅太阳电池效率为 20.3%<sup>[27]</sup>. 另外,硅纳米线阵列由于更优异的减反射能力与陷光效应也被引入传统 p-n 结太阳电池的研究. 采用倾斜的硅纳米线阵列可以改善银栅电极与硅纳米线之间的界面接触,使转换效率提升至 11.37%<sup>[28]</sup>.

### 2.2 径向 p-n 结太阳电池

虽然有着较高的转化效率,但制备传统 p-n 结太阳电池的硅材料需要半导体级或太阳能级的晶硅. B. M. Kayes 等<sup>[29]</sup>提出径向 p-n 结纳米线太阳电池模型,如图 2 所示. 径向 p-n 结纳米线可以将光吸收与载流子的输运方向正交化,在纳米线轴向上吸收光子,而在径向上收集光生载流子,缩短了载流子的传播路径. 因此,即使采用低品质的冶金级硅材料也可以实现光生载流子在纳米线径向上的分离与传输. 可见,这种新结构非常有望实现降低材料成本、提高电池效率的目标. Bozhi Tian 等采用非晶硅包覆方法研制出单根硅纳米线 p-i-n 层复合结构,相应电池的转换效率达 3.4%<sup>[30]</sup>. 同时,硅纳米线阵列结构也被用于设计径向 p-n 结太阳电池. 由于硅纳米线的直径较小,高温扩散制结容易导致磷原子沿径向穿透硅纳米线,所以人们通常考虑较大直径的硅微米柱阵列<sup>[31]</sup>、硅纳米墙阵列<sup>[32]</sup>、硅微米柱/纳米线复合阵列<sup>[24]</sup>或有序的硅纳米孔阵列<sup>[33]</sup>. 目前,这些电池的转化效率处于 7% - 11% 的水平,具体情况见表 1.

表 1 不同结构的径向 p-n 结太阳电池的光电转换效率  
Table 1 Efficiencies of radial p-n junction nanowire arrays solar cells with different structures

结构类型	尺寸特征			转换效率 (%)
	长度 ( $\mu\text{m}$ )	直径 ( $\mu\text{m}$ )	间隔周期 ( $\mu\text{m}$ )	
硅微米柱阵列	9	3	7	11 <sup>[31]</sup>
硅微米柱/纳米线复合阵列	10	0.2 ~ 2	10	7.2 <sup>[24]</sup>
硅纳米墙阵列	0.1	1.3	0.35	9.8 <sup>[32]</sup>
硅纳米孔阵列	1	0.72	0.88	9.5 <sup>[33]</sup>

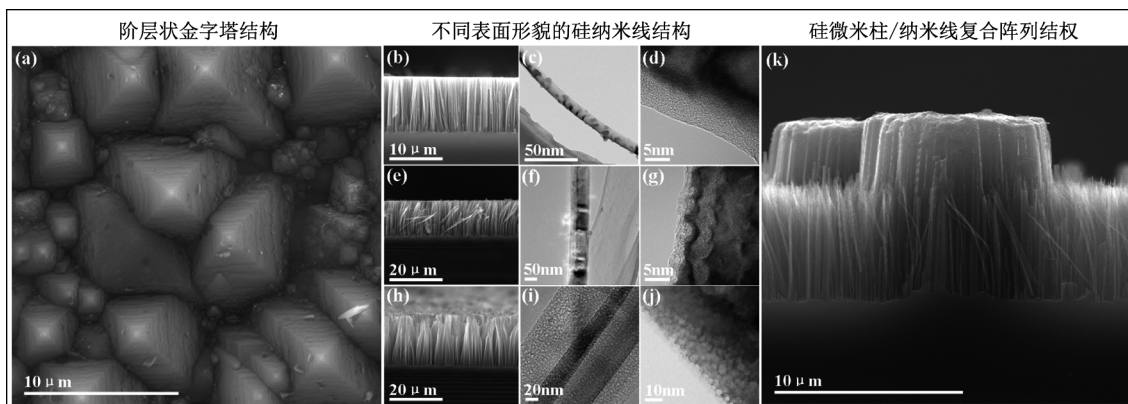


图 1 不同硅微纳结构的 SEM 形貌 (a) 阶层状金字塔结构, (b) ~ (d) 光滑的、(e) ~ (g) 粗糙的与 (h) ~ (j) 多孔的硅纳米线阵列<sup>[17]</sup>, (k) 硅微米柱/纳米线阵列的断面 SEM 形貌<sup>[25]</sup>

Fig. 1 SEM images of different micro and nano structures of silicon (a) Hierarchical pyramid structure, (b) ~ (d) Smooth, (e) ~ (g) rough and (h) ~ (j) porous silicon nanowire arrays<sup>[17]</sup>, (k) Cross-sectional SEM images of silicon micropillar/nanowire composite arrays<sup>[25]</sup>



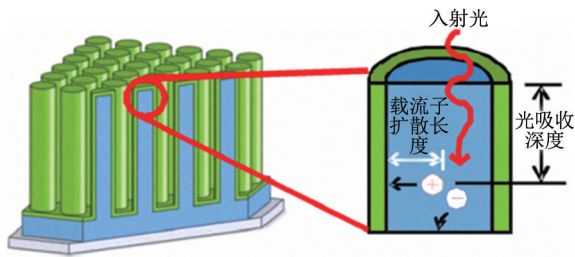


图2 径向 p-n 结硅纳米线阵列太阳能电池模型<sup>[29]</sup>

Fig. 2 Model of solar cells based on radial p-n junctions made of silicon nanowire arrays<sup>[29]</sup>

### 2.3 异质结太阳能电池

异质结是由两种禁带宽度不同的半导体材料相接触而形成的。晶硅/非晶硅薄膜是近十年来发展最为迅速的异质结结构。日本三洋公司开发出 p-a-Si:H/i-a-Si:H/n-c-Si (HIT) 异质结,是目前效率最高的异质结太阳能电池,效率达到 23%<sup>[34]</sup>。然而,制备 HIT 结构需要高真空镀膜设备,工艺复杂且成本高,限制了 HIT 电池的大规模应用。最近,利用硅微纳结构,开发低廉的新型异质结技术,构建新型硅太阳能电池受到人们广泛关注。

硅/有机半导体异质结是一种刚刚兴起的新型结构,由于其制备工艺简单,并且属于常温制结技术,近年来发展快速。Shiu 等首次将 PEDOT:PSS 溶液铺展至硅纳米线阵列的表面,研制出转换效率为 5% 的异质结太阳能电池<sup>[35]</sup>。但是,由于 PEDOT:PSS 溶液难以渗入填充硅纳米线之间的空隙,异质结的形成区域较少,这一现象在当硅纳米线的长度增加时尤为突出<sup>[35]</sup>。基于此,一方面,我们对硅纳米线阵列进行稀疏化预处理<sup>[36]</sup>,以促进 PEDOT:PSS 溶液的有效填充,与高填充率( $5.48 \times 10^8 \text{ mm}^{-2}$ )的硅纳米线相比,低填充率( $1.57 \times 10^8 \text{ mm}^{-2}$ )硅纳米线异质结太阳能电池的转化效率提高近 5 倍<sup>[36]</sup>。另一方面,考虑到 PEDOT:PSS 的分子尺寸较大,人们还尝试采用 Spiro-OMeTAD 小分子渗入硅纳米线之间的空隙<sup>[37]</sup>。经过综合优化,硅纳米线/有机半导体异质结太阳能电池的转化效率已提升至 13%<sup>[38]</sup>,但远低于 24.5% 的理论效率<sup>[39]</sup>,转化效率仍具有较大的提升空间。

硅/新型碳材料异质结是另一种颇受关注的新型太阳能电池结构,常用的碳材料是石墨烯和碳纳米管。将石墨烯平铺于硅基底上,二者界面处会形成肖特基势垒,可促进载流子的分离;石墨烯薄膜非常高的透光率与电子迁移率,使其可取代金属作为透明

导电电极,从而促进光吸收与载流子收集。清华大学率先研制出转化效率为 1.5% 的石墨烯/n 型硅太阳能电池<sup>[39]</sup>。通过石墨烯薄膜的功能化,该器件的转化效率显著提升<sup>[40]</sup>。此外,采用硅纳米线阵列替代平板硅片,器件受光面的光反射损失减小,器件效率进一步提升至 9%<sup>[41]</sup>。

在硅/碳异质结太阳能电池的研究中,碳纳米管的功能与石墨烯相似。值得注意的是,碳纳米管薄膜的形态对器件光伏性能具有重要影响。将网状结构的单层双壁碳纳米管薄膜转移至 n 型平板硅表面,独特的网状结构为光生载流子提供了快速传输通道,获得转换效率为 7.4% 的硅/碳异质结太阳能电池<sup>[42]</sup>。进一步将无序的碳纳米管进行平行取向排布<sup>[43]</sup>或自组装形成蜂窝状网络<sup>[44]</sup>均可增大硅/碳异质结的结区面积,提升该器件的效率至 10%。最新研究发现,在硅/石墨烯异质结太阳能电池或硅/碳纳米管异质结太阳能电池的受光面涂覆一层  $\text{TiO}_2$  薄膜,可以显著减少在可见光区域的光反射损失,使器件效率提升至 15% 的水平<sup>[45]</sup>。

由此可见,硅微纳结构新型太阳能电池在低成本、高效率硅太阳能电池的设计与应用方面极具潜力。然而,硅微纳结构新型太阳能电池的相关研究才刚刚起步,电池的增效有待深入研究。

## 3 硅微纳结构太阳能电池的增效措施

增强光吸收与提高光生载流子的收集效率是提升硅微纳结构太阳能电池转换效率所面临的关键问题。对比标准 AM1.5 条件下的太阳光谱与  $2 \mu\text{m}$  厚薄硅的吸收光谱发现<sup>[46]</sup>,薄硅在  $600 \sim 1100 \text{ nm}$  波长范围的光吸收非常弱。为了弥补长波段光吸收不足的问题,晶硅太阳能电池的厚度通常需要增大至  $180 \sim 300 \mu\text{m}$ 。然而,由于晶硅太阳能电池中的少子扩散长度也相应增加,电池效率提升并不显著。因此,为了提高转化效率,硅微纳结构太阳能电池的结构设计与优化需要综合考虑光吸收与载流子收集之间此消彼长的紧密联系。

### 3.1 等离激元效应增强光吸收

硅微纳结构可以改变入射光的传播方向,通过光波在其内部结构中的多次反射或散射形成陷光效应。对平板硅不易吸收的近红外光与红外光,硅微纳结构的陷光效果尤为显著<sup>[47]</sup>。以硅纳米线阵列为例,增加硅纳米线的长度或填充率均可增强其陷光路径长度。同时,将无机纳米粒子引入硅纳米线阵列可以进一步增强光吸收。例如,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒被嵌

入硅纳米线的侧壁,发挥纳米粒子的光散射作用,使硅纳米线的光吸收率提升至 90% 以上<sup>[48]</sup>。

另外,设计等离子激元结构增强光吸收,是提升硅微纳结构太阳电池转化效率的有效途径之一。等离子激元结构在硅太阳电池中的陷光作用主要包括三种方式<sup>[46]</sup>。第一,金属纳米粒子沉积于电池的受光表面,通过散射作用将太阳光耦合入吸收层中;第二,纳米粒子嵌入光吸收层中,通过亚波长天线效应将近场等离子激元耦合进入电池中,增加有效吸收截面;第三,金属亚波长光栅置于硅电池的背光面,太阳光在金属半导体界面耦合为表面等离子激元模式,同时在硅片基片上耦合为导模,这些太阳光都将被有效吸收转化为光生载流子。研究发现在未制绒的晶硅太阳电池表面,小直径的银纳米粒子对可见光至近红外光波段的光吸收效果更为明显,在特定波长区域还会出现独特的增透效应<sup>[49]</sup>。在硅薄膜电池与背电极之间嵌入一层银纳米粒子和亚波长尺度的银栅,对太阳光谱的吸收可提升 15% ~ 30%<sup>[50]</sup>。

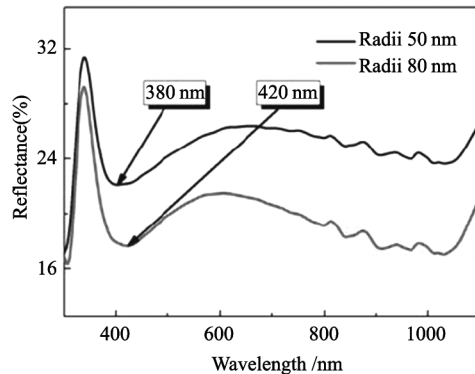
结合硅微纳结构与金属纳米粒子的陷光作用,可进一步提高对太阳光的广谱吸收,有望实现硅基太阳电池的增效。针对硅金字塔结构,课题组研究了在金字塔表面银纳米粒子的形貌、尺寸与分布对其陷光性能的影响<sup>[51]</sup>。在硅金字塔表面覆盖一层银纳米粒子(图 3(b)),可以激发局域表面等离子激元效应,如图 3(a)所示,从而进一步减少硅金字塔表面的反射率,减反射效果在 380 ~ 1 100 nm 的波长范围尤为显著。

### 3.2 硅微纳结构的表面修饰与钝化

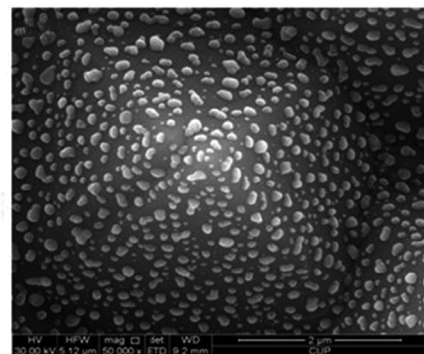
硅微纳结构的表面修饰与钝化是实现太阳电池增效的又一重要途径。

烷基化处理与贵金属纳米粒子修饰可以提升电池效率。文献 52 列举了不同表面处理情况下硅/PE-DOT:PSS 异质结太阳电池的光伏性能特征参数,与表面经过氢化(-H)处理、氧化(-SiO<sub>x</sub>)处理的硅片相比,表面经过烷基化(-CH<sub>3</sub>)处理的硅片用于制作太阳电池可以显著提高短路电流近两个数量级。采用硅纳米线阵列,并通过银纳米粒子在硅纳米线的侧壁进行修饰后,可以减小电池的串联电阻,增大短路电流近 2.8 倍<sup>[53]</sup>。同时,铂纳米粒子与硅纳米线可以形成肖特基势垒<sup>[54]</sup>,促进载流子的分离,一定程度上可提高电池的填充因子与开路电压。

结区与表面的双重钝化亦可提升电池效率。最近, Kim 等提出硅纳米线径向结太阳电池的双重钝化策略<sup>[31]</sup>。结区钝化是在 p 型单晶硅与 n 型多晶硅



(a)



(b)

图 3 (a) 硅金字塔表面沉积不同尺寸的银纳米粒子等离子激元的反射光谱, (b) 硅金字塔表面沉积银纳米粒子等离子激元的形貌<sup>[50]</sup>

Fig. 3 (a) Reflection spectra of pyramid structure of silicon with silver nanoparticles of different sizes deposited on the surface, (b) SEM image of pyramid structure of silicon with silver nanoparticles deposited on the surface<sup>[50]</sup>

薄膜之间插入多晶硅薄膜本征层;表面钝化是在电池受光面沉积氢化的氮化硅薄膜。双重钝化将电池效率提升至 11%。

## 4 柔性硅微纳结构太阳电池的开发

柔性太阳电池具有可弯曲、不易破碎、重量轻等优势,可应用于建筑屋顶、车顶等对组件重量和弯曲程度有一定要求的物体表面,具有广泛的应用前景。柔性太阳电池主要基于薄膜太阳电池,目前主要包括非晶硅电池、铜铟镓硒电池、染料电池与有机电池,但受限于材料本身的性能,其转换效率较低、器件稳定性较差。如果能够实现高效单晶硅电池的柔性特征,那么高效率与柔性的优势将完美结合。

硅微纳结构为制备柔性单晶硅电池提供了可能。一方面,硅微纳结构之间的空隙为器件弯曲提供了应力释放空间,可减小器件弯曲时的曲率半径。另



一方面,硅微纳结构具有优异的减反射与陷光特性,弥补了超薄器件光吸收能力的不足.因此,硅微纳结构与柔性衬底(如金属薄片、塑料或超薄硅片等)的有机结合,可以增强入射光吸收,并同时实现器件的机械柔性.

GE 全球研究中心首次在廉价的不锈钢衬底上研制出柔性硅纳米线太阳能电池<sup>[54]</sup>.同时,Ching-Fuh Lin 在 P3HT:PCBM 有机衬底上研制出柔性硅纳米线太阳能电池<sup>[55]</sup>.然而,由于柔性衬底与硅纳米线阵列之间较大的接触电阻与载流子复合损失,电池效率并不理想.由此可见,柔性衬底的质量是影响柔性硅微纳结构太阳能电池效率的重要原因.最新研究表明,厚度低于 $10\mu\text{m}$ 的超薄硅片具有优异的机械柔性<sup>[56]</sup>,在超薄硅片上制备硅微纳结构太阳能电池的效率达到 $10\%$ <sup>[56]</sup>,与有机太阳能电池的转换效率相近.

近年来,课题组研发出了具有机械柔性的单晶硅薄膜材料及硅微纳结构.一方面,开发出贵金属纳米粒子催化减薄硅片技术.利用该技术,获得表面光滑(表面粗糙度 $R_a < 13\text{ nm}$ )、厚度低于 $30\text{ nm}$ 的超薄硅片<sup>[57]</sup>(如图4(a)与(b)所示).经过工艺参数的进一步精确调控,有望获得厚度低于 $10\mu\text{m}$ 的超薄硅片,进而显著提高硅片的机械柔性.另一方面,采用机械剥离法获得了硅纳米线阵列薄膜.例如,可以将垂直的硅纳米线阵列转移至铜箔基底(如图4(c)所示),硅纳米线阵列之间存在微米尺度的条纹间隔(如图4(d)所示),避免了硅纳米线阵列薄膜弯曲造成的挤压损伤.基于以上超薄硅片与硅纳米线阵列薄膜方面的研究,正在致力于开发具有一定机械柔性的硅微纳结构太阳能电池,已经取得初步成效.

## 5 结论

硅微纳结构在宽光谱、广角度范围内呈现出优异的减反射与光吸收特性,利用硅微纳结构设计制备新型异质结太阳能电池有望降低电池成本、提高电池效率.并且,硅微纳结构之间的空隙会减小电池弯曲的曲率半径,这为柔性硅太阳能电池的开发提供了新思路.对于硅微纳结构新型太阳能电池,以下方面的研究工作将是未来的发展方向:

(1)设计与制备硅微纳结构,选择与硅能带匹配的有机或无机材料,设计与开发新型异质结技术,构建硅微纳结构异质结太阳能电池,提升电池的效率与稳定性.

(2)突破硅表面微纳结构的深层钝化技术,减

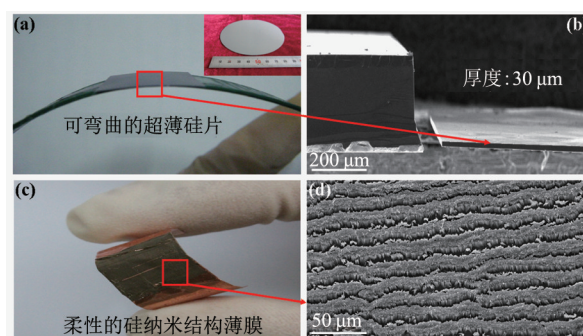


图4 具有一定机械柔性的硅基底 (a) 超薄硅片的光学照片,(b)减薄前后硅片厚度对比的 SEM 图,(c)铜衬底上硅纳米线阵列薄膜的光学照片,(d)铜衬底上硅纳米线阵列薄膜的 SEM 图,(a)中插图为减薄后 4 inch 的薄硅片

Fig. 4 Silicon substrate with certain flexibility (a) Optical photograph of the ultrathin Si wafer, inset is 4 inch ultrathin Si wafer, (b) SEM image of original Si wafer and ultrathin Si wafer, (c) Optical photograph of silicon nanowire arrays on Cu foil film, (d) SEM image of silicon nanowire arrays on Cu foil film.

少载流子在表/界面的复合损失,提高电池的转换效率.

(3)开发硅表面微纳结构的无损转移技术,在此基础上设计制备高效、稳定的柔性硅太阳能电池.

## References

- [1] Green M A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2009, **17**(3): 183-189.
- [2] Peng K Q, Lee S T. Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion[J]. *Advances Materials*, 2011, **23**(2): 198-215.
- [3] Bachtouli N, Aouida S, Laajimi R H, et al. Implications of alkaline solutions-induced etching on optical and minority carrier lifetime features of monocrystalline silicon[J]. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(22): 8889-8894.
- [4] Chu A K, Wang J S, Tsai Z Y, et al. A simple and cost-effective approach for fabricating pyramids on crystalline silicon wafers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**(8): 1276-1280.
- [5] Barrio R, Gonzalez N, Carabe J, et al. Gandia. Texturization of silicon wafers with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  solutions for heterojunction solar-cell applications[J]. *Materials science in semiconductor processing*, 2013, **16**(1): 1-9.
- [6] Su C L, Hsu C H, Lan K H, et al. Texturization of silicon wafers for solar cells by anisotropic etching with sodium silicate solutions[C]. *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'12)*, Santiago de Compostela, Spain. 2012: 28-30.
- [7] Papet P, Nichiporuk O, Kaminski A, et al. Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**(15): 2319-2328.
- [8] Singh P K, Kumar R, Lal M, et al. Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions[J].

- Solar energy materials and solar cells*, 2001, **70**(1): 103-113.
- [9] Peng K Q, Yan Y J, Gao S P, *et al.* Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry[J]. *Advance Materials*. 2012, **14**(16):1164-1166.
- [10] Peng K Q, Lu A J, Zhang RQ, *et al.* Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**(19): 3026-3035.
- [11] Tang J, Shi J, Zhou L. Fabrication and optical properties of silicon nanowires arrays by electroless Ag-catalyzed etching [J]. *Nano-Micro Letters*, 2011, **3**(2): 129-134.
- [12] Megouda N, Hadjersi T, Piret G, *et al.* Au-assisted electroless etching of silicon in aqueous HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution [J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(12): 6210-6216.
- [13] Zhu B, Li L J, Sun Q Q, *et al.* Formation of Cylindrical Nanoholes in Heavily Doped P-Type Si (100) Substrate via Pt Nanoparticles-Assisted Chemical Etching [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, **535**: 362-367.
- [14] Huang Z P, Shimizu T, Senz S, *et al.* Oxidation rate effect on the direction of metal-assisted chemical and electrochemical etching of silicon [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(24): 10683-10690.
- [15] Zhang L D, Shen H L, Yue Z H, *et al.* Preparation of Low Reflective Microstructure at Multicrystal Silicon Surface by Ferric Nitrate Etching [J]. *Applied Surface Science*. 2013, **280**(1):446-449.
- [16] Tomioka H, Adachi S. Optical absorption, photoluminescence, and Raman scattering studies on Si nanowire arrays formed in Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>? HF? H<sub>2</sub>O solution [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, **2**(6): P253-P258.
- [17] Bai F, Li M C, Song D D, *et al.* Jiang and Y. F. Li. One-step synthesis of lightly doped porous silicon nanowires in HF/AgNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution at room temperature [J]. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, **196**:596-600.
- [18] Bai F, Li M C, Huang R, *et al.* Wafer-scale fabrication of uniform Si nanowire arrays using the Si wafer with UV/O<sub>3</sub> pretreatment[J]. *Journal of Nanoparticles Research*, 2013, **15**: 1915.
- [19] Jungkil K, Han H, H Y. *et al.* Au/Ag bilayered metal mesh as a Si etching catalyst for controlled fabrication of Si nanowires[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(4): 3222-3229.
- [20] Mikhael B, Elise B, Maeder X, *et al.* Laetitia. New silicon architectures by gold-assisted chemical etching [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, **3**(10): 3866-3873.
- [21] Zahedinejad M, Farimani S D, Khaje M, *et al.* Deep and vertical silicon bulk micromachining using metal assisted chemical etching[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2013, **23**(5): 055015.
- [22] Qi D P, Lu N, Xu H B, *et al.* Simple approach to wafer-scale self-cleaning antireflective silicon surface[J]. *Langmuir*. 2009, **25**(14):7769-7772.
- [23] Park K T, Guo Z Y, Um H D, *et al.* Optical properties of Si microwires combined with nanoneedles for flexible thin film photovoltaics [J]. *Optics Express*. 2011, **19**(S1), A41-A50.
- [24] Jung J Y, Guo Z Y, Jee S W, *et al.* A waferscale Si wire solar cell using radial and bulk p-n junctions [J]. *Nanotechnology*. 2010, **21**(445303):1-7.
- [25] Bai F, Li M C, Huang R, *et al.* Template-free fabrication of silicon micropillar/nanowire composite structure by one-step etching [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, **7**(1): 1-5.
- [26] Zhao J, Wang A, Green M A. 24.5% Efficiency silicon PERT Cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates [J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl*, 1999, **7**(471): 144.
- [27] Schultz O, Glunz S W, Willeke G P. Short communication: accelerated publication: Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2004, **12**(7): 553-558.
- [28] Fang H, Li X D, Song S, *et al.* Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications [J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(25): 255703.
- [29] Kayes B M, Atwater H A, Lewis N S. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**(11): 114302-1-114302-11.
- [30] Tian B, Lieber C M. Design, synthesis, and characterization of novel nanowire structures for photovoltaics and intracellular probes [J]. *Pure and applied chemistry. Chimie pure et appliquee*, 2011, **83**(12): 2153-2169.
- [31] Kelzenberg M D, Turner-Evans D B, Putharm M C, *et al.* High-performance Si microwire photovoltaics [J]. *Energy & Environmental Science*. 2011, **4**:866-871.
- [32] Wang J, Singh N, Lo G Q, *et al.* Vertical nanowall array covered silicon solar cells [C]. 2012 *International Conference on Solid-State and Integrated Circuit*. 2012, IPCSIT vol. 32:1-5.
- [33] Peng K Q, Wang X, Li L, *et al.* High-performance silicon nanohole solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, **132**(20):6872-6873.
- [34] Mishima T, Taguchi M, Sakata H, *et al.* Development status of high-efficiency HIT solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(1): 18-21.
- [35] Shiu S C, Chao J J, Hung S C, *et al.* Morphology dependence of silicon nanowire/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) heterojunction solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(10): 3108-3113.
- [36] Bai F, Li M C, Huang R, *et al.* A one-step template-free approach to achieve tapered silicon nanowire arrays with controllable filling ratios for solar cell applications [J]. *RSC Advances*. 2014, **4**:1794-.1798.
- [37] Shen X J, Sun B Q, Liu D, *et al.* Hybrid heterojunction solar cell based on organic-inorganic silicon nanowire array architecture [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, **133**(48):19408-19415.
- [38] Yu P C, Tsai C Y, Chang J K, *et al.* 13% efficiency hybrid organic/silicon-nanowire heterojunction solar cell via interface engineering [J]. *ACS Nano*. 2013, DOI: 10.1021/nn403982b.
- [39] Li X M, Zhu H W, Wang K L, *et al.* Graphene-on-silicon schottky junction solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(25): 2743-2748.
- [40] Miao X C, Tongay S, Petterson M K, *et al.* High efficiency graphene solar cells by chemical doping [J]. *Nano letters*, 2012, **12**(6): 2745-2750.
- [41] Fan G F, Zhu H W, Wang K L, *et al.* Graphene/silicon nanowire Schottky junction for enhanced light harvesting

- [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(3): 721-725.
- [42] Jia Y, Wei J Q, Wang K L, *et al.* Nanotube-silicon heterojunction solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2008, **20**(23): 4594-4598.
- [43] Di J T, Yong Z Z, Zheng X H, *et al.* Aligned carbon nanotubes for high-efficiency schottky solar cells [J]. *Small*. 2013, **9**(8):1367-1372.
- [44] Cui K H, Chiba T, Omiya S, *et al.* Self-assembled micro-honeycomb network of single-walled carbon nanotubes for solar cells[J]. *The Journal of Physics Chemistry Letters*. 2013, **4**(15):2571-2576.
- [45] Lin Y X, Li X M, Xie D, *et al.* Graphene/semiconductor heterojunction solar cells with modulated antireflection and graphene work function[J]. *Energy & Environmental Science*. 2013, **6**(1):108-115.
- [46] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nature Materials*. 2010, **9**:205-213.
- [47] Ozdemir B, Kulakci M, Turan R, *et al.* Effect of electrodeless etching parameters on the growth and reflection properties of silicon nanowires [J]. *Nanotechnology*. 2011, **22**(15):155606-1-155606-7.
- [48] Kelzenberg M D, Boettcher S W, Petykiewicz J A, *et al.* Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications[J]. *Nature Materials*. 2010, **9**:239-244.
- [49] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, *et al.* Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays[J]. *Nature*. 1998, **391**:667-669.
- [50] Wang W, Wu S M, Reinhardt K, *et al.* Broadband light absorption enhancement in thin-film silicon solar cells[J]. *Nano Letters*. 2010, **10**(6):2012-2018.
- [51] Dai H, Li M C, Li Y F, *et al.* Effective light trapping enhancement by plasmonic Ag nanoparticles on silicon pyramid surface[J]. *Optics Express*. 2012, **20**(S4): A503-A509.
- [52] Zhang F T, Sun B Q, Song T, *et al.* Air stable, efficient hybrid photovoltaic devices based on poly(3-hexylthiophene) and silicon nanostructures[J]. *Chemistry of Materials*. 2011, **23**, 2084-2090.
- [53] Liu K, Qu S C, Zhang X H, *et al.* Improved photovoltaic performance of silicon nanowire/organic hybrid solar cells by incorporating silver nanoparticles [J]. *Nanoscale Research Letters*. 2013, **8**:88-94.
- [54] Tsakalakos L, Balach J, Fronheiser J, *et al.* Silicon nanowire solar cells[J]. *Applied Physics Letters*. 2007, **91**:233117-1.
- [55] Huang J S, Hsiao C Y, Syn S J, *et al.* Well-aligned single-crystalline silicon nanowire hybrid solar cells on glass [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, **93**(5):621-624.
- [56] Wang S, Weil B D, Li Y B, *et al.* Large-area free-standing ultrathin single-crystal silicon as processable materials [J]. *Nano Letters*. 2013, **13**(9):4393-4398.
- [57] Bai F, Li M C, Song D D, *et al.* Metal-assisted homogeneous etching of single crystal silicon: A novel approach to obtain an ultra-thin silicon wafer[J]. *Applied Surface Science*. 2013, **173**:107-110.